

305. Die Phloroglucide von *Dryopteris villarii* (Bell.) Woynar und anderer Farne der Gattung *Dryopteris* sowie die mögliche Abstammung von *D. filix-mas* (L.) Schott

von C. J. Widén^{a)}, G. Vida^{b)}, J. von Euwe^{c)} und T. Reichsteine^{c)}

a) Abteilung für Pharmakognosie der Universität Helsinki,

b) Institute of Genetics, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, und

c) Organisch-chemisches Institut der Universität Basel

(7. X. 71)

Summary. The phloroglucides of the ferns of the *Dryopteris filix-mas* complex; i.e. *D. abbreviata*, *D. filix-mas* s. str. and *D. borriveri* (diploid and triploid) as well as those of *D. villarii*, *subsp. villarii* and *subsp. pallida* were reinvestigated with improved semiquantitative analytical methods. The phloroglucides of *D. aitoniana* and *D. athamantica* were examined for the first time.

The results (table 1) are compatible with the hypothesis, without proving it, that the allo-tetraploid species *D. filix-mas* s. str. originated from a hybrid of *D. abbreviata* with *D. villarii* (with subsequent doubling of its chromosomes) and the apogamous triploid *D. remota* from *D. assimilis* with diploid *D. borriveri*, and the equally apogamous triploid *D. borriveri* from a hybrid of *D. abbreviata* (or a related diploid sexual taxon) with diploid *D. borriveri*.

D. aitoniana contains a large amount of trisflavaspic acid but no filixic acid and differs in this respect from the three representatives of the *D. filix-mas* complex.

1. Problemstellung und frühere Befunde. – Alle bisher untersuchten Arten der Farngattung *Dryopteris*¹⁾ enthalten in ihren Rhizomen und Stielbasen charakteristische Phloroglucinderivate (= Phloroglucide) [2]–[7] (u. frühere Lit. daselbst, bes. [5t]), deren chemischer Bau heute gut bekannt ist [5t]²⁾. Natur und relative Menge der verschiedenen Phloroglucide sind für jede *D. spec.* ziemlich konstant, so dass die Ermittlung ihrer Zusammensetzung taxonomischen Wert besitzt [3]–[7]. Es wurde vermutet und teilweise gezeigt [7], dass sie auch über die Verwandtschaft verschiedener Arten gewisse Auskunft geben kann, bei Bastarden und allopolyploiden Arten und auch über ihre Eltern bzw. Vorfahren [7h] [7i]. Vorliegende Untersuchung wurde unternommen, um neue Anhaltspunkte über die mögliche Abstammung des Wurmfarns = *Dryopteris filix-mas* (L.) Schott aufzufinden.

1.1. *Die vermutliche Abstammung von Dryopteris filix-mas* s. str. Der Wurmfarn *D. filix-mas* s. str. gehört zu einem Komplex von 3 Sippen, die früher alle unter diesem Namen vereinigt wurden, heute aber als 3 Arten wie folgt unterschieden werden:

D. abbreviata (DC.) Newman³⁾. Dies ist eine alte diploide Art, die sich normal sexuell fortpflanzt [8].

D. borriveri Newm. = *D. paleacea* (Sw.) C. Christensen = *D. pseudo-mas* (Woll.) Holub & Pouzar [9] vgl. Jermy [10] eine Sammelart mit diploiden und triploiden Sippen. Sie sind alle obligat apogam [8] [11], bilden keine Archægonien, aber funktionstüchtige männliche Gameten und können als männliche Partner daher Kreuzungen bilden [8] [11].

1) Für die Pflanzen wird hier, falls möglich, die Nomenklatur von V. H. Heywood in «Flora Europæa» [1] benützt.

2) Zur Bezeichnung einzelner Phloroglucide verwenden wir die von Penttilä & Sundman [5t] benützte Nomenklatur.

3) Dieser Name wird leider vermutlich einmal geändert werden müssen.

D. filix-mas sensu stricto, eine tetraploide Species (sexuell) [8]. Nach *Manton & Walker* [8b] ist *D. filix-mas* eine allotetraploide Art⁴⁾, die einmal durch Chromosomenverdopplung aus einem Bastard von *D. abbreviata* mit einer anderen diploiden, bisher nicht identifizierten Art entstanden sein muss. Es ist natürlich möglich, dass dieser unbekannte zweite Vorfahre nicht in Europa heimisch oder überhaupt ausgestorben ist. Demgegenüber ist zu berücksichtigen, dass das Massenzentrum der Verbreitung bei *D. filix-mas* doch in Europa liegt⁶⁾, er ist hier einer der häufigsten Farne, sozusagen in jedem Wald von der Ebene bis zur Waldgrenze und oft darüber hinaus bis ca. 2300 m anzutreffen.

Dies macht es eher wahrscheinlich, dass er auch in Europa oder in seiner Nähe entstanden sein dürfte⁶⁾. In diesem Fall sollte sich der zweite unbekannte Vorfahre, falls er nicht ausgestorben ist, wahrscheinlich auch noch in Europa vorfinden. Es muss sich um eine diploide Art handeln, die sich sexuell fortpflanzt. Unter den wenigen Arten, die dieser Bedingung entsprechen, kommt unseres Erachtens auf Grund der Morphologie nur *D. villarii* in Betracht. – Ob *D. villarii* wirklich der zweite Vorfahre von *D. filix-mas* darstellt, liesse sich am besten durch Kreuzungsversuche und cytologische Untersuchung der Bastarde feststellen. Solche Versuche sind bei *G. Vida* im Gange. Sie sind bei *Dryopteris* aber schwierig und benötigen mehrere Jahre. Wir versuchten die Frage inzwischen durch genaue chemische Analyse der Phloroglucide zu prüfen. Dazu mussten in erster Linie die verschiedenen Sippen von *D. villarii* analysiert werden. Um Vergleichsmöglichkeiten auf breiterer Basis zu erhalten, haben wir aber auch andere Arten, die morphologisch der *D. filix-mas* nahe stehen, soweit bisher zugänglich untersucht (vgl. Tab. 1).

1.2. Die verschiedenen Sippen von *D. villarii* s. l. *D. villarii* (Bell) *Wojnar* ist eine Sammelart; die 4 wichtigsten Sippen, die wir chemisch untersuchen konnten, sind die folgenden:

D. villarii subsp. *villarii*, diploid (sexuell) [8]. Gebirgspflanze, Kalkfels-Blockhalden meist von 1000–2000 m, besonders Alpen und Balkan.

D. villarii subsp. *pallida* (Bory) *Heywood*, diploid (sexuell) (det. *G. Vida*) vgl. [22]. Auf Kalk von der Ebene vorwiegend bis ca. 800 m, Mittelmeergebiet.

«*Aspidium pallidum* var. *balearicum* Pau» [23], Kalkfelsen auf Mallorca, besonders bei 500–800 m, eine zwergige Sippe, die den niederen Wuchs auch in Kultur beibehält. Sie ist diploid und sexuell (det. *G. Vida*) und unserer Meinung nach als Variante zur subsp. *pallida* zu stellen.

D. villarii, tetraploide Sippe (noch nicht genau abgegrenzt und noch nicht eindeutig benannt), tetraploid (sexuell) [8], in England und Wales auf Kalk. Vor kurzem wurden in Rumänien [22] und in Jugoslawien [*C. R. Fraser-Jenkins* private Mitteilung] Pflanzen gefunden, die vielleicht derselben Sippe angehören, jedenfalls tetraploid sind.

Die genaue Verwandtschaft dieser vier Sippen ist noch nicht abgeklärt, insbesondere ist es unsicher, ob die subsp. *villarii* mit der subsp. *pallida* sterile oder fruchtbare Bastarde erzeugt und ob es sich bei der tetraploiden Sippe um eine auto- oder allotetraploide Pflanze handelt.

Ausser diesen vier Sippen, die wir analysierten, gibt es noch folgende zwei, die wir noch nicht analysieren konnten:

⁴⁾ Die Annahme, dass keine Auto-tetraploidie vorliegt, stützt sich vor allem auf den Befund, dass es gelang, durch experimentelle Apogamie diploide Nachkommen zu erzeugen, die völlig abortierte Sporen produzierten und bei der Meiose praktisch nur Einzelchromosomen zeigten. Genau so verhielt sich eine von *W. Döpp* (†) [11 e] apogam erzeugte Pflanze, die der eine von uns (*T. R.*) seit 7. 9. 1960 als Nr. TR-291 lebend besitzt.

⁵⁾ *D. filix-mas* wächst auch in Nordamerika, ist dort aber recht selten [12] [13]. Sie ist vom Atlantik durch ganz Europa [1] und Asien bis Ostsibirien [14] verbreitet, in Japan aber nicht bekannt [15].

⁶⁾ *D. oreades* *Fomin* [16] vom Kaukasus ist nach *Rothmaler* [17b] und nach *Henderson* in *Davis* [18] mit *D. abbreviata* synonym. Nach [17 b] kommen Formen, die sich von ihr in nichts unterscheiden, auch in Nordamerika vor. In neueren Florenwerken [12] [13] ist sie von dort nicht erwähnt, wächst aber in Island [19]. In Europa [8] [1] [20] und in Asien [14] [18] zeigt sie sehr disjunkte Verbreitung, entsprechend einem alten Tertiär-Relikt. Nach *Rothmaler* [17b] wächst sie auch in Ost-Asien. Nach *Fomin* [16, p. 39] wächst in Nordchina und im Ussuri-Gebiet eine ihr nahestehende Form, die er genau beschreibt. Nach Privatmitteilung von *A. Sleep* [vgl. spätere Publikation] kommt *D. abbreviata* auch in Korea, Sachalin und Japan vor. In der Schweiz wurde sie bisher nicht gefunden [21].

D. villarii var. *nevadensis* (Boiss.) C. Chr. [24] von der Sierra Nevada und wenigen anderen Stellen in Südsanien (ca. 1500 m und höher [25]), wo sie recht selten ist⁷⁾.

D. libanotica (Rosenstock) C. Chr. [26] steht der *subsp. pallida* sehr nahe und verdient nicht den Rang einer selbständigen Art. Sie wächst auf Kalkfelsen im Libanon, Südost-Anatolien, Cypern etc. und ist diploid und sexuell (det. G. Vida).

Relativ nahe verwandt, aber von *D. villarii* gut zu unterscheiden, ist die arktische circum-polar verbreitete [24] [27] *D. fragrans* (L.) Schott, die als Seltenheit ganz lokal auch in Europa (Finnland) [28] wächst. Von dieser Art sind zwei verschiedene Sippen bekannt, die *var. fragrans* sowie die *var. remotiuscula* Komarov, die sich aber nicht scharf trennen lassen. Die Phloroglucide der *var. remotiuscula* aus Finnland und Kanada sind beschrieben [6d] [7i] [7r]⁸⁾.

