



Foto: Michael Barrett Boesen

Capsaicin – chiliens spydspids

Siden Christopher Columbus hjembragte chilifrugten til Europa, har den fascineret med sin stærke smag. Det gælder også strukturen af det stærkt smagende stof i chili – capsaicin, der gav anledning til en del spekulationer, inden den blev opklaret.

Af Carl Th. Pedersen, Institut for Fysik, Kemi og Farmaci, Syddansk Universitet Odense

Da Christoffer Columbus den 3. august 1492 stævnede ud fra den spanske by Palo, var det for at ånde en kort søvej til Indien.



Figur 1. Eksempler på chiliernes mangfoldighed.

Europa åk sine krydderier fra Indien; de var ekstremt dyre, især peber, der på det tidspunkt var dyrere end guld. Columbus fandt godt nok noget stærkt smagende, da han landede og troede, det var Indien, han var kommet til, det var imidlertid ikke peber, men chili. Selv om det ikke havde den mindste lighed med peber, kaldte han det for pimientos, det spanske ord for peber. Columbus bragte det med tilbage til Europa; men her fandt chilien først fodfæste som en dekorativ plante i haver på grund af de farvestrålende røde og gule frugter.

Først senere åk man smag for den som et stærkt smagende krydderi, bl.a. under dens mexicanske navn chili. Pebernavnet har dog hængt ved f.eks. i spansk peber og cayennepeber.

Paprika kom til Europa via Tyrkiet og Ungarn og blev introduceret i Vesteuropas køkkener af Escofåer i 1880'erne. Madam Mangor havde dog allerede i sin kogebog fra 1837 omtalt cayennepeber i ”skarp brun sovs”.

Botanik og smag

Alle chilierne tilhører *Capsicum*-arten, som igen tilhører nat-skyggefamilien *Solanaceae*. Der åndes et utal af chiliarter med stærk varierende styrke, se [1].



Figur 2. Eksempler på variationen i styrke.

Fra venstre, 1. række: Anaheim (500-2500 SHU) og Tabasco (30.000-70.000 SHU).

2. række: Habanero yellow (100.000-300.000 SHU) og Jalapeno (2500-8000 SHU), Habanero red (150.000-325.000 SHU) og Bhut Jolokia (800.000-1.000.000 SHU).

For kvantitativt at kunne beskrive deres styrke, indførte den amerikanske farmakolog Wilbur Scoville i 1912 den såkaldte Scovilleskala [2]. Han ekstraherede en speciél mængde chili med ethanol og fortyndede den ethanoliske ekstrakt med sukkervand, indtil man ikke længere kunne spore den stærke smag. Fortyndingsgraden blev så brugt som et mål for styrken (Scovillegraden eller SHU Scoville Heat Units), idet han satte de grønne grøntsagspebres styrke til 1. På denne måde når man, for de allerstærkeste chilier, en styrke på op omkring 1.000.000. Styrken er meget afhængig af voksestedet, således at varmere klima giver stærkere chili. I nyere tid er man begyndt at måle indholdet af det stærkt smagende stof capsaicin ved hjælp af HPLC. På Scovilleskalaen får det 16 millioner SHU. En oversigt over Scovilleskalaen og chiliens styrke er givet af Klaus Roth [3].

Det stærkt smagende stof capsaicin findes især i den hvide frøstol og kun i mindre grad i frøene og kødet [4].

