



Indigo

Matthias Dietrich, Nadine Gleissner, Sebastian Waldhäuser, SS 09/16

Gliederung

1	Farbmittel	2
2	Aus Pflanzen hergestellter Indigo	2
2.1	Indigofera tinctoria	2
2.2	Isatis tinctoria	3
2.3	Polygonum tinctoria	3
2.4	Von der Pflanze zum Indigo	3
3	Eigenschaften und Struktur von Indigo	4
4	Geschichtliche Synthese	5
5	Technische Synthesen	5
5.1	Die 1. Heumann'sche Synthese	5
5.2	Die 2. Heumann'sche Synthese	6
5.3	Das Heumann-Pfleger-Verfahren	6
6	Färben mit Indigo	7
7	Die Indigo-Produktion	9

Einstieg 1: *Indigo ist einer der ältesten, pflanzlichen Farbstoffe. Über Jahrhunderte hinweg ging von Indigo eine große Faszination aus. Die Menschen sahen die blaue Farbe beispielsweise an Blumen, Früchten, dem Himmel und dem Meer. Doch lange Zeit war das Blau nicht greifbar, das eine war nicht verwendbar, das andere zu unbeständig. Der Indigo brachte als ersten blauen Farbstoff, den Menschen endlich die Farbe, die sie überall in der Natur sahen. Noch heute kommen die meisten Menschen täglich mit Indigo in Berührung. Obwohl heutzutage bessere blaue, synthetische Farbstoffe existieren, werden immer noch viele Jeans mit Indigo gefärbt. Gerade durch die geringere Gleichmäßigkeit des Indigos kann die Waschung, die immer noch so stark im Trend liegt, gut erzeugt werden.*

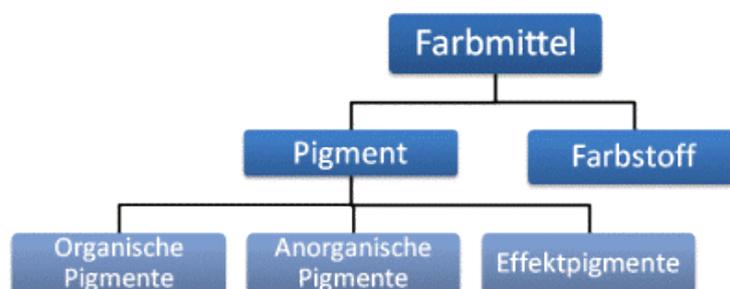
Einstieg 2: *Sobald man das Wort „Rekorde“ hört, denkt man sofort an das weltbekannte „Guinness Buch der Weltrekorde“, welches für Naturwissenschaftler zwar interessant ist, aber kaum Rekorde aus der Chemie enthält. Für diese hat Hans-Jürgen Quadbeck-Seegeer sein Buch mit den Namen „Chemie-Rekorde“ publiziert, welches viele interessante Fakten enthält. Vom giftigsten Stoff, über die stärkste Säure findet man in diesem Buch auch ein Kapitel über Indigo, welcher der blaueste Farbstoff ist.*



Abb. 1: Eine typische Blue Jeans [2]

1 Farbmittel

Bei den Farbmittel unterscheidet man zwischen Farbstoffen und Pigmenten. Während die Farbstoffe in ihrem Anwendungsmedium löslich sind, handelt es sich bei den Pigmenten um unlösliche Farbmittel. Zudem lassen sich Pigmente in organische und anorganische Pigmente und Effektpigmente unterteilen. Die organischen Pigmente kommen in der Natur als Tier- und Pflanzenfarben vor, z. B. das Indischgelb aus Urin. Doch auch die Azofarbstoffe gehören zu dieser Stoffklasse, sie werden jedoch synthetisch hergestellt. Zu den anorganischen Pigmenten zählen beispielsweise die Erdfarben und das Mineralweiß. Als weitere Unterkategorie gehören die Effektpigmente zu den im Anwendungsmedium unlöslichen Farbmitteln. Dabei handelt es sich um Pigmente, deren optischer Effekt durch normale Reflexion oder Interferenz zu Stande kommt.



