

**Städt. Gymnasium Borghorst**

**Herderstr. 6**

**48565 Steinfurt**

**[www.gymnasium-borghorst.de](http://www.gymnasium-borghorst.de)**



## **Vom Lycopin zum Dibromcarotin? – Ein Jugendforscht-Projekt mit einem neuen Erklärungsansatz für den „chemischen Regenbogen im Tomatensaft“**

### **Autoren:**

Vera Brüggemann, Justus Dieckmann, Manon Olschimke (Chemie-AG 2015 – 2019, Chemie Leistungskurs 2016 – 2018)

Andreas Bokelmann (Betreuungslehrer)

## Inhalt

1.	Einleitung.....	2
2.	Diskussion der Standard-Theorie .....	3
	Der „chemische Regenbogen im Tomatensaft“ .....	3
	Beobachtungen und Erläuterung .....	3
	Die Standard-Theorie .....	5
	Diskussion und Hypothese .....	6
	Vorschlag für einen Reaktionsmechanismus .....	8
3.	Experimentelle Plausibilisierung .....	10
	Die Extraktion von Lycopin aus Tomatensaft.....	10
	Die Bromierung von Lycopin in Heptan .....	11
	Beobachtungen .....	12
	Ergebnisdiskussion .....	14
	Dünnschichtchromatographische Analyse.....	16
4.	Fazit und Ausblick.....	19
5.	Literaturverzeichnis.....	20

## 1. Einleitung

Der „chemische Regenbogen im Tomatensaft“ ist ein häufig aufgegriffener Demonstrationsversuch aus dem Themenfeld „Struktur und Farbigkeit“, mit dessen Hilfe die beobachteten Farbveränderungen bei der Reaktion von Tomatensaft mit Bromwasser auf der Basis des Reaktionsmechanismus der elektrophilen Addition erklärt werden sollen. Die uns bekannten Ausarbeitungen in der deutschsprachigen Literatur<sup>1</sup> basieren im Wesentlichen auf der Veröffentlichung von MacBeath und Richardson<sup>2</sup>. Aufgrund der eindrucksvollen Farbwechsel ist der Versuch bei Schülerinnen und Schülern sehr beliebt und wird u.a. in selbstproduzierten YouTube-Videos aufgegriffen<sup>3</sup>. Beim genauen Beobachten der Versuchsergebnisse fällt allerdings auf, dass die gängige Standard-Theorie Erklärungslücken aufweist, die wir im Folgenden mit einem neuen Diskussionsvorschlag ausfüllen möchten.

Der vorliegende Artikel basiert auf der Facharbeit von Manon Olschimke im Chemie-Leistungskurs aus dem Schuljahr 2016/17<sup>4</sup>. Im Anschluss daran haben Manon Olschimke, Vera Brüggemann und Justus Dieckmann in der GymBo-Chemie-AG über mehrere Jahre die Bromierungsreaktion von Lycopin weiter untersucht. Beim Jugend Forscht-Regionalwettbewerb Münster<sup>5</sup> wurden sie dafür 2018 mit dem 2. Platz und dem BASF-Sonderpreis ausgezeichnet. Nach dem Wettbewerb verfolgten sie das Thema unter anderem mit Besuchen am Fachbereich Chemie der WWU Münster weiter, um tiefere Einsichten in die Problematik zu erhalten. Für den vorliegenden Beitrag wurde das experimentelle Konzept in Zusammenarbeit mit dem Betreuungslehrer Andreas Bokelmann final überarbeitet und die theoretischen Hypothesen auf der Basis von zugänglicher Fachliteratur präzisiert.

---

<sup>1</sup> Brandl 2010, S. 157-160; Kreher und Schmidkunz 2010; Gietz et al. 2015b, S. 367.

<sup>2</sup> MacBeath und Richardson 1987.

<sup>3</sup> Vgl. Chemikus 2014; Karus 2020.

<sup>4</sup> Olschimke 2017.

<sup>5</sup> Brüggemann et al. 2018.

## 2. Diskussion der Standard-Theorie

### Der „chemische Regenbogen im Tomatensaft“

Man füllt Tomatensaft<sup>6</sup> in einen Standzylinder und gibt anschließend Bromwasser hinzu. Obwohl die ursprüngliche Versuchsanleitung vorsieht, dass das Gemisch umgehend mit einem Glasstab gerührt werden soll, haben wir den Versuch zunächst ohne diesen Schritt durchgeführt. Erst nachdem die ersten Beobachtungen festgehalten wurden, wird das Tomatensaft-Bromwasser-Gemisch vorsichtig mit dem Glasstab umgerührt.

Für die vorliegende Veröffentlichung haben wir den Versuch zusätzlich in zwei Videoaufnahmen dokumentiert<sup>7</sup>. Dafür haben wir in große Reagenzgläser (30\*200 mm) jeweils ca. 70 ml Tomatensaft oder mit destilliertem Wasser verdünnten Tomatensaft gefüllt. Anschließend wurden mit einer Tropfpipette jeweils ca. 3 ml von dem frisch hergestellten Bromwasser hinzugegeben:



Abb. 1: Tomatensaft in Standzylinder

**Versuch 1a:** Hier wurde eine Tomatensaft-Verdünnungsreihe vorgelegt. Im rechten Reagenzglas befinden sich 70 ml reiner Tomatensaft. Von rechts nach links nimmt dann die Verdünnung des Tomatensafts im Verhältnis zum Wasser in folgendem Volumenverhältnis zu: 60:10 / 50:20 / 40:30 / 30:40 / 20:50 (Angaben in ml).

**Versuch 1b:** Hier wurden links drei Reagenzgläser mit dem Tomatensaft-Wasser-Gemisch im Verhältnis 20:50 ml gefüllt, die drei rechten Reagenzgläser enthalten reinen Tomatensaft.

### Beobachtungen und Erläuterung

Nachdem das Bromwasser dem Tomatensaft hinzugegeben wurde, kann man eine sofortige Verfärbung des Tomatensaftes feststellen (vgl. Abb. 2). An den Stellen, an denen das Bromwasser mit dem Tomatensaft in Kontakt kommt, ist ein Farbspektrum von Orangelgelb bis Blau zu beobachten. Oben ist eine Schicht mit orangegelber Farbe zu sehen. Da das Bromwasser beim Eingießen in einen Messzylinder am inneren Rand



Abb. 2: Tomatensaft mit Bromwasser

<sup>6</sup> Vgl. hierzu: Brandl (2010), S. 157 f; Als Tomatensaft kommt bei allen Experimenten durchgängig der Saft der Marke Albi zum Einsatz.

<sup>7</sup> Vgl. hierzu die Video-Experimente [V1a](#) und [V1b](#): [Bokelmann et al. 2021](#). Die Abbildungen 2 und 3 mit den Standzylindern entstammen aus früheren Versuchsdurchgängen, die im Rahmen der Facharbeit von Manon Olschimke entstanden sind.

entlangläuft, entstehen dort häufig Ausbuchtungen nach unten, in der sich die Farbe ebenfalls verändert hat. In der Mitte, wo das meiste Bromwasser reagiert hat, beobachtet man eine orangegelbe Färbung, die dann weiter nach außen in einen Grünton übergeht. Am äußersten Rand, an der Grenze zum nicht veränderten Tomatensaft, geht die Grünfärbung in eine Blaufärbung über. Weiterhin ist festzuhalten, dass der Anteil, der sich am Rand befindenden Grün- und Blaufärbung im Vergleich zu dem Orangegelb sehr gering ist. Auf dem Gemisch ist noch eine dünne und transparente orangebraune Phase zu erkennen. Der Rest des unteren Messzylinders ist mit dem unveränderten roten Tomatensaft gefüllt.

