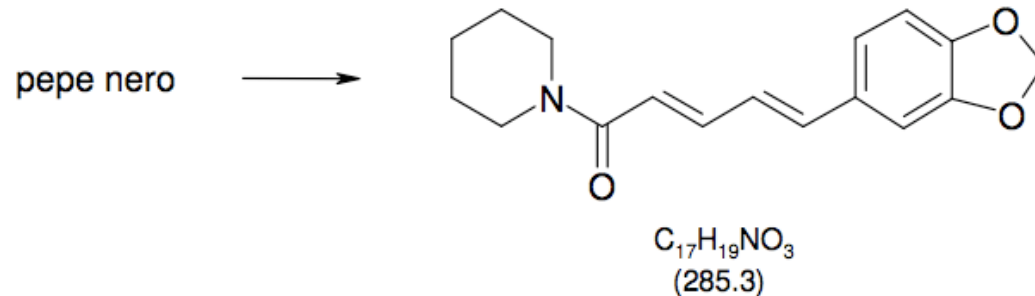


# Estrazione della Piperina dal pepe **I parte**

1. Separazione di un prodotto naturale
2. Estrazione in continuo
3. Uso del rotavapor



Nome: (E,E)-1-[5-(1,3-benzodioxol-5-il)-1-oxo-2,4-pentadienil]piperidina

Su di un tavolino elevatore si pone l'agitatore magnetico su cui, con una pinza, è fissato al sostegno un pallone da 1000 mL.

Nel pallone si mettono 400 mL di metanolo, insieme all'ancoretta magnetica e ad un cucchiaino pieno di carbone decolorante versato attraverso un imbuto di carta.

Sopra il pallone è messo l'estrattore di Soxhlet, con il ditale di cartone contenente 50 g. di pepe macinato, ed, in fondo, un tappo di vetro che serve da zavorra.

Si inserisce il refrigerante e si riscalda sotto agitazione magnetica per il tempo necessario a realizzare 5 o 6 sifonature del metanolo di estrazione (intorno alle 2 ore e 30').

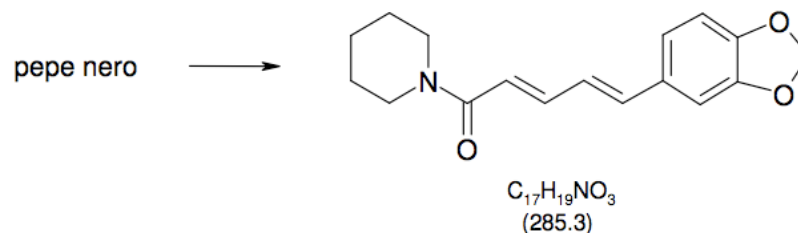
Alla fine dell'estrazione tutta l'apparecchiatura è lasciata raffreddare, quindi si toglie il refrigerante, si sfila con cautela l'apparecchio di Soxhlet dal pallone, recuperando il ditale ed il metanolo residuo rimasto nell'estrattore. Il ditale è messo ad asciugare in un becker prima di essere vuotato, in modo da essere usato più volte ed il contenuto del pallone è filtrato su filtro a pieghe per eliminare il carbone sospeso.

La soluzione risultante è portata al rotavapor e ridotta ad un volume di 30 -35 mL, trasferita in beuta con collo a smeriglio da 250 mL e trattata all'ebollizione, con riscaldamento elettrico, con 50 mL di una soluzione di KOH 3 N, per 10'.

La beuta è quindi raffreddata e mantenuta tappata per circa una settimana.

## Estrazione della Piperina dal pepe **II parte**

1. Filtrazione
2. Cristallizzazione
3. Determinazione del p.f.

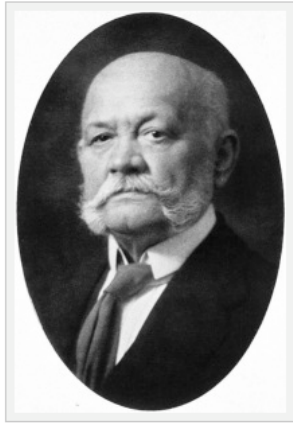


Al termine del tempo sopra definito, nella beuta si è formato un precipitato, che si raccoglie per filtrazione. Nel caso in cui il precipitato non avesse piena consistenza cristallina, ma fosse una massa semisolida, si elimina la fase liquida per semplice decantazione, senza filtrare.