2 Aus Pflanzen hergestellter Indigo

2.1 Indigofera tinctoria

Es gibt über 700 verschiedene Indigofera-Arten. Indigofera tinctoria stellt jedoch die bekannteste Art dar. Die Pflanze ist etwa 1,5 m hoch. Seit 1887 verwendete man in Bengalen (Indien) Indigofera tinctoria zur Gewinnung von Indigo. Für die Färberei können sowohl die Blätter als auch die Stängel der Pflanze verwendet werden, die das Indigo-Vorprodukt Indican enthalten.



Abb. 2: Indigofera tinctoria [3]

2.2 Isatis tinctoria

Die *Isatis tinctoria* (Färberwaid) stammt aus den Steppengebieten um den Kaukasus. Aufgrund der geringen Keimtemperatur von 2 - 4°C konnte die Pflanze auch in Europa angebaut werden. Bis zum ausgehenden Mittelalter wurde u. a. in Deutschland (Thüringen), Großbritannien und Frankreich der Färberwaid verwendet. *Isatis tinctoria* ist etwa 1,2 m hoch. Zur Färberei können, im Gegensatz zur *Indigofera tinctoria*, lediglich die Blätter verwendet werden. Des Weiteren enthält der Färberwaid auch nur 1/30 des Gehaltes von *Indigofera tinctoria*.



Abb. 3: *Isatis tinctoria* [4]

2.3 Polygonum tinctoria

Auf Shikoku wird bis heute der Färbeknöterich (*Polygonum tinctorium*) verwendet.



Abb. 4: *Polygonum tinctorium* [5]

2.4 Von der Pflanze zum Indigo

Aber, wie man bereits beim Betrachten der Bilder verwundert feststellen muss, ist an den Pflanzen äußerlich nichts Blaues zu erkennen; wie also soll man hieraus Indigo - einen blauen Farbstoff - gewinnen? Die Antwort ist im Inneren der Pflanzen zu finden, und es bedarf auch etwas Chemie, denn es befindet sich kein fertiger Indigo in den Pflanzen, sondern eine Vorstufe:

Aus dem β -D-Glucosid Indican (als Indigovorstufe), das zu 0,2 – 0,8% in den Blättern und Stängeln enthalten ist, gewinnt man durch das Enzym Indoxylase in einem Gärprozess Indoxyl und D-Glucose, wobei das gelbe Indoxyl per Luftoxidation im alkalischen Milieu zu Indigo oxidiert wird.

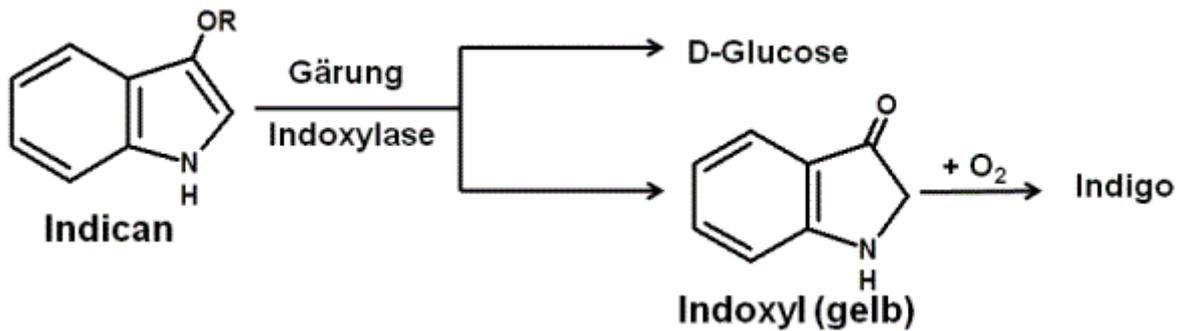


Abb. 5: Die Gewinnung von Indigo aus Indican [1]

Da der Natur-Indigo nur in geringen Mengen zu gewinnen war, ferner hoher Produktionsaufwand und hohe Kosten nötig waren, und das Produkt oft verschmutzt und in schwankender Zusammensetzung vorlag, stieg man in der Industrie relativ früh auf die synthetische Herstellung um, da hierbei eine höhere Reinheit (max. 95%) des Pulvers garantiert, und exakt anwendbare „Rezepte“ mit gleichmäßigen Gewinnmengen und annähernd gleichen Farb-Intensitäten garantiert waren.

