

Hans Musso

Über Hans Musso (1925 – 1988) und sein wissenschaftliches Werk

Kindheit, Jugend, Studium

Hans Musso war ein zurückhaltender, seine eigene Person immer zurücknehmender und in persönlichen Dingen fast verschlossener Mensch. Über seine Kindheit und Jugend im Baltikum, Kriegsjahre und Flucht sprach er mit seinen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen so gut wie nie, mit jüngeren Dozenten – wie mir – sehr selten, allenfalls mit einigen wenigen gleichaltrigen und gleichrangigen Kollegen. Erst gegen Ende seines Lebens, als der tödliche Charakter seiner Krankheit offenkundig geworden war, änderte sich das ein wenig.

Dennoch ist es falsch, ihn als schroff oder abweisend zu sehen, dazu war er im täglichen Umgang meistens zu freundlich und wohlwollend, und was ihm an Worten fehlte, glich er häufig durch kleine Gesten und Aufmerksamkeiten – auch gelegentliche Scherze – gegenüber jedermann aus.

Da das private und das berufliche Leben strikt voneinander getrennt waren, kann eine Nachzeichnung seines nicht-wissenschaftlichen Lebenslaufs notwendigerweise nur in groben Zügen erfolgen.

Hans Musso wurde am 17. August 1925 als drittes und mittleres Kind des Rechtsanwaltes Alexander Musso und seiner Ehefrau Ellinor, geb. Gernhardt, in Camby bei Dorpat in Estland geboren. Während die väterlichen Vorfahren Dorpatenser Kaufleute waren, stammte die Familie der Mutter teils aus dem Hessischen, teils aus dem Schleswigschen. Sie war in der Mitte des 19. Jahrhunderts ins Baltikum ausgewandert und hatte es dort zu Wohlstand und Gutsbesitz gebracht.

Die Welt, in die Hans Musso hineingeboren wurde, können die meisten von uns sich nicht vorstellen. Nicht nur weil er selbst so selten davon sprach, sondern vor allen Dingen deshalb, weil sie während und als Folge des Zweiten Weltkriegs unwiderruflich untergegangen ist. In seiner Antrittsrede vor der Heidelberger Akademie wies Hans Musso im Jahre 1977 auf den prägenden Einfluß hin, den „die traditionsbewußte deutsch-baltische Gesellschaft mit dem unausgesprochenen Bewußtsein einer aussterbenden Oberschicht auf Pflichtbewußtsein und Apartheitsgefühle“ ausübte. Seine patriarchalische Haltung gegenüber vielen

Menschen, die später mit ihm zu tun hatten, hat hier eine ihrer Wurzeln.

Das großbürgerliche Elternhaus ermöglichte ihm und seinen Geschwistern eine frohe und freie Kinder- und Jugendzeit, in der Natur etwas Allgegenwärtiges, Vertrautes bedeutete. Der Heranwachsende begann unter der Anleitung seines Naturkundelehrers Mettig am Deutschen Klassischen Gymnasium in Riga einen Wissensschatz über Pflanzen und Tiere anzulegen, von dem er Zeit seines Lebens zehren konnte, und dessen Breite immer wieder überraschte. Auf die Wiederaufnahme dieser nicht-chemischen Naturerkundungen nach der Emeritierung hatte Hans Musso sich besonders gefreut.

Auch eine zweite Eigenschaft sollte sich als Geschenk fürs Leben erweisen: die hochgradige Begabung des jungen Hans für Zeichnen und Malen, besonders für Schrift. Die Eltern förderten dieses Talent, das möglicherweise aus der mütterlichen Linie stammte (der Maler und Schriftsteller Robert Gernhardt war ein Vetter von Hans Musso), durch Ausbildung bei einem Zeichenlehrer. Nutzbringend setzte er seine kalligraphischen Fähigkeiten beim Entwerfen von Grabinschriften für einen Steinmetzen ein. Daß sich gerade diese Begabung in der Chemie auf das Schönste würde entfalten können, war natürlich nicht absehbar. Aber rückblickend kann man feststellen, daß es diese Gabe war, auf der viele der chemischen Leistungen und Erfolge Mussos beruhen.

Die um 1925 Geborenen haben unter dem Dritten Reich und seinen Folgen oft mehr leiden müssen als die Älteren, die diese verhängnisvolle Entwicklung zu verantworten haben. Für Hans Musso waren diese Folgen: Zwangsumsiedlung nach Posen im Jahre 1939 als Folge des Hitler-Stalin-Paktes im Alter von 14 Jahren, Reifevermerk – wie es hieß – 1943 (tatsächlich brauchte man Soldaten), Kriegsteilnahme, Verwundung, längere Lazarettaufenthalte, Flucht. Aber auch nach Kriegsende konnte der inzwischen gereifte Entschluß, Chemie zu studieren – er hatte sich vorsorglich noch in Posen eingeschrieben – nicht verwirklicht werden, denn wie alles andere waren auch die Universitäten zerstört. „Nachdem ich“, so schreibt Hans Musso in der erwähnten Akademierede, „mich steineklopzend im Straßenbau und als Holzfäller im Harz betätigt hatte, begann ich durch Zufall und mit viel Glück in Göttingen das Studium“. Auch über diese Zeit ließe sich viel berichten, da es inzwischen viele Quellen darüber gibt. Hans Musso hat das nicht getan, und so will auch ich mir nur einige kurze Bemerkungen erlauben. Nur 1.5% der männlichen Studenten hatten nicht am Krieg teilgenommen, 20% waren – wie Hans Musso – sogenannte Oststudenten, denen meistens jegliche Unterstützung durch Zuhause fehlte – weil es keins mehr gab. Gerade weil das Leben der letzten Jahre im Wortsinne wahnsinnig gewesen war, bedeutete den Studenten das Studium – trotz aller Widrigkeiten – *alles*. Ihm widmete man sich mit ganzer Kraft und größtem Eifer: man schuf sich eine neue, erstmals eine *eigene* Welt. Studium und Promotion wurden in wenigen Jahren abgeschlossen, und im November 1952 legte Hans Musso seine Doktorarbeit „Über die Kondensation der Aminosäure- und Peptidester“ vor, die er unter Anleitung von Hans Brockmann angefertigt

hatte. Nun war sein Berufswunsch doch noch in Erfüllung gegangen, Lebensmöglichkeiten begannen sich abzuzeichnen und wurden ganz sicher dadurch verstärkt, daß Hans Musso die Medizinstudentin Eve-Maria Thomsen kennenlernte und 1953 heiratete; 1954 wurde der erste Sohn, Andreas, geboren, dem 1958 (Dieter) und 1963 (Paul) zwei weitere Söhne folgen sollten.

Die Jahre in Göttingen

Die Welt der Stoffe kann man mit einem Kegel vergleichen, durch den die Chemie horizontale Schnitte legt. Die durch die Kegelspitze repräsentierten Stoffe sind die des Alltags, die in verhältnismäßig hohen Konzentrationen vorkommen und durch unsere Sinnesorgane und einfache Geräte beobachtbar sind. Zu ihrer Trennung und Reinigung werden die klassischen Trennmethoden benutzt. Je tiefer wir die Schnittebenen legen können, desto größer wird die Zahl der Stoffe, immer kleinere Konzentrationen werden erfassbar, die Komplexität der Welt entfaltet sich in zunehmendem Maße. Dieser Prozeß hält in der Chemie unverändert an, er hat dazu geführt, daß der Abstand der wissenschaftlichen Chemie von den Alltagserfahrungen der meisten Menschen immer größer wird. Gerade diese zunehmende Komplexität macht aber für den, der sich mit dieser Wissenschaft beschäftigt, einen wesentlichen Teil ihres Reizes aus.

Ein derartiger Schnitt konnte in der Organischen Chemie im Jahrzehnt nach Kriegsende geführt werden, wobei zwei Methoden für die beginnende wissenschaftliche Entwicklung von Hans Musso von großer Bedeutung waren: die Chromatographie und die Infrarotspektroskopie. Was die Chromatographie anbelangt, so war er in Göttingen in bester Umgebung, hatte doch Brockmann wesentliche Beiträge zur Entwicklung dieser neuen Methode, besonders in Form der Säulenchromatographie, geleistet. Aber auch in allen anderen dieser Trennverfahren – Papier-, Dünnschicht-, später der Gaschromatographie – brachte er es zu großer Meisterschaft. Als Hans Musso sich 1957 in Göttingen habilitierte, war sein Habilitationsvortrag bezeichnenderweise modernen Trennverfahren gewidmet.

Die Infrarotspektroskopie war die erste physikalische Methode, die wichtige Strukturinformationen über alle Substanzklassen lieferte, sie wurde deshalb von den Chemikern in kürzester Zeit akzeptiert. Obwohl alle Voraussetzungen gegeben waren – eine hervorragende chemische Ausbildung, ein sich entwickelndes Methodenarsenal, große Freude am Experiment, an der Labortätigkeit ganz allgemein – suchte Musso längere Zeit nach einem für seine eigenständige Arbeit geeigneten Problem. Der zündende Funke kam 1952 im Verlaufe einer Prüfung, an der Hans Musso teilnahm. „In diesem Gespräch“, so berichtete er 10 Jahre später, als ihm der Göttinger Akademiepreis verliehen wurde, „fiel auch der Name Lackmus, das ist ein Farbstoff, den viele von Ihnen als Indikator aus der Schule kennen, denn Säure färbt er rot und alkalische Lösungen blau. Darauf fragt jetzt der Kandidat den Professor nach der Formel für Lackmus, die er angab, vergeblich in den Lehrbüchern gesucht zu haben. Obwohl an einen Experten auf dem Ge-

biet natürlicher Farbstoffe gerichtet – nämlich H. Brockmann – blieb diese Frage unbeantwortet. Ich war damals zufällig dabei und empfand es als peinliche Lücke für die Organische Chemie.“

Welch für Hans Musso typische Wortwahl: Wie konnte es in einem so schönen Wissenschaftsgebiet eine derartige Kenntnislücke geben?! Nun war es keineswegs so, daß sich bisher noch niemand mit dem Lackmus oder – allgemeiner – mit Farbstoffen beschäftigt hatte, die aus Flechten gewonnen werden. Seit Jahrhunderten – vielleicht sogar schon im Altertum – war bekannt, daß bei der Behandlung von hellgrauen Flechten mit Harn oder wäßrigem Ammoniak und Luft nach einigen Tagen ein violetter Farbstoff entstand, der bis zum Ende des 19. Jahrhunderts als Orseille neben Alizarin und Indigo zum Färben von Seide und Wolle Verwendung fand. Den gereinigten Alkoholauszug aus Orseille nennt man Orcein, und hiermit hatte sich tatsächlich eine lange und illustre Reihe von Chemikern beschäftigt, die von J. v. Liebig, J. Dumas, C. Liebermann, K. Zulkowski und F. Henrich bis zu J. McOmie und E. Dempsey reichte. Nur waren deren Bemühungen herauszufinden, was die Orceinfarbstoffe und der Lackmus chemisch sind, erfolglos geblieben – offenbar ein bedeutsames und schwieriges Problem.

Um ein großes wissenschaftliches Problem zu lösen, braucht man außer vielen eher fachlichen Eigenschaften auch Mut, Ausdauer und den festen Willen, sich von Widrigkeiten, und seien sie noch so groß, nicht abschrecken zu lassen. Auch wenn noch so große Autoritäten an dieser Aufgabe gescheitert waren, war das kein Grund für Hans Musso, seine Trennungsbemühungen schon im Ansatz aufzugeben. „Sag nicht, es muß so sein, sondern sieh nach, ob es so ist“ – ein besseres Motto als diesen Satz L. Wittgensteins kann ich mir für die ersten Arbeiten Mussos kaum vorstellen.

Die Konstitutionsermittlung der Orcein- und Lackmusfarbstoffe erfolgte zwischen 1955 und 1968. In der strengen Abfolge Auftrennung des Stoffgemisches, Reinheitsbestimmung, Strukturermittlung der Einzelkomponenten, Synthese der verschiedenen Farbstoffe, einschließlich der Darstellung optisch aktiver Produkte, Aufklärung des Bildungsmechanismus inklusive möglicher Biogenesewege, ist diese gesamte Arbeit noch heute ein Lehrbuchbeispiel für die Denk- und Arbeitsweise der Organischen Chemie von höchstem Rang. Die älteren Autoren waren bereits an unzureichenden Trennungsverfahren gescheitert. Hans Musso gelang es, durch Verteilungschromatographie Orcein in 14 verschiedene Farbstoffe zu zerlegen.

Diese Trennungen wurden an Cellulosepulver durchgeführt, das Musso aus seiner Doktorarbeit kannte, und stellen eine formidable Leistung an Geschicklichkeit und auch an Geduld dar. Trennungen an natürlichen Polymeren, insbesondere auch die Trennung von Enantiomeren, haben Musso zeitlebens interessiert und wurden in späteren Arbeiten immer wieder genutzt. Abb. 1 wurde einer zusammenfassenden Arbeit Mussos entnommen, wie auch ein großer Teil der folgenden Formelschemata und Diagramme seiner Hand entstammt. Zeichnungen wie diese, die wie gestochen aussehen, wie aus einem Lehrbuch des 19. Jahrhunderts, findet man immer wieder.

Die quantitative Stofftrennung spielt im wissenschaftlichen Werk Mussos eine entscheidende Rolle. Ihm ging es bei der Aufklärung der Orceinfarbstoffe sehr wohl darum, sich mit einer aufsehenerregenden Leistung den Eintritt in die wissenschaftliche Welt zu verschaffen. Aber das Spektakuläre stand nicht im Vordergrund – dafür hätte die Charakterisierung der zwei, drei wichtigsten Komponenten ausgereicht. Es ging um das völlige Verständnis des Problems, daher um die Isolierung aller Produkte. Neben der säulenchromatographischen Trennung wurden andere, wie die

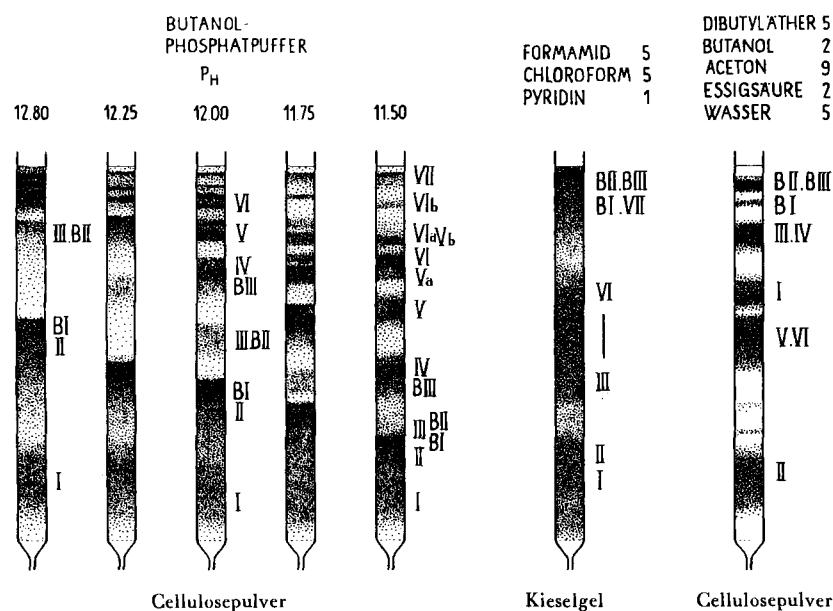
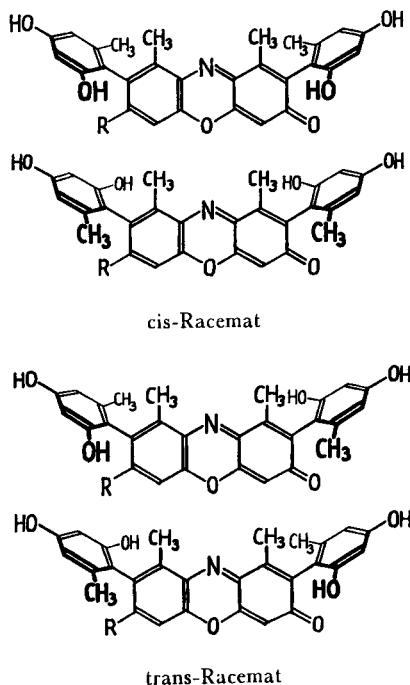


Abb. 1. Die chromatographische Zerlegung der Orceinfarbstoffe

Craig-Verteilung, zum Vergleich herangezogen. Immer wieder wurde nach weiteren, mechanistisch gleichfalls vorstellbaren Produkten gesucht. Sie wurden nicht gefunden, was – so merkt Hans Musso an – „natürlich kein Beweis dafür ist, daß sie nicht vorhanden sind“.

Die Konstitutionsermittlung der Orceinfarbstoffe erfolgte vorwiegend mit Hilfe der Schwingungs- und Elektronenspektroskopie, und es konnte gezeigt werden, daß diese Stoffe das 2-Phenoxyazon-Grundgerüst und charakteristische Banden für Amino- und Hydroxyfunktionen enthalten. Das chemische Verhalten der reinen Substanzen lieferte weitere Strukturhinweise, so daß die Orceinfarbstoffe schließlich als Derivate von 7-Amino- und 7-Hydroxyphenoxyazon-(2) bzw. 7-Amino-phenoxyazim-(2) erkannt wurden.

Schema 1



β - und γ -Amino-orcein: R = NH₂
 β - und γ -Oxy-orcein: R = OH
 β - und γ -Amino-orceimin: R = NH₂; = NH₂⁺ statt = O

Bei der Strukturbestimmung spielen Symmetrie- und stereochemische Argumente eine wichtige Rolle. Läßt man die chemischen Details dieser Formel einmal außer Betracht und konzentriert sich mehr auf ihre Gestalt, so kann man die Gedankengänge Mussos leichter verfolgen und die Entwicklung seiner späteren Studien besser verstehen. In diesen Strukturen sind nämlich in einer Art Embryonalzustand enthalten: die Untersuchungen über Wasserstoffbrücken in Phenolen und Aminen, die Arbeiten über Phenazine, Probleme der Phenoloxidation, die Studien über Bi- und Polyarylverbindungen, Fragen zum Problem der Aromatizität und nicht zuletzt die Enantiomerentrennung von Molekülen mit Chiralitätsachse. Zieht man ferner den Gewinn mit ins Kalkül, der bei der Lösung dieser anspruchsvollen Aufgabe auch psychologisch gemacht wurde („Ich kann Probleme lösen, an denen viele gescheitert sind“), so kann man selbst

die Lösung des noch viel schwierigeren Fliegenpilzfarbstoff-Problems auf die frühen Leistungen und Erfolge in Göttingen zurückführen. Kein Wunder, daß er an diesem Ort so hing. An den Orceinarbeiten – insgesamt 26 Veröffentlichungen – waren im übrigen nie viele Personen beteiligt. Wie es überhaupt ein Kennzeichen von Mussos Arbeitsweise war, ein Problem entweder ganz allein oder nur mit einem oder zwei Mitarbeiter/innen anzugehen – darunter auch vorzügliche Laborantinnen, die als gleichberechtigt gesehen und behandelt wurden.

Was aber ist Lackmus?

Lackmus und Orcein werden aus den gleichen Flechtenarten nach ähnlichen Verfahren hergestellt, man darf also im Lackmus eine ähnliche Zusammensetzung vermuten. Chromatographisch erkennt man im Lackmus in geringer Menge viele der Orcein-Farbstoffe. Der Hauptbestandteil des Lackmus war aber polymerer Natur, er besitzt ein mittleres Molekulargewicht von ca. 3300. Eine plausible Struktur, die mit allen experimentellen Befunden übereinstimmt, zeigt Abb. 2.