Rührt man das Tomatensaft-Bromwasser-Gemisch mit dem Glasstab um, ist danach ein Farbverlauf von oben nach unten von Gelb über Grün und Blau zu Rot zu sehen (vgl. Abb. 3). Überwiegend ist die gelbe Farbe zu beobachten, welche das gleiche Volumen einnimmt, wie die grüne und blaue zusammen.

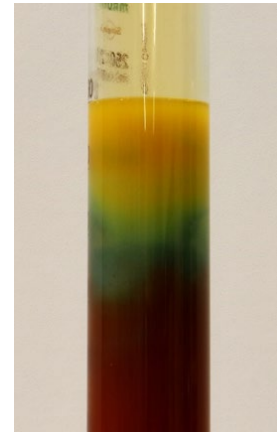


Abb. 3: Farbverlauf im Tomatensaft

Die genaue Analyse unseres Video-Materials<sup>8</sup> zeigt zudem: Unmittelbar nach dem Eintropfen des Bromwassers bilden sich um die Eintropfstelle herum dunkelblaue Verfärbungen, die sich aber nach kurzer Zeit wieder zurückbilden, sodass ohne Umrühren des Versuchsansatzes die in Abb. 4 beobachtbare gelbe bzw. orange-gelbe Färbung überwiegt. Die beobachtete Rückbildung der anfänglich beobachteten Blaufärbung erfolgt innerhalb von ca. 10 Sekunden, abhängig von der Ausgangskonzentration des Tomatensafts: je konzentrierter der Tomatensaft ist, desto schneller vollzieht sich die Rückbildung der Blaufärbung. Eine höhere und länger stabil bleibende Konzentration der blauen und grünblauen Verfärbungen im Produktgemisch zeigt sich erst nach dem ersten Umrühren des Stoffgemisches und besonders bei hohen Tomatensaft-Konzentrationen (vgl. Abb. 5).

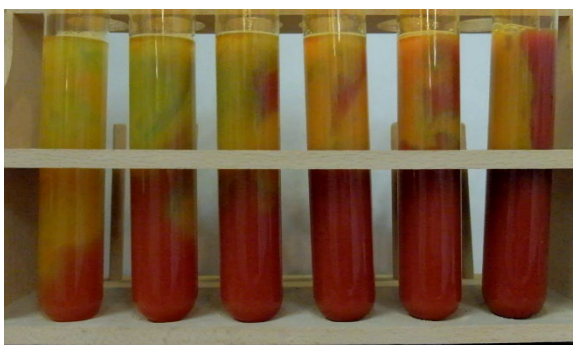


Abb. 4: Versuch 1a ohne Umrühren

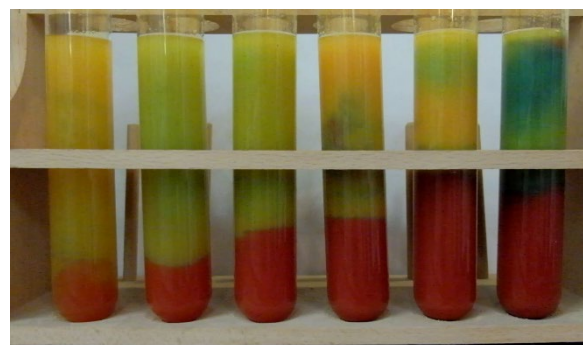


Abb. 5: Versuch 1a mit Umrühren

<sup>8</sup> Vgl. die Beobachtungen beim Eintropfen des Bromwassers in die Reagenzgläser in den Video-Experimenten [V1a](#) und [V1b](#).

## Die Standard-Theorie<sup>9</sup>

Die Rotfärbung im Stoffgemisch kann man auf die Ausgangsfarbe des Tomatensaftes zurückführen. Sie beruht auf der Farbgebung des hauptsächlich im Tomatensaft enthaltenen Farbstoffs Lycopin. Bei der transparenten orange-braunen Phase auf dem Gemisch in Abb. 2 handelt es sich vermutlich um nicht abreagiertes Bromwasser, das auf der Oberfläche zurückbleibt. Die verschiedenen Farben im Tomatensaft sind auf eine Reaktion des Bromwassers mit dem Lycopin-Farbstoff des Tomatensaftes zurückzuführen.

Die in der Fachliteratur vorfindliche Erklärung der Versuchsbeobachtungen besagt, dass die Regenbogenfarben im bromierten Tomatensaft auf zwei chemischen Vorgängen beruhen:

- Der elektrophilen Addition von Brom an die konjugierten Doppelbindungen des Lycopin-Moleküls, was zu einer Farbverschiebung der Absorption durch Kettenverkürzung des Chromophors in den blauen Spektralbereich führt (Komplementärfarbe: Gelb).
- Einer verzögerten Additionsreaktion durch Ausbildung eines tiefblauen Brom-Lycopin-Charge-Transfer-Komplexes, bei dem Lycopin als Donator- und Brom als Akzeptor fungieren (vgl. Abb. 6<sup>10</sup>). Die Bildung des

Bromonium-Ions als geschwindigkeitsbestimmender Reaktionsschritt der elektrophilen Addition wird dabei wegen der hohen Mesomeriestabilisierung des konjugierten Systems im Lycopin-Chromophor verlangsamt.

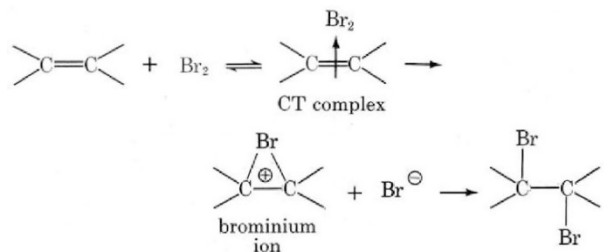


Abb. 6: CT-Komplex nach MacBeath und Richardson<sup>10</sup>

Das Auftreten des chemischen Regenbogens resultiert im Rahmen dieser Standard-Theorie auf der beim Umrühren zustande kommenden Farbmischung der drei im Stoffgemisch auftretenden Hauptfarben, die in der Farbfolge von Rot (Tomaten-Lycopin) über Blau (CT-Komplex-Lycopin) zu Gelb (Dibrom-addiertes Lycopin) auftreten<sup>11</sup>.

<sup>9</sup> Vgl. zum Folgenden: MacBeath und Richardson 1987; Brandl 2010, S. 158–160; Kreher und Schmidkuntz 2010, S. 172; Gietz et al. 2015a, S. 410.

<sup>10</sup> Abbildungsnachweis: MacBeath und Richardson 1987, S. 1092.

<sup>11</sup> Vgl. MacBeath und Richardson 1987, S. 1094; Gietz et al. 2015a, S. 410.