3 Eigenschaften und Struktur von Indigo

Indigo ist ein dunkelblauer, geruchloser und kristalliner Feststoff, der fast wasserunlöslich ist. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 390 - 392°C. Zudem besitzt der Farbstoff eine chromophorer Gruppe. Indigo zeigt, wie bereits erwähnt, trans-Konfiguration, wobei jede Hälfte capto-dativ substituiert ist; dies bedeutet, dass die Carbonyl-Gruppe jeweils als Akzeptor-Gruppe (= capto) angesehen wird, während die Amid-Gruppe als Donor-Gruppe (= dativ) gilt.

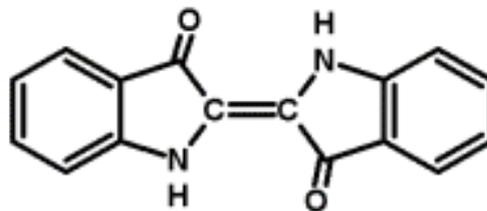


Abb. 6: Struktur-Formel von Indigo in der nachweislich vorliegenden trans-Form



Abb. 7: Adolf von Baeyer [9] – der „Urvater der Indigo-Formel“

Um etwas herzustellen, muss man erst einmal die Struktur dessen, was man synthetisieren will, kennen. Ab ca. 1870 begann man mit der Struktur-Aufklärung von Indigo. Erst 1883 gelang es Adolf von Baeyer, die Struktur-Formel von Indigo aufzuklären. Am 3.8.1883 schrieb er seinem Freund Heinrich Caro (damaliger Leiter der BASF- Indigoforschung) einen Brief, in dem er ihm ganz nebenbei von der Indigoformel berichtete.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass in diesem besagten Brief die Struktur von Indigo in der cis-Form angegeben wurde. Erst 1928 ergaben Röntgen-Untersuchungen, dass es sich bei der Struktur um die trans-Form handelt. [10]

4 Geschichtliche Synthese

Heinrich Caro versuchte Indigo über eine von Baeyer vorgeschlagene Methode, zu synthetisieren; dieser Versuch eignet sich als Demonstrationsversuch.

Versuchsbeschreibung: Zur Indigo-Synthese in geringem Maßstab löst man 0,5 g o-Nitro-benzaldehyd in 3 mL Aceton und anschließend tropft man ca. 5 mL 2 N Kalilauge zu; Kalilauge muss in Überschuss zugegeben werden; das Mol-Verhältnis beträgt bei diesen Mengen in etwa 0,003 mol o-Nitrobenzaldehyd und 0,01 mol KOH. Die Gesamt-Reaktion, die bei diesem Prozess abläuft, lässt sich wie folgt beschreiben:

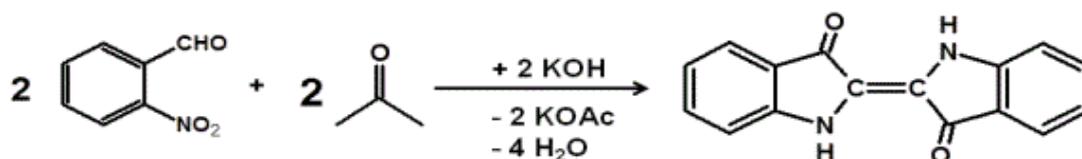


Abb. 8: Die Indigo-Synthese nach Baeyer, ausgehend von o-Nitrobenzaldehyd und Aceton in alkalischer Lösung

Eine genauere Erläuterung des Mechanismus soll an dieser Stelle nicht erfolgen; die Reaktion läuft wie folgt ab: o-Nitrobenzaldehyd wird zunächst mit Aceton in alkalischer Lösung kondensiert, wobei das o-Nitrophenylmilchsäureketon entsteht. Dieses dimerisiert nach Abspaltung von Essigsäure und Wasser über das instabile Indolon zu Indigo. [1]

5 Technische Synthesen

1890 fand Karl Heumann zwei Synthese-Routen für Indigo:

5.1 Die 1. Heumann'sche Synthese

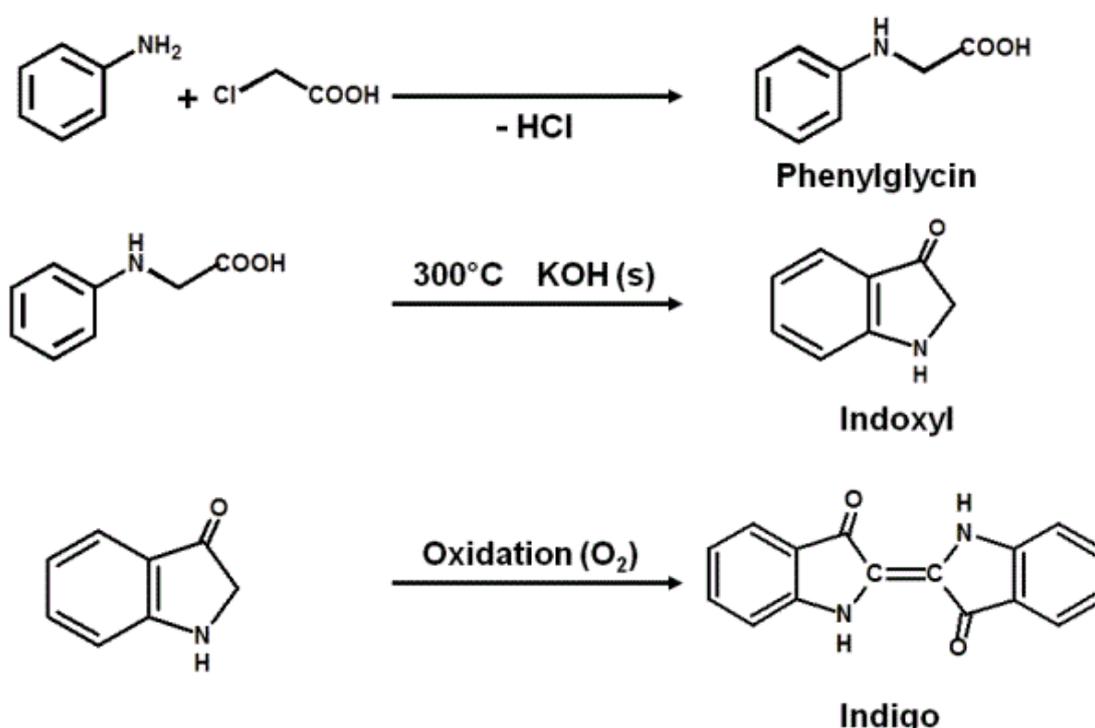


Abb. 9: Die 1. Heumann'sche Synthese

Zunächst erfolgt eine Reaktion von Chloressigsäure mit Anilin. Das hierbei entstehende Phenylglycin cyclisiert bei ca. 300°C zum Indoxyl, das durch anschließende Luftoxidation Indigo liefert. Jedoch hat diese Variante einen gravierenden Nachteil, welcher unter 5.3 angesprochen wird.

