

Kurkuma als Thema im Chemieunterricht

Rosina Steininger

Das Thema „Kurkuma“ lässt sich im Chemieunterricht auf unterschiedliche Weise aufgreifen. Kurkuma zählt zu den natürlichen Färbepflanzen, die seit Jahrhunderten zum Färben von Textilien eingesetzt werden. Am Beispiel des Farbstoffs Curcumin, der im Rhizom (unterirdisch wachsender Spross) enthaltenen ist, können sowohl das Struktur-Eigenschafts-Konzept als auch das Donator-Akzeptor-Konzept wiederholt werden.

Auch eignet sich die Verbindung als Einstieg in das Thema Farbstoffe (Fachwissen). Darüber hinaus können die Ergebnisse, die es aktuell zur medizinischen Wirkung von Kurkuma bzw. Curcumin gibt, herangezogen werden, um den Prozess und die Herausforderungen naturwissenschaftlicher Erkenntnisgewinnung zu thematisieren (Wissen über die Naturwissenschaften).

1. Fachwissen rund um Kurkuma

Kurkuma und Curcumin

Kurkuma (*Curcuma longa*), auch Gelbwurz genannt, besteht zum überwiegenden Teil aus Kohlenhydraten (60-70%), allen voran Stärke. Der gelbe Farbstoff, dem auch die heilende Wirkung zugeschrieben wird, macht nur ein bis sechs Gewichtsprozent des Rhizoms aus. Er ist ein Gemisch aus Curcumoiden, deren wichtigster Vertreter das Curcumin ist.



Abbildung 1. Blühende Kurkumapflanze [1]



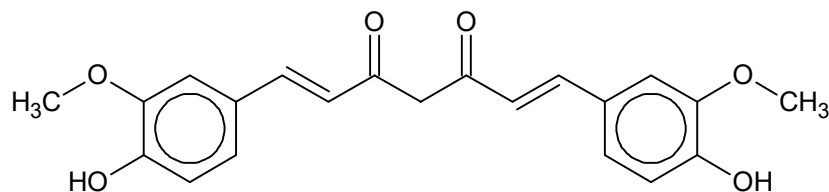
Abbildung 2. Kurkumarhizom und –pulver [2]

Die Gewinnung von Curcumin aus dem Kurkumarhizom erfolgt mittels Extraktion. Dabei werden organische Lösungsmittel wie beispielsweise Hexan, Aceton und verschiedenen Arten von Alkoholen, allen voran Ethanol, verwendet. Curcumin wird überdies auch synthetisch hergestellt [3][4].

Curcumin – Wie die Struktur die Eigenschaften bestimmt

Die Strukturformel von Curcumin

Curcumin ist eine symmetrisch aufgebaute organische Verbindung mit zwei aromatischen Ringen und zwei Doppelbindungen im Kohlenstoffgrundgerüst sowie mehreren unterschiedlichen funktionellen Gruppen ((phenolische) Hydroxy-, Methoxy- und Oxo-Gruppen). Der systematische Name nach IUPAC ist dementsprechend kompliziert, doch könnten SchülerInnen die funktionellen Gruppen bestimmen und bei gegebenem Namen versuchen, die Silben den jeweiligen Bereichen in der Strukturformel zuzuordnen.



(1*E*,6*E*)-1,7-Bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)hepta-1,6-dien-3,5-dion

Abbildung 3. Strukturformel und Bezeichnung von Curcumin nach IUPAC (eigene Abbildung)

Zu den Curcumoiden zählen neben Curcumin auch noch Demethoxy- und Bisdemethoxycurcumin. Ihnen fehlen – verglichen mit Curcumin – eine bzw. beide Methoxy-Gruppen.

