

William Küster

1863—1929

Von Prof. Dr. P. PFEIFFER, Bonn.

(Eingeg. 22. Juni 1929.)

Mit William Küster*), der ganz unerwartet am 5. März d. J. mitten aus der Arbeit heraus dem Leben entrissen wurde, hat die deutsche Chemie einen ihrer erfolgreichsten Forscher verloren, dessen Wirken sich tief in die Geschichte der Chemie eingegraben hat. Kühn zupackend, wählte er als junger Tübinger Chemiker auf Anraten seines Lehrers Hüfner als Arbeitsgebiet die Konstitutionsaufklärung des Blutfarbstoffs und Gallenfarbstoffs. Mit welchem Erfolg er auf diesem so überaus schwierigen Gebiete tätig war, zeigten gleich seine ersten Veröffentlichungen, die einen überraschend tiefen Einblick in die Konstitution und gegenseitigen Beziehungen dieser physiologisch so wichtigen Farbstoffe gewährten. Nun folgten Arbeiten auf Arbeiten, die sich bald auf wichtige Einzelfragen dieses Farbstoffgebiets, bald auf Probleme mehr synthetischer Art bezogen, bis er schließlich in genialer Intuition eine Konstitutionsformel für den Blutfarbstoff aufstellen konnte, welche durch die vor kurzem veröffentlichte meisterhafte Häminsynthese Hans Fischers fast restlos bestätigt worden ist¹⁾. Die letzten Lebensjahre W. Küsters sind ebenfalls der Erforschung des Hämins und Bilirubins gewidmet, doch kommen jetzt auch Arbeiten über Lignin, Eiweißkörper und Kohlehydrate hinzu, deren Ausreifung Küster aber nicht mehr vergönnt war.

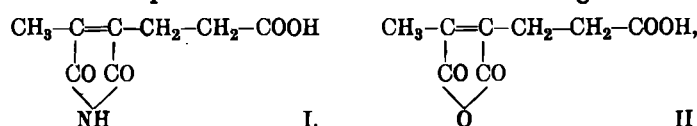
Als Küster im Jahre 1896 seine Arbeiten über den Blutfarbstoff begann, wußte man bereits, daß das Hämoglobin des Blutes eine Vereinigung des Eiweißkörpers Globin²⁾ mit einem eisenhaltigen roten Farbstoff ist, der sich in Form des chlorhaltigen Hämins (mit dreiwertigem Eisen) isolieren ließ; man schrieb ihm die Formel $C_{22}H_{31}O_5N_4Fe$ zu. Dieses Hämin ist, wie wir heute wissen, ein Kunstprodukt; die eigentliche Farbstoffkomponente des Hämoglobins, das Hämochromogen, enthält zweiwertiges Eisen. Das aus dem Hämin mit Alkali entstehende chlorefreie Hämatin erhielt damals die Formel $C_{22}H_{31}O_4N_4Fe$ und das eisenfreie Umwandlungsprodukt dieser Verbindung, das Hämatoporphyrin — es bildet sich mit Bromwasserstoff in Eisessiglösung —, die Formel $C_{24}H_{30}O_4N_4$.

Es hat langjähriger, mühevoller Arbeit bedurft, an der William Küster ruhmvollen Anteil hat, bis durch die Untersuchung und Analyse zahlreicher Derivate und Umwandlungsprodukte für diese hochmolekularen Farbstoffe empirische Formeln aufgestellt werden konnten, die wohl als der endgültige Ausdruck ihrer Zusammensetzung anzusehen sind. Hämin, Hämatin und Hämatoporphyrin besitzen nach unseren heutigen Kenntnissen die Formeln: Hämin $C_{22}H_{31}O_5N_4FeCl$, Hämatin $C_{22}H_{32}O_4N_4Fe(OH)$, Hämatoporphyrin $C_{24}H_{30}O_4N_4$,

nach denen die Herausnahme des Eisens aus Hämin und Hämatin (Ersatz von $FeCl$ bzw. $FeOH$ durch $2H$) mit der gleichzeitigen Anlagerung von zwei Molekülen Wasser verbunden ist.