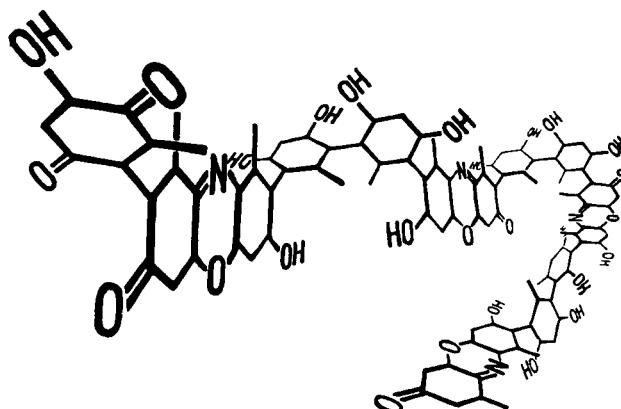
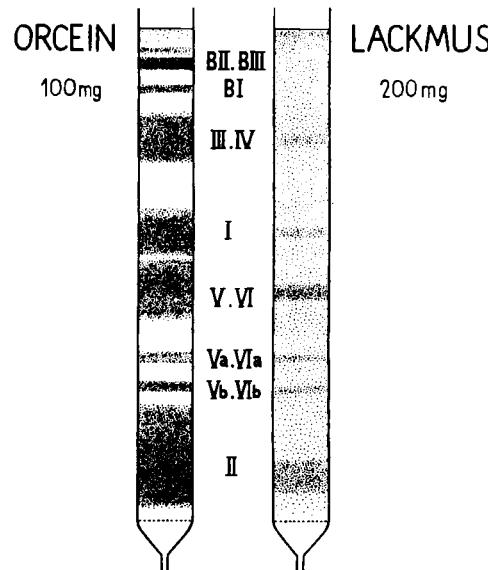
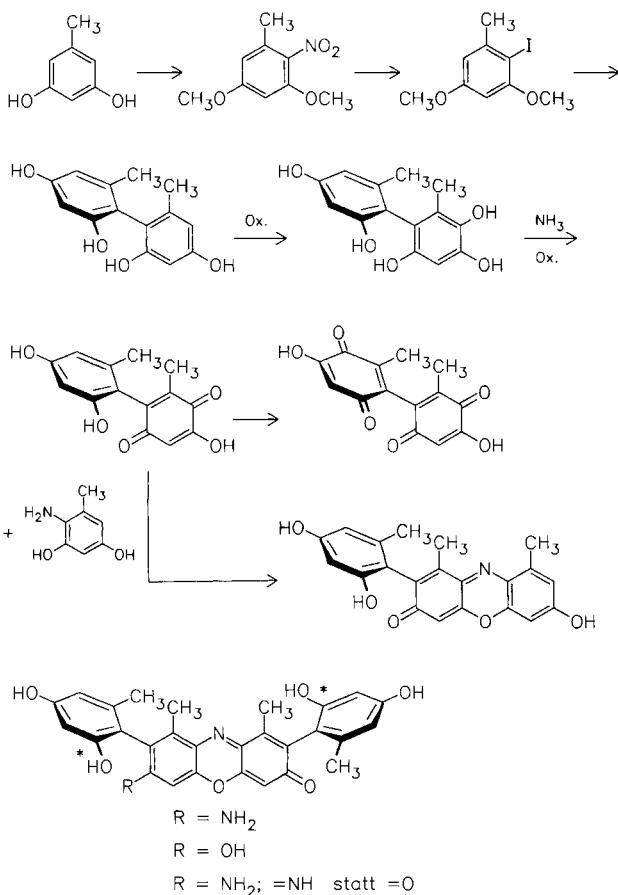


Abb. 2. Zur Struktur des Lackmus (vermutlich aus Gründen der Übersichtlichkeit waren in der Strukturformel die aromatischen C-C-Doppelbindungen nicht eingezeichnet worden)

Hier sind 5–6 Hydroxyorcein-Einheiten miteinander verknüpft; durch die zahlreichen asymmetrischen Verknüpfungen wird die Zahl der Diastereomeren sehr groß und die Trennung in sterisch einheitliche Fraktionen naturgemäß erschwert.

Hans Musso hat seine Formeln immer selbst gezeichnet. Nach der Mühe im Laboratorium bedeutete es für ihn nicht nur eine Freude sondern auch Entspannung, sich dabei ganz in diese immer komplizierter werdenden Strukturen und Muster zu vertiefen. Der Aufwand hierfür war denkbar gering: Bleistift und Tuschefüller, Lineal, allenfalls Zirkel und Winkelmaß. Zeichenschablonen für die Chemie gab es noch nicht. Das „schöne Schreiben“, an dem er sich schon als Junge so sehr erfreut hatte, kehrte hier in anderer Form wieder. Denn auch Chemie ist eine Sprache, die ein Sprach- und ein Schriftbild benötigt, und was ihm bei jenem möglicherweise fehlte, besaß er bei diesem in hohem Maße. In der Organischen Chemie erfolgt der Konstitutionsbeweis traditionell durch die Totalsynthese. Hieran hielt sich auch Hans Musso – nicht zuletzt deshalb, weil der spektroskopische Strukturbeweis doch nicht völlig zwingend war. Als repräsentatives Beispiel für viele durchgeführte Totalsynthesen sei seine Darstellung des α -Hydroxy-orceins vorgestellt (Schema 2).

Schema 2. Darstellung von α -Hydroxy-orcein



Aus Orcin wurde über 2-Nitroorcindimethylether und 2-Iodorcindimethylether nach der Ullmann-Reaktion und

Etherspaltung in guter Ausbeute Tetrahydroxy-bi-tolyl erhalten, dessen Oxidation nach Teuber mit Kalium-nitroso-disulfonat die gleichen Chinone ergibt wie die Autoxidation des Orcins in Lauge. Die Synthese des α -Hydroxyorcins gelang dann u. a. durch Kondensation eines der Chinon-Intermediate mit 2-Aminoocin in Eisessig. Das kristalline Produkt stimmte in den Spektren und im Mischschmelzpunkt der Acetate mit den aus Orcein und Lackmus isolierten Präparaten überein. Damit war die Strukturzuordnung endgültig gesichert. Auf verwandten Wegen wurden auch die β - und γ -Komponenten aufgebaut. Mit der Total-synthese dieser lange gesuchten Farbstoffe waren die Arbeiten jedoch noch nicht beendet. Nun galt es, ihren Bildungsmechanismus aufzuklären, sowie – und erst das konnte Hans Musso als endgültigen Abschluß akzeptieren – auch die in der Natur vorkommenden, optisch aktiven Farbstoffe synthetisch zu gewinnen und ihre absolute Konfiguration zu bestimmen. Beide Probleme wurden gelöst. Vielen Fachgenossen galt und gilt Musso als Naturstoffchemiker, besonders wegen seiner Lackmusarbeiten. Das ist nicht richtig: Er hatte von Anfang an, auch schon in Göttingen, ein großes Interesse an mechanistischen Untersuchungen und den dazu erforderlichen physikalischen Methoden.

Daß er sich dieses Wissen selbst erarbeitet hat, muß man vor allen Dingen deshalb hoch bewerten, weil es – auch das eine Folge des Zweiten Weltkriegs – eine Physikalische Organische Chemie damals in Deutschland nicht gab; und das Göttinger Institut war in seiner Theorieferne keine Ausnahme. Auch stereochemische Überlegungen und Symmetrieargumente spielen bereits in den ersten eigenen Arbeiten eine sehr wichtige Rolle. Sie wurden in der Folgezeit immer häufiger genutzt und perfektioniert. Wichtige Anregungen in dieser Hinsicht haben ihm dabei die sog. BGZ-Symposien gegeben, die in den 50er Jahren in Braunschweig, Göttingen und Zürich stattfanden, und die ihn außerdem Kontakt und Freundschaft zu den Schweizer Chemikern finden ließen, Beziehungen, die sein Leben lang Bestand haben sollten und ihm sehr viel bedeuteten.

Wenn ein Problem gelöst war, dann wurde auch die Arbeit daran eingestellt. Konsequenterweise heißt die letzte Publikation dieser Serie: Über Orceinfarbstoffe, 26. und letzte Mitteilung. Diese Farbstoffe wurden nie wieder angerührt, auch nicht mit physikalischen Methoden, die erst später zur Verfügung standen, der Kernresonanzspektroskopie und der Röntgenstrukturanalyse. Dabei waren viele der Proben noch vorhanden: wohl aufbewahrt in Probegläsern, die alle mit einem sorgfältig gezeichneten Etikett versehen und dann in den im Laufe der Jahre leergeräumten Zigarrenkästen und Zigarettendosen – auch hierin seinem Lehrer Brockmann folgend – aufbewahrt wurden. Ich möchte diesen Forschungs- und Lebensabschnitt mit einem Zitat von Hans Musso beenden, das in seinem verhaltenen Humor und seiner lakonischen Diktion sehr typisch ist: „Zum Schluß mag man sich fragen, ob Orcein und Lackmus Naturstoffe sind oder nicht. Eigentlich sind sie es nicht, denn sie werden von selbst weder in einer lebenden noch toten Zelle gebildet. Man ist also nur dann berechtigt, sie auch

weiterhin, wie es in vielen Büchern geschieht, als Naturstoffe zu führen, wenn man den Vorgang, bei dem eine Orseille-Flechte z.B. mit Harn in Berührung kommt, als einen natürlichen bezeichnet“.

Die geschilderten Arbeiten hatten wichtige Konsequenzen: Mit ihnen habilitierte Musso sich 1957 in Göttingen; wegen der Wertschätzung und des Ansehens, das er mit ihnen in der wissenschaftlichen Welt gewonnen hatte, wurde er 1961 als außerordentlicher Professor für Organische Chemie an die Phillips-Universität in Marburg berufen und erhielt im gleichen Jahr den Preis für Chemie der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen.

Zwischenstation in Marburg

Die neuen Arbeitsgebiete, die sich aus dem Lackmusproblem entwickelten (sie wurden bereits teilweise genannt), verdanken ihre Existenz zum einen der Sorgfalt Mussos beim Aufarbeiten von Experimenten und seinen Trennkünsten, der quantitativen Chromatographie. Zum anderen erkannte er aber auch, daß sich an und mit diesen Molekülen viele Probleme der Organischen Chemie aus ganz anderen Bereichen untersuchen lassen, daß ihnen damit exemplarischer Wert zukommt, wie das bei komplexen Naturstoffen ja häufig der Fall ist.

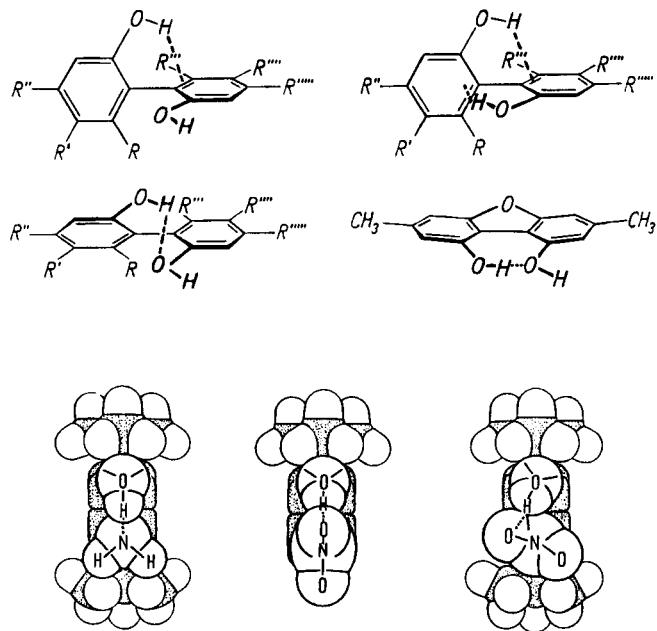
Zu den Problemen, die durch sorgfältiges Experimentieren gelöst wurden, zählen vornehmlich Strukturbestimmungen, so des Henrichschen Chinons, eine vereinfachte Darstellung des Pilzfarbstoffs Phoenicin, die Konstitutionsermittlung der Indikatorfarbstoffe Resorcinblau und Lackmoid u.a.m.

Zu den ersten neuen Forschungsgebieten zählen die Untersuchungen über Wasserstoffbrücken, über Phenoxazine und über den Mechanismus der Phenoxidation. Wie fast alle anderen, so haben sich auch diese Arbeitsrichtungen Mussos nach einem sehr ähnlichen Mechanismus entwickelt: Nach einer gewissen Inkubationszeit erscheinen erste Arbeiten mit ihm als Alleinautor, dann wird das Projekt mit einigen Mitarbeitern vertieft und ausgebaut, dann wendet er sich Neuem zu. Das ganze Leben durchziehende Vorhaben gibt es in Mussos wissenschaftlichem Werk nicht. Die Zahl der Mitarbeiter bei den verschiedenen Arbeiten war — wie schon erwähnt — meistens klein. Die Inkubationsphase konnte durchaus Jahre dauern, in denen Material gesammelt und Literatur gelesen wurde. In vieler Hinsicht war Musso außerdem ein langsamer Mensch. Und je hastiger die Welt wurde, desto mehr wurde seine Ruhe zu einer seiner großen Stärken.

Wasserstoffbrücken waren Musso bereits im Verlaufe seiner Doktorarbeit begegnet, denn sie spielen ja bei Aminosäuren und der Ausbildung der Tertiärstruktur von Peptiden eine wesentliche Rolle. Zum Studium dieses Bindungsphänomens, das über den unmittelbaren Bereich benachbarter Atome hinausreicht, ist die Schwingungsspektroskopie vorzüglich geeignet. Und tatsächlich war die erste alleinige Publikation Mussos, 1955 in den Chemischen Berichten erschienen, den Wasserstoffbrücken in Orcin, Oxybenzoësäuren und verwandten Verbindungen gewidmet. Er konnte zeigen, daß in den Anionen der *o*-Oxybenzoësäuren die Oxy-

gruppen so starke, kurze intramolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden, daß im üblichen Frequenzbereich keine OH-Banden mehr auftreten. Die Arbeiten auf diesem Gebiet wurden dann für vier Jahre unterbrochen, danach aber mit umso größerem Eifer wieder aufgenommen und intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken bei *o*-Hydroxy-biphenylen, Hydroxy-biphenylchinonen, Hydroxy-naphthochinonen, Nitrophenolen und vielen anderen Substanzen studiert. Die Materialbasis für diese Untersuchungen war deshalb so breit, weil durch die umfangreichen Trenn- und Synthesearbeiten des Orcein- und Lackmusprojekts eine Vielzahl von vollständig charakterisierten und sauberen Substanzen zur Verfügung stand. Von den zahlreichen interessanten spektroskopischen Befunden sei einer näher erläutert. Die IR-Spektren der 2,2'-Dihydroxy-biphenyl-Derivate erweisen, daß H-Brücken bevorzugt von den OH-Gruppen zu den π-Elektronen des jeweils anderen Rings ausgebildet werden, wobei die Torsionsschwingung beider Ringe gegeneinander nicht stört (Schema 3).

Schema 3. Wasserstoffbrücken in Dihydroxy-biphenylen



H-Brücken zwischen beiden OH-Gruppen treten in geringem Umfang nur dann auf, wenn in 6,6'-Stellung keine Substituenten stehen. Eine andere interessante Fragestellung betraf die Ausrichtung von Wasserstoffbrücken in *o*-Aminophenolen. Obwohl die beiden funktionellen Gruppen einander so nah sind, gelingt es nicht, IR-spektroskopisch eine Brücke zwischen ihnen nachzuweisen. Erst wenn man die beiden Funktionen durch einen Stützeffekt, den eine nachbarständige voluminöse Gruppe ausübt, aufeinanderdrückt, sind die beiden funktionellen Gruppen bereit, sich in die zur Brückebildung erforderliche Konformation zu drehen. Lehrreich war auch der Vergleich zwischen verschiedenen tertiären Butylgruppen tragenden *o*-Nitrophenolen, in denen die H-Brücke verstärkt wird, wenn ein *tert*-Butylrest die OH-Gruppe auf die Nitrogruppe drückt und

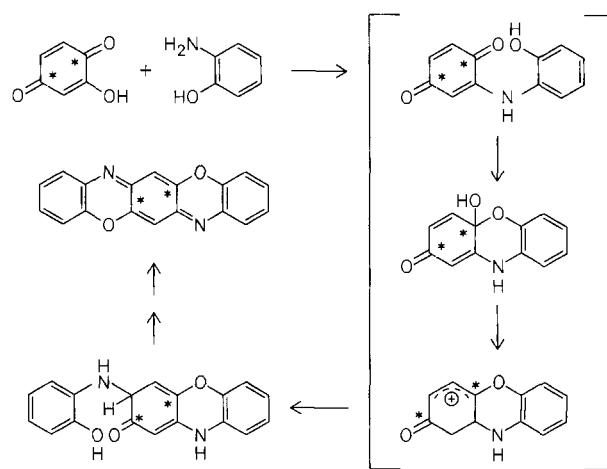
geschwächt, wenn ein *tert*-Butylrest neben der Nitrofunktion diese aus der Benzolringebene herausdreht. Diese Arbeiten werden hier hervorgehoben, weil sie einen Themenkreis berühren, der im späteren Werk Mussos eine sehr große Rolle spielen sollte, den der molekularen Deformation.

Wie die Arbeiten über Wasserstoffbrücken, so zählen auch die Untersuchungen über Phenoxazine zu den kleineren Forschungsvorhaben Mussos.

Phenoxazin ist das Grundgerüst vieler Naturstoffe, des Xanthommatins, mit dem sich A. Butenandt ausführlich beschäftigt hatte, der Brockmannschen Actinomycine – insofern stimmt die kleine Anekdoten über den Lackmus, die zuvor berichtet wurde, nicht ganz: das Orceinproblem muß man auch vor dem Hintergrund dieser außerordentlich folgenreichen Arbeiten H. Brockmanns sehen –, des Cinabarin und eben der Orceinfarbstoffe. Musso befreite sie von der jeweiligen Substituentenverzierung; aus einem komplizierten molekularen System wurde der Grundkörper herauspräpariert und nach dessen chemischem Verhalten gefragt. Das hatte den Vorteil, daß die Reaktionsprodukte einfacher und leichter identifizierbar wurden.

Es zeigte sich rasch, daß auch auf diesem Gebiet zahlreiche ältere Befunde und Strukturzuordnungen nicht korrekt waren („Sag nicht, es muß so sein, sondern sieh nach, ob es so ist“). So war etwa H. Wieland der Ansicht gewesen, daß die thermische Zersetzung von Tetraphenylhydrazin 9,10-Diphenyl-9,10-dihydrophenazin gäbe. Mussos Genauigkeit zeigte dann, daß bei dieser Reaktion in Wirklichkeit polymere Diphenylamine gebildet werden. Interessant ist – die entsprechende Arbeit wurde 1959 publiziert –, daß versucht wurde, diese Oxidationsprodukte mittels Röntgenstrukturanalyse aufzuklären, was jedoch daran scheiterte, daß die entsprechenden Verbindungen nicht kristallisiert werden konnten. Das spricht für die Schwierigkeit dieses Problems, denn daß „alte Chefs“ hervorragend umzukristallisieren vermögen, mag zwar ein altes und verbreitetes Klischee sein, doch Musso beherrschte diese Kunst wirklich. Obwohl er inzwischen eine eigene Arbeitsgruppe aufgebaut hatte, erarbeitete er sich auch dieses Projekt zunächst allein. Und wieder wurden als Früchte der Sorgfalt eine Anzahl schöner Resultate geerntet: Die Reaktion von Hydroxychinonen mit *o*-Phenyldiamin und *o*-Aminophenolen (die alte Kehrmannsche Phenoxazon-Synthese) wurde verbessert, neue Varianten verschiedener Heterocyclensynthesen wurden entdeckt; für 7-Amino-phenoxazone-(2) wurden gleich drei leistungsfähige Verfahren vorgestellt. Aber neben diesen rein präparativen Arbeiten kamen auch mechanistische Studien nicht zu kurz. Eine Untersuchung zum Mechanismus der Turpin-Reaktion ist beispielhaft für die physikalisch-organische Arbeitsweise, wie sie Anfang der 60er Jahre praktiziert wurde – mit kinetischen Messungen, Untersuchungen des Substituenteneinflusses, Lösungsmittelvariationen etc. Diese Arbeiten wurden mit Aufklärung des Mechanismus der Kehrmann-Synthese abgeschlossen, wobei der strukturell einfache, mechanistisch aber komplizierte Fall der Kondensation von Hydroxybenzochinon und *o*-Aminophenol als Modellreaktion diente (Schema 4).

