

## 84. Richard Kuhn und Irmentraut Löw: Morphologie und Chemie der Staubgefäße von *Forsythia*.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 4. Juli 1949.)

*Forsythia* ist selbststeril. Befruchtung erfolgt nur, wenn der Pollen einer „Kurzgriffel-Blüte“ (mit langgestielten Antheren) auf die Narbe einer „Langgriffel-Blüte“ (mit kurzgestielten Antheren) gelangt oder der Pollen einer „Langgriffel-Blüte“ auf die Narbe einer „Kurzgriffel-Blüte“. Aus dem Pollen von langgestielten Antheren wurde Rutin, aus dem von kurzgestielten Antheren Quercitrin isoliert. Die Blütenblätter enthalten, unabhängig von den morphologischen Merkmalen der Blüten, Rutin.

Das leuchtende Gelb blühender Forsythiensträucher, eine der ersten Farben des Frühlings, hat schon mehrfach das Interesse von Chemikern erweckt. A. G. Czimmer<sup>1)</sup> erkannte den Blütenfarbstoff von *Forsythia suspensa* Vahl. (Oleaceae) als Flavonolglykosid, das durch Kochen mit verdünnter Säure in Quercetin und in einen nicht identifizierten Zucker zerlegt werden konnte. O. Schindler<sup>2)</sup> fand, daß bei der Hydrolyse neben Quercetin Glucose auftritt, die allerdings nur als Glucosazon identifiziert worden ist. Die Analyse des gelben Glykosids, dessen CH-Werte auf die Bruttoformel  $C_{27}H_{29}O_{17}$  paßten<sup>3)</sup>, „bestätigte, daß an einem Mol. Quercetin zwei Mol. Glucose (evtl. zwei Mol. Mannose) gebunden sind“. Die Elementaranalysen stehen aber auch im Einklang mit  $C_{27}H_{32}O_{17}$ , der Formel des Rutin-monohydrats, das aus Quercetin + Glucose + Rhamnose aufgebaut ist. Rutin ist im Pflanzenreich sehr verbreitet. Weder Czimmer<sup>1)</sup> noch Schindler<sup>2)</sup> erwähnen, daß bereits J. Gollan<sup>4)</sup> als Blütenfarbstoff von *Forsythia pendula* L., die nach C. Wehmer<sup>5)</sup> identisch sein soll mit *F. suspensa* Vahl., Rutin gefunden hat. Neuerdings haben J. Naghski, W. L. Porter und J. F. Couch<sup>6)</sup> 2 Varietäten, nämlich *F. suspensa* und *F. fortunei* Rehd., untersucht und daraus Rutin (1.1% bzw. 4.3% vom Trockengewicht der Blüten) isoliert. Auch in Frankreich ist als Blütenfarbstoff der Forsythien — hier wurde *F. viridissima* untersucht — durch A. Sosa und V. Plouvier<sup>7)</sup> Rutin festgestellt worden.

Anlaß zur vorliegenden Neubearbeitung bot eine Untersuchung von F. Moewus über die Selbststerilität von *Forsythia*<sup>8)</sup>. Man versteht darunter die Erscheinung, daß bei dieser Pflanze der Pollen einer bestimmten Blüte niemals die Befruchtung der Narbe derselben Blüte zu bewirken vermag. Der

<sup>1)</sup> Arch. exper. Pathol. Pharmacol. 183, 587 [1936].

<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta 28, 1157 [1945].

<sup>3)</sup> Es soll wohl heißen  $C_{27}H_{30}O_{17}$ , was sich für Quercetin + 2 Glucose – 2 Wasser berechnet.

<sup>4)</sup> Bull. Soc. chim. biol. 11, 1164 [1929].

<sup>5)</sup> Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl. Jena, G. Fischer, 1931, II. Bd., S. 1289.

<sup>6)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 69, 572 [1947].

<sup>7)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 226, 955 [1948]; Bull. Soc. chim. biol. 30, 266, 273 [1948].

<sup>8)</sup> Biol. Ztrbl. (im Druck).