Il prodotto, comunque raccolto, è sciolto dentro una beuta con collo a smeriglio da 150 mL in 50 mL di diclorometano (cloroformio), successivamente anidrificato con  $Na_2SO_4$  anidro, cui si aggiunge un cucchiaino di gel di silice. La beuta è tappata ed agitata manualmente di tanto in tanto per una decina di minuti, in modo da favorire il contatto dei residui acquosi con l'agente anidrificante. In questo modo si ottiene una soluzione gialla limpida, che viene filtrata con filtro a pieghe direttamente nel pallone da 250 mL, per la successiva evaporazione al rotavapor.

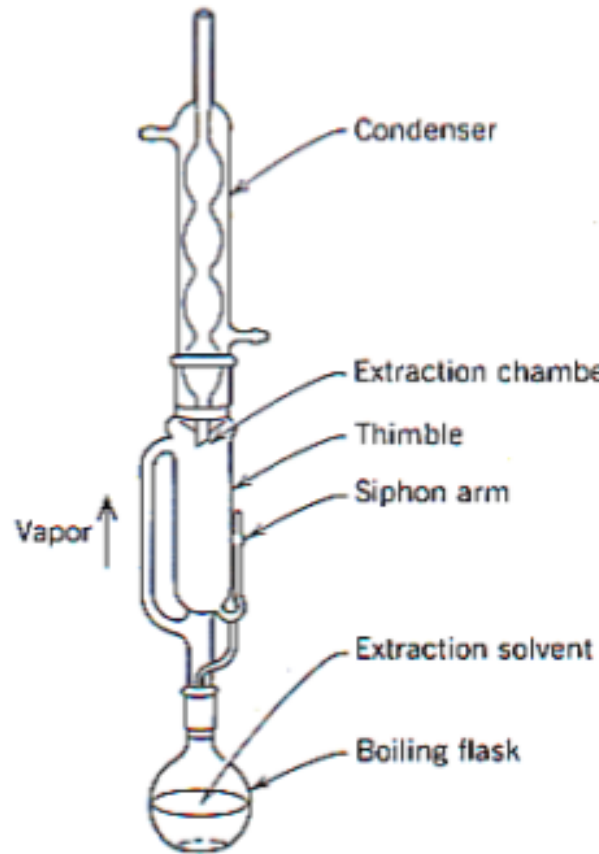
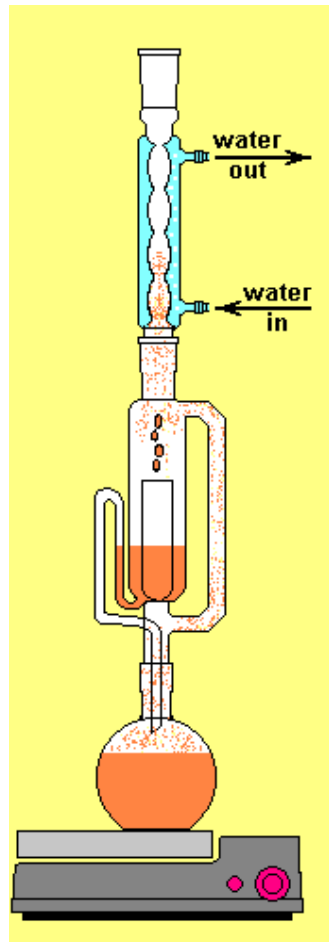
L'eliminazione totale del cloroformio lascia sulle pareti del pallone un olio giallo che viene trattato con alcuni mL di etere etilico. Con una bacchetta di vetro si gratta il fondo del pallone finché la piperina grezza non solidifica. Con una ulteriore piccola aggiunta di etere etilico si riprende il precipitato e lo si raccoglie per filtrazione su imbuto di porcellana ( quello più piccolo ).

La purificazione della piperina si effettua sciogliendola a caldo in 15-20 mL di etanolo, aggiungendo una piccola quantità di carbone decolorante, facendo bollire la sospensione per alcuni minuti, e filtrando a caldo su filtro a pieghe. Alla soluzione etanolica calda si aggiungono, goccia a goccia alcuni mL di acqua, finché non si forma una torbidità permanente. Il raffreddamento in ghiaccio provoca la precipitazione della piperina pura in forma di cristalli giallo chiaro, con resa tra 200 e 300 mg. Punto di fusione 127°C. La purezza del prodotto è controllata per cromatografia usando come eluente una miscela  $CHCl_3/CH_3OH$  10:0,5.