1.3. Weitere *Dryopteris*-Arten. Zur Prüfung des sub 1 gestellten Zieles war es vor allem nötig, auch die Phloroglucide von *D. abbreviata* und *D. filix-mas* genau zu kennen. Diese sind bereits mehrmals analysiert worden [4f] [4g] [2] [7e] [7t]. Da solche Analysen aber schwierig sind und es keine Methode gibt, um die Bildung von Artefakten ganz auszuschliessen, war es erwünscht, die Analyse unter möglichst schonenden Bedingungen (vgl. 3) zu wiederholen. Denn die Resultate sind immer am besten vergleichbar, wenn sie unter genau gleichen Bedingungen, also in demselben Laboratorium ausgeführt werden. – Wir haben daher *D. abbreviata* von verschiedener Herkunft (vgl. 4) und *D. filix-mas* nochmals analysiert (Resultate s. Tab. 1). Ferner haben wir noch einige weitere *Dryopteris*-Arten untersucht, die morphologisch der *D. filix-mas* nahestehen; es sind dies einige Sippen von *D. borrieri* sowie *D. aitoniana* Pichi-Sermolli, eine diploide Sippe von Madeira, und *D. athamantica* (Kunze) O. Kuntze, eine ebenfalls diploide Sippe aus Südafrika. Über die

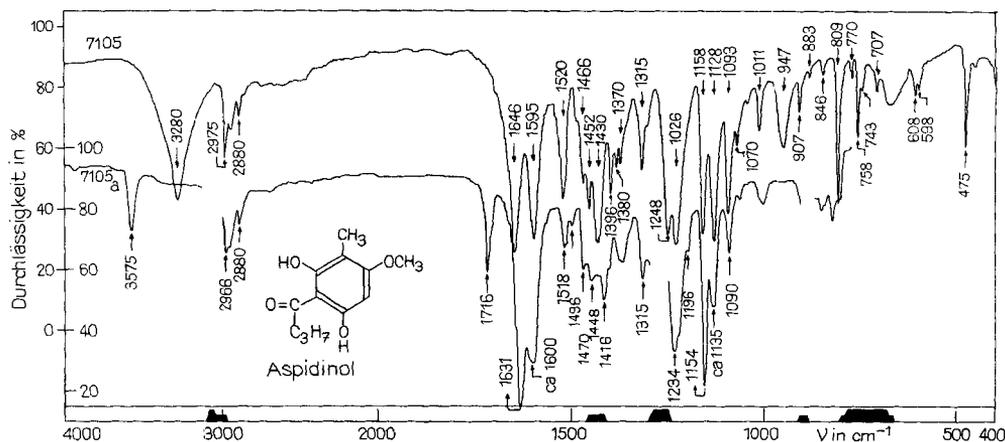


Fig. 1. IR-Spektrum von Aspidinol (1)

Obere Kurve 0,53 mg fest in ca. 300 mg KBr; untere Kurve 0,06 M in CH_2Cl_2 , $d = 0,2 \text{ mm}$ ⁹⁾

⁷⁾ Die Angabe von *Willkomm* [25], wonach sie auf feuchtem Ufergeröll des Monachiltals in üppigen Büschen häufig sein soll, ist sicher unrichtig. Der eine von uns (*T. R.*) hat die Schlucht im Sommer 1964 von 1500–2100 m gründlich abgesucht und kein einziges Exemplar feststellen können. Auch Prof. *J. Munoz-Madina* in Granada, einer der besten Kenner der Gegend, hat uns bestätigt, dass er *D. villarii* nie im Monachital gesehen habe, wohl selten an anderen Stellen. Herr *H. Mellesics* (Wien) hat die Pflanze inzwischen am Dornacho bei Granada bei 2050 m gefunden (26. 7. 69) und uns Sporen geschickt, so dass lebendes Material (TR-3023) aufgezogen werden konnte, über dessen Analyse später berichtet wird.

⁸⁾ Nach neueren Befunden (und entgegen früheren Angaben [6d] [7i] ist das gesamte bisher untersuchte Material zur *var. remotiuscula* zu stellen, von der aber zwei chemische Typen existieren, die sich in ihren Phlorogluciden etwas unterscheiden [7r].

⁹⁾ Aufgenommen von Herrn *K. Aegerter* im Spektrollabor des Instituts für Organische Chemie der Universität Basel, auf einem *Perkin-Elmer*-IR.-Gitter-Spektrophotometer, Modell 125.

Resultate von verwandten Arten aus Nordamerika ist teilweise von anderer Seite bereits berichtet worden [4d] [5n] [7t]. In Tab. 1 sind am Schluss auch noch Resultate für einige Vertreter des Komplexes von *D. dilatata* s. l. (= *D. austriaca* s. l.) eingesetzt, die ebenfalls aus früheren Analysen stammen und die für die Diskussion der Verwandtschaft (vgl. 7) von Bedeutung sind.

1.4. Die bisher aus *Dryopteris*-Arten isolierten *Phloroglucide*. Diese sind in den Formeln 1–26 zusammengestellt. Die einkernigen Vertreter 1, 2 und 23–25 (sowie evtl. einige niedere Homologe) stellen, soweit sie im rohen Gemisch anwesend sind, vorwiegend oder ausschliesslich bei der Isolierung gebildete Artefakte dar, die aber gelegentlich nützliche Hinweise auf die genuinen Stoffe geben, aus denen sie entstehen. Die Struktur aller dieser Stoffe ist heute bewiesen und teilweise durch Synthese bestätigt.

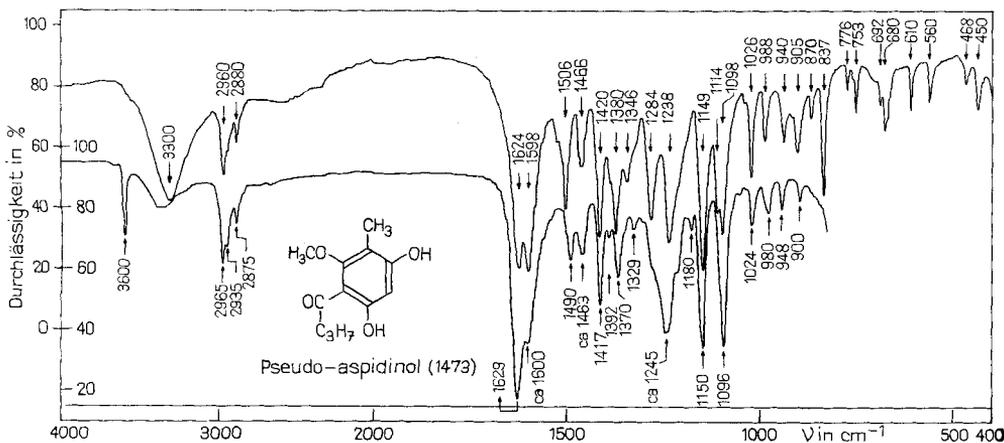


Fig. 2. IR.-Spektrum von Pseudo-aspidinol (2)

Obere Kurve 0,59 mg fest in ca. 300 mg KBr; untere Kurve 0,06 M in CCl_4 , $d = 0,2 \text{ mm}^9$

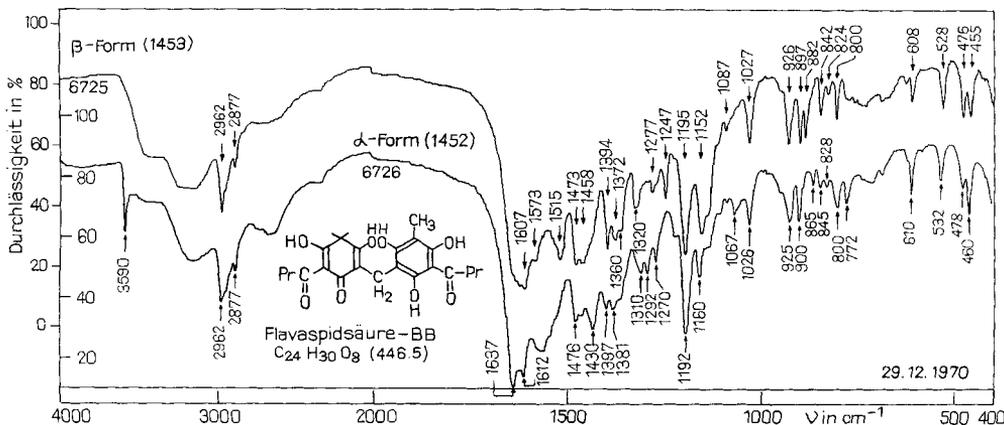


Fig. 3. IR.-Spektrum von Flavaspidsäure-BB (3)

Obere Kurve (6725), β -Form, Smp. $156\text{--}158^\circ$ (aus Benzol), 0,6 mg fest in ca. 300 mg KBr; untere Kurve (6726) 30% nach unten versetzt = α -Form, Smp. $90\text{--}92^\circ/156\text{--}157^\circ$ (aus Methanol), 0,7 mg fest in ca. 300 mg KBr⁹)

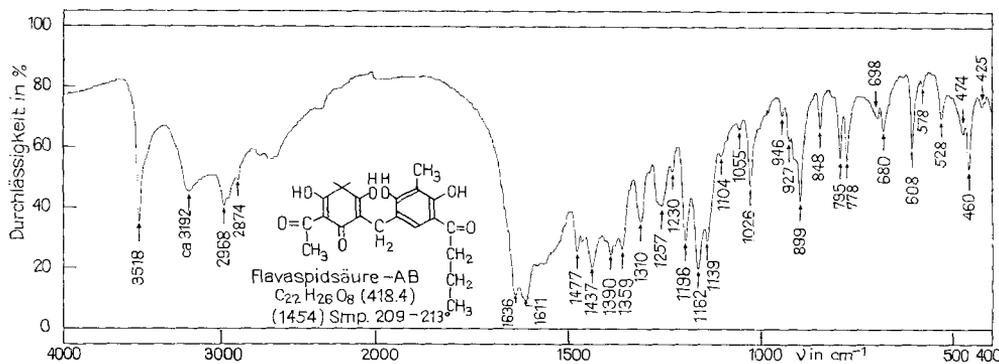


Fig. 4. IR.-Spektrum von Flavaspidsäure-AB (**3a**), Smp. 209–213°, isoliert aus *Dryopteris abbreviata*

0,75 mg fest in ca. 300 mg KBr⁹⁾

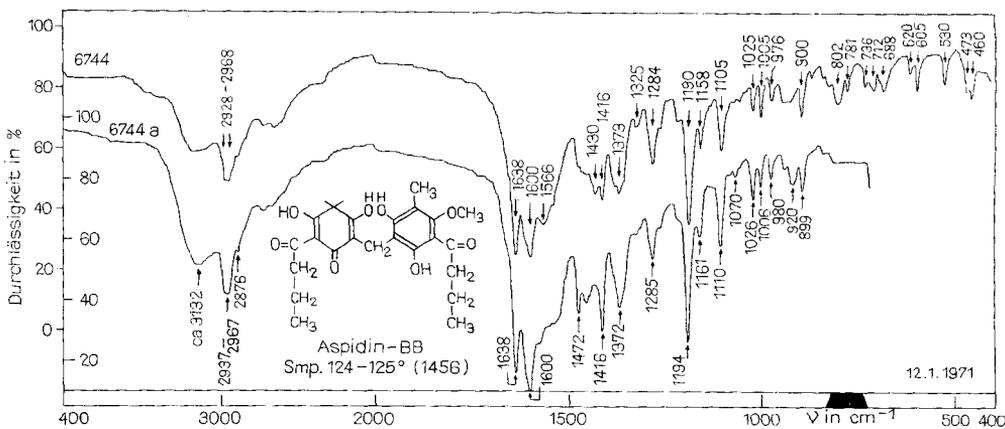


Fig. 5. IR.-Spektrum von Aspidin-BB (**4**), Smp. 124–125°, isoliert aus *Dryopteris intermedia*
Obere Kurve 0,6 mg fest in ca. 300 mg KBr; untere Kurve 30% nach unten versetzt = 0,06 M in CCl_4 , $d = 0,2 \text{ mm}^9)$