Pollen einer bestimmten Blüte vermag auch nicht andere Blüten desselben Strauches zu befruchten. Befruchtung erfolgt nur von Strauch zu Strauch. Dabei ist wesentlich, daß es 2 genetisch und in der Morphologie ihrer Blüten scharf unterscheidbare Sorten von Sträuchern gibt: solche, deren Blüten langgestielte Antheren und kurze Griffel besitzen und andere, deren Pollen auf kurzen Antheren und deren Narben auf langen Griffeln stehen (s. d. Abbild. S. 476). In der Natur findet Befruchtung nur dann statt, wenn ein langstielliger Pollen<sup>9)</sup> auf eine lang-stielige Narbe trifft oder ein kurz-stieliger Pollen<sup>9)</sup> auf eine kurz-stielige Narbe. Sonst bleibt der Pollen auf der Narbe liegen und es sind keine Anzeichen dafür festzustellen, daß er einen Pollenschlauch zu treiben versucht<sup>10)</sup>.

Mikrobiologische Beobachtungen, die F. Moewus<sup>8)</sup> im Frühjahr 1949 gemacht hat, gaben einen Hinweis, daß in einer feinen Zellschicht auf der Oberfläche der kurzgestielten *Forsythia*-Narben ein Ferment enthalten ist, das einen im Auszug aus kurzgestielten *Forsythia*-Pollen enthaltenen Stoff unter Bildung von Quercetin zu spalten vermag, daß dagegen bei Einwirkung desselben Ferments aus kurzgestielten Narben auf einen Auszug aus langgestieltem Pollen kein Quercetin auftritt. Umgekehrt war bei Einwirkung von Extrakt aus langgestielten Narben auf Auszüge von langstielligem *Forsythia*-Pollen Quercetin-Bildung nachweisbar; bei Einwirkung von Extrakt aus langgestielten Narben auf einen Auszug von kurzgestieltem Pollen blieb die Bildung von Quercetin aus. Zur Technik dieser Versuche sei vermerkt, daß zum Nachweis des Quercetins — es handelte sich um Bruchteile von Gamma — eine Q<sup>0</sup>-Mutante von *Chlamydomonas* diente, die keine Fähigkeit zur Synthese von Quercetin und damit des Termons Isorhamnetin (Quercetin-3'-methyläther) besitzt, während sie bei Darreichung von Quercetin die Methylierung der OH-Gruppe in 3'-Stellung unter Bildung des geschlechtsdeterminierenden Isorhamnetins zu vollziehen vermag (eine getrocknete langgestielte Narbe von *Forsythia* wiegt einschließlich Griffel etwa 0.1 mg, wovon etwa  $\frac{9}{10}$  auf den Griffel entfallen). Es war somit zu erwarten, daß im langgestielten und im kurzgestielten Pollen verschiedene Glykoside des Quercetins enthalten sind.

Das ist in der Tat der Fall. Aus 3.8 g langgestieltem Pollen von *Forsythia intermedia* Zabel (= *Forsythia suspensa* × *Forsythia viridissima*) (trocken) erhielten wir 0.40 g Rutin (I), aus 4.2 g kurzgestieltem Pollen (trocken) dagegen 0.37 g Quercitrin (II) und kein Rutin. Die Identifizierung der beiden schön kristallisierten Flavonolglykoside erfolgte durch Schmp. und Misch-Schmp., Elementaranalysen, Debye-Scherrer-Aufnahmen, papierchromatographisch (R<sub>F</sub>-Werte) sowie durch Papierchromatographie der bei Säurehydrolyse entstehenden Spaltstücke. Dabei lieferte das

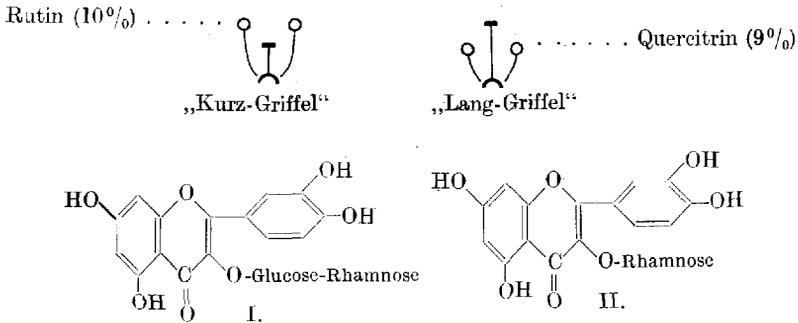
Glykosid aus langstielligen Pollen: Quercetin + Rhamnose + Glucose,

Glykosid aus kurzstielligen Pollen: Quercetin + Rhamnose.