Curcumin ist ein gutes Beispiel für das Phänomen der Tautomerie, der Wanderung eines Wasserstoffatoms innerhalb eines Moleküls, und damit ein Spezialfall des organischen Reaktionstyps der Umlagerung. Genauer gesagt handelt es sich um die sogenannte Keto-Enol-Tautomerie, bei der ein Wasserstoff-Atom von einem Kohlenstoff-Atom in unmittelbarer Nachbarschaft zur Ketogruppe zum Sauerstoffatom der Ketogruppe wandert. Auf diese Weise entsteht ein ungesättigter Alkohol (Enol).

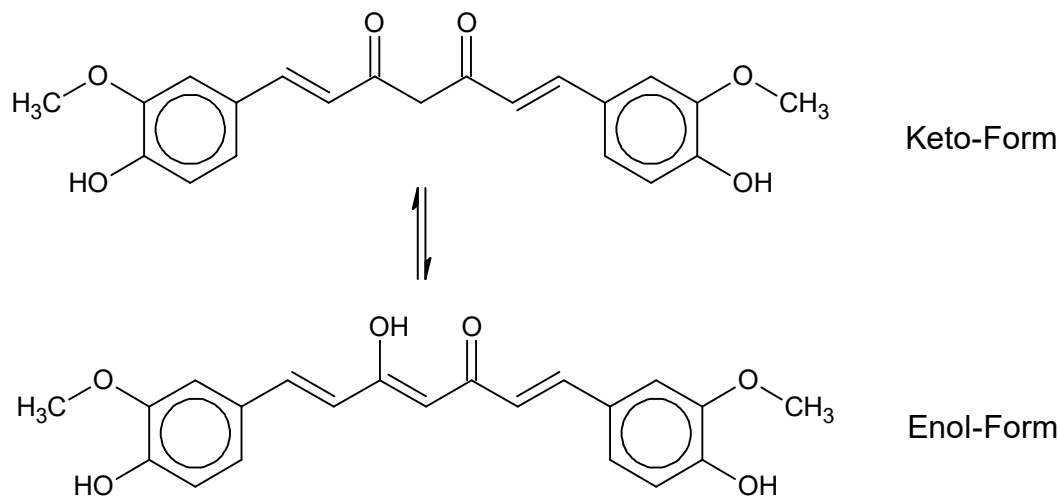


Abbildung 4. Keto-Enol-Tautomerie bei Curcumin (eigene Abbildung)

Löslichkeit von Curcumin

Kurkuma (und damit auch Curry) zählt wie Paprika zu jenen Gewürzen, die man zunächst in Fett aufschäumen sollte, bevor man das Gericht mit Wasser oder Suppe aufgießt. Denn nur so entfalten diese Gewürze ihr volles Aroma. Grund dafür ist die unterschiedliche Löslichkeit der Substanzen im jeweiligen Medium. Sie lässt sich mit Blick auf die Strukturformel auf die zwischenmolekularen Wechselwirkungen zurückführen. Die zwei phenolischen OH-Gruppen machen Curcumin auf Grund der dadurch möglichen Wasserstoffbrückenbindungen zwar tendenziell wasserlöslich, doch ist ihr Einfluss sehr gering. Das große apolare Kohlenstoffgrundgerüst (insgesamt 19 Kohlenstoff-Atome) bewirkt, dass die van der Waals'schen Wechselwirkungen dominieren und das Molekül sich nur in apolaren Lösungsmitteln löst. Daran ändern auch die beiden Ketogruppen, die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ermöglichen, nichts.

Curcumin als Farbstoff

Kurkuma wird seit Jahrhunderten zum Färben von Textilien verwendet. Dabei nimmt man die Tatsache in Kauf, dass der Farbstoff nicht lichtecht ist und daher im Lauf der Zeit verblasst. Auch zum Färben von Lebensmitteln kommt Curcumin zum Einsatz, wo es durch die Nummer E 100 gekennzeichnet wird. (Häufiger als der isolierte Farbstoff kommt Kurkuma-Pulver zum Einsatz. Es gilt als färbendes Gewürz und trägt daher keine E-Nummer.)