Soxhlet:

L'invenzione dell'apparecchio che porta il suo nome risale al 1879 ed è descritta nell'articolo: Die gewichtanalytische Bestimmung des Milchfettes, pubblicato in quell'anno. A dire la verità un apparecchio per l'estrazione continua era stato descritto negli anni 30 dell'Ottocento dal chimico francese Anselme Payen (1795-1861), ma i perfezionamenti di Soxhlet sono stati determinanti per il successo dell'ingegnoso apparecchio!

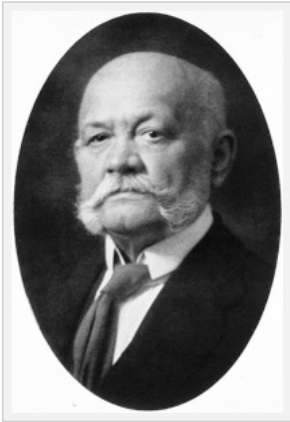


A Soxhlet si devono numerosi altri contributi. Nel 1865 Louis Pasteur aveva inventato un sistema di sterilizzazione per frenare l'epidemia di vaiolo in Francia e la pastorizzazione era stata applicata a numerosi materiali e alimenti. Nel 1886 Soxhlet la applicò al latte; il processo incontrò dapprima opposizioni, ma presto fu adottato industrialmente. Attento alla difesa della salute dei bambini, nel 1891 Soxhlet inventò anche un semplice dispositivo domestico per sterilizzare il latte: si trattava di un flacone che veniva riempito del latte richiesto per un pasto, veniva fatto bollire per 40 minuti, e poi chiuso ermeticamente e raffreddato. Per questa invenzione è considerato il riformatore dell'alimentazione infantile. Soxhlet descrisse il meccanismo di formazione del burro (1876), descrisse ed analizzò il lattosio, lo zucchero del latte (1880, 1892) e propose (1883) un semplice dispositivo per misurare il contenuto in grassi del latte. Nel 1893 Soxhlet descrisse la differenza fra latte umano e latte di mucca e, nel 1900, studiò il rapporto fra il contenuto di calcio del latte e la comparsa del rachitismo. L'indice SH per la misura dell'acidità del latte e dei prodotti lattiero-caseari deve il nome (1893) a Soxhlet e a Theodor Henkel (1855-1934): definito come il numero di ml di idrato sodico 0,25 molare necessari per portare 50 ml di latte a pH 8,3 (indicatore fenolftaleina), A Soxhlet si attribuisce la separazione e classificazione delle proteine del latte in caseina, albumina, globulina e lattoproteine.

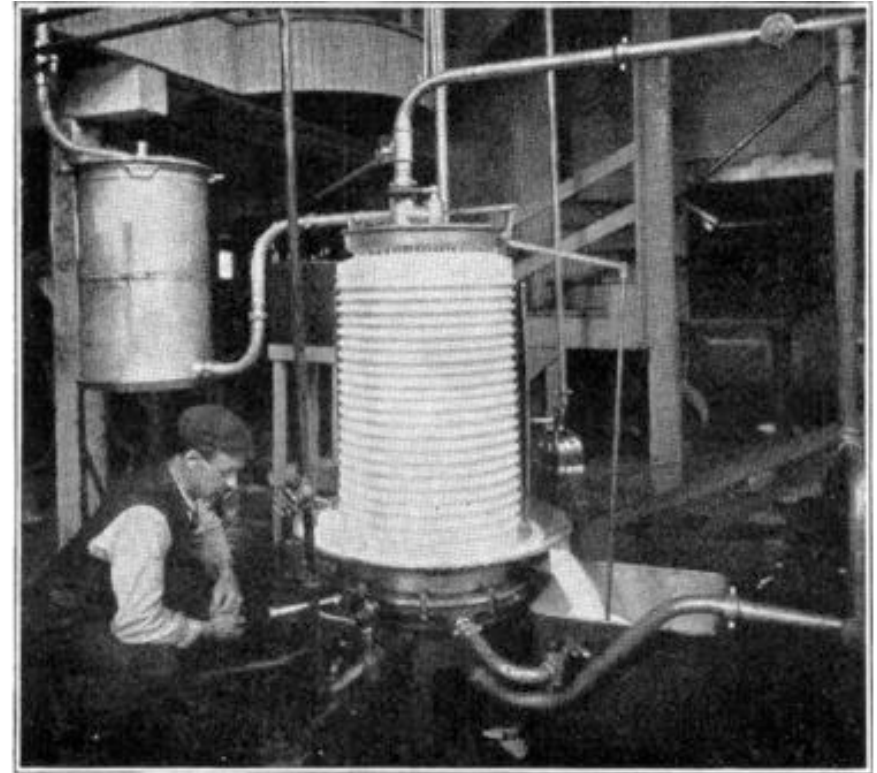
[http://www.galenotech.org/erborist/soxhlet\\_anim.gif](http://www.galenotech.org/erborist/soxhlet_anim.gif)

