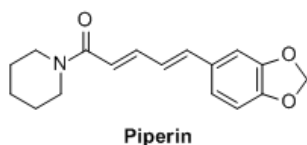


Extraktion von Piperin aus weißem Pfeffer

Piperin ist das Hauptalkaloid des Pfeffers *Piper nigrum* und anderer Pfeffersorten und verleiht dem Pfeffer seine Schärfe. Da im Pfeffer Piperin in einer beachtlichen Menge vorkommt (Literatur 5-9 %) kann dieser leicht isoliert werden. Der problematischste Teil der Aufarbeitung ist die Entfernung von Harzen und Fetten, die bei der Extraktion mit isoliert werden. In der Literatur findet sich deren Entfernung durch Kristallisation des eingeeengten Extraktes aus einer verdünnten ethanolschen Kaliumhydroxid-Lösung wieder. Da dieser Schritt jedoch nur bedingt nachvollziehbar ist und - laut der Theorie - eine bedingte Zersetzung des Piperins nach sich zieht wird hier eine alternative Extraktionsmethode vorgestellt. Jedoch gibt es mittlerweile Patente die die Nutzung von 4-Butylbenzonsulfonsäure-Natriumsalz zur Isolation des Piperins mit einer sehr hohen Recovery (>95 %) beschreiben und sich somit auch im Hobbymaßstab noch besser für eine Extraktion eignen würden.



Geräte:

Rundkolben mit passendem Heizpilz, Soxhletextraktor mit passendem Rückflusskühler, diverse Bechergläser, Möglichkeit nur Vakuumfiltration, Glasfritte oder Büchnertrichter

Chemikalien:

weißer Pfeffer, gemahlen

Ethylacetat (F, Xi)



Calciumchlorid, wasserfrei (Xi)



Kieselgur, gegläht

Kieselgel 60

n-Propanol (C, F, Xi)

Piperin (Extraktion)



n-Hexan (F, N, Xi, Xn)



Dichlormethan (Xi, Xn)



Piperin (N, Xi)



Hinweis: Vorsicht beim Umgang mit Heizpilzen, vorher auf Funktionalität prüfen und ggf. austauschen. Eine dem Heizpils angemessene Kühlleistung ermöglichen.

Durchführung:

Zur Gewinnung von Impfkristallen wird ca. 1 g des Pfeffers (trocknen nicht notwendig) mit ca. 3-5 mL einer Mischung aus Hexan und Dichlormethan (70:30) kurz zum Sieden erhitzt und heiß filtriert oder dekantiert. Trübt sich die organische Phase werden wenige Tropfen Dichlormethan dazugegeben bis sie klar ist. Innerhalb einer Stunde scheiden sich kleine, gelbe, stark lichtbrechende Kristalle reinen Piperins aus, welche als Impfkristalle verwendet werden können.

Der verwendete weiße Pfeffer (gemahlen) wird getrocknet (in diesem Fall wurden 240 g Pfeffer 75 Stunden bei 70 °C und weitere 25 Stunden bei 80 °C unter Lichtausschluss getrocknet, 209 g getrockneter Pfeffer, Trockenverlust ca. 13 %). 100 g getrockneter Pfeffer werden in einem Soxhletextraktor mit 400 mL Ethylacetat erschöpfend extrahiert (ca. 4-5 h, Nachweis erfolgt mittels DC des Pflanzenmaterials: eine Probe wird kurz in Dichlormethan aufgeköcht und die Platte mit Chloroform/Ethylacetat 1:1 entwickelt, $R_f=0,70$). Zum Extrakt werden 15 g wasserfreies Calciumchlorid (wurde der Pfeffer zur Massenkonstanz getrocknet reicht eine kleinere Menge) gegeben und die Mischung eine Stunde gerührt, um eventuell enthaltenes Wasser und einige Nebenprodukte zu entfernen. Die Mischung wird durch ein Kieselgurpad filtriert und der Rückstand mit ca. 50 mL Ethylacetat nachgewaschen. Das Filtrat wird anschließend durch ein Kieselgelpad (ca. 50 cm³) gereinigt und die resultierende Lösung bis auf 15 mL eingeeengt. Nach Zugabe eines Impfkristalls Piperin und kräftigem Schütteln wird im Gefrierschrank über Nacht das Piperin kristallisiert (falls erforderlich öfter schütteln). Anschließend wird filtriert, das Piperin mit wenig *n*-Propanol gewaschen und getrocknet. Eine anschließende DC zeigt nur einen Spot. Es kann aus kurzkettigen Alkoholen, Benzen/Ligroin, Diethylether, Aceton/Hexan, Dichlormethan/Hexan oder Ethylacetat (verlustreich) umkristallisiert werden.