5.2 Die 2. Heumann'sche Synthese

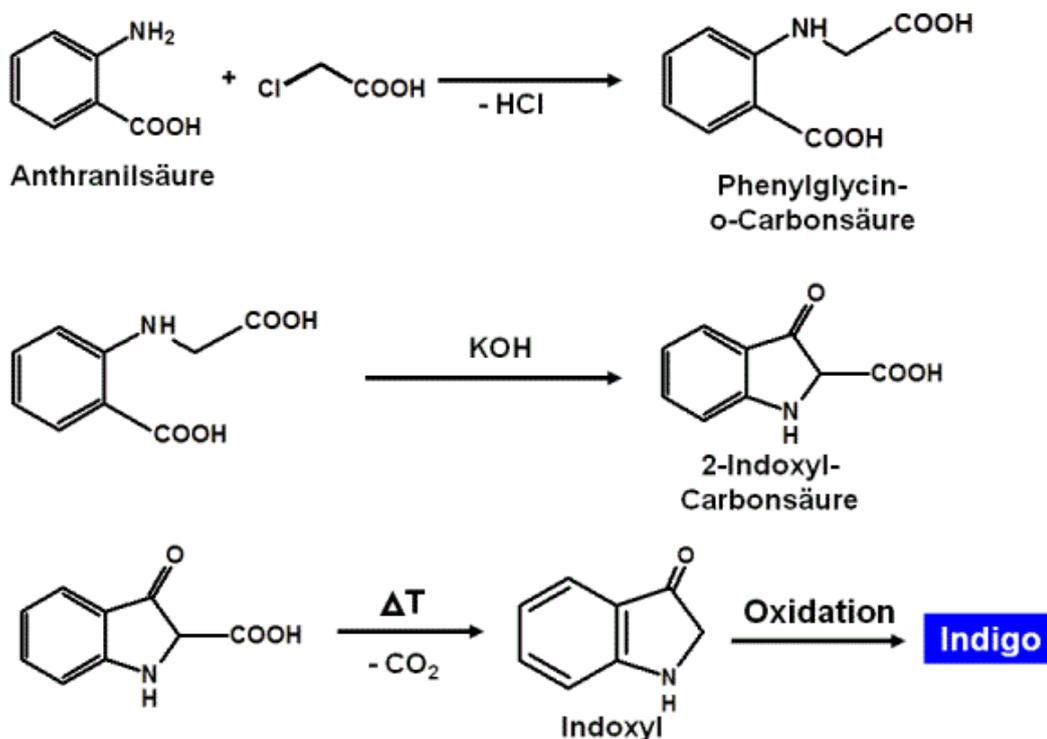


Abb. 10: Indigo-Synthese nach dem 2. Heumann'schen Verfahren

Dieses Verfahren läuft analog zur 1. Heumann'schen Synthese-Route ab, nur mit dem Unterschied, dass hier nicht von Anilin, sondern von Anthranilsäure ausgegangen wird, welche im Vergleich zu Anilin eine Carboxyl-Gruppe (in o-Stellung zur Amino-Gruppe) aufweist. Diese spaltet sich im vorletzten Prozess dieser Synthese-Rute in der Hitze ab, so dass auch bei dieser Synthese-Route der letzte Teil-Prozess die Oxidation vom Indoxyl zum Indigo liefert.

5.3 Das Heumann-Pfleger-Verfahren

1901 stellte Johannes Pfleger fest, dass sich das Phenylglycin (Intermediat bei Heumann 1) bei 300°C teilweise zersetzt, obwohl diese hohe Temperatur ebenfalls zur Cyclisierung benötigt wird. Er modifizierte das Heumann- Verfahren mit Natriumamid, was einen Ring-schluss bei mildereren Bedingungen (180 - 200°C) ermöglichte:

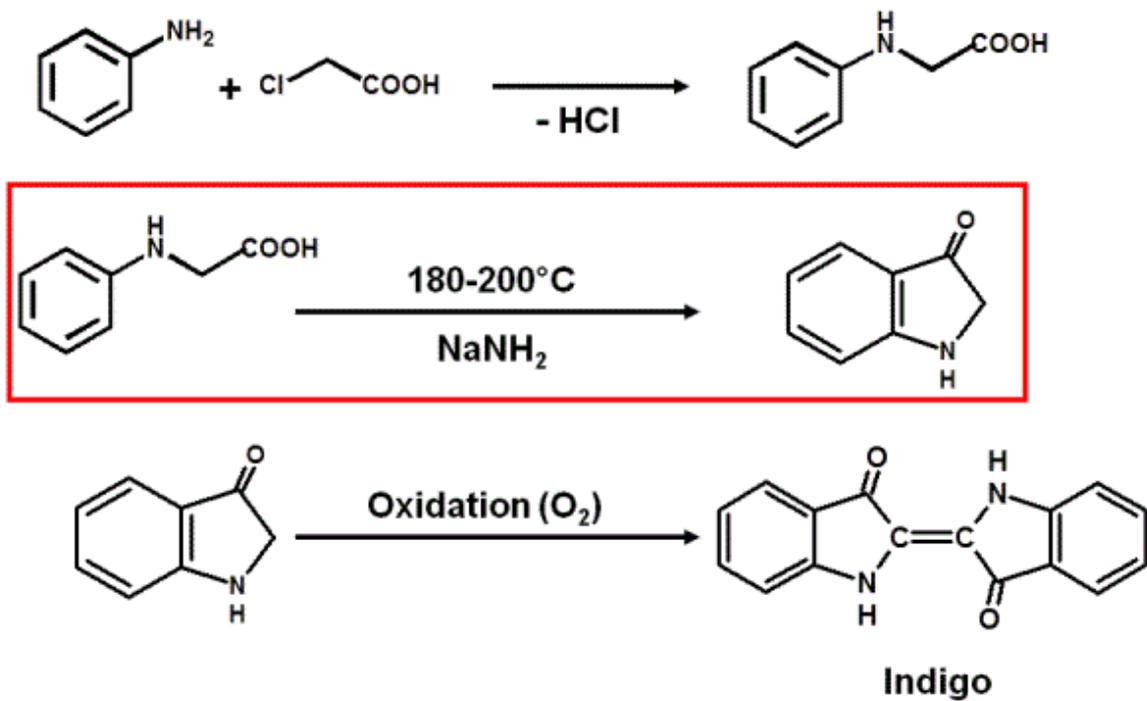


Abb. 11: Das modifizierte Indigo-Syntheseverfahren nach Heumann und Pflieger, als modifiziertes Heumann-1-Verfahren unter Verwendung von Natriumamid

6 Färben mit Indigo

Man muss eine Methode finden, die unlösliche Form in die lösliche Leuko-Form zu überführen, was durch einen Reduktionsprozess geschieht: Indigo ist ein Küpen-Farbstoff, wobei sich das Wort „Küpe“ vom Begriff „Kufe“ (= fassartiger Behälter) ableitet.

Früher verwendete man als Reduktionsmittel folgende Substanzen:

- Arsensulfid (Arsen-Küpe)
- Eisen(II)-sulfat (Vitriol-Küpe)
- Zinkstaub (Zink-Küpe)

Heutiger Standard ist Natriumdithionit Na₂S₂O₄, der im Gegensatz zu obigen Mitteln über Vorteile wie Wirksamkeit, Haltbarkeit und Handlichkeit verfügt.



Abb. 12: Küpen-Färbung [12]

Versuch: Färben mit Indigo

Material:

- Becherglas, 1.000 mL
- Glasstab
- Magnetrührer, heizbar

Chemikalien:

- 0,5 g **Indigo**
CAS-Nr.: 482-89-3



Achtung

H373
P260, P314

- 1 g **Natriumhydroxid**
CAS-Nr.: 1310-73-2



Gefahr

H290, H314
P280, P301+P330+P331,
P305+P351+P338, P308+P310

- 1 g **Natriumdithionit**
CAS-Nr.: 7775-14-6



Gefahr

H251
EUH031, EUH208

Durchführung: Die Chemikalien werden mit 20 mL Wasser vermischt und in einem Wasserbad (500 mL) erhitzt. Die Lösung muss immer wieder mit dem Glasstab gerührt werden. Hat die Lösung eine Temperatur von 70°C erreicht, wird sie in das Wasserbad gegossen. Anschließend wird die Küpe bis zum Sieden erhitzt. Die Textilien können nun in der Küpe gefärbt werden.

Beobachtung: Die Textilien nehmen nach 5 Min. die gelb-grüne Farbe der Küpe an. Nimmt man die Textilien aus der Lösung, färben sie sich an der Luft blau.

Erklärung: Es fand eine Reduktion vom Indigo zum Küpen-Salz statt. Die Textilien können das wasserlösliche Küpen-Salz gut aufnehmen. An der Luft findet eine Oxidation vom Küpen-Salz zum Indigo statt.