Farven

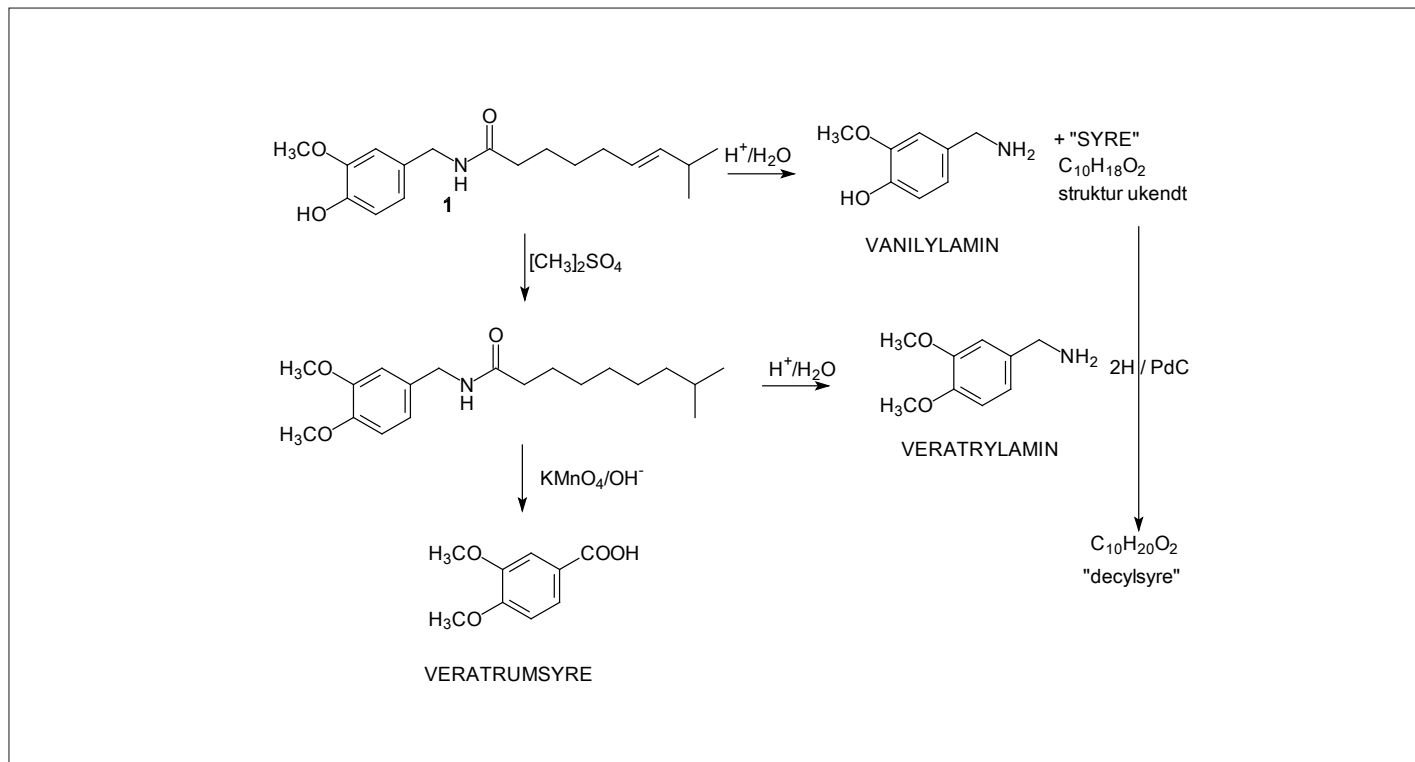
De umodne chilier er grønne på grund af chlorophyl. Når de modner, bliver de gule, orange eller røde på grund af et indhold af carotenoider. I sjældne tilfælde træffer man violette eller helt sorte chilier, hvis farve skyldes et indhold af anthocyanidinen delphinidin. Når de modner, bliver de dog gule eller røde. Det stærkt røde carotenoid capsanthin udgør ca. 60% af carotenoiderne i chili.

Capsaicin

Det stærkt smagende stof i chili tiltrak sig allerede i 1800-tallet opmærksomhed, og det blev isoleret i uren form i 1816 af C. Bucholz [5], der gav det navnet capsaicin. Det blev først 60 år senere i 1876 isoleret af Thresh [6,7] i ren form; han gav det dets nuværende navn capsaicin. Det havde i de mellemliggende 60 år været "isoleret" flere gange og beskrevet som en olie eller en harpiks, medens Thresh isolerede det som et krystallinsk stof. Et af problemerne ved at få det rent har formentlig været, at der i chili forekommer en række tæt beslægtede stoffer, de såkaldte capsaicinoider, hvoraf capsaicin udgør ca. 70% og dihydrocapsaicin ca. 20%.

Strukturen af capsaicin

Thresh [6] bestemte elementarsammensætningen af capsaicin til $C_9H_{14}O_2$. Han havde øjensynligt fuldstændig overset, at forbindelsen indeholdt nitrogen. Micko publicerer i 1898 og 99 en isoleringsmetode, der giver et renere produkt. På grundlag af en elementaranalyse og molekylvægtsbestemmelse giver han formelen $C_{18}H_{28}NO_3$ [8,9]. Det påpeges af Nelson, der senere bestemmer den endelige struktur af capsaicin i 1919 som et amid af en decensyre af ukendt konstitution, at Mickos formel er umulig med de sædvanlige valenser for de indgående grundstoffer [10]. Nelson angiver sammensætningen til $C_{18}H_{27}NO_3$, der også stemmer godt med Mickos analyseresultater.

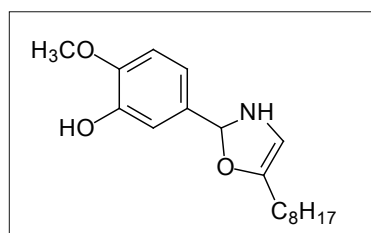


Figur 3. Nelsons nedbrydning af capsaicin [10].