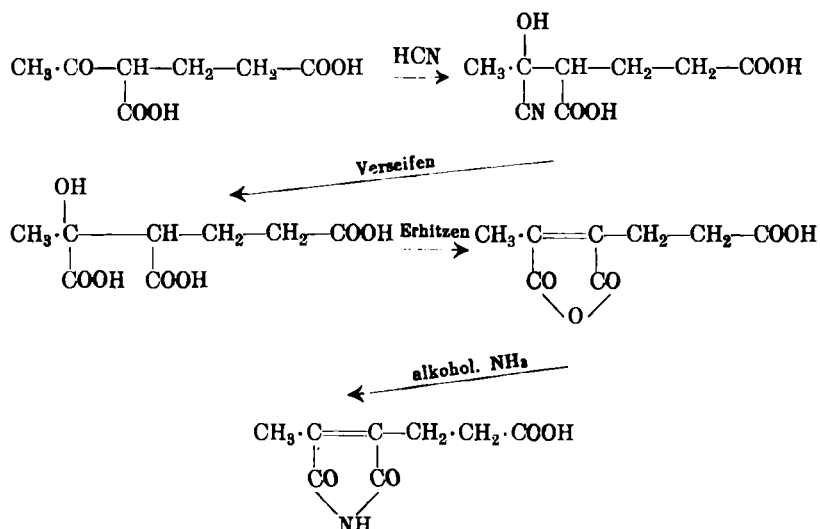
Allem Anschein nach kommen Hämin und Hämatin je nach ihrer Darstellungsweise und je nach dem Alter der Tiere und Menschen, aus deren Blut sie gewonnen werden, in verschiedenen Modifikationen vor; es ist aber Küster trotz aller Arbeit, die er dem Problem gewidmet hat, nicht gelungen, hier restlose Klarheit zu erzielen. Vollen Erfolg aber hatte er gleich zu Beginn seiner Untersuchungen bei dem Studium der oxydativen Spaltung des Blutfarbstoffs. Obgleich Forscher vom Range eines Hoppe-Seyler und Nencki die Oxydationsversuche des Hämatins ohne Erfolg abbrechen mußten, gelang es 1896 Küster bei der Einwirkung von Natriumbichromat in Eisessiglösung auf Hämatin zwei wohlcharakterisierte Säuren zu erhalten, die er als zweibasische und Anhydrid einer dreibasischen Hämatinsäure bezeichnete. Durch mühsame Untersuchungen, die sich bis 1914 erstrecken, konnte Küster nicht nur die Konstitution dieser Säuren aufklären, sondern sie auch der Synthese zuführen.

Der zweibasischen Hämatinsäure $C_8H_6O_4N_2$ kommt nach Küster die Konstitutionsformel I zu; sie ist also als ein β,β -Derivat des Maleinsäureimids aufzufassen; das Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure $C_8H_4O_5N_2$ ist die entsprechende stickstofffreie Verbindung II:



also ein sekundär entstandenes Hydrolysenprodukt des Imids.

Die Synthese der beiden Säuren gelang Küster 1914, ausgehend von der α -Acetylglutarsäure über ihr HCN-Additionsprodukt; sie ist an Hand des folgenden Schemas ohne weiteres verständlich:

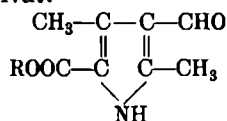


*) Die näheren Lebensdaten sind im Nachruf von Herrn Dr. Roland Schmiedel (Chem. Fabrik 2, 11 v. 13. III. [1929], Sonderblatt ohne Seitenziffer) enthalten.

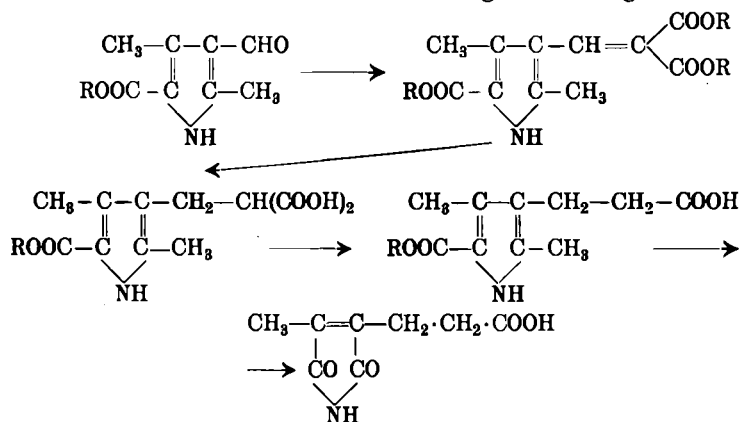
¹⁾ Zu ändern war nur die gegenseitige Stellung einer Methyl- und Vinylgruppe.

²⁾ Nach einer Mitteilung von Küster aus dem Jahre 1928 ist im Hämoglobin als Komponente auch ein Sterin enthalten.

