

Farbnachweise für die Aminosäuren Phenylalanin und Tyrosin

Eine Musterlösung der Abituraufgabe von 2015

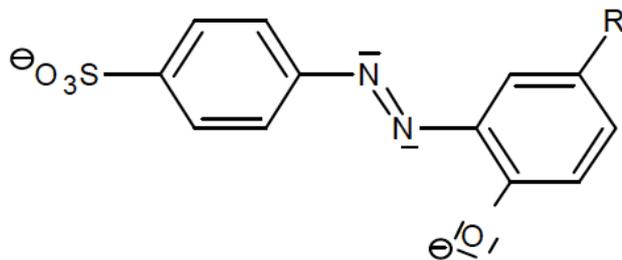
von Ulrich Helmich

Aufgabe 1

Geben Sie die Farbstoffklasse für den bei der Pauly-Reaktion mit Tyrosin gebildeten Farbstoff A anhand von Strukturmerkmalen an. Erläutern Sie die Pauly-Reaktion mit Tyrosin unter Angabe der Reaktionsgleichungen. Begründen Sie die Notwendigkeit der Kühlung bei der Reaktion.

Lösungsvorschlag

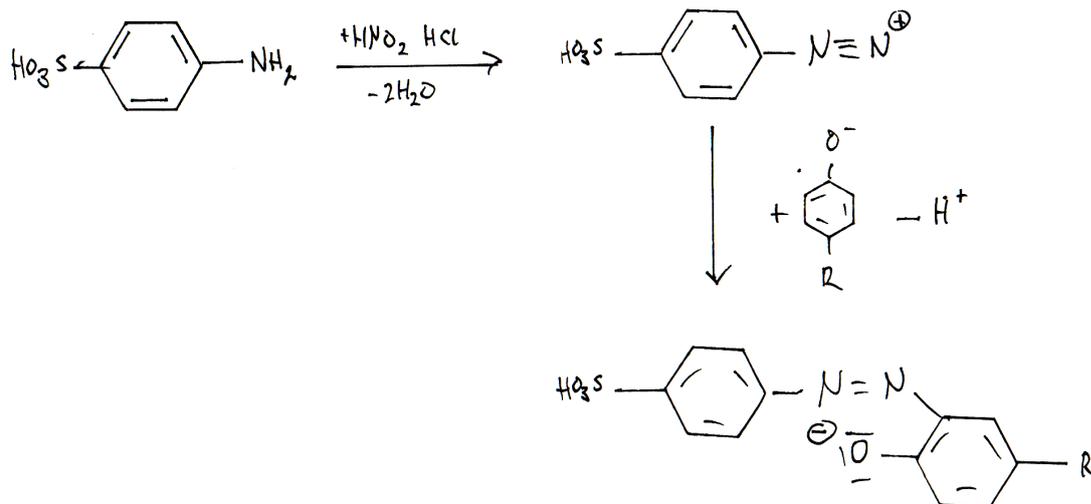
Damit wir die Farbstoffklasse der Verbindung angeben können, betrachten wir einmal die Strukturformel.



Farbstoff A

Auf den ersten Blick fällt die Azo-Gruppe $-N=N-$ in dem Molekül auf, was darauf hindeutet, dass es sich wohl um einen Vertreter der **Azofarbstoffe** handelt. Einfache Azofarbstoffe besitzen eine Azo-Gruppe, komplexere Azofarbstoffe können auch zwei oder drei dieser Azo-Gruppen besitzen.

Kommen wir nun zum zweiten Teil der Aufgabe 1, die in den Vorgaben beschriebene Reaktion soll erläutert werden. Bei der Pauli-Reaktion handelt es sich um eine normale Azokupplung. Das heißt, ein aromatisches Amin wird mit Nitrit-Ionen versetzt, so dass sich eine Azoverbindung bildet. Diese reagiert dann als Elektrophil und ersetzt in einer elektrophilen Substitution das H-Atom der sogenannten Kupplungskomponente. Hier die Reaktion in Strukturformeln:



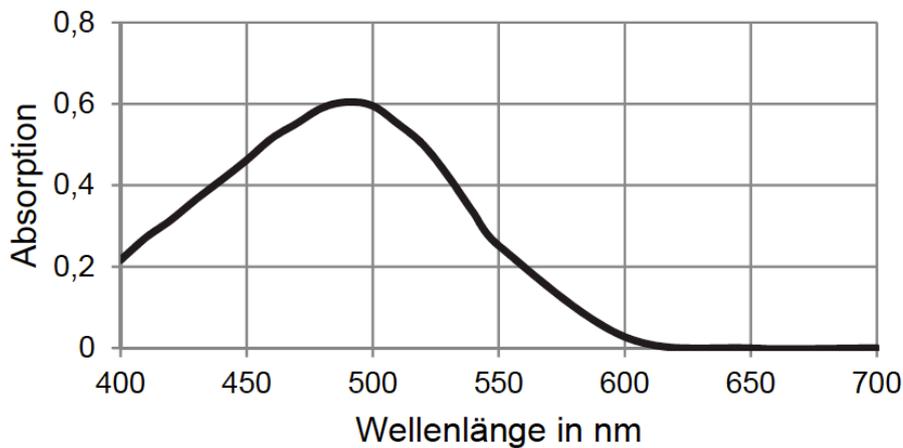
Im ersten Schritt wird die Sulfanilsäure mit einem Gemisch aus Salzsäure und Kalium- oder Natriumnitrit versetzt, es bildet sich salpetrige Säure, die mit der Amino-Gruppe der Sulfanilsäure reagiert. Es entsteht das Diazonium-Kation mit zwei N-Atomen, die durch eine Dreifachbindung verbunden sind.

Im zweiten Schritt reagiert dieses Kation als Elektrophil und ersetzt ein H-Atom der Aminosäure Tyrosin. Diesen Reaktionsschritt bezeichnet man allgemein als Kupplungsreaktion oder Azokupplung, das Tyrosin ist dabei die Kupplungskomponente.

Die Reaktion muss unter Eiskühlung durchgeführt werden, weil das Diazonium-Kation sehr instabil ist und bereits bei Zimmertemperatur unter Abgabe von Stickstoff N_2 zerfällt.

Aufgabe 2

Erklären Sie mithilfe des Absorptionsspektrums den Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und Farbigkeit. Erläutern Sie anhand der Molekülstruktur, warum Farbstoff A farbig ist. Geben Sie eine weitere relevante mesomere Grenzstruktur zu Farbstoff A an.



Das Absorptionsspektrum des Farbstoffs zeigt uns, dass die Verbindung am stärksten Licht der Wellenlänge 480 nm absorbiert, also blaues bis grünblaues Licht. "Entzieht" man weißem Licht solches Licht, bleibt die Komplementärfarbe übrig. Laut Tabelle wäre das dann oranges bis orangerotes Licht. Der Farbstoff sollte dem menschlichen Auge also als orangerot erscheinen.

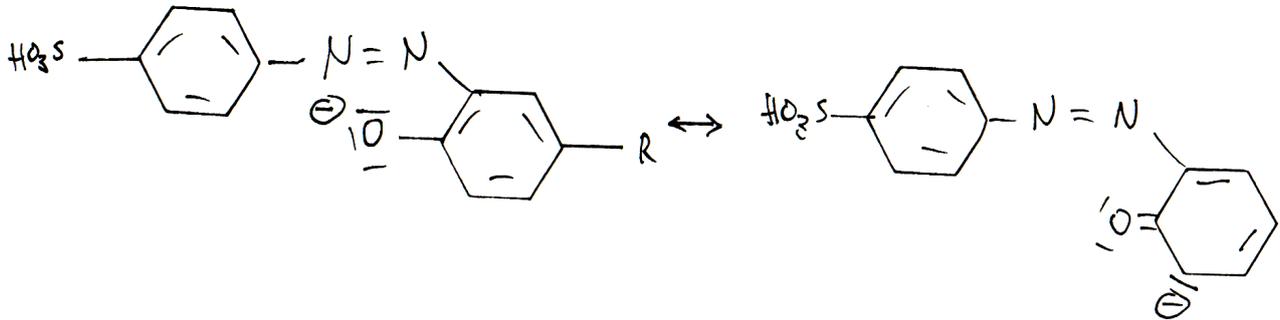
Warum ist diese Verbindung überhaupt farbig?

Eine Verbindung ist dann farbig, wenn sie Licht im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 700 nm absorbiert, also sichtbares Licht.

Bei der Absorption werden bestimmte Elektronen des Farbstoffs auf ein höheres Energieniveau gehoben. Je stärker diese Elektronen delokalisiert sind, desto leichter lassen sie sich energetisch anheben.

Bei dem Farbstoff A sehen wir zwei Benzolringe mit je sechs pi-Elektronen, die durch zwei N-Atome miteinander verbunden sind. Zwischen den beiden N-Atomen besteht eine Doppelbindung, also haben wir auch hier eine pi-Bindung (neben der sigma-Bindung). Alle C-Atome und die beiden N-Atome sind sp^2 -hybridisiert, und die p_z -Orbitale der 14 Atome können sich gegenseitig überlappen. Die 14 pi-Elektronen können sich in diesem gesamten Raum aufhalten. Durch sichtbares Licht der Wellenlänge 480 bis 490 nm können einige dieser Elektronen angeregt werden, gelangen auf ein höheres Energieniveau und "verschlucken" dabei das absorbierte Licht. Dem Auge erscheint der Farbstoff dann in der Komplementärfarbe, also orange bis rot.

