

Nuove reazioni della crocina

Autor(en): **Verda, Antonio**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Bollettino della Società ticinese di scienze naturali**

Band (Jahr): **9-10 (1913-1914)**

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-1002907>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

DOTT. ANTONIO VERDA

Nuove reazioni della Crocina

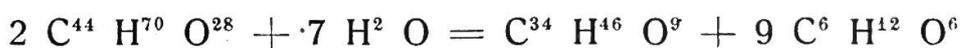
La Crocina, materia colorante dello zafferano è stata scoperta in seguito agli studi di Henry et Quadrat, le sue proprietà e la sua natura o funzione chimica furono messe in evidenza da Rochleder et Mayer e specialmente dalle ricerche di Kayser (1). Altri autori avevano pure isolato dallo zafferano una combinazione chimica non ben definita che avevano chiamato *Policroite*. Fu Kaiser che gli diede il suo nome attuale e definì questa sostanza come un glucoside, avendo operato la sua scomposizione per idrolisi in Crocetina e Glucosio.

Il Glucosio che si ottiene in questa reazione è di una natura un po' speciale e tuttora sconosciuta nei suoi elementi stereochimici, ciò che gli fece attribuire il nome specifico di zucchero di zafferano (*Safranzucker*). Kaiser diede a questo zucchero il nome di Crocosio. Fischer dimostrò però come l'Osazone o prodotto di condensazione con l'acetone, che si ottiene con questo zucchero è identico al Glucosazone, non escluse però la possibilità che lo zucchero di zafferano sia un miscuglio di glucosio con un altro zucchero. La natura dell'altro prodotto di scomposizione della Crocina, la Crocetina, è tuttora si può dire sconosciuta, in modo che mentre alcuni autori, come Weiss, gli attribuiscono la formola $C^{16} H^{18} O^6$, Kayser gli

(1) Vedi Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 17, pag. 2228, Journ. f. prakt. Chemie 56, page 68, Journ. de Pharm. de Paris 7, pag. 400.

dà la formola $C^{34} H^{46} O^9$. Altri autori dedussero dalle loro ricerche, delle formole molto più complesse e dirò quasi abracadabranti.

Neppure la formola della Crocina stessa è più sicura, ed eccetto per la natura glucosidica del prodotto che non viene più messa in dubbio, nulla si sa della distribuzione degli elementi chimici nella sua molecola nè della funzione chimica o raggruppamento degli atomi di questa molecola. La formola della Crocina quale venne data da Kayser è di $C^{44} H^{70} O^{28}$ e la sua scomposizione idrolitica sarebbe rappresentata dall'equazione:



Ad ogni modo la Crocina è un composto ternario, costituito cioè solo da Carbonio, Idrogeno ed Ossigeno ad esclusione dell'Azoto.

Le proprietà note di questa materia colorante sono le seguenti:

E facilmente solubile nell'acqua, poco nell'alcool, insolubile nell'etere. Non forma precipitati a freddo con acetato di piombo, acqua di calce o di barite, ma tale fenomeno si osserva col riscaldamento. Però in questo caso la Crocina comincia a scomporsi nei suoi elementi costitutivi, Zucchero e Crocetina.

La Crocina ha pure a caldo un leggero potere riducente sul liquore di Fehling, che è dovuto appunto allo zucchero.

Con l'acido solforico concentrato questa materia colorante dà una colorazione azzurra assai intensa, ma fuggevole. Dopo qualche minuto tale colorazione scompare per lasciare il posto ad una colorazione bruno violacea quale si ottiene dall'acido solforico concentrato per carbonizzazione di sostanze organiche. Anche diluendo un poco l'acido solforico, la colorazione non diventa permanente poichè l'azione dell'acido distrugge quasi subito gli elementi della combinazione stessa da lui formato. Se si spinge la diluizione oltre il 60 %, la reazione non si ottiene più.

È impossibile quindi che la combinazione labile acido solforico-crocina possa mai servire ad elucidare la natura della combinazione.