## Montaggio del Soxhlet





A Soxhlet si devono numerosi altri contributi. Nel 1865 Louis Pasteur aveva inventato un sistema di sterilizzazione per frenare l'epidemia di vaiolo in Francia e la pastorizzazione era stata applicata a numerosi materiali e alimenti. Nel 1886 Soxhlet la applicò al latte; il processo incontrò dapprima opposizioni, ma presto fu adottato industrialmente. Attento alla difesa della salute dei bambini, nel 1891 Soxhlet inventò anche un semplice dispositivo domestico per sterilizzare il latte: si trattava di un flacone che veniva riempito del latte richiesto per un pasto, veniva fatto bollire per 40 minuti, e poi chiuso ermeticamente e raffreddato.



Prof. Dr. **SOXHLET'S**  
KINDERNÄHRMITTEL

ZU BEZIEHEN IN ALLEN APOTHEKEN u. DRUGUENGESCH.

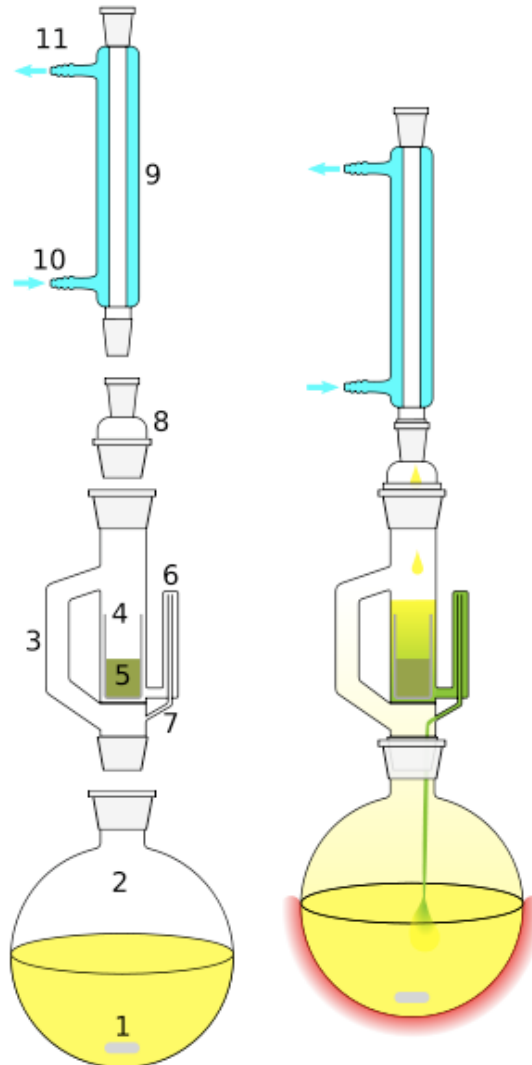
Nach Orten, wo keine Niederlage, versendet die  
**Nährmittelfabrik München**  
in Pasing bei München [402]

direkt an die verehrl. Konsumenten franko gegen Nachnahme  
1 Dose für Mk. **2,10**, 2 Dosen für Mk. **3,50**, 3 Dosen  
für Mk. **5,—**, 4 Dosen für Mk. **6,40**, 6 Dosen für Mk. **9,—**.



