

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXXI
1924

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

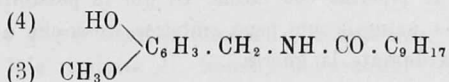
1924

Chimica. — *Relazioni fra costituzione chimica e sapore* (1).

Nota della dottoressa CONSUELO RICCOMANNI, presentata dal Socio A. ANGELI (2).

Gli studi sopra le relazioni fra costituzione chimica e sapore sono stati trattati diffusamente soprattutto riguardo al pepe (pepe spagnolo o di Caienna e pepe orientale) e allo zenzero.

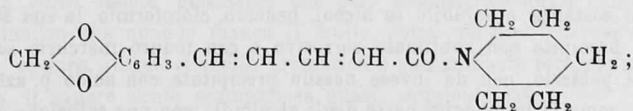
E. Ott e K. Zimmermann (3), in un lavoro che raccoglie le esperienze di vari autori e specialmente quelle di Nelson (4), sul pepe spagnolo concludono: 1°) che la parte attiva che impartisce al pepe spagnolo il suo sapore fortemente acuto è la *capsicina*:



ammide della vanigililamina con un acido decilenico del quale non è sicura la costituzione; 2°) che hanno sapore simile a quello della capsicina anche sostanze analogamente costituite; 3°) che nella costituzione di tali sostanze hanno particolare importanza rispetto al sapore: la parte basica del tipo della benzilamina, cioè aromatico-alifatica, e non del tipo dell'anilina; il gruppo ossimetilico; il gruppo fenolico libero in posizione para: infatti, metilando questo gruppo il sapore scompare quasi del tutto; il doppio legame e il numero di atomi di carbonio nella parte acida: hanno massima intensità di sapore quei composti che contengono da 9 a 11 atomi di carbonio.

Anche sul pepe orientale sono stati fatti studi riguardo alle relazioni fra costituzione e sapore: recentissimi quelli di H. Staudinger (5) e dei suoi collaboratori.

Le ricerche di Staudinger portano a concludere: 1°) che la parte attiva che conferisce al pepe orientale il suo sapore acuto è la *piperina*:



(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica del R. Istituto di studi superiori di Firenze.

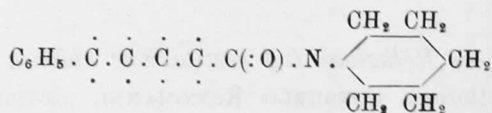
(2) Presentata nella seduta del 3 febbraio 1924.

(3) E. Ott e K. Zimmermann, *Annalen*, 425, pag. 314, a. 1921.

(4) K. Nelson, *Central Blatt*, a. 1919, III, pag. 783; a. 1920, I, pag. 857.

(5) H. Staudinger, *Berichte*, a. 1923, pag. 699.

2°) che sono possibili variazioni nella molecola della piperina senza che il sapore caratteristico del pepe scompaia; 3°) che per la comparsa del sapore del pepe ha importanza l'aggruppamento:

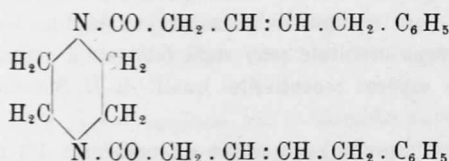


4°) che in esso hanno particolare influenza sul sapore: il gruppo ammidico; il fenile e la catena di 4 atomi di carbonio.

Staudinger e i suoi collaboratori hanno preparato anche vari composti usando come base sempre la piperidina ed acidi diversi, quali il cinnamylacrilico, il δ -fenil- α , β -pentenico, il δ -fenil- β , γ -pentenico, il δ -fenil- γ , δ -pentenico ed hanno ottenuto sostanze di sapore pungente che mescolate con farina nelle proporzioni del 2 % possiedono sapore uguale a quello di una miscela al 5 % di piperina con farina. Di qui la possibilità di introdurre al posto del pepe naturale un pepe sintetico, cosa che è stata realmente fatta in Germania durante la guerra.

Allo scopo di stabilire se era necessario il gruppo della piperidina per produrre il sapore del pepe, ho preparato un composto con uno degli acidi usati da Staudinger: il δ -fenil- β , γ -pentenico e una base diversa: la piperazina.

Scaldando per 7-8 ore in stufa a 100°-105° le quantità corrispondenti a 2 molecole di acido e ad 1 di piperazina, ho ottenuto un olio denso, giallo bruno, di sapore pizzicante-aromatico che ha la composizione corrispondente alla formula:



Tale sostanza è solubile in alcool, benzolo, cloroformio, la sua soluzione alcoolica precipita con sublimato corrosivo e con ioduro mercurio sciolto in ioduro di potassio, non dà invece nessun precipitato con acido p. azobenzol-solfonico, come fa la maggior parte degli alcaloidi; con una soluzione alcoolica di acido picrico fornisce un picrato giallo insolubile in alcool. Questo picrato (p. f. 245°) come era da aspettarsi ha la composizione:

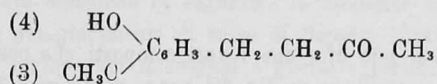
1 molecola di base + 2 molecole di acido picrico.

Il prodotto, così ottenuto, da acido δ -fenil- β , γ -pentenico e piperazina, mescolato con farina nelle proporzioni del 2 %, dà un sapore assai somi-

gliante a quello del pepe, sebbene più debole, questo prova che per la comparsa di tale sapore non è necessaria la piperidina.