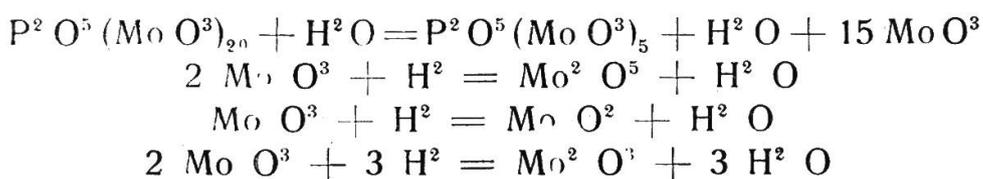
In esperienze da noi fatte ad uno scopo analitico e non sintetico direttamente sullo zafferano, abbiamo potuto constatare come la colorazione bruna del miscuglio acido solforico-zafferano scompaia a poco a poco man mano che l'acido assorbe l'umidità dell'aria.

D'altra parte ci venne l'idea di provare con la Crocina un altro reattivo atto ad illustrare la natura riducente di questa combinazione, reattivo specialmente sensibile con riducenti deboli.

Questo reattivo è l'acido fosfomolibdico da noi stessi studiato nella sua natura qualche tempo fa.

L'acido fosfomolibdico è pure un composto a peso molecolare molto elevato e quindi a natura assai complessa. Questo composto tende esso pure a scomporsi per idrolisi dando un acido fosfomolibdico più semplice e del Triossido di Molibdene. Quest'ultimo composto poi in presenza di sostanze riducenti anche assai deboli dà luogo a formazione di ossidi di molibdene inferiori, caratterizzati dalla proprietà di dare degli idrati di colore azzurro e di essere essi stessi azzurri o verdi a seconda delle miscele d' questi vari ossidi inferiori.

Le equazioni che spiegano queste reazioni sono le seguenti:



Simili fenomeni di riduzione dell'acido fosfomolibdico si verificano con le materie riducenti organiche un po' complesse che contengono dei gruppi derivati dall'ammoniaca, con tutte le amine, con i gruppi amidici a carattere basico, con i derivati dell'albumina e suoi prodotti di decomposizione, con le ptomaine, con gli alcaloidi contenenti

dei gruppi aminici a carattere riduttore, ed in una certa misura anche con i glucosidi.

L'acido fosfomolibdico, sia puro, sia in forma di una soluzione acida di fosfomolibdato di sodio, dà con la crocina una colorazione verde assai intensa. Anche in questo caso si ottiene una riduzione con formazione di ossidi inferiori di molibdene.

Il prodotto di decomposizione della Crocina, la Crocetina, per quanto non si sia potuto ancora ottenere pura da nessun autore, e tanto meno da noi che abbiamo dovuto accontentarci di lavorare sopra tracce di questi prodotti tolti dallo zafferano, non sembra dover più reagire con l'acido fosfomolibdico, poichè dopo l'idrolisi la riduzione appare subito meno intensa, se si elimina il glucosio solubile dalla crocetina insolubile. Per contro sembra dalle nostre ricerche risultare come la crocetina dia ancora la reazione azzurra con l'acido solforico.

Così pure se si precipita a caldo la crocina con l'acetato basico di piombo, tale precipitato che è trasformato in parte in crocina, secondo Kayser, non reagisce più che assai debolmente con l'acido fosfomolibdico, mentre lo stesso precipitato dà ancora la reazione azzurra con l'acido solforico, anzi la colorazione azzurra che si ottiene è assai più stabile e non scompare dopo alcuni minuti.

Si arriva così a rendere permanente la colorazione data dalla Crocina con l'acido solforico, precipitando prima la Crocina stessa con l'acetato di piombo, filtrando il precipitato e lavandone la parte solubile che l'acido solforico carbonizzerebbe, se non venisse eliminata.

Un'altra reazione abbastanza interessante si può ottenere dalla Crocina trattandola con un miscuglio di 60 % di acido solforico concentrato con una soluzione di fosfomolibdato di sodio al 10 %. Si ottiene in tal caso con la Crocina una colorazione azzurra un po' meno intensa ma permanente.