## Diskussion und Hypothese

Die Standard-Theorie erscheint uns deshalb lückenhaft, weil sie nicht mit der zentralen Beobachtung im ersten Schritt der Durchführung des Regenbogen-Versuchs zusammenpasst<sup>12</sup>:

Abb. 4 zeigt das Versuchsergebnis kurz nach der Zugabe von ca. 3 ml annähernd gesättigtem Bromwasser zu einer Probe von 70 ml Tomatensaft bzw. einem Gemisch von Tomatensaft und Wasser. Die Konzentration des Tomatensaftes in den abgebildeten Proben steigt von links (20 ml Tomatensaft + 50 ml Wasser) nach rechts (reiner Tomatensaft) an. Es ist deutlich zu erkennen, dass unmittelbar nach der Bromwasser-Zugabe eine gelb-orange bis gelbe Färbung die Produktgemische dominiert. Erst nach dem Umrühren steigt der stabile Anteil der blauen und blaugrünen Färbung in den meisten Proben deutlich an (vgl. Abb. 5).

Diesen Umstand kann die Standard-Theorie nicht schlüssig erklären: Aufgrund der hohen Stabilität des Lycopin-Brom-CT-Komplexes müsste eigentlich im ersten Reaktionsschritt die blaue gegenüber der gelben Farbe eindeutig überwiegen. Alternativ könnte es sich bei dem gelben Hauptprodukt im ersten Reaktionsschritt um das schon vollständig bromierte Lycopin handeln.

Unser Vorschlag geht in eine andere Richtung und basiert auf folgenden, in der bisherigen Fachliteratur zum Regenbogen-Versuch unberücksichtigten, fachlichen Aspekten:

- a) Ein simpler energetischer Aspekt bleibt bisher schlichtweg unthematisiert: Neben dem konjugierten Doppelbindungssystem hat jedes Lycopin-Molekül (vgl. Abb. 7) noch zwei terminale C-C-Doppelbindungen, die in einem ersten Bromierungsschritt viel leichter anzugreifen sind als das mesomeriestabilisierte  $\pi$ -System des Lycopin-Chromophors.
- b) Lycopin hat große strukturelle Ähnlichkeit zu anderen gelb-orangen carotinoiden Farbstoffen und lässt sich z.B. biosynthetisch mittels Lycopin-Cyclase-Enzymen in bestimmte cyclisierte Carotinoide überführen.<sup>13</sup>
- c) Lycopin besitzt elf C-C-Doppelbindungen, die untereinander ein konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem<sup>14</sup> ausbilden, das im UV-Vis-Spektrum zu einem Absorptionsmaximum im blaugrünen Spektralbereich bei  $\lambda_{\text{max}} = 478 \text{ nm}$ <sup>15</sup> führt. Die zu beobachtende Komplementärfarbe ist Rot. Die oben skizzierte Standard-Theorie geht in diesem Zusammenhang nicht auf die Tatsache ein, dass im Vergleich zu Lycopin ein terminal cyclisiertes

---

<sup>12</sup> Vgl. die Experimentalvideos [V1a](#) + [V1b](#): [Bokelmann et al. 2021](#).

<sup>13</sup> Vgl. Meyer 2002, 182f.

<sup>14</sup> Zum Zusammenhang von Konjugation und Farbigkeit bei Polyenen vgl. grundlegend Clayden et al. 2013, S. 157–166.

<sup>15</sup> Vgl. Hartmann-Schreier und Schweiggert 2018.

Carotinoid wie  $\beta$ -Carotin im konjugierten  $\pi$ -Elektronensystem dieselbe Anzahl konjugierter Doppelbindungen aufweist, obwohl der Wert für  $\lambda_{\max}$  mit 453 - 456 nm<sup>16</sup> deutlich in den blauen Spektralbereich verschoben ist (Komplementärfarbe: Orange). Der Grund hierfür ist struktureller Natur<sup>17</sup>: Ein konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem setzt in der Regel voraus, dass alle daran beteiligten C-Atome planar in einer Ebene liegen, damit die optimale Überlappung aller an der Konjugation beteiligten  $p_z$ -Orbitale gewährleistet ist. Beim  $\beta$ -Carotin kommt es allerdings zu sterischen Abstoßungseffekten zwischen den Methylgruppen der Polyenkette und denen der  $C_6$ -Ringe, die eine leichte Verdrehung der Polyenkette entlang der Molekülebene bewirkt. In Folge werden die  $p$ -Orbitale einiger C-Atome so aus der Molekülebene herausgedreht, dass ihre Überlappung gehindert wird und es zu einer hypsochromen Verschiebung der Absorptionsbande in den blauen Spektralbereich kommt.

Zusammengenommen ermutigen uns diese Erkenntnisse zu der Hypothese, dass es sich bei dem im Regenbogen-Versuch anfänglich beobachteten orange-gelben Farbstoff eventuell um ein terminal cyclisiertes Dibromcarotin handeln könnte, anstatt anzunehmen, dass es sich um das in der Fachliteratur beschriebene am Chromophor bromierte Lycopin handelt.

---

<sup>16</sup> Vgl. Schweiggert 2018.

<sup>17</sup> Vgl. zum Folgenden Belitz et al. 2008, 243f.



## Vorschlag für einen Reaktionsmechanismus

Um unsere Hypothese zu plausibilisieren möchten wir hier einen möglichen Reaktionsmechanismus für die angenommene Cyclisierungsreaktion präsentieren. Wir gehen hierfür davon aus, dass die Erstbromierung des Lycopins an den beiden terminalen Doppelbindungen stattfindet. In der vereinfachten Darstellung wird jedoch nur eines der beiden Moleküle dargestellt. Der ausgelassene Molekülteil ab C-Atom Nr. 7/7' wird als Rest (R) gekennzeichnet<sup>18</sup>:

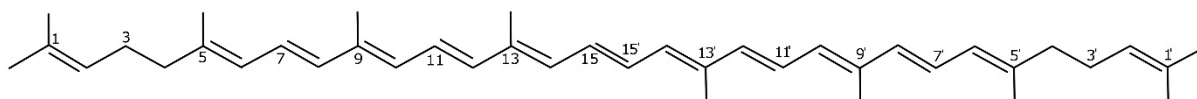


Abb. 7: Lycopin-Molekül

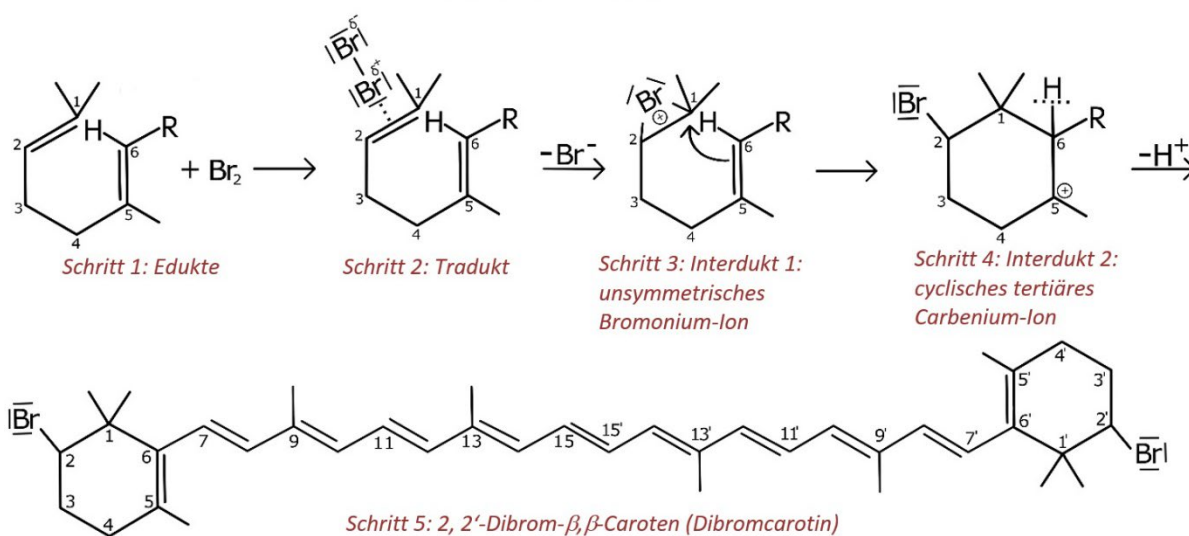


Abb. 8: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus

Die Schritte 1 bis 3 entsprechen dem Standard-Mechanismus für die elektrophile Addition von Brom an Alkene, mit Tradukt-Bildung und einem Bromonium-Ion als Interdukt<sup>19</sup>. Im Anschluss könnte die zu erwartende regioselektive Öffnung des asymmetrischen Bromonium-Ions<sup>20</sup> eine Ringschlussreaktion zwischen C<sub>1</sub> und C<sub>6</sub> ermöglichen. Mechanistisch ließe sich dieser Schritt als intramolekularer elektrophiler Angriff des asymmetrischen Bromonium-Ions auf die benachbarte C-C-Doppelbindung zwischen C<sub>5</sub> und C<sub>6</sub> unter Bildung eines tertiären Carbenium-Ions an C<sub>5</sub> interpretieren. Schließlich könnte eine schnell erfolgende Eliminierung des H-Atoms an C<sub>6</sub> in der Bildung eines Dibromcarotins münden, welches sich bei beidseitiger terminaler Addition als 2,2'-Dibrom-β,β-Caroten<sup>21</sup> bezeichnen ließe.

<sup>18</sup> Zur Nomenklatur von Carotinoiden vgl. Breitmaier und Jung 2012, S. 951–953; Meyer 2002, S. 183.

<sup>19</sup> Vgl. Bohrmann-Linde et al. 2014, S. 137; Gietz et al. 2015b, S. 292.

<sup>20</sup> Vgl. hierzu Clayden et al. 2013, 484f; Brückner 2004, 153f.; Vollhardt und Schore 2020, S. 612–614.

<sup>21</sup> Hierdurch würden an den Atomen C<sub>2</sub> und C<sub>2'</sub> Stereozentren entstehen.

Der hier von uns angenommene Eliminierungsschritt erscheint in energetischer Hinsicht vergleichbar mit der Rearomatisierung bei der elektrophilen aromatischen Substitution (vgl. Abb. 9<sup>22</sup>), wenn man annimmt, dass sich aromatische  $\pi$ -Elektronen-Systeme und Polyenketten hinsichtlich ihrer Stabilität ähneln. Durch die Rückbildung des zuvor elektrophil angegriffenen Polyen-Systems (vgl. Abb. 8, Reaktionsschritt 4), könnte ein relativ hoher Energiebetrag gewonnen werden, der in mechanistischer Hinsicht mit Blick auf die Produktsteuerung zu einem Dibromcarotin, eine wichtige Rolle spielen könnte. Zudem sollte man veranschlagen, dass die Reaktionskaskade von der Ringschlussreaktion über die Eliminierung zum Dibromcarotin dadurch sehr schnell verlaufen kann.

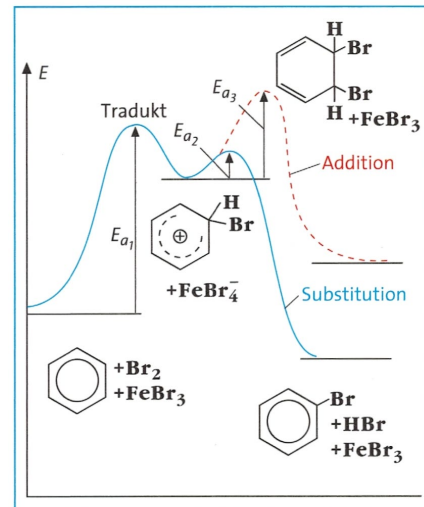


Abb. 9: Energiediagramm der Bromierung von Benzol

Wenn man für die Erstbromierung von Lycopin eine Addition an den terminalen Doppelbindungen für die plausibelste Option hält, wäre die naheliegendste Alternative zu dem hier vorgeschlagenen Mechanismus ein nucleophiler Rückseitenangriff eines Bromidions auf das terminale unsymmetrische Lycopin-Bromonium-Ion (vgl. Abb. 10, 4b).

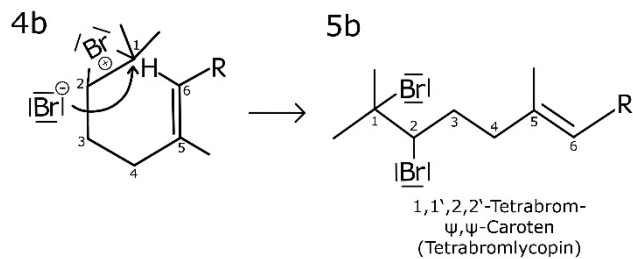


Abb. 10: Alternative Reaktion

Daraus würde als alternatives Reaktionsprodukt zu dem von uns angenommenen

Dibromcarotin ein Tetrabromlycopin (vgl. Abb. 10, 5b) resultieren, dessen Stabilität mit dem konkurrierenden Dibromcarotin genauer verglichen werden müsste. Angesichts der hohen  $S_N1$ -Anfälligkeit von tertiären Alkyl-Bromiden<sup>23</sup> und daraus möglicherweise resultierenden Folgereaktionen sollte aber ein Dibromcarotin als plausibles Reaktionsprodukt der Erstbromierung von Lycopin unseres Erachtens mindestens diskutabel sein.

<sup>22</sup> Abbildungsnachweis: Bohrmann-Linde et al. 2014, S. 181.

<sup>23</sup> Vgl. Brückner 2004, S. 55–62; Clayden et al. 2013, S. 368–386.

### 3. Experimentelle Plausibilisierung

Um die Reaktion möglichst standardisiert kontrollieren zu können und eventuelle Nebenschauplätzte<sup>24</sup> auszugrenzen, wollten wir das beobachtete chemische System so einfach wie möglich halten. Hierzu wurde im ersten Schritt der Lycopin-Farbstoff aus dem Tomatensaft mit Heptan als Standardsubstanz<sup>25</sup> extrahiert.

#### Die Extraktion von Lycopin aus Tomatensaft

Zuerst wird in einem geeigneten Reaktionsgefäß Heptan zum Tomatensaft gegeben und kräftig geschüttelt. Nach der ersten Phasentrennung wird dieser Vorgang mehrfach wiederholt. Die lycopinhaltige Heptan-Phase (vgl. Abb. 11) wird vorsichtig dekantiert, anschließend werden Verunreinigungen mittels Filtration aus der Lösung entfernt. Im nächsten Schritt (vgl. Abb. 12 und 13) wird die organische Phase in eine Destillationsapparatur gefüllt, um das Lycopin in der Heptan-Lösung aufzukonzentrieren. Damit der Destillationsprozess



Abb. 11: Lycopin haltige Heptan-Phase

kontinuierlich ablaufen kann, wird am Dreihalskolben ein Tropftrichter mit Druckausgleich montiert, der immer wieder nachgefüllt werden kann. Zum schnellen Wechsel der Vorlage wird mit einem Destillatverteiler gearbeitet.

