

Foto: Fritz Eschen, Berlin

F. Michael

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

119. JAHRGANG · HEFT 9 · SEITE I–XXX



Fritz Micheel

1900–1982

Am 3. Juli 1985 wäre Prof. Dr. Dr. h. c. *Fritz Micheel* 85 Jahre alt geworden. Wer ihn in seinen letzten Lebensjahren erlebte, hätte ihm nicht nur diesen „runden“ Geburtstag zugetraut, sondern womöglich noch etliche weitere... Denn er war bis fast zu seinem Tode im Juni 1982 außerordentlich vital, körperlich und geistig „fit“, man merkte ihm kaum irgendwelche Alterserscheinungen an. Aber das Ende kam überraschend schnell...

Es gibt das bekannte Zitat aus Schillers „Wallenstein“: „Von der Parteien Gunst und Haß verwirrt schwankt sein Charakterbild in der Geschichte...“. In so mancher Hinsicht kann man dieses Zitat auch auf *Micheel* anwenden. Er war kein bequemer Mann, und man mußte ihn lange und aus nächster Umgebung kennen, um ein bißchen durch seine oft „rauhe Schale“ hindurch den Menschen *Fritz Micheel* zu empfinden, der liebenswürdig und charmant sein konnte. Eine gewisse Tragik hat sicher darin bestanden, daß in unserer schnellebigen Zeit die meisten Menschen eben diese Zeit nicht hatten oder nicht zu haben glaubten. So hielt man oft den „ersten Eindruck“ für das Ganze, und genau dies war nicht richtig – man wurde *Micheel* dadurch nicht gerecht.

Es wird wohl nie ganz geklärt werden können, inwieweit hier ein im tiefsten Innern außerordentlich verletzlicher Mensch sich mit jener rauhen Schale zu seinem eigenen Schutz umgab. Wer ihn, wie gesagt, näher kannte, wußte oder fühlte zumindest, daß hier ein Mensch dastand, von dem man, wieder mit einem klassischen Zitat, sagen konnte „Er war ein Mann, nehmt alles nur in allem – ich werde nimmer seinesgleichen sehn“ (Hamlet). Und irgendwie haben das auch alle Kollegen und sonstigen Weggenossen empfunden, die eben diese Möglichkeit des näheren Kennenlernens nicht hatten. „Er war schon wer“.

Micheel wurde am 03. Juli 1900 in Strasburg (früher Uckermark) geboren. Er selbst legte immer Wert darauf, daß er „Mecklenburger“ sei. Verwandte lebten und leben noch in diesem Teil Mitteldeutschlands, oft in landwirtschaftlichen Betrieben. *Micheel* hat sich gerade mit diesen bäuerlichen Menschen immer sehr gut verstanden – und er wurde von ihnen auch akzeptiert. Das war nicht zuletzt darauf zurückzuführen, daß er im Umgang mit ihnen nie den „Professor“ herauskehrte, sondern eher den vielleicht etwas rauhbeinigen Tatsachenmenschen – es ist sicher nicht zufällig, daß einer seiner Lieblingsschriftsteller *Ernest Hemingway* war.

Aufgewachsen ist *Micheel* in Berlin-Adlershof. Sein Vater war zuletzt Volksschulrektor. Berlin und sein Menschenschlag haben ihn ganz maßgeblich geprägt – er hat sich immer als Berliner gefühlt. Die schlagfertige, oft etwas schnoddrige Berliner Art des Mutterwitzes hat ihn stets angesprochen.

Er besuchte in Adlershof zunächst die Volksschule; dann wurde er Schüler des Andreas-Realgymnasiums in Berlin. Er schrieb selbst einmal über diese Schule: „Die für die damalige Zeit glückliche Kombination von viel Sprachen mit viel Mathematik und Naturwissenschaften waren mitbestimmend für die Wahl meines späteren Studienfaches.“

1918 kam er nach Notabitur gerade noch als Freiwilliger zum deutschen Heer, hat also die letzten Monate des ersten Weltkrieges mitgemacht, wohl im wesentlichen nur in der militärischen Ausbildung bei der „bespannten Artillerie“. Er hatte später ein gewisses Vergnügen daran, zu erzählen, wie er mit Pferden umgehen konnte, im Gegensatz zu bestimmten adeligen Offizieren, die er offensichtlich nicht von der besten Seite kennengelernt hatte. Überhaupt scheint er aus der „Kaiserzeit“ und ihrem gesellschaftlichen System gewisse negative Eindrücke behalten zu haben, die dann später zu ironischen Reminiszenzen führten: Im Kreis der zahlreichen Doktoranden in Münster wurde lange Jahre hindurch „Kaisers Geburtstag“ am 27. Januar bei Rotwein und Harzer Käse gefeiert, wobei zum Ritus das Absingen aller Strophen von „Heil Dir im Siegerkranz“ gehörte.

Nach Kriegsende 1918 begann *Micheel* sein Chemiestudium an der Universität Berlin. Er wurde dort 1923 promoviert mit einer Arbeit über die Halochromie von Verbindungen des Benzhydroltyps. Bei dieser Arbeit waren für die damalige Zeit nicht unbeträchtliche Schwierigkeiten mit speziellen Grignard-Verbindungen zu lösen. *Micheel* hat zeitlebens immer eine gewisse Freude an kniffligem Experimentieren gehabt. Möglicherweise wäre sein Lebensweg in der Chemie deshalb ganz anders verlaufen, wenn ihn der damals wegen seiner besonders schwierigen Experimentiertechnik berühmte *Alfred Stock* als Mitarbeiter angenommen hätte – aber *Stock* hatte schon einen sehr großen Arbeitskreis, und so mußte sich *Micheel* anderweitig umsehen.

Er blieb nach der Promotion bei *Kurt Hess* im damaligen Kaiser-Wilhelm-Institut in Berlin-Dahlem. Dort kam er in Berührung mit dem Arbeitsgebiet, auf dem er eine Fülle von eigenen wichtigen Beiträgen geleistet und mit dem er sich bis zum Ende seines Lebens immer wieder beschäftigt hat: der Kohlenhydratchemie. Ein besonderer Schwerpunkt war in den 20er Jahren die Frage der Konstitution von Stärke und Cellulose, also der makromolekularen Vertreter dieser

Verbindungsklasse. Das war insofern ein kritisches Gebiet, als die Natur eben solcher makromolekularer Verbindungen überhaupt (also z. B. auch der Proteine) damals erst gedanklich konzipiert werden mußte: nämlich die Tatsache, daß es Moleküle gibt, bei denen tausende von Atomen durch Kovalenzbindungen miteinander verknüpft sind (um einmal den Versuch zu machen, zu erklären, was denn chemisch gesehen ein Makromolekül ist). *Staudingers* Pionierarbeiten auf diesem völlig neuen Gebiet waren ja erst in den ersten 20er Jahren angefangen worden. So spielte im Denken der damaligen Kohlenhydratchemiker die Vorstellung durchaus eine Rolle, Cellulose z. B. sei ein Glucose-Anhydrid. Wie in dem speziellen Teil dieses Lebensbildes von *Micheel* näher ausgeführt wird, hat er recht scharfsinnig auf die frappierenden Unterschiede zwischen 2,3,6-Trimethylcellulose und 2,3,6-Trimethylglucose hingewiesen und damit Zweifel an jener „niedermolekularen“ Deutung der Cellulose angedeutet.

1928 verließ *Micheel* das KWI und den Arbeitskreis um *Kurt Hess*. Heute erscheint es als eine Tatsache, daß *Micheel* auf eines seiner späteren Hauptarbeitsgebiete eben in jenen Jahren im KWI Berlin-Dahlem gekommen ist.

Er ging nun nach Göttingen zu *Adolf Windaus* und habilitierte sich dort 1931. Bis 1936, dem Jahr, in welchem er nach Münster berufen wurde, blieb er in Göttingen. *Windaus* und die Göttinger Zeit haben *Micheel* in seinem späteren Leben immer als eine Art Standard vor Augen gestanden. „In Göttingen war das so und so...“ war eine oft von ihm gebrauchte Redewendung. In der Göttinger Zeit traf *Micheel* mit vielen später sehr bekannt gewordenen Kollegen zusammen: herausgegriffen seien nur *Adolf Butenandt* und *Rudolf Grewe* aus der großen Zahl der *Windaus*-Schüler.

Windaus selbst war einer der wenigen Menschen, von denen *Micheel* zu erkennen gab, daß er sie verehrte und sich in tiefer Zuneigung mit ihnen verbunden fühlte. Sein 1939 in erster Auflage erschienenes Buch „Chemie der Zucker und Polysaccharide“ brachte *Micheel* mit der Widmung heraus „Adolf Windaus, dem Lehrer und Freund“. Wenn *Micheel* diese Widmung seinem Buch vorangestellt hat, so kann man – angesichts seiner in solchen Dingen äußerst vorsichtigen Art, die niemals einen andern Menschen mit so einer Bekundung überrumpelt hätte – davon ausgehen, daß *Windaus* seinerseits *Micheel* geschätzt hat.

Windaus hatte *Micheel* in seinen Arbeitskreis aufgenommen, weil er damals u. a. über Digitalisglycoside, als einer Klasse von Steroidverbindungen, arbeitete und einen Zuckerspezialisten zur Strukturaufklärung zunächst der Digitoxose zur Mitarbeit heranziehen wollte. Die Strukturaufklärung der Digitoxose war dann tatsächlich die erste größere wissenschaftliche Leistung *Micheels* und seiner Ehefrau Dr. *Hertha Micheel*, die ebenfalls Chemikerin war.

In die Göttinger Jahre fallen aber auch die Arbeiten über die Konstitution der Ascorbinsäure und im Zusammenhang damit der Reduktone sowie die ersten Untersuchungen über Schlangengifte. Diese wurden insofern auch von *Windaus* angeregt, als seinerzeit die Idee aufgekommen war, die bei einigen dieser Toxine auftretende hämolytische Wirkung sei auf eine Steroidstruktur zurückzuführen: Die Steroidsaponine weisen ja auch eine hämolytische Wirkung auf. *Windaus* wünschte nun zu wissen, ob dieser etwas sehr summarische Schluß richtig sei.

Micheel hat dann sehr bald die Schlangengifte als spezielle Proteine und vor allem die Bedeutung der in ihnen vorliegenden Disulfidgruppierungen für die biologische Aktivität erkannt. Angesichts der Tatsache, daß die Proteinchemie sich in den 30er Jahren erst in der Entwicklung befand und alle modernen Methoden und apparativen Möglichkeiten (z. B. Chromatographien aller Art, Aminosäure-Sequenatoren etc.) noch nicht oder allenfalls erst in den Anfängen existierten, war das Geleistete schon erstaunlich. Das „Exotische“ eben der Beschäftigung mit Schlangengiften hat sogar eine Zeitlang dazu geführt, daß mit dem Namen „*Micheel*“ sofort die Assoziation „Schlangengifte“ verknüpft war – nachzulesen in der Bemerkung zu seinem 60. Geburtstag in den „Nachrichten aus Chemie und Technik“. Die Beschäftigung mit Schlangengiften zog sozusagen automatisch auch die Frage der Immunität nach sich – man kann wohl annehmen, daß die Serie von Arbeiten über „Antigene und Krebs“, die *Micheel* dann in den Münsteraner Jahren publiziert hat, hier ihren Ausgangspunkt hat.

So waren die 8 Jahre in Göttingen wissenschaftlich von außerordentlicher Fruchtbarkeit. Sie hatten aber durch den Ablauf der politischen Ereignisse auch negative Seiten: Als 1933 die nationalsozialistische Zeit begann, wurde dies für *Micheel* insofern problematisch, als er stets ein Gegner dieser Weltanschauung gewesen ist – seiner in vieler Hinsicht eher vorsichtigen Art entsprechend nicht in auffälligen Demonstrationen, aber so, daß die damals entscheidenden Stellen, auch für die akademische Laufbahn eines jungen Privatdozenten, sehr genau wußten, daß *Micheel* nicht „politisch zuverlässig“ war. *Windaus* selbst war erklärter Gegner des Regimes – aber er war Nobelpreisträger und besaß eine so hohe internationale Wertschätzung, daß man ihm nicht gut etwas am Zeuge flicken konnte. Aber er hatte natürlich keine unbegrenzten Möglichkeiten, auch eher mißliebige Mitarbeiter unbeschadet durch alle Fährnisse zu steuern.

So ergab es sich dann, daß *Micheel* 1936 auf ein Extraordinariat für Organische Chemie an die Universität Münster berufen wurde. Die Chemie in Münster war damals ganz überwiegend durch die imponierende Gestalt von Geheimrat *Schenck* geprägt – ganz anorganisch-physikalisch-chemisch ausgerichtet. Die Organische Chemie war eine kleine Abteilung mit geringem Platz innerhalb eines anorganisch-chemischen Praktikums. *Micheel* fühlte sich in dieser Situation geradezu „in die Wüste geschickt“, wie er es einmal bei einer seiner Geburtstagsfeiern ausgedrückt hat. Viel Zeit zum Ausbau dieser organisch-chemischen „Keimzelle“ blieb nicht – 1939 begann der 2. Weltkrieg, und da Münster eine der ersten schwerer bombardierten Städte in Westdeutschland war, ging auch das alte Chemische Institut bereits 1943 vollständig in Trümmer. Es folgten Kriegsende konnte wieder ein Institut für Organische Chemie aufgebaut werden, das 1951 seine Arbeit voll aufnahm. Große Scharen von Mitarbeitern führten *Micheels* Ideen aus – zeitweilig hatte er über 50 Doktoranden. Da das „neue“ Institut sich bald als zu klein erwies, wurde dann schließlich ein erheblich größeres geplant und 1968 in Betrieb genommen. *Micheel* ging oder fuhr noch als 80jähriger täglich ins Institut und arbeitete dort – zum Schluß sogar auch wieder selbst am Labortisch.

In den über 30 Münsteraner Jahren hat *Micheel* die vielen Ideen, die er als jüngerer Mann in Berlin und in Göttingen konzipiert hatte, in breiter Form realisieren können. In den Münsteraner Jahren kam als ein für ihn ganz neues Gebiet die Chemie der Kohle hinzu. Sie ergab sich aus den engen Kontakten, die er besonders zur Bergbau-Forschung in Essen hatte. Denn Münster, als klassische Universität, hatte naturgemäß keine ausgebaute Technologie, wie dies bei Technischen Hochschulen oder Technischen Universitäten gegeben ist. Aber *Micheel* dachte viel zu realistisch, als daß er nicht die Notwendigkeit gesehen hätte, auch im Chemiestudium an einer klassischen Universität gewisse technologische Kenntnisse zu vermitteln. Andererseits hat er z. B. die Steinkohle nie primär von der technischen Seite her gesehen, sondern in erster Linie als komplizierten organischen Naturstoff, dessen Konstitution es aufzuklären galt – er war immer der Ansicht, daß Kohlechemie vor allem von Organikern zu betreiben sei.