Ein Stoff erscheint farbig, wenn er einen Teil des sichtbaren Lichts (400 - 700 nm) absorbiert. Die Energie des absorbierten Lichts wird dazu verwendet, Elektronen anzuregen. Jene Wellenlängenbereiche, die nicht absorbiert werden, ergeben zusammen die Komplementärfarbe des absorbierten Lichts. So erscheint beispielsweise ein Stoff der kurzwelliges und damit energiereiches „blaues“ Licht absorbiert, gelb. Absorbiert er hingegen längerwelliges, energieärmeres „grünes“ Licht, so erscheint er rot.

Organische Farbstoffe weisen charakteristische Strukturelemente auf, die das Anregen von Elektronen ermöglichen: sogenannte konjugierte Doppelbindungen, bei denen sich formal Einfach-

und Doppelbindungen abwechseln sowie aromatische Ringsysteme. In diesen Bereichen des Moleküls, kommt es durch Überlagerung der Atomorbitale zur Mesomerie: Die Elektronen der bindenden Elektronenpaare sind nicht fix zwischen zwei Atomen lokalisiert, sondern über diesen Bereich hinweg frei beweglich. Je größer dieser Bereich, umso weniger Energie ist notwendig, um Elektronen anzuregen.

Curcumin weist sowohl aromatische Ringe als auch konjugierte Doppelbindungen auf. Es enthält zwei mesomere Bereiche, denn zwischen den beiden Keto-Gruppen gibt es zwei Einfachbindungen. Die Elektronen sind deshalb nicht über das gesamte Molekül hinweg frei beweglich. Um Elektronen anzuregen, reicht dennoch kurzwelliges, energiereiches Licht aus dem sichtbaren Spektrum aus. Curcuma erscheint in der Folge gelb.

Curcumin, ein besonderer Farbstoff

Der Farbstoff Curcumin zeigt zwei besondere Eigenschaften: Er fluoresziert und er verändert im basischen Milieu seine Farbe.

Ein fluoreszierender Farbstoff emittiert unter UV-Strahlung sichtbares Licht. Die energiereiche UV-Strahlung bewirkt, dass Elektronen des Farbstoffmoleküls vorübergehend in einen angeregten Zustand angehoben werden. Die Elektronen verlieren Teile der dadurch aufgenommenen Energie als Schwingungsenergie und fallen schließlich in den Grundzustand zurück. Dabei emittieren sie Licht aus dem sichtbaren Bereich. Im Falle des Curcumins ist ein grüngelbes Leuchten zu sehen.

Die Tatsache, dass eine curcuminhaltige Lösung ihre Farbe im basischen Milieu von gelb auf rotbraun ändert, macht Curcumin zu einem Säure-Base-Indikator. Das bedeutet, dass die Indikatorsäure Curcumin (gelb) ein Proton abgeben kann und dabei zur Indikatorbase (braun) wird. Dieser Umschlagbereich liegt bei pH 7,5 - 8,5.

Zunächst stellt sich die Frage, welches Wasserstoff-Atom als Proton abgegeben wird. Die Wasserstoff-Atome der phenolischen Hydroxy-Gruppen werden tendenziell leichter abgespalten als das Wasserstoff-Atom der Hydroxy-Gruppe des Enols. Wird ein phenolisches Wasserstoff-Atom als Proton abgegeben, kommt es zu einer Strukturänderung im Molekül: Doppelbindungen verschieben sich und die beiden zuvor isolierten mesomeren Bereiche vereinigen sich zu einem einzigen größeren Bereich. In der Folge ist weniger Energie notwendig, um Elektronen anzuregen, die Indikatorbase absorbiert langwelligeres Licht (490 nm) als die Indikatorsäure (425 nm) und erscheint deshalb rotbraun und nicht gelb.