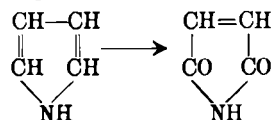
Später veröffentlichte Küster noch eine zweite Synthese der zweibasischen Hämatinsäure (1924), nach der das Pyrrolderivat:



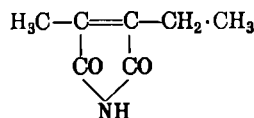
einer Reihe einfacher Umwandlungen unterzogen wird:



Durch die Auffindung der Hämatinsäuren hat Küster den ersten, allerdings indirekten Beweis für das Vorhandensein von Pyrrolringen im Blutfarbstoff erbracht, indem ja nach Plancher und Cattadori Pyrrol durch Oxydation mit Chromsäure in Maleinsäureimid übergeht:

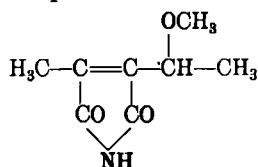


Den direkten Beweis für die Pyrrolnatur des Blutfarbstoffs verdanken wir Nencki und Zaleski, die bald nach Veröffentlichung der Küsterschen Arbeit die Reduktion des Hämins mit Phosphoniumjodid und Jodwasserstoff in Eisessiglösung zu einem flüchtigen Öl, dem sogenannten Hämopyrrol, beschrieben haben, welches alle Eigenschaften eines echten Pyrrolderivates besitzt. Dieses Hämopyrrol, dem die Formel $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$ erteilt wurde, erwies sich später als ein Gemisch naheverwandter Substanzen, von denen eine durch Küster zu einer Verbindung $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, dem Imid der Methyläthylmaleinsäure:



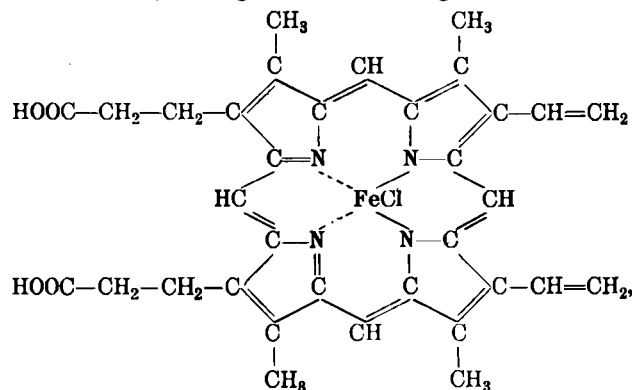
oxydiert werden konnte; von diesem Imid leitet sich die zweibasische Hämatinsäure durch Einfügung einer Carboxylgruppe in den Äthylrest ab.

Im Verlauf seiner weiteren Untersuchungen gelang es Küster, auf oxydativem Wege nachzuweisen, daß alle vier Stickstoffatome des Hämins Pyrrolringen angehören, von denen zwei in β -Stellung je einen Propionsäurerest und eine Methylgruppe tragen. Auch konnte Küster den Dimethyläther des Hämatoporphyrins, der an Stelle der beiden alkoholischen Hydroxylgruppen des Hämatoporphyrins zwei Methoxygruppen enthält, außer zu den beiden Hämatinsäuren zu einer Verbindung $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_8\text{N}_4$ abbauen, die sich als ein Methoxyderivat des obigen Methyläthylmaleinsäureimids erwies. Ihre spezielle Konstitutionsformel:

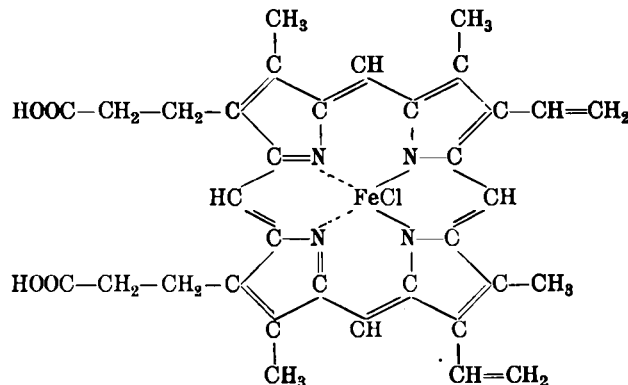


ist erst später von H. Fischer streng bewiesen worden.

