

36010 Purpur – die Farbe der Kaiser

(Auszug aus: Pharm. Ztg. Nr. 16 - 145. Jahrgang - 20. April 2000)
Matthias Zentgraf, Peter Imming und Ingo Imhof, Marburg

Der echte Purpur, auch tyrischer Purpur genannt, war in der Antike ein wichtiger und wertvoller Farbstoff. Er wurde immer dann eingesetzt, wenn es galt, ein Stück Stoff zu etwas Besonderem zu machen. In der Stadt Tyrus im heutigen Libanon waren die ältesten und berühmtesten Produktionsstätten für Purpur angesiedelt. Erst im 20. Jahrhundert wurde die farbgebende Komponente als 6,6'-Dibromindigo identifiziert. Purpur, einst kostbarster Textilfarbstoff, kann heute im Labor synthetisiert werden, wenn auch recht mühsam.

Das Wort "Purpur" leitet sich vermutlich von einem griechischen Wort für "mischen, anrühren" ab. Eine Sage berichtet, dass der Hund des phönizischen Gottes Melkarth, den die Römer "tyrischen Herakles" nannten, einst am Strand eine Schnecke frass und davon eine purpurfarbene Schnauze bekam. Die geheimnisvolle Farbe liess sich nicht wieder abwaschen. Daraufhin soll Melkarth seiner Geliebten, der Nymphe Tyros, ein Kleid geschenkt haben, das mit dieser Farbe gefärbt worden war.

Sicher ist, dass die Kunst des Purpurfärbens von den Phöniziern entdeckt wurde. Von dort aus verbreitete sie sich nach Ägypten, Griechenland und Rom. Praktisch jede Hochkultur der damaligen Zeit kannte diesen besonderen Farbstoff. Die Einsatzgebiete waren entsprechend zahlreich. Wenn die griechischen Elite-Infanteristen, die so genannten Hopliten, in die Schlacht zogen, trugen sie ein Gewand, das mit reinem Purpur gefärbt war. Die Farbe sollte zu einen den Gegner durch ihre Pracht beeindrucken und verunsichern, zum anderen war sie durch ihren dunklen Farbton gut geeignet, die Wunden der Soldaten zu verbergen. Bei Seeschlachten der griechischen Flotte war das Schiff des Admirals oft an einem purpurnen Segel zu erkennen. In der Sagenwelt der alten Griechen hat der Purpur ebenfalls seinen Platz gefunden. So hüllte der Trojanerkönig Priamos den Leichnam seines Sohnes Hektor in ein Purpurtuch und liess ihn darin bestatten.

Auch die Römer waren sich der Besonderheit des Farbstoffs bewusst. So trugen die angesehenen Equites (Ritter) eine schmale Purpurborte an ihren Togen. Die Senatoren, angesehener und ranghöher, schmückten sich mit einem breiteren Streifen, und der Imperator selbst trug in der Schlacht gar einen Purpurmantel, der weithin über das Schlachtfeld zu sehen war. Die edle Farbe war in der römischen High Society so beliebt, dass sich die römischen Kaiser veranlasst sahen, den Gebrauch von Purpur einzuschränken. Nur den höchsten Beamten und natürlich sich selbst und ihren Familien gestatteten sie es, ihn zu tragen.

Eine besondere Stellung nahm der Purpur auf religiösem Gebiet ein. Die Bibel erwähnt ihn an einigen Stellen, so waren beispielsweise die Vorhänge der Stiftshütte während der Wüstenwanderung der Israeliten aus blauem und rotem Purpur gewirkt (2. Mose 26). Um Jesus als "König der Juden" zu verspotten, legten ihm die römischen Soldaten vor seiner Kreuzigung zur Dornenkrone einen purpurfarbenen Mantel um (Markus 15).

Von der Kaiser- zur Kardinalsfarbe

Mit der Zerschlagung des Römischen Reiches und der Aufteilung in ost- und weströmisches Reich ging auch die grosse Zeit des Purpurs zu Ende. Lediglich im oströmischen Reich überlebte die alte Färbekunst. Mit dessen Eroberung durch die Türken verschwanden die bedeutendsten und bekanntesten Produktionsstätten der Stadt Tyrus. Ganz aus dem Mittelmeerraum verschwand der antike Purpur mit dem Fall Konstantinopels im Jahre 1453. Noch heute spricht man vom "Kardinalspurpur". Ob aber die Robe und Kopfbedeckung der römisch-katholischen Kardinäle tatsächlich einmal mit echtem Purpur gefärbt war, ist unsicher. Heutzutage und wahrscheinlich seit der Institution dieses Amtes sind die Gewänder leuchtend rot - "scharlachrot" nach dem früher für die Färbung verwendeten Cochenille aus Schildläusen.