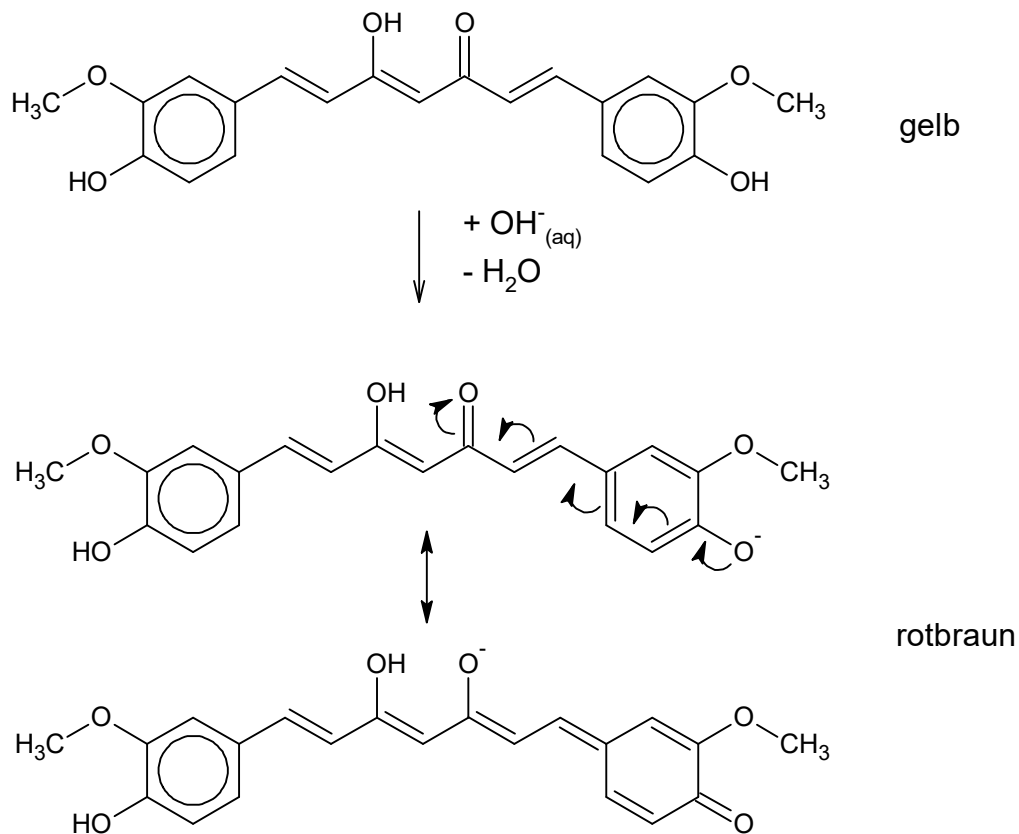


Abbildung 5. Die Veränderung des Mesomeriebereichs bei Curcumin durch Protonenabgabe in basischer Lösung (eigene Abbildung)

In stark basischer Lösung bei pH-Werten über pH 10, werden auch das Wasserstoff-Atom der zweite phenolischen Hydroxy-Gruppen sowie das der Hydroxy-Gruppe des Enols abgespalten. Das mesomere System wird dadurch wieder kleiner, die Farbe wechselt von rotbraun auf orange.