<sup>9)</sup> Als „lang-“ bzw. „kurzstiellige“ Pollen werden hier der Kürze halber Pollen aus Blüten mit lang- bzw. kurzgestielten Antheren bezeichnet.

<sup>10)</sup> Bei anderen selbststerilen Pflanzen keimt wohl der Pollen auf der Narbe, aber der Pollenschlauch vermag nicht die gesamte Länge des Griffels zu durchwachsen und die Samenanlage zu erreichen. Über solche Erscheinungen berichtet J. Straub, Naturwiss. 35, 23 [1948].

Damit ist erwiesen, daß zwischen den 2 Sorten von Staubwerkzeugen nicht nur ein morphologischer sondern auch ein chemischer Unterschied besteht. Diese Erkenntnis dürfte bei weiteren biochemischen Arbeiten, insbesondere bei der Sammlung von Pflanzen- und Tier-Material, zu berücksichtigen sein. Man bedenke, daß so wie die Form eines Organs auch die chemische Natur der Zellbausteine genabhängig ist.



In den eingangs erwähnten Untersuchungen über Blütenfarbstoffe von Forsythia findet man keine Angabe darüber, ob das verarbeitete Material von Sträuchern mit Langgriffel-Blüten oder mit Kurzgriffel-Blüten stammte. Wir haben daher Blütenblätter von beiderlei Art getrennt erneut untersucht. Dabei erhielten wir aus 18 g getrockneten Blüten, die langstielige Pollen besaßen, 0,45 g Rutin und aus 18 g getrockneten Blüten, die kurzstielige Pollen getragen hatten, 0,58 g Rutin. In bezug auf den Hauptfarbstoff (Flavonolglykosid) unterscheiden sich somit die beiden Sorten von Blütenblättern nicht. Über die Nebenfarbstoffe (Carotinoide) findet man Angaben im Versuchsteil.

Vergleicht man bei einer Kurzgriffel-Blüte den Rutin Gehalt des Blütenblattes mit demjenigen des zugehörigen Pollens, beides bezogen auf Trockengewicht, so findet man ein Verhältnis von 1 : 4. Aus diesem Pollen isolierten wir neben 10% Rutin noch 25% eines reduzierenden Disaccharids, das in der anschließenden Mitteilung als Lactose charakterisiert wird, ein weiteres Beispiel für die erstaunlich hohen Konzentrationen, in denen manchmal chemische Stoffe in Sexualorganen gefunden werden.

Johann Wolfgang Goethe, dessen 200. Geburtstag in diesem Jahre gefeiert wurde, hat sich auch mit den Staubwerkzeugen und den weiblichen Organen der Blütenpflanzen befaßt<sup>11)</sup>. Er sah Gemeinsames zwischen Kronenblättern und Staubwerkzeugen, er sah Unterschiedliches in Gestaltung und Farbe. Im Lichte seiner Augen hätten die beiden Sorten von Forsythienblüten nur einen Unterschied der Gestalt erkennen lassen: die leuchtend gelbe Farbe und die Form der Kronenblätter ist bei den „Kurzgriffel-Blüten“ und den „Langgriffel-Blüten“ genau dieselbe; das blässere Gelb des Pollens erscheint nahezu unabhängig davon, ob dieser auf kurzen oder langen Antheren steht.

<sup>11)</sup> Goethes Werke, Ausgabe in 40 Teilen von K. Alt, Deutsches Verlagshaus Bong & Co., 36. Teil, herausg. von S. Kalischer, S. 29 usw.

Im Lichte der chemischen Formelbilder erkennen wir an den Forsythienblüten zwischen Blütenblatt und StaubgefäÙ insofern eine „Verwandtschaft“, als beide Quercetin-glykoside enthalten; genauer betrachtet sieht man aber chemisch keinerlei Übergänge sondern nur einen scharfen Unterschied: Blütenblatt-Farbstoff und Pollen-Farbstoff sind bei den Kurzgriffel-Pflanzen identisch (Rutin), bei den Langgriffel-Pflanzen verschieden (im Blütenblatt Rutin, im Pollen Quercitrin).

Dem Direktor des Botanischen Gartens der Universität Heidelberg, Hrn. Prof. Dr. A. Seybold, haben wir für die Überlassung, Hrn. Doz. Dr. F. Moewus für die Präparierung des Pflanzenmaterials zu danken, Hrn. E. Röhm für die Debye-Scherrer-Aufnahmen und Frl. D. Tschampel für ihre Hilfe bei Ausführung der Versuche.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1.) Quercitrin aus Pollen von R<sup>o</sup>-Blüten (Pollen von Langgriffel-Pflanzen mit kurzgestielten Antheren).