Zwar nicht mit Purpur gefärbt, aber ihm farblich ähnlicher als das Kardinalsrot ist das Violett der katholischen Bischofsgewänder.

Da es bereits im Römischen Reich billigere Ersatzfarben gab, nahmen diese den Platz des echten teuren Färbemittels ein. Sie hatten aber einen anderen Farbton: Statt "purpurrot" - das man auch altrosa oder violett nennen kann - sind sie leuchtend rot. Auch der "Purpurmantel", den Elisabeth II. von England bei ihrer Krönung im Jahre 1953 trug, war rot. Man sieht daran, dass sich die Bedeutung des Wortes Purpur seit der Antike verändert hat. Zudem wurden früher Farben häufig nach der Herkunft oder kulturellen Bedeutung der farbgebenden Komponente bezeichnet, nicht - wie wir das heute gewöhnlich tun - nach dem exakten Farbton. So erklärt sich auch, warum die Evangelisten Markus und Johannes den erwähnten Spottmantel als purpurn bezeichnen. Während Matthäus "scharlachrot" schreibt.

Welche Farbe hatte der antike Purpur?

Um diese Frage zu beantworten, muss man einen Blick auf die Art und Weise seiner Herstellung und Gewinnung werfen. Bis zur Aufklärung der Struktur und der Entwicklung einer Synthese zu Beginn des 20. Jahrhunderts gab es nur eine Quelle: ein weissliches Sekret aus einer kleinen Drüse der Purpurschnecke, der Hypobranchialdrüse. Lässt man das Sekret an Sonne und Luft stehen, verändert sich die Farbe allmählich über hellgrün, dunkelgrün, meergrün und hellblau nach purpurrot. Die chemischen Vorgänge bei diesen Umwandlungen konnten erst untersucht werden, als der Chemiker Friedländer 1908 die Struktur der farbgebenden Komponente als 6,6'-Dibrom-Derivat des Indigos aufklärte, jenem blauen Farbstoff der auch heute noch grossindustriell zum Färben vor allem von Jeansstoffen eingesetzt wird. Nach Arbeiten von Zollinger enthält die Hypobranchialdrüse der im Mittelmeer häufigen Schnecke *Murex trunculus* vor allem die Kaliumsalze des Schwefelsäureesters von 6-Bromindoxyl sowie 2-Methylthio- und 2-Methylsulfonyl-6-bromindoxyl (Formel 1). Diese Indoxylderivate werden unter Katalyse des ebenfalls in der Drüse vorkommenden Enzyms Purpurase hydrolysiert. Dabei entstehen die 6-Bromindoxyle (Formel 2), welche bei Licht- und Sauerstoffeinwirkung zu Purpur oxidiert werden.

Zur Erklärung der wechselnden Farbtöne des antiken Purpurs ist folgendes von Bedeutung. Dibromindigo ist in fast allen Lösungsmitteln einschliesslich Wasser unlöslich. Um es auf Stoff aufzuziehen, muss es als Küpenfarbstoff reduktiv in seine wasserlösliche Leukoform umgewandelt werden, also einer zu Formel 1 und 2 vergleichbaren Vorstufe. Der Stoff wird damit getränkt, und an der Luft bildet sich durch Oxidation mittels Sauerstoff wieder der eigentliche Farbstoff. Die Leukoform wird durch Licht sehr rasch debromiert. In der Folge ist der Stoff - je nach Dauer der Lichteinwirkung - mit einem mehr oder weniger grossen Anteil von blauem Indigo und purpurnem Dibromindigo gefärbt; die resultierenden Farbtöne reichen von (purpur)rot bis blau. Es kommt hinzu, dass manche Purpurschnecken-Arten genuin teilweise bromfreie Vorstufen enthalten, also auch ohne die Lichtreaktion ein Gemisch von purpurn und blau liefern.