Per questa invenzione è considerato il riformatore dell'alimentazione infantile. Soxhlet descrisse il meccanismo di formazione del burro (1876), descrisse ed analizzò il lattosio, lo zucchero del latte (1880, 1892) e propose (1883) un semplice dispositivo per misurare il contenuto in grassi del latte. Nel 1893 Soxhlet descrisse la differenza fra latte umano e latte di mucca e, nel 1900, studiò il rapporto fra il contenuto di calcio del latte e la comparsa del rachitismo. L'indice SH per la misura dell'acidità del latte e dei prodotti lattiero-caseari deve il nome (1893) a Soxhlet e a Theodor Henkel (1855-1934): definito come il numero di ml di idrato sodico 0,25 molare necessari per portare 50 ml di latte a pH 8,3 (indicatore fenolftaleina), così come si chiama 填nit Soxhlet una misura della capacità di coagulazione del latte in una unità di tempo e a determinata temperatura. Uno degli ultimi lavori di Soxhlet riguardò il rapporto fra il contenuto di ferro del latte e l'anemia infantile. A Soxhlet si attribuisce la separazione e classificazione delle proteine del latte in caseina, albumina, globulina e lattoproteine.

1. Separazione di un prodotto naturale
2. Estrazione in continuo
3. Uso del rotavapor per concentrazione
4. Filtrazione
5. Cristallizzazione
6. Determinazione del p.f.



- 1: Stirrer bar/anti-bumping granules
- 2: Still pot (extraction pot) - still pot should not be overfilled and the volume of solvent in the still pot should be 3 to 4 times the volume of the soxhlet chamber.
- 3: Distillation path
- 4: Soxhlet Thimble
- 5: Extraction solid (residue solid)
- 6: Syphon arm inlet
- 7: Syphon arm outlet
- 8: Reduction adapter
- 9: Condenser
- 10: Cooling water in
- 11: Cooling water out



## **Pepe contiene:**

**-la piperina alcaloide molto irritante per contatto delle mucose e degli occhi**

**-Il pepe nero** è una delle spezie più comuni normalmente utilizzate in cucina sin dai tempi antichi, il 90% della sua produzione è impiegata nel settore alimentare, il restante 10% viene usato a scopo medico. La piperina ha proprietà antiasmatiche e antiallergiche. Su intestino isolato di maiale la somministrazione di piperina risolve spasmi. Uno studio condotto su bambini (240), affetti da asma, con somministrazione di medicinali a base di piperina ha ridotto la gravità degli attacchi asmatici di oltre il 50 % dei casi. Inoltre è scomparsa la positività dei soggetti ai test di allergia cutanei, blocca quindi gli agenti responsabili delle manifestazioni allergiche. Può causare l'irritazione della mucosa gastrica dopo un uso eccessivo e prolungato. .

Piantagione di pepe:



Pepe verde, nero, rosso, bianco:

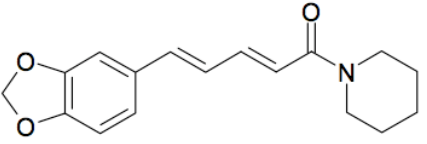
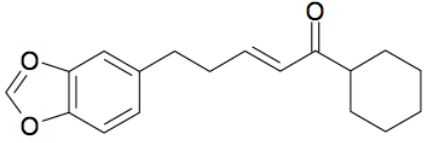
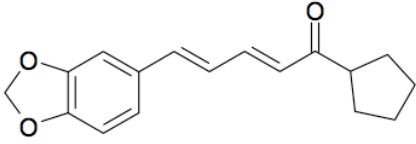
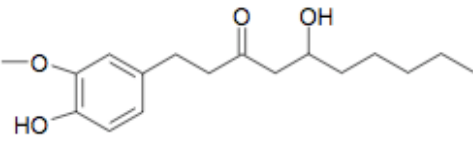
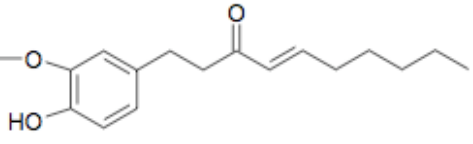
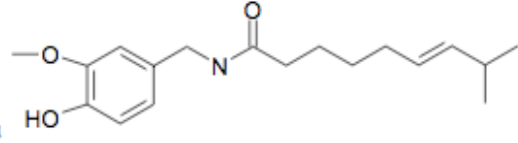
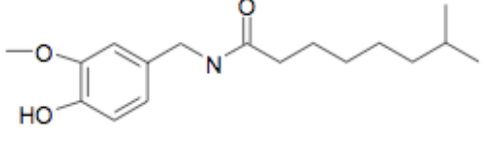


## **Il pepe.**

La bacca del pepe nero più propriamente chiamata drupa è ricca di tannini, amido ed oleoresine in cui si trova la piperina. La piperina è un alcaloide ed è il costituente attivo più potente del pepe, essa si forma durante il processo di maturazione da cui dipende la sua concentrazione finale nelle bacche. Di tutte le specie di Piper presenti in natura, il Piper nigrum è quella più ricca di piperina, isolata dall'oleoresina mediante estrazione alcolica. Dal punto di vista chimico, la piperina appartiene ad una famiglia di sostanze pungenti note per essere degli irritanti delle mucose del tratto gastrointestinale (per es. la capsaicina).