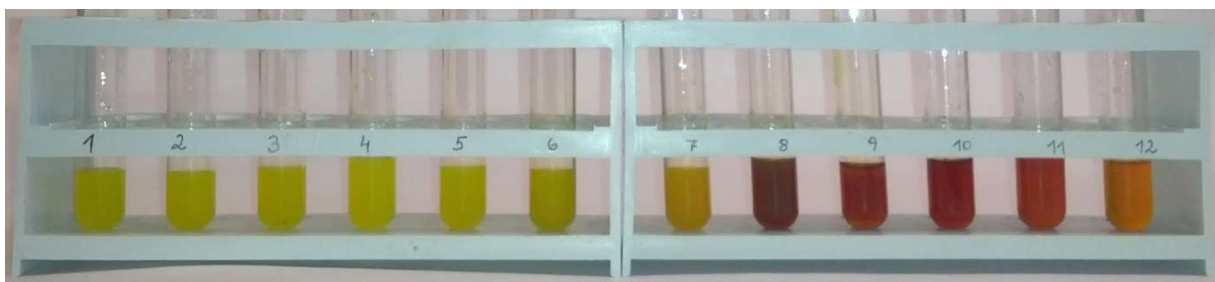


Abbildung 6. Farbskala von ethanolischem Kurkumaextrakt, versetzt mit Pufferlösungen verschiedener pH-Werter im Verhältnis 1:3 (eigene Abbildung)

Die Indikatoreigenschaften von Curcumin lassen sich dazu heranziehen, Safran auf seine Echt- bzw. Reinheit zu untersuchen. Ist der wesentlich teurere Safran mit Curcumin versetzt, so ändert sich die Farbe der Lösung im basischen Milieu.

2. Konsumententscheidungen und naturwissenschaftliche Erkenntnisgewinnung am Beispiel von Kurkuma

Noch vor wenigen Jahren war Kurkuma ein Gewürz, das in unseren Breiten in der Regel nur Menschen kannten, die gerne indisch kochen. Auch heute wissen nur wenige, dass Curry eine

Gewürzmischung ist, deren intensiv gelbfärbende Wirkung auf den Inhaltsstoff Kurkuma zurückzuführen ist. In den letzten Jahren sind allerdings einige kurkumahaltige Produkte auf den Markt gekommen. So gibt es heute beispielsweise verschiedenen Sorten von Kurkumatee und Kurkumakapseln, aber auch ganze frische Kurkumarhizome zu kaufen.



Abbildung 7. Kurkumarhizom, Curcumin-Kapseln und Kurkumatee (eigene Abbildung)

Während beim Konsum von Tee und der Verwendung des Rhizoms in der Küche die geschmackliche Komponente im Vordergrund steht, preisen die Hersteller der Kapseln Kurkuma als wahres Wundermittel an und verkaufen es als Nahrungsergänzungsmittel. Kurkuma wirke gleichzeitig gegen Krebs, Alzheimer, Multiple Sklerose, Bluthochdruck und einiges andere mehr.

Zu den Zielen naturwissenschaftlicher Grundbildung zählt es, SchülerInnen dabei zu unterstützen, mündige KonsumentInnen zu werden. Das Thema Kurkuma bietet zum einen die Gelegenheit, allgemein Vor- und/oder Nachteile bzw. Unterschiede zwischen Naturprodukten und synthetisch erzeugten Substanzen und ebenso Unterschiede von Schul- und sogenannter Komplementärmedizin zu diskutieren. Exemplarisch können aber auch Werbetexte für kurkumahaltige Präparate einem wissenschaftlich fundierten Text vergleichend gegenübergestellt werden, der 2017 im NATURE, einer der namhaftesten naturwissenschaftlichen Zeitschrift, veröffentlichten wurde [5].

Dieser Text fasst auf weniger als einer Seite die Ergebnisse eines ebenfalls 2017 im Journal of Medical Chemistry erschienenen Reviews über Studien zur Wirksamkeit von Curcumin als Arzneimittel zusammen [6]. Die AutorInnen kommen zu dem Schluss, dass es bislang keine Belege dafür gibt, dass Curcumin bei Menschen von therapeutischem Nutzen ist. Das gilt für sämtliche Anwendungsgebiete bzw. Krankheiten. So fehlen z.B. randomisierte Doppelblindstudien, mit denen reine Placebo-Effekte ausgeschlossen werden könnten. Das ist umso erstaunlicher, als bereits über 120 klinischen Studien durchgeführt wurden und die Zahl der Veröffentlichungen insgesamt mit über 15.000 angegeben wird. Wie stark das wissenschaftliche Interesse an Curcumin als natürlichem Arzneimittel ist, zeigt die rasant ansteigende Zahl an Publikationen pro Jahr: Waren es im Jahr 2000 noch rund 150, so zählte man 2015 bereits über 1500. Gleichzeitig wurden seit 2009 mindestens 15 Artikel zurückgezogen und dutzende korrigiert. Im Review heißt es: „Curcumin is best typified, therefore, as a missile that continually blows up on the launch pad, never reaching the atmosphere or its intended target(s).“ [6]