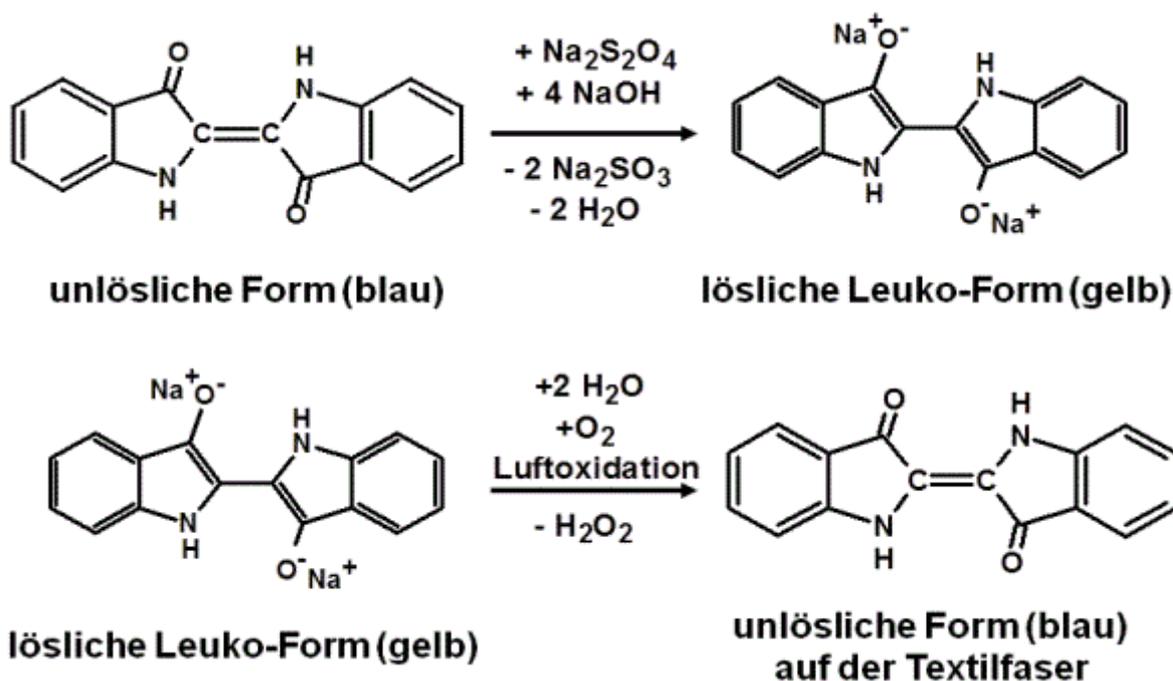


Abb. 13: der Färbe-Prozess der Küpen-Färbung mit Indigo unter Verwendung von Natriumdithionit

7 Die Indigo-Produktion

Der erste preiswerte Indigo kam nach Jahren teurer Forschungsarbeit im Juli 1897 als „Indigo rein BASF“ auf dem Markt. Danach wurden ständig Verbesserungsvorschläge zur Synthese erbracht, und die Produktion von Indigo boomte.

Außerhalb der beiden Weltkriege boomte die Indigo-Produktion; während der Weltkriege kam sie aufgrund der See-Blockade der Alliierten im 1. Weltkrieg und Luftangriffe im 2. Weltkrieg zum vorübergehenden Stillstand.

Vor dem 1. WK verdrängte die Synthetik-Form das Natur-Produkt. In den späten 70er-Jahren betrug die Produktion ca. 800 – 1.600 t jährlich. 1997, im 100-jährigen Jubiläumsjahr der technischen Indigo-Produktion, lag diese bei 7.000 Tonnen. [1]

Als nächstes gilt es, die Frage der Verwendung von Indigo zu klären: 99% der gesamten Indigo-Produktion werden für die Jeans-Herstellung verwendet; so wurden Ende der 70er-Jahre ca. 500.000.000 Stück Jeans pro Jahr gefertigt, was damals 1/8 der Erd-Bevölkerung entsprach. Geht man nun davon aus, dass man für die Herstellung einer Jeans ca. 10 g Indigo pro Hose benötigt, so entsprach dies einer Menge von 5.000 t Indigo. Für das Jahr 1989 schätzte man die Produktion auf 1 Mrd. Jeanshosen (d. h. ca. 10.000 t Indigo, die hierfür vonnöten waren) [1].