Micheel war selten wirklich krank. Er betrieb mit Begeisterung Tennissport. Im Sommer machte er viele Jahre lang ausgedehnte Fahrten nach Lappland, wohin er zunächst, so weit es ging, mit dem Auto reiste, dann aber, mit einer in einem großen Rucksack verstauten Ausrüstung für das Kampieren an einsamen Bergseen auf dem Rücken, zu Fuß weiterwanderte. Er war ein guter Sportfischer, und so ernährte er sich in jenen Wochen mit selbstgefangenen Lachsen, die er sachkundig am Birkenholzfeuer räucherte, und vor allem mit Knäckebrot. Von solchen Fahrten kehrte er gebräunt und stark abgemagert zurück und zeigte dann seine gut geschossenen Farbdias bei gelegentlichem Umtrunk mit den Mitarbeitern. Im Winter 1981/82 stürzte er auf Glatteis, brach sich den Oberschenkel an, kurierte das nicht richtig aus, und an den Folgen eines nochmaligen Sturzes ist er dann nach kurzer, aber qualvoller Leidenszeit im Juni 1982 gestorben – kurz vor Vollendung seines 82. Lebensjahres.

Vom wissenschaftlichen Standpunkt her gesehen war *Micheel*, so überraschend das für Menschen, die ihn kannten, klingen mag, eher ein Romantiker im Sinne der Klassifizierung von *W. Ostwald*. Er war nicht der Typ des Wissenschaftlers, der einen Gedanken in fleißiger Serienarbeit ausformt und dadurch etwa eine neue Methode in die Experimentiertechnik einbringt. Sondern er war ein Mann des Gedankenblitzes, der vielleicht eine oder zwei Doktorarbeiten an die Ausarbeitung eines solchen Gedankens setzte, sich dann aber etwas anderem zuwandte. So blieben manche Ideen bei aller Veröffentlichungsfreudigkeit – er hat an die 300 Publikationen angefertigt – in Ansätzen liegen. Dabei dachte er durchaus systematisch und plante entsprechend synthetische Versuche: Beispielsweise vermutete er, daß die Ringgröße bei den Zucker-Halbacetalformen nicht nur auf 5 und 6 Glieder beschränkt sei, sondern daß auch Siebenringe denkbar wären. Das brachte ihn zur Synthese der von ihm „Septanosen“ genannten Zuckerderivate, schon in den 30er Jahren. Erst viel später wurden solche Septanose-Derivate mittels der Gaschromatographie von trifluoracetylierten Polysaccharid-Hydrolysaten gefunden. Vor diesem Hintergrund ist es verständlich, daß der Name *Micheel* ganz allgemein mit der Zuckerchemie in Verbindung gebracht wird, nicht so sehr mit bestimmten Reaktionstypen, die sozusagen „name reactions“ und damit einprägsam geworden sind.

So sehr *Micheel* ungemein aufgeschlossen für alle neuen präparativ-synthetischen und instrumentell-methodischen Entwicklungen war (das Institut bekam als eines der ersten in der Bundesrepublik ein großes Perkin-Elmer-Infrarotspektrometer, einen Aminosäure-Analysator etc.), so zurückhaltend und kritisch verhielt er sich oft den neueren mechanistischen Konzepten gegenüber — darin ausgesprochen „klassisch“ denkend. Dies war z. B. erkennbar nicht zuletzt auf seinem ureigensten Gebiet, der Zuckerchemie, wobei es z. B. hinsichtlich der Probleme etwa des Mechanismus der *Osazon*-Bildung (siehe in dem folgenden wissenschaftlichen Werk) gelegentlich zu auch in der Öffentlichkeit recht hart geführten Kontroversen kam. Da war er dann kein diplomatischer Typ des „sowohl als auch“, sondern versuchte seinen Kopf durchzusetzen.

Die weitere Entwicklung hat ihm insofern darin wohl recht gegeben, als seine Ansicht gleichberechtigt neben der anderer Forscher auf diesem Gebiet zu gelten hat.

Dieses Lebensbild will mehr auf die persönlichen Aspekte im allgemeinen und im wissenschaftlichen Leben *Micheels* eingehen. Auf seine sonstigen Aktivitäten als eines der Gründungsmitglieder der „Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen“, der späteren Nordrhein-Westfälischen Akademie der Wissenschaften, auf seine Ehrenpromotion an der Technischen Universität Clausthal ist an anderer Stelle eingegangen worden.

Was war sonst noch in seinem Leben von Bedeutung? Über seine Familie sprach er sehr selten, obwohl man z. B. merkte, ein wie stolzer Großvater er seinen 5 Enkeltöchtern gewesen ist. Wie schon weiter oben erwähnt, hat er mit seiner Frau, Dr. *Hertha Micheel*, in seiner Göttinger Zeit seine ersten völlig auf sich gestellten Arbeiten durchgeführt. Mit seiner Frau Hertha war er von 1926 bis zu seinem Tode verheiratet, also 46 Jahre. Der Ehe entstammen 2 Söhne, von denen der ältere Ingenieur, der jüngere Architekt geworden sind.

Er war hochgebildet, liebte besonders außer *Hemingway*, wie schon erwähnt, *Thomas Mann*; in der Musik war „Der Rosenkavalier“ von *Richard Strauß* eines seiner Lieblingswerke. Dies alles, wie eingangs erwähnt, erfuhr man aber erst langsam im Laufe eines zuweilen nicht immer einfachen engen Zusammenarbeitens. Man erkannte dabei seine unbedingte, jeden leeren Versprechungen abholde Zuverlässigkeit, seine ohne Ansehen der Person kompromißlosen Urteile und Entschlüsse — die ihn geschätzt, aber auch oft gefürchtet werden ließen.

Wer *Micheel* dagegen sozusagen nur „von außen“ erlebte, wurde nicht selten von seiner gelegentlichen Aggressivität zunächst einmal negativ beeindruckt. Aber diese Durchsetzungsfähigkeit hat nicht zuletzt der Universität Münster und damit der Chemie in der Bundesrepublik ein großes Forschungszentrum erworben, aus dem nicht nur viele bedeutsame wissenschaftliche Beiträge herausgegangen sind, sondern auch eine große Zahl von Chemikern, die sowohl in der Hochschule als auch in der Industrie bemerkenswerte Leistungen vollbracht haben — bis in höchste Positionen hinein. *Micheel* war ein Mann, der zu prägen und zu formen verstand. Wer mit ihm näher zu tun hatte, kann ihn nicht vergessen.

Karl-Dietrich Gundermann

Das wissenschaftliche Werk Fritz Micheels

Micheel wurde 1923 an der Universität Berlin mit einer bei *Hess* im Kaiser-Wilhelm-Institut in Berlin-Dahlem angefertigten Dissertation „Über die Halochromie-Erscheinungen bei Phenyl-äthynyl-carbinolen“ promoviert. Danach blieb *Micheel* noch fünf Jahre als wissenschaftlicher Assistent im Arbeitskreis *Hess*. Aus dieser Zeit stammen seine ersten wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiet der Kohlenhydrate, das er zum Schwerpunkt seiner wissenschaftlichen Arbeit machte und durch eine große Zahl wichtiger Arbeiten mit ca. 200 Mitarbeitern wesentlich förderte. Zusätzlich widmete er sich der Peptid- und Proteinchemie sowie der Bildung von Steinkohle und mehrkernigen Kohlenwasserstoffen, was sein breit angelegtes wissenschaftliches Lebenswerk dokumentiert.

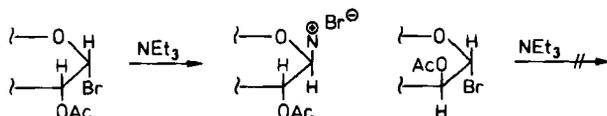
Nur die wichtigsten Arbeiten können in diesem Abriss gewürdigt werden.

In den zwanziger Jahren, als die makromolekulare Chemie noch in den Anfängen steckte, bestanden extrem unterschiedliche Meinungen über die Struktur der Cellulose. So wurde aus ihrer Umsetzung mit Essigsäure zu Produkten mit Molekulargewichten in der Größenordnung der Glucose geschlossen, daß die Cellulose ein Assoziat von Glucose oder deren Anhydriden sei. In fünf zusammen mit *Hess* veröffentlichten Arbeiten konnte *Micheel* diese Hypothese widerlegen, denn keines der aus 2,3,6-Tri-*O*-methyl-D-glucose erhältlichen Anhydride war identisch mit der gut identifizierbaren kristallinen 2,3,6-Tri-*O*-methylcellulose.

1928 verließ *Micheel* das Kaiser-Wilhelm-Institut und ging zu *Windaus* nach Göttingen, der Hochburg der Steroidchemie. Allein auf sich gestellt, setzte er seine Forschungsarbeiten auf dem Kohlenhydratgebiet fort, habilitierte sich 1931 mit einer Arbeit über Zuckeranhydride und entwickelte sich zu einem vielseitig interessierten Privatdozenten. Angeregt durch *Windaus*, der die Digitoxose im Zuge seiner Steroidforschung isoliert hatte, gelang *Micheel* die Konstitutions- und Konfigurationsaufklärung als 2,6-Didesoxy-D-ribo-hexose.

Es folgte die Entwicklung eines allgemein anwendbaren Verfahrens zur Konfigurationszuordnung der Acetohalogenzucker, das auf dem unterschiedlichen Verhalten dieser Halogenosen gegenüber Triethylamin beruht. Nur *cis*-orientierte reagieren aus sterischen Gründen unter Platzwechsel zu den entsprechenden 1-Triethylammonium-halogeniden, wie Schema 1 verdeutlicht.

Schema 1

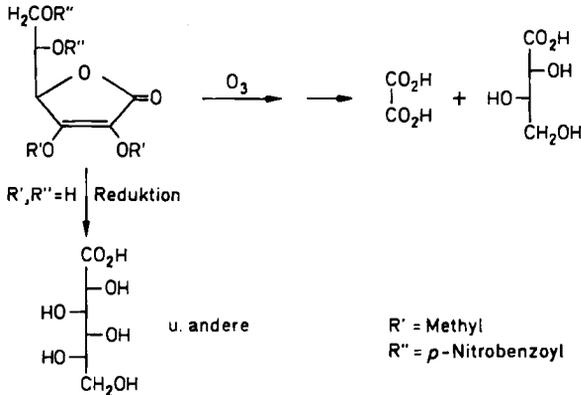


Schwerpunkt der weiteren Arbeiten in Göttingen war die Chemie und Synthese der 1928 von *Szent-Györgyi* entdeckten L-Ascorbinsäure und verwandter Verbindungen. Trotz des hohen Konkurrenzdruckes seinerzeit schon berühmter großer Kohlenhydratarbeitskreise wie *Haworth* und *Hirst* in Cambridge sowie *Karrer* und *Reichstein* in Zürich, die ebenfalls dieses aktuelle Gebiet aufgriffen, behauptete

sich *Micheel* mit einem wertvollen Konstitutionsbeweis und einer Synthese der L-Ascorbinsäure.

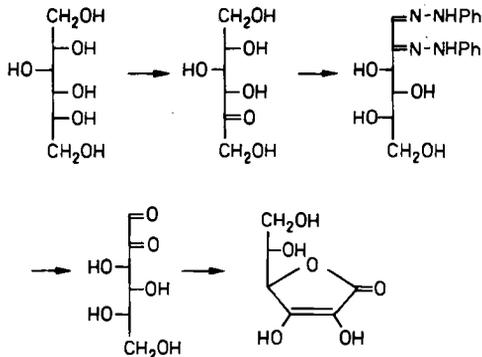
So konnte er durch Ozonabbau der 2,3-Di-O-methyl-5,6-di-O-(*p*-nitrobenzoyl)-L-ascorbinsäure zu Oxalsäure und L-Threonsäure sowie durch Reduktion der freien L-Ascorbinsäure u. a. zu L-Idonsäure die Struktur der L-Ascorbinsäure bis auf die Lactonringweite festlegen.

Schema 2



Zur Synthese der L-Ascorbinsäure ging *Micheel* von dem technisch in großen Mengen erhältlichen Sorbit aus, der durch biologische Oxidation in die Schlüsselverbindung L-Sorbose übergeführt wurde. Die weiteren Schritte führten über das Phenylsazon zum Oson, das bei der anschließenden Oxidation L-Ascorbinsäure ergab.

Schema 3

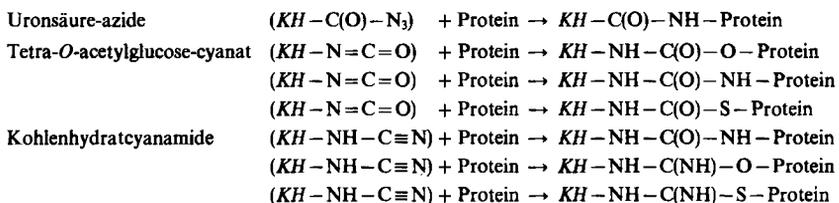


Die unabhängig und gleichzeitig entwickelte Synthese von *Reichstein* verläuft ebenfalls über die L-Sorbose, die weiteren Schritte sind jedoch rationeller, weshalb diese Synthese den Vorrang in der technischen Anwendung erhielt.

Noch in Göttingen stieß *Micheel* über Untersuchungen an Schlangengiften zur Chemie der Aminosäuren und Proteine. Es gelang ihm die seinerzeit sehr schwierige Reinisolierung der Schlangengifte und der Nachweis des Zusammenhanges der Giftigkeit mit schwefelhaltigen Aminosäuren. Das Studium des Verhaltens der Gifte brachte auch erste Kontakte zur Immunchemie. Hauptsächlich aber wurden diese Arbeiten in Münster, wohin *Micheel* 1936 versetzt und 1937 zum a. o. Professor für die Abteilung Organische Chemie ernannt wurde, durchgeführt, soweit es die schlechten Arbeitsbedingungen in den Kriegs- und Nachkriegsjahren und die mehrfachen Bombenschäden am Institut zuließen.