In den Formeln **1–26** sind jeweils nur die Enolformen angegeben. Die meisten dieser Stoffe können theoretisch auch die tautomeren Ketoformen annehmen und einige liegen in Lösung auf Grund der UV.-Spektren und der Bromtitrationen [2b] als Gemische solcher Formen vor, in denen die Enolformen vorwiegen. Bei Butyrylfilicinsäure (**23**) sind auch auf Grund des NMR.-Spektrums solche Formen anzunehmen, da das Signal des aromatischen Protons nur einen Teil der Intensität zeigt, die es haben sollte, wenn der Stoff vollständig als Enolform (**23**) vorhanden wäre, dafür sind 5 Signale sichtbar, die man den zwei HO-Gruppen zuordnen muss. In anderen Fällen (z. B. bei **24** und seinem 5-O-Methyläther) sind nach den NMR.-Spektren in CDCl_3 nur die reinen Enolformen nachweisbar. Vielfach (z. B. bei **4, 7, 9** und Filicinsäure [**23** ohne Butyrylrest]) liegt in CDCl_3 aber offenbar ein Gemisch von Assoziaten vor, die im Gleichgewicht miteinander stehen, die aber jeweils genügend lange stabil sind, um deutliche Signale zu geben. Diese vier Stoffe zeigen insbesondere mehr

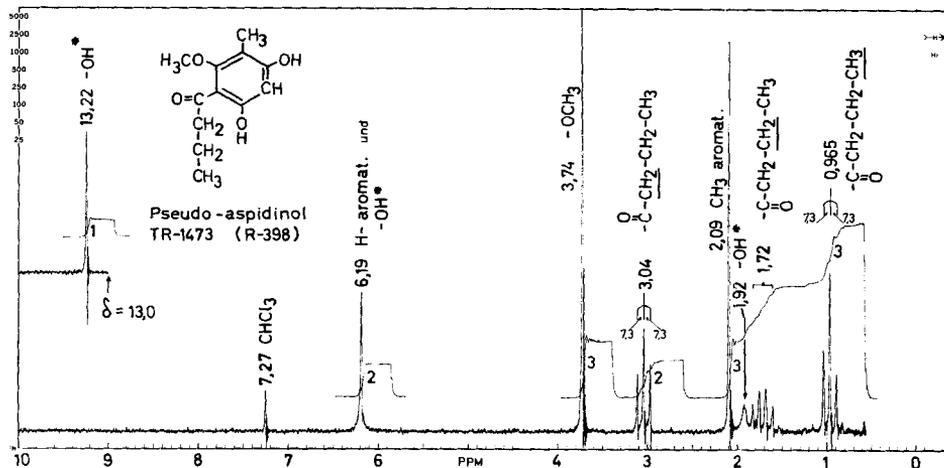


Fig. 8. NMR.-Spektrum von Pseudo-aspidinol (2), Smp. 72–73°, in CDCl_3 ¹⁰

Es ist erwartungsgemäss dem früher publizierten Spektrum des Aspidinols (1) [vgl. Fig. 6 in 7 n] sehr ähnlich. Ein Signal einer stark verbrückten HO-Gruppe liegt wieder bei $\delta = 13,22$ ppm. Das Signal bei 6,19 ppm entspricht fast zwei Protonen, wird aber nach Schütteln mit D_2O auf die Intensität eines Protons reduziert. Es dürfte somit durch Überlagerung der Signale des aromatischen Protons mit einer verbrückten HO-Gruppe entstanden sein. Ein drittes Signal, das nach Zugabe von D_2O verschwindet, liegt bei 1,92 ppm und könnte von Kristallwasser verursacht sein.

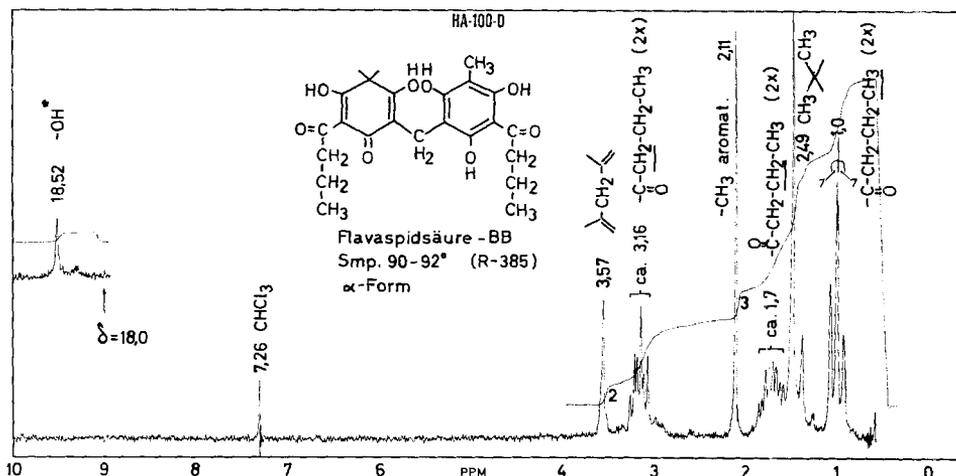


Fig. 9. NMR.-Spektrum von Flavaspidsäure-BB (3), Smp. 90–92°/156–157°

α -Form aus Methanol in $\text{CDCl}_3 + (\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ¹⁰). Hier liess sich nur ein Signal der HO-Gruppen lokalisieren.

¹⁰) Wir danken den Herren Dr. H. Fuhver, Dr. G. Rist und A. Bover, Physikalaboratorium der CIBA-GEIGY AG., Basel, auch hier bestens für die Aufnahme dieses Spektrums und ihre Hilfe bei der Interpretation. Zur Aufnahme diente ein Varian-Spektrograph, Modell HA-100. Die mit -OH bezeichneten Signale verschwanden bei Zugabe von D_2O . Chemische Verschiebungen in δ -Werten in ppm, bezogen auf Tetramethylsilan = 0.

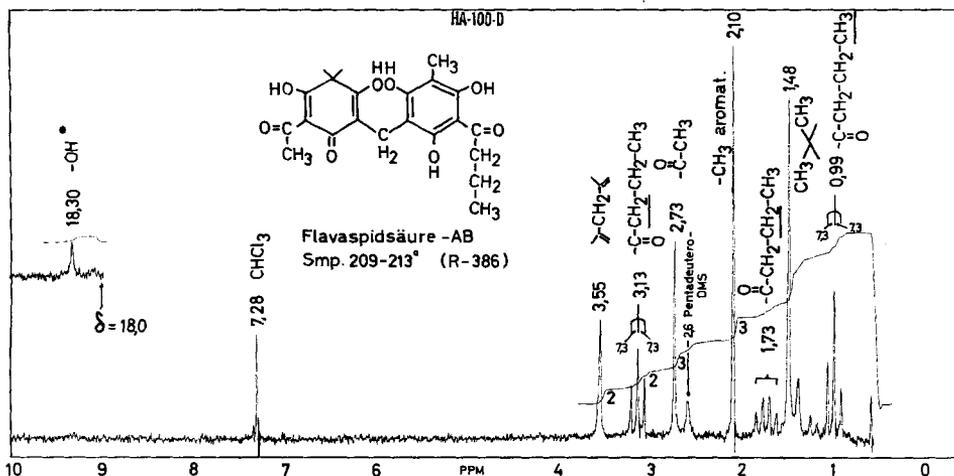
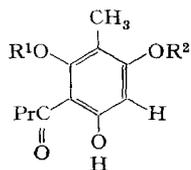


Fig. 10. NMR-Spektrum von Flavaspidsäure-AB (**3a**), Smp. 209-213°

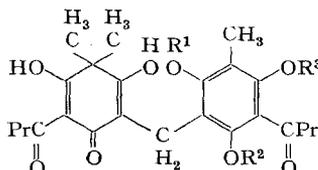
6 mg in ca. 0,3 ml CDCl₃ + (CD₃)₂SO¹⁰). Auch hier wurde nur ein Signal der HO-Gruppen gefunden.

die Massenspektren der Stoffe **16**, **20**, **21** und **22** wird in anschließender Mitteilung [7u] berichtet. Die weiteren Spektren werden an anderer Stelle publiziert.

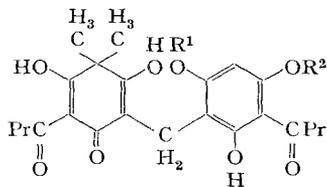
2. Material. – Die Herkunft der Pflanzen ist unter 4. angegeben. Zur Gewinnung grösserer Mengen von rohen Phlorogluciden und zur präparativen Isolierung der einzelnen Stoffe eignen sich ganze Rhizome am besten; sie werden zweckmässig nach dem Sammeln bei 20–50° getrocknet. Bei seltenen Pflanzen sind auch Stielbasen sehr gut geeignet. Die Jahreszeit scheint eine geringe Rolle zu spielen. Die Phloroglucide sind in getrocknetem Material erstaunlich lange (viele Jahre) haltbar, so dass auch relativ alte Herbarstücke erfolgreich analysiert werden können. Unter Benützung der Papierchromatographie (PC.) und Dünnschichtchromatographie (DC.),



- 1** (R¹ = H; R² = CH₃) Aspidinol
C₁₂H₁₆O₄ (224,2) Smp. 142-143°
- 2** (R¹ = CH₃; R² = H) ψ-Aspidinol
C₁₃H₁₈O₄ (224,2) Smp. 72-73°
Vorwiegend als Spaltprodukte [5r]



- 3** (R¹ = R² = R³ = H) Flavaspidsäure-BB
C₂₄H₃₀O₈ (446,5) Smp. 90-92°/156-158°
[5u, p. 24]
- 3a** Flavaspidsäure-AB, C₂₂H₂₆O₈ (418,4)
Smp. 210-212° [5k]
- 4** (R¹ = R² = H; R³ = CH₃) Aspidin-BB,
C₂₅H₃₂O₈ (460,5) Smp. 124-125°
- 4a** Aspidin-AB, C₂₃H₂₈O₈ (432,4) Smp. 118-120°
- 5** (R¹ = CH₃; R² = R³ = H) Para-aspidin-BB,
C₂₅H₃₂O₈ (460,5) Smp. 122-124°
- 6** (R¹ = R³ = H; R² = CH₃) Iso-aspidin-BB,
C₂₅H₃₂O₈ (460,5) Smp. 152-154°
(nur synthetisch)

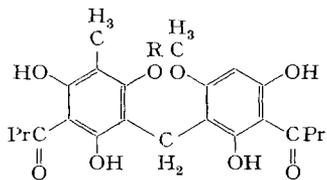


7 ($R^1 = \text{CH}_3$; $R^2 = \text{H}$) Desaspidin-BB

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_8$ (446,5) Smp. 150–152°

8 ($R^1 = \text{H}$; $R^2 = \text{CH}_3$) Ortho-desaspidin-BB

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_8$ (446,5) Smp. 130–132°

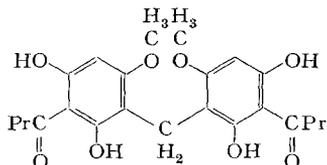


10 ($R = \text{H}$) Phloraspidin-BB

$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_8$ (432,5) Smp. 211–212°

11 ($R = \text{CH}_3$) Phloraspidinol-BB

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_8$ (446,5) Smp. 193–194°



13 Methylen-bis-desaspidinol-BB

(symmetrisch), $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_8$ (432,5)

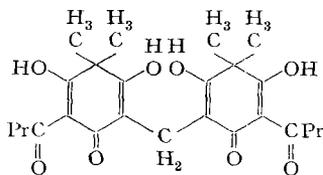
Smp. 176–179°

Die ein- und zweikernigen Phloroglucide aus verschiedenen Dryopteris species

Neben diesen kommen niedrigere Homologe z. B. **3a** und **4a** vor, die statt einem Butyryl-Rest einen Propionyl- oder Acetyl-Rest enthalten, sie werden mit den Buchstaben -PB, BP, -PA, AP bezeichnet. Aus *D. marginalis* wurde auch Methylen-bis-aspidinol, $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_8$ (460,5), Smp. 188–190°, isoliert [7t]

lässt sich eine orientierende Analyse je nach Gehalt noch mit 0,1–1 g getrockneten Stielbasen ausführen.