2001 lag der Indigoverbrauch sogar bei 24.350 t, wovon immer noch 94% des blauen Farbstoffes zum Färben von Jeans verwendet werden. [13]

In geringen Mengen wird Indigo auch als Pigment in Anstrich- und Künstlerfarben in Verbindung mit Bindemitteln verwendet. [10]

Zusammenfassung:

Die zentralen Punkte der Thematik werden nun im Folgenden genannt:

- Bis vor gut 100 Jahre gewann man Indigo aus Pflanzen
- 1883 gelang Adolf von Baeyer die Struktur-Aufklärung; 1928 wurde die Struktur als trans- Form verifiziert
- Jahre teurer Forschungsarbeit waren nötig, bevor preiswerter Indigo 1897 auf dem Markt kam
- wichtigstes Verfahren zur Synthese: Heumann-Pfleger
- Indigo ist unlöslich; zum Färben: Reduktion zur löslichen Leuko-Form nötig (heutiges Standardreduktionsmittel: Natriumdithionit)
- Hauptnachfrage für Indigo: Jeans-Industrie (ca. 10 g pro Hose)

Abschluss 1: Der Verfasser der Hauptliteratur zu diesem Thema, Helmut Schmidt, brachte es in seinem Artikel mit folgendem Zitat auf dem Punkt:

„Der König der Farbstoffe [=Indigo] war Herausforderung für Wissenschaftler und Unternehmer zugleich....“ [1]

Und vielleicht wird man sich nun auch einer anderen Sache bewusst nämlich, dass man nicht nur eine Jeanshose (oder auch Jeansjacke) am Körper hat, sondern auch eine ganze Menge an Forschungsgeschichte mit sich herumträgt, was einem vorher eventuell nicht unbedingt bewusst war.

Abschluss 2: Vom Mittelalter bis zur Industrialisierung wurde auch in Deutschland Indigo in Form des Färberwaid angebaut. Da aber die industrielle Synthese des Farbstoffes weitaus günstiger ist als die Gewinnung aus den Pflanzen, ist der Färberwaid weitestgehend verschwunden. Erst in den 80er Jahren des 20. Jh. legten die Menschen wieder mehr Wert auf Natur-Produkte und somit lassen sich heute manchmal wieder Äcker erblicken, auf denen der Färberwaid angebaut wird.

Quellen:

Soweit nicht anders vermerkt, gilt Literatur [1] und [14] als Hauptliteratur und Hauptinformationsquelle.

1. Schmidt, H.: Indigo- 100 Jahre industrielle Synthese, in: Chemie in unserer Zeit, Nr.3, 1997, 121-128
2. Jeans: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Jeans.jpg?uselang=de>; Urheber: Juanmak; gemeinfrei, 21.10.2020
3. Indigofera tinctoria : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Indigofera_tinctoria1.jpg?uselang=de; Urheber: Kurt Stüber, Lizenz: „Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 nicht portiert“; (11.11.2016)
4. Isatis Tinctoria: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Isatis_tinctoria_habitus.jpg?uselang=de; Urheber: Alupus; Lizenz: „Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 nicht portiert“; 21.10.2020
5. Polygonum tinctorium: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Persicaria_tinctoria - Jardin des Plantes.jpg?uselang=de; Urheber: Dinkum; Lizenz: „Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 nicht portiert“; 21.10.2020
6. http://pharm1.pharmazie.uni-greifswald.de/systematik/7_bilder/yamasaki/yamas446.jpg (14.01.2005) (Quelle verschollen, 21.10.2020)
7. <http://linnaeus.nrm.se/flora/di/brassica/isati/isattin9.jpg> (11.11.2016)
8. http://www.geocities.jp/opotyopure29/chika/image/ai_z.jpg (11.11.2016) (Quelle verschollen, 21.10.2020)
9. Adolf v. Baeyer: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Adolf_von_Baeyer_\(1905\).jpg?uselang=de](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Adolf_von_Baeyer_(1905).jpg?uselang=de); Quelle: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1905/baeyer.html; gemeinfrei, 21.10.2020
10. Beyer/ Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, Leipzig 1998
11. Hans Günter Wagner (Mannheim) in: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 13, Verlag Chemie Weinheim New York 1977
12. <https://www.seilnacht.com/Lexikon/Indigo.htm>; (11.11.2016)
13. Dr. Schrott, Welcome to the World of Dystar, 2004, S. 21 ff.
14. Seefelder, M.: Indigo. Kultur, Wissenschaft und Technik, 1994