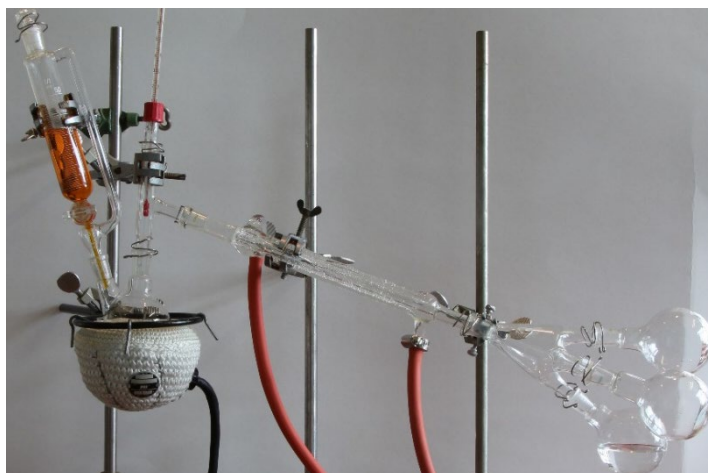


Abb. 12: Destillationsapparatur



Abb. 13: Lycopin-Lösung in der Destillationsapparatur

<sup>24</sup> In der Literatur findet sich bei MacBeath und Richardson ein Erklärungsansatz, der auf mögliche Wechselwirkung der Brommoleküle mit den Lipid-Strukturen der zerstörten Zellwände im Tomatensaft eingeht; vgl. MacBeath und Richardson 1987, 1093f. Auch von Brandl 2010, S. 160, wird diese Theorie rezipiert. Zur Erklärung der Regenbogenfarben führt sie unseres Erachtens in die falsche Richtung.

<sup>25</sup> Vgl. Meyer 2002, S. 184.

Mit dieser Methode lässt sich die Lycopin-Lösung so stark aufkonzentrieren, dass die Bildung von dunkelroten Lycopin-Kristallen deutlich zu erkennen ist (vgl. Abb. 14). Für den folgenden Hauptversuch kann die Lösung dann wieder mit Heptan verdünnt werden.

### Die Bromierung von Lycopin in Heptan

Weil Brom ebenfalls gut in Heptan gelöst werden kann, lässt sich eine gesättigte Lycopin-Heptan-Lösung tropfenweise mit einer Heptan-Brom-Lösung versetzen und als homogenes System untersuchen. Bei der hier verwendeten Lösung von Brom in Heptan handelt es sich um eine verdünnte Lösung mit nicht genau festgelegter Konzentration ( $w = \text{ca. } 1\%$ ). Die konzentrierte Lycopin-Lösung wurde für das Experiment wieder so verdünnt, dass wir eine annähernd gesättigte Lösung ohne den hohen Anteil an auskristallisiertem Lycopin erhielten.

Da Brom sehr reaktiv ist, haben wir uns darauf konzentriert, die für unseren Untersuchungszusammenhang störende Konkurrenzreaktion einer radikalischen Bromierung der Heptan- und der Lycopin-Moleküle zu unterbinden. Daher wurden das zur Herstellung der Brom-Lösung verwendete Heptan und die Lycopin-Lösungen vor dem Experiment über längere Zeit gekühlt. Bei der Zugabe der Heptan-Brom-Lösung zur Heptan-Lycopin-Lösung wurde der Arbeitsraum so gut wie möglich abgedunkelt und die Reaktion wurde unter Kühlung in einem Eisbad durchgeführt (vgl. Abb. 15).

Im Versuch wurde dann zu der eisgekühlten Lycopin-Lösung mithilfe einer Pipette unter Rühren tropfenweise

und langsam die Heptan-Brom-Lösung hinzugegeben (vgl. Abb. 16). Lediglich für die Videoaufnahmen und Fotos im Rahmen dieser Veröffentlichung sind wir zu Dokumentationszwecken



Abb. 14: Aufkonzentrierte Lycopin-Lösung



Abb. 15: Gekühlte Reaktion



Abb. 16: Heptan-Brom-Lösung wird tropfenweise zu Lycopin gegeben

von dieser Praxis abgewichen und haben das Eisbad weggelassen sowie die Verdunklung partiell zurückgenommen.

## Beobachtungen

Wie in Abb. 17 zu sehen, beobachtet man unmittelbar nach der Zugabe eines Tropfens der Brom-Lösung die Bildung eines tiefblauen Niederschlags, der sich aufgrund der Magnetrührung schnell im Gefäß verteilt. Bemerkenswert ist hierbei, dass sich diese Niederschläge nach den ersten Tropfen der Brom-Lösungszugabe stets wieder auflösen. Abb. 18 zeigt den Zustand eines permanent stabilen tiefblauen Niederschlags, der sich allerdings erst einstellt, wenn die Brom-Lösung im Überschuss vorliegt.

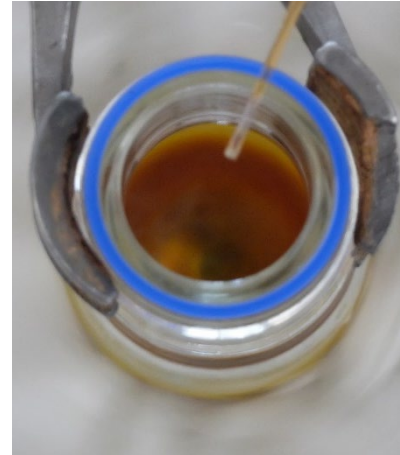


Abb. 17: Blauer Niederschlag

Die Vorgänge ähneln den Beobachtungen bei einer Säure-Base-Titration unter Verwendung von Bromthymolblau als Indikator: kurz vor dem Äquivalenzpunkt ist mit jedem Auftreffen eines Tropfens der Lauge auf der Oberfläche der Säurelösung eine Blaufärbung des Indikators zu beobachten, die unmittelbar wieder verschwindet und erst ab dem Äquivalenzpunkt stabil bleibt. In Analogie dazu werden wir bei der Diskussion unserer Versuchsergebnisse daher den Begriff „Äquivalenzpunkt“ verwenden.

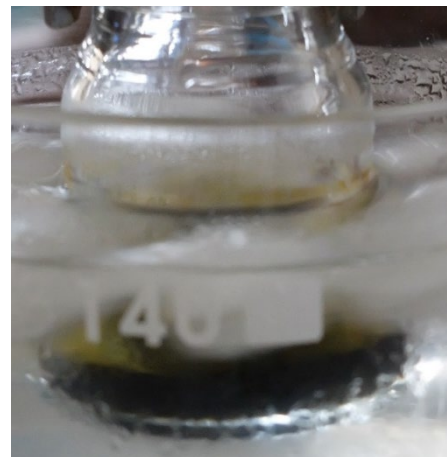


Abb. 18: Stabiler tiefblauer Niederschlag

Weil die beobachteten Vorgänge nicht nur besonders eindrucksvoll, sondern auch von zentraler Bedeutung für die Diskussion unserer Kernhypothese sind, haben wir von unserer „Lycopin-Titration“ zwei Experimentalvideos erstellt, die online zur Verfügung stehen<sup>26</sup>.

<sup>26</sup> Vgl. die Videos [V2a](#) und [V2b](#): [Bokelmann et al. 2021](#).