Als Gründe dafür, warum Curcumin als medikamentöser Wirkstoff denkbar schlechte Voraussetzungen mit sich bringt, nennen die AutorInnen, seine geringe Wasserlöslichkeit und Bioverfügbarkeit. Das heißt, es wird im Magen-Darm-Trakt nur in einem sehr geringen Maß

absorbiert. Darüber hinaus ist es chemisch instabil und wirkt nicht selektiv. Die WissenschaftlerInnen zählen Curcumin zu den sogenannten PAINS, den Pan-Assay-Interferenzverbindungen. PAINS sind chemische Verbindungen, die oft falsch positive Ergebnisse liefern. Sie neigen dazu, unspezifisch mit zahlreichen biologischen Zielen zu reagieren, anstatt ein gewünschtes Ziel spezifisch zu beeinflussen.

Das letzte Wort hinsichtlich des therapeutischen Nutzens von Kurkuma ist noch nicht gesprochen. Im Chemieunterricht darüber urteilen zu wollen, wäre vermessen. Was im Zuge des Chemieunterrichts jedoch möglich ist, ist bei Schülerinnen und Schülern ein Bewusstsein dafür zu wecken, wie komplex naturwissenschaftliche Forschung und Erkenntnisgewinnung sind. Die Lernenden sollen begreifen, dass dazu der oft schwierige Weg von der Fragestellung zum experimentellen Design, von der Durchführung zur Datenerhebung und von der Analyse der Daten zu deren Interpretation und schließlich zur Schlussfolgerung beschritten werden muss. Dieser Weg ist alles andere als geradlinig. Ihn zu gehen, erfordert eine Vielzahl an Entscheidungen und neben fundiertem Fachwissen auch Offenheit, Hingabe, Kreativität und Kooperation der ForscherInnen.

Und nicht zuletzt braucht Wissenschaft ausreichende finanzielle Mittel. Diese wiederum sind dann leichter zu lukrieren, wenn die Hoffnung besteht, die Ergebnisse zum Wohl der Menschheit und/oder zum kommerziellen Nutzen eines Auftraggebers verwerten zu können.

Quellen

[1] <https://pixabay.com/de/pflanze-blume-kurkuma-rosa-2706713/> (Freie kommerzielle Nutzung, kein Bildnachweis nötig)

[2] <https://pixabay.com/de/kurkuma-gew%C3%BCrz-curry-w%C3%BCrzel-zutat-3251560/> (Freie kommerzielle Nutzung, kein Bildnachweis nötig)

[3] Rao, E. V., & Sudheer, P. (2011). Revisiting curcumin chemistry part I: a new strategy for the synthesis of curcuminoids. *Indian journal of pharmaceutical sciences*, 73(3), 262-70.
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3309644/> [07.01.2019]

[4] Zetterström, S. (2012). Isolation and synthesis of curcumin. <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2%3A559873/FULLTEXT01.pdf>

[5] Baker, M. (2017). Deceptive curcumin offers cautionary tale for chemists. *Nature News*, 541(7636), 144.
https://www.nature.com/polopoly_fs/1.21269!/menu/main/topColumns/topLeftColumn/pdf/541144a.pdf [07.01.2019]

[6] Nelson K. M. et al. (2017). The Essential Medicinal Chemistry of Curcumin. *Journal of Medicinal Chemistry*, 60 (5), 1620-1637. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.6b00975