3. Methodik der Analyse. – 3.1. *Herstellung der Äther-Extrakte.* Das Pflanzenmaterial wird bei ca. 20° mit peroxidfreiem Äther maceriert. Der Trockenrückstand enthält praktisch alle Phloroglucide unversehrt, daneben aber viel Fett, Chlorophyll, Sterole, gelegentlich auch phenolische Begleitstoffe etc. Solche Extrakte können direkt im PC. und DC. untersucht werden. Dies hat den Vorteil, dass keine Artefakte anwesend sind, aber den Nachteil, dass die Verunreinigungen den Nachweis und die saubere Trennung der Phloroglucide stören, die Flecke werden teilweise deformiert [7c].

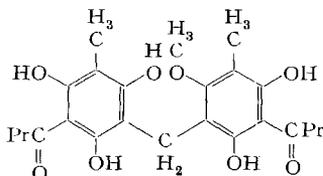


9 Albaspidin-BB (symmetrisch),

$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_8$ (460,5) Smp. 153–154°

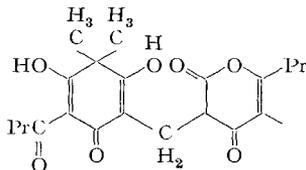
9a Albaspidin-BA, $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_8$ (432,4)

(bisher nicht rein isoliert)

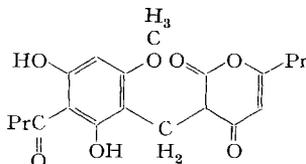


12 Margaspidin-BB, $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_8$ (446,5)

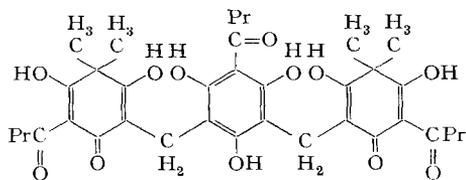
Smp. 178–180°



14 Phloropyron, $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_7$ (390,4) Smp. 110–112°



15 Phloraspyron $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_7$ (376,4) Smp. 135–136°

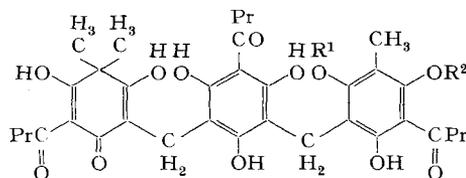


16 Filixsäure-BBB $C_{36}H_{44}O_{12}$ (668,7)
Smp. 170-172°

Meist als Gemisch mit niederen Homologen, von diesen sind die zwei folgenden in reiner Form bekannt:

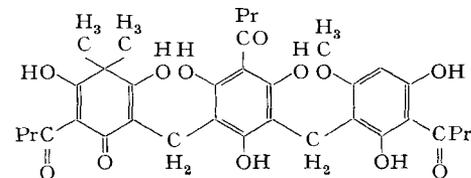
17 Filixsäure-PBB, $C_{35}H_{42}O_{12}$ (654,7)
Smp. 184-186°

18 Filixsäure-PBP, $C_{34}H_{40}O_{12}$ (640,7)
Smp. 192-194°

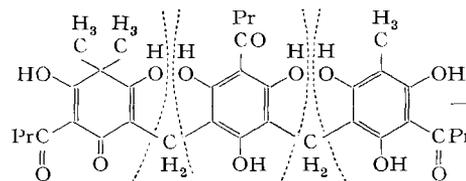


19 ($R^1 = H$; $R^2 = CH_3$) Trisaspidin-BBB
 $C_{36}H_{44}O_{12}$ (668,7) Smp. 156-159°

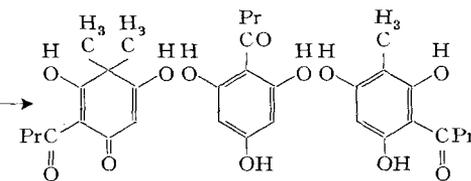
20 ($R^1 = CH_3$; $R^2 = H$) Trispara-aspidin-BBB
 $C_{36}H_{44}O_{12}$ (668,7) Smp. 143-147° oder
157-160°



21 Trisdesaspidin-BBB, $C_{35}H_{42}O_{12}$ (654,7)
Smp. 148-152°



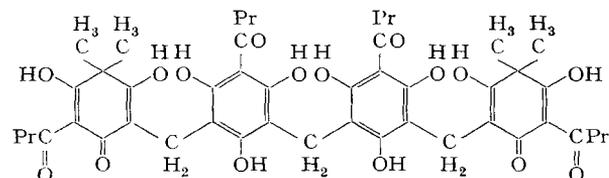
22 Trisflavaspidsäure-BBB,
 $C_{35}H_{42}O_{12}$ (654,7) Smp. 168-171°



23 Butyryl-
filicinsäure
 $C_{12}H_{16}O_4$
(224,2)
Smp. 98°

24 Butyryl-
phloro-
glucin
 $C_{10}H_{12}O_4$
(196,2)
Smp. 185-
186°

25 2-Butyryl-4-
methyl-
phloroglucin
 $C_{11}H_{14}O_4$
(210)
Smp. 166-
167°



26 Methylen-bis-norflavaspidsäure-BBBB (symmetrisch)
 $C_{47}H_{56}O_{16}$ (876,92) Smp. 158-165°

Die drei- und vierkernigen aus verschiedenen *Dryopteris* spec. isolierten Phloroglucide

Auch bei diesen Stoffen kommen häufig niedrigere Homologe vor, z. B. **17** und **18**, sowie analoge Acetylderivate, diese werden als -ABB etc. bezeichnet.

3.2. *Abtrennung der Rohfilicine*¹¹⁾. Für eine präparative Trennung sowie für den qualitativen und semiquantitativen Nachweis der einzelnen Phloroglucide ist es unumgänglich, die phenolischen Stoffe von den neutralen Begleitern abzutrennen. Da besonders die mehrkernigen Vertreter (vgl. Formelseite) der Phloroglucide gegen Alkali recht labil sind, ist die Gefahr der Spaltungen und Disproportionierungen, also der Bildung von Artefakten recht gross [4g] [5d, r, s] [7c, m]. Durch besondere Massnahmen können solche unerwünschte Reaktionen aber weitgehend zurückgedrängt oder ganz vermieden werden. Zur Abtrennung der Rohfilicine haben wir die Schnellmethode von *Ackermann & Mühlemann* [29] (vgl. [7c]) benützt mit Na_2SO_3 als Stabilisator. Die Ausbeuten an Rohfilicinen sind in Tab. 1 wiedergegeben.

3.3. *Präparative Trennung*. Die präparative Trennung der Rohfilicine erfolgte durch Säulenchromatographie an SiO_2 . Diese wurde hier nur bei *D. abbreviata*, *D. borrieri* (2 Sippen), *D. filix-mas* var. *rigidiformis*, *D. villarii* (2 Sippen) und *D. aitoniana* durchgeführt (Resultate vgl. 5.1–5.6). Die Mutterlaugen und amorphen Anteile wurden nach 3.4 untersucht.

3.4. *Untersuchung im DC. und PC*. In allen anderen Fällen (vgl. Tab. 1) wurde die Zusammensetzung der Phloroglucidgemische direkt durch DC. und PC. (vgl. exper. Teil) teilweise nach vorheriger präparativer Anreicherung ermittelt. Zur Dünnschichtchromatographie wurden gepufferte Schichten oder die Gradiententechnik von *Stahl* [30] [7p] verwendet. Der Nachweis von schwer trennbaren Stoffen liess sich gelegentlich durch 3malige Entwicklung mit schwach polaren Fließmitteln (Hexan-Chloroform-(1:1)) stark verbessern [7m] [7n]. Zur Sichtbarmachung der Flecke diente käufliches Echtblausalz-B «*Merck*» (tetrazotiertes Di-O-anisidin) [5a], das teilweise verschiedene Färbungen liefert, was oft eine zusätzliche Möglichkeit zur Differenzierung ergibt. Die Identifizierung geschah immer durch direkten Vergleich mit krist. authentischen Präparaten, die entweder aus anderen Farnen isoliert oder durch Synthese bereitet worden waren. Die semiquantitative Bestimmung geschah durch visuelle Auswertung der einzelnen Flecke [6a, d] [7c]. Die Resultate sind in Tab. 1 zusammengestellt.

3.5. *Unterscheidung der Homologen*. Bei vielen 2- und 3kernigen Phlorogluciden (z.B. bei Para-aspidin (5), Desaspidin (7), Filixsäure (16) etc.), werden die in den Formeln dargestellten BB- bzw. BBB-Derivate von niederen Homologen begleitet, die statt einem (oder mehreren) Butyryl-Rest(en) einen (oder mehrere) Propionyl- oder Acetyl-Rest(e) tragen, sie werden abgekürzt als PB-, BP- bzw. AB-, AP-Derivate etc. bezeichnet¹²⁾. Bei den meisten 2- und 3kernigen Vertretern können solche Homologen durch die erwähnten Methoden nicht sicher getrennt werden. Eine Unterscheidung (bei Gemischen der Nachweis) von solchen Homologen gelingt relativ leicht nach reduktiver Spaltung [31] [7n] (u. frühere Lit. daselbst) und Untersuchung der einkernigen Spaltstücke im DC. und PC. Bei Aspidin (4) und Albaspidin (9) gelingt dagegen die Trennung der Homologen auch direkt im DC., sie wurde hier in den meisten Fällen auch durchgeführt. Die Resultate für die Albaspidine (9) sind in

¹¹⁾ Die phenolischen Stoffe des Äther-Extraktes werden bei *D. filix-mas* und ihren Verwandten als Filicine (meist Filixsäure enthaltend) bezeichnet, bei den Farnen der *D.-austriaca*-Gruppe als Aspidine (meist Aspidin und Para-Aspidin enthaltend). Ein scharfer Unterschied besteht dabei nicht.