Die wichtigsten Beobachtungen daraus sind in der folgenden Schnappschuss-Sequenz dokumentiert:



Abb. 19: Tropfenweise Zugabe von Brom-Heptan



Abb. 20: Sedimentierung des Niederschlags

Im Video [V2a](#) kann man unmittelbar nach der Zugabe des ersten Tropfens der Brom-Heptan-Lösung gut die Bildung des tiefblauen Niederschlags erkennen, der sich durch Rühren im Gefäß verteilt und innerhalb von ca. 10 Sekunden wieder auflöst. Der in Abb. 19 dokumentierte Vorgang ließ sich in unserem Experiment, jeweils nach Zugabe von einem Tropfen Brom-Heptan-Lösung, insgesamt 12-mal beobachten. Erst nach der Zugabe des 13. Tropfens der Brom-Heptan-Lösung zur Lycopin-Heptan-Lösung, welche dann im Überschuss vorliegt, dominiert der tiefblaue Niederschlag des Lycopin-Brom-CT-Komplexes und bleibt dauerhaft bestehen (vgl. Abb. 20).

Festzuhalten bleibt weiterhin, dass es sich bei dem stabil bleibenden blauen Niederschlag nach dem Äquivalenzpunkt um einen Feststoff handelt, der nach dem Abschalten des Magnetrührers sedimentiert, wobei oberhalb des Bodensatzes eine hell-gelbliche Lösung sichtbar wird. Auch diese Beobachtung haben wir in weiteren Aufnahmen dokumentiert. Der in Video [V2b](#) festgehaltene Sedimentationsvorgang lässt sich durch erneutes Aufrühren wiederholen; der blaue Feststoff bleibt dabei für längere Zeit stabil. Abb. 20 zeigt das Reaktionsgefäß vor und nach der Sedimentation des blauen Niederschlags.

## Ergebnisdiskussion

Unseres Erachtens nach liegt es nahe, den im Experiment beobachteten tiefblauen Niederschlag mit dem CT-Komplex aus der Standard-Theorie zu identifizieren. Der Ausfall als Niederschlag lässt sich leicht erklären, wenn man annimmt, dass der CT-Komplex im Bereich um die Br-Br-Bindung polare Eigenschaften aufweist: In einer polaren wässrigen Tomatensaftphase wird der Komplex durch das Lösungsmittel stabilisiert, in der organischen Heptan-Phase kommt es hingegen zu der hier beobachteten Fällungsreaktion.

Sofern diese Annahme stimmt und es sich bei dem Niederschlag tatsächlich um den CT-Komplex aus der Standardliteratur handelt, lassen sich aus unseren Beobachtungen weitreichende Schlüsse mit Blick auf unsere Kernhypothese ziehen:

- a) Carotinoide bilden offenbar mit Brom über einen gewissen Zeitraum relativ stabile CT-Komplexe. Hierzu ist es offensichtlich nicht notwendig, dass diese in einem polaren Lösungsmittel oder durch Lipid-Strukturen von Tomaten-Zellwänden stabilisiert werden. Die CT-Komplexe bilden sich auch in unpolaren organischen Lösungsmitteln und fallen dann als unlöslicher Feststoff aus der Lösung aus.
- b) Unser Experiment zeigt, dass bei der Bromierung von Lycopin ein Zwischenprodukt entstehen muss, welches in der Fachliteratur noch keine Erwähnung gefunden hat. Diese Tatsache lässt sich durch folgende Schlussfolgerung aus unseren Beobachtungen belegen: Das vor dem Äquivalenzpunkt beobachtete Verschwinden der tiefblauen Farbe des CT-Komplexes kann deshalb nicht auf eine klassische elektrophile „1,2-Durchbruchs-Addition“ eines Brom-Moleküls an der konjugierten Polyenkette zurückgehen, weil diese gerade zu Beginn am stabilsten gegenüber elektrophilen Angriffen ist. Würde gleich zu Beginn eine Durchbruchs-Reaktion als elektrophile 1,2-Addition an der Polyenkette stattfinden, ließe sich die erst später beobachtete Stabilität des CT-Komplexes nicht sinnvoll begründen. Es stellt sich also die Frage, warum (gemäß Standard-Theorie) die zuerst zugegebenen Brom-Moleküle in der Lage sein sollten, das  $\pi$ -System der langen Polyenkette des Lycopins anzugreifen und zu durchbrechen, während nachfolgend zugegebene Brom-Moleküle bei bereits durchbrochenen, also instabileren, Polyenketten daran scheitern und stattdessen stabile CT-Komplexe bilden. Folglich ist zwingend anzunehmen, dass am Lycopin-Molekül noch ein anderes reaktives Zentrum für Bromierungen aktiv ist, welches vor der elektrophilen 1,2-Addition des Broms an die Polyenkette wirksam wird.

- c) Da sich ein solches Zentrum unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen (Unterbindung von  $S_R$ -Reaktionen) leicht an den beiden terminalen Doppelbindungen des Lycopin-Moleküls lokalisieren lässt, kann man unsere Beobachtungen am stichhaltigsten mithilfe einer Gleichgewichtstheoretischen Reflexion erklären: Aufgrund der hohen Anzahl konjugierter Doppelbindungen im  $\pi$ -System der Lycopin-Moleküle und aufgrund der angenommenen hohen Stabilität der Lycopin-Brom-CT-Komplexe ist es für die anfänglich zugetropften Brom-Moleküle rein statistisch nicht möglich, die energetisch instabileren aber statistisch seltener vorkommenden terminalen Doppelbindungen selektiv anzusteuern. Deshalb reagieren zuerst nur die Brom-Moleküle mit den terminalen Doppelbindungen, die gemäß statistischer Wahrscheinlichkeit zufällig auf solche stoßen. Alle Brom-Moleküle, die zuerst auf eine Doppelbindung im konjugierten  $\pi$ -System stoßen, könnten demgemäß zunächst einen CT-Komplex ausbilden, was die kurzzeitig beobachtete Blaufärbung unmittelbar nach dem Eintropfen der Bromlösung erklären würde.
- d) Da die Anlagerung eines Brom-Moleküls an eine C-C-Doppelbindung gemäß dem Reaktionsmechanismus der elektrophilen Addition ein reversibler Vorgang ist, lässt er sich als eine chemische Gleichgewichtsreaktion formulieren, bei der Brom und Lycopin auf der Seite der Edukte und der Lycopin-Brom-CT-Komplex auf der der Produkte stehen:



Wenn man davon ausgeht, dass die elektrophile Addition an der terminalen Doppelbindung des Lycopin-Moleküls vollständig abläuft, lässt sich für das Komplexgleichgewicht schlussfolgern, dass, weil beide Reaktionen im selben System ablaufen, sie über die Konzentration der  $\text{Br}_2$ -Moleküle aneinander gekoppelt sind. Wenn nun Brom-Moleküle mit den terminalen Doppelbindungen des Lycopins abreagieren, sinkt vermutlich die Konzentration der freien Brom-Moleküle in der Lösung so weit ab, dass sie unterhalb der Gleichgewichtskonzentration von  $\text{Br}_2$  für das Komplexgleichgewicht des Lycopin-Brom-CT-Komplexes liegt. Als Folge muss der Lycopin-Brom-CT-Komplex gemäß dem Prinzip von Le Chatelier in der Weise reagieren, dass freie Brom-Moleküle zurückgebildet werden, die dann wieder für die Reaktion mit noch vorhandenen terminalen Lycopin-Doppelbindungen zur Verfügung stehen. Dies würde die anfänglich



beobachtbare und dann wieder verschwindende Blaufärbung nach den ersten Tropfen der Brom-Lösung plausibel erklären.