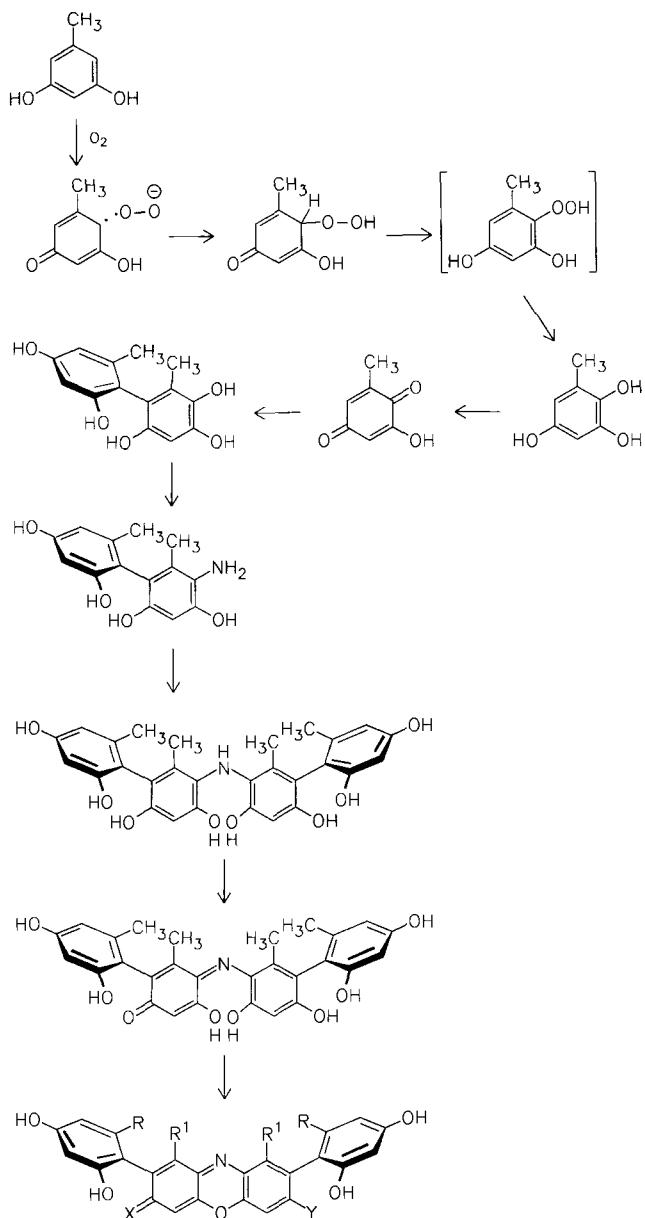
Schema 4. Zum Mechanismus der Phenoxazon-Synthese nach Kehrmann



Der gezeigte Reaktionsverlauf konnte durch den gezielten Einsatz doppelt ¹³C-markierter Edukte wahrscheinlich gemacht werden, ebenfalls plausible Alternativen wurden ausgeschlossen. Als 15 Jahre später ¹³C-NMR-Spektrometer zu Routinegeräten geworden waren, bot sich durchaus an, dieses Problem noch einmal aufzugreifen. Für Hans Musso war die Aufgabe jedoch erledigt. Die Isotopenverteilung in den Reaktionsprodukten wurde seinerzeit schwingungsspektroskopisch ermittelt, d.h. es wurde untersucht, wie sich bestimmte Gruppenfrequenzen bei Einbau schwerer Atome verschieben. Hierbei sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden: der der schwachen Kopplung – er liegt bei den obigen Molekülen vor – und der der starken Kopplung von Schwingungen. Zu letzterer kommt es nach theoretischen Aussagen von R. Mecke und E. Funck z. B. bei Acetylacetone und seinen Metallkomplexen. Es war also nur konsequent, daß Musso sich später auch diesen Systemen zuwandte. Die dabei erzielten Resultate zählen zu den wichtigsten und elegantesten Resultaten Mussos auf dem Gebiet der Spektroskopie.

Die Phenoloxidationen bilden das dritte Forschungsvorhaben, das sich direkt auf die frühen Göttinger Arbeiten zurückführen läßt. Auch dieser Problemkreis hatte einen langen historischen „Vorlauf“. Bekannt war, daß bei der Oxidation von Phenolen (mit einer Unzahl von Oxidantien) sehr viele, teils polymere, teils chinoide Produkte entstehen. Eine Fundgrube für Mussos Trennkünste! Sich hier zu bestätigen, war auch deshalb reizvoll, da sich in den 50er und frühen 60er Jahren die Beispiele mehrten, in denen diese altbekannten Reaktionen gezielt zum Knüpfen von C–C- und C–O-Bindungen genutzt wurden, wie beispielsweise D. Barton hatte zeigen können. Hinzu kam, daß es E. Müller, G. M. Coppinger und anderen gelungen war, stabile Phenoxy-Radikale dadurch zu erhalten, daß sie alle *o*- und *p*-Positionen durch raumerfüllende Reste (*tert*-Butylgruppen, Phenylsubstituenten) ersetzt: Die gemeinhin hochreaktiven und nicht in Substanz isolierbaren Radikale waren gebändigt worden. Wegen ihrer Bedeutung für den Mechanismus der Orcein-Bildung wurde die Autoxidation (Luftsauer-

Schema 5. Zum Mechanismus der Orcein-Bildung durch Phenoloxidation (Resorcin)



stoff/Alkali) einer Anzahl von Methylresorcinen untersucht und dabei gezeigt, daß die ersten Schritte der Orcein-Bildung über die in Schema 5 gezeigten Intermediate verlaufen.

Durch den Angriff eines Sauerstoffmoleküls auf Orcin bildet sich, vermutlich über ein Radikalpaar, eine Chinolhydroperoxid-Zwischenstufe. Diese kann zwar im Falle des Orcins nicht gefaßt werden, wohl aber bei Verwendung sterisch gehinderter Phenole, wie z.B. 4,6-Di-*tert*-butylresorcin, bei dem wieder der stabilisierende Effekt raumerfüllender Gruppen genutzt wird. Die Zersetzungsmechanismen der dabei entstehenden *tert*-Butylchinolhydroperoxide wurden später im Detail aufgeklärt. Über die in Schema 5 weiter aufgeführten Intermediate, deren Existenz für die Stammverbindung z.T. spekulativ ist, wird schließlich die entscheidende Hydroxychinon-Stufe gebildet, die mit Ammoniak zum gezeigten Anilin weiterreagiert. Sobald sich daraus das entsprechende Dimer, ein Diphenylamin-Derivat gebildet

hat, kann zum Indophenol oxidiert und am Ende der Ringschluß zum Orceinfarbstoff vollzogen werden.

Die mechanistischen Untersuchungen über Phenoloxidationen gingen in ihrer Bedeutung über die Musso interessierenden Reaktionen hinaus, weil sich zahlreiche weitere Naturstoffe durch diesen Oxidationsvorgang herstellen lassen: Hypericin, Usninsäure, Griseofulvin u.a.m. Aus diesem Grunde hat Musso auch mehrfach zusammenfassend über diese Reaktion berichtet.

Die geschilderten Arbeiten wurden alle in Göttingen begonnen, konnten aber in größerem Maße erst in Marburg vollendet werden. Die Jahre an der Philipps-Universität, die von 1961 bis 1969 dauern sollten, stellen eine außerordentlich fruchtbare Schaffensperiode in Mussos Lebenswerk dar, weil nicht nur die geschilderten Vorhaben abgeschlossen, sondern auch mit Tatkräft und Phantasie neue Arbeitsgebiete erschlossen wurden. Zu diesen zählen die Arbeiten über Kohlenwasserstoffe, besonders über die Asterane, die Untersuchungen über die Strukturen von Metallkomplexen, erste Arbeiten zur Hydrogenolyse und Hydrierung organischer Verbindungen und erste tastende Versuche zum Fliegenpilzfarbstoffproblem. Bevor die wichtigsten Stationen in der Entwicklung dieser beiden ersten Projekte nachgezeichnet werden, soll ein wenig über das alte Marburger Institut in der Bahnhofstraße gesagt werden: Sicher waren die Arbeitsbedingungen dort wesentlich besser als für den Privatdozenten in Göttingen. Doch verglichen mit unseren heutigen Instituten – Welch ein bescheidenes Rahmen! Die Laboratorien waren klein, nicht immer voll funktionsfähig, den sprichwörtlichen Fensterbankarbeitsplatz – hier gab es ihn tatsächlich, das Arbeitszimmer des frischgebackenen Extraordinarius winzig. Aber vermutlich gibt es so etwas wie eine kritische Wechselwirkungsdichte. Vielleicht herrschte gerade wegen dieser zeitweilig großen Enge eine besonders intensive und aktive Forschungsatmosphäre, die auch erhalten blieb, als Hans Musso 1963 als Ordinarius an die frisch gegründete Ruhr-Universität in Bochum berufen wurde. Da es sich hierbei – der ersten neuen deutschen Universität seit dem Kriege – um eine Gründung auf der grünen Wiese handelte, wurde Mussos Zeit von Planungsarbeiten, besonders natürlich für das zu errichtende chemische Institut, stark in Anspruch genommen. Wenn einmal die Geschichte der nach 1945 geschaffenen Universitäten der Bundesrepublik geschrieben wird, wird Bochum darin sicher eine besondere Rolle spielen. Daß diese Hochschule zu den erfolgreichsten Neugründungen überhaupt zählt, hat mit der ersten nach dort berufenen Professorenregeneration viel zu tun. Auch wenn manche von ihnen – wie auch Hans Musso – die Früchte dieser Arbeiten nicht haben ernten können.

Trotz der häufigen Fahrten nach Bochum änderte sich an den Aktivitäten der „Außenstelle Marburg“ wenig.

Ich habe die erste Phase des wissenschaftlichen Lebens von Hans Musso durch ein Motto zu charakterisieren versucht und will das auch für den zweiten, den Marburger Abschnitt, tun. Es stammt von Leonardo da Vinci und lautet: „Wo die Natur aufhört, neue Formen entstehen zu lassen, beginnt der Mensch, mit den natürlichen Dingen, mit

Hilfe eben dieser Natur, eine unendliche Vielfalt der Formen zu erschaffen.“ – Das Asteran-Vorhaben stellt eine derartige Schaffung noch nie dagewesener Formen dar: Es ist ein Nichtnaturstoffprojekt. In gewisser Weise bildet es einen Bruch mit den bisherigen Arbeiten und Interessen Mussos dar. Oder doch nicht? Anläßlich seines 60. Geburtstages beschrieb Hans Musso seine Arbeitsweise als einen sich stetig entwickelnden Prozeß, eine Fragestellung habe sich aus der anderen ergeben, der Fahrt ins Blaue nicht unähnlich als die Rudolf Criegee seine Arbeitsweise charakterisiert hatte.

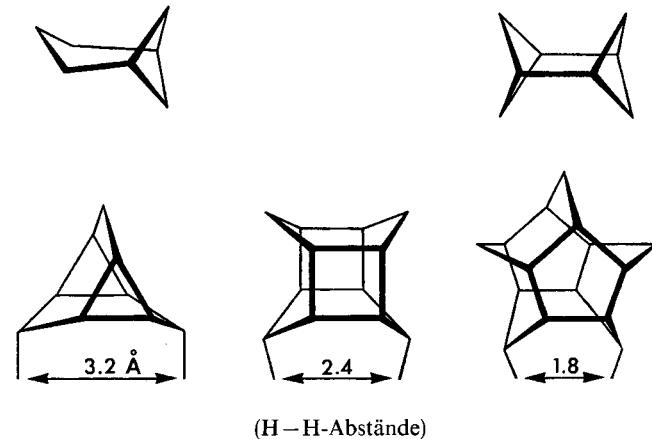
Käfigstrukturen – und nichts anderes sind die Asterane – waren Musso aus der Chinon-Chemie sehr wohl bekannt. R. C. Cookson hatte gezeigt, daß bestimmte Methylchinone zu Tetraasterantetraketonen dimerisieren, und G. M. J. Schmidt hatte erkannt, daß die topochemische Reaktionskontrolle die Weichen für diese Prozesse stellt. Es gab also sehr wohl eine Verknüpfung zwischen den Naturstoff- und den Nichtnaturstoff-chemischen Arbeiten Mussos. Dazu kam, daß er 1963 als Gastprofessor nach Madison an die University of Wisconsin eingeladen worden war. Die gezielte Konstruktion molekularer Objekte – Molekülarchitektur im Wortsinne – hatte damals als Trend an zahlreichen amerikanischen Hochschulen begonnen. Gespeist wurden derartige Arbeiten aus vielen Quellen: Man brauchte maßgeschneiderte Moleküle für mechanistische Studien, Modellverbindungen für die Stereochemie und die Konformationsanalyse – die sich rasch entwickelnde NMR-Spektroskopie trug zum Aufblühen dieses Feldes bei – und schließlich synthetisierte man derartige Moleküle auch aus einem gewissen Spieltrieb.

Musso schuf sich seine wissenschaftlichen Ideen immer selbst, ohne sich irgendwo oder bei irgendwem anzulehnen, dazu war er auch zu stolz. Aber das heißt nicht, daß er anderen Einflüssen gegenüber verschlossen gewesen wäre, das wäre engstirnig gewesen. In Göttingen hatte er bei spektroskopischen Problemen den Rat von Wolfgang Lüttke gesucht, in Marburg kamen als neue Gesprächspartner Hans Meerwein, Hans Kuhn und Erich Hückel hinzu, wobei man die Bedeutung des letzteren erst über den Reimport seiner Ideen zum Aromatizitätsproblem aus Amerika langsam zu erfassen begann. Auch in Madison, wo er im übrigen seinem langjährigen Freund aus Göttinger Studentagen, H. Muxfeldt, wieder begegnete, waren „neue Formen“ synthetisiert worden: Twistan, Barrelen, Dewarbenzol zählten dazu. All diese Umstände hätten aber wohl kaum ausgereicht, eine Faszination an einer Klasse von Substanzen auszulösen, die bis in Mussos letzte Lebenstage ungebrochen blieb.

Die Chemie als Schrift, das Semiotische an ihr, die Symmetrie vieler ihrer Strukturen und der darauf beruhende ästhetische Reiz – das war es wohl letztlich, was Hans Musso an den Kohlenwasserstoffen reizte. Die Herstellung dieser Objekte im Laboratorium, sie dann zu beschreiben und vor allen Dingen auf dem Papier oder an der Tafel zu zeichnen, war für ihn eine stete Freude. Das Tetraasteran hat er tausende von Malen gezeichnet – und immer mit gleicher Akribie.

Die die Asteranarbeiten auslösende Fragestellung war vergleichsweise einfach: Vom Cyclohexan waren die konformativen Eigenschaften dank der Pionierarbeiten O. Hassels und D. Bartons sehr gut bekannt. Seine Extremkonformationen – Sessel und Wanne – ließen sich besonders dann gut studieren, wenn man den Sechsring mit großen Substituenten versah oder ihn in kompliziertere Ringsysteme einbaute und ihm auf diese Weise eine chemische Zwangsjacke verpaßte: Twistan und Adamantan mögen zur Illustration dieses Konzepts genügen. Bei den Asteranen ging es primär darum, die energetisch ungünstige Wannen- oder Bootform durch Aufeinanderpressen von Heck und Bug noch ungünstiger zu gestalten. Dieser Zwang wiederum sollte zu ungewöhnlichen Bindungslängen, -winkeln, Intramolekularabständen, spektroskopischen und letztlich auch chemischen Eigenschaften führen. Gezielte Deformationen von Molekülgeometrien werden auch in anderen Bereichen der Chemie gerne genutzt, um etwas über die Eigenschaften eines Normalzustands zu erfahren. In Schema 6 werden die Leitstrukturen, mit denen Hans Musso sich seit Mitte der 60er Jahre beschäftigte, zusammengefaßt.

Schema 6. Die Asteran-Familie



(H – H-Abstände)

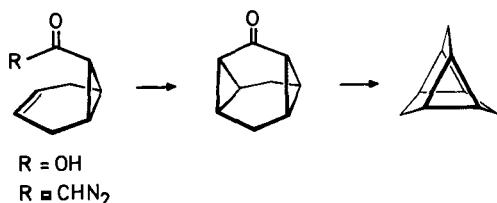
Hierbei handelt es sich um das Norpinan, das Tricyclo[3.1.1.1]octan, im Laborjargon Diasteran genannt, und die drei Asterane Tri-, Tetra- und Pentaasteran. Mit Ausnahme des Pentaasterans konnten alle Verbindungen hergestellt werden.

Am Anfang wurden rasche Fortschritte erzielt, wobei mehrere Zusammenkam: Ein von Glück begünstigter Neubeginn, gute Mitarbeiter, gute Synthesepläne. Nahezu gleichzeitig wurden das Norpinan und das Triasteran erhalten. Mit dem Bicyclus, Stammsubstanz einer Anzahl terpenoider Naturstoffe, hatten sich andere Gruppen bereits erfolglos beschäftigt. Das Triasteran wurde aus der *endo*- Δ^3 -Norcarencarbonsäure gewonnen, deren selektiver Darstellung aus Cyclohexadien und Bisethoxycarbonylcarben sorgfältige Studien gewidmet worden waren (Schema 7).

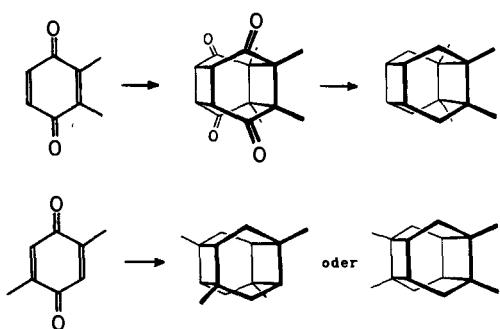
Auch die Darstellung des Tetraasteran-Skeletts gelang (Schema 8).

Hierbei war die erwähnte Festphasendimerisierung der entscheidende Reaktionsschritt. Doch gelang es trotz vieler Bemühungen nicht, zum heißbegehrten Stammsystem vor-

Schema 7. Zur Synthese von Triasteran



Schema 8. Zur Synthese von Tetraasteran



zudringen, denn Benzochinon sowie einige seiner Halogen-derivate liefern die entsprechenden Käfigdimeren nicht. Auch andere, von acyclischen Vorstufen ausgehende Synthesewege blieben stecken. Zwar konnte die Triasteranchemie ausgebaut werden — weitere Darstellungsmethoden wurden gefunden (denn Musso gab sich selten nur mit einer Synthese zufrieden) und das reaktive Verhalten dieses interessanten Polycyclus wurde studiert (Umlagerungen, Hydrierungen); auch hatten diese Bemühungen zur Folge, daß ein Methodenarsenal für ein Gebiet angelegt wurde, dem man in den bisherigen Forschungen noch nicht begegnet war. Als neue Trennmethode kam die Gaschromatographie hinzu — dennoch war nach den schnellen Anfangserfolgen die Asteranchemie ins Stocken geraten.

Dafür entwickelte sich ein anderes Gebiet, das der organischen Metallkomplexe, umso erfreulicher. Auch dieser Themenkreis reicht wieder in viele Bereiche der Chemie: die Spektroskopie, die präparative Chemie natürlich, die metallorganische Chemie und die Strukturchemie. Und wieder läßt sich das Problem, um das es geht, verhältnismäßig einfach schildern, was als Beleg für seine grundlegende Bedeutung gewertet werden kann.

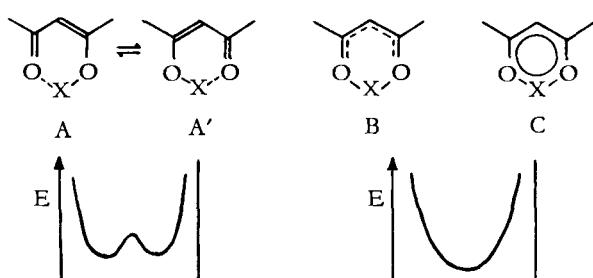


Abb. 3. Metallkomplexe von Acetylaceton: Ein Doppel- oder Einfachminimumproblem?

Betrachtet sei die Enolform eine β -Diketons oder ein davon abgeleiteter Metallkomplex — vom Stammsystem Acetylaceton sind zahllose, insbesondere Schwermetallkomplexe bekannt (Abb. 3).

Welche Struktur haben diese Verbindungen? Die Problematik der Keto-Enol-Tautomerie stellt ein Problem dar, das Musso sein Leben lang gefesselt hat. Bis zu den nun vorzustellenden Arbeiten lag es jedoch quasi versteckt, nämlich in einem komplizierteren Molekülgerüst vor, während jetzt wieder damit begonnen wurde, das Grundprinzip an einer Stammverbindung herauszupräparieren.

Liegt zwischen den beiden denkbaren unsymmetrischen Strukturen mit lokalisierten Doppelbindungen ein schnelles tautomeres Gleichgewicht vor? Dann hätten wir es mit einem sogenannten Doppelminimumproblem zu tun; die beiden Strukturen wären durch eine Aktivierungsbarriere voneinander getrennt. Oder aber: Gibt es eine symmetrische Doppelbindungsdelokalisierung, wobei das Metallatom X die Konjugation im Ring unterbricht oder aber eine vollständige cyclische „aromatische“ Konjugation unter Beteiligung des Metallatoms X vorliegt? In der Potentialkurve tauchte dann nur ein Minimum auf, es läge ein Einfachminimumproblem vor. Diese Dichotomie gibt es an vielen Stellen der Chemie: Beim Benzolproblem (Bindungsalternanz oder nicht), bei bestimmten, nichtbenzoiden Aromaten und Antiaromataten, bei Anionen wie dem Carboxylat-Ion, bei einigen nichtklassischen Carbokationen, den π -Allyl-Metallkomplexen u.v.a.m. — sie ist ein grundlegendes Problem der Organischen Chemie. Was die Enolform des Acetylacetons und von ihm abgeleitete Verbindungen anbelangt, ging Musso das Problem von zwei Seiten an: durch den Einsatz der Schwingungs- und der Kernresonanzspektroskopie, d.h. es wurde zum einen eine sehr schnelle Methode eingesetzt, die sich auch bei Prozessen mit sehr kleinen Aktivierungsenergien noch eignet und eine eher langsame.

Wenn man — um mit der schnellen Methode zu beginnen — aus einem Schwingungsspektrum Aussagen über die Symmetrie eines Moleküls gewinnen will, so müssen zunächst möglichst viele — am besten alle — Banden vollständig und eindeutig zugeordnet werden. Für die Metallkomplexe des Acetylacetons gab es hierfür verschiedene Vorschläge, wobei zwei Grenzfälle, der der nichtgekoppelten und der der gekoppelten Schwingungen zu unterscheiden sind. Die zweite Alternative hielten Spektroskopiker, wie R. Mecke und E. Funck für wahrscheinlicher.