Färbungen mit pflanzlichem Indigo hingegen können dadurch im Farbton variieren, dass neben Indigo sein rotes isomeres Indirubin (Indigorot) gebildet wird. Das entsprechende kirschrote Dibromindirubin wurde allerdings in oxidierten Schneckensekreten nur in sehr geringer Menge (etwa 1 Prozent) nachgewiesen, kann aber angeblich nach Verküpfung einen Anteil von bis zu 14 Prozent erreichen.

Färbetechniken der Antike

Die genauen Färbemethoden der Antike sind heute nicht mehr bekannt, es gibt jedoch in der Literatur einige Hinweise auf verschiedenen Techniken. Eine genaue Kenntnis der antiken Färbemethoden ist auch Grundlage für analytische Arbeiten, um die Echtheit gefärbter Antiquitäten nachweisen zu können. Ein grosses Problem stellte die Überführung des Farbstoffs in seine reduzierte Leukoform dar, die man für den eigentlichen Färbeprozess benötigte. Moderne Reduktionsmittel wie Natriumdithionit standen nicht zur Verfügung. Man musste also auf andere Methoden ausweichen.

Wie diese Reduktion genau ablief, dafür gibt es mehrere Hypothesen. Eine Möglichkeit ist die Zubereitung der Küpe in einem Zinngefäss, wobei das Zinn als Reduktionsmittel dient. Tatsächlich ist das Reduktionspotenzial von Zinn gross genug, um Dibromindigo zu reduzieren. Nach einer anderen Methode bedeckt man das Färbebad mit Öl und versetzt es mit Traubensaft. Die Ölschicht verhindert eine Oxidation durch Luftsauerstoff, und die im Traubensaft enthaltene Glucose dient zur Stabilisierung der Küpe, wenn auch ihr schwaches Reduktionspotenzial nicht zur eigentlichen Reaktion ausreicht. Diese Aufgabe wird den ebenfalls im Schneckenextrakt vorkommenden Merkaptanen wie Methanthiol zugeschrieben.

Farbstoffe aus dem Labor

Purpur kann heute synthetisch aus 4-Methyl-3-nitrophenamin, welches bei der Nitrierung von p-Toluidin entsteht, hergestellt werden. Dieses wird am Amin diazotiert und anschliessend durch eine Sandmeyer-Reaktion unter Katalyse von Kupfer(I)-Ionen bromiert. Das erhaltene Produkt wird an Methylgruppe durch Chrom(VI)oxid und Essigsäureanhydrid zum Aldehyd (Formel 7) oxidiert. Im letzten Schritt entsteht in wässrigem Aceton unter Zugabe von Natriumhydroxid 6,6'-dibromindigo.

Auf traditionelle Weise, das heisst durch Extrakten von Drüsensekreten der Purpurschnecke werden heute nur noch Stoffe für spezielle gottesdienstliche Zwecke gefärbt, zum Beispiel Gewänder für das Jüdische Oberrabbinat. In Mexiko wurde ein kleines Entwicklungshilfeprojekt gestarrt, bei dem Einheimische Purpurschnecken aus dem Pazifik "melken" und aus dem so gewonnenen Sekret gefärbte Stoffe herstellen. Die Purpursynthese hat heute aber keine wirtschaftliche Bedeutung mehr und wird nur zu historischen oder restaurativen Zwecken betrieben. Wie mühselig und zeitaufwändig die Produktion einst gewesen sein muss, kann man an der Tatsache ablesen, dass Friedländer im Jahre

1909 für die 1,4 g des reinen Farbstoffs, die er für die Aufschlüsselung der Strukturformel benötigte, etwa 12000 Schnecken "schlachten" musste.

Ausser Textilien wurden in der Antike auch Haut und Haare mit Purpur gefärbt; mit Honig versetzt diente er als Malerfarbe. In neuester Zeit sind zwei Indigo-Derivate plötzlich für die Pharmazie interessant geworden. Das schon länger bekannte Alkaloid Trypanturin aus dem Färberwaid erwies sich als selektiver pflanzlicher Hemmstoff der Cyclooxygenase-2. Färberwaid (*Isatis tinctoria*) war bis in 17. Jahrhundert wichtiger Lieferant von Indigo. Vor kurzem entdeckte man, dass das Indigo-isomere Indirubin (Indigorot) bestimmte Cytisin-abhängige Kinasen (CDKs) selektiv hemmt, so dass die Suche nach weiteren Purpur- und Indigo-Derivaten angeregt wurde. CDK-Inhibitoren gelten derzeit als aussichtsreiche neue Zytostatika-Klasse.