4.2 g von Hand gelesener, trockener Pollen, die weitgehend frei von Antheren waren, wurden nach Extraktion mit Äther 3mal mit je 300 ccm Methanol ausgekocht. Die gelben Auszüge hinterließen nach dem Verdampfen i. Vak. einen schmierigen Rückstand, der in 10 ccm Wasser aufgenommen wurde. Nach mehrtägigem Aufbewahren im Eisschrank waren 0.37 g Quercitrin auskristallisiert. Zur Analyse wurde aus Methanol (10 ccm) + Wasser (50 ccm) umkristallisiert und i. Vak. bei 110° getrocknet: 0.25 g feine, gelbe Blättchen vom Schmp. 174–175°. Schmp. eines Vergleichspräparats 174–175°, Schmp. der Mischprobe 174–175° (kurzes Therm.).

$C_{21}H_{30}O_{11}$  (448.2) Ber. C 56.23 H 4.50 Gef. C 56.24, 56.01 H 4.60, 4.95.

Der mit Äther und Methanol erschöpfte Pollen-Rückstand wog 1.17 g.

Zur papierchromatographischen Identifizierung des Pollen-Quercitrins diente Filtrierpapier Nr. 819 von Macherey, Nagel & Co. Zum Entwickeln benützten wir das von M. Calvin und A. A. Benson<sup>12)</sup> angegebene Gemisch Propionsäure-Butanol-Wasser. Gefunden wurde für

Pollen-Quercitrin  $R_F = 0.79$ ,

Quercitrin  $R_F = 0.79$ , Rutin  $R_F = 0.56$ .

Gleich gut geeignet ist ein Essigsäure-Butanol-Wasser-Gemisch. Die gelben Flecken der Flavonolglykoside sind unmittelbar sichtbar. Durch Räuchern mit Ammoniak wird die Farbe kräftiger.

Bei der Ionophorese auf Filtrierpapier nach Th. Wieland und E. Fischer<sup>13)</sup> wanderten bei 110 V Klemmenspannung in  $m/_{10}$  Borat-Lösung (1.24 g Borsäure in 100 ccm  $n/_{10}$  NaOH) innerhalb von 4 Stdn. in Richtung auf die Anode

Pollen-Quercitrin um 2.0 cm,

Quercitrin um 2.0 cm, Rutin um 1.3 cm.

Um den Zucker des Pollen-Quercitrins zu identifizieren, wurden 5.5 mg Sbst. mit 1 ccm  $n$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im siedenden Wasserbad hydrolysiert. Nach dem Erkalten lieÙen sich 2.8 mg Quercetin abfiltrieren. Das saure Filtrat wurde mit Barytwasser genau neutralisiert und die Zucker-Lösung auf 0.1 ccm eingengt. Die Papierchromatographie nach Chargaff<sup>14)</sup> ergab nur 1 Fleck:

Zucker aus Pollen-Quercitrin  $R_F = 0.56$ , Rhamnose  $R_F = 0.56$ .

Auch das nach Hagedorn-Jensen bestimmte Reduktionsvermögen der Hydrolysate von Pollen-Quercitrin (4.95 mg) und von Quercitrin (5.04 mg) stimmte überein. Es entsprach für je  $1/_{10}$  des Ansatzes 0.25 bzw. 0.27 mg Glucose.

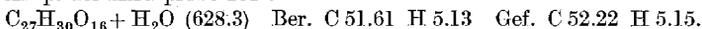
<sup>12)</sup> Science **109**, 140 [1949].

<sup>13)</sup> Naturwiss. **35**, 29 [1948].

<sup>14)</sup> E. Chargaff, C. Levin u. Ch. Green, Journ. biol. Chem. **175**, 67 [1948].