Se la miscela acido solforico-acido fosfomolibdico resti come una semplice soluzione di fosfomolibdato nel-

l'acido solforico o formi una nuova combinazione più complessa, è assai difficile a stabilire data l'elevazione del peso molecolare di questi prodotti. Ad ogni modo, il fatto di questa nuova reazione differente sia da quella dell'acido solforico, che da quella dell'acido fosfomolibdico, può anche far pensare all'esistenza di un derivato solfo-fosfo molibdico, senza che si possa tuttora formulare una conclusione in proposito. È pure assai difficile di stabilire la natura della reazione di questo complesso acido con la Crocina.

Simili ricerche sortono dal campo accessibile al chimico analitico e non possono essere risolte che con studi teorici e lunghi esperimenti.

Queste nuove reazioni della materia colorante dello zafferano, sono per contro di un certo valore nella chimica analitica e permettono con una sorprendente rapidità di distinguere lo zafferano dalle sostanze vegetali che sono usate frequentemente dai frodatori, per sofisticare tale droga. Tali sostanze vegetali in quanto siano incolori, vengono il più spesso tinte con materie coloranti del catrame. Queste materie in presenza di una sostanza acida e dell'acido fosfomolibdico in particolare accentuano per lo più le loro tinte. Di modo che anche ad occhio nudo si arriva a distinguere nei miscugli di zafferano con sostanze coloranti estranee, in mezzo alla tinta verde dello zafferano puro, le nuances rosso-violacee delle materie coloranti.

Le falsificazioni le più raffinate dello zafferano, quelle cioè che si fanno con miscugli di zafferano puro con alcune droghe analoghe all'infuori di qualsivoglia colorazione artificiale si riconoscono pure con questi reattivi con grande facilità sia direttamente in una capsulina, sia specialmente facendone delle preparazioni microchimiche. Così si arriva a distinguere con estrema facilità l'aggiunta allo zafferano di cartamo (*Carthamus tinctorius*), volgarmente detto zafferanone o saflor e l'aggiunta di sostanze legnose rosse come il legno di sandalo, di fernambuco, di

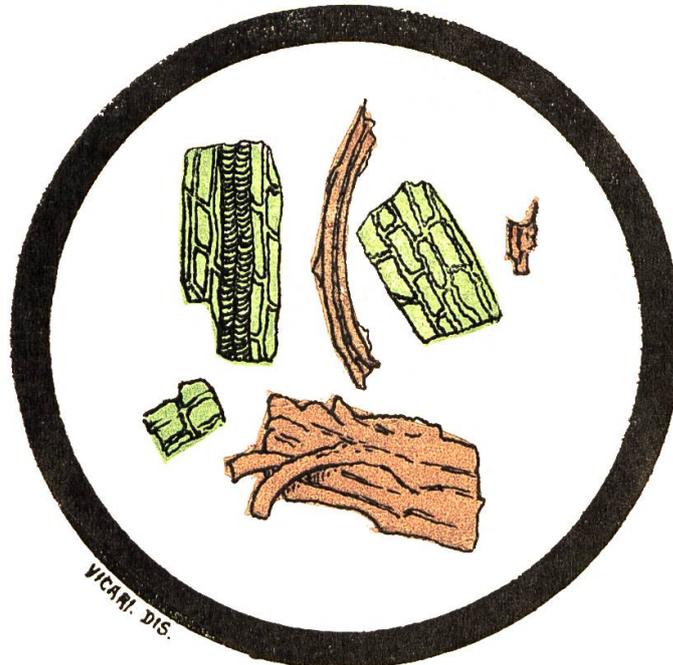
campecchio ecc. Mentre l'esame microscopico semplice, quando la polverizzazione sia perfetta, offre spesso qualche difficoltà, specialmente quando le aggiunte estranee non superino il 10 %, la differenza fra gli elementi verdi dello zafferano e gli altri elementi colorati in rosso o violetto quali si ottengono nelle nostre preparazioni microchimiche, balza subito agli occhi.

Lo zafferano è peraltro una droga di grande valore e la frode si è sempre esercitata intensivamente con esso, ogni nuova arma per lottare contro la frode rende sempre qualche servizio.

Zafferano con cartamo



Zafferano con sandalo



NUOVE REAZIONI DELLA CROCINA

DR. VERDA - LUGANO