Nelson fastslår strukturen af capsaicin på grundlag af de nedbrydninger, der er vist i øgur 3, idet de dannede nedbrydningsprodukter sammenlignes med kendte stoffer. Den aromatiske del lader sig rimeligt let identificere ved nedbrydning til veratrumtsyre, 3,4-dimethoxybenzoesyre og vanillylamin (4-hydroxy-3-methoxyphenyl) methanamin, medens det er betydeligt vanskeligere med sidekæden. En sur hydrolyse viser hurtigt, at der er tale om et amid af en umættet decansyre med én dobbeltbinding.

Indvendinger mod Nelsons foreslåede struktur

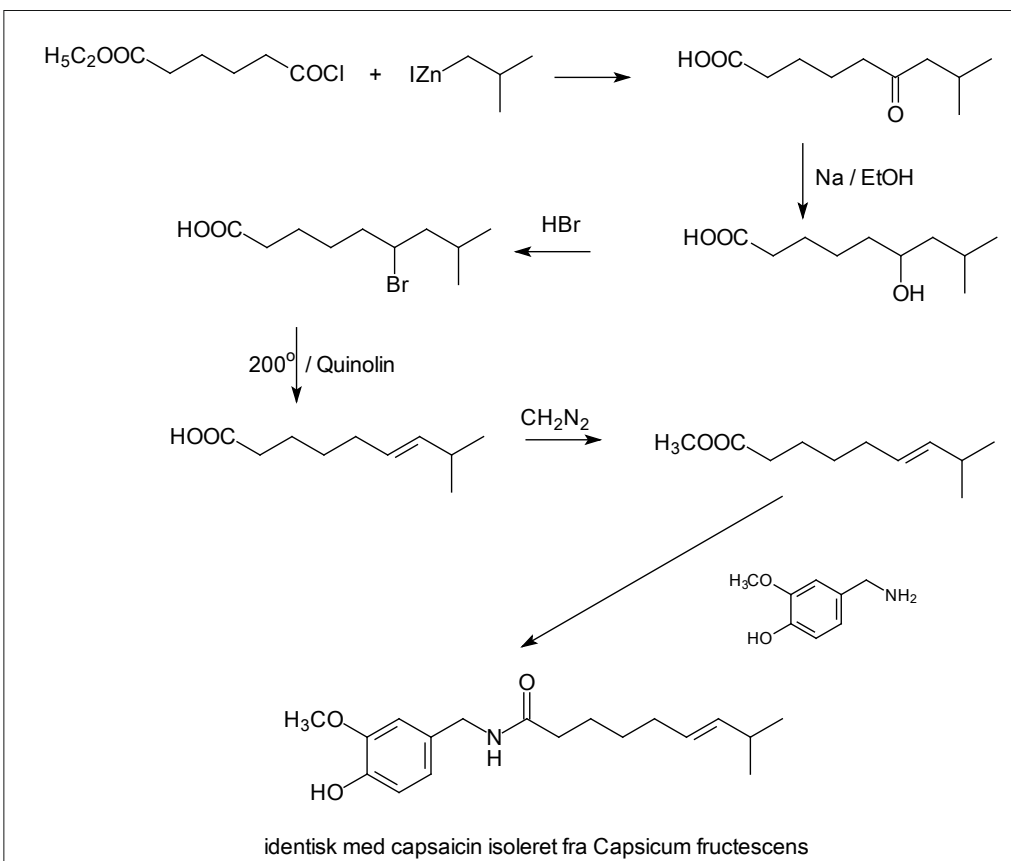
To forskere fra University of Manchester Lapworth og Boyle publicerer imidlertid også i 1919 et arbejde, hvor de betvivler Nelsons struktur. De mener, at sidekæden indeholder en isoxazolring [11], øgur 4.



Figur 4. Lapworth og Boyles alternative capsaicinstruktur [11].

Deres publikation er interessant ved, at man aner en vis utilfredshed med Nelsons mere favorable arbejdsvilkår, end den de selv havde haft under 1. Verdenskrig. Nelson var amerikaner.

Nelson tilbageviser dog straks deres struktur [12] ved at syntetisere capsaicin ud fra autentisk capsaicin, som han hydrolyserer og isolerer den dannede decansyre, som efter omdannelse til et syrechlorid blev reageret med vanillylamin, som var syntetiseret uafhængig af



Figur 5. Späth's totalsyntese af capsaicin [13].



capsaicin. På denne måde åk han et stof, der var identisk med det oprindelige capsaicin; men han kom ikke nærmere den fuldstændige struktur.