## 2.) Rutin aus Pollen von R<sup>+</sup>-Blüten (Pollen von Kurzgriffel-Pflanzen mit langgestielten Antheren).

3.8 g von Hand gelesener Pollen (weitgehend von Antheren befreit, trocken) wurden zunächst mit Äther erschöpfend extrahiert und hierauf 3mal mit je 300 ccm Methanol ausgekocht. Der mit Äther und Methanol ausgezogene Pollenrückstand wog 0.38 g. Nach dem Einengen der gelben Auszüge auf etwa 75 ccm schied sich Lactose ab. Das Filtrat wurde weiter auf 10 ccm eingedampft. Nach mehreren Tagen waren 0.40 g Rutin auskrystallisiert. Zur Analyse wurde aus Wasser unter Zusatz von wenig Carboraffin umkrystallisiert und bei 110° i. Vak. getrocknet. Wir erhielten 0.30 g feine gelbe Nadeln vom Schmp. 191° (Zers., kurzes Therm.), den auch ein Vergleichspräparat aus Buchweizen zeigte; Schmp. der Mischprobe 191°.



Die Debye-Scherrer-Aufnahmen stimmten überein.

Zur weiteren Identifizierung des Pollen-Rutins wurden 5.0 mg mit 1 ccm *n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im siedenden Wasserbad hydrolysiert. Nach dem Erkalten wurde vom auskrystallisierten Quercetin abfiltriert, mit Barytwasser genau gefällt und auf 0.1 ccm eingeeengt. Die neutrale Zucker-Lösung gab bei der Papierchromatographie nach Chargaff<sup>14)</sup> die für Glucose und Rhamnose charakteristischen R<sub>F</sub>-Werte.

## 3.) Carotinoide der R<sup>0</sup>- und R<sup>+</sup>-Blüten.

Je 18 g getrocknete Blütenblätter (mit Kelchblättern) wurden im Soxhlet-Apparat erschöpfend mit Äther extrahiert und die chlorophyllhaltigen Lösungen verdampft. Den Rückstand haben wir jeweils in 100 ccm Benzin (Sdp. 60–80°) aufgenommen und gegen 100 ccm 90-proz. Methanol verteilt. Die Hypophase, freie Xanthophylle enthaltend, wurde zur Abtrennung des Chlorophylls mit 20 ccm 2 *n* NaOH bei etwa 20° verseift, worauf nach Zugabe des gleichen Volumens Wasser die Carotinoide in Benzin aufgenommen wurden. Die Epiphase, Carotine und Xanthophyllester enthaltend, haben wir mit 100 ccm 5-proz. alkohol. Kalilauge 3 Stdn. bei 40° verseift, anschließend mit 10 ccm Wasser versetzt, die Epiphase abgetrennt und die hypophasischen Farbstoffe nach Zusatz von Wasser in Benzin getrieben. Als Carotinoidgehalt der einzelnen Fraktionen ergab sich durch Colorimetrie gegen Azobenzol<sup>15)</sup> für je 18 g getrockneter Blüten mit Kelchen:

	R <sup>0</sup> -Blüten	R <sup>+</sup> -Blüten
Epiphase (Kohlenwasserstoffe) . . . . .	2.5 mg	1.6 mg
Hypophase I (freie Xanthophylle) . . . . .	5.0 mg	4.5 mg
Hypophase II (Xanthophyllester) . . . . .	1.2 mg	1.4 mg.

Aus diesen orientierenden Zahlen läßt sich kein gesicherter Unterschied hinsichtlich der Carotinoide in Kurzgriffel- und Langgriffel-Blüten von Forsythia ablesen.

Bei chromatographischer Adsorption der Epiphasen an Aluminiumoxyd (standardisiert nach H. Brockmann) in Benzin (Sdp. 60–80°) wurden je 3 Zonen erhalten. Die breite, unterste Zone enthielt vermutlich  $\beta$ -Carotin ( $\lambda_{\max} = 519, 485$  und  $452 \mu$  in Schwefelkohlenstoff), die schmale, darüber liegende etwas  $\gamma$ -Carotin ( $\lambda_{\max} = 537$  und  $501 \mu$  in Schwefelkohlenstoff). Die oberste, tief orangegelbe Zone wurde nochmals aus Benzin an Calciumcarbonat adsorbiert und mit Benzin + Benzol (4:1) in 3 Zonen aufgeteilt. Die beiden untersten Zonen zeigten das Lutein-Spektrum ( $\lambda_{\max} = 512, 478$  und  $443 \mu$  in Schwefelkohlenstoff), die obere enthielt vermutlich Kryptoxanthin ( $\lambda_{\max} = 519, 482$  und  $452 \mu$  in Schwefelkohlenstoff; ein Misch-Chromatogramm mit Zeaxanthin an Calciumcarbonat gab 2 Zonen).