Tab.2 zusammengestellt. Ferner wurden bei fast jeder Pflanze jeweils auch Proben des rohen Phloroglucidgemisches reduktiv gespalten [7c] und die entsprechenden Acylfilicinsäuren (**23** sowie die zwei niederen Homologen¹²⁾) im PC. getrennt und semiquantitativ bestimmt. Die Resultate sind in Tab.3 zusammengestellt. Sie geben ein Mass für die Verteilung der Homologen in der Summe der Stoffe **3–9**, **14** und **16–22**, soweit jeweils vorhanden.

4. Beschaffung des Pflanzenmaterials. – Soweit möglich wurden von jeder Nummer gepresste Wedel als Herbarbelege in der Abteilung für Pharmakognosie der Universität Helsinki hinterlegt. Kritische Arten wurden, wenn immer möglich, auch cytologisch kontrolliert. Zur Analyse dienten folgende Proben:

4.1. *Dryopteris abbreviata*. a) TR-554. Flora italica, Lago santo, Appennino Emilia ca. 1480 m, leg. H. L. Reichstein & T. Reichstein, 11. 10. 1961, seither kult. in Basel [vgl. 20]. Schwesterpflanze diploid (det. I. Manton). Ganzes Rhizom getrocknet 1. 9. 1968 gab 33 g.

b) A. C. J.-6082. Flora scotica, Isle of Muell, leg. A. C. Jermy. Rhizom von junger Pflanze getrocknet gab ca. 4,5 g.

4.2. *Dryopteris filix-mas*. a) W. G. (ohne Nummer), Flora helvetica, Tannenber bei St. Gallen, ca. 750 m, leg. W. Gätzi, T. Reichstein, V. und M. Sorsa 3. 7. 1968. Ganzes Rhizom getrocknet gab 30 g.

b) C.-J. W. (ohne Nummer), Flora norvegica, Holmenkollen bei Oslo, leg. C.-J. Widén, 17. 6. 1969. 2 ganze Rhizome getrocknet gaben 120 g, tetraploid, det. V. Sorsa.

c) J. H. P.-11 823. Flora scotica, Vice-County 5, South Somerset, over Stowey parish, Round hill, 3 km SW of Nether Stowey, leg. J. A. Crabbe, J. W. Dyce et Joyce H. Parker, 30. 7. 1968. Ganzes Rhizom getrocknet.

4.2.1. *Dryopteris filix-mas* var. *rigidiformis* Rouy. TR-3088. Flora corsica, Granitfelsen am Fuss der N-Flanke der westlichen Spitze der Trinité, westlich Bonifacio unter Überhang, ca. 150 m, leg. H. L. Reichstein & T. Reichstein, 16. 6. 1970. Tetraploid, sexuell (det. G. Vida). Produziert normale Sporen, aus denen leicht Nachwuchs aufgezogen wurde. Ganzes Rhizom getrocknet 16. 6. 1970 gab 90 g. Wir danken Herrn J. Prudhomme, Crépieux (Ain), France, auch hier bestens für die Angabe der Wuchsstelle.

Die Wedel dieser Sippe¹³⁾ zeigen im Unterschied zur var. *filix-mas* eine starke Bekleidung mit Drüsenhaaren und auch in der Form der Fiedern eine gewisse Ähnlichkeit mit *D. villarii*, besonders der subsp. *pallida*.

4.3. *Dryopteris borrieri* Newman = *D. pseudo-mas* (Woll.) Holub & Pouzar [9] vgl. Jermy [10]. Nach Rothmaler [17] hat *D. borrieri* weltweite Verbreitung und soll kaum variieren. Diese Angabe ist schwer verständlich, weil *D. borrieri* eine Sammel-Art ist, von der es recht verschiedene Formen gibt; in Europa wachsen oft diploide und triploide Sippen nebeneinander. Gelegentlich sind in einer Gegend auch alle Pflanzen einander gleich. Da alle bisher bekannten Sippen von *D. borrieri* obligat apogam sind, kann es sich bei solchen sehr homogenen Populationen um Clone handeln. Es ist aus diesem Grunde auch zu erwarten, dass eine gelegentliche Mutation, soweit sie ausbreitungsfähig ist, einen neuen Clon erzeugen kann. Für unsere Arbeit waren die cytologisch kontrollierten Sippen¹⁴⁾ von besonderem Interesse.

¹²⁾ Penttilä & Sundman [5k] fanden, dass sich die Acetyl- und Propionyl-Reste praktisch ausschliesslich in den geminal substituierten Ringen finden, die beim reduktiven Abbau als Filicinsäuren (**23** u. niedere Homologen) abgespalten werden und im PC. relativ genau bestimmt werden können, vgl. [7c] [7d] [7i].

¹³⁾ Diese auffallende Sippe scheint bisher nur aus dem Mittelmeergebiet bekannt zu sein. Wir vermuten, dass sie identisch ist mit $\times D.$ *Litardieri* Rothm. [17b, p. 94], die *Rothmaler* (ohne Beweise anzugeben) als Bastard von *D. paleacea* \times *pallida* ansieht und für die er noch zwei Synonyme angibt.

¹⁴⁾ Die Abstammung der triploiden *D. borrieri* ist unbekannt. Theoretisch könnte sie durch Bastardisierung einer diploiden sexuellen Species, z. B. $\varphi D.$ *abbreviata* mit $\delta D.$ *borrieri* entstanden sein; vgl. Diskussion bei 7.2.

4.3.1. *D. borrevi* var. *disjuncta* (Fomin) v. Tavel [32]. Obgleich Rothmaler [17] auch dieser Sippe jeden taxonomischen Wert abstreitet, handelt es sich um eine zwar seltene, aber recht auffallende Sippe, die bisher immer als diploid befunden wurde [8] [11]. Eine grössere Anzahl von Pflanzen wurde aus Sporen der folgenden Provenienz aufgezo-gen:

TR-293. Flora germanica. Zastlertal, Schwarzwald, ca. 820 m, über Silikat, leg. I. Manton & T. Reichstein, seither kult. in Basel, diploid (det. I. Manton). 1 Rhizom von junger Pflanze getrocknet 1. 9. 1968 gab 17 g.

4.3.2. *D. borrevi* var. *pseudodisjuncta* v. Tavel. vgl. [33]. W. G. (ohne Nummer), Flora helvetica, Kressbrunnen bei St. Gallen, ca. 750 m, Ahorn-Eschenwald, leg. W. Gätzi, T. Reichstein, V. & M. Sorsa 3. 7. 1968, triploid [33]. Ganzes Rhizom getrocknet gab 11,8 g Pulver.

4.3.3. *D. borrevi*, Morphologie entspr. triploider Form, ohne Angabe der Varietät. W. G. (ohne Nummer), Flora helvetica, gleiche Stelle und gleiche Sammler wie 4.3.2. Ganzes Rhizom getrocknet gab 25 g.

4.3.4. *D. borrevi* aus England ohne Bestimmung der Ploidiestufe. BM-11 782, Vice-County 14, East Sussex: Mark Cross parish, Saxonbury Hill, 6 km S of Tunbridge Wells, leg. J. A. Crabbe & A. C. Jermy, 20. 6. 1967. Ganzes Rhizom getrocknet. BM-11 824, Vice County 5, South Somerset: Over Stowey parish, Round Hill 3 km SW of Nether Stowey, leg. J. A. Crabbe, J. W. Dyce & Joyce H. Parker, 30. 7. 1968. Ganzes Rhizom getrocknet.

4.4.1. *Dryopteris villarii* subsp. *villarii*. TR-2747 Flora italica. Dolomit Blockhalde beim Rifugio Cesare Battista, ca. 1290 m, Monti Lessini, nördlich Vicenza, leg. E. Hauser, G. Vida & T. Reichstein, 15. 7. 1969, diploid (det. G. Vida). Ca. 10 Rhizome gaben 120 g.

4.4.2. *Dryopteris villarii* subsp. *pallida*. TR-116 Flora sardoa. Löcher im Kalkfels ca. 1 km südlich Calaganone, Ostküste der Insel Sardinien, ca. 150 m, leg. T. Reichstein 1. Okt. 1959, seither im Freien kultiviert in Basel, diploid (det. G. Vida). Ein Rhizom getrocknet am 16. Okt. 1969 gab 15 g.

4.4.3. *Dryopteris villarii* var. *balearica*. TR-3253. Sonnige zerklüftete Kalkfelsen «Puat de Menut» beim Monasterio de Lluc, ca. 640 m, Mallorca, leg. J. Orell, Mai 1971. 5 Rhizome getrocknet gaben 73 g.

4.4.4. *Dryopteris villarii* tetraploide Sippe. a) Aus England: A. C. J. (ohne Nummer), from the sides of Ingleborough Mountains in mid-Yorkshire at alt. of about 300 m, leg. A. C. Jermy, Rhizome getrocknet gaben 85 g.

b) Aus England: J. W. D. (ohne Nummer), from Whitbarrow in North Lancashire (National Grid Ref. 35/4586), leg. J. W. Dyce. 2 Rhizome getrocknet gaben 65 g.

c) Aus Rumänien: G. V. (ohne Nummer), Jelenita Mare Domugled group, Banat, Süd-Karpaten, leg. G. Vida & C. R. Fraser-Jenkins 5. 9. 1969, tetraploid (det. G. Vida). Ein Rhizom getrocknet.

4.5. *Dryopteris aitoniana*. a) TR-2596. Flora maderensis. Nahe der Strasse zwischen Przeres und Porta di Pargo, ca. 550 m (häufig), leg. G. J. de Joncheeve, J. D. Lovis, H. L. Reichstein & T. Reichstein 3. 4. 1969. 1 Rhizom getrocknet ca. 20 g.

b) G. B. (ohne Nummer). Flora maderensis. Zwischen Santana und der Ribeira de S. Jorge bei km 54 (5) ca. 270 m in einem Waldstück über einem Quellaustritt mit viel *Equisetum telmateia*, leg. G. Beul 10. 8. 1970. 5 Rhizome getrocknet gaben ca. 200 g.

4.6. *Dryopteris athamantica*. a) Südafrika, ex Natal University Herbarium. In large forest in very moist soil near a stream, Cathedral Peak Area, 5000 feet, leg. (Name unleserlich) 6. 2. 1946. 1 g getrocknetes Rhizom.

b) Süd-Rhodesien, ex Herbarium of the Botanical Museum in Lund (Sweden). Nr. 3015. In silva ad rivulum ca. 1700 m, leg. Th. C. E. Fries, T. Norlindh & W. Weimark 19. 11. 1930.

c) Gleiche Quelle wie b). Nr. 4761. Prope villam Inyanga down to Campo graminoso, ca. 1950 m, leg. T. Norlindh & H. Weimark 30. 1. 1931.

d) Gleiche Quelle wie b). Nr. 3502. Inyangini, ca. 3 km occidentum versus a monte, ca. 2000 m, leg. Th. Fries, T. Norlindh & H. Weimark 6. 12. 1930.

Die Proben b), c) und d) betragen je ca. 0,2–0,5 g Stielbasen.