- e) Auf Basis dieser Schlussfolgerungen ließe sich dann auch der im Experiment beobachtete Äquivalenzpunkt, ab dem der CT-Komplex stabil bleibt, erklären: Solange terminale Doppelbindungen an Lycopin-Molekülen vorhanden sind, werden sie bromiert und ziehen Brom-Moleküle aus dem Lycopin-Brom-CT-Komplex-Gleichgewicht. Sind schließlich alle terminalen Doppelbindungen bromiert, bleibt der CT-Komplex stabil und fällt aufgrund seiner polaren Eigenschaften als Feststoff aus der Heptan-Lösung aus.

### Dünnschichtchromatographische Analyse

**Vorbemerkung:** Eine große Schwierigkeit bestand für uns lange Zeit darin, eine geeignete (und bezahlbare) Referenzsubstanz für die chromatographische Analyse zu finden, da schon geringe Mengen von  $\beta$ -Carotin sehr teuer sind und wir den knapp bemessenen Chemie-Etat unserer Schule nicht zu sehr strapazieren wollten. Schließlich sind wir auf Carotin-Kapseln eines Drogeriemarktes gestoßen, die laut Packungsangabe 14 mg Carotin pro Kapsel enthalten, wovon 95 %  $\beta$ -Carotin sein sollen.



Abb. 21: Carotin-Kapseln

**Versuchsdurchführung:** Da Carotinoid-Gemische eine komplexe Zusammensetzung aufweisen<sup>27</sup>, ist eine differenzierte Analytik mit schulischen Mitteln schwer realisierbar. Nachdem wir in den o.g. Carotin-Kapseln eine brauchbare Vergleichssubstanz gefunden hatten, haben wir mit unseren Reaktionsprodukten eine dünnschichtchromatographische Analyse durchgeführt. Hierzu wurde auf der Basis der Versuchsanleitung aus einem Schulbuch<sup>28</sup> ein Gemisch aus Petrolether/Benzin (Siedebereich: 40°C bis 70°C), Petroleumbenzin (Siedebereich: 100°C bis 140°C) und Propan-2-ol im Volumenverhältnis 5:5:1 als Laufmittel hergestellt. Folgende Proben wurden untersucht:

- Die reine, nicht bromierte Lycopin-Heptan-Lösung
- Eine in Heptan gelöste, ausgequetschte Carotin-Kapsel aus dem Drogeriemarkt

<sup>27</sup> Vgl. Schweiggert u.a. Römpf – Carotinoide.

<sup>28</sup> Vgl. Bohrmann-Linde et al. (2014), 262.

- c) Eine kurz vor dem Äquivalenzpunkt entnommene<sup>29</sup> Probe der bromierten Lycopin-Lösung.
- d) Eine nach dem Äquivalenzpunkt und nach der Sedimentation des blauen Niederschlags entnommene Probe der im Überschuss bromierten Lycopin-Lösung.

**Beobachtungen:** Auf den hier dokumentieren Chromatogrammen (vgl. Abb. 22 und 23) befinden sich die oben genannten Proben a – d der Reihenfolge nach von links nach rechts auf die DC-Folie<sup>30</sup> aufgetragen. Zur Absicherung der Ergebnisse wurde die Untersuchung einmal (vgl. Abb. 22) mit einem vorschriftsmäßig geringen Probenauftrag auf der Startlinie durchgeführt. Im zweiten Durchlauf (vgl. Abb. 23) haben wir dagegen eine größere Menge Probensubstanz auf die Startlinie gegeben. In Abb. 23 ist zu sehen, dass die Proben auf der rechten DC-Folie relativ zur Startlinie etwas zu hoch aufgetragen wurden, was unseres Erachtens aber keinen maßgeblichen Einfluss auf die Analyse der Ergebnisse hat.

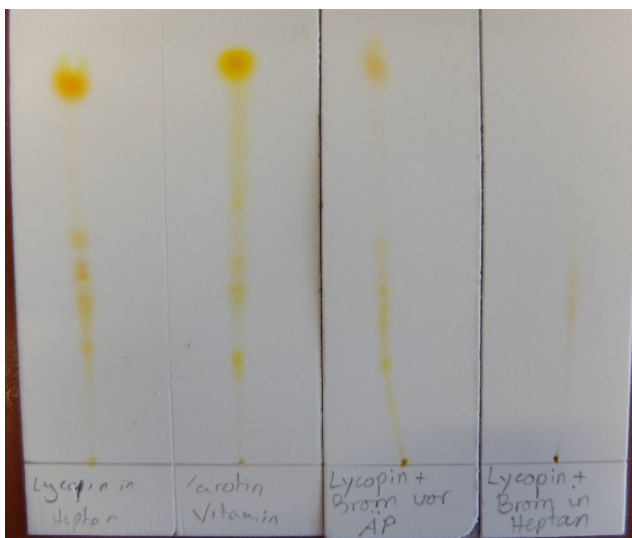


Abb. 22: DC mit geringer Probenmenge

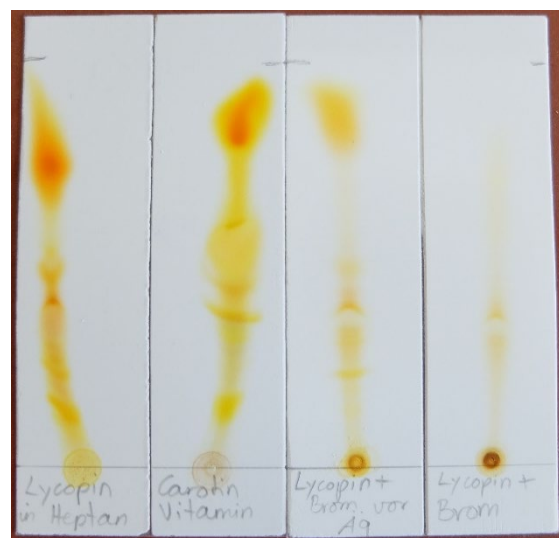


Abb. 23: DC mit höherer Probenmenge

**Ergebnisdiskussion:** Carotinoide kommen in der Natur meist als Stoffgemische strukturell sehr ähnlicher Substanzen vor und sind aufgrund ihrer chemischen Reaktionsfähigkeit nur unter hohem Aufwand in reiner Form zu isolieren. Bei einer dünnschichtchromatographischen Analyse lässt sich daher immer eine Vielzahl von Farbstoffbanden auffinden, denen unterschiedliche carotinoide Substanzen zuzuordnen sind. Bei unserer Analyse haben wir deshalb zur Vereinfachung mit der Annahme gearbeitet, dass es sich bei der intensivsten Bande im Chromatogramm um die Hauptsubstanz handelt. Die anderen im Chromatogramm auffindbaren Banden bleiben im Rahmen unserer Analyse unberücksichtigt.

<sup>29</sup> Die Probenentnahme ist im Video [V2a](#) bei Minute 3:40 zu sehen.

<sup>30</sup> Verwendet wurde Polygram SIL G von Macherey-Nagel.