Fastlæggelse af den endelige struktur

Det fuldstændige bevis på strukturen for capsaicin blev leveret, da Späth i 1930, viser, at decansyren ved oxidation giver adipinsyre, hexandisyre [13]. Hermed er placeringen af dobbeltbindingen fastlagt. Ved sammenligning med kendte umættede decansyrer kan det nu fastslås, at den aktuelle syre må være 8-methylnon-6-ensyre.

Den endelige struktur for capsaicin er dermed fastlagt; han publicerer en entydig syntese af den i ågur 5 og viser, at den syntetiserede er identisk med den fra *Capsicum*-arter isolerede [13]. Ligesom det for Nelson var det største problem at bestemme strukturen af sidekæden, var det også for Späth den vanskeligste del at syntetisere sidekæden entydigt.

Strukturen er yderligere i nyere tid blevet bekræftet af NMR- og massepektre af capsaicin [14].

Opklaringen af strukturen af capsaicin er et skoleeksempel på de vanskeligheder, man havde ved en sådan strukturoptælling i en tid, hvor man ikke havde spektroskopiske hjælpemidler til rådighed; men var henvist til slutninger ud fra entydige nedbrydninger og sammenligning af nedbrydningsprodukterne med kendte forbindelser.

E-mail:

Carl Th. Pedersen: cthp@sdu.dk

Referencer

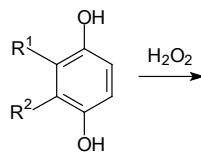
1. L. Tvedegaard, Smagen af Chili, Koustrup & Co 2014.
2. W. Scoville, American Pharmaceutical Association 1 (5), 1912, 453.
3. K. Roth, Chemie in Unserer Zeit, **44**, 2010, 138.
4. E.H. Møller, Dansk Kemi, **81**, (12), 2000, 32.
5. C. Bucholz, Almanach oder Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker (Weimar), **37**, 1816, 941.
6. J.C. Tresh, The Pharmaceutical Journal and Transactions, **3. Serie**, (6) 1876, 941.
7. J.C. Tresh, The Pharmaceutical Journal and Transactions, **3. Serie**, (7) 1876, 941.
8. K. Micko, Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **1**, 1898, 818.
9. K. Micko, Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **2**, 1899, 411.
10. E.K. Nelson, Journal of the American Chemical Society, **41**, 1919, 1115.
11. A. Lapworth og F.A. Royle, Journal of The Chemical Society Transactions, **115**, 1919, 1109.
12. E.K. Nelson, Journal of the American Chemical Society, **42**, 1920, 597.
13. E. Späth og S.F. Darling, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, **63**, 1930, 737.
14. P. Drosky, H.-U. Siehl, K.-P. Zeller, J. Sieler, S. Becher og D. Sicker, Chemie in Unserer Zeit **49**, 2015, 114.

Nyt om ...

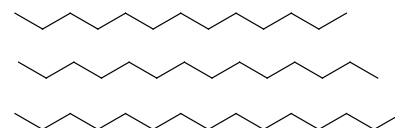
... Bombarderbillers teknik



En række løbebiller (bombarderbiller) er i stand til at sende en næsten kogende giftstråle mod forfølgende fjender. Denne stråle består af en kogende vandig opløsning af hydrogenperoxid og en række benzoquinoner (1-4), forskellige for forskellige arter af biller. Det er nu opklaret, hvordan denne forsvarsmekanisme fungerer. Billerne har et sindrigt system, bestående af et forråds-kammer, hvori der er en vandig opløsning af



1. $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$
2. $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$
3. $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{H}$
4. $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{OCH}_3$



tri-, tetra- og pentadecan

25% hydrogenperoxid, 10% p-hydroquinoner og 10% alkaner (tri-, tetra- og pentadecan). Forråds-kammeret er afspærret fra reaktionskammeret med en ventil. Reaktionskammeret indeholder enzymerne peroxidase og katalase og er forsynet med et "udstødningsrør", som også er lukket med en ventil. Når systemet skal fungere, lukker ventilen mellem forråds- og reaktionskammeret lidt, ca. 5 nL, af reaktionsblandingen ind i reaktionskammeret, hvor enzymerne spalter hydrogenperoxiden, og hydroquinonerne oxideres til quinonerne. Reaktionsvarmen opvarmer opløsningen til ca. 100°C, og opløsningen sprøjtes ved hjælp af tryk fra vanddamp og oxygen ud gennem udstødningsrøret med eksplosiv kraft. Der kan udskydes ca. 700 skud i sekundet.

Carl Th.

Mechanistic origins of bombardier beetle (*Brachinini*) explosion-induced defensive spray pulsation, *Science* 348, No.6234, 2015, side 563. DOI: 10.1026/science.1261166.