Widersprechende Literaturangaben über Wachstumshemmung bösartiger Geschwulste durch Schlangengifte veranlaßten *Micheel*, sich näher mit dem Krebsproblem zu befassen. Er zeigte, daß die an Mäusen durch Benzpyren induzierte Carcinombildung durch regelmäßige Zufuhr kleiner Schlangengiftmengen gehemmt wird. Er machte dann die für die Krebsforschung wertvolle Beobachtung, daß der gleiche Hemmeffekt auch durch Gaben normaler Glycoproteine, wie Pferdeserumalbumin (nicht Gelatine), erzielt werden kann. Dies führte *Micheel* dazu, chemische Verfahren zur Einführung von Kohlenhydrat über kovalente „natürliche“ Bindungen in Proteine zu entwickeln. Besonders leistungsfähig erwiesen sich die folgenden Methoden, über die Mono-, Di- und teilweise auch polymere Saccharide an Protein gebunden werden konnten.

Schema 4



$KH = \text{Kohlenhydrat}$

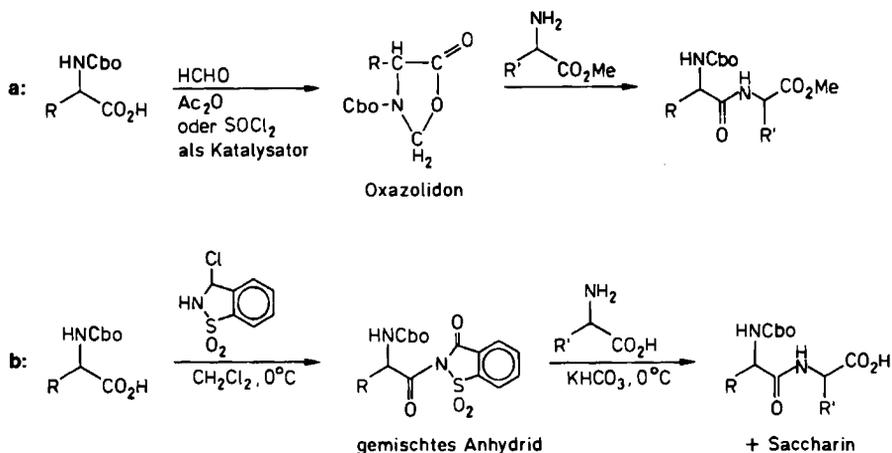
Einige dieser synthetischen Vertreter erwiesen sich als hoch immunreaktiv, womit die Carcinombildung nicht nur gehemmt, sondern sogar unterdrückt werden konnte.

1946 war *Micheel* zum Ordinarius für Chemie in Münster ernannt worden, und nach langen Jahren mannigfaltiger Behinderung konnte er 1951 in einem neuen, großzügig gestalteten Organisch-Chemischen Institut am Hindenburgplatz seine Arbeiten über Kohlenhydrate und Proteine endlich in vollen Zügen fortsetzen. Es wurden Arbeiten zu Peptidsynthesen aufgenommen. Das Oxazolin-Verfahren (a) und die gemischte Anhydrid-Methode aus *N*-Acetylaminosäuren und Saccharin (b) gehen auf *Micheel* zurück (Schema 5).

Besonders erfolgreich erwies sich das Saccharin-Verfahren aufgrund folgender Vorteile

- 1) Es tritt keine Racemisierung auf.
- 2) Die zweite Aminosäure kann ungeschützt eingesetzt werden.
- 3) Das Saccharin läßt sich gut abtrennen.

Schema 5

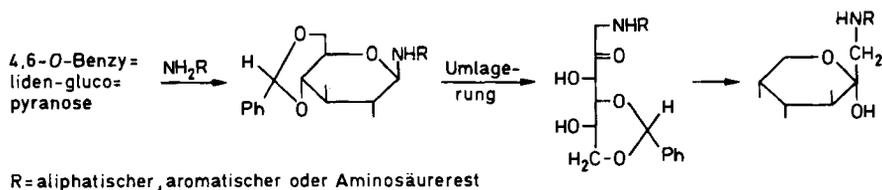


Viele Peptide wurden seinerzeit nach diesem Verfahren effektiver als bisher dargestellt. Aus dieser Zeit stammen auch Synthesen der bis dahin noch nicht bekannten elektrophoretisch einheitlichen Mischpolymerisate aus Lysin und Tyrosin.

Parallel zu diesen Arbeiten wurde in Modellreaktionen zur Synthese von Kohlenhydrat-Eiweißverbindungen das Verhalten von Mono- und Disacchariden gegenüber aliphatischen, aromatischen Aminen und Aminosäuren untersucht. Dies führte zu zahlreichen neuen Glycosylaminen und einem sorgfältigen Studium ihrer Umlagerung zu 1-Amino-1-desoxyhexulose-Derivaten, der *Amadori*-Umlagerung. Der Einsatz von 4,6-*O*-Benzyliden-glycosylaminen erwies sich als besonders erfolgreich, denn diese ließen sich glatt mit wasserfreier Oxalsäure zu den nur offenkettig möglichen und daher einheitlichen und kristallinen *Amadori*-Produkten umlagern, die sodann in die ebenfalls meist erstmals reinen und kristallinen, freien cyclischen Produkte überführbar waren.

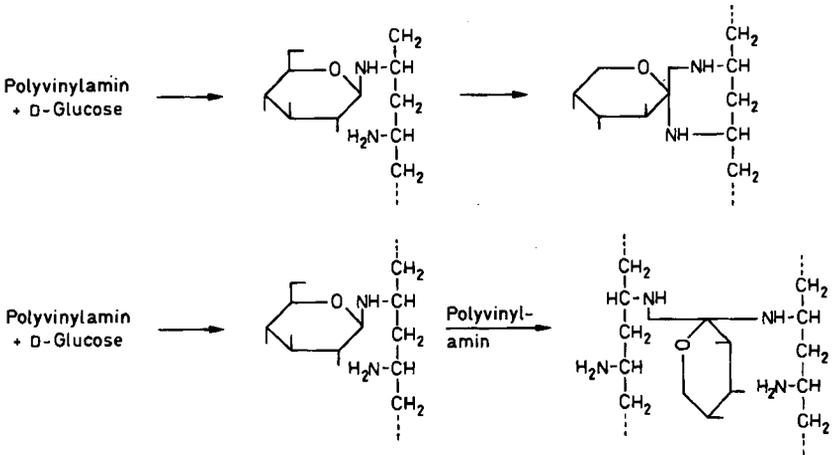
Insgesamt trugen diese Arbeiten sehr zum Verständnis des Verhaltens von Aminen gegenüber Kohlenhydraten bei, was auch für die Kenntnisse biochemischer Vorgänge von großer Wichtigkeit war, denn *Amadori*-Produkte aus Aminosäuren und Fructose lassen sich in der Leber nachweisen.

Schema 6



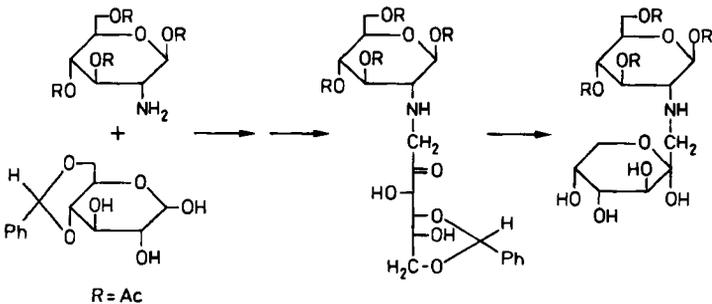
Hierauf aufbauend wurden neuartige und interessante Varianten entwickelt, wie die folgenden Beispiele demonstrieren. Werden, wie im ersten Beispiel, mehrwertige Amine (Polyvinylamin) und D-Glucose eingesetzt, so kann es nach der *Amadori*-Umlagerung zu einer nachfolgenden Fructosylamin-Bildung kommen, wobei die β -ständige Aminfunktion durch den Kohlenhydratrest überbrückt ist, oder es resultiert nach analogem Bindungsprinzip eine Vernetzung der Polyvinylketten durch das Kohlenhydrat.

Schema 7



Auch D-Glucosamin kann als Amin fungieren. Über das Glycosylamin, welches aus 4,6-*O*-Benzyliden-D-glucose und 1,3,4,6-Tetra-*O*-acetylglucosamin gewonnen wurde, resultierte durch die Umlagerung und nachfolgende hydrogenolytische Debenzialisierung ein neuartiger „Disaccharid-Typ“.

Schema 8



Aufbauend auf den gesammelten Erkenntnissen der Glycosylamin-Bildung und *Amadori*-Umlagerung wurden Untersuchungen zum Mechanismus der Phenyl-ozon-Reaktion der Kohlenhydrate aufgenommen. Diese von *Fischer* bereits 1884

entdeckte Standardreaktion der Kohlenhydrate ist wesentlich komplizierter als ihr glatter Verlauf vermuten läßt. Von *Weygand* ist eine Reihe von Untersuchungen über den Mechanismus der Osazonbildung durchgeführt worden, die zur Aufstellung verschiedener Reaktionswege führte. *Micheel* und *Dyong* haben die Osazonbildung an 4,6-*O*-Benzyliden-*D*-glucose durchgeführt. Sie postulierten einen anderen Mechanismus, nach dem Phenylhydrazin unter den Reaktionsbedingungen teilweise zu Anilin, Ammoniak und Benzol disproportioniert. Als Zwischenprodukt tritt ein 4,6-*O*-Benzyliden-*N*-phenyl-*D*-glycosylamin auf, das dann unter *Amadori*-Umlagerung zum Osazon weiterreagiert. Es konnte bisher nicht geklärt werden, ob dieser Mechanismus sich nur auf den speziellen Fall bezieht, oder ob er auch allgemein für vollständig ungeschützte Kohlenhydrate gilt.

In den 50er Jahren wurden auch wesentliche Fortschritte auf dem Gebiet der Glycosylfluoride erzielt. Für die Darstellung dieser kaum untersuchten Verbindungen wurde zunächst ein effektives, vereinfachtes Verfahren entwickelt, in dem das peracetylierte Kohlenhydrat direkt mit flüssigem Fluorwasserstoff bei tiefen Temperaturen in gängigen Polyethylenflaschen zur Reaktion gebracht wurde. Das nun in großem Rahmen aufgenommene Studium der Chemie der α - und β -Glycosylfluoride erbrachte nicht nur bedeutende Beiträge zur Kenntnis der Nachbargruppenbeteiligung bei ihren Reaktionen, sondern auch – unter Ausnützung dieser Effekte – leistungsfähigen Zugang zu anderen bereits bekannten und neuen Stoffklassen.

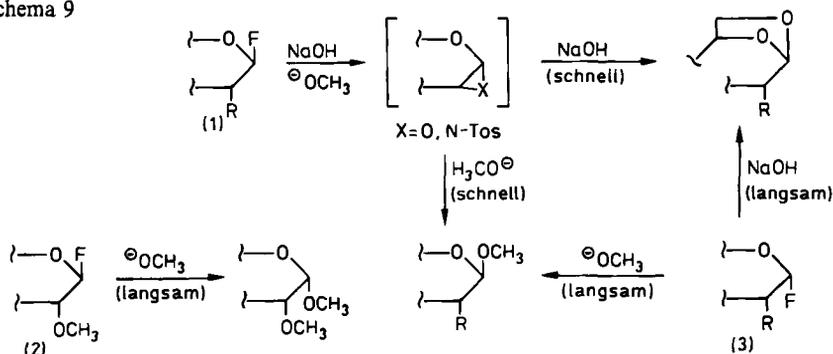
Wesentliche Merkmale des Reaktionsverhaltens der Fluorzucker verdeutlicht das folgende Schema.

Gruppe 1: *trans*-konfigurierte Vertreter (β -*D*-gluco-, β -*D*-galacto- und 2-Desoxy-2-tosylamino- β -*D*-gluco-pyranosylfluoride) reagieren mit verdünntem NaOCH₃ rasch und in hohen Ausbeuten zu den betreffenden β -Glycosiden und mit starker Base (NaOH) ebenso rasch zu den zugehörigen β -1,6-Anhydroverbindungen, die hierdurch besser als bisher oder erstmals dargestellt wurden.

Gruppe 2: Die 2-*O*-Methylether der unter 1 genannten Vertreter bilden langsam α -Glucoside.

Gruppe 3: *cis*-konfigurierte Glycosylfluoride (α -*D*-gluco-, α -*D*-galacto-Konfiguration) reagieren sehr langsam und unvollständig hauptsächlich zu den oben erwähnten β -Glycosiden und Zuckeranhydriden.

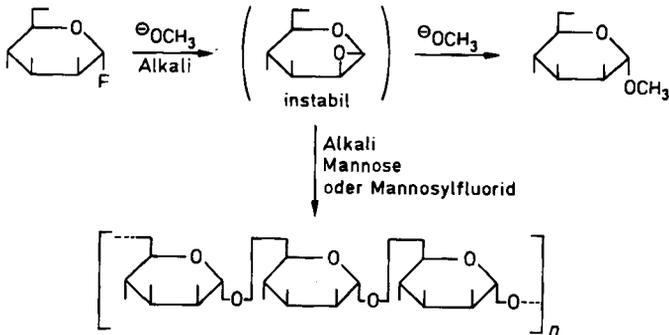
Schema 9



Das unterschiedliche Verhalten ließ sich über die nicht isolierbare Epoxid-Zwischenstufe, die nur bei Vertretern der Gruppe 1 auftreten kann, erklären (Schema 9).

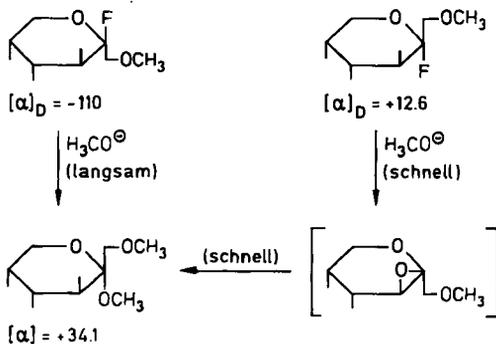
Das α -D-Mannopyranosylfluorid lieferte folgerichtig über das zu formulierende Epoxid das α -Glycosid, jedoch aus sterischen Gründen kein 1,6-Mannosan, dafür jedoch erstmals di-, oligo- und polymeres α -Mannan, deren Bildung durch Öffnung des Epoxidringes durch Mannosylfluorid oder Mannose zu erklären ist.

Schema 10



Das stereochemische Verhalten der Fluorzucker wurde von *Micheel* auch für einen ersten und direkten chemischen Beweis der Konfiguration des Fructoseiteils der Saccharose genutzt, deren Struktur erst 1958 aufgrund biochemischer Untersuchungen bewiesen worden war.