Analysiert man vor diesem Hintergrund in Abb. 22 und Abb. 23 die jeweils linke DC-Folie, so lässt sich die von uns gesuchte Hauptbande in beiden Chromatogrammen jeweils als die am weitesten bis zur Laufmittelfront vorgedrungene Bande identifizieren. Auf beiden Folien ist zu sehen, dass die linke Lycopin-Bande im Vergleich zur rechten  $\beta$ -Carotin-Bande nicht ganz so weit in Richtung Laufmittelfront vorgedrungen ist. Vermutlich sind beim Lycopin die Adhäsionskräfte zur stationären Phase aufgrund der lang gezogenen Molekülkette ohne die terminalen Ringe (die beim  $\beta$ -Carotin zusätzlich zu einer leichten Verdrehung der Molekülebene führen<sup>31</sup>) etwas stärker ausgeprägt.

Auf der jeweils rechten DC-Folie mit den Chromatogrammen unserer Versuchsprodukte befindet sich bei der linken Probe die Hauptbande auf beiden Fotos jeweils ungefähr auf der gleichen Höhe mit der Bande der  $\beta$ -Carotin-Vergleichssubstanz aus dem Drogeriemarkt. Im rechten Chromatogramm ist keine Hauptbande zu erkennen.

Als Schlussfolgerungen unserer dünnschichtchromatographischen Analyse halten wir demgemäß fest:

- a) Das Hauptprodukt der Erstbromierung, das sich vor dem Äquivalenzpunkt unserer „Lycopin-Titration“ nachweisen lässt, dürfte strukturell größere Ähnlichkeit mit dem  $\beta$ -Carotin aus der Drogeriemarkt-Kapsel als mit dem Lycopin aus dem Tomatensaft aufweisen. Dieses Ergebnis spricht für die Plausibilität unserer oben dargelegten Kernhypothese und den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus.
- b) In der nach dem Äquivalenzpunkt entnommenen Probe ist kein Stoff mehr enthalten, der große strukturelle Ähnlichkeiten mit Lycopin oder  $\beta$ -Carotin aufweist. Auch dieses Ergebnis lässt sich im Rahmen unserer bisherigen Überlegungen erklären: Da alle Carotinoid-Moleküle mit intakten konjugierten  $\pi$ -Elektronensystemen stabile, polare, in Heptan schwerlösliche CT-Komplexe bilden, werden diese in einer Fällungsreaktion aus dem System genommen und können anschließend dünnschichtchromatographisch nicht mehr nachgewiesen werden.

---

<sup>31</sup> Vgl. o. Anmerkung 17.

#### **4. Fazit und Ausblick**

Unter der Voraussetzung, dass es sich bei dem tiefblauen Niederschlag um einen Polyen-CT-Komplex handelt, zeigt unser experimentelles Vorgehen, dass die Standard-Theorie zum „chemischen Regenbogen im Tomatensaft“ unvollständig ist. Bei der primären Bromierung von Lycopin, die mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit an den terminalen C-C-Doppelbindungen des Farbstoff-Moleküls zu lokalisieren ist, muss ein Zwischenprodukt entstehen, das in der bisherigen Fachliteratur noch keine Berücksichtigung gefunden hat. Ob es sich dabei um das von uns vorgeschlagene Dibromcarotin oder einen anderen Stoff handelt, wird hoffentlich eine sich an unseren Diskussionsvorschlag anschließende Fachdiskussion zeigen.

## 5. Literaturverzeichnis

- Belitz, Hans-Dieter; Grosch, Werner; Schieberle, Peter (2008): Lehrbuch der Lebensmittelchemie. 6. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Bohrmann-Linde, Claudia; Krees, Simone; Tausch, Michael; Wachtendonk, Magdalene von (Hg.) (2014): Chemie 2000+. Qualifikationsphase. NRW. Bamberg: C. C. Buchner.
- Bokelmann, Andreas; Brüggemann, Vera; Dieckmann, Justus; Olschimke, Manon (2021): Vom Lycopin zum Dibromcarotin? – Projektseite. Online verfügbar unter <https://www.gymnasium-borghorst.de/vom-lycopin-zum-dibromcarotin-projektseite>, zuletzt aktualisiert am 01.08.2021.
- Brandl, Herbert (2010): Trickkiste Chemie. 3. Aufl. Freising: Aulis.
- Breitmaier, Eberhard; Jung, Günther (2012): Organische Chemie. Grundlagen, Verbindungsklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur, Naturstoffe, Synthesepaltung, Nachhaltigkeit. 7. Aufl. Stuttgart: Thieme.
- Brückner, Reinhard (2004): Reaktionsmechanismen. Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden. 3. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Brüggemann, Vera; Dieckmann, Justus; Olschimke, Manon (2018): Synthese von Carotin durch die Bromierung von Lycopin aus Tomatensaft. Jugend-forscht-Wettbewerbsbeitrag 2018. NRW. Regionalwettbewerb Münsterland (unveröffentlicht). Steinfurt.
- Chemikus (2014): Chemischer Versuch: Reaktion von Tomatensaft mit Bromwasser. Online verfügbar unter <https://www.youtube.com/watch?v=8RhGLg9fJjo>, zuletzt aktualisiert am 03.04.2014, zuletzt geprüft am 15.05.2021.
- Clayden, Jonathan; Greeves, Nick; Warren, Stuart G. (2013): Organische Chemie. 2. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Gietz, Paul; Nelle, Peter; Penz, Carsten; Schierle, Werner; Sternberg, Michael (2015a): Elemente Chemie. Oberstufe. Gesamtband NRW. Lehrerband. Stuttgart: Klett.
- Gietz, Paul; Nelle, Peter; Penz, Carsten; Schierle, Werner; Sternberg, Michael (2015b): Elemente Chemie. Oberstufe. Gesamtband NRW. Schülerband. Stuttgart, Leipzig: Klett.
- Hartmann-Schreier, Jenny; Schweiggert, Ralf (2018): Art. Lycopin. RÖMPP online. Online verfügbar unter <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-12-01852>, zuletzt geprüft am 27.01.2019.
- Karus, Christian (2020): Bromwasser und Tomatensaft. Online verfügbar unter <https://www.youtube.com/watch?v=cnd-Yd3SG7A>, zuletzt aktualisiert am 31.12.2020, zuletzt geprüft am 15.05.2021.
- Kreher, Richard P.; Schmidkunz, Heinz (2010): Bromwasser. Ein anorganisches Reagenz für Reaktionen mit organischen Verbindungen für einfallsreiche Unterrichtskonzeptionen. In: *CHEMKON* 17 (4), S. 169–174. DOI: 10.1002/ckon.201010131.

MacBeath, Marie E.; Richardson, Andrew L. (1987): Tomato Juice Rainbow. A Colorful and Instructive Demonstration. In: *Journal of Chemical Education* 63 (12), S. 1092–1094, zuletzt geprüft am 04.10.2019.

Meyer, Karl (2002): Carotinoide - Bedeutung und technische Synthesen. Farbenfrohe Antioxidantien. In: *Chemie in unserer Zeit* 36 (3), S. 178–192, zuletzt geprüft am 02.05.2018.

Olschimke, Manon (2017): Von Lycopin zu Carotin. Vorschlag für einen Reaktionsmechanismus zum vertieften Verständnis der Reaktion bei der Bromierung von Tomatensaft (Facharbeit im Chemie-LK, Gymnasium Borghorst, unveröffentlicht). Steinfurt.

Schweiggert, Ralf (2018): Art.  $\beta$ -Carotin. RÖMPP online. Online verfügbar unter <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-03-00579>, zuletzt geprüft am 05.10.2019.

Vollhardt, K. Peter. C.; Schore, Neil E. (2020): Organische Chemie. Übersetzung hrsg. von Holger Büntschön. 6. Aufl.: Wiley-VCH.