Das negativ geladene O-Atom an dem einen Phenylring ist ebenfalls an dem pi-Elektronensystem beteiligt.

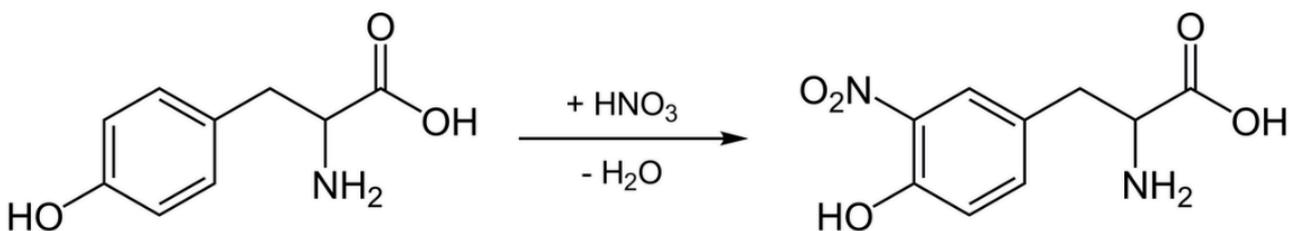


Hier sehen wir eine mesomere Grenzstruktur, bei der man gut erkennen kann, dass das O-Atom ebenfalls sp^2 -hybridisiert ist und ein zusätzliches pi-Elektron zur Verfügung stellt. Die Stabilisierung einer Molekülstruktur durch weitere Strukturen wird als Mesomerie oder +M-Effekt bezeichnet.

Aufgabe 3

Erläutern Sie den schrittweisen Ablauf der Xanthoprotein-Reaktion am Beispiel von Tyrosin. Geben Sie die Strukturformel für den aus Tyrosin entstehenden Farbstoff B begründet an. Erläutern Sie, warum man Versuch 3 zu einer Abschätzung des Tyrosin-Phenylalanin-Verhältnisses im Blutserum nutzen kann.

Bei der Xanthoprotein-Reaktion handelt es sich um eine spezielle Nitrierung an einem aromatischen Ring.



Bei der Aminosäure Tyrosin erfolgt diese Nitrierung in ortho-Stellung zur Hydroxy-Gruppe, weil hier die Elektronendichte des Phenylringes besonders hoch ist, was man jetzt durch mesomere Grenzstrukturen zeigen könnte, bei denen das ortho-C-Atom negativ geladen ist. Auch das para-C-Atom käme hierfür in Frage, doch leider ist dieses C-Atom durch eine Gruppe von Atomen blockiert, so dass sich hier keine Nitrogruppe ansetzen kann.

Bei der Aminosäure Phenylalanin läuft die Xanthoprotein-Reaktion (die Nitrierung) ähnlich ab. Diese Reaktion ist also keine gute Möglichkeit, die beiden Aminosäuren zu unterscheiden, in jedem Fall entsteht ein gelblich aussehendes Reaktionsprodukt.

Bei der Azokupplung sieht das aber anders aus. Beide Aminosäuren sind gute Kupplungskomponenten, gehen also eine Reaktion mit dem Diazonium-Ion von Sulfanilsäure ein. Aber nur Tyrosin besitzt eine zusätzliche OH-Gruppe, die im alkalischen Medium als negativ geladenes O-Atom vorliegt und so das pi-System des Reaktionsproduktes durch einen +M-Effekt stabilisieren kann. Der sich aus der Reaktion mit Tyrosin ergebende Farbstoff sollte also langwelligeres Licht absorbieren als der Farbstoff, der sich aus Phenylalanin ergibt, die Rotfärbung ist daher intensiver.

Wie man in dem Versuch 3 sehen kann, ergibt eine Lösung mit einem hohen Tyrosin- und einem geringen Phenylalanin-Gehalt bei der Azokupplung, die hier als Pauli-Reaktion bezeichnet wird, eine intensive Rotfärbung. Nimmt man dagegen eine Tyrosin arme Lösung (viel Phenylalanin), färbt sich die Lösung nur schwach rot.

Mit der Pauli-Reaktion kann man also gut den Tyrosin-Gehalt einer Lösung bestimmen: Je intensiver die Rotfärbung, desto größer der Tyrosin-Anteil. Mit der Xanthoprotein-Reaktion dagegen kann man nur den Gesamtgehalt an Tyrosin und Phenylalanin bestimmen, nicht aber das Tyrosin-Phenylalanin-Verhältnis.