Schema 11

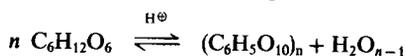


1-O-Methyl-fructosylfluorid mit positivem Drehwert reagiert schnell mit Na-Methylat (und damit über ein Epoxid) zum 1-O-Methyl- α -fructosid, während das anomere Fluorid (mit negativem Drehwert) sehr langsam zum gleichen Fructosid weiterreagiert. Dieses Verhalten zeigte, daß offensichtlich in dem positiv drehenden

Fluorid die 3-OH-Gruppe *trans* zum Fluor steht, diesem daher eine α -Konfiguration zuzuordnen ist.

Die Bildung von konfigurationseinheitlichen Polymeren bei der Umsetzung von α -Mannosylfluorid mit Alkali war der Ansatzpunkt für die Entwicklung neuer Polysaccharidsynthesen von großer Anwendungsbreite sowohl in der Hexose- als auch in der Pentosereihe. Ließ man Glycosylfluoride in Gegenwart von Pyridiniumsalzen ohne Lösungsmittel im Vakuum langsam reagieren, so wurden unter Abspaltung von HF die betreffenden Homoglycane in Ausbeuten von 80% erhalten.

Die schon lange bekannte Polymerisationsmethode nach dem Prinzip der H^{\oplus} -katalysierten Gleichgewichtsreaktionen krankte bis dahin an den drastischen Bedingungen der erforderlichen Wasserentfernung.



Durch Einsatz von DMSO als Lösungsmittel konnte *Micheel* diese Methode deutlich verbessern.

Unter milden Bedingungen (40°C) wurden nunmehr, ausgehend von Mono- oder Disacchariden (Glucose, Mannose, Xylose, Lactose, u. a.), Polysaccharide deutlich verbessert als bisher gewonnen. Auch Polymere, die nach den bisherigen robusten Methoden kaum oder gar nicht zugänglich waren, — dazu gehören Polymere des relativ unreaktiven *N*-Acetylglucosamins und der empfindlichen Glucuronsäure — wurden erstmals dargestellt.

Zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang auch die erste Synthese eines Heteroglycans aus Glucuronsäure und Glucose mit einer überraschend gleichmäßigen Verteilung der Bausteine. Bei diesen Verfahren resultieren vorherrschend α -1–6-Verknüpfungen.

Der Einsatz von 2,3,6-Trimethylglucose führte zu einem Polysaccharid, das überwiegend die Strukturmerkmale (α -1,4-Verknüpfung) der Amylose besaß. Insgesamt wurden also wertvolle Beiträge zur Synthese von Polysacchariden erbracht.

Parallel zu den Forschungsarbeiten hat *Micheel* in den 50er Jahren auch bedeutende Fortschritte auf dem Gebiet der Analytik erzielt. Einen Schwerpunkt nahmen dabei die Arbeiten zur papierchromatographischen Trennung hydrophober Substanzen ein. Die Verfahren wurden ausgebaut, um die laufenden Probleme aus den vielseitigen Forschungsaufgaben des Institutes besser als bisher lösen zu können.

Auf der Basis von *Micheels* reichen Erfahrungen gelang erstmals reproduzierbar die Darstellung verschiedener Celluloseester-Papiere mit bestimmtem Acylierungsgrad. Besonders bewährte sich das Celluloseacetat-Papier, das alsbald von der Fa. Schleicher & Schüll in den Handel gebracht wurde. Es gelang damit erstmals oder deutlich besser als bisher, die Komponenten der folgenden Stoffgemische zu trennen und empfindlich sichtbar zu machen.

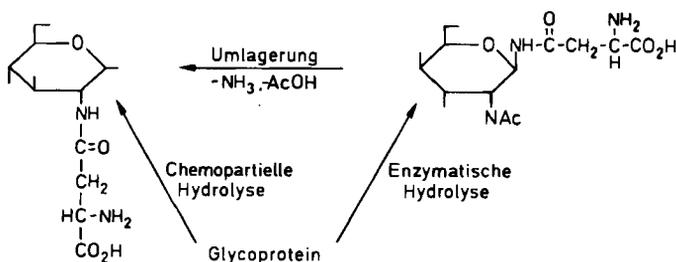
- 1) Konfigurationsisomere vollständig oder partiell acetylierter Monosaccharide
- 2) Aromatische und aliphatische Amine (letztere als 2,4-Dinitrophenyl-Derivate)
- 3) Gallensäuren
- 4) Sexualhormone

Für die Trennung von Fetten und Fettsäuren wurden ganz hervorragende Ergebnisse mit Palmitoylpapier erzielt. Sehr gute Kationenaustauscher-Eigenschaften besitzt das bequem herstellbare Succinylhalbester-Papier. Es eignete sich bestens zur Trennung basischer Aminosäuren und Alkaloide. Die Anionenaustauscher-Eigenschaften des gleichfalls von *Micheel* entwickelten Polyethylenimin-Papiers wurden zur universellen Trennung aliphatischer und aromatischer Carbonsäuren und Phenole genutzt.

Im Zusammenhang mit den Arbeiten über Proteine und Kohlenhydrat-Eiweißverbindungen spielte auch die Entwicklung einer aufwendigen präparativen Durchfluß-Hochspannungselektrophorese- und eine Papierelektrophorese-Apparatur für den analytischen Bereich eine wichtige Rolle. Für erstere wurde eigens eine mit einem Füllkörper auszustattende Küvette mit einem speziellen Bodenteil konstruiert, die eine kontinuierliche und präparative Arbeitsweise zum Auffangen der getrennten makromolekularen Substanzen reproduzierbar ermöglichte. Diese, wie auch die nahezu gleichzeitig gebaute diskontinuierlich arbeitende Hochspannungspapierelektrophorese diente in idealer Weise als Ergänzung. Mit ihr gelangen nicht nur Auftrennungen partiell hydrolysierter Eiweißstoffe, sondern auch der Kohlenhydratfraktionen in Form ihrer Boratkomplexe.

Die intensive Beschäftigung mit Glycoproteinen, wobei seinerzeit besonders die Bindungsregion zwischen Kohlenhydrat und Eiweiß interessierte, führte *Micheel* durch Anwendung sorgfältig ausgetesteter Bedingungen für die partielle Hydrolyse verschiedener Glycoproteine zum *N*-L-Asparagylglucosamin. Im Gegensatz dazu fanden nahezu gleichzeitig *Neuberger* und *Kaverzneva* durch enzymatische Spaltung die 2-Acetylamo-1-aspartamido-Verbindung als Bindeglied. *Micheel* konnte diesen scheinbaren Widerspruch rasch klären. Er zeigte, daß ursprünglich die letztgenannte Struktur vorliegt. Das Glycosylamin lagert sich unter den Bedingungen der chemischen Hydrolyse unter Freisetzung von Ammoniak und Essigsäure sehr leicht in das *N*-Asparagyl-D-glucosamin um.

Schema 12

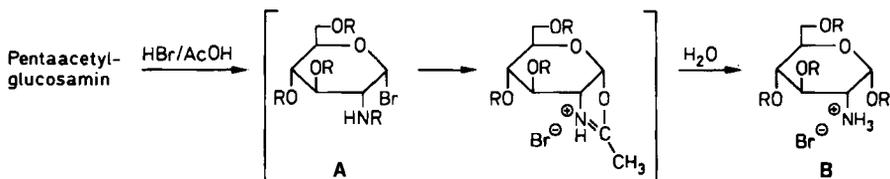


In diesem Zusammenhang aufgenommene sorgfältige Studien an acylierten Glucosamin-Derivaten und ihren Umlagerungsverhalten lieferten wertvolle Beiträge zur Kenntnis der Chemie der biologisch bedeutenden 2-Amino-2-desoxyzucker.

Es zeigte sich, daß das nach dem Standardverfahren aus Pentaacetylglucosamin und Bromwasserstoff/Eisessig gewonnene Produkt nicht die erwartete und bis da-

hin angenommene Struktur eines Glycosylbromids **A** besitzt, sondern tatsächlich das Hydrobromid des Tetra-*O*-acetylglucosamins **B** ist.

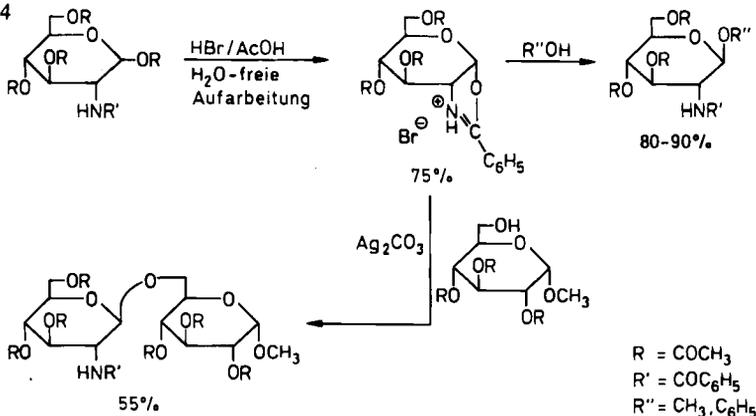
Schema 13



Hierfür sprach schon die Stabilität des isolierten Produkts in wäßriger Lösung, besonders aber, daß daraus unter Koenigs-Knorr-Bedingungen keine Glycoside herstellbar waren.

Literaturbekannte Umsetzungen zu verschiedenen C-1-Derivaten, die scheinbar im Gegensatz zu diesen Befunden die Struktur **A** zu beweisen schienen, wurden aufgeklärt. Tatsächlich entsteht zunächst (nicht faßbar) **A**, das sich aber bei der üblichen Aufarbeitung schon in feuchtem Ether unvermeidbar in das Hydrobromid **B** umlagert. Das dabei zunächst postulierte Intermediat mit Oxazolinstruktur konnte *Micheel* bei Einsatz des stabileren 1,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-*N*-benzoylglucosamins und wasserfreier Aufarbeitung ohne Probleme und in hohen Ausbeuten isolieren. Wie zu erwarten, erwies es sich als sehr reaktiv. Mit Wasser entstand momentan der Hydrobromid-**B**-Typ. Die glatte Umsetzung des Oxazolins mit Alkoholen zu β -Glucosamiden und mit Monosaccharid-Derivaten zu β -verknüpften Disacchariden des Glucosamins wurden zu einer allgemeinen „Oxazolin-Methode“ auf dem 2-Amino-2-desoxyzucker-Gebiet ausgebaut, die heute noch angewandt wird, wie zahlreiche Zitate belegen.

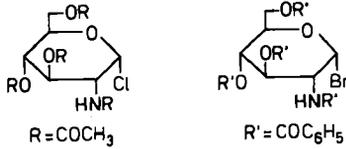
Schema 14



Aufbauend auf diesen Arbeiten gelangen *Micheel* schließlich auch Synthesen echter Acyl-halogenverbindungen (Typ **A**) des Glucosamins. Hierzu war es jedoch erforderlich, auf die im Vergleich zu Brom- oder Acetyl-Verbindungen stabileren

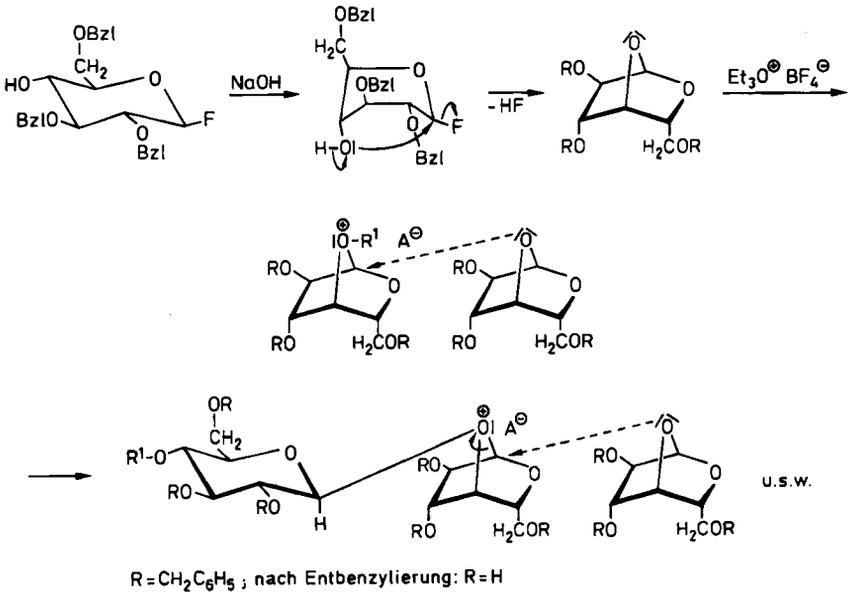
Chlor- oder Benzoyl-Derivate auszuweichen. In guten Ausbeuten wurden erstmals das Tetraacetyl- α -glucosaminyl-chlorid und das Tetrabenzoyl- α -glucosaminyl-bromid gewonnen. Deren besser zu beobachtendes Reaktionsverhalten bestätigte die oben angeführten Befunde.

Schema 15



In den letzten Jahren seiner aktiven Laufbahn als Hochschullehrer und nach seiner Emeritierung widmete sich *Micheel* außer der Synthese neuer Zuckernhydride und ihrer Überführung in Polysaccharide hauptsächlich der Steinkohlengene.

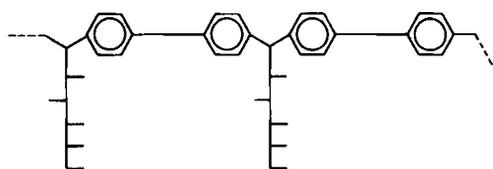
Schema 16



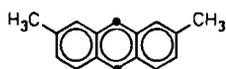
Hierzu aufgenommene Experimente eröffneten ein ganz neues Arbeitsgebiet, dessen Schwerpunkt auf der Synthese und Strukturaufklärung bisher unbekannter mehrkerniger meist chiraler Kohlenwasserstoffe lag. Es spricht für die Vielseitigkeit *Micheels*, daß er noch in hohem Alter die von seinen bisherigen Forschungsarbeiten weiter abliegenden Probleme meisterlich löste.

Es wurden bei Eintopf-Umsetzungen von Monosacchariden mit aromatischen Verbindungen in flüssigem Fluorwasserstoff je nach Molverhältnis der Komponenten und ihren Konfigurationen Polymerisationsprodukte oder Vertreter der oben erwähnten Kohlenwasserstoffe erhalten. Schema 17 zeigt eine Auswahl der vielfältigen Strukturen. Die durch Punkte markierten C-Atome entstammen dem Kohlenhydrat.