Übrigens konnten schon die Heilkundigen der Antike dem Purpur etwas abgewinnen. Zermahlene Purpurschnecken, vermischt mit Honig oder Schweineschmalz sollte als Salbe zum Auftragen bei Brandwunden oder bei chronischem Ohrengeschwulst verwendet werden. Bei Mandelentzündung wurde empfohlen, eine Natter mit einer Purpurnen Leinenschnur zu erdrosseln und diese dann solange um den Hals des Patienten zu binden, bis Besserung eintrat.

Anmerkungen von Dr. Kremer: Ein frühes Zentrum der Purpurherstellung, das von König Juba II. gegründet wurde befand sich auf der Insel Mogador vor der marokkanischen Küste.¹ In Europa fand die letzte Purpurproduktion wohl bis zur Eroberung durch die Türken in der kleinen Stadt Otranto in Süditalien bis zum Jahr 1480 statt. Otranto heisst heute noch: Il Tyr d'Italia. In Damaskus konnte man bis zum Jahr 1972 Purpur im Basar kaufen. Neben den Mittelmeer-Schnecken gibt es auch in Irland und Norwegen, Nordjapan, Nordkorea, Australien und in Mexico in Oaxaca und Baja California Schnecken mit Purpur-Inhalt.

PURPURKÜPE (Fermentationsküpe)

ein Text von Inge Boesken Kanold

Im Januar 2001 gelang es der Autorin eine Purpurküpe nach alter Art mit frischen *Murex trunculus* (*Hexaplex trunculus* L.) herzustellen. Als Anleitung diente John Edmonds' Monographie 2 zum Thema: „Tyrian or Imperial Purple Dye“. Mehrere Purpurspezialisten, auch John Edmonds selber, waren anwesend bei diesem Seminar, das im Conservatoire des Ocre et Pigments Appliqués in Roussillon, Provence in Frankreich stattfand.

Die benötigten Meeresschnecken sind in Südfrankreich auf den lokalen Märkten zu finden, da sie als Delikatesse gelten.

Seit dem Fall von Byzanz im Jahre 1453 hat man nicht mehr von Purpurfärbungen im grossen Stil gehört. Rezepte liegen keine vor, wohl aber beschreibt Plinius der Ältere in der „Naturalis Historia“ 3 seine Beobachtung einer Purpurherstellung. Eine Zusammenfassung dieser Stelle in Deutsch lässt sich in dem Purpur-Beitrag in Wikipedia finden:

„Die Purpurschnecken wurden zerstampft (oder die Drüsen herausgeschnitten) und mehrere Tage in Salz gelegt. Danach kochte man die Masse mit Urin solange ein, bis nur noch der sechzehnte Teil übrig blieb. Während des Kochens wurden alle Fleishteile, die an die Oberfläche trieben, entfernt. Die Stoffe konnten dann in die Küpe eingetaucht und gefärbt werden. Erst am Licht entwickelte sich der Küpenfarbstoff in einer Enzymreaktion auf dem Gewebe von gelb nach rot. Dabei entstand ein äußerst unangenehmer Geruch.“

Nach diesem Verfahren ist es kaum möglich, eine Fermentationsküpe mit Purpurschnecken zu rekonstruieren. Das lange währende Einkochen mit Urin würde den Farbstoff zerstören. Nachdem die Drüsen herausgeschnitten und in Salz gelegt sind, wird diese Masse unweigerlich purpurn werden. Salz hat hier die Funktion des Konservierens und um die Fliegen abzuhalten, mit denen bei industrieller Verarbeitung und dem warmen Wetter in Phönizien zu rechnen ist.

¹ Afoulous, Saïd: *Isle of Mogador – from Phoenician trading post to ornithological nature reserve*, in: Royal Air Maroc Magazine, No. 175, September/Okttober 2012, S. 130.