Wir müssen es uns hier versagen, auf die zahlreichen weiteren experimentellen Arbeiten Küsters über den Blutfarbstoff näher einzugehen. Sie ergaben zusammen mit den Versuchsergebnissen anderer Forscher ein immer abgerundeteres Bild vom chemischen Verhalten des Hämins, so daß es einen Mann von der intuitiven Veranlagung Küsters reizen mußte, ein Konstitutionsbild dieses Farbstoffs zu entwerfen. So überraschte er denn im Jahre 1912 die chemische Welt mit der Veröffentlichung einer Formel des Hämins, die alle bis dahin bekannten Tatsachen über diesen Farbstoff in klarer, einfacher Weise zusammenfaßt³⁾. Sehen wir von gewissen unwesentlichen Nebenvalenzbeziehungen in der Küsterschen Formel ab und schreiben sie ohne irgendwelche Veränderung der gegenseitigen Atombindungen in möglichst symmetrischer Form, so ergibt sich das folgende Bild:



welches fast identisch mit der durch die synthetischen Arbeiten Hans Fischers bewiesenen Formel ist:



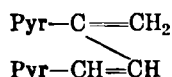
Nach der Küsterschen Formel liegt im Hämin das innerkomplexe Eisensalz einer Tetrapyrrolverbindung vor, in der die vier Pyrrolkerne in den α -Stellungen durch Methingruppen zusammengehalten werden und in den β -Stellungen durch vier Methylreste, zwei Vinylgruppen und zwei Propionsäurereste substituiert sind. Der Umkreis des Häminmoleküls stellt so einen Kohlenstoffzwanzigerring dar, in welchem durch die N-Atome vier Pyrrolkerne und durch das Eisenatom vier metallhaltige heterocyclische Sechsringe eingebaut sind. Die Farbe der Verbindung ist eine Folge der zahlreichen konjugierten und gekreuzten Doppelbindungen des Moleküls.

Mit der Aufstellung seiner Häminformel hat Küster der chemischen Wissenschaft einen Dienst erwiesen, der nicht hoch genug eingeschätzt werden kann.

³⁾ Schon 1907 hatte Küster mit seinem Schüler Lacour (siehe die Würzburger Dissertation des letzteren) ein Formelbild für Hämin aufgestellt, welches die wesentlichen Züge der späteren Formel trägt.

Wenn diese Formel auch zunächst fast allgemein abgelehnt wurde — man gab der Willstätterschen Formulierung des Hämins den Vorzug —, so hat sie doch ihn selbst und auch andere Forscher zu zahlreichen Experimenten angeregt. Vor allem wurde sie für Hans Fischer, dessen anfängliche Versuche dahin gingen, Verbindungen vom Typus der Willstätterschen Formel zu synthetisieren, schließlich die Grundlage zu seinen eleganten Synthesen der Porphyrine und vor allem des Hämins.

Die Abänderungen, die William Küster später an seiner Häminformel vornahm, so die Annahme einer Gruppierung



statt zweier Vinylgruppen, und die radikalartige Formulierung des Hämins waren nicht recht glücklich.

Leider kann auf die zahlreichen Einzelarbeiten Küsters über den Blutfarbstoff und seine Derivate, so auf seine Esterifizierungs- und Halogenisierungsversuche, seine Arbeiten über die Wertigkeit des Eisens im Hämochromogen und Hämin, seine

Arbeiten über die Art der Bindung zwischen Globin und Hämochromogen usw., so wichtig sie auch an sich sind, hier nicht näher eingegangen werden, dagegen müssen wir noch kurz seine Arbeiten über die Gallenfarbstoffe streifen. Wohl das wichtigste Ergebnis seiner Studien auf diesem Gebiete ist die schon frühzeitig gefundene Tatsache, daß der am besten charakterisierte Gallenfarbstoff, das Bilirubin, dem man nach H. Fischer die Formel $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{N}_4$ zuerteilt, bei der Oxydation mit Chromsäure, ebenso wie das Hämin, die beiden Hämatinsäuren liefert. Küster hat so als erster die physiologisch bedeutsame, konstitutionelle Verwandtschaft von Blutfarbstoff und Gallenfarbstoff bewiesen. Spätere Forschungen haben diesen Zusammenhang noch weiter vertieft.

Die hier gegebene kurze Schilderung des Lebenswerkes William Küsters konnte naturgemäß nur lückenhaft sein. Ich hoffe aber, daß sie dazu beitragen wird, die Erinnerung an einen Mann wachzuhalten, der unter meist schwierigen äußeren Bedingungen Großes für unsere Wissenschaft geleistet hat. [A. 109.]

Eine einheitliche Theorie des Trockenvorgangs und der Wärmepolymerisation fester Öle.

Von Dr. B. SCHEIFELE, Heidelberg.

(Eingeg. 13. April 1929.)