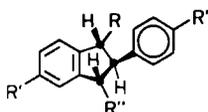
Schema 17



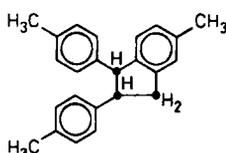
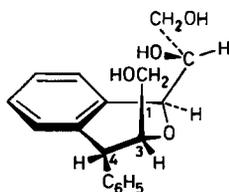
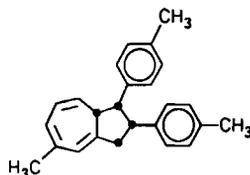
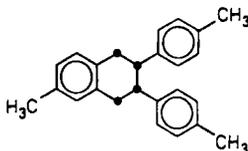
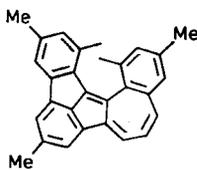
aus D-Glucose + Benzol (1:1)



aus D-Glucose + Toluol (1:10)

R = *p*-Anisyl- oder *p*-TolylrestR' = OCH₃ oder CH₃

R'' = Sorbitrest mit den C-Atomen 4-6

aus D-Glucose
und Toluol (bzw. Anisol)
(1:10)aus Glycerinaldehyd
und Benzol (1:10)aus D-Mannose und
Toluol (1:10)

Setzte man Aldosen (z. B. D-Glucose) mit Benzol im Molverhältnis 1:1 um, so resultierten Polymere des angegebenen Typs, die auf Grund ihrer hydrophilen, alternierend angeordneten Seitenketten interessante Löslichkeitseigenschaften besitzen und für die Fragen nach der Steinkohlengesehe von hohem Interesse sind.

Bei den Umsetzungen mit reaktiveren Aromaten (z. B. Toluol oder Anisol) in großem Überschuß fanden sich hingegen in fast allen Reaktionsgemischen substituierte Anthracene, wobei die beiden mittleren C-Atome des Aromaten dem

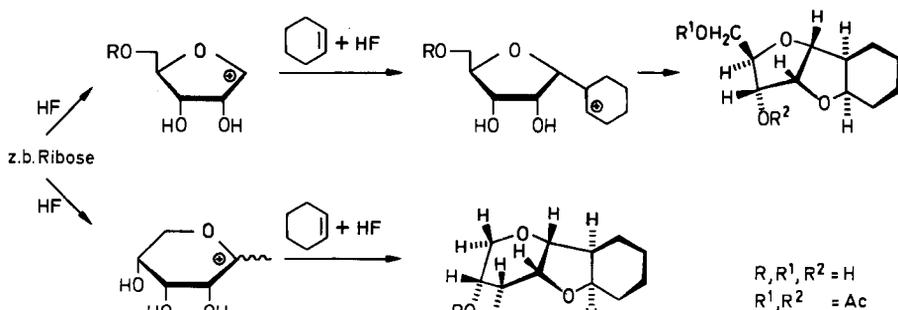
C-1 des eingesetzten Kohlenhydrats entsprachen. Außerdem ließen sich je nach Kohlenhydrat Vertreter der gezeigten mehrkernigen Kohlenwasserstofftypen isolieren.

Aus D-Glucose und Toluol (1:10) resultierte z. B. das Hydrindan-Derivat, bei dem 3 oder 6 C-Atome aus der Glucose stammen. Daraufhin aufgenommene analoge Umsetzungen mit Glycerinaldehyd führten jedoch zu einem bisher unbekanntem optisch aktiven Isochroman-Derivat.

Von den weiteren aufgefundenen neuen Kohlenwasserstoffen sind besonders die ebenfalls bisher unbekanntem Azulene interessant, die bei der Umsetzung von D-Mannose mit Toluol in flüssigem Fluorwasserstoff im Molverhältnis 1:10 in 30proz. Ausbeute isoliert wurden. Hervorzuheben ist der kristalline Azulen-Abkömmling, der durch seine rote Farbe und seinen extremen Drehwert von $[\alpha]_D = -1230 \pm 60$ (Benzol) auffiel. Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, daß dieser Kohlenwasserstoff eine helicale Struktur besitzt.

Micheels letztem Doktorand gelang es, erstmals an Stelle von Aromaten Cyclohexen mit verschiedenen Monosacchariden unter den bewährten Bedingungen gezielt zur Reaktion zu bringen. Hierdurch wurden in guten Ausbeuten zwei neue heterocyclische Systeme zugänglich (Schema 18).

Schema 18



Umfangreiche Versuche wurden zur Aufklärung der komplexen Reaktionswege der Kohlenhydrate unternommen, wobei der Einsatz ^{14}C -markierter Verbindungen wertvolle Hilfe leistete. Alle Reaktionen beginnen mit der durch den Fluorwasserstoff induzierten Bildung des Kohlenhydrat-C-1-Carboxonium-Ions. Dieses substituiert in einer Friedel-Crafts-artigen Reaktion den Aromaten (Nachweis von 1,5-Anhydro-1-aryl-alditen). Der nächste isolierbare Zwischenstoff ist nach analoger H^+ -katalysierter Dehydratisierung der 1,1-Diaryl-aldit. Dieser kann polymerisieren oder bei hoher Konzentration der reaktiven Aromaten können weitere Arylreste in das Kohlenhydratmolekül eintreten. Kettenspaltung und intramolekulare elektrophile Substitutionen, wobei alle Sauerstofffunktionen des Kohlenhydrats verloren gehen können, sind die weiteren Reaktionsmerkmale. Im Fall des Cyclohexens wird das primär gebildete Kohlenhydrat-Carboxonium-Ion und seine C2-Hydroxygruppe an die olefinische Doppelbindung addiert.

281 Veröffentlichungen belegen das wissenschaftliche Werk *Micheels*. Es fand im In- und Ausland hohe Anerkennung, so durch die Verleihung der Ehrendoktorwürde der Technischen Universität Clausthal, der Medaille für Biochemie der französischen „Société de Chimie Biologique“ und die Wahl zum Ehrenmitglied der „Groupe de la Recherche des Glucosides“ der „Société Chimique de France“. Er verstarb kurz vor seinem 82. Geburtstag am 8.6.1982, einen Entwurf für eine Publikation der Ergebnisse der Doktorarbeit seines letzten Mitarbeiters auf dem Schreibtisch zurücklassend.

Almuth Klemer

Schriftenverzeichnis

- 1923 [1] *H. Weltzien, F. M. und K. Hess*, Liebigs Ann. Chem. **433**, 247 (1923), Halochromie-Erscheinungen bei Phenyläthyl-carbinolen.
- 1926 [2] *F. M. und K. Hess*, Liebigs Ann. Chem. **449**, 146 (1926), Zur Kenntnis der 2,3,6-Trimethylglucose und ihrer Beziehung zur Konstitution der Cellulose; ein Beitrag zur Wandelbarkeit von O-Brücken in Kohlenhydraten.
- [3] *F. M. und K. Hess*, Liebigs Ann. Chem. **450**, 21 (1926), Über die Lage des O-Ringes in der Glucose.
- [4] *F. M. und W. Reich*, Liebigs Ann. Chem. **450**, 59 (1926), Über den Nachweis einer Fremdschubstanz in Cellulosefasern.
- 1927 [5] *F. M.*, Liebigs Ann. Chem. **456**, 69 (1927), Zur Kenntnis der Acetolyse der Cellulose mit Bromwasserstoff-Acetyl bromid.
- [6] *F. M. und K. Hess*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 1898 (1927), Über die Anhydride der 2,3,6-Trimethylglycose. Ein Versuch zur Synthese der Trimethylcellulose.
- 1928 [7] *F. M. und W. Reich*, Liebigs Ann. Chem. **466**, 73 (1928), Über den Nachweis einer Fremdschubstanz in Cellulosefasern II.
- [8] *K. Hess und F. M.*, Liebigs Ann. Chem. **466**, 100 (1928), Über Anhydride der 2,3,6-Trimethylglucose.
- [9] *F. M. und O. Littmann*, Liebigs Ann. Chem. **466**, 115 (1928), Über ein Verfahren zur Bestimmung der α - oder β -Konfiguration von Disacchariden.
- 1929 [10] *F. M.*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62**, 687 (1929), Über das Galactosan α <1,5>, β <1,6>.
- 1930 [11] *F. M.*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 347 (1930), Über die Konfiguration der Digitoxose.
- [12] *F. M. und H. M.*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 386 (1930), Zur Kenntnis der Konfiguration der α - und β -Formen in der Zuckerreihe.
- [13] *F. M. und H. Micheel*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 2862 (1930), Notiz über die Einwirkung von Trimethylamin auf Acetobrom-1-rhamnose.
- 1932 [14] *F. M. und H. Micheel*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **65**, 253 (1932), Zur Kenntnis der α -Formen und β -Formen in der Zuckerreihe; die Konfiguration des Glucosamins.
- [15] *F. M. und H. Micheel*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **65**, 258 (1932), Umsetzungen einiger Trimethylamin-Verbindungen der Zucker.
- [16] *F. M.*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **65**, 262 (1932), Katalytische Spaltung von Triphenylmethyl-äthern mit Wasserstoff und Sauerstoff.
- [17] *F. M.* Liebigs Ann. Chem. **496**, 77 (1932), Übergang von der Hexosereihe in die Cyclitreihe.
- 1933 [18] *F. M.*, Naturwissenschaften **21**, 63 (1933), Zur Kenntnis des Vitamins C.
- [19] *F. M. und K. Kraft*, Nature (London) **131**, 274 (1933), Constitution of Vitamin C.
- [20] *F. M. und K. Kraft*, Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **215**, 215 (1933), Die Konstitution des Vitamins C.
- [21] *F. M. und K. Kraft*, Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **216**, 233 (1933), Die Konstitution des Vitamins C (IV).
- [22] *F. M. und F. Suckfüll*, Liebigs Ann. Chem. **502**, 85 (1933), Eine neue Klasse von Zuckerderivaten.

- [23] *F. M.* und *F. Suckfüll*, Liebigs Ann. Chem. **507**, 138 (1933), Zur Kenntnis der Galacto-septanosen (II).
- [24] *F. M.* und *K. Kraft*, Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **218**, 280 (1933), Die Konstitution des Vitamins C (V).
- [25] *F. M.*, Mercks Jahresbericht **46**, 1 (1933), Das Vitamin C (Ascorbinsäure).
- [26] *F. M.* und *Th. Moll*, Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **219**, 253 (1933), Zur Frage der Identität von Ascorbinsäure und Vitamin C (VI).
- [27] *F. M.*, D. Biologie **2**, 193 (1933), Das antiscorbutische Vitamin (Vitamin C).
- [28] *F. M.*, Angew. Chem. **46**, 533 (1933), Über das Vitamin C (VII).
- [29] *F. M.*, Forsch. Fortschr. **9**, 186 (1933), Das antiscorbutische Vitamin (Vitamin C).
- [30] *F. M.* und *F. Jung*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **66**, 1291 (1933), Über die Oxytetransäure, den einfachsten Stoff vom Typ der Ascorbinsäure.
- [31] *F. M.* und *F. Suckfüll*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **66**, 1957 (1933), Die Hydrolyse des α -Methyl-galacto-septanosids.
- [32] *F. M.* und *K. Kraft*, Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **222**, 235 (1933), Die Konstitution des Vitamins C (VIII).
- 1934 [33] *F. M.* und *K. Kraft*, Naturwissenschaften **22**, 205 (1934), Eine Synthese des Vitamins C.
- [34] *F. M.* und *K. Kraft*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **67**, 841 (1934), Zur Kenntnis des Hofmannschen Abbaus bei α -Methoxysäuren.
- [35] *F. M.*, *K. Kraft* und *W. Lohmann*, Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **225**, 13 (1934), Eine Synthese des Vitamins C.
- [36] *F. M.*, Angew. Chem. **47**, 550 (1934), Das Vitamin C (Fortschritte der physiol. Chemie seit 1929).
- [37] *F. M.* und *W. Spruck*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **67**, 1665 (1934), Über eine weitere Darstellungsmethode für Zuckerderivate mit siebengliedrigen Ringen (Septanosen).
- [38] *F. M.* und *F. Jung*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **67**, 1660 (1934), Über die Oxytetransäure.
- [39] *F. M.* und *K. Horn*, Liebigs Ann. Chem. **515**, 1 (1934), Über eine vergärbare Di-ketose, die 5-Keto-fructose (5-Fructonose).
- 1935 [40] *F. M.* und *K. Kraft*, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math.-Phys. Kl. N. F. **1**, 85 (1935), Über Schlangengifte.
- [41] *F. M.* und *W. Schulte*, Liebigs Ann. Chem. **519**, 70 (1935), Zur Kenntnis der Ascorbinsäure (Vitamin C) und der Oxytetransäure.
- [42] *F. M.*, *H. Ruhkopf* und *F. Suckfüll*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **68**, 1523 (1935), Zur Kenntnis der Umwandlung von Hexosen in Inosite.
- [43] *F. M.* und *K. Hasse*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **68**, 1582 (1935), Bemerkungen zur Struktur partiell substituierter Sorbite.
- [44] *F. M.*, Süddtsch. Monatsh. **32**, 738 (1935), Die Vitamine.
- 1936 [45] *F. M.* und *K. Hasse*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **69**, 879 (1936), Über die 2-Desoxy-ascorbinsäure.
- [46] *F. M.*, Forsch. Fortschr. **12**, 257 (1936), Über Schlangengifte.
- 1934 [47] *F. M.*, Trabajos de IX. Congreso Internacional de Quimica Pura y aplicada, Bd. 5, Madrid 1934.
- 1936 [48] *F. M.* und *F. Jung*, Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **239**, 217 (1936), Zur Kenntnis der Schlangengifte.
- [49] *F. M.* und *W. Kimpel*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **69**, 1990 (1936), Über einige Derivate eines bicyclischen, aus zwei Pyrrolringen kondensierten Ringsystems (Pyrrolizin).
- [50] *F. M.*, Chem. Ztg. **74**, (1936), Die Schlangengifte.
- [51] *F. M.* und *G. Bischoff*, Liebigs Ann. Chem. **525**, 66 (1936), Zur Kenntnis der 2,3-Dimethyl-ascorbinsäure und der 2,3-Dimethyl-pseudoascorbinsäure.
- 1937 [52] *F. M.* und *H. Ruhkopf*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 850 (1937), Zur Kenntnis der Umwandlung von Hexosen in Inosite (II).
- [53] *F. M.* und *R. Mittag*, Naturwissenschaften **25**, 158 (1937), Über die Scorbaminsäure.
- [54] *F. M.* und *R. Mittag*, Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **247**, 34 (1937), Zur Kenntnis des Vitamins C.