Das Zuordnungsproblem der vier charakteristischen Banden des Kupfer-bis(2,4-pentandionats) wurde durch eine Isotopenmarkierungsmethode gelöst. Durch den Einbau eines schweren Isotops wird die Absorptionsbande für eine bestimmte funktionelle Gruppe nach größeren Wellenlängen verschoben. Markiert man das Atom nur in 50% aller Moleküle, so treten im Spektrum zwei Banden auf. Die Bandenaufspaltung ist ein Maß dafür, wie stark sich das isotop substituierte Atom bei der Schwingung mitbewegt, gleiche Kraftkonstante vorausgesetzt. Im Spektrum einer vielatomigen Verbindung wie Kupferacetylacetonat, das aus 29 Atomen besteht, sind die Verhältnisse viel komplizierter. Da die Molekülschwingungen mehr oder weniger stark gekop-

pelt sind, werden bei Isotopensubstitution mehrere Banden verschoben, man sieht aber direkt, welche Frequenzen im Spektrum mit der Schwingung eines bestimmten Atoms zusammenhängen. Beteiligt sich dieses Atom nicht an einer bestimmten Molekülschwingung, so kann man seine Masse beliebig verändern, ohne daß sich die betreffende Bande im Spektrum verschiebt.

Die präparative Aufgabe bestand also darin, im Acetylaceton bestimmte Atome durch ihre schweren Isotope zu ersetzen. Insgesamt wurden acht derartig markierte Derivate hergestellt, wobei die strukturelle Einfachheit der verschiedenen Zielmoleküle nicht über die beträchtlichen Schwierigkeiten bei ihrer Synthese hinwegtäuschen darf (Abb. 4).

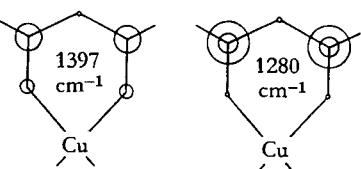
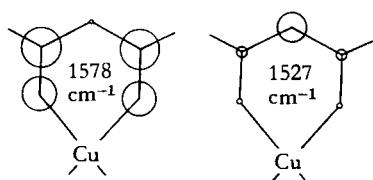
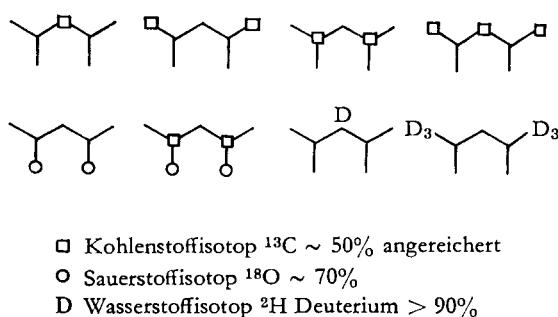


Abb. 4. Amplitudenbilder von Acetylacetonaten

Das umfangreiche spektroskopische Material, das für die Metallkomplexe dieser Substanzen erhalten wurde, ließ sich graphisch in sogenannten Amplitudenbildern darstellen. Diese Bilder sind so zu lesen, daß die Größe der Kreise die Stärke der Verschiebung der betreffenden Banden nach größeren Wellenlängen wiedergibt, die eintritt, wenn man diese Atome durch ein schweres Isotop ersetzt. Bei der 1578 cm^{-1} -Bande ist ein Austausch der C-Atome 2 und 4 und der beiden Sauerstoffatome besonders folgenreich, demnach besitzt diese Bande einen hohen C–O-Valenzschwingungsanteil. Auf diesem Wege konnten die wichtigsten Absorptionsmaxima ganz bestimmten Schwingungen des Molekülerüsts zugeordnet werden. Was hat das alles mit der eingangs gestellten Symmetriefrage zu tun, mit dem Doppel- und dem Einfachminimum-Problem? Eine der Banden, die

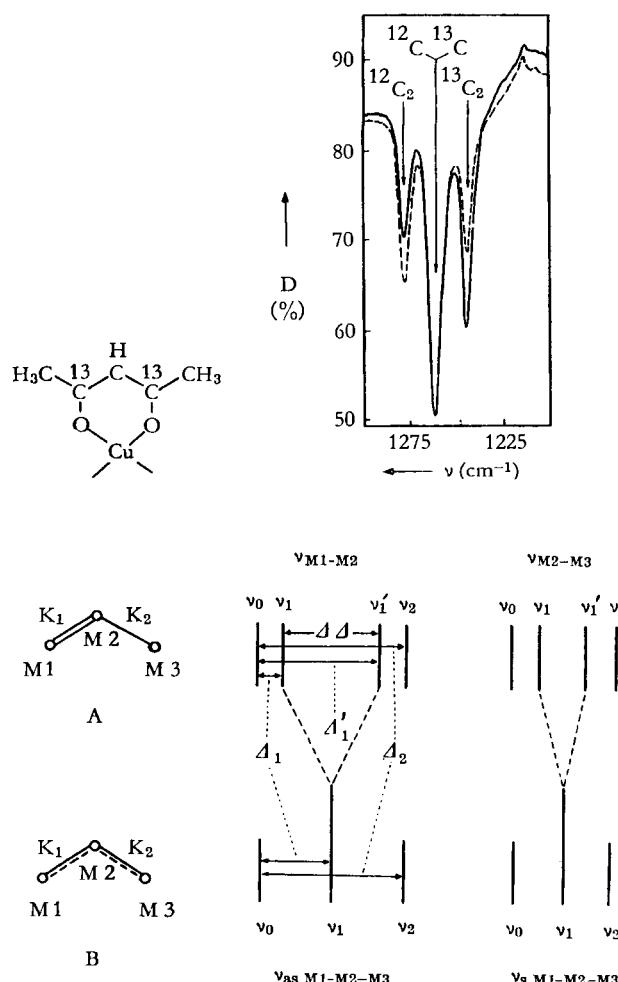


Abb. 5. Kupferacetylacetonat – ein Molekül mit Bindungsausgleich

bei 1280 cm^{-1} , des $2,4\text{-}^{13}\text{C}_2$ -markierten Komplexes besitzt eine auffällige Triplett-Feinstruktur (Abb. 5).

Eine derartige Aufspaltung wird aber aufgrund theoretischer Überlegungen nur für den Fall erwartet, daß es zu einer vollständigen Bindungsdelokalisierung, nicht zu einer Bindungsalternanz kommt. Für diesen Fall wäre eine Quartettaufspaltung zu erwarten. Das IR-Spektrum partiell isotop substituierter Präparate bietet somit die Möglichkeit, zwischen dem Einfach- und dem Doppelminimum-Fall eindeutig zu unterscheiden. Wie bei den Metallkomplexen von Cu, liegen auch bei denjenigen von Li, Na, Mg, Be, Pd u.a. symmetrische Strukturen mit vollständigem Bindungsausgleich vor. Hans Musso wäre nicht er selbst gewesen, hätte er nicht die Gegenprobe gemacht: Metallkomplexe einer markierten unsymmetrischen β -Dicarbonylverbindung wie Acetessigester sollten nach den obigen Überlegungen vier Banden um 1270 cm^{-1} aufweisen – und genau das wurde beobachtet. Auch auf andere Probleme, wie das der Symmetrie von Carboxylat-Ionen angewandt, lieferte die Methode klare Antworten und trug so zur endgültigen Klärung seit langem anhängeriger wissenschaftlicher Dispute bei.

Jetzt galt es noch, die Frage zu beantworten, ob der Chelatring aromatisch ist. Kann man also seinen Bindungszu-

stand mit dem des Benzols vergleichen? Die entsprechenden Arbeiten wurden noch in Marburg begonnen, aber erst in Karlsruhe in größerem Umfang durchgeführt.

Karlsruhe

Die Vielfältigkeit von Mussos wissenschaftlichem Werk stellte den Chronisten vor ein besonderes Problem: Es gibt nicht nur einen roten Faden, sondern deren viele, die überdies im Laufe der Jahre zu einem immer größeren Muster zusammengefügt werden. Was bis jetzt als mehr oder weniger separate „Handlungsstränge“ vorgestellt wurde, vollzog sich in Wirklichkeit mehr oder weniger simultan.

Der Wechsel von Marburg/Bochum nach Karlsruhe, wo Hans Musso 1969 die Nachfolge von Rudolf Criegee antrat, bedeutet einen sehr wichtigen Einschnitt in Mussos Leben. Ich will ihn benutzen, um in einer Synopse die verschiedenen Arbeitsgebiete vorzustellen und die wichtigsten Entwicklungslinien nachzuzeichnen – im Vorgriff auch bereits auf die zukünftigen (Abb. 6).

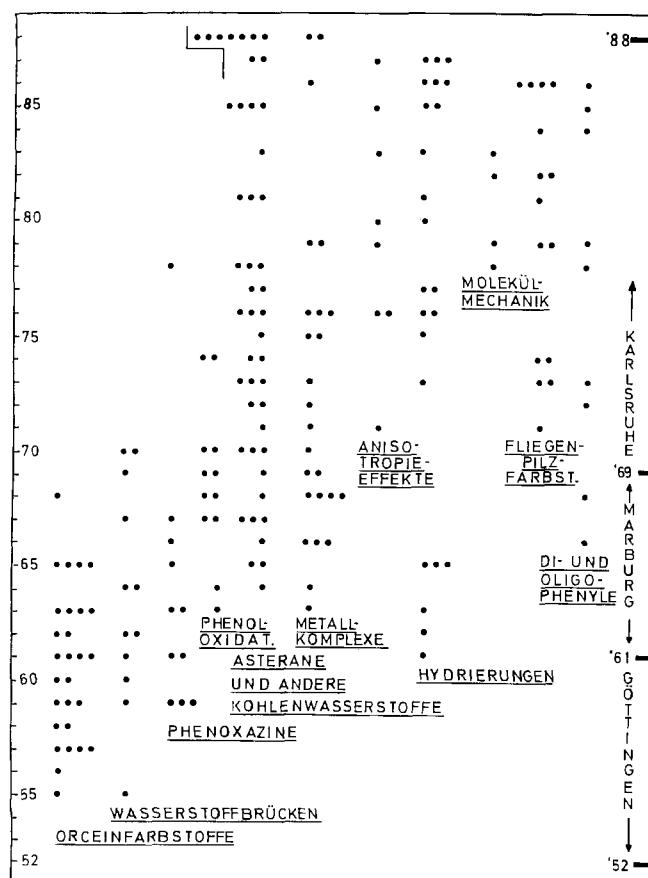


Abb. 6. Überblick über Hans Mussos wissenschaftliches Werk

Jeder Punkt steht für eine Veröffentlichung, auf der linken Seite ist die Jahreszahl eingetragen, die von 1952 – dem Jahr der Promotion – bis 1988 reicht. Rechts sind die drei Stationen Göttingen – Marburg – Karlsruhe verzeichnet. Man erkennt die Dichte der Punkte in der zweiten Hälfte der 60er Jahre. Eine ähnliche Intensität wurde im zweiten Abschnitt der Karlsruher Zeit erreicht.

Die Situation der Chemie an der Technischen Universität Karlsruhe gefiel Hans Musso von Anfang an ausgezeichnet. Das begann mit dem Gebäude und der Ausstattung der Laboratorien des Organischen Instituts und setzte sich über die herzliche und hilfsbereite Aufnahme durch seinen Vorgänger bis zu dem guten Klima fort, das in der Fakultät herrschte. Dazu kam, daß gerade seine Kohlenwasserstoffchemie hier, in einem sehr stark mit strukturellen Fragen befaßten Institut, auf großes Interesse stieß.

Trotzdem waren die ersten Jahre nicht leicht. Verwaltungstätigkeit, Organisationsaufgaben kannte Hans Musso aus seiner Zeit an der „Außenstelle Marburg“ auch, aber den täglichen Kleinkram hatten ihm dort andere abgenommen. „90% meines Gehalts bekomme ich zur Versübung meines Ärgers“, das hat er mehr als einmal gesagt. Dazu kam, daß sein Rat außerhalb des Instituts immer stärker gefragt wurde: Er war Gutachter der Deutschen Forschungsgemeinschaft geworden (seit 1971), Mitglied des Ehren Kuratoriums des Fonds der Chemischen Industrie (bereits seit 1965), avancierte vom Mitherausgeber der Chemischen Berichte (seit 1964) zum Hauptherausgeber (1972) und wurde zum Präsidenten der Bürgenstockkonferenz über Stereochemie gewählt (1971). Außerdem mußten sich natürlich die Studenten und zukünftigen Mitarbeiter an den „Neuen“ gewöhnen. So wurden in den ersten Jahren in Karlsruhe im wesentlichen bereits begonnene Themen weiterbearbeitet, wobei die Metallkomplexe und die Asterane im Vordergrund standen. Für die ersteren hatten ja die infrarotspektroskopischen Arbeiten gezeigt, daß der Chelatring symmetrisch ist. Wie sieht es mit seiner magnetischen Anisotropie aus, ist er aromatisch? Zur Klärung dieser Frage schlug Musso folgenden Weg ein:

Die Signale der Protonen, die sich in der Ebene des Benzolrings befinden, werden bekanntlich im Kernresonanzspektrum zu tieferen, solche, die sich ober- und unterhalb dieser Ebene befinden, zu höheren Magnetfeldern verschoben. Um Protonen in diese letztere Lage zu bringen, bedarf es jedoch einer besonderen Molekülgeometrie, wie sie beispielsweise in 2,6-disubstituierten Derivaten des Biphenyls vorliegt, die Musso wiederum aus früheren Arbeiten bestens bekannt waren (Abb. 7).

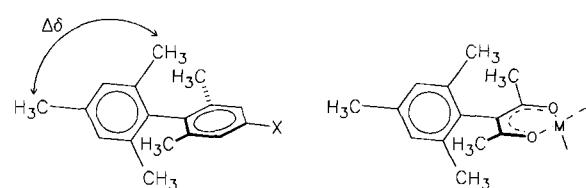
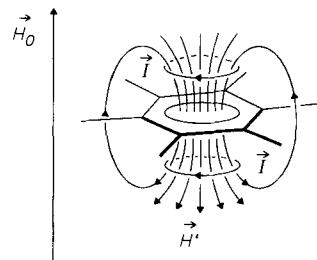
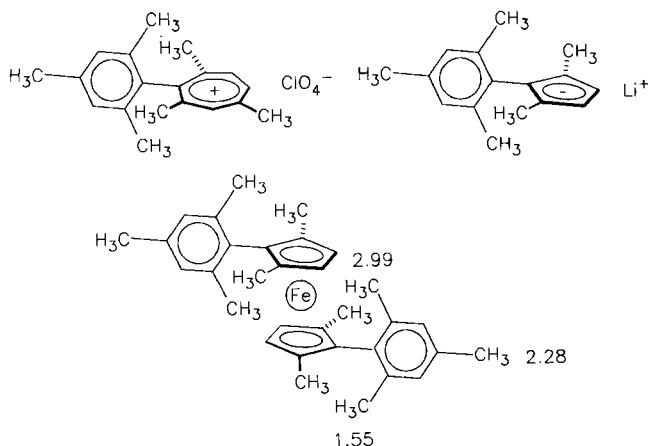


Abb. 7. Zur Anisotropie aromatischer Systeme

Betrachten wir das Beispiel des Bimesityls genauer, so erkennen wir, daß zwei Methylgruppen in den Anisotropiebereich des zweiten aromatischen Systems hineinreichen, die dritte aber nicht. Das Signal der beiden ersten Gruppen wird hochfeldverschoben, das des dritten Substituenten nicht, es dient deshalb als „eingebautes“ Referenzsignal. So werden charakteristische $\Delta\delta$ -Werte erhalten, die für benzoide Aromaten typischerweise zwischen 0.8 und 1.1 liegen. In den entsprechenden mesityl- und anthrylsubstituierten Acetylacetonaten ist diese chemische Verschiebungsdifferenz jedoch nie über 0.2, meistens sogar deutlich darunter. Das zeigten zahllose Messungen an Chelaten mit K, Na, Cs, Be, Al, Co, Pd und anderen Metallatomen, unabhängig, ob in polaren oder unpolaren Solventien gemessen wurde. Damit besitzt zumindest der gewinkelte C–C–C-Teil der Chelatringe keine mit der des Benzols vergleichbare magnetische Anisotropie – die β -Diketon-Metallkomplexe sind nichtaromatisch. An dem seinerzeit wogenden Disput über die Definition des Aromatizitätsbegriffs hat Musso sich im übrigen nicht beteiligt. Das wollte er nicht, und das konnte er von seinen theoretischen Kenntnissen her auch nicht. Er sah derartige Diskussionen von der pragmatischen Seite und schließt einen Artikel über die Metallkomplexe mit den Worten: „Solange dieses Konzept“, gemeint ist die Aromatizität, „neue Verbindungen und neue Erkenntnisse hervorbringt, wird man es als fruchtbar bezeichnen“. Ansonsten möge jeder den Trennungsstrich zwischen aromatischen und nichtaromatischen Verbindungen dort ziehen, wo er es für richtig halte.

In späteren Arbeiten wurde der Grundgedanke, den Mesitylrest als „Aromatizitätssonde“ zu nutzen, weiter ausgebaut. Von den π -Systemen, die damit „vermessen“ wurden, seien erwähnt: Heteroaromatene wie Pyrimidin, Pyrazol, Isoxazol, geladene Systeme wie Tropyliumkationen, das analoge Cyclopentadienyliumion (aus dem auch Ferrocenderivate erhalten wurden, die eine dem Benzol vergleichbare Anisotropie aufweisen) (Schema 9), bis hin zu komplexen Systemen wie etwa dem Tetramesitylporphyrin und dessen Metallkomplexen.

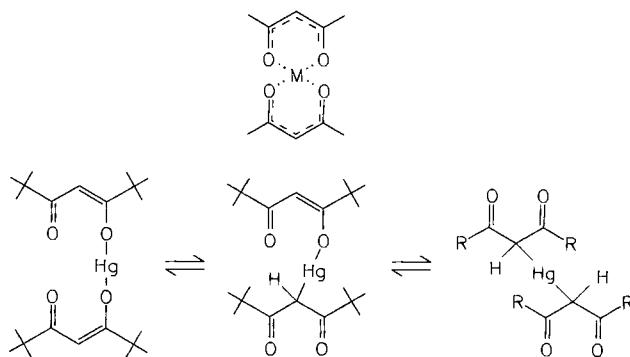
Schema 9. Die Mesitylgruppe als Aromatizitätssonde



Im Verlauf der spektroskopischen Arbeiten über die Struktur der Metallkomplexe von β -Dicarbonylverbindun-

gen wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß das Quecksilber sich völlig anders verhält als die anderen Metallatome (Schema 10).

Schema 10. Zur Struktur der Quecksilbersalze von β -Dicarbonylverbindungen



Es bildet nämlich nicht die erwarteten Metallkomplexe und auch nicht eine offene Enolether-Struktur aus – wie andere Autoren behauptet hatten – sondern es werden mit verschiedenen β -Dicarbonylliganden vorwiegend (Produktanteil ca. 95%) Strukturen erhalten, in denen Kohlenstoff–Quecksilber-Bindungen vorliegen, wie sowohl spektroskopisch als auch später röntgenographisch gezeigt werden konnte. Wieder war durch genaues Hinsehen und sorgfältige Experimentiertechnik ein altes Problem der Strukturchemie gelöst worden.

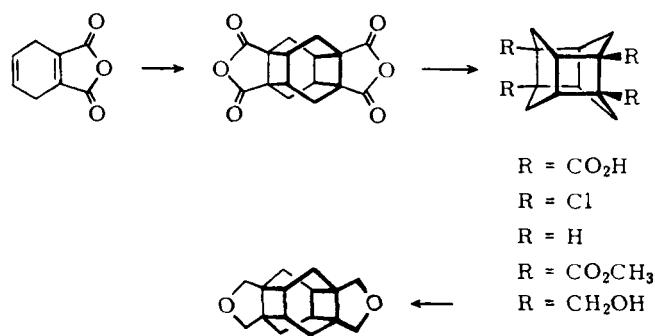
Wie in den meisten anderen Gebieten, die Hans Musso bearbeitete, so wurde auch bei den Quecksilberkomplexen versucht, ein einmal erkanntes Prinzip auf die Spitze zu treiben und die untersuchten Systeme zur Abweichung vom Regelverhalten zu zwingen. Aber selbst wenn das zentrale Kohlenstoffatom eines β -Diketons durch Methyl-, Ethyl-, oder Phenylsubstituenten abgeschirmt wird, bleibt das Quecksilber seiner Vorliebe für diese Position treu, auch ein Austausch von Sauerstoff gegen Stickstoff stört es nicht. Geht man zu den noch größeren Isopropyl- oder *tert*-Butylgruppen über, so ist zwar in der Molekülmitte kein Platz mehr, doch nun weicht das Metall an das Molekülende aus, und durch Verknüpfung der äußeren C–H-Bindungen entstehen Molekülketten. Erst dann, wenn der Sauerstoff gegen Schwefel ausgetauscht wird, gelingt es, das Quecksilberatom zu dieser Position herüberzulocken, wie wieder durch Röntgenstrukturanalyse gezeigt wurde. Andere Dicarbonylverbindungen, wie z. B. Tropolon, verhalten sich übrigens anders, so daß die an den β -Dicarbonylverbindungen gemachten Beobachtungen nicht verallgemeinert werden können.