Die freien Xanthophylle (Hypophasen I) wurden aus Benzin an Calciumcarbonat adsorbiert und durch Entwickeln mit Benzin + Benzol (3:1) in 3 Zonen zerlegt. Die beiden unteren zeigten das Lutein-Spektrum ( $\lambda_{\max} = 509, 475$  und  $442 \mu$  in Schwefelkohlenstoff); sie enthielten die Hauptmenge an Farbstoff. Die obere ( $\lambda_{\max} = 501, 476$  und  $453 \mu$  in Schwefelkohlenstoff), in Äther aufgenommen, gab die für Violaxanthin beschriebene beständige Blaufärbung mit 25-proz. Salzsäure.

<sup>15)</sup> Nach R. Kuhn u. H. Brockmann, Ztschr. physiol. Chem. **206**, 41 [1932].

Die Hypophasen II (veresterte Xanthophylle) ließen sich durch Adsorption aus Benzin an Calciumcarbonat in 5 Zonen zerlegen. Die 2 untersten zeigten das Lutein-Spektrum, die oberen 3 enthielten vermutlich u.a. Violaxanthin (positive HCl-Reaktion) und vielleicht auch etwas Flavoxanthin ( $\lambda_{\text{max}} = 502, 476, 448$  und  $423 \text{ m}\mu$  in Schwefelkohlenstoff).

Qualitative Unterschiede zwischen den R<sup>0</sup>- und R<sup>+</sup>-Blüten sind auch bei den chromatographischen Trennungen der Carotinoide nicht festgestellt worden. Quantitative Unterschiede, etwa wie 1 : 2, liegen im Bereich der Möglichkeit.

#### 4.) Rutin aus den Blütenblättern.

Die Verarbeitung der Methanol-Auszüge auf Flavonol-glykosid erfolgte wie bei den Pollen. In beiden Sorten von Blütenblättern wurde nur Rutin gefunden. Krystallisiert erhielten wir aus 18 g R<sup>0</sup>-Blütenblättern (mit kurzgestieltem Pollen) 0,585 g, aus 18 g R<sup>+</sup>-Blütenblättern (mit langgestieltem Pollen) 0,450 g Rutin. Quercitrin konnte weder isoliert noch papierchromatographisch in der Mutterlauge nachgewiesen werden.

### 85. Richard Kuhn und Irmentraut Löw: Über ein Vorkommen von Milchzucker im Pflanzenreich.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 4. Juli 1949.)

25% vom Trockengewicht des langgestielten Pollens von Forsythiablüten bestehen aus Lactose. Im kurzgestielten Pollen von Forsythia wurde keine Lactose gefunden.

In seinem bekannten Werk „Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate“ schreibt H. Elsner<sup>1)</sup>: „Lactose kommt sehr wahrscheinlich nur im Tierreich vor. Bei der in vielen Büchern aufgenommenen Angabe, daß Lactose in den reifen Früchten der westindischen Pflanze *Achras Sapota L.* nachgewiesen sei<sup>2)</sup>, handelt es sich vermutlich um eine Verwechslung mit *d*-Quercit<sup>3)</sup>“. Beim Einengen eines methanolischen Auszugs aus langgestielten Pollen von Forsythienblüten<sup>4)</sup> fiel uns ein schön krystallisierender Zucker in die Hand, der süß schmeckte und Fehlingsche Lösung reduzierte. Der Hypojodit-Verbrauch vor und nach der Säurehydrolyse, bestimmt nach Willstätter-Schudel, ergab das Vorliegen eines reduzierenden Disaccharids. Die papierchromatographische Analyse zeigte, daß bei der Hydrolyse Galactose und Glucose gebildet werden. Das Disaccharid des Forsythien-Pollens stimmte im Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt, im spezifischen Drehungsvermögen und in den Debye-Scherrer-Aufnahmen mit einem gleichartig umkrystallisierten Präparat von Milchzucker aus Milch überein.

<sup>1)</sup> B. Tollens u. H. Elsner, 4. Aufl., Leipzig 1935, S. 466.

<sup>2)</sup> G. Bouchardat, Bull. Soc. chim. France [2] 16, 36 [1871]; Ann. Chim. Phys. [4] 27, 84 [1872].

<sup>3)</sup> A. W. van der Haar, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 41, 784 [1922].

<sup>4)</sup> Vergl. die vorstehende Abhandlung; als „langgestielte“ Pollen werden auch hier Pollen aus Blüten mit langgestielten Antheren bezeichnet.