- [55] *F. M., G. Bode* und *R. Siebert*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 1862 (1937), Über Reduktone.
- [56] *F. M., H. Dietrich* und *G. Bischoff*, Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **249**, 157 (1937), Über Neurotoxine aus Giften von Cobraarten.
- 1938 [57] *F. M.* und *H. Schmitz*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **71**, 703 (1938), Zur Kenntnis der Schlangengifte (IV).
- [58] *F. M.* und *G. Bode*, Naturwissenschaften **26**, 298 (1938), Über das Neurotoxin aus Cobragift.
- [59] *F. M.* und *G. Bode*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **71**, 1302 (1938), Zur Kenntnis der Schlangengifte (VI).
- [60] *F. M.* und *H. Schmitz*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **71**, 1446 (1938), Zur Kenntnis der Schlangengifte (VII).
- [61] *F. M.* und *G. Bode*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **71**, 2653 (1938), Zur Kenntnis der Schlangengifte (VIII).
- 1939 [62] *F. M.*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **72**, 68 (1939), Zur Kenntnis der Schlangengifte (IX).
- [63] *F. M.*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **72**, 397 (1939), Bildung von Thiol-Gruppen bei der Hydrolyse von Schlangengiften und Eiweißstoffen (X).
- [64] *F. M.* und *H. Schmitz*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **72**, 518 (1939), Notiz über das d.l-Methionin-sulfoxyd.
- 1938 [65] *F. M.*, Atti del X Congresso International di Chimica, Rom 1938, **5**, 121 (1938).
- [66] *F. M.*, Angew. Chem. **52**, 6 (1938), Neuere Ergebnisse aus der Kohlenhydrat-chemie.
- 1939 [67] *F. M.* und *H. Schmitz*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **72**, 992 (1939), Das Verhalten von Sulfoxyden gegenüber Sulfid.
- [68] *F. M.* und *H. Emde*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **72**, 1724 (1939), Über die Bildung von Thiol-Gruppen bei der Hydrolyse von Schlangengiften und Eiweißstoffen (XI).
- 1940 [69] *F. M.* und *H. Haarhoff*, Liebigs Ann. Chem. **545**, 28 (1940), Eine neue Synthese von Reduktonen.
- [70] *F. M.* und *H. Emde*, Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **265**, 266 (1940), Zur Kenntnis der Schlangengifte (XII).
- [71] *F. M.* und *H. Emde*, Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **266**, 249 (1940), Antigene und bösartige Geschwülste.
- 1941 [72] *F. M.*, Umsch. Wiss. Tech. **45**, 170 (1941), Schlangengifte und ihre Heilsera.
- [73] *F. M.*, Angew. Chem. **54**, 293 (1941), Antigene und Krebs.
- [74] *F. M.*, Forsch. Fortschr. **17**, 367, (1941), Antigene und Krebs.
- [75] *F. M.* und *H. Emde*, Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **269**, 217 (1941), Antigene und bösartige Geschwülste (III).
- 1942 [76] *F. M.* und *H. Emde*, Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **275**, 215 (1942), Antigene und bösartige Geschwülste (IV).
- [77] *F. M., H. Emde* und *H. Dörner*, Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **275**, 258 (1942), Antigene und bösartige Geschwülste (V).
- [78] *F. M.* und *W. Peschke*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **75**, 1603 (1942), Eine einfache Darstellung der 1-Threonsäure und einiger ihrer Derivate.
- 1944 [79] *F. M.* und *H. Emde*, Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **280**, 88 (1944), Antigene und Krebs (VI).
- [80] *F. M.* und *H. Dörmer*, Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **280**, 92 (1944), Synthese von Verbindungen des Pektins mit Eiweißstoffen. Antigene und Krebs (VII).
- 1947 [81] *F. M., H. Emde, E. Schnacke, I. Lankes, M. Brüning* und *E. Hoffmann*, Chem. Ber. **80**, 37 (1947), Über die Einwirkung von Formamid und Thioformamid auf Proteine, Peptide und Aminosäuren.
- [82] *F. M.* und *H. Emde*, Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **282**, 118 (1947), Antigene und Krebs (VIII).
- [83] *F.M.*, Naturwissenschaften **33**, 239 (1946), Giftige Eiweißstoffe (pflanzliche, tierische und bakterielle Toxine).
- [84] *F. M.*, Angew. Chem. (A) **59**, 212 (1947), Kohlenhydrat-Eiweißverbindungen.
- 1949 [85] *F. M., E. Istel* und *E. Schnacke*, Chem. Ber. **82**, 131 (1949), Einführung von schwefelhaltigen Gruppen in Proteine.

- [86] *F. M.* und *J. Ewers*, Makromol. Chem. **3**, 200 (1949), Synthese von Verbindungen der Cellulose mit Eiweißstoffen.
- [87] *F. M.* und *K. Schmidt*, Makromol. Chem. **3**, 210 (1949), Synthetische Glucose-Derivate mit Proteinen.
- [88] *F. M.* und *U. Heuer*, Makromol. Chem. **3**, 217 (1949), Synthese von Verbindungen aus Gummi arabicum und Proteinen.
- [89] *F. M.* und *A. Beckmann*, Makromol. Chem. **3**, 247 (1949), Die Bindung von Disaccharid-Resten an Proteine.
- [90] *F. M.* und *B. Herold*, Naturwissenschaften **36**, 157 (1949), Zur Struktur der Eiweißstoffe.
- 1951** [91] *F. M.*, Isotope als Forschungsmittel in der Chemie und Biochemie AG F N 2 (1951).
- [92] *F. M.* und *E. Dinkloh*, Chem. Ber. **84**, 210 (1951), Kohlenhydrat-Eiweiß-Verbindungen aus Proteinen und 1-Fluor-D-glucose (Kohlenhydrat-Eiweiß-Verbindungen, VIII).
- [93] *F. M.* und *A. Klemer*, Chem. Ber. **84**, 212 (1951), N-Glycoside von Aminosäuren.
- [94] *F. M.*, *Z. Krzeminski*, *W. Himmelmann* und *A. Kühlkamp*, Liebigs Ann. Chem. **575**, 90 (1951), Die Kondensation von Thio-säureamiden mit Aminen, Aminosäuren und Proteinen.
- 1952** [95] *F. M.* und *A. Klemer*, Chem. Ber. **85**, 187 (1952), Eine neue Darstellungsmethode der Zuckeranhydride.
- [96] *F. M.* und *W. Berlenbach* (mitbearb. v. *K. Weichbrodt*), Chem. Ber. **85**, 189 (1952), Eine neue Methode zur Darstellung von Kohlenhydrat-Aminosäure-Derivaten und verwandten Verbindungen.
- [97] *F. M.* und *K. O. Hagel*, Chem. Ber. **85**, 1087 (1952), Eine einfache Darstellungsmethode für die α,β -Trehalose.
- [98] *F. M.* und *A. Klemer*, Chem. Ber. **85**, 1083 (1952), Zur Frage der Umsetzung von 1-Fluor- β -D-glucose mit Aminosäuren in wäßriger Lösung.
- [99] *F. M.*, *R. Frier*, *E. Plate* und *A. Hiller*, Chem. Ber. **85**, 1092 (1952), Neue Darstellungsmethoden für 1-Aminozucker und einige ihrer N-Substitutionsprodukte.
- [100] *F. M.* und *F. P. van de Kamp*, Chem. Ber. **85**, 1096 (1952), Der Umsatz von Proteinen mit Aminozuckern.
- [101] *F. M.* und *J. Schierholt*, Chem. Ber. **85**, 1089 (1952), Eine quantitative Methode zur Bestimmung kleinster Mengen Anilin.
- [102] *F. M.* und *E. Schallenberg*, Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **291**, 87 (1952), Über das immunochemische Verhalten synthetischer Kohlenhydrat-Eiweiß-Verbindungen.
- [103] *F. M.* und *K. Weichbrodt*, Angew. Chem. **64**, 397 (1952), Notiz über die Kondensationsprodukte von 4-Fluor-3-nitro-benzoesäure mit Aminosäuren und Aminen.
- [104] *F. M.* und *W. Flitsch*, Liebigs Ann. Chem. **577**, 234 (1952), Die Kondensation von Aminosäuren mit Thio-formamid (II. Mitteilung).
- [105] *F. M.* und *H. Schweppe*, Naturwissenschaften **39**, 380 (1952), (Kurze Originalmitteilung). Ein Verfahren zur papierchromatographischen Trennung und Analyse hydrophober Substanzen.
- [106] *F. M.* (mitbearb. v. *E. Schallenberg* und *R. Hacker*), Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **291**, 153 (1952), Über ein anticancerogenes synthetisches Antigen aus Gelatine.
- [107] *F. M.* und *F. P. van de Kamp*, Angew. Chem. **64**, 607 (1952), Die Trennung von Zuckergemischen durch kombinierte Elektrophorese und Papierchromatographie.
- [108] *K. D. Gundermann* und *F. M.*, Liebigs Ann. Chem. **578**, 45 (1952), Eine einfache Synthese von D,L-Cystin aus Acrylnitril.
- 1953** [109] *F. M.* und *H. Albers*, Liebigs Ann. Chem. **581**, 225 (1953), Synthesen von Pyrrolizidinderivaten (II).
- [110] *F. M.*, *K. Weichbrodt* und *J. Plenikowski*, Liebigs Ann. Chem. **581**, 238 (1953), Umsetzung von aromatischen Fluorverbindungen mit Aminoverbindungen (II) und ein neuer Weg zur Synthese von Kohlenhydrat-Aminosäure-Verbindungen.

- [111] *F. M.* und *E. Millé*, Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **293**, 121 (1953), Über Aminosäure-Verbindungen der Alginsäure.
- [112] *F. M.* und *B. Herold*, Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **293**, 187 (1953), Synthetische Glucose-Derivate von Proteinen.
- [113] *F. M.* und *E. Dinkloh*, Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **293**, 183 (1953), Synthetische Lipoproteide und ihre Kohlenhydratverbindungen.
- 1954** [114] *F. M.*, Polym. Sci. **12**, 577 (1954), Synthetische Kohlenhydrat-Eiweiß-Verbindungen.
- [115] *F. M.* und *H. Schweppe*, Mikrochim. Acta **1954**, 53, Papierchromatographische Trennung hydrophober Substanzen auf acetyliertem Cellulose-Papier.
- [116] *F. M.* und *H. Schweppe*, Angew. Chem. **66**, 136 (1954), Papierchromatographische Trennung höherer Fettsäuren an Cellulose-acetat-Papier.
- [117] *F. M.* und *H. Schweppe*, Angew. Chem. **66**, 137 (1954), Über die chromatographische Trennung der isomeren Phthalsäuren an Cellulose-Papier.
- [118] *F. M.* und *B. Schleppinghoff*, Mikrochim. Acta **1954**, 494, Quantitative Abspaltung von Carbobenzoxylresten aus ihren Aminosäure- und Eiweiß-Derivaten und ihre Mikrobestimmung als Toluol.
- [119] *F. M.* und *P. Albers*, Mikrochim. Acta **1954**, 489, Chromatographische Analyse mit Papier aus Butyryl-, Benzoyl- und Phthaloylcellulose.
- [120] *F. M.*, Eröffnungstagung der Chem. Gesellschaft in der DDR (21./23.10.1953, Leipzig), Papierchromatographische Trennung hydrophober Substanzen.
- 1955** [121] *F. M.* und *W. Brunkhorst*, Chem. Ber. **88**, 481 (1955), Synthese von Glucosylverbindungen substituierter Thioharnstoff- und Guanidin-Derivate.
- [122] *F. M.* und *K. Weichbrodt*, Chem. Ber. **88**, 468 (1955), 2-Nitro-4-carboxy-phenyl-Derivate von Aminosäuren und einige ihrer Glucose-Derivate (III).
- [123] *F. M.*, *A. Klemer* und *G. Baum*, Chem. Ber. **88**, 475 (1955), Synthese von Zuckeranhydriden aus 1-Fluor- und 1-Azido-Zuckern.
- [124] *F. M.* und *W. Flitsch*, Chem. Ber. **88**, 509 (1955), Eine einfache Synthese des 3,4-Dioxopyrrolizidins (Pyrrolizidin-Derivate III).
- [125] *F. M.* und *G. Baum*, Chem. Ber. **88**, 479 (1955), Darstellung von Zuckeranhydriden mit Hilfe von alkalischen Austauschern.
- [126] *F. M.* und *B. Schleppinghoff*, Chem. Ber. **88**, 763 (1955), Infrarotspektren von N-Acetyl-aminosäuren und Azlactonen.
- [127] *F. M.*, Karl-Arnold-Festschrift, Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen (1955). Eine Apparatur zur elektrophoretischen Trennung von Stoffgemischen.
- [128] *F. M.* und *W. Himmelmann*, Naturwissenschaften **42**, 297 (1955), Synthese von Poly-N-sacchariden und Poly-O-sacchariden.
- [129] *F. M.* und *C. Berding*, Chem. Ber. **88**, 1062 (1955), Synthese eines hochpolymeren Di-Lysyl-L-trosyl-peptides.
- [130] *F. M.* und *G. Baum*, Chem. Ber. **88**, 2020 (1955), Synthese von Zuckeranhydriden aus Hexoseestern sterisch behinderter Carbonsäuren; zur Kenntnis des Reaktionsmechanismus der Anhydrid-Bildung und der Carbonsäureester-Verseifung.
- [131] *F. M.*, *F. P. van de Kamp* und *H. Wulff*, Chem. Ber. **88**, 2011 (1955), Über die Struktur der Acetobromverbindungen des D-Glucosamins.
- 1956** [132] *F. M.* und *W. Flitsch*, Chem. Ber. **89**, 129 (1956), Synthesen mit 3,4-Dioxopyrrolizidin (IV. Mitteilung).
- [133] *F. P. van de Kamp* und *F. M.*, Chem. Ber. **89**, 133 (1956), Über D-Glucose-Derivate von Thiosemicarbazonen und ihre biologische Wirksamkeit.
- [134] *F. M.* und *P. Albers*, Chem. Ber. **89**, 140 (1956), Chromatographische Analyse mit Celluloseesterpapieren (V).
- [135] *F. M.* und *D. Suthaus*, Naturwissenschaften **43**, 108 (1956), Fucose als Baustein des Kohlenhydrates aus γ -Globulin.
- [136] *F. M.* und *A. Klemer*, Chem. Ber. **89**, 1242 (1956), D-Glucose-Derivate von Proteinen.
- [137] *A. Klemer* und *F. Micheel*, Chem. Ber. **89**, 1242 (1956), Kohlenhydrat-Aminosäure-Verbindungen.
- [138] *F. M.* und *W. Lengsfeld*, Chem. Ber. **89**, 1246 (1956), Über die Reaktionen des D-Glucosamins, II: Verbindungen von D-Glucosamin mit Aminosäuren.