5. Die isolierten Stoffe. – Durch präparative Trennung wurden folgende Stoffe kristallisiert erhalten, die durch Vergleich mit authentischem Material, teilweise auch durch Massenspektren und durch Abbau identifiziert wurden.

5.1. Aus *D. abbreviata* wurden zwei verschiedene Kristallisate von Flavaspidsäure (**3**) sowie krist. Filixsäure (**16**) isoliert.

Das erste Präparat von Flavaspidsäure, vom Smp. 88–89°, bestand aus einem Gemisch der Homologen -BB (**3**) und -PB (mit Propionyl- statt Butyryl-Rest im ersten Ring), die sich im DC. nicht trennen lassen [7p]. Dieses Präparat zeigte dementsprechend im Massenspektrum zwei deutliche Spitzen höchster Masse bei m/e 446 und 432 und gab nach reduktiver Alkaliabspaltung [31] neben 2-Butyryl-4-methylphloroglucin (**25**) und Butyryl-filicinsäure (**23**) auch Propionyl-filicinsäure, womit seine Zusammensetzung erwiesen ist.

Das zweite Präparat von Flavaspidsäure, vom Smp. 209–213°, bestand aus dem reinen AB-Homologen **3a**, denn es gab im Massenspektrum eine Spitze höchster Masse bei m/e 418 und bei reduktiver Alkalispaltung neben **25** nur Acetylfilicinsäure (wie **23**, aber mit Acetyl- statt Butyrylrest).

Das isolierte Präparat von Filixsäure war ein Gemisch der drei Homologen -BBB (**16**), -PBB (**17**) und -PBP (**18**) und zeigte im Massenspektrum drei deutliche Spitzen bei m/e 668, 654 und 640. Diese drei Homologen sind im DC. nicht eindeutig trennbar und zeigen bei jedem pH einen langgestreckten Fleck [7p].

5.2. Aus *D. filix-mas var. rigidiformis* wurde ein Kristallisat von Albaspidin (**9**), Smp. 138–140° (Gemisch der Homologen -BB, -PB und -PP), zwei Kristallisate von Filixsäure (**16**), Smp. 145–147° (Gemisch der Homologen -BBB, -PBB und -PBP) und Smp. 158–160° (Gemisch der Homologen -BBB, -PBB, -PBP, -ABB, -ABP und -ABA) sowie zwei Kristallisate der Flavaspidsäure (**3**) vom Smp. 84–86°/153–154° und 85–87°/158–159° (beide vorwiegend aus dem Homologen -BB bestehend) isoliert. Im DC. liessen sich noch Para-aspidin (**5**) und Trispara-aspidin (**20**) nachweisen.

5.3. Aus *D. borveri*. Für die präparative Trennung wurden die Rohfilicine aus der diploiden *var. disjuncta* und der triploiden *var. pseudodisjuncta* (die praktisch gleiche Zusammensetzung zeigten (Tab.1)) vereinigt. Isoliert wurde krist. Filixsäure (**16**) als Gemisch von 5 Homologen und krist. Flavaspidsäure (**3**) als Gemisch der Homologen -BB und -PB.

Ganz ähnliche Kristallisate von **3** und **16** gab auch die weitere triploide Sippe aus St. Gallen (die keiner speziellen *var.* zugeordnet war). Sie lieferte daneben aber auch krist. Para-aspidin (**5**).

5.4. Aus *Dryopteris villarii subsp. villarii*. Filixsäure (**16**), Para-aspidin (**5**) und Desaspidin (**7**). Die zwei erstgenannten Stoffe wurden zunächst als Gemisch erhalten, das sich erst nach wiederholter Chromatographie teilweise trennen liess. Die so erhaltene Filixsäure stellte das reine BBB-Homologe (**16**) dar, wie sich durch reduktive Spaltung nachweisen liess. Es entstand dabei nach PC. und DC. neben Butyrylphloroglucin (**24**) und 2-Butyryl-4-methylphloroglucin (**25**) nur Butyrylfilicinsäure (**23**) und keines der zwei niederen Homologen. Auch der Smp. 170–172° der Filixsäure stimmt mit demjenigen des BBB-Homologen überein [7e].

Neben den 3 genannten Stoffen waren im rohen Gemisch nach DC. noch Aspidinol (1), Flavaspidsäure (3)¹⁵⁾ und Albaspidin-BB (9) enthalten.

5.5. Aus *D. villarii* tetraploide Sippe aus England. Albaspidin (9) (vorwiegend Homologes -BB) und Para-aspidin (5). Beide Proben enthielten nach DC. noch Filixsäure (16) und Flavaspidsäure (3)¹⁵⁾.

5.6. Aus *Dryopteris aitoniana*. Flavaspidsäure (3) (nicht ganz rein), Albaspidin-BB (9) und Trisflavaspidsäure (22). Der letztgenannte Stoff wurde noch durch sein IR.-

Tabelle 2. Zusammensetzung der Gemische von homologen Albaspidinen (9) in den untersuchten *Dryopteris*-Arten²³⁾

Sippe und Nummer bzw. Herkunft	Art der homologen Albaspidine (9)					
	BB	BP	PP	BA	PA	AA
<i>D. filix-mas</i> var. <i>rigidiformis</i> TR-3088	+	+	+	? ²⁴⁾	? ²⁴⁾	–
<i>D. villarii</i> ssp. <i>villarii</i> TR-2747	(+)	–	–	? ²⁴⁾	? ²⁴⁾	? ²⁵⁾
<i>D. villarii</i> ssp. <i>pallida</i> TR-116	+	(+)	(+)	(+)	(+)	? ²⁵⁾
<i>D. villarii</i> tetrapl. England	(+)	(+)	(+)	? ²⁴⁾	– ²⁴⁾	? ²⁵⁾
<i>D. villarii</i> „ Rumänien	+	(+)	(+)	? ²⁴⁾	? ²⁴⁾	? ²⁵⁾
<i>D. villarii</i> var. <i>balearica</i>	+	+	+	(+)	(+)	(+)
<i>D. aitoniana</i>	+	–	–	(+)	–	–
<i>D. athamantica</i>	(+)	(+)	(+)	–	–	? ²⁵⁾
<i>D. remota</i>	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	? ²⁵⁾

Hier bedeutet: + = reichlich, (+) = Spuren, – nicht nachweisbar.

- 15) Vermutlich Gemisch von Homologen, die nicht getrennt wurden, ausser im Falle der Albaspidine (9) (vgl. Tab. 2).
- 16) Es bedeuten: – = weniger als 1%; (+) = 1–5%; ++ = 5–10%; +++ = 10–20% und +++ ≥ 20%; alles bezogen auf Rohfilicin-Gemisch. «Albaspidin-1» ist ein Gemisch der Albaspidine-BB (9), -PB und -PP (vorwiegend -BB); «Albaspidin-2» ist ein Gemisch der Albaspidine-BA und -PA (vorwiegend -BA) vgl. [7m].
- 17) Soweit möglich bezeichnet nach Flora Europaea [1]: Bl = Balearen (hier Mallorca), Br = England, Can = Canada, Co = Korsika, Fi = Finnland, Ge = Deutschland, He = Schweiz, It = Italien, Mad = Madeira, No = Norwegen, Rm = Rumänien.
- 18) Angabe ohne Klammer, wenn die individuelle Pflanze, von der das Untersuchungsmaterial stammt, oder eine ihrer am gleichen Wuchsort gesammelten Schwesterpflanzen cytologisch kontrolliert wurde. In Klammer, wenn diese Kontrolle nicht erfolgt ist; wenn aber aus der Literatur bekannt ist, dass die betreffende Sippe bisher immer in den angegebenen Ploidie-stufen angetroffen wurde.
- 19) a = apogam, s = sexuell, hier ebenfalls aus der Lit. entnommene Angaben in Klammern.
- 20) Aspidinol ist vermutlich immer ein Artefakt, das besonders leicht aus Para-aspidin (5) entsteht und daher häufig in Rohfilicinen gefunden wird, die reich an Para-aspidin sind [4g] [5r] [7c] [7g]. Im rohen Äther-Extrakt, der nie mit Alkali behandelt wurde, kommt es dann nicht vor.
- 21) Für Material aus Finnland. Ähnliche Resultate gaben Proben aus Canada. Eine Probe aus Kanada enthielt aber ausserdem Para-aspidin, Desaspidin und Margaspidin [7r].
- 22) Für Material aus der Schweiz. *D. assimilis* zeigt je nach Herkunft eine deutlich verschiedene Zusammensetzung ihrer Phloroglucide [7m]. Material aus Finnland enthielt oft viel Desaspidin.
- 23) Semiquantitativ bestimmt durch PC. [5a] [5h].
- 24) Nicht bestimmt wegen Anwesenheit von Filixsäure oder Aspidin-BB oder beiden mit fast gleichen Rf-Werten.
- 25) Nicht bestimmt wegen Anwesenheit von viel Para-aspidin (5), das in den verwendeten Systemen fast gleiche Rf-Werte zeigt [7m].

Spektrum (Fig. 7) und sein Massenspektrum (vgl. folgende Mitteilung) charakterisiert. Bei der reduktiven Spaltung [31] lieferte er von den 6 möglichen einkernigen Spaltstücken die Stoffe **23**, **24** und **25**. Dieselben 3 Stoffe hatten *Penttilä & Sundman* [5h] aus ihrem Präparat erhalten, das aus *D. «austriaca»* isoliert worden war. Neben diesen drei Stoffen wurden im DC. noch Albaspidin-BA (**9a**), Para-aspidin (**5**) und Trispara-aspidin (**20**) nachgewiesen.

Tabelle 3. Zusammensetzung (in %) der Acylfilicinensäuren nach reduktiver Spaltung der rohen Phloroglucide²³)

Sippe, Nummer bzw. Herkunft, Ploidiestufe	Butyryl- filicin- säure (23)	Propionyl- filicin- säure	Acetyl- filicin- säure
<i>D. abbreviata</i> TR-554	31	38	31
<i>D. filix-mas</i> W. G. (He)	60	30	10
„ „ „ <i>var. rigidiformis</i> TR-3088	60	30	10
<i>D. borveri var. disjuncta</i> (2×)	10	35	55
„ „ „ <i>pseudo-disjuncta</i> (3×)	27	31	42
„ „ „ triploid (He)	20	20	60
<i>D. villarii ssp. villarii</i> (2×) TR-2747	90	5	5
„ „ „ <i>pallida</i> (2×) TR-116	66	26	8
„ „ „ tetraploide Sippe England	90	5	5
„ „ „ „ Ru	90	5	5
<i>D. aitoniana</i> TR-2596	91	0	9
<i>D. athamantica</i> Natal Univ. Herb.	45	45	10
<i>D. remota</i> (3×) TR-288 [7n]	58	4	38

6. Vergleich unserer Ergebnisse mit früheren Befunden. – 6.1. *Dryopteris abbreviata*. Die zwei von uns untersuchten Proben enthielten nur Flavaspidsäure (**3**) und Filixsäure (**16**). Dieselbe Art wurde schon von *Fikenscher & Hegnauer* [4f] untersucht, die ausser **3** und **16** auch Para-aspidin (**5**), Albaspidin (**9**) und einen Stoff Z fanden. *Wieffering et al.* [4g] zeigten später mit verbesserter Analysentechnik, dass **5** nicht anwesend ist und dass es sich bei Stoff Z um Flavaspidsäure-AB handelt. Wir vermuten, dass Albaspidin ein Artefakt sein könnte [34], wie es auch bei der Einwirkung von Alkalien auf Extrakte von *D. filix-mas* entstehen kann [7e].