Die Asteran-Arbeiten waren zu Beginn der Karlsruher Zeit ins Stocken geraten. Zwar erschienen nach wie vor Arbeiten auf dem Kohlenwasserstoffgebiet, aber es handelt sich doch eher um Feinarbeiten und Routine, die zwar die Kenntnisse über diese Substanzklasse vergrößerten – es wurden mechanistische Untersuchungen durchgeführt, NMR-Arbeiten über diese Polycyclen veröffentlicht, die Strukturen der Käfigdimeren der Chinone wurden endgültig gesichert, in Zusammenarbeit mit seinem Freund André

Dreiding wurde eine neue Triasterandion-Synthese gefunden — aber der wirkliche Durchbruch fehlte. Möglicherweise hat dieses Gefühl der Stagnation dazu beigetragen, daß Musso 1973 erwog, den an ihn ergangenen Ruf an die Universität Göttingen als Nachfolger seines Lehrers Hans Brockmann doch anzunehmen. Seine alte Universität übte jedenfalls einen sehr großen Sog auf ihn aus, was alle Mitarbeiter spüren konnten. Letztlich entschied er sich jedoch für Karlsruhe. Daß er, wie er nur wenige Jahre später sagte, an keinem Ort hätte lieber bleiben wollen, kam dann sicher auch von Herzen. Karlsruhe war nach all den Jahren des Umziehens und immer wieder Neuanfangs seine endgültige Heimat geworden. Kurz nach Ablehnung des Göttinger Rufs begann eine Arbeits- und Entwicklungsphase, die an Vielfalt, neuen Strukturen, Reaktionen und Erkenntnissen der Marburger Zeit gleichkam. Sie sollte bis an sein Lebensende anhalten. Drei Arbeitsgebiete waren es, für die sich Hans Musso in dieser Zeit besonders interessierte: Weiterhin die Asterane, dann die Farbstoffe des Fliegenpilzes *Amanita muscaria* und schließlich Untersuchungen über eine der ältesten und scheinbar einfachsten Reaktionen der Organischen Chemie, die Hydrogenolyse von Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindungen, besonders solche in Dreiringen. Mit diesem dritten Gebiet erwachte sein Interesse an molekulärmechanischen Berechnungen.

Der lang ersehnte Durchbruch auf dem Asteran-Gebiet beruhte auf einer einfachen Reaktion: der Photodimerisierung von 3,6-Dihydrophtalsäureanhydrid in Dioxan. Hierbei bildet sich neben anderen Produkten mit nur 9–10% Ausbeute ein Tetraasteran-anhydrid, dessen Abbau zum Stammsystem zunächst Schwierigkeiten bereitete, dann aber dem hartnäckigen Experimentieren tüchtiger und engagierter Mitarbeiter nachgeben mußte. Damit war dieses Syntheseziel nach insgesamt 10jährigen Bemühungen erreicht (Schema 11).

Schema 11. Die Tetraasteran-Synthese



Interessant ist übrigens auch hier, daß die entscheidende Photoreaktion bereits bekannt gewesen, jedoch von den Originalautoren nicht in allen Einzelheiten aufgeklärt worden war.

Es wurde bereits erwähnt, daß fast alle größeren Arbeitsgebiete Musso durch eine Inkubationsphase gekennzeichnet sind; immer wieder gab es erste tastende Versuche, dann jahrelang keine sichtbaren Aktivitäten, schließlich erschien-

nen — meist in rascher Folge und in Zusammenarbeit mit nur wenigen Mitarbeitern — neue und überraschende Arbeiten. Ein Musterbeispiel für eine derartige Projektentwicklung stellt die Identifizierung der Farbstoffe des Fliegenpilzes dar. Auch hier hatte es in den Marburger Jahren erfolglose Versuche gegeben, und beschäftigt hatte Hans Musso sich mit dem Problem schon in Göttingen, wobei es vermutlich eine Rolle gespielt hat, daß in der älteren Literatur F. Kögl behauptet hatte, daß es sich bei einem von ihm isolierten und charakterisierten Fliegenpilzfärbstoff um ein Hydroxychinon handele, d. h. einen Vertreter einer Substanzklasse, die Musso von seinen Lackmus-Arbeiten vertraut war. Wie bei den Lackmus- und Orceinfärbstoffen war es wieder eine höchst einfache Frage, die eigentlich jeder Chemiker hätte stellen können: Den roten Fliegenpilzhut, den noch weit mehr Kinder kennen als Chemiker den Lackmustest — was macht ihn eigentlich so rot? Das ist eine Frage, die sich ein Naturforscher viel eher stellt als ein Chemiker, der in seinem speziellen Arbeitsgebiet schon blind für dieses immer wieder schöne Farbphänomene geworden ist. Freude an den Erscheinungen der Natur hatte der 13jährige empfunden — und diese Freude war auch 35 Jahre später noch nicht erloschen.

Auf die Erfahrungen — besonders was das Trennen höchst komplexer Gemische angeht — konnte Musso bauen, als er die Fliegenpilzarbeiten wieder aufnahm. Dennoch war das Trennproblem schwieriger als seinerzeit bei den Lackmusfarbstoffen. Diese waren zwar schwer zu trennen, aber sie waren stabil. Nun galt es, Verbindungen zu trennen, zu reinigen und zu charakterisieren, die höchst zerstörlös waren, ja bereits bei der Trennung laufend zerstört wurden, ganz zu schweigen von der Wirkung, die Wärme, Licht, Säuren und Basen auf Farbstoffe haben.

Hans Musso hatte das Glück — und er selbst hat das so gesehen — in Dr. Heinrike Döpp eine Mitarbeiterin gefunden zu haben, die die notwendige Erfahrung, das experimentelle Geschick und die Hartnäckigkeit besaß, dieses höchst diffizile Problem anzupacken und zu lösen. Die erste Arbeit über die Fliegenpilzfärbstoffe erschien Ende 1971 und beschrieb die sehr aufwendigen Trennungen, die zu einem

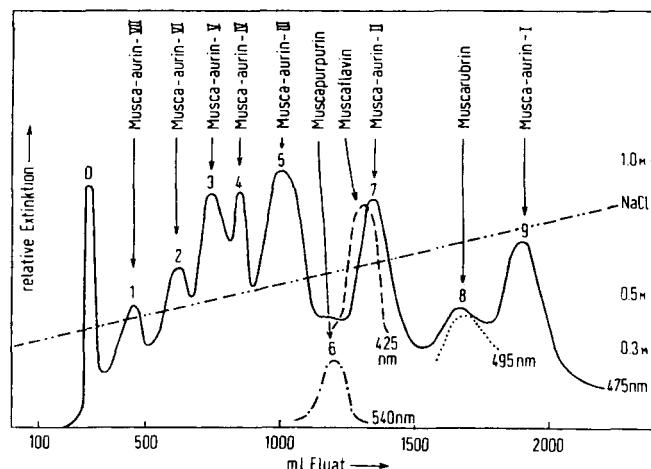
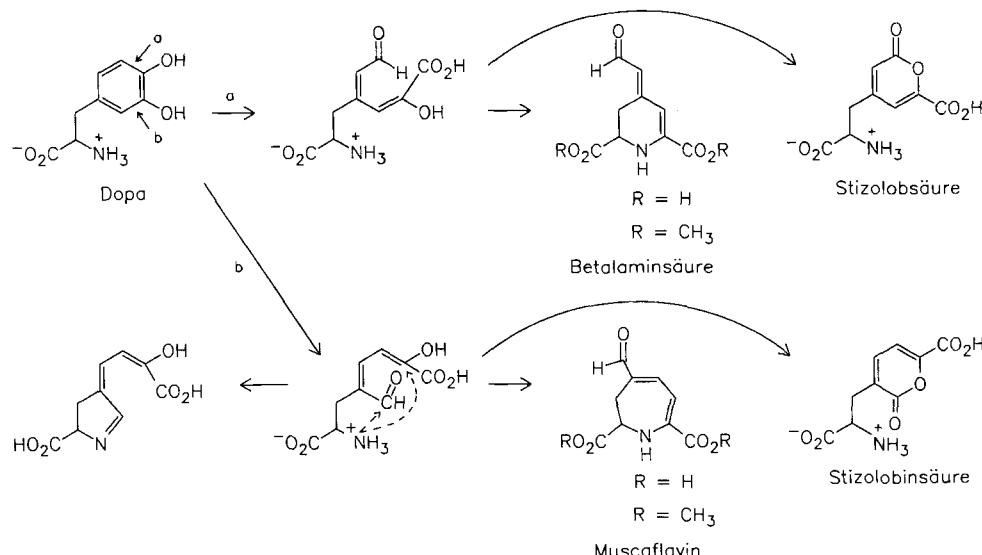


Abb. 8. Die Trennung der Fliegenpilzfärbstoffe

Schema 12. Die Struktur des Muscaflavins und seine Beziehung zu L-Dopa



nicht unweisenlichen Teil bei 10°C im Dunkeln und mit kleinen Mengen durchgeführt werden mußten. Die vier Hauptkomponenten wurden nach ihren Farben Muscapurpurin, Muscarubin, Muscaurin II und Muscaflavin genannt. Tatsächlich ist die Zusammensetzung des Farbstoffgemischs noch komplizierter, wie Abb. 8 zeigt.

Insgesamt wurden durch Chromatographie an Sephadex neun Komponenten erhalten, sieben von ihnen orangerote Muscaaurine. Nachdem es über die Struktur des gelben Muscaflavins zunächst Unklarheiten gegeben hatte, konnte gezeigt werden, daß es sich hierbei um ein Isomer der Betalaminsäure handelt, eine Substanz, die A. Dreiding und Mitarbeiter bei der Hydrolyse der Betalain-Farbstoffe Vulgaxanthin und Betanin – das ist der Farbstoff der Roten Beete – isoliert hatten (Schema 12).

Die Muscaaurine sind gleichfalls Betalaminsäure-Derivate, denn sie werden bei der Hydrolyse in diese Säure und eine Aminosäure zerlegt.

Unter den freigesetzten Aminosäuren befanden sich ungewöhnliche wie die Ibotensäure und die Stizolobsäure. Zu den Aminosäuren sei angemerkt, daß sie eine alte Lieblingssubstanzklasse Mussos aus Göttinger Tagen darstellten. Eine der frühesten Arbeiten Mussos überhaupt war ihnen gewidmet (1956), und eine zweite Zusammenfassung erschien mehr als 25 Jahre später – in diesem Vierteljahrhundert hatte er nicht aufgehört, Material über diese Verbindungen zu sammeln. Das Hydrolyseergebnis fiel also, was das eine Spaltprodukt anbelangt, auf einen vorbereiteten Boden (Schema 13).

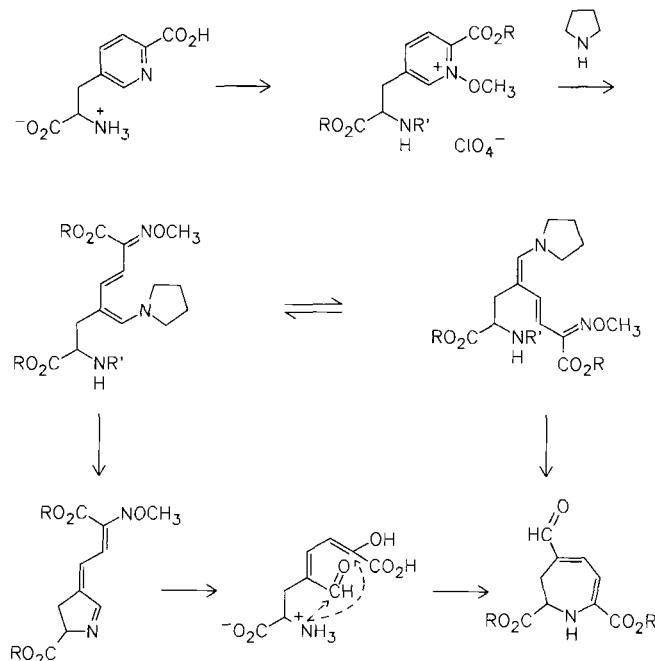
Wieder wurden die Strukturzuordnungen durch Totalsynthesen belegt, und wie bei den Orceinen wurde nach dem optimalen Syntheseweg gesucht. Dabei wurde für das Muscaflavin eine Darstellungsweise gefunden, die über Zwischenstufen verläuft, wie sie vermutlich auch im Verlaufe der Biosynthese auftreten (Schema 14).

In der Natur könnten sich derartige Intermediate aus Dopa bilden, von dem André Dreiding bereits gezeigt hatte,

Schema 13. Die Struktur der Muscaurine

	Aminosäure	R
Musca-aurin I	Ibotensäure	
Musca-aurin II	Stizolobsäure	
Musca-aurin III	Glutaminsäure	
Musca-aurin IV	α -Amino adipinsäure	
Musca-aurin V	Asparaginsäure	
Musca-aurin VI	Glutamin	
Musca-aurin VII	Asparagin	
	Leucin	
	Valin	
Musca-aurin VI	Prolin	
Musca-aurin VII	Histidin	

Schema 14. Die Totalsynthese des Muscaflavins



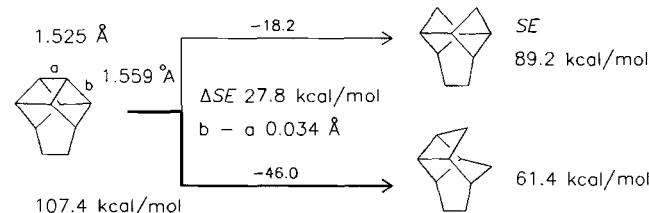
daß es oxidativ über ganz ähnliche Zwischenstufen zu Betalaminsäure abgebaut werden kann. Um am Ende auch das rechtsdrehende, natürliche Muscaflavin zu erhalten, wurde das synthetisch gewonnene Racemat durch Chromatographie an Kartoffelstärke – einem optisch aktiven Biopolymer – zerlegt. Das schneller wandernde (+)-Enantiomer stimmte in allen Eigenschaften mit dem Naturstoff überein, womit dessen Konstitutionsermittlung endgültig abgeschlossen war.

Die für diese Arbeiten benötigten Fliegenpilze wurden weltweit gesammelt – immer wieder trafen zur Pilzsaison Pakete aus allen Gebieten Deutschlands, aus Schweden, Schottland, Canada und den U.S.A. ein. Es wird berichtet, daß ein Musso-Pilzsuchtrupp im Südlichen Schwarzwald auf einen Eugster-Trupp stieß, der dort ebenfalls nach (anderen) Pilzen suchte. Es gab eben viele Menschen, die von Mussos Bemühungen wußten und sie mit Spannung verfolgten.

Wie groß die Spannweite der Mussoschen Arbeiten in diesen Jahren war, illustriert nichts besser als der Vergleich der Fliegenpilzarbeiten mit den Untersuchungen zur Hydrogenolyse von C–C-Bindungen gespannter Ringsysteme. Oberflächlich betrachtet, gehört die Hydrierung zu den einfachsten Reaktionen der Chemie überhaupt, ist doch einer der Reaktionspartner, der Wasserstoff, an struktureller Einfachheit nicht zu unterbieten. In den früheren Arbeiten Mussos war diese Reaktion häufig benutzt worden, keinesweg nur bei der Strukturbestimmung, sondern auch zur Klärung von Reaktionsmechanismen – sei es bei der Hydrierung von Säureanhydriden, o-Nitrobenzonitrilen, Naphthalinen und anderen Substanzen mehr. Erfahrungen lagen also zur Genüge vor, als zu Beginn der 70er Jahre versucht wurde, durch selektive katalytische Hydrierung geeigneter polycyclischer Kohlenwasserstoffe einen besonders eleganten und

bequemen Weg zu den Asteranen zu finden. Diasterane beispielsweise müßten sich leicht aus Basketanvorstufen gewinnen lassen – man müßte lediglich im entscheidenden Schritt die C–C-Bindung des Korbbodens hydrogenatisch öffnen! Das gelang aber – erneut in Widerspruch zu Literaturangaben – nicht (Schema 15).

Schema 15. Die Hydrierung polycyclischer Ringsysteme

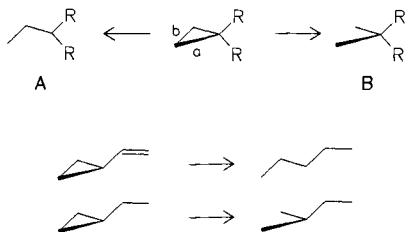


Nachdem auch andere Kohlenwasserstoffe die in sie gesetzten Erwartungen nicht erfüllten – auch Cuban beispielsweise lieferte bei der katalytischen Hydrierung kein Diasteran – wurde dieses Gebiet in zwei Richtungen systematisch ausgebaut. Zum einen wurden weitere Polycylen hydriert – Snoutan, Secocuban, Triasteran selbstverständlich, Deltacyclan – wer moderne Trivialnamen lernen will, lese diese Arbeiten. Als Resultat dieser zahllosen Experimente lassen sich die folgenden Regeln formulieren, die später bei der Strukturbestimmung von gesättigten Polycyclen eine Rolle spielen sollten. Bei der Hydrierung polycyclischer Kohlenwasserstoffe mit kleinen Ringen wird immer die längste, die am meisten vorgespannte Bindung geöffnet. Wenn dabei Spannungsenergien von deutlich mehr als 10 kcal/mol freigesetzt werden – wie im Beispiel von Schema 15 – dann ist die Reaktion selektiv, von mehreren Möglichkeiten entsteht nur das Produkt mit der geringsten Spannungsenergie. Oder anders: Durch Öffnen der längsten Bindung im kleinen Ring wird der größte Spannungsabbau im Molekül erzielt. Bei geringeren Energiedifferenzen geht die Selektivität entsprechend zurück, und andere Faktoren, z. B. Substituenteneffekte greifen kontrollierend in das Reaktionsgeschehen ein. Bevor diese erläutert werden, muß allerdings geschildert werden, woher die Daten für die beiden entscheidenden Parameter Bindungslänge und Spannungsenergie stammen. Die molekularen Parameter wurden – wann immer es ging – durch Röntgenstrukturanalysen bestimmt, die in anderen Arbeitskreisen durchgeführt wurden. Die Spannungsenergien hingegen entstammten ausschließlich Kraftfeldberechnungen. Diese wurden in Zusammenarbeit mit Eiji Ōsawa von der Hokkaido-Universität durchgeführt und bieten eine gute Gelegenheit, etwas zu Mussos Verhältnis zur „Theoretischen Chemie“ zu sagen. In vielem war Hans Musso ein traditioneller deutscher Organiker: Eine Substanz mußte sauber auf den Tisch gelegt werden, nach Möglichkeit in Form schöner Kristalle und mit korrekter Elementaranalyse. Diese im Prinzip natürlich richtige Einstellung hatte bei seinen älteren und z. T. auch bei gleichaltrigen Kollegen zu einer allgemeinen Ablehnung jedweder Form von „Rechnerei“ geführt. Man war gegen eine zu starke „Mathematisierung“ der Chemie und stand darüber

hinaus spekulativem Denken häufig ablehnend gegenüber – einer der Gründe, weshalb wichtige theoretische Entwicklungen von deutschen Organikern nicht oder erst spät wahrgenommen wurden. Diese, das Experiment betonende Einstellung teilte Musso in beträchtlichem Maße. Aber er hatte von Beginn seiner wissenschaftlichen Entwicklung an, ein Interesse an mechanistischen Fragestellungen, er blieb für Neues aufgeschlossen und erkannte, daß der Computer und die neuen Rechenverfahren mehr und mehr zu einem Laborgerät wurden, mit deren Hilfe sich nützliche Daten gewinnen lassen. Diese Bekehrung wurde dadurch beschleunigt, daß von manchen der mit so viel Mühe gewonnenen Verbindungen so wenig vorhanden war, daß sie zu verbrennen – um experimentell die Spannungsenergie zu bestimmen – nun wirklich zu schade war. Durch die Kooperation mit Ōsawa hat Hans Musso auf diesem Gebiet viel gelernt und auch – durch sein großes chemisches Wissen – zur Entwicklung der Kraftfeldverfahren beigetragen. Hiervon zeugen mehrere gemeinsame Übersichtsartikel.

Um zusätzlich zum Einfluß der unterschiedlichen Molekülgerüste auch die Auswirkungen von Substituenten auf die ringöffnenden Hydrierungen zu ermitteln, wurden die Polycyclen auf ihre kleinste strukturelle Einheit, den Cyclopropanring, reduziert. Trägt dieser zwei gleiche Reste an einem Kohlenstoffatom, dann sind bei der Hydrierung stets zwei unterschiedliche Produkte denkbar, je nachdem, ob die gegenüberliegende oder die anliegende Bindung gespalten wird (Schema 16).