- [139] *F. M.*, Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Heft 44 (1956), Kohlenhydrat-Eiweißverbindungen und ihre biochemische Bedeutung.
- [140] *F. M.* und *H. Wulff*, Chem. Ber. **89**, 1521 (1956), Über die Reaktionen des D-Glucosamins, III: Synthese eines D-Glucosamin-anhydrids.
- [141] *F. M.* und *F. Engel*, Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums NRW, Nr. 265 (1965). Eine Apparatur zur elektrophoretischen Trennung von Stoffgemischen.
- [142] *F. M.* und *B. Schlepplinghoff*, Chem. Ber. **89**, 1702 (1956), Zur Kenntnis der Amadori-Umlagerung.
- 1957 [143] *F. M.*, *F. P. van de Kamp* und *H. Petersen*, Chem. Ber. **90**, 521 (1957), Über die Reaktionen des Glucosamins, IV: Acetohalogenverbindungen des Glucosamins.
- [144] *F. M.* und *A. Heesing*, Liebigs Ann. Chem. **604**, 34 (1957), Synthesen von D-Glucosyl-guanyl-aminosäuren und -proteinen.
- [145] *F. M.* und *W. Schminke*, Angew. Chem. **69**, 334 (1957), Papierchromatographische Trennung einfacher aliphatischer Alkohole und kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe.
- [146] *F. M.* und *D. Noffz*, Chem. Ber. **90**, 1586 (1957), Umsetzungen von 3-Nitro-4-fluor-benzaldehyd mit Aminosäuren.
- [147] *F. M.* und *R. Habendorff*, Chem. Ber. **90**, 1590 (1957), Synthesen von D-Glucuronyl-Derivaten von Aminosäuren und Proteinen.
- [148] *F. M.* und *G. Baum*, Chem. Ber. **90**, 1595 (1957), Über Phenyl-triazolyl-Zucker.
- [149] *F. M.* und *H. Köchling*, Chem. Ber. **90**, 1597 (1957), Über die Reaktionen des Glucosamins, V: Die Bildung von Glycosiden des D-Glucosamins aus einem Oxazolin-Derivat.
- [150] *F. M.* und *A. Frowein*, Chem. Ber. **90**, 1599 (1957), Die Amadori-Umlagerung aliphatischer N-Glycoside.
- [151] *F. M.* und *R. Büning*, Chem. Ber. **90**, 1606 (1957), N-Glycoside des Polyvinylamins und deren Amadori-Umlagerung.
- [152] *F. M.* (bearbeitet von *A. Klemer*, *M. Nolte*, *H. Nordiek*, *L. Tork* und *H. Westermann*), Chem. Ber. **90**, 1612 (1957), Über Fluorzucker und einige ihrer Umsetzungen.
- [153] *F. M.* und *A. Frowein*, Angew. Chem. **69**, 562 (1957), Synthese kristalliner Amadori-Derivate von Aminosäuren.
- [154] *F. M.* und *W. Busse*, Chem. Ber. **90**, 2049 (1957), Umsetzung von 1-Fluorbenzol-tricarbonsäure (2,6,6)(Fluor-trimesinsäure) mit Aminen und Aminosäuren.
- [155] *F. P. van de Kamp* und *F. M.*, Chem. Ber. **90**, 2054 (1957), Über die Reaktionen des D-Glucosamins, VI: Acylwanderungen bei D-Glucosamin-Derivaten.
- [156] *F. M.* und *S. Thomas*, Chem. Ber. **90**, 2906 (1957), Eine neue Peptid-Synthese.
- [157] *F. M.* und *S. Thomas*, Chem. Ber. **90**, 2909 (1957), Synthese des Polymethylen-tyrosins.
- [158] *F. M.*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **12**, 331 (1957), Papierchromatographische Trennung hydrophober Substanzen mit Celluloseester-Papieren.
- 1958 [159] *F. M.* und *E. Michaelis*, Chem. Ber. **91**, 188 (1958), Umsetzungen der 1-Fluor-N-tosyl-D-Glucosamin-Derivate und der 1-Fluor-N-methyl-N-tosyl-D-glucosamin-Derivate. Über die Reaktionen des D-Glucosamins (VII).
- [160] *F. M.* und *A. Klemer*, Chem. Ber. **91**, 194 (1958), Über den Reaktionsmechanismus der Anhydridbildung bei Zuckern.
- [161] *F. M.* und *A. Klemer* (exp. bearb. von *R. Flitsch*), Chem. Ber. **91**, 663 (1958), Über den Reaktionsmechanismus der Glycosidbildung aus α - und β -1-Fluor-Derivaten der D-Glucose und D-Mannose.
- [162] *F. M.* und *E. Drescher*, Chem. Ber. **91**, 668 (1958), Über die Reaktionen des D-Glucosamins, VIII: Partiell acylierte D-Glucosamin-Derivate.
- [163] *F. M.* und *G. Busmann*, Forschungsber. Landes Nordrhein Westfalen Nr. 576 (1958), Untersuchungen synthetischer Kohlenhydrat-Eiweißverbindungen in der Ultrazentrifuge und bei der Elektrophorese.
- [164] *F. M.* und *E. Drescher*, Chem. Ber. **91**, 670 (1958), Über die Reaktionen des D-Glucosamins, IX: Synthese der 6-[N-Benzoyl- β -D-glucosaminido]-D-glucose nach dem Oxazolin-Verfahren.

- [165] *F. M. und H. Köchling*, Chem. Ber. **91**, 673 (1958), Über die Reaktionen des D-Glucosamins, X: Darstellung von Glykosiden des D-Glucosamins mit aliphatischen und aromatischen Alkoholen und mit Serin nach der Oxazolin-Methode.
- [166] *F. M. und F. Suthaus*, Naturwissenschaften **45**, 188 (1958), Isolierung von Glycoproteiden aus γ -Globulin vom Rind.
- [167] *F. M. und W. Schminke*, Chem. Ber. **91**, 984 (1958), Darstellung eines β -Amino-äthyl-cellulosepapiers zur chromatographischen Analyse.
- [168] *F. M. und W. Busse*, Chem. Ber. **91**, 985 (1958), Über den Abbau des Serins zur Brenztraubensäure.
- [169] *F. M. und W. Leifels*, Chem. Ber. **91**, 1212 (1958), Darstellung von Succinyl-cellulose-papier und dessen Verwendung zur Trennung von Aminosäuren und Alkaloiden.
- [170] *F. M. und W. Gresser*, Chem. Ber. **91**, 1214 (1958), Chemische Synthese von Oligo- und Polysacchariden (I).
- 1959 [171] *F. M. und H. Petersen*, Chem. Ber. **92**, 298 (1959), Über die Reaktion des D-Glucosamins, XI: Darstellung und Reaktionsweise einer echten Acetobromverbindung.
- [172] *F. M. und A. Frowein*, Chem. Ber. **92**, 304 (1959), Synthese von Amadori-Derivaten der Aminosäuren.
- [173] *F. M. und H. Haneke*, Chem. Ber. **92**, 309 (1959), Peptidsynthesen nach dem Oxazolidon-Verfahren, II: Peptide der L-Glutaminsäure.
- [174] *F. M. und W. Meckstroth*, Chem. Ber. **92**, 1675 (1959), Peptidsynthesen nach dem Oxazolidon-Verfahren (III).
- [175] *F. M. und W. Klöker*, Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **315**, 261 (1959), Über die Kohlenhydrat-Komponenten von γ -Globulinen.
- [176] *F. M. und H. Köchling*, Chem. Ber. **92**, 2832 (1959), Über die Reaktionen des D-Glucosamins (XII).
- [177] *F. M. und G. Hagemann*, Chem. Ber. **92**, 2836 (1959), Darstellung aliphatischer Amadori-Produkte.
- 1960 [178] *F. M., H. Petersen und H. Köchling*, Chem. Ber. **93**, 1 (1960), Über die Reaktionen des D-Glucosamins, XIII: Die Struktur des 3,4,6-Triacetyl-N-acetyl-D-glucosamin-1- β -isothiocyanats.
- [179] *F. M. und J. Petersen*, Chem. Ber. **93**, 1 (1960), Kondensationsprodukte des D-Glucosamins und L-Tyrosins mit Polyvinylamin und ihre biochemische Wirksamkeit.
- [180] *F. M. und L. Hülsmann*, Chem. Ber. **93**, 13 (1960), Synthetische Darstellung von Modellen für Kohlenhydrat-Eiweiß-Verbindungen.
- [181] *F. M. und A. Böckmann*, Angew. Chem. **72**, 209 (1960), Chemische Synthese von Polysacchariden.
- [182] *F. M. und W. Gresser*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1959, Chemische Synthese von Oligo- bzw. Polysacchariden.
- [183] *F. M. und L. Tork*, Chem. Ber. **93**, 1013 (1960), Die Konfiguration der D-Fructose-Komponente im Rohrzucker (Saccharose).
- [184] *F. M. und D. Borrmann*, Chem. Ber. **93**, 1143 (1960), Ein neues Verfahren zur Synthese höherer Saccharide.
- [185] *F. M. und W. Heinemann*, Forschungsber. Landes Nordrhein Westfalen, Nr. 866 (1960), Eine neuartige Apparatur zur Hochspannungs-Papierelektrophorese.
- [186] *F. M. und H. Köchling*, Chem. Ber. **93**, 2372 (1960), Über die Reaktionen des Glucosamins, XIV: Darstellung von Glykosiden des D-Glucosamins.
- [187] *F. M. und H. Köchling*, Chem. Ber. **93**, 2377 (1960), Über die Reaktionen des Glucosamins, XV: O,N-Acetylwanderung bei Derivaten des N-n-Butyl-D-glucosamins.
- [188] *F. M. und G. Hagemann*, Chem. Ber. **93**, 2381 (1960), Darstellung aliphatischer Amadori-Produkte.
- [189] *F. M. und V. Hühne*, Chem. Ber. **93**, 2383 (1960), Über die IR-Spektren der Amadori-Produkte.
- 1961 [190] *F. M., R. Austrup und A. Striebeck*, Chem. Ber. **94**, 132 (1961), Eine innermolekulare Umlagerung des 2,3-Dipheyl-weinsäurediamids in ein Imidazol-derivat.

- [191] *F. M.* und *E. Heiskel*, Chem. Ber. **94**, 143 (1961), Polarographische Untersuchungen an Amadori-Produkten und Amino-ketonen.
- [192] *F. M.* und *J. Bernsmann*, Angew. Chem. **73**, 113 (1961), Isolierung vielkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Oxydationsprodukten der Steinkohle.
- [193] *F. M.* und *W. Leifels*, Mikrochim. Acta **1961**, 444, Papierchromatographische Trennungen von Alkaloidgemischen an Succinyl-zellulose-papieren.
- [194] *F. M.* und *W. Leifels*, Mikrochim. Acta **1961**, 467, Chromatographische Trennungen substituierter Carbonsäuren, Phenole und aromatischer Carbo- und Heterocyclen an abgewandelten Zellulosepapieren.
- [195] *F. M.* und *W. Flitsch*, Chem. Ber. **94**, 1749 (1961), Pyrrolizinderivate, V: Synthesen mit 3,4-Dioxo-pyrrolizidin.
- [196] *F. M.* und *A. Heesing*, Chem. Ber. **94**, 1814 (1961), Über die Stabilität der N-Glykoside, insbesondere der Guanidin-glykoside und der Nucleoside.
- [197] *F. M.*, *A. Böckmann* und *W. Meckstroth*, Makromol. Chem. **48**, 1 (1961), Darstellung und Struktur synthetischer Polysaccharide.
- [198] *F. M.* und *R. Puchta*, Makromol. Chem. **48**, 17 (1961), Synthese von Polysacchariden aus Disacchariden.
- [199] *F. M.* und *D. Mempel*, Makromol. Chem. **48**, 24 (1961), Synthese von Polysacchariden aus N-Acetyl-D-glucosamin.
- [200] *F. M.* und *H. Alfes*, Makromol. Chem. **48**, 33 (1961), Synthese von Polysacchariden aus D-Glucose und D-Glucuronsäure und ihre Kondensation mit Proteinen.
- [201] *F. M.* und *H. Rudolph*, Makromol. Chem. **48**, 39 (1961), Synthese einer kovalenten Kohlenhydrat-Protein-Verbindung und ihr Verhalten in der Ultrazentrifuge und bei der Elektrophorese.
- [202] *F. M.*, J. Polym. Sci. **53**, 339 (1961), Chemical Synthesis of Polysaccharides.
- 1962 [203] *F. M.*, *J. Bernsmann* und *G. Dräger*, Brennstoff-Chem. **43**, 49 (1962), Nachweis von Acengruppierungen in der Steinkohle.
- [204] *F. M.* und *A. Böckmann*, Makromol. Chem. **51**, 97 (1962), Synthese eines Polysaccharids aus 2,3,6-Trimethylglucose.
- [205] *F. M.* und *A. Böckmann*, Makromol. Chem. **51**, 102 (1962), Verwendung von Glucose-1-¹⁴C bei der Synthese von Polysacchariden.
- [206] *F. M.* und *W. Meckstroth*, Makromol. Chem. **51**, 107 (1962), Synthese und Eigenschaften von hochmolekularen Polypeptiden aus L- und D-Lysin und L-Tyrosin.
- [207] *F. M.* und *G. Hallermann*, Tetrahedron Lett. **1962**, 19, Eine weitere Methode zur chemischen Synthese von Polysacchariden.
- [208] *F. M.* und *I. Dijong*, Tetrahedron Lett. **1962**, 21, Der Mechanismus der Amadori-Umlagerung.
- [209] *F. M.* und *R. Böhm*, Tetrahedron Lett. **1962**, 107, Neue totale Racemisierungen in der Zuckerreihe.
- [210] *F. M.* und *A. Klemmer*, Adv. Carbohydr. Chem. **16**, 85 (1962), Glycosyl Fluorides and Azides.
- [211] *F. M.*, Methods in Carbohydrates Chemistry, Vol. 1, Academic Press, New York 1962, 2,6-Dideoxy-D-ribo-hexose (Digitoxose).
- [212] *F. M.* und *H. Haneke*, Chem. Ber. **95**, 1009 (1962), Weitere Peptidsynthesen nach dem Oxazolidonverfahren (IV).
- [213] *F. M.* und *D. Burmeister*, Chem. Ber. **95**, 1016 (1962), Glyoxalderivate von Monosacchariden.
- [214] *F. M.* und *E. Drescher*, Chem. Ber. **95**, 1020 (1962), Synthese und Struktur der 6-[N-Benzoyl-β-D-glucosaminido]-D-glucose.
- [215] *F. M.*, *E. A. Ostmann* und *F. Alfes*, Tetrahedron **18**, 1155 (1962), Synthese von Glykopeptiden des D-Glucosamins.
- [216] *F. M.* und *I. Dijong*, Liebigs Ann. Chem. **658**, 120 (1962), Der Mechanismus der Amadori-Umlagerung.
- 1963 [217] *F. M.*, *E. A. Ostmann* und *G. Pielmeier*, Tetrahedron Lett. **1963**, 115, Die Bindung der Kohlenhydratkomponente in Proteinen.
- [218] *F. M.*, Arbeitsgem. Forsch. Landes Nordrhein Westfalen, Heft 121 (1963), Synthese von Polysacchariden.
- [219] *F. M.*, *H. Schweppe*, *P. Albers*, *W. Schminke*, *W. Leifels*, *S. Thomas*, *H. Haneke* und *W. Meckstroth*, Forschungsber. Landes Nordrhein Westfalen, Nr. 1206