6.2. *Dryopteris borveri*. Diese Sammelart ist auch schon chemisch untersucht worden [4f] [5s]. Wir glauben, dass unsere Befunde wegen der verbesserten Untersuchungsmethoden die bisher genauesten sind. Besonderes Interesse verdienen die Analysen zweier cytologisch kontrollierter Proben der diploiden *var. disjuncta* und der triploiden *var. pseudodisjuncta*. Beide gaben dasselbe Resultat, nämlich dieselben Stoffe **3** und **16** wie *D. abbreviata*, nur dass die relative Menge an Filixsäure (**16**) noch geringer war. Ein gleiches Resultat gab Nr. 11824 aus England, während die zwei weiteren (cytologisch nicht kontrollierten) Pflanzen W.G. aus der Schweiz und Nr. 11782 aus England daneben noch reichlich Para-aspidin (**5**) enthielten, bei diesen war die Menge an Filixsäure (**16**) auch erheblich grösser.

6.3. *Dryopteris filix-mas s. str.* Diese Art ist von allen Farnen schon am häufigsten untersucht worden [2] [4a, f, g] [5d, f, k] [6b, c] [7e, i]. Unsere Befunde stehen im Prinzip mit den früheren Ergebnissen im Einklang, und wir glauben auch hier, dass sie diese präzisieren. Danach enthält *D. filix-mas* als Hauptbestandteil wieder **3** (ca.

50%) und **16** (ca. 25%) und daneben noch kleine Mengen von Para-aspidin (**5**) und Desaspidin (**7**).

Merklich abweichende Resultate gab die *var. rigidiformis*, die kein Desaspidin (**7**) enthielt, dafür aber Albaspidin (**9**), Phloraspin (**10**), Trispara-aspidin (**20**) und etwas Trisflavaspidinsäure (**22**).

6.4. *Dryopteris villarii*. Beide *subsp.* wurden bereits von *Fikenscher & Hegnauer* [4e] untersucht. Unsere Ergebnisse stimmen weitgehend mit denjenigen dieser Autoren überein, aber mit dem Unterschied, dass die von uns untersuchte Probe der *subsp. pallida* keine Filixsäure (**16**) enthielt²⁶⁾, sie enthielt dafür etwas Trisdesaspidin (**21**). Bei der tetraploiden Sippe gaben die zwei Proben aus England und aus Rumänien praktisch gleiche Resultate, und zwar lag ihr Gehalt an Phlorogluciden ungefähr in der Mitte zwischen demjenigen bei der *subsp. villarii* und der *subsp. pallida*. Sie enthielten auch merkliche Mengen an Filixsäure (**16**).

Von der *var. balearica* haben wir die 5 Rhizome zunächst einzeln untersucht. Zwei davon waren reich an Aspidin (**4**) (vorwiegend -BB mit wenig homologem -PB), die 3 anderen enthielten nur wenig dieses Stoffes (vgl. Tab. 1). Die weiteren Bestandteile waren gleich. Diese *var. balearica* zeigte gegenüber der von uns untersuchten Probe der *subsp. pallida* aus Italien merkliche Unterschiede. Filixsäure war zwar abwesend wie bei dieser, aber der Gehalt an Desaspidin (**7**) auffallend hoch und Para-aspidin (**5**) sowie Trispara-aspidin (**20**) waren abwesend.

7. Diskussion der chemischen Befunde in Bezug auf mögliche Verwandtschaftsverhältnisse bei den Pflanzen. - 7.1. *D. filix-mas*. Wie eingangs erwähnt, ist *D. filix-mas* eine allotetraploide Species, die vermutlich einmal aus einem Bastard von *D. abbreviata* mit einer unbekanntem anderen diploiden Art entstanden ist. *D. filix-mas* enthält dieselben zwei Phloroglucide **3** und **16** wie *D. abbreviata*, dazu aber noch merkliche Mengen von Para-aspidin (**5**) und Desaspidin (**7**). Dieses sind ausser **3** und **16** gerade die zwei Stoffe, die in *D. villarii subsp. villarii* noch in relativ grosser Menge vorhanden sind. Bei einem Bastard von *D. abbreviata* mit *D. villarii* wäre demnach gerade die Zusammensetzung der Phloroglucide zu erwarten, wie sie in *D. filix-mas* wirklich gefunden wurde. Wir betrachten dies als Stütze unserer sub. 1.1 genannten Hypothese, dass *D. villarii* der bisher nicht bekannte zweite Vorfahre von *D. filix-mas* sein könnte.

Nachtrag bei der Korrektur: Im Sommer 1971 fand *C. Fraser-Jenkins* im Kaukasus eine wenig bekannte Sippe [in litt.]. Er vermutet (vgl. Brit. Fern Gaz. ca. April 1972), dass diese Pflanze und nicht eine der mitteleuropäischen Formen von *D. villarii* den zweiten unbekanntem Vorfahren von *D. filix-mas* darstellt.

Die Sippe *D. filix-mas var. rigidiformis* unterscheidet sich von der *var. filix-mas* nicht nur durch die auffallende Bekleidung mit Drüsenhaaren, sondern vermutlich auch ökologisch. Sie wächst, soweit wir feststellen konnten, nur im Mittelmeergebiet und scheint nach vorläufigen Kulturversuchen relativ frostempfindlich zu sein. Die Probe enthielt eine auffallend grosse Menge an Phloroglucidgemisch, in dem ausser den normalen Vertretern (**3**, **5** und **16**) sich noch Albaspidin (**9**), Phloraspin (**10**),

²⁶⁾ *Fikenscher & Hegnauer* [4e] erwähnen (Fussnote 5) auf p. 352, dass sie die Identität der Flecke mit Filixsäure nicht völlig sichern konnten. Ausserdem enthielt eine Probe der *subsp. pallida* auch Aspidin, das wir nicht finden konnten.

Trispara-aspidin (**20**) und der nicht identifizierte Stoff U1 fanden. Für die Entstehung dieser Sippe bestehen vor allem zwei Möglichkeiten: Entweder Entwicklung aus der *var. filix-mas* oder, unabhängig von ihr, Entstehung aus ähnlichen, aber etwas anderen Vorfahren. Morphologie, geographische Verbreitung und die chemischen Befunde sprechen eher für die zweite Annahme, schliessen aber die erste nicht aus.

7.2. *D. borrieri*. Cytologische Untersuchungen sprechen stark dafür [8] [11], dass die triploiden Sippen durch Bastardisierung aus diploider *D. borrieri* mit einer diploiden Species, die sich sexuell fortpflanzt, entstanden ist²⁷⁾. Auf Grund der Morphologie und der geographischen Verbreitung käme dafür in erster Linie wieder *D. abbreviata* in Frage. Die chemischen Befunde (vgl. Tab. 1) wären mit einer solchen Annahme wenigstens für die *var. pseudo-disjuncta* sowie Nr. 11824 sehr gut verträglich. Andere Formen von triploider *D. borrieri* könnten auch einen anderen Vorfahren haben.

7.3. Tetraploide *D. villarii*. Die chemischen Befunde geben keine sehr deutlichen Anhaltspunkte dafür, ob es wahrscheinlich ist, dass die tetraploiden Sippen durch Autopolyploidie oder durch Allopolyploidie entstanden sind. Sie sprechen aber doch eher dafür, dass es sich um Allo-tetraploide handelt, die aus einem Bastard von *subsp. villarii* × *subsp. pallida* entstanden sind.

7.4. *D. aitoniana*. Dieser Endemit der Insel Madeira steht morphologisch der *D. filix-mas* nahe. Das Rhizom enthält aber nur Spuren von Para-aspidin (**5**), kein Desaspidin (**7**), keine Filixsäure (**16**) und dafür viel Trisflavaspidsäure (**22**). Diese Art ist als Vorfahre von *D. filix-mas* sehr unwahrscheinlich.

7.5. *D. athamantica*. Wie Tab. 1 zeigt, sind die Phloroglucide dieser Sippe demjenigen von *D. villarii* stärker ähnlich, es fehlen aber Desaspidin (**7**) und Filixsäure (**16**). Eine direkte Verwandtschaft mit *D. filix-mas* ist aus diesen und anderen Gründen wenig wahrscheinlich.

7.6. *D. fragrans*. Diese arktische Sippe zeigt trotz ihrer morphologischen Ähnlichkeit mit *D. villarii* eine stark abweichende Zusammensetzung ihrer Phloroglucide [6d] [7i] [7r].

7.7. *D. remota*. (*A. Br.*) *Druce* [35]²⁸⁾. Wir haben kürzlich über die Phloroglucide dieser Sippe berichtet [7n] und dabei auch erwähnt, warum wir glauben, dass es richtig ist, ihr den Rang einer guten Art zuzuerkennen. Es handelt sich um eine triploide Sippe mit obligat apogamer Fortpflanzung [11] [8], die höchstwahrscheinlich durch Bastardisierung entstanden ist. Ob dies nun einmal vor langer Zeit oder mehrmals geschehen ist, vielleicht noch heute gelegentlich geschieht, ist unbekannt und hier nicht wesentlich. Da *D. remota* bisher nur aus Europa bekannt ist, glauben wir, dass sie höchstwahrscheinlich auch hier (oder nahe von Europa) entstanden ist (oder weiter entsteht), dass ihre Vorfahren daher vermutlich auch in Europa heimisch sind, vorausgesetzt, dass beide noch leben. Wie *Gätzi* [37] hervorhebt, können auf Grund

²⁷⁾ Die Eizelle der diploiden *D.*-Species hätte $n = 41$ Chromosomen, während die Gameten vom diploiden *D. borrieri* wegen ihrer apogamen Natur die doppelte Zahl, also 82 enthalten. Der Bastard würde im Sporophyten daher $41 + 82$, also die triploide Zahl $2n = 123$ erhalten und wegen seiner apogamen Natur hätten seine Gametophyten dieselbe Zahl.

²⁸⁾ Wir danken Herrn *A. C. Jermey*, London, auch hier bestens für diese Literaturangabe von Januar 1908. *Hayek* [36] hat unabhängig von *Druce* dieselbe Kombination in seiner Flora von Steiermark publiziert, deren 1. Band auch 1908 als Datum trägt, aber erst im Juni erschienen sein soll.

der Morphologie²⁹⁾ und der cytologischen Befunde [11] [8] von den in Europa bekannten *Dryopteris*-Arten im Gegensatz zu früheren Vermutungen als Vorfahren in erster Linie die diploide *D. assimilis* Walker²⁹⁾ und eine diploide Sippe von *D. borrevi* in Betracht²⁷⁾. Hier ist somit die Frage zu diskutieren, wieweit unsere chemischen Befunde [7n] mit dieser Hypothese im Einklang stehen. Die Antwort ist nicht völlig eindeutig.