Schema 16. Die katalytische Hydrierung substituierter Cyclopropane



Es zeigte sich, daß der Substituenteneinfluß überraschend selektiv wirkt. Bei Donator-substituierten Cyclopropanen wird der Dreiring symmetrisch, bei Akzeptor-substituierten unsymmetrisch geöffnet, in voller Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen von R. Hoffmann und H. Günther über die Bindungsverhältnisse im Cyclopropan. Werden nämlich Elektronen in den Ring abgegeben, so gehen sie bevorzugt in ein antibindendes Molekülorbital der gegenüberliegenden Bindung, die dadurch geschwächt wird. Die Elektronen drücken quasi die Atome 2 und 3 auseinander. Entsprechend machen elektronenanziehende Reste die gegenüberliegende Bindung kurz und fest, so daß nunmehr die benachbarte Bindung die schwächere ist und schneller aufgeht. Die Substituenteneffekte können so stark werden, daß C–C-Doppelbindungen, die normalerweise viel rascher abgesättigt werden als Dreiringe, den Ring so aktivieren, daß dieser schneller aufgeht als die Doppelbindung hydriert wird.

Präparativ lassen sich diese Reaktionen bei der Umwandlung von cyclischen Ketonen in die entsprechenden *gem*-Dimethylderivate und beim Aufbau von *tert*-Butylgruppen aus Isopropenylsubstituenten nutzen.

Beim Nachzeichnen des Lebenswegs von Hans Musso haben wir inzwischen die 80er Jahre erreicht. Auch wenn er seine Forschungen nach wie vor mit Einsatzfreude und ungebrochenem Elan betrieb, zählte er inzwischen doch zu den älteren Hochschullehrern. Das Älterwerden hat Hans Musso ganz wesentlich so begriffen, daß nun ein Lebensabschnitt für ihn begonnen hatte, in dem er sich verstärkt um jüngere Kollegen, besonders den Hochschullehrernachwuchs kümmerte. Eine der wichtigsten Pflichten des älter werdenden Hochschullehrers war für ihn, gute Arbeits- und Forschungsbedingungen für die nächste Generation zu schaffen bzw. sie an sie weiterzugeben. Dies war sein Hauptmotiv, nach Jahren der Gutachtertätigkeit für die Deutsche Forschungsgemeinschaft, auch Vorsitzender des Gutachterausschusses und ab 1982 Mitglied des Senats der Forschungsgemeinschaft zu werden; oder – gleichfalls ab 1982 – sich zum Vorstandsmitglied der Gesellschaft Deutscher Chemiker wählen zu lassen, bei der IUPAC mitzuarbeiten und neben der Hauptherausgeberschaft der Chemischen Berichte auch noch eine Mitherausgeberschaft bei Liebigs Annalen der Chemie (ab 1980) zu übernehmen.

All diese Tätigkeiten brachten Musso auch Macht, aber diese für sich selbst auszunutzen, und sei es nur zur publikumswirksamen Selbsterhöhung, erschien ihm unstatthaft.

Wegen der Beachtung, die seine Arbeiten fanden, wurde Hans Musso in diesen Jahren zu zahlreichen Vortragsreisen eingeladen, die ihn in die ganze Welt führten. Schön war es, daß ihn bei einigen der großen Reisen – nach Japan, Australien, Canada und Thailand – seine Ehefrau begleiten konnte. Trotzdem war Hans Musso am liebsten zuhause in Karlsruhe, „Reiseonkel“ in Sachen Chemie belächelte er, falls er nicht drastischere Worte für sie fand.

Man mag sich fragen, wie ein Einzelner dieses große, fast erdrückende Arbeitsprogramm bewältigen konnte. Die Antwort kann man in wenigen Worten geben: durch Fleiß und Konzentration auf Wichtiges, durch feste Leitlinien und starkes Pflichtgefühl und den Willen, für die Gesamtheit zu wirken. Dennoch brauchte auch Hans Musso – wie alle Menschen – Möglichkeiten des Abschaltens, des Vergessens. Diese Regenerationsmöglichkeit eröffnete ihm der Sport. Bewegt hat er sich immer gern; von Kindesbeinen an war er ein guter Schwimmer, der später Spaß daran hatte, die jüngeren Mitarbeiter beim 1000-m-Schwimmen einige Bahnen hinter sich zu lassen. Daß man ihm die körperliche Leistungsfähigkeit nicht ansah, paßte zu seiner allgemeinen Lebenseinstellung mehr zu sein als zu scheinen. In der Karlsruher Zeit kam das Fahrradfahren und das Langstreckenlaufen dazu. Hierbei kam es ihm sehr wohl auf körperliche Fitness an, auch auf Durchhalten und Disziplin, das waren ja Tugenden, die ihm von der Arbeit her vertraut waren. Im Laufe der Jahre ging es aber um mehr. Er lief immer weniger allein, suchte vielmehr in steigendem Maße die Nähe zu anderen Menschen, nicht zuletzt deshalb, weil er dieses Be-

dürfnis — was auch an ihm selbst lag — im Berufsalltag nicht befriedigen konnte.

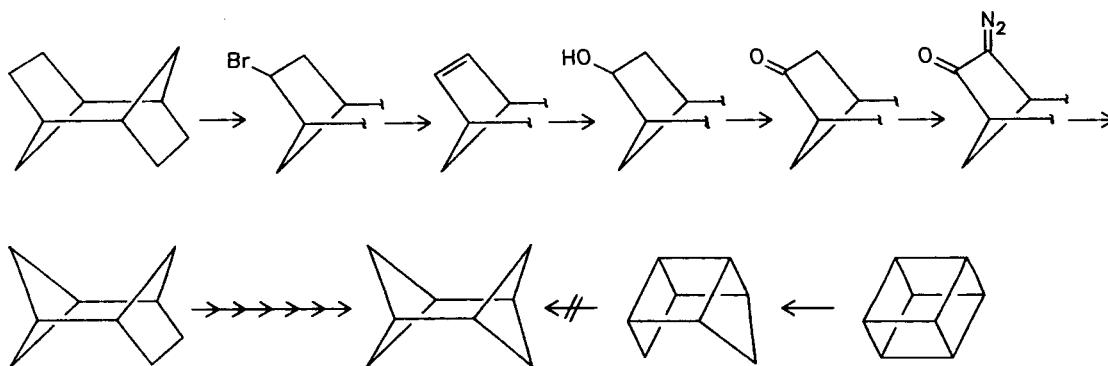
Seine Freude an körperlicher Betätigung zeigte sich auch im Laboratorium. Die Tür zum Labor gleich neben dem Schreibtisch des Arbeitszimmers, das war weder in Marburg noch in Karlsruhe eine Marotte, sondern sie erlaubte den Zutritt zu einer Welt, in der er (vor allem in den Semesterferien) mit eigenen Händen arbeiten, selbst — nicht über Mitarbeiter vermittelt — forschen und Neues orientierend ausprobieren konnte.

Die Freude an seiner Arbeit gab er als Lehrer an die Studenten weiter. Er führte für sie an der Tafel Kabinettstückchen wie das simultane Zeichnen mit beiden Händen oder die bandenreiche Wiedergabe eines Schwingungsspektrums vor, seine schönen Tafelbilder waren bekannt (er steckte auch viel Mühe in ihre Vorbereitung), und seine Vorlesungen zeichneten sich durch gute Gliederung und Knappheit aus. Gegenüber Mitarbeitern trat er als Lehrer kaum auf — und übte doch durch sein stetes Interesse, seine täglichen Besuche am Arbeitsplatz und sein Vorbild einen großen Einfluß aus. Allerdings wurde vielen das erst später klar, während der Doktorandenzzeit wären konkrete Handlungsanweisungen durchaus erwünscht gewesen.

Die Einheit von intellektueller und experimentell-manueller Tätigkeit wurde durch Hans Mussos Krebskrankheit zerstört. Vor die Wahl gestellt, sich dieser resignierend zu unterwerfen oder im vollen Bewußtsein des Unausweichlichen so lange wie nur möglich ein tätiges Leben — eines „so wie sonst“ — zu führen, hat Hans Musso sich für den zweiten Weg entschlossen und aus diesem Grunde miterleben dürfen, wie sich viele seiner Pläne und Ideen in der kurzen Zeit, die ihm noch vergönnt war, doch noch verwirklichen ließen, wie Moleküle, von denen er seit Jahren träumte, den Synthesebemühungen doch noch nachgaben.

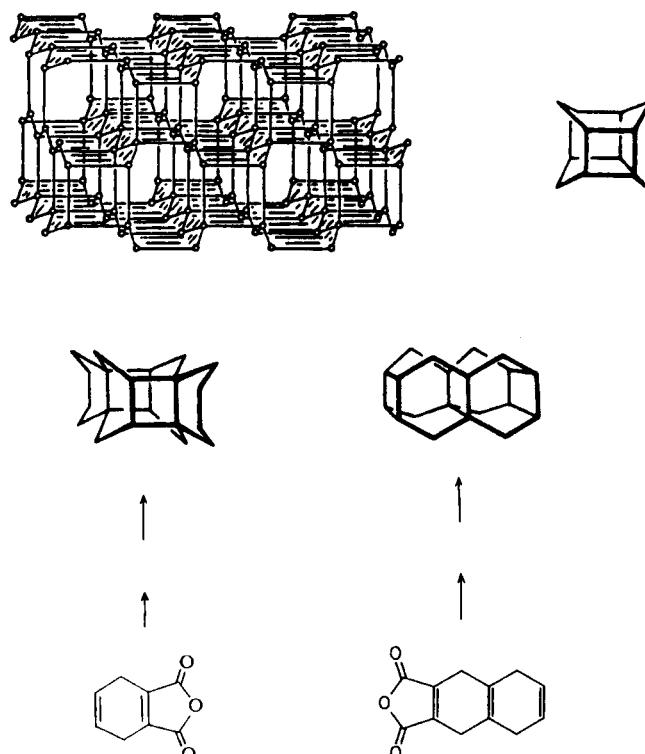
Das Diasteran, das sich aus den Polycyclen durch Hydrierung, aus 1,1'-Bicyclobutylverbindungen durch Ringschluß, aus 1,3-Divinylcyclobutan und seinen Derivaten durch Thermo- oder Photolyse nicht hatte erhalten lassen, wurde nun durch doppelte Ringverengung aus Tricyclo-[4.2.1.1²⁵]decan gewonnen — ein mühsamer Weg zwar, aber ein Molekül, das eine Ringspannung von 94 kcal/mol besitzt, erlaubt dessen Überwindung in einem Schritt wohl nur schwer (Schema 17).

Schema 17. Synthese von Diasteran



Die Tetraasteran-Chemie entwickelte sich in eine ganz andere als die ursprünglich beabsichtigte Richtung. Musso erkannte, daß ausgehend vom Tetraasterankern eine neuartige Kohlenstoffmodifikation entworfen werden kann. Ersetzt man nämlich im Diamantgitter die senkrechten Ebenen der Cyclohexansessel durch Bootformen, so gelangt man zunächst zum Wurtzitgitter. Wird diese Transformation auch mit den horizontalen Ebenen ausgeführt, so entsteht eine Diamantmodifikation, deren kleinster charakteristischer Baustein das Tetraasteran ist (Schema 18).

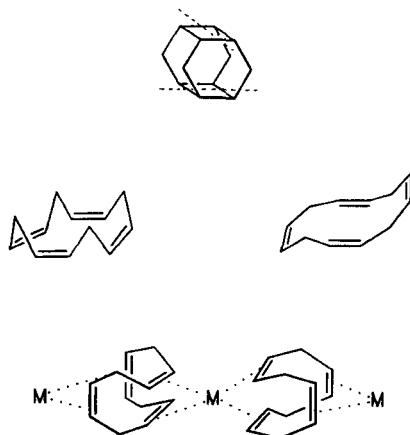
Schema 18. Überlegungen zu neuen Kohlenstoffmodifikationen



Ausschnitte aus dem Gitter dieses neuen Kohlenstoffs konnten tatsächlich hergestellt werden, wobei die Photodimerisierungen von 3,6-Dihydrophthalsäureanhydrid oder die von 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid die Schlüsselreaktionen bildeten. Wie hätte Musso

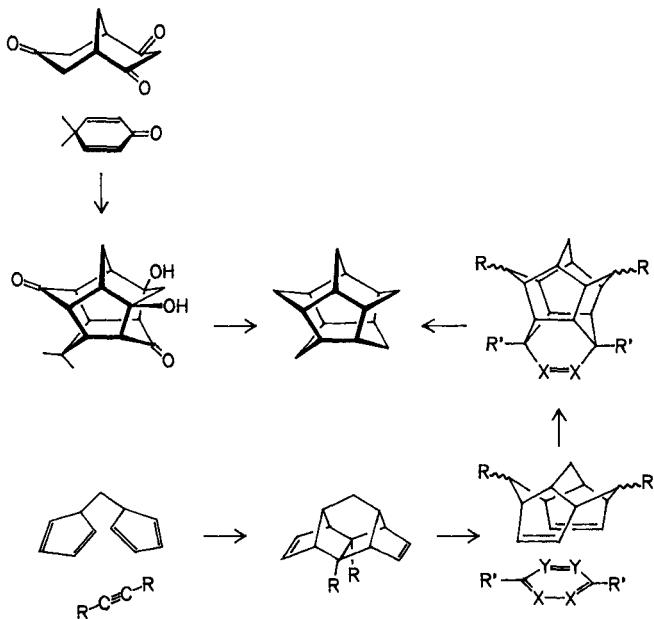
sich wohl über die erst kurz nach seinem Tode erfolgten Durchbrüche auf dem Gebiet der Kohlenstoffmodifikationen gefreut. Anekdotisch sei vermerkt, daß er – zusammen mit dem Chronisten – in einer Aprilnummer der „Blauen Blätter“ (*Nachr. Chem. Tech. Lab.* 1984, 32, 379) und geschützt durch ein Pseudonym (einem Anagramm seines Namens) einen weiten spekulativen Blick in die Zukunft dieses Forschungsgebiets warf, in dem allerdings die Fullerenen fehlten.

Auch ein anderer, seit mehr als 20 Jahren ersehnter Kohlenwasserstoff, das all-*cis*-Tetrahomocyclooctatetraen, wurde erhalten (Schema 19).

Schema 19. all-*cis*-Tetrahomocyclooctatetraen

Diese Verbindung ist ein Isomer des Tetraasterans und ist von Interesse, weil sie sich u. U. zu diesem Polycyclus isomerisieren läßt, eine Homoversion des $4n\pi$ -Systems Cyclooctatetraen darstellt und sich schließlich auch noch zum Aufbau neuartiger metallorganischer Polymerer anbietet. Auch hier hatte es viele erfolglose Anläufe gegeben. Schließ-

Schema 20. Neue Wege zu Pentaasteran



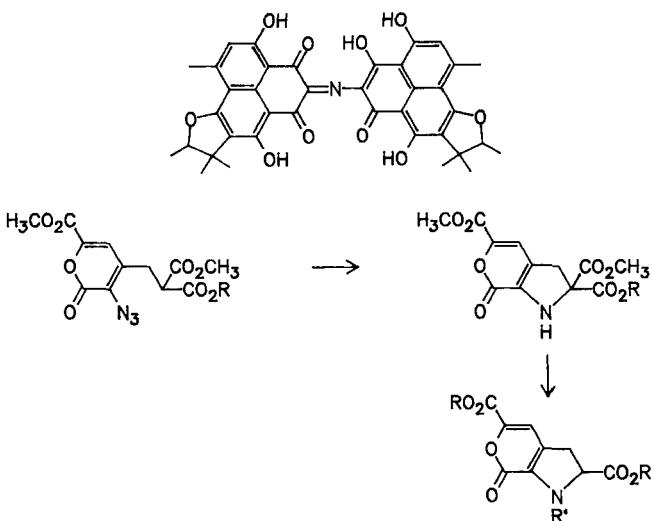
lich führte eine neue Synthesemethode, die McMurry-Reaktion zum Durchbruch.

Selbst das schwierigste Syntheseproblem in der Asterareihe, die Darstellung des Pentaasterans, an der ebenfalls jahrzehntelang gearbeitet worden war – wobei durchaus interessante Resultate erhalten wurden, aber eben nicht das Zielmolekül – wurde in diesen letzten Lebensjahren erneut aufgegriffen. Hier waren es nicht so sehr neue Methoden, die eingesetzt wurden oder werden sollten, sondern gänzlich neue Konzepte (Schema 20).

Die Erfüllung vieler alter Synthesewünsche vor dem Hintergrund einer immer unwahrscheinlicher werdenden Genesung und schließlich allerletzter Krankheit muß für Hans Musso eine große Freude und Trost gewesen sein; es war wie eine ausgleichende Gerechtigkeit.

Dieses Aufblühen erstreckte sich auch auf die anderen Arbeitsgebiete. Auf dem Gebiet der Pilzinhaltsstoffe wurde aus dem Mycel von *Roesleria hypogea*, einem Actinomyceten, der auf den oberirdischen Teilen der Wurzeln von Weinstöcken wächst, ein blaugrüner Farbstoff isoliert und für diesen die Konstitution eines Bis(phenalenyl)imins ermittelt, wobei interessanterweise gezeigt wurde, daß die konventionelle Osmometrie zur Molmassenbestimmung im Bereich um 1500 mit einigen der massenspektrometrischen Verfahren hinsichtlich Genauigkeit durchaus zu konkurrieren vermag (Schema 21).

Schema 21. Isolierung neuer Farbstoffe



Die Fliegenpilzarbeiten wurden durch Untersuchungen über Dehydrostizolobsäure-Derivate fortgesetzt, da diese Verbindungen als Naturstoffe denkbar erscheinen.

Die Arbeiten über die Enantiomerentrennung durch Chromatographie an natürlichen Polymeren wurden auf stationäre Phasen wie Seide und Wolle ausgedehnt, die es aber mit der Kartoffelstärke und dem Hessischen Cellulosetriacetat in der Anwendungsbreite nicht aufzunehmen vermögen.

Daß gerade dieses letzte Biopolymer zahlreiche Racemate so ausgezeichnet trennt, ist darauf zurückzuführen, daß es

eine chiral gewachsene Tertiärstruktur besitzt, die den einzelnen Zuckerbausteinen überlagert ist, und die bei der Herstellung erhalten bleiben muß.

Mit Hilfe chiraler Adsorbentien (i.e. Kartoffelstärke) konnten Quarterphenyl-Derivate in ihre Enantiomeren zerlegt werden, wodurch einem Problemkreis neue Impulse gegeben wurden, mit dem Musso sich bereits seit seinen Göttinger und frühen Marburger Tagen beschäftigt hatte, der Konfiguration von Bi- und Oligophenylen. Der Versuch, ein reines Enantiomer einer chiralen Substanz herzustellen, daß keine meßbare optische Rotation zeigt, schlug insofern fehl, als die für diesen Zweck konstruierten und synthetisierten (*R*)- und (*S*)-Tricyclo[6.4.0.0^{4,9}]decane sich nicht an die Brewsterschen Regeln halten und – als Folge einer sterisch bedingten Verdrillung – doch eine optische Rotation zeigten.

Beim Betrachten der Gesamtheit der Arbeiten der letzten Jahre wird offenkundig, daß hier nicht alte Projekte abgeschlossen und Feinheiten nachgetragen werden, wie man es angesichts der Situation sehr wohl hätte annehmen können. Das Gegenteil war der Fall: Neue Entwicklungsmöglichkeiten werden vorgestellt, die vielleicht auch als Anregungen für spätere Forscher gedacht waren.

Ein so reichhaltiges und vielschichtiges Lebenswerk, wie das Hans Mussos mit nur wenigen Worten zusammenfassend zu charakterisieren, ist nicht möglich. Sicher ist jedoch, daß in einer Gesamtwürdigung die Begriffe Vielfalt und Ordnung eine große Rolle spielen müßten. Vielfalt – das steht z.B. für die Farbigkeit vieler Substanzen, mit denen Hans Musso sich beschäftigte und deren Strukturen er als erster bestimmte. Eine Farbigkeit, die jeder Mensch sofort versteht und an der er sich erfreuen kann. Vielfalt bedeutet aber auch die große stoffliche Mannigfaltigkeit, die von einfachsten, nur aus wenigen Atomen bestehenden Kohlenwasserstoffen bis zu komplexen Heterocyclensystemen mit Molmassen von mehreren 1000 und zu zahllosen metallorganischen Verbindungen reichte. Auch der Ordnung näherte er sich auf unterschiedliche Weise. Das begann mit der Freude an einem schönen, regelmäßig gebauten Kristall, setzte sich in der Molekülstruktur fort, gleichgültig ob diese nun durch physikalische oder chemische Methoden erhalten wurde und erstreckte sich bis in die zeichnerische Wiedergabe des so bestimmten Molekülaufbaus. Vielfalt und Ordnung wurden nicht als Gegensätze gesehen, sondern als sich wechselseitig bedingend, diese als Voraussetzung für jene erkannt.

Hans Musso hatte sich entschieden, nach außen sein Chemikerleben so fortzusetzen, wie er es immer gelebt hatte. Unter beispielloser Konzentration der ihm noch verbliebenen Kräfte kam er bis wenige Tage vor seinem Tod in das Institut, arbeitete er an der Fertigstellung letzter Manuskripte.