- (1963), 1) Papierchromatographische Trennung hydrophober Substanzen mit Cellulose-Ester-Papieren. 2) Ein neues Verfahren zur Peptidsynthese (Oxazolidonverfahren).
- [220] *F. M.* und *E. Michaelis*, Chem. Ber. **96**, 1959 (1963), Über die Reaktionen des D-Glucosamins, XVI.
- [221] *F. M.* und *W. Opitz*, Chem. Ber. **96**, 1965 (1963), Über die Reaktionen des D-Glucosamins, XVII: Reaktionen der 1-Fluor-Derivate des N-Methyl-N-tosyl-D-glucosamins. Synthese eines $\alpha(1.4),\beta(1.5)$ -Anhydrids.
- [222] *F. M.* und *I. Dijong*, Experientia **19**, 338 (1963), Über den Mechanismus der Osazonreaktion.
- [223] *F. M.* und *L. Rensmann*, Makromol. Chem. **65**, 26 (1963), Synthese hochpolymerer Verbindungen aus D-Glucose und Fluoren.
- [224] *F. M.* und *O. Berendes*, Mikrochim. Acta **1963**, 519, Trennung von Zuckern und ihrer Derivate durch Papier- und Dünnschichtchromatographie.
- [225] *F. M.*, *W. Nielinger* und *F. Zerhusen*, Tetrahedron Lett. **1963**, 1205, Methylenbrücken bei synthetischen Oligo- und Polysacchariden.
- [226] *F. M.* und *I. Dijong*, exp. mitbearb. v. *E. Kleverhausen*, Liebigs Ann. Chem. **669**, 136 (1963), Über den Reaktionsmechanismus der Osazonbildung.
- [227] *F. M.* und *M. Lorenz*, Tetrahedron Lett. **1963**, 2119, Peptidsynthesen mit gemischten Anhydriden aus Aminosäuren und Saccharin.
- [228] *F. M.* und *H. Dralle*, Liebigs Ann. Chem. **670**, 57 (1963), Pyridinsynthesen, I: Pyridin-Derivate aus Amino-butenon und Aldehyden.
- [229] *F. M.* und *W. Möller*, Liebigs Ann. Chem. **670**, 63 (1963), Pyridinsynthesen, II: Pyridin-Derivate aus 2,3,4,5-Pentaacetyl-al-D-glucose.
- [230] *F. M.*, Jahrbuch des Landesamtes für Forschung des Landes Nordrhein Westfalen, 285 (1963), Forschungsergebnisse aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.).
- 1964** [231] *F. M.*, Angew. Chem. **76**, 307 (1964), Über den Verlauf der Osazonbildung und der Amadori-Umlagerung.
- [232] *F. M.*, Rev. Chim. (Rumänien) **7**, 1077 (1962), Der Reaktionsmechanismus der Amadori-Umlagerung.
- [233] *F. M.*, Mechanism of Osazone Formation and of the Amadori Rearrangement, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 320 (1964).
- [234] *F. M.* und *I. Dijong*, Chem. Ber. **97**, 2409 (1964), Notiz über die Struktur der Aldose-phenylhydrazone
- [235] *F. M.*, *J. Bernsmann*, *G. Dräger* und *J. P. Riebe*, Brennstoff-Chemie **45**, 360 (1964), Isolierung von aromatischen und heterocyclischen Ringsystemen aus oxydierter Steinkohle.
- [236] *F. M.*, *Y. Tanaka* und *K. R. Römer*, Tetrahedron Lett. **1964**, 3913, Über die Bindung zwischen Kohlenhydrat und Protein in Glykoproteiden.
- [237] *A. H. Haines* und *F. M.*, Makromol. Chem. **80**, 74 (1964), Weitere Untersuchungen über die Kondensation von Cellulose und Glucose mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.
- 1965** [238] *I. Dijong* und *F. M.*, Liebigs Ann. Chem. **684**, 216 (1965), Über den Reaktionsmechanismus der Osazonbildung, II: Der Mechanismus der Dehydrierung bei der Osazonreaktion.
- [239] *F. M.* und *R. Böhm*, Chem. Ber. **98**, 1655 (1965), Neuartige Isomerisierungen von Zuckerderivaten, II.
- [240] *F. M.* und *R. Böhm*, Chem. Ber. **98**, 1659 (1965), Neuartige Isomerisierungen von Zuckerderivaten, III.
- [241] *F. M.* und *E. A. Kleinheidt*, Chem. Ber. **98**, 1668 (1965), Über die Reaktionen der 1-Methyl-2-fluor- β -D-fruktose-(2.6) mit Alkali.
- [242] *F. M.*, Stationary Phase in Paper and Thin-layer Chromatography, S. 50, Elsevier, Prag, New York 1965, Papier aus chemisch modifizierter Cellulose.
- [243] *F. M.*, *K. H. Heinemann*, *K. H. Schwieger* und *A. Frowein*, Tetrahedron Lett. **1965**, 3769, Amadori-Umlagerung von N-Disacchariden; Synthese eines neuen N-Disaccharid-Typs.
- [244] *F. M.* und *H. Licht*, Tetrahedron Lett. **1965**, 3701, Weitere Untersuchungen über die Kondensation von D-Glucose mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.
- [245] *F. M.*, *O. Eickenscheidt* und *I. Zeidler*, Chem. Ber. **98**, 3520 (1965), Umwandlung des Serins in ein Pyrazolin- und ein Cyclopropan-Derivat.

- 1966 [246] *F. M.* und *H. Dallmann*, *Angew. Chem.* **78**, 681 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 672 (1966), Über die Osazonbildung des D-Glucosamins.
- [247] *F. M.* und *M. Lorenz*, *Liebigs Ann. Chem.* **698**, 242 (1966), Peptidsynthesen mit gemischten Anhydriden aus N-Acyl-aminosäuren und Saccharin.
- [248] *F. M.* und *D. Laus*, *Brennstoff-Chem.* **47**, 345 (1966), Reaktion von Steinkohlen mit D-Glucose.
- 1967 [249] *F. M.*, *H. Pftzing* und *G. Pirke*, *Carbohydr. Res.* **3**, 283 (1967), Neuartige Isomerisierungen von Zuckerderivaten, IV: Über die kationische Isomerisierung von Heptose-Derivaten.
- [250] *F. M.*, *S. Degener* und *I. Dijong*, *Liebigs Ann. Chem.* **701**, 233 (1967), Über den Mechanismus der Amadori-Umlagerung, II: Bildung eines 3-Desoxy-D-glucoson-Derivates durch Umlagerung gemischter 1,1-Bis-N-acetale.
- [251] *F. M.* und *H. Licht*, *Makromol. Chem.* **103**, 91 (1967), Kondensation von D-Glucose mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, III.
- [252] *F. M.* und *E. Matzke*, *Carbohydr. Res.* **4**, 249 (1967), Neuartige Isomerisierungen von Zuckerderivaten, IV: Trennung und Identifizierung der Isomerisierungsprodukte aus 1,1,2,3,4,5-Hexa-O-acetyl-6-O-p-toluolsulfonyl-al-D-galaktose.
- [253] *F. M.*, *W. Neier* und *R. Riedel*, *Chem. Ber.* **100**, 2401 (1967), Bildung von 2,6-Anhydro-D-mannose durch Desaminierung von 2-Amino-2-desoxy-D-glucosan- α (1,5), β (1,6).
- [254] *F. M.* und *W. Dammert*, *Chem. Ber.* **100**, 2410 (1967), Kondensationsprodukte aus Fluor-trimesinsäure und α -Amino- β -hydroxy-Verbindungen.
- [255] *F. M.* und *H. J. Stimberg*, *Carbohydrate Res.* **5**, 218 (1967), Synthese eines neuen Typs von Disacchariden. *F. M.*, a) Die Welt der organischen Moleküle, b) Eiweißstoffe und Biokatalysatoren in *Vim Unbelebten zum Lebendigen*, F. Enke Verlag, Stuttgart 1956.
- 1968 [256] *F. M.* und *P. Schiller*, *Chem. Ber.* **101**, 3721 (1968), O-Alkylierung von D-Glucosederivaten mit höheren n-Alkyl-1,2-epoxiden.
- [257] *F. M.* und *W. Kriesten*, *Chem. Ber.* **101**, 3724–3728 (1968), Umsetzungen von 1-Thio-D-glucose mit Di- und Polyestern der Malein- und Fumarsäure.
- [258] *F. M.* und *M. Buller*, *Chem. Ber.* **101**, 3729 (1968), Kondensation von D-Glucose mit Fumarsäure und fumarsäurehaltigen Polyestern.
- [259] *F. M.*, Westdeutscher Verlag, Köln, Opladen 1968, Festschrift für Leo Bandt, Kondensationsreaktionen in flüssigem Fluorwasserstoff.
- [260] *F. M.* und *U. Kreuzer*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1459, Synthese des D-Glucosans- α (1,4), β (1,5)(1,4-Anhydro-D-glucose(1,5) oder 1,5-Anhydro-D-glucose(1,4).
- [261] *F. M.* und *E. D. Pick*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1695, Eine neue chemische Synthese der α - α -Trehalose.
- [262] *F. M.* und *U. Kreuzer*, *Liebigs Ann. Chem.* **722**, 228 (1969), Synthese des kristallinen D-Glucoseanhydrids- α (1,4), β (1,5).
- [263] *F. M.*, *Chem. Ber.* **102**, 2880 (1969), Bemerkungen zu einer Veröffentlichung von *Wolfgang Meyer zu Reckendorf*, *Niobe Wassiliadou-Micheli* und *Daniel Delevallé*, „Notiz zur Darstellung von Glykosiden der 2-Amino-2-desoxy-D-glucose und -D-allose über Oxazoline“.
- 1970 [264] *F. M.* und *H. Sobitzkat*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1605, Bildung von Kohlenwasserstoffen aus D-Glucose und Toluol in flüssigem Fluorwasserstoff.
- [265] *F. M.* und *J. Staněk jr.*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1609, Bildung carbocyclischer Verbindungen aus D-Glucose und Anisol in wasserfreiem Fluorwasserstoff.
- [266] *F. M.* und *Z. H. Schleifstein*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1613, Bildung eines Isochromanderivates aus DL-Glycerinaldehyd und Benzol in flüssigem Fluorwasserstoff.
- [267] *G. Schwarzmann* und *F. M.*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **25**, 556 (1970), Über die Kohlenhydratkomponenten des Kollagens aus Schweinhäuten.
- 1971 [268] *F. M.*, *E. Velker* und *E. A. Witte*, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 451, Synthese eines neuen Typs von Disacchariden (α -Methyl-4,6-D-glucosyliden-D-glucopyranose).
- [269] *F. M.* und *J. Staněk jr.*, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1605, Bildung carbocyclischer Verbindungen aus weiteren Monosacchariden (D-Mannose, D-Galaktose und 2-Desoxy-D-glucose) und Anisol in wasserfreiem Fluorwasserstoff.

- 1972 [270] *F. M.* und *Z. H. Schleifstein*, Chem. Ber. **105**, 650 (1972), Synthese von Isochroman-Derivaten aus DL-Glycerinaldehyd und Benzol in flüssigem Fluorwasserstoff.
- [271] *F. M.* und *J. Staněk jr.*, Liebigs Ann. Chem. **759**, 37 (1972), Bildung carbocyclischer Verbindungen aus D-Glucose und Anisol in wasserfreiem Fluorwasserstoff.
- [272] *F. M.*, Reaktionen in flüssigem Fluorwasserstoff; Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenhydraten, Rheinisch-Westfälische Akademie der Wissenschaften, Vorträge N 219, Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen.
- 1973 [273] *F. M.*, *M. Pesenacker*, *H. Sobitzkat*, *E. O. Killing* und *G. Louis*, Carbohydr. Res. **26**, 278 (1973), Preliminary Communication, Synthesen polycyclischer optisch aktiver Kohlenwasserstoffe aus Aldosen und einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen in flüssigem Fluorwasserstoff.
- [274] *F. M.* und *H. Sobitzkat*, Carbohydr. Res. **30**, 71 (1973), Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der Umsetzung von D-Glucose mit Toluol in flüssigem Fluorwasserstoff.
- 1974 [275] *F. M.*, *O.-E. Brodde* und *K. Reinking*, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 124, Versuche zur Polykondensation von 2,3,6-Tri-O-benzyl-D-glucopyranose und Polymerisation von 1,4-Anhydro-2,3,6-tri-O-benzyl- α -D-glucopyranose.
- [276] *F. M.* und *O.-E. Brodde*, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 702, Polymerisation von 1,4-Anhydro-2,3,6-tri-O-benzyl-D-glucopyranose.
- 1975 [277] *F. M.* und Mitarb., Forschungsber. Landes Nordrhein-Westfalen, Heft 2486 (1975), Synthese hochpolymerer Stoffe.
- [278] *F. M.* und *U.-E. Brodde*, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 1107, Polymerisation von 1,4-Anhydro-2,3,6-tri-O-benzyl- α -D-glucopyranose mit ^{14}C -markiertem Triäthylxonium-tetrafluorborat, Triphenylmethylum-hexafluorophosphat und -hexafluoroantimonat.
- 1976 [279] *U. Kraska* und *F. M.*, Carbohydr. Res. **49**, 195 (1976), Synthetische Polysaccharide mit D-Glucose- und 3,6-Anhydro-D-Glucoseresten.
- [280] *G. Louis*, *G. Knauel*, *F. M.* und *M. Pesenacker*, ACS Symp. Ser., No. 39 (1976), Synthesis of Chiral Hydrocarbons from Carbohydrates.
- [281] *F. M.*, *A. Klemmer*, *M. Kohla*, *H. Paschke* und *R. Mattes*, Liebigs Ann. Chem. **1985**, 383, Über die Bildung von chiralen, alicyclischen Ethern durch Addition von Kohlenhydraten an Cyclohexen in Fluorwasserstoff.

[252/85]