Die Verwendung der fetten trocknenden Öle für sich oder in Verbindung mit Harzen oder Pigmenten als Anstrichstoffe beruht auf ihrer Fähigkeit, nach Ausbreitung in dünner Schicht fest zu werden und dadurch einen „Film“ zu bilden. Dieses für die Firnis- und Lackindustrie wesentlichste Merkmal, das Trockenvermögen, ist schon seit einigen Jahrzehnten der Gegenstand vieler Untersuchungen¹⁾, ohne daß bisher eine einheitliche Auffassung und Erklärungsweise für den Ablauf der Trockenvorgänge besteht. Die Ursachen für das Fehlen einer einheitlichen Auffassung liegen zum Teil darin, daß sich einerseits im Laufe der Jahre ein mehrfacher Wechsel der Betrachtungsweise (rein chemische, kolloidale und chemisch-kolloidale Theorien) vollzog, und daß andererseits Trockentheorien vielfach nur auf Grund von Versuchsergebnissen eines engen Teilabschnitts des Trocknungsprozesses oder gar auf Grund von unter recht undefinierten Bedingungen ausgeführten Versuchen aufgestellt worden waren. Da die moderne Forschung über den Aufbau der Materie zu der Erkenntnis geführt hat, daß zwischen chemischen und physikalischen Vorgängen keine scharfen Grenzen bestehen, bzw. daß vielfach beide Vorgänge untrennbar miteinander verknüpft sind, so muß eine Theorie, die eine Vielheit der beim Trockenprozeß auftretenden Erscheinungen zwanglos erklären soll, sowohl chemische als auch physikalische Gesichtspunkte aufweisen²⁾.

Im Gesamtgebiet der fetten Öle lassen sich nach Eibner³⁾ 3 Gruppen unterscheiden: trocknende (Holzöl, Leinöl), halbtrocknende (Mohnöl) und nichttrocknende (Mandelöl) Öle. Die Zusammensetzung der für die einzelnen Gruppen typischen Öle geht aus der nachstehenden Tabelle hervor.

Typisches Öl	Elae stearinsäure (3 konjug. Doppelbind.) %	Linolensäure (3 Doppelbind.) %	Linolsäure (2 Doppelbind.) %	Ölsäure (1 Doppelbind.) %
Holzöl . .	über 80	—	—	4—5
Leinöl . .	—	22,8	58,9	4,5
Mohnöl . .	—	—	58,5	28,3
Mandelöl .	—	—	—	über 80

Außerdem enthalten diese Öle als Triglyceride noch etwa 50% Glycerin und einen geringen, für ihr Verhalten im allgemeinen unwesentlichen Prozentsatz an anderen Fettsäuren, wie Stearin-, Palmitin-, Myristin- und Arachinsäure, sowie an unverseifbaren Stoffen. Ein Blick auf die Tabelle läßt sofort erkennen, daß zwischen dem Grad des „Ungesättigtseins“ und der Trockenkraft eines Öles ein ursächlicher Zusammenhang besteht. Die Zahl der im Triglyceridmolekül vorhandenen Doppelbindungen nimmt vom Holzöl nach dem Mohnöl hin ab, und ebenso verhält es sich mit dem Trockenvermögen. Holzöl ist von allen bekannten fetten Ölen das am besten trocknende, und Mandelöl trocknet unter den üblichen Bedingungen überhaupt nicht. Schon früher wurde beobachtet, daß zwischen der Jodzahl eines Öles und dessen Trockenfähigkeit Beziehungen bestehen. Aber dadurch, daß dabei der Grad des Ungesättigtseins mit der Jodzahl des Öles identifiziert wurde, mußten diese Zusammenhänge notwendigerweise im ganzen unklar bleiben. Die Jodzahl ist nämlich nur ein, und zwar bei Vorhandensein von konjugierten Doppelbindungen nicht einmal ein zuverlässiges Kriterium für die Zahl der im Molekül vorhandenen Doppelbindungen. Der Grad des Ungesättigtseins hingegen ist nicht allein durch die Zahl der Doppelbindungen, sondern auch durch räumliche Lagerung bedingt. Unter der räumlichen Lagerung sind die bereits von A. Eibner unterschiedenen Isomeriearten⁴⁾ der Fettsäuren und Glyceride zu verstehen: Entfernung der Doppelbindung von der Carboxylgruppe (Ortsisomerie der Fettsäuren), gegenseitige Lage der Doppelbindungen im Fettsäurerest (Stellungsisomerie der Fettsäuren), Entfernung der Doppelbindung vom Molekelzentrum (geometrische Isomerie wie bei Fumar- und Maleinsäure) sowie gegenseitige Lagerung der drei Fettsäurereste im Glyceridmolekül (Glyceridisomerien). Ebenso wie zwischen dem Trockenvermögen und dem Grad des Ungesättigtseins besteht nun auch eine Parallelität zwischen der letzteren Eigenschaft und der so-