Am 20. Juli 1988 ist er im Kreis seiner Familie in Karlsruhe gestorben. Was von einem Menschen überlebt, ist das, was er anderen Menschen gegeben hat. Was das für mich ist und vielleicht auch für andere sein könnte, habe ich in diesem Nekrolog zu zeigen versucht.

Henning Hopf

Schriftenverzeichnis

- Über die Polymerisation des Glykokollmethylesters, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 1951.
- Über die Kondensation der Aminosäure- und Peptidester, Dissertation, Universität Göttingen, 1952.
- Über Orceinsfarbstoffe, Habilitationsschrift, Universität Göttingen, 1956.
- 1951 [1] H. Brockmann, H. M.: Die papierchromatographische Trennung von Glycinpeptiden, *Naturwissenschaften* **1951**, 38, 11.
 [2] H. Brockmann, H. M.: Zur Synthese höhermolekularer Polypeptide, *Naturwissenschaften* **1953**, 40, 553.
- 1953 [3] H. Brockmann, H. M.: Geomycin, ein neues, gegen gramnegative Bakterien wirksames Antibioticum, *Naturwissenschaften* **1954**, 41, 451.
- 1954 [4] H. Brockmann, H. M.: Versuche zur Synthese von Polypeptiden durch Kondensation von Aminosäure- und Peptidestern, I. Mitteil., *Chem. Ber.* **1954**, 87, 581
 [5] H. Brockmann, H. M.: Geomycin, II. Mitteil. – Antibiotica aus Actinomyceten, XXIX. Mitteil., *Chem. Ber.* **1954**, 87, 1779.
 [6] H. Brockmann, H. M.: Hydrolytischer Abbau der Geomycine. – Geomycin, III. Mitteil. – Antibiotica aus Actinomyceten, XXX. Mitteil., *Chem. Ber.* **1955**, 88, 648.
- 1955 [7] H. M.: Infrarotspektren und Wasserstoffbrücken einiger kristallwasserhaltiger Oxy-benzoesäuren und ihrer Kaliumsalze, *Chem. Ber.* **1955**, 88, 1915.
 [8] H. M.: Zur Kenntnis der Orseille-Farbstoffe, *Naturwissenschaften* **1955**, 42, 513.
 [9] H. Brockmann, H. M.: Zur Kenntnis des IR-Spektrums optisch aktiver Aminosäuren und ihrer Racemate, *Chem. Ber.* **1956**, 89, 241.
- 1956 [10] H. M.: Neue natürliche Aminosäuren, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 313.
 [11] H. M.: Die Trennung des Orceins in seine Komponenten. – II. Mitteil. über Orceinsfarbstoffe, *Chem. Ber.* **1956**, 89, 1659.
 [12] H. M., H.-G. Matthies, H. Beecken, H. Krämer: Zur Konstitution der Orceinsfarbstoffe. – III. Mitteil. über Orceinsfarbstoffe, *Angew. Chem.* **1957**, 69, 178.
- 1957 [13] H. M., H. Beecken: Über Orceinsfarbstoffe, IV. – Craig-Verteilung und Verteilungschromatographie, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 1808.
 [14] H. M., H.-G. Matthies: Über Orceinsfarbstoffe, V. – IR- und UV-Spektren hydroxy- und amino-substituierter Phenoxazone, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 1814.
 [15] H. M., H. Beecken: Über Orceinsfarbstoffe, VI. – Die Konstitution von α -, β - und γ -Amino-orcein, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 2190.
- 1958 [16] H. M.: Über Orceinsfarbstoffe, VII. – Synthese, Konstitution und Lichtabsorption des Henrichschen Chinons. *Chem. Ber.* **1958**, 91, 349.
 [17] H. M.: Moderne Trennungsmethoden in der Chemie, *Naturwissenschaften* **1958**, 45, 97.
 [18] H. M., H. Krämer: Über Orceinsfarbstoffe, VIII. – Die Konstitution der Oxy-orceine und ihrer Oxydationsprodukte, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 2001.
- 1959 [19] W. Graumann, H. M.: Histologische Prüfung der metachromogenen Wirksamkeit verschiedener Toluidinblau- und Azur A Präparate, *Histochemistry* **1959**, 1, 196.
 [20] H. M., H.-G. Matthies: Über Orceinsfarbstoffe, IX. – Über die Fluoreszenz der Orceinsfarbstoffe, *Naturwissenschaften* **1959**, 46, 15.
 [21] H. M., C. Rathjen: Über Orceinsfarbstoffe, X. – Lichtabsorption und Chromophor des Lackmus, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 751.
 [22] H. M., H. Beecken: Zur Synthese des Pheonicins, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 1416.
- 1960 [23] H. M.: Phenoxazine, I. – Über Oxydationsprodukte des Phenoxazines, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2862.
 [24] H. M.: Phenoxazine, II. – Synthese, Konstitution und Lichtabsorption von Biphenoxazinen und Phenoxazyl-phenoxazonen, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2873.
 [25] H. M.: Phenoxazine, III. – Über die Zersetzungprodukte des Tetraphenyl-hydrazins, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2881.
 [26] H. M., S. von Grunelius: Über Wasserstoffbrücken, II. – Intramolekulare und inter-annulare Wasserstoffbrücken bei *o*-Hydroxy-biphenylen und Hydroxy-biphenylchinonen, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 3101.
 [27] H. M., I. Seeger: Wasserstoffbrücken, III. – Über die OH-Banden im IR-Spektrum von Hydroxy-naphthochinonen, *Chem. Ber.* **1960**, 93, 796.

- [28] H. M., G. Sandrock: Konstellation und optische Drehung beim 2,2'-Diamino-6,6'-dimethyl-biphenyl, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 322.
- [29] H. M., H.-G. Matthies, H. Krämer, P. Hocks: Über Orceinfarbstoffe, XI. — Die Konstitution der Amino-orceimine, *Chem. Ber.* **1960**, 93, 1782.
- [30] H. M.: Orcein und Lackmus, Konstitutionsermittlung und Konstitutionsbeweis durch die Synthese, *Planta Med.* **1960**, 8, 432.
- 1961**
- [31] H. M., H.-G. Matthies: Über Wasserstoffbrücken, IV. — Acidität und Wasserstoffbrücken bei Hydroxy-biphenylen und Hydroxy-biphenylchinonen, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 356.
- [32] H. M., H. Beecken: Über Orceinfarbstoffe XII. — Synthesen des α -Oxy-orceins, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 585.
- [33] H. Beecken, H. M.: Phenoxazine, IV. — Über die Kondensation von Hydroxy-chinonen mit o-Phenyldiamin und o-Aminophenolen, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 601.
- [34] H. M., K. Figge, D. J. Becker: Hydriergeschwindigkeit und Redoxpotential bei Chinonen, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1107.
- [35] H. M., P. Wager: Phenoxazine, V. — Neue Synthesen für 7-Amino-phenoxazone-(2), *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2551.
- [36] H. M., S.-P. Mannsfeld: Über Orceinfarbstoffe, XIII. — Synthese und Acetylierungsgeschwindigkeit des Iso- α -amino-orceins, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2585.
- [37] H. M., I. Seeger, U. I. Záhorszky: Die Konstitution von Resorcinblau und Lackmoid. — XIV. Mitteil. über Orceinfarbstoffe, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 434.
- [38] H. Beecken, U. von Gifycki, E. - M. Gottschalk, H. Krämer, D. Maaßen, H. - G. Matthies, H. M., C. Rathjen, U. I. Záhorszky: Orcein und Lackmus. — XV. Mitteil. über Orceinfarbstoffe, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 665.
- 1962**
- [39] H. M., K. Figge: Notiz zur Hydrierung von Säureanhydriden, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 1844.
- [40] H. M.: Über Wasserstoffbrücken, V. — Konstellation und Wasserstoffbrücken bei Nitro-hydroxy-diphenylaminen, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 1711.
- [41] H. M.: Über Wasserstoffbrücken, VI. — Sterischer Effekt von o-Methylgruppen auf die Wasserstoffbrücken bei o-Nitro-phenolen und o-Nitro-N-methyl-anilinen, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 1722.
- [42] H. M., D. Maaßen: Über Orceinfarbstoffe, XVI. — Die Autoxydation von Resorcinderivaten, insbesondere des 4,5-Dimethyl-resorcins, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 2831.
- [43] H. M., D. Maaßen, D. Bormann: Über Orceinfarbstoffe, XVII. — Die Autoxydation des 4,5,6-Trimethylresorcins, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 2837.
- 1963**
- [44] H. Moll, H. M., H. Schröder: Hydrierung von o-Nitro-Benzonitril zu Anthranilamid, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 295.
- [45] H. M., U. I. Záhorszky, D. Maaßen, I. Seeger: Über Orceinfarbstoffe, XVIII. — Die Autoxydationsprodukte des Resorcins und 2-Methyl-resorcins in Ammoniak, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 1579.
- [46] H. M., U. I. Záhorszky: Über Orceinfarbstoffe, XIX. — Der Einfluß von o-Methylgruppen auf die Elektronenspektren und pK-Werte von Orceinfarbstoffen und Hydroxy-biphenylderivaten, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 1588.
- [47] H. M., C. Rathjen: Über Orceinfarbstoffe, XX. — Die Autoxydation des 2,5-Dimethyl-resorcins in Ammoniak und Kalilauge, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 1593.
- [48] H. M.: Phenoxazine, VI. — Über die Turpin-Reaktion, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 1927.
- [49] H. M.: Über Orceinfarbstoffe XXI. — Synthese des α -Amino-orceins, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 1936.
- [50] H. M.: Phenoxazine, VII. — Bildungsweisen für 4,5-Dimethyl-phenoxazon-3-isocyanat, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 1945.
- [51] H. M., K. Figge: Über die Selbstkondensation von Propionsäure- und Buttersäure-anhydrid mit Bortrifluorid, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1963**, 668, 1.
- [52] H. M., F. Figge: Zur Darstellung von β -Diketonen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1963**, 668, 16.
- [53] H. M.: Über Phenol-Oxydationen, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 965; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 723.
- 1964**
- [54] H. M., D. Döpp: Die Synthese des [1.4- $^{13}\text{C}_2$]Benzochinons-(1,4), *Chem. Ber.* **1964**, 97, 1147.
- [55] K. Hafner, H. E. A. Kramer, H. M., G. Ploß, G. Schulz: Über Wasserstoffbrücken, VII. — Die Struktur von 6-Hydroxyfulven- oder Cyclopentadien-aldehyden, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 2066.
- [56] H. M., G. Sandrock: Über Wasserstoffbrücken, VIII. — Gibt es intramolekulare Wasserstoffbrücken in o-Amino-phenolen und 2-Amino-2'-hydroxy-biphenylen?, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 2076.
- [57] H. M., U. Biethan: *endo*- und *exo*- Δ^3 -Norcarens-carbonsäure-(7), *Chem. Ber.* **1964**, 97, 2282.
- [58] H. M., U. von Gifycki, U. I. Záhorszky, D. Bormann: Die Bildung von Hydroxy-arylchinonen durch Addition von Phenolen an Chinone, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1964**, 676, 10.
- [59] H. M., H. Schröder: Über den Mechanismus der Sauerstoffübertragung bei der Hydrierung von 2-Nitro-benzonitril zu 2-Amino-benzamid, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 1562.
- [60] H. M., H. Schröder: Synthese und Hydrierung des 2-Nitro-3-*tert*-butyl-benzonitrils, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 1577.
- [61] U. Biethan, U. von Gifycki, H. M.: Asterane, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1477.
- [62] H. M.: Über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Verbindungen, *Festschrift zur Eröffnung der Universität Bochum*, Verlag F. Kamp, Bochum, **1965**, S. 317.
- [63] H. Schröder, U. Schwabe, H. M.: Die Hydrierung von 1-Nitro-2-cyan-naphthalin zum Amid und Nitril der 1-Amino-naphthoësäure-(2), *Chem. Ber.* **1965**, 98, 2556.
- [64] H. M., D. Bormann: Über Orceinfarbstoffe, XXII. — Die Autoxydation des 5-*tert*-Butylresorcins, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 2774.
- [65] H. M., D. Döpp, J. Kuhls: Phenoxazine, VIII. — Über den Mechanismus der Kehrmannschen Phenoxazonsynthese. IR-spektroskopische Studien an isotopen Triphendioxazinen, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 3937.
- [66] H. M., U. von Gifycki, H. Krämer, H. Döpp: Über Orceinfarbstoffe, XXIV. — Über den Autoxydationsmechanismus bei Resorcinderivaten, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 3952.
- [67] H. M., U. I. Záhorszky, unter Mitarbeit von H. Beecken, E.-M. Gottschalk, H. Krämer: Über Orceinfarbstoffe, XXV. — Bildungsmechanismus und Synthese von Orceinfarbstoffen, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 3964.
- [68] H. M., D. Maaßen: Über Orceinfarbstoffe, XXIII. — Die Autoxydation des 4,6-Di-*tert*-butylresorcins, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1965**, 689, 93.
- 1966**
- [69] H. M., K. Naumann: Synthese des Bicyclo[3.1.1]heptans, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 116, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 127.
- [70] H. M., D. Döpp: Phenoxazine, IX. — Synthese und Lichtabsorption von 8-Hydroxy-phenoxazonen-(3), *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1470.
- [71] H. M., W. Steckelberg: (—)-S-2,2'-Diamino-4,4'-dimethoxy-6,6'-dimethyl-biphenyl, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1966**, 693, 187.
- [72] H. M., J. Junge: Die Zuordnung der IR-Banden des Kupfer(II)-acetylacetones, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 4003.
- [73] H. Junge, H. M.: Zusammenhänge zwischen der Frequenzverschiebung in den IR-Spektren isotopsubstituierter Moleküle und der Bindungsordnung zwischen den Atomen, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 4009.
- [74] D. Döpp, H. M.: IR-Spektren von [1.4- $^{13}\text{C}_2$]Cyclohexandion-(1,4) und [1.4- $^{13}\text{C}_2$]Benzochinon-(1,4), *Spectrochim. Acta* **1966**, 22, 1813.
- [75] H. M.: Die räumliche Anordnung der Atome in organischen Verbindungen, *Naturwiss. Rundsch.* **1966**, 19, 448.
- [76] H. M., U. Biethan: Asterane, II. — Synthese und Hydrierung des Triasterans, Tetracyclo[3.3.1.0^{2,8}O^{4,6}]nonan, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 119.
- [77] U. Biethan, H. Klusacek, H. M.: Asterane, III. — Umlagerungen im Triasteran-System, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 152, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 176.
- [78] H. M., K. Spauke, K. R. Walter: Phenoxazine, X. — Zur Zuordnung charakteristischer Banden im IR-Spektrum von Phenoxazonen-(3), *Chem. Ber.* **1967**, 100, 1436.
- [79] H. M., H. Pietsch: Über Wasserstoffbrücken, IX. — Zur Struktur von 3,3'-Dihydroxy-diphenochinonen, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2854.
- [80] H. M., K. Naumann, K. Grychtol: Asterane, IV. — Synthesen des Norpinans (Bicyclo[3.1.1]heptans), *Chem. Ber.* **1967**, 100, 3614.
- [81] H. M., H. Döpp: Autoxydationsgeschwindigkeit und Redoxpotential bei Hydrochinon-, Brenzcatechin- und Resorcinderivaten, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 3627.

- [82] H. M.: Phenol Coupling, in *Oxydative Coupling of Phenols* (Hrsg.: W. I. Taylor, A. R. Battersby), Marcel Dekker, Inc., New York, 1967, S. 1.
- 1968 [83] H. Junge, H. M., U. I. Záhorszky: Organische Metallkomplexe, III. — Synthesen und ^{13}C –H-Kopplungskonstanten von isotop substituierten Acetylacetonaten, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 793.
- [84] H. M., H. Junge: Organische Metallkomplexe, IV. — IR-Spektren und Bindungsausgleich von Acetylaceton sowie den Metallchelaten des Acetylacetons und Acetessigesters, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 801.
- [85] H. M., W. Steckelberg: Über Orceinfarbstoffe, XXVI, letzte Mitteilung. — Synthese, Konfiguration und ORD-CD-Spektren optisch aktiver Orceinfarbstoffe, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1510.
- [86] W. Steckelberg, M. Bloch, H. M.: Notiz zur Antipoden trennung von Biphenylderivaten durch Chromatographie, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1519.
- [87] H. Junge, H. M.: Symmetry of Carboxylate Ions. Infrared Spectra of ^{18}O Labeled Sodium Deuterioformate, *J. Chem. Soc. B* **1968**, 389.
- [88] H. Junge, H. M.: Organische Metallkomplexe, V. — IR-Spektren von ^{13}C -, ^{18}O - und ^2H -markierten Acetylacetonaten, *Spectrochim. Acta, Part A* **1968**, *24A*, 1219.
- [89] H. M., R. Zunker: Zersetzungsmechanismus des 6-Hydroxy-1,3-di-*tert*.-butyl-chinolhydroperoxids, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *717*, 64.
- [90] R. Zunker, H. M.: Zersetzungsmechanismus des 6-Methoxy-1,3-di-*tert*.-butyl-chinolhydroperoxids, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *717*, 74.
- [91] H. M.: Selektive Synthesen der *endo*- und *exo*-Norcarancarbonsäuren-(7), *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 3710.
- [92] H. M.: Asterane — bemerkenswerte Molekülformen, *Umsch. Wiss. Tech.* **1968**, *68*, 209.
- 1969 [93] H. M., K.-H. Bantel: Über Wasserstoffbrücken, X. — Behinderung und Förderung von Wasserstoffbrücken durch *tert*.-Butylgruppen in *o*-Nitro- und *o*-Aminophenolen, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 686.
- [94] K.-H. Bantel, H. M.: Über das *o/p*-Verhältnis bei der elektrophilen Substitution an 1,4-Di-*tert*.-butyl-benzol-Derivaten, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 696.
- [95] H. M., K. Kempmann: Notiz über gestörte CH_3 -Valenzschwingungen bei *tert*.-Butyl-benzol-Derivaten, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 706.
- [96] M. Kuhr, H. M.: Sind β -Diketon-Metallkomplexe aromatisch? — VI. Mitteil. über Organische Metallkomplexe, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 150; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 147.
- [97] H. M.: Über die Struktur organischer Metallkomplexe, *Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen*, Westdeutscher Verlag, Köln, 1969, Heft 192, S. 35.
- [98] M. Bloch, H. M., U.-I. Záhorszky: Aryldiimin bei der Reduktion von Diazoniumsalzen mit Tetrahydridoborat, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 392; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 370.
- [99] U. Cuntze, D. Maassen, H. M.: Zur Autoxydation von Resorcinderivaten. Über die Bildung von Hydroxy-*tert*.-butyl-chinonen und deren Abbau zu Cyclopentenon-Derivaten durch Alkali, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 2851.
- [100] U. Cuntze, H. M., R. Zunker: Notiz über eine anionische, im letzten Schritt verhinderte Dienon-Phenol-Umlagerung, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 2862.
- [101] H. Hopf, H. M.: Benzol durch Pyrolyse von *cis*- und *trans*-Hexadien-(1,3)-in-(5), *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 704; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 680.
- 1970 [102] U. Cuntze, H. M.: Zur Autoxydation von Resorcinderivaten. Über die Zersetzung des 6-Hydroxy-2-*tert*.-butyl-benzochinons mit Alkali, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 62.
- [103] H. M., B. Bock: Vorsicht bei der Herstellung von Lösungen wasserfreier Perchlorsäuren in Methylenchlorid, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 75.
- [104] H. M., K. Flatau: Zur Struktur der Quecksilberverbindungen von 2,4-Pentandion (Acetylaceton). — 7. Mitteil. über Organische Metallkomplexe, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 379.
- [105] H.-P. Löfller, T. Martini, H. M., G. Schröder: Reaktionen von Tetracyanoäthylen mit überbrückten Homotropilidensystemen und Bicyclo[4.2.2]decatetraen, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2109.
- [106] H. Alles, D. Bormann, H. M.: Zur Autoxydation von Resorcinderivaten. 4-Hydroxy-2,6-di-*tert*.-butyl-3-acetyl-benzofu-
- ran, ein Autoxydationsprodukt des 5-*tert*.-Butyl-resorcins, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2526.
- [107] H. Klusacek, H. M.: Asterane, V. — Studien in der Tricyclo-[3.3.1.0^{2,8}]nonan-Reihe, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 3066.
- [108] H. M., H. Klusacek: Asterane, VI. — Eine weitere Triasteransynthese, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 3076.
- 1971 [109] I. Leupold, H. M., J. Vicar: Über Signalverschiebungen in den NMR-Spektren von *tert*.-Butyl-, *tert*.-Butoxy- und Nitro-*tert*.-butyl-benzolederivaten durch aromatische Lösungsmittel, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 40.
- [110] I. Leupold, H. M.: Über Wasserstoffbrücken, XI. — Einfluß von Substituenten auf die Acidität von 2,2'-Dihydroxy-biphenylen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *746*, 134.
- [111] H. M.: Wasserstoffbrücken, XII. — Intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen Hydroxy-, Amino- und Nitrogruppen am Naphthalin in 1,2-, 2,3- und 1,8-Stellung, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1017.
- [112] B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr, H. M.: Über den Bindungscharakter in β -Diketon-Metallchelaten [VIII. Mitteil. über Organische Metallkomplexe], *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 225.
- [113] R. Askani, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung, H. M.: The Orbital Sequence in Semibullvalene, Babaralene and Dihydro-bullvalene, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4461.
- [114] H. Döpp, W. Grob, H. M.: Über die Farbstoffe des Fliegenpilzes (*Amanita muscaria*) [I. Mitteil. über Fliegenpilzfarbstoffe], *Naturwissenschaften* **1971**, *58*, 566.
- 1972 [115] E. König, H. M., U. I. Záhorszky: Über die Reaktion von Phenylradikalen mit Methanol, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 33; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 45.
- [116] E. König, H. M., U. I. Záhorszky: Phenyldiimin bei der Reduktion von Diazoniumsalzen mit Natriumtetrahydridoborat, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 33; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 45.
- [117] E. Haselbach, E. Heilbronner, H. M., A. Schmelzer: Notiz über die Photoelektronen-Spektren des Nortricyclens und des Triasterans, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 302.
- [118] M. Bloch, N. Lau, H. M., U. I. Záhorszky: (S)-[3,3'- $^2\text{H}_2$]Bimesityl, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1790.
- [119] K. Grychtol, H. M., J. F. M. Oth: Asterane, VII. — Studien am Norpinan, Bicyclo[3.1.1]heptan, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1798.
- [120] R. Allmann, K. Flatau, H. M.: Organische Metallkomplexe, IX. — Die Struktur der Quecksilerverbindungen des Acetylacetons und Dipivaloylmethans, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3067.
- 1973 [121] H. Hopf, H. M.: Asterane, VIII. — Über die Spaltung der Käfigdimeren aus 2,3-, 2,5- und 2,6-Dimethyl-*p*-benzochinon, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 143.
- [122] J. P. Chesick, J. D. Dunitz, U. von Gizeycki, H. M.: Asterane, IX. — Synthese und Struktur von Tetramethyl-tetraasteranen, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 150.
- [123] I. A. McDonald, A. S. Dreiding, H. M. Hutmacher, H. M.: A New Synthesis of Triasteranedione, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 1385.
- [124] H. M., N. A. Sasaki, R. Zunker: Welche C—C-Bindung wird bei der Hydrierung von Basketandervielen geöffnet?, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2992.
- [125] R. Allmann, H. M.: Organische Metallkomplexe, X. — Die Struktur des Dipivaloylmethyl-Quecksilberacetates, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 3001.
- [126] H. Döpp, H. M.: Fliegenpilzfarbstoffe, II. — Isolierung und Chromophore der Farbstoffe aus *Amanita muscaria*, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 3473.
- [127] H. Döpp, H. M.: Die Konstitution des Muscaflavins aus *Amanita muscaria* und über Betalaminsäure. — III. Mitteil. über Fliegenpilzfarbstoffe, *Naturwissenschaften* **1973**, *60*, 477.
- [128] U. I. Záhorszky, H. M.: Diels-Alder-Reaktionen mit Fulgensäurederivaten und 2,3-Dimethylen-butandiol-1,4, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1777.
- [129] U. I. Záhorszky, H. M.: Veränderungen im Deuteriumgehalt bei partiell optisch aktiven, festen Verbindungen im Massenspektrometer, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 3608.
- 1974 [130] K. Dietrich, H. M.: Notiz zur thermischen Valenzisomerisierung des Norpinens, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 731.
- [131] R. von Ardenne, H. Döpp, H. M., W. Steglich: Über das Vorkommen von Muscaflavin bei Hygrocyben (Agaricales) und seine Dihydroazepin-Struktur, *Z. Naturforsch. C: Biosci.* **1974**, *29C*, 637.