Ausbeute: 2,382 g leicht gelb-beiges Pulver

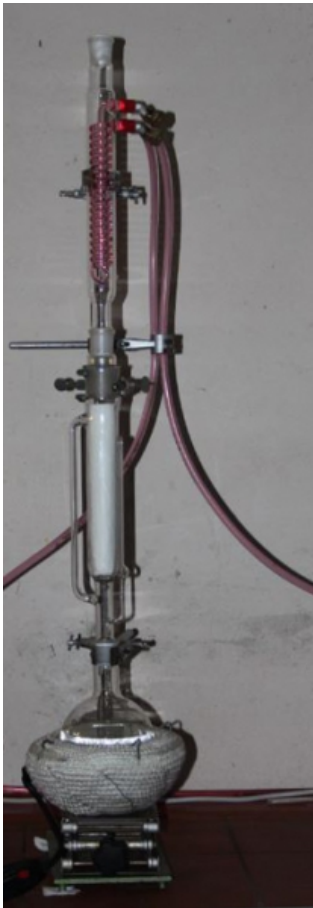
Entsorgung:

Das Ethylacetat wird recycelt und das Filtrat nach der Kristallisation den halogenfreien Lösungsmittelabfällen zugeführt. Das Kieselgel wird gesondert entsorgt, das zum Trocknen verwendete Calciumchlorid kann über das Abwasser oder den Hausmüll entsorgt werden.

Erklärung:

Weißer Pfeffer eignet für die Extraktion wesentlich besser als schwarzer Pfeffer, da die Schale, welche kein Piperin sondern nur Begleitstoffe enthält, entfernt wurde. Der Trockenschritt mit Calciumchlorid dient dazu, das eventuell im Pfeffer enthaltene Wasser, welches mit extrahiert wurde, zu entfernen, um zu verhindern dass das Kieselgelpad desaktiviert wird. Das anfangs transluzente Kieselgelpad wird mit zunehmender Menge des darüber gereinigten Extraktes dunkler und undurchsichtig.

Bilder:



Soxhlet (Bild aus vorigem Ansatz)



Ethylacetat zu Beginn der Extraktion (Bild aus vorigem Ansatz)



Kolben während der Extraktion (Bild aus vorigem Ansatz)



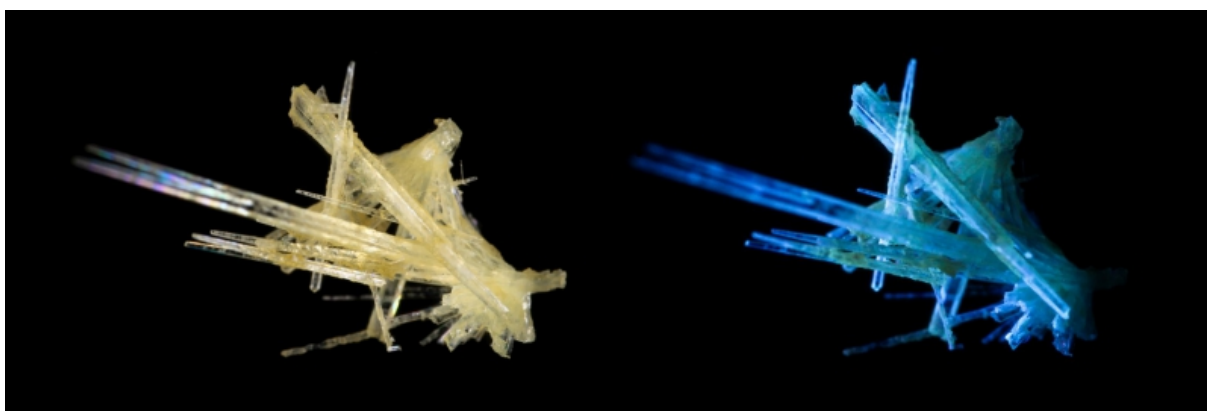
Kieselgelpad (man erkennt in der oberen Hälfte die zurückgehaltenen Begleitstoffe)



Über Nacht im Gefrierschrank ausgefallenes Piperin



Isoliertes Produkt unter Normal- und UV-Licht (366 nm, Fluoreszenzfarbe nicht korrigiert)



Kristalle des Piperins (aus *i*-Propanol) unter Normal- und UV-Licht (366 nm, Fluoreszenzfarbe nicht korrigiert)

Literatur:

E. Stahl - Isolierung und Charakterisierung von Naturstoffen, Stuttgart; New York: Fischer, 1986.

Girija Raman, Vilas G. Gaikar - *Extraction of Piperine from Piper nigrum (Black Pepper) by Hydrotropic Solubilization*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 2966-2976

Mein Dank gilt Xyrofl, der zur Entwicklung dieser Extraktionsvorschrift einen erheblichen Teil - praktisch und theoretisch - beigetragen hat.