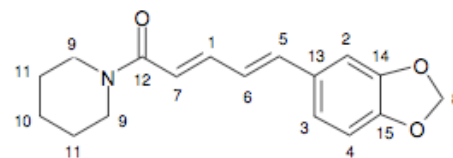
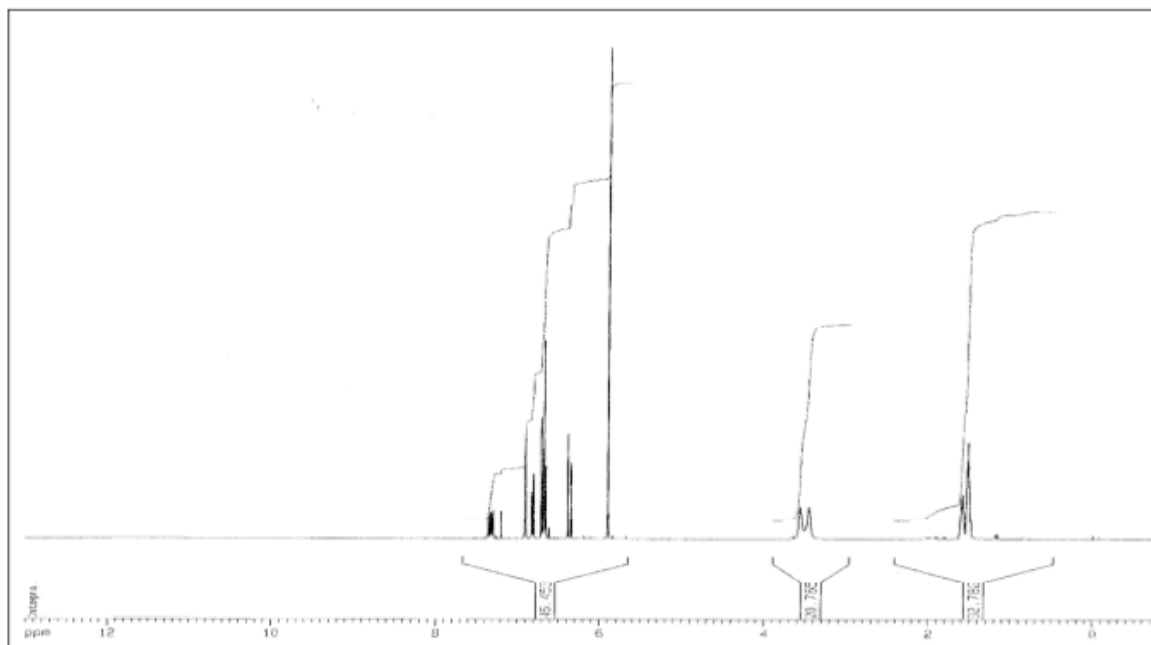
Tutte queste sostanze pungenti presenti nel pepe o in altre spezie hanno strutture molecolari molto simili. Il pepe nero contiene dal 2 al 4,5% di olio essenziale composto di molte sostanze che contribuiscono al gusto pungente della piperina. Il contenuto di piperina nel pepe nero varia dal 3 all'8%.

### Alcune sostanze pungenti:<sup>9</sup>

	Spezia:	pungentezza relativa:
 piperina	pepe	1
 piperanina	pepe	0.5
 piperilina	pepe	0-1
 gingerolo	zenzero	0.8
 shogaolo	zenzero	1.6
 capsaicina	peperoncino	150-300
 nordidro-capsaicina	peperoncino	75%