- [132] H. Döpp, H. M.: Eine chromatographische Analysenmethode für Betalainfarbstoffe in Pilzen und höheren Pflanzen [4. Mitteil. über Fliegenpilzfarbstoffe], *Z. Naturforsch. C: Biosci.* **1974**, *29C*, 640.
- [133] H.-G. Fritz, H. Henke, H. M.: Asterane, XI. – 1,4-Dihydroxytricyclo[6.4.0.0^{4,9}]dodecan-7,10-dion aus Furanophan, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3164.
- [134] R. K. Haynes, H. M.: Über den Nachweis freier Radikale bei der Autoxidation des Orcins, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3723.
- [135] R. K. Haynes, H. Hess, H. M.: Die Oxidation von Orcin mit K₃[Fe(CN)₆] im Strömungsrohr, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3733.
- 1975** [136] H. M.: Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe, II. – Über die Hydrierung von Basketan- und Snoutanderivaten, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 337.
- [137] H.-M. Hutmacher, H.-G. Fritz, H. M.: Tetraasteran, Pentaacyclo[6.4.0.0^{7,0}4,11]0^{5,10}]dodecan. – XII. Mitteil. über Asterane, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 174; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 180.
- [138] R. Allmann, K. Dietrich, H. M.: Organische Metallkomplexe, XI. – Notiz zur Struktur von β-Diketon-Quecksilberkomplexen, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 15.
- [139] K. Dietrich, H. M.: Zur Struktur des Quecksilber(II)-tropolonats. – XII. Mitteil. über Organische Metallkomplexe, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 384; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 358.
- 1976** [140] B. Bock, M. Kuhr, H. M.: Anisotropieeffekte konjugierter, cyclischer Systeme, I. – NMR-Spektren mesityl- und (9-anthryl)-substituierter Aromaten, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1184.
- [141] M. Kuhr, B. Bock, H. M.: Organische Metallkomplexe, XIII. – Anisotropieeffekte in den NMR-Spektren 3-mesityl- und 3-(9-anthryl)-substituierter Acetylaceton-Metallchelate. – II. Mitteil. über Anisotropieeffekte konjugierter, cyclischer Systeme, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1195.
- [142] M. Kuhr, A. Mannschreck, H. M., U.-I. Záhorszky: Notiz über die sterische Reaktions- und Rotationsbehinderung bei einigen Mesitylacetonderivaten, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1204.
- [143] C. Gröger, H. M.: Selektive Hydrierungen 1,1-disubstituierter Cyclopropan-Derivate. – 4. Mitteil. über Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 373.
- [144] B. Deppisch, H. Guth, H. M., E. Ōsawa: Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe, III. – Notiz zur Struktur des *cis*-Dihydrosnoutanesters, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2956.
- [145] H. Guth, B. Deppisch, H. M.: Röntgenstrukturanalyse des Dihydrosnoutanesters [Dimethyl Tetracyclo-[4.4.0.0^{2,4}.0^{8,8}]decane-9-endo,10-endo-dicarboxylate, C₁₄H₁₈O₄], *Cryst. Struct. Commun.* **1976**, *5*, 287.
- [146] U. Langer, H. M.: Asterane, XIV. – Studien in der Bicyclo-[3.1.1]heptanreihe; Über 6-Norpinanyliden und 6-Bicyclo-[3.2.0]heptylidien, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1180.
- [147] R. Allmann, K. Dietrich, H. M.: Organische Metallkomplexe, XIV. – Die Struktur des Quecksilber(II)-tropolonates, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1185.
- [148] H.-G. Fritz, H.-M. Hutmacher, H. M., G. Ahlgren, B. Åkermark, R. Karlsson: Asterane, XIII. – Synthese des Tetraastearans durch Photodimerisierung von 3,6-Dihydrophthalosäure-anhydrid, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3781.
- 1977** [149] R. Stober, H. M.: Hydrierung des Cubans. – 6. Mitteil. über Hydrogenolyse kleiner Ringe, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 430; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 415.
- [150] H.-M. Hutmacher, H. Krüger, H. M.: Synthese von Bicyclo-[3.3.1]nonan-2,4,7-trion mit einer neuen Darstellungsmethode für β-Diketone aus Estern, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3118.
- [151] U. Biethan, W. Fauth, H. M.: Asterane, XIV [XV]. – Versuche zum Nachweis und zur Stabilität des Triasteryl-Kations, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3636.
- [152] U. Biethan, U. Cuntze, H. M.: Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe, V. – Hydrierungsprodukte von Tricyclo-[3.3.1.0^{2,8}]nonan-derivaten, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3649.
- 1978** [153] P. Bischof, P. E. Eaton, R. Gleiter, E. Heilbronner, T. B. Jones, H. M., A. Schmelzer, R. Stober: The Electronic Structure of Cubane (C₈H₈) as Revealed by Photoelectron Spectroscopy, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 547.
- [154] B. Deppisch, H.-G. Fritz, I. Schneider, H. M.: Asterane, XIV [XVI]. – Über *trans*-Photoaddukte des 3,6-Dihydrophthalosäureanhydrids, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 1497.
- [155] H. M.: Über Phenoxazin, XI. – Notiz zur Umwandlung von 3-Nitrophenoxyazin in 3-Phenoxyazin, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3012.
- [156] H. Hess, G. Burger, H. M.: Vollständige Enantiomerentrennungen durch Chromatographie an Kartoffelstärke, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 612.
- [157] H. Buding, H. M.: Optisch aktives Tricyclo[6.4.0.0^{4,9}]dodecan, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 851.
- 1979** [158] H. Heß, H. M.: Über die absolute Konfiguration und optische Drehung bei Ter- und Quaterphenylderivaten des Orcins, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 431.
- [159] G. Brill, K. Dietrich, H. M., K. Scholtes: Notiz über die Zuordnung isomerer Tropolonether, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 438.
- [160] G. Brill, H. M.: Organische Metallkomplexe, XV. – Anisotropieeffekte in den NMR-Spektren weiterer 3-mesityl-substituierter Acetylaceton-Metallchelate, II. – III. Mitteil. über Anisotropieeffekte konjugierter, cyclischer Systeme, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 803.
- [161] H. Barth, M. Kobayashi, H. M.: Über die Synthese des Muscaflavins. – V. Mitteil. über Fliegenpilzfarbstoffe, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1231.
- [162] H. M.: Molekülmechanik, Studien an organischen Käfigverbindungen, *Fridericia* **1979**, Heft 24, S. 3.
- [163] H. M.: The Pigments of Fly Agaric, *Amanita muscaria* [VI. Mitteil. über Fliegenpilzfarbstoffe], *Tetrahedron* **1979**, *35*, 2843.
- 1980** [164] U. Brotzeller, J. Nyitrai, H. M.: Anisotropieeffekte konjugierter, cyclischer Systeme, IV. – ¹H-NMR-Spektren mesitylsubstituierter 2,6-Dimethylbenzol-Derivate, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3610.
- [165] C. Gröger, H. M., I. Roßnagel: Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe, VII. – Die selektive Hydrierung 1,1-disubstituierter Cyclopropanederivate, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3621.
- 1981** [166] W. Trautmann, H. M.: Zur Photochemie des *cis*-1,3-Divinylcyclobutans, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 982.
- [167] W. Schwarz, W. Trautmann, H. M.: Über die Thermolyse von *cis*- und *trans*-1,3-Divinylcyclobutan, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 990.
- [168] P. Bischoff, R. Gleiter, K. Gubernator, R. Haider, H. M., W. Schwarz, W. Trautmann, H. Hopf: Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an Divinylcyclobutans, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 994.
- [169] D. Büchle-Kallfaß, M. Gagel, C. Hauschild, H. M., I. Roßnagel, C. Schreiber: Hydrogenolysis of Small Cycloalkanes, VIII. – Hydrogenation of Vinyl Cyclopropanes, *Isr. J. Chem.* **1981**, *21*, 190.
- [170] H. Barth, G. Burger, H. Döpp, M. Kobayashi, H. M.: Fliegenpilzfarbstoffe, VII. – Konstitution und Synthese des Muscaflavins, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 2164.
- [171] H. K. Lichtenhaler, K. Pfister, G. Burger, M. Zahn, H. M.: Inhibition of Photosynthetic Light Reactions by Halogenated Naphthoquinones, *Z. Naturforsch. C: Biosci.* **1981**, *36C*, 645.
- 1982** [172] H. Döpp, S. Maurer, A. N. Sasaki, H. M.: Fliegenpilzfarbstoffe, VIII. – Die Konstitution der Muscaaurine, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 254.
- [173] E. Ōsawa, H. M.: Applications of Molecular Mechanics Calculations to Organic Chemistry, *Top. Stereochem.* **1982**, *13*, 117.
- [174] H. M.: Über die Farbstoffe des Fliegenpilzes, *Naturwissenschaften* **1982**, *69*, 326.
- 1983** [175] U. Eberhardt, B. Deppisch, H. M.: Anisotropieeffekte konjugierter cyclischer Systeme, V. – ¹H-NMR-Spektren mesitylsubstituierter aromatischer 6π-Systeme, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 119.
- [176] E. Ōsawa, H. M.: Molekül-Mechanik-Rechnungen in der Organischen Chemie: Beispiele für die Nützlichkeit eines einfachen nicht-quantenmechanischen Modells, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 1.
- [177] H. M.: Selective Hydrogenolysis of C–C Bonds in Small Ring Compounds, *Curr. Trends Org. Synth., Proc. Int. Conf.*, 4th, 1982 **1983**, 371.
- [178] H. Rupp, W. Schwarz, H. M.: Über die Synthese von 1,1'-Bicyclobutyl- und 1,1'-Bicyclohexyl-Derivaten, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2554.
- [179] I. Wagner, H. M.: Neue natürliche Aminosäuren [II], *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 827; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 816.
- 1984** [180] G. Konrad, H. M.: Über die Enantioselektive Adsorption chiraler Azofarbstoffe an Seide, Wolle, Stärke und Cellulose, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 423.
- [181] H. M.: Aspects of Betalain Pigments and their Metabolism, *Stud. Org. Chem. (Amsterdam)* **1984**, *17* (*Chem. Biotechnol. Biol. Act. Nat. Prod.*), 193.

- 1985** [182] W. Weiß, H. M.: Notiz über die Autoxidation von 3-Alkylpentan-2,4-dionen, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1271.
 [183] B. Fuchs, R. Fröhlich, H. M.: Anisotropie konjugierter cyclischer Systeme, VI. – Struktur und magnetische Anisotropie mesitylsubstituierter Ferrocene, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1968.
 [184] G. Kaiser, H. M.: Asterane, XVII. – Über die Synthese von 4 Propellanderivaten des Tetraasterans, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2266.
 [185] H. Buding, B. Deppisch, H. M., G. Snatzke: Über die absolute Konfiguration der (+)-Weinsäure, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 503; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 513.
 [186] K.-J. Stahl, W. Hertzschi, H. M.: Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe, X. – Über die katalytische Hydrierung der Bicyclo[n.1.0]alkane, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1474.
 [187] W. Hertzschi, H. M.: Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe, XI. – Die Hydrierung von Bicyclo[1.1.0]butan-1- und -2-carbonsäureestern, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1485.
 [188] W. Weiss, M. Winkler, H. M.: 1,3-Dimethyl-4-(2,2-dimethylpropyl)benzol, ein unerwartetes Nebenprodukt, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4006.
 [189] H. Buding, B. Deppisch, H. M., G. Snatzke: (*R*)- und (*S*)-Tricyclo[6.4.0.0^{4,9}]dodecan, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4597.
 [190] H. Buding, B. Fuchs, H. M.: Notiz über die Eliminierung des Halogens aus 1,4-Dibromtricyclo[6.4.0.0^{4,9}]dodecan, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4613.
 [191] R. Fröhlich, H. M.: Notiz über die Kristallstruktur des Bimesityls, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4649.
- 1986** [192] R. Stober, H. M., E. Ösawa: Hydrogenolysis of Cubane [XII. Mitteil. über Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe], *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1757.
 [193] O. Bachmann, B. Kemper, H. M.: The Green Pigment from the Fungus *Roesleria hypogaea*, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 305.
 [194] B. Kemper, H. M., R. J. Smith, D. H. Williams: Molecular Mass Determination of Some Organic Compounds in the Range of 1500, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 310.
 [195] E. Ösawa, I. Schneider, K. J. Toyne, H. M.: Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe, XIII. – Über die Hydrierung von Homocubanderivaten, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2350.
 [196] H. M., E. Ösawa, I. Schneider: Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe, XIV. – Die Hydrierung des Deltacyclans, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2362.
 [197] W. Depmeier, K. Dietrich, K. König, H. M., W. Weiss: Verschiedene Strukturen von β-Diketonederivaten des Quecksilbers, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, C1.
 [198] G. Konrad, H. M.: Über die Enantiomerentrennung durch Chromatographie an natürlichen Polymeren, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1956.
 [199] G. Stoll, J. Frank, H. M., H. Henke, W. Herrendorf: Über die Synthese von Dehydrostizolobsäure-Derivaten, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1968.
 [200] J. Frank, G. Stoll, H. M.: Zur Umlagerung von Azidomalonestern, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1990.
- 1987** [201] R. Kiwus, W. Schwarz, I. Roßnagel, H. M.: Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe, XV. – Über die Hydrierung von Dispiro[2.2.2.2]deca-4,9-dien, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 435.
 [202] P. Lang, H. M.: Über die Hydrierung kleiner Kohlenstoffringe, XVI. – Selektive katalytische Hydrierung des Dispiro[cyclopropan-1,3'-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-4,8-dien-10',1"-cyclopropan], *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 439.
 [203] J. Frank, G. Konrad, I. Roßnagel, H. M., G. Maier, W. Schwab: Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe, XVII. – Die kata-
- lytische Hydrierung des Bicyclo[1.1.0]butan-2,2-dicarbon-säure-dimethylesters, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 443.
 [204] A. Otterbach, H. M.: Diasteran (Tricyclo[3.1.1.1^{2,4}]octan). – 18. Mitteil. über Asterane, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 554.
 [205] U. Eberhardt, W. Schwarz, H. M.: Anisotropic Effects of Conjugated Cyclic Systems, VII. – NMR Spectra of Metal Complexes of *meso*-Tetramesitylporphyrin, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 809.
 [206] V. T. Hoffmann, H. M.: Nonacyclo[10.8.0.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{4,19}.0^{6,17}.0^{7,16}.0^{9,14}.0^{14,19}]icosan, ein doppeltes Tetraasteran. – 19. Mitteil. über Asterane, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1036; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1006.
- 1988** [207] K. Ebel, H. Krüger, H. M.: Asterane, XX. – Studien in der Pentaasteranreihe, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 323.
 [208] A. Bader, K. Ebel, H. M., N. Skuballa: Asterane, XXI. – Weitere Versuche zur Synthese des Pentaasterans, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 327.
 [209] M. Brudermüller, H. M.: Synthese von all-*cis*-1,4,7,10-Cyclododecatetraen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 267; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 298.
 [210] K. König, W. Weiss, H. M.: Organische Metallkomplexe. XIX. – Über die Struktur der Quecksilber(II)-Verbindungen mit Derivaten von β-Diketonen, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1271.
 [211] K. Dietrich, K. König, G. Mattern, H. M.: Organische Metallkomplexe, XX. – Strukturen der Quecksilber(II)-Verbindungen von Stickstoff- und Schwefel-Analoga des 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dions, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1277.
 [212] M. Brudermüller, H. M., A. Wagner: Eliminierung statt Umlagerung bei schwefelhaltigen ungesättigten C₁₂-Ringen, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2239.
 [213] M. Brudermüller, H. M.: Über die Cyclisierung von all-*cis*-1,10-Dibrom-2,5,8-decatrienen mit Magnesium, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2255.
 [214] A. Otterbach, H. M.: Über die Umlagerung eines tricyclischen ungesättigten Ketons bei der Wolff-Kishner-Reduktion, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2257.
- 1989** [215] A. Krause, H. M., W. Boland, R. Ahlrichs, R. Gleiter, R. Boese, M. Bär: all-*cis*-1,4,7,10-Cyclododecatetraen – Röntgenstrukturanalyse und Photoelektronenspektrum, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1379.
- 1990** [216] G. Laqua, H. M., W. Boland, R. Ahlrichs: Force Field Calculations (MM2) of Carbon Lattices, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7391.
 [217] M. Hofmann, H. M.: Synthese von Metallkomplexen mit Bis(phenalenyl)imin-Liganden, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 1119.
 [218] N. Skuballa, H. M., W. Boland: Synthesis of Trishomohypostrophe, Trishomohypostrophone, Trishomopentaprismane, and Trishomopentaprismone, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 497.
- 1991** [219] V. T. Hoffmann, H. M.: Asterane, XXII. – Synthese eines doppelten Tetraasterans: Nonacyclo[10.8.0.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{4,19}.0^{6,17}.0^{7,16}.0^{9,14}.0^{14,19}]icosan, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 103.
 [220] E. Fischer, H. Hess, T. Lorenz, H. M., I. Roßnagel: Über die optische Drehung von Quaterphenyl-Derivaten, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 783.
 [221] M. Jürgensen, I. Roßnagel, H. M.: Optische Aktivität und absolute Konfiguration von 1,4-Dihydroxytricyclo[6.4.0.0^{4,9}]dodecan-7,10-dion und -7-on, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1581.

[N1/91]