Füllt man mit Wasser auf, kann man Wolle oder Seide zu diesem Zeitpunkt durchaus hineingeben. Sie würden die Farbe unregelmässig ansaugen, aber es wäre nicht die für ihre Schönheit und Haltbarkeit so berühmte Purpurfärbung. Das läuft anders ab.

Die eingesalzene Drüsenmasse wird also mit Wasser aufgefüllt und erwärmt. Die Anwesenheit von Urin hat mit dem pH Wert zu tun. Auch wenn die Färber der Antike keinen pH Messer oder kein pH Papier hatten, wussten sie ganz gewiss die Zeichen des gewünschten Wertes zu erkennen. Anstelle von Urin konnte es natürlich Holzasche o.a. sein. Neuzeitlich ausgedrückt liegt der täglich zu kontrollierende pH Wert bei 8 –9.

Ganz wichtig ist es, die Temperatur zwischen 40 – 50° C zu halten. Das scheint auch Plinius bemerkt zu haben, denn er sagt: „Man erhitzt sie dann in einem Gefäss aus Blei, rechnet für 10 Amphoren Wasser 500 Pfund Färbemittel und erhitzt sie mit gleichbleibend mässigwarmem Dampf und deswegen in der Röhre eines langen Ofens.“ 4

An dieser Stelle kann man sich fragen, ob nicht - aus Unkenntnis der Praktiken - die diversen Übersetzer seines Textes uns falsche Informationen liefern. Es geht nicht ums Kochen sondern ums Erhitzen.

Nach 3 Tagen beginnt die purpurviolette, mit Schneckenresten vermischte Flüssigkeit, ihre Farbe zu verändern: Das Violett wird zunächst grünblau und geht dann auf grün über. In den folgenden Tagen setzt sich die organische Materie am Boden ab. Die darüber stehende Flüssigkeit fängt an sich zu klären. Spätestens wenn die Farbveränderung beginnt, darf kein Licht mehr an die Küpe dringen; denn davon hängt es ab, ob die zu färbende Wolle oder Seide purpurviolett oder purpurblau wird. Bei einer kleinen Küpe kann man davon ausgehen, dass sie nach 7 Tagen ‚reif‘ ist. Plinius spricht von 10 Tagen, was bei grossen Mengen sicher zutrifft. ‚Reif‘ bedeutet, das Sediment ist von feiner, Püree ähnlicher Struktur, die Flüssigkeit bleibt nun klar und hellgrün. Ein gewaschener, feuchter Wollfaden, für 4 – 5 Stunden unter Lichtausschluss eingetaucht, wird den Beweis bringen. Er kommt gelb heraus und entwickelt sich in frischem Wasser - immer noch im Dunklen - zu einer schönen purpurvioletten Färbung, die nach Belieben wiederholt und damit vertieft werden kann.

Was ist das Geheimnis für das Gelingen dieser Purpurküpe?

Chemisch geht es um die Reduktion des Färbepigments, damit der Farbstoff haltbar auf die Faser aufziehen kann. Ausgelöst wird diese Reduktion durch die einsetzende Gärung, besser Fermentation, nach ungefähr drei Tagen. Dafür scheinen die organischen Bestandteile, die zwangsläufig an den Drüsen hängengeblieben sind, verantwortlich zu sein. Bei einer konstanten Temperatur von 40 – 50 Grad C und in der richtigen alkalischen Umgebung haben sie die besten Chancen, vermutlich ein Bakterium zu entwickeln, das – analog zur Waidküpe wie J. Edmonds es herausfand – die Reduktion in Gang bringt. Sie allein macht es möglich, dass der purpurne Farbstoff haltbar auf Wolle oder Seide aufzieht.

(Inge Boesken Kanold)

1 Inge Boesken Kanold : *The Purple Fermentation Vat: Dyeing or Painting Parchment with Murex trunculus* ” in *Dyes in History and Archeology*, 20 th Annual Meeting, Amsterdam 2001

2 John Edmonds : *The Mystery of Imperial Purple Dye* (Cover title: *Tyrian or Imperial Purple Dye* in *Historic Dyes Series No.7*), Little Chalfont 2000 (published by the author).

3 Gaius Plinius Secundus : *Naturkunde* : lt.-dt. hrsg.u. übers. von Roderich König in Zusammenarbeit mit Gerhard Winkler, München : Heimeran 1978

4 Plinius (s.oben): Bd. IX. xxxviii. 133