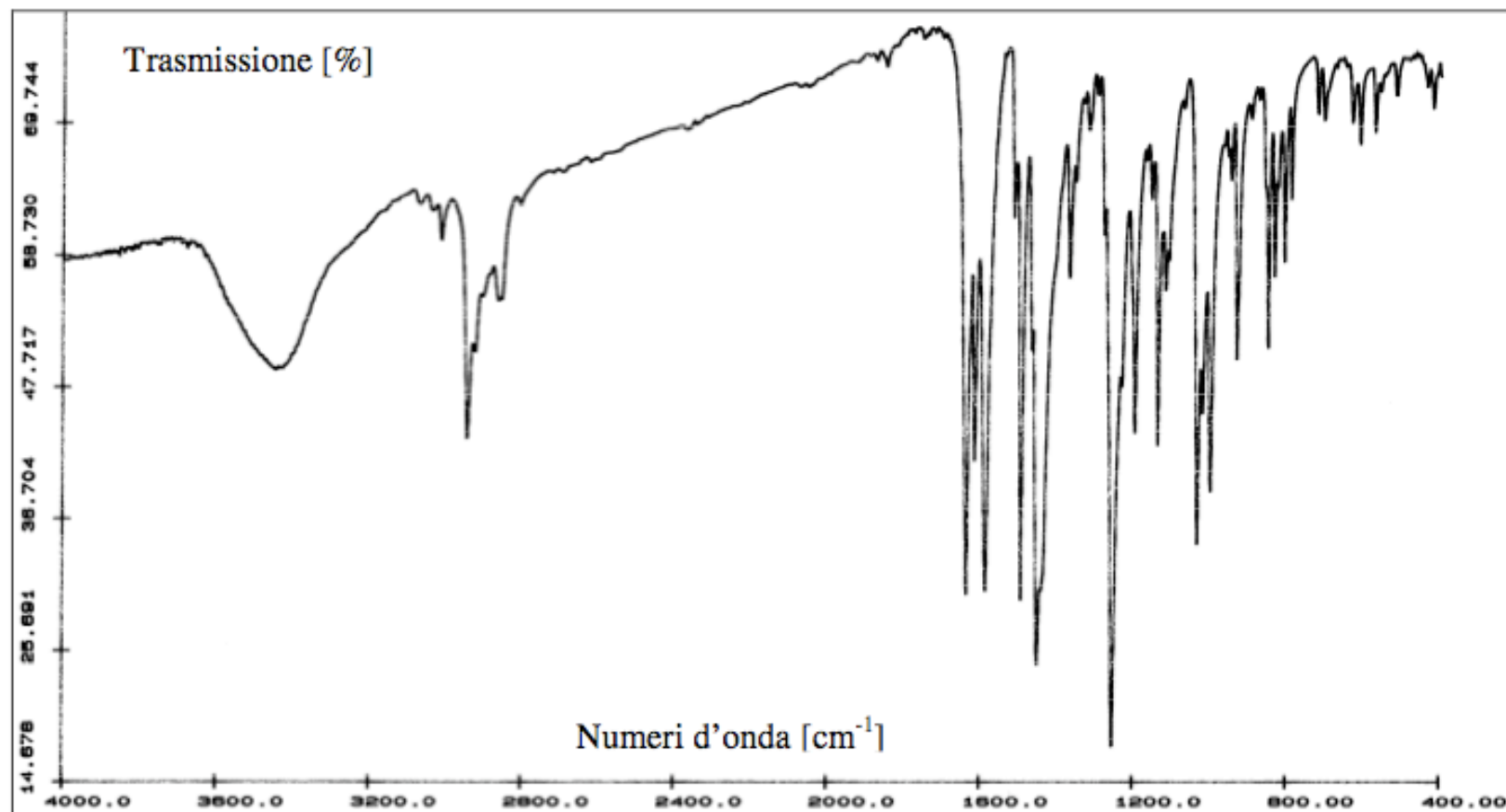


Spettro  $^1\text{H}$  NMR del prodotto puro (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



$\delta$ [ppm]	Molteplicità	Numero di H	Assegnazione
1.49–1.54	m	4	11-H
1.56–1.59	m	2	10-H
3.45–3.56	m	4	9-H
5.90	s	2	8-H
6.36	d	1	7-H
6.66	m	1	6-H
6.67	m	1	5-H
6.70	d	1	4-H
6.80–6.82	dd	1	3-H
6.90–6.91	m	1	2-H
7.30–7.36	ddd	1	1-H
7.26			solvente

## Spettro IR del prodotto puro (KBr)



[ $\text{cm}^{-1}$ ]	Assegnazione
3065-3010	C-H stretching, aromatico e alchene
2940-2850	C-H stretching, alcano
1635	C=O stretching, ammido
1610	C=C stretching, aromatico e alchene
1580, 1490	C=C stretching, aromatico