I composti, aventi sapore acuto, esaminati fin qui, sono delle ammidi che contengono il gruppo R. CO— legato all'azoto di una base primaria o secondaria, contenente uno solo oppure due atomi di azoto, era perciò interessante vedere se anche il gruppo ammidico è necessario per la comparsa del sapore pizzicante.

Alcuni studi del chimico giapponese Hiroshi Nomura (1) sulla parte attiva che conferisce allo zenzero il suo sapore caratteristico dimostrano che anche sostanze non contenenti il gruppo ammidico possiedono sapore fortemente acuto. Infatti, la parte attiva dello zenzero è un chetone della struttura:



H. Nomura dette a questo chetone il nome di *zingherone*.

In seguito a tale risultato H. Nomura e Fusatoshi Nozawa (2) fecero varie ricerche sulle relazioni fra costituzione chimica e sapore di chetoni del tipo dello zingherone. I due ricercatori conclusero che i composti non saturi, eccezione fatta del benzalacetone, sono da prima quasi insapori e manifestano il sapore pungente soltanto dopo un certo tempo, mentre invece i corrispondenti composti saturi hanno sapore più forte che si manifesta subito per il fatto della loro maggiore solubilità.

Nei prodotti di questa forma non ha importanza, rispetto al sapore, il gruppo fenolico libero, come del resto non ha grande importanza nemmeno la presenza di altri sostituenti nel nucleo benzoico.

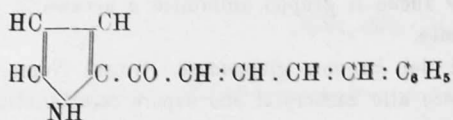
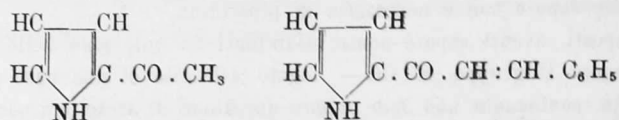
Da parte mia ho osservato particolarmente chetoni appartenenti a varie classi: il benzalacetone che diluito con farina nelle proporzioni dell'1% manifesta ancora un sapore di una notevolissima acutezza; il cinnamildenacetone che ha un forte sapore pizzicante che comparisce dopo un po' di tempo; il fenilacetone che ha pure un sapore fortemente acuto e l'acetofenone che ha un certo sapore pizzicante che però scompare quasi subito. Ho osservato inoltre che quando manca il fenile, come nel dietilchetone e nella pinacolina, oppure quando l'anello aromatico è parzialmente idrogenato come nel ionone, il sapore acuto scompare quasi completamente.

Per studiare l'influenza del nucleo pirrolico sul sapore ho preso in esame anche i chetoni pirrolici: il pseudoacetilpirrolo, il pirrilcinnamenilchetone

(1) H. Nomura, Central Blat, a. 1918, I, pag. 619; a. 1920, III, pag. 710; a. 1921, II, pag. 733.

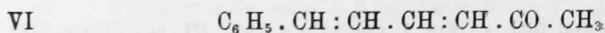
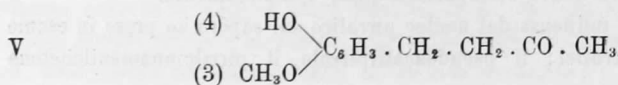
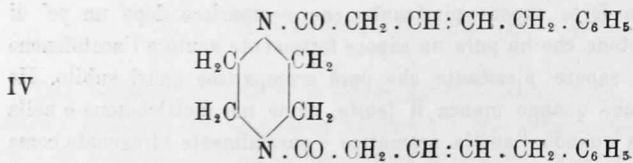
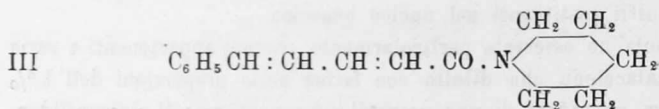
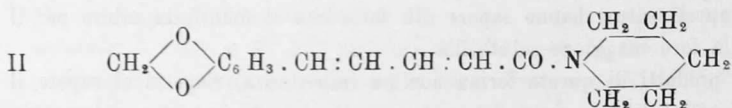
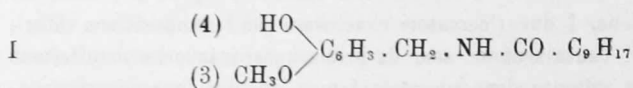
(2) H. Nomura e F. Nozawa, Central Blat, a. 1921, I, pag. 1016.

e il prodotto di condensazione dell'aldeide cinnamica con pseudoacetilpirrolo :



ed ho trovato che tutte queste sostanze, non solo sono prive di sapore pizzicante, ma possiedono piuttosto un debole sapore dolciastro.

Riassumendo si può dire che i vari composti che possiedono un sapore acuto caratteristico, simile a quello del pepe, contengono il carbonile e un residuo benzolico, sostituito o meno, separati l'uno dall'altro da una catena di atomi di carbonio (uno dei quali può essere sostituito dall'azoto) saturo, oppure contenente doppi legami, come meglio risalta dalle formule seguenti :



Continuerò le ricerche su queste relazioni.