Vergleicht man die Phloroglucide von *D. remota* mit denjenigen vom diploiden *D. borrevi* (vgl. Tab. 1), so ist ersichtlich, dass bei *D. remota* in erster Linie Filixsäure (16) fehlt, dafür Aspidin (4), viel Para-aspidin (5) und viel Trispara-aspidin (20) anwesend sind. Da *D. assimilis* nach früheren Befunden [7m, q] (u. frühere Lit. daselbst) (vgl. Tab. 1) auch keine Filixsäure (16) und viel Aspidin (4) sowie viel Para-aspidin (5) enthält, wären die meisten unserer chemischen Befunde mit der oben erwähnten Hypothese in bestem Einklang. Nicht direkt erklärbar ist der hohe Gehalt von *D. remota* an Trispara-aspidin (20), das bisher in keinem anderen Farn gefunden worden war, das in kleiner Menge aber auch in *D. aitoniana*, *D. filix-mas* var. *rigidiformis*, einigen Sippen von *D. villarii* subsp. *pallida* und *D. athamantica* vorkommt. Gelegentlich führen jedoch Bastarde auch Stoffe, die keiner der Eltern produziert [38]. Die Anwesenheit von viel Trispara-aspidin (20) in *D. remota* mahnt zwar zur Vorsicht bei der Interpretation chemischer Resultate, ist unserer Ansicht nach aber kein Grund, um die sonst gut begründete Annahme zu entkräften, dass *D. remota* durch Bastardisierung von ♀ *D. assimilis* × ♂ diploide *D. borrevi* entstanden ist. Einen Beweis kann nur die experimentelle Erzeugung dieses Bastards geben, die noch nicht gelungen ist.

Tab. 1 zeigt, dass auf Grund der chemischen Befunde auch *D. aemula* als Vorfahre für *D. remota* diskutierbar ist; die Wahrscheinlichkeit, dass sie tatsächlich als solche gewirkt hat, ist aus geographischen und morphologischen Gründen zwar geringer, aber auch nicht auszuschliessen.

7.8. *Dryopteris dilatata* (Hoffm.) A. Gray. Wenn die oben besprochene *D. remota* einen Übergang von der Gruppe *D. filix-mas* zum Komplex der *D. austriaca* s. l. darstellt, so ist die tetraploide *D. dilatata* [8] ein typischer Vertreter des letzteren und in Europa wohl der häufigste Farn. Nach Walker [31] ist *D. dilatata* eine allo-tetraploide Sippe, die ein Genom von *D. assimilis* (oder einer cytologisch ungefähr gleichwertigen Art wie *D. maderensis* oder *D. intermedia*) enthält. Sie dürfte daher einmal aus einem Bastard von *D. assimilis* (oder einer nahe verwandten Art) mit einer zweiten, noch unbekanntem diploiden Art entstanden sein. Falls sich dieser Vorgang in Europa abgespielt hat³⁰⁾, so kommt als zweiter Vorfahre, sofern er nicht ausgestorben ist,

²⁹⁾ Wenn man diploide *D. borrevi* als einen Vorfahren annimmt, was sehr gut begründet ist, sollte der zweite Vorfahre aus morphologischen Gründen ein Vertreter des *Dryopteris-austriaca*-Komplexes sein. Unter den Sippen, die diesem angehören oder ihm nahestehen, sind als diploide Vertreter in Europa nur *D. assimilis* und *D. aemula* bekannt.

³⁰⁾ *D. dilatata* s. str. ist in Nordamerika, auch in Island nicht bekannt [7m]. Das Zentrum ihrer Verbreitung liegt in Europa. Sie dringt offenbar auch nach Asien vor. Die Ostgrenze der Verbreitung ist schwer anzugeben, da in der Lit. zwischen *D. dilatata* s. str. und *D. assimilis* nicht immer unterschieden wird. Letztere hat wahrscheinlich circumpolare Verbreitung und findet sich vermutlich auch in Japan [7q] [A. Sleep, persönliche Mitteilung u. spätere Publikation]. Die Verbreitung würde dafür sprechen, dass *D. dilatata* s. str. in Europa oder nahe davon entstanden ist.

vor allem *D. aemula* in Betracht. Die früher erarbeiteten chemischen Befunde [7m] (u. frühere Lit. daselbst) (vgl. Tab. 1) wären mit einer solchen Annahme wohl vereinbar. Wie Tab. 1 zeigt, enthalten *D. assimilis* und *D. aemula* viele gleiche Bestandteile (z. B. **3**, **4**, **7** und Spuren von **9**), die alle auch in *D. dilatata* vorkommen. Ausserdem enthält *D. assimilis* sehr viel Phloropyron (**14**), das in *D. aemula* vermutlich nicht vorkommt, aber in *D. dilatata* in Spuren anwesend ist. Hingegen enthält *D. aemula* viel Margaspidin (**12**) (bisher vorwiegend in *D. marginalis* aus USA gefunden [5n] [7t], sonst nur in einigen Exemplaren von *D. fragrans* [7r] und *D. clintoniana* [7s]) und etwas Phloraspidinol (**11**), die in *D. assimilis* nicht vorkommen. Da sie auch in *D. dilatata* nicht gefunden wurden, verhält sich diese Art in Bezug auf Gehalt an diesen zwei Stoffen nicht intermediär. Es muss angenommen werden, dass die Bildung von **11** und **12** bei der Bastardisierung unterdrückt wird, ein Vorgang, der bei Bastardisierungen relativ häufig beobachtet wird. Wir glauben daher, dass die chemischen Befunde mit der Hypothese verträglich sind, dass *D. dilatata* s. str. aus einem Bastard von *D. aemula* × *assimilis* hervorgegangen sein könnte.

Experimentelles

Allgemeine Angaben: Alle Smp. wurden auf dem Kofler-Block bestimmt und korrigiert. Zur Adsorptionschromatographie diente Kieselgel «Merck», Korngrösse 0,05–0,2 mm. Ausführung der DC. auf gepuffertem Kieselgel G (pH = 6) nach [6a] [7n] sowie bei verschiedenen pH [7p] mit der Gradiententechnik nach Stahl [30] [7p]; der PC. (besonders zur Trennung der Acylfilicine-säure (**23**)) nach [5a] [5h]. Bereitung der Äther-Extrakte nach [7a] [7c] und Abtrennung der rohen Filicine daraus nach [29] vgl. [7a, p. 200]. Abkürzungen: Alk = Äthanol, Be = Benzol, Chf = Chloroform, Fr. = Fraktion(en), n. u. = nicht weiter untersucht, n. g. = nicht gewogen.

Trennung der Rohfilicine aus Dryopteris abbreviata. 0,87 g Material (aus 24 g getrockneten Rhizomen von TR-554) wurden an 22 g SiO₂ chromatographiert; Resultat Tabelle 4.

Tabelle 4. Chromatographie von 0,87 g Rohfilicin aus *Dryopteris abbreviata*

Fr. Nr.	Eluiermittel 10 ml/Fr.	Menge in mg	Eindampfrückstand Flecke im DC.	weitere Verarbeitung
1–6	Be	46	Filixsäure	krist. 5 mg 16
7–9	„	58	„	n. u.
10–15	„	161	{ Filixsäure+ Flavaspidsäure	krist. Gemisch, nicht getrennt
16–125	„	349	{ Flavaspidsäure- BB+ -PB	krist. 139 mg 3
126–225	Be-Chf-Alk- (49,75:49,75:0,5)	105	Flavaspidsäure-AB	krist. 16 mg 3a

Die Fr. 1–6 gaben aus Äthylacetat 5 mg krist. Filixsäure (**16**), Smp. 175–176°.

Die Fr. 10–15 gaben aus Äthylacetat 4 mg krist. Gemisch von Filixsäure mit Flavaspidsäure, Smp. 79–81°, nicht getrennt.

Die Fr. 16–125 gaben aus Methanol 139 mg Flavaspidsäure-BB (**3**) vom Smp. 88–89°, die nach Massenspektrum und reduktiver Spaltung noch das Homologe PB enthielt.

Die Fr. 126–225 gaben aus Methanol 16 mg Flavaspidsäure-AB (**3a**), davon 6 mg reinstes Material vom Smp. 209–213° und 10 mg vom Smp. 186–190°. *Penttilä & Sundman* [5k] geben für **3a** Smp. 210–212°. **3a** ist nur bei pH = 4–6 von den Homologen -BB und -PB trennbar [7p]. Die Reinheit unseres Präparates wurde durch Massenspektrum [7u] und reduktive Spaltung bewiesen.

Trennung der Rohfilicine aus Dryopteris filix-mas var. rigidiformis. 1,057 g Rohfilicin (entspr. 20 g getrocknetem Rhizom) wurden an 26 g SiO₂ chromatographiert; Resultat s. Tab. 5.

Die Fr. 8 gab aus Aceton 6 mg Albaspidin (**9**) vom Smp. 138–140°, das sich auf Grund der reduktiven Spaltung und DC. als Gemisch der Homologen -BB, -PB und -PP erwies.

Die Fr. 9–10 gaben aus Aceton 6 mg Filixsäure vom Smp. 145–147°, als Gemisch der Homologen -BBB, -PBB und -PBP.

Die Fr. 11–12 gaben aus Aceton noch 5 mg Filixsäure vom Smp. 158–160°, als Gemisch der Homologen -BBB, -PBB, -PBP, -ABB, -ABP und -ABA.

Tabelle 5. *Chromatographie von 1,057 g Rohfilicin aus D. filix-mas var. rigidiformis an 26 g SiO₂*

Fr. Nr.	Eluiermittel 10 ml/Fr.	Menge in mg	Eindampfrückstand Flecke im DC.	weitere Verarbeitung
1–7	Be	n. g.	–	–
8	„	39	Albaspidin	krist. 6 mg 9
9–10	„	66	{ Albaspidin Filixsäure Para-aspidin	krist. 6 mg 16
11–12	„	63	{ Filixsäure Para-aspidin Trispara-aspidin	krist. 5 mg 16
13–19	„	n. g.	Flavaspidsäure	n. u.
20–50	„	228	„	krist. 76 mg 3
51–116	Chf	102	„	krist. 20 mg 3
117–145	„	n. g.	„	n. u.
146–200	Chf-Alk-(95:5)	62	„	„ „

Die Fr. 20–50 gaben aus Methanol 97 mg Flavaspidsäure (**3**) vom Doppel-Smp. 84–86°/153–154° (vorwiegend BB-Homologes).

Die Fr. 51–116 gaben aus Methanol noch 20 mg Flavaspidsäure (**3**) vom Doppel-Smp. 85–87°/158–159° (vorwiegend BB-Homologes).

Trennung der Rohfilicine aus Dryopteris borreri var. disjuncta und var. pseudo-disjuncta. Wegen gleicher Zusammensetzung (vgl. Tab. 1) wurde das Rohfilicin aus der diploiden *var. disjuncta* (17 g Rhizom TR-293) mit demjenigen aus der triploiden *var. pseudo-disjuncta* (11,8 g Rhizom St. Gallen) vereinigt und davon 220 mg an 4,9 g SiO₂ chromatographiert. Resultat s. Tab. 6.

Tabelle 6. *Chromatographie von 220 mg Rohfilicin aus D. borreri var. disjuncta und pseudo-disjuncta an 4,9 g SiO₂*

Fr. Nr.	Eluiermittel 10 ml/Fr.	Menge in mg.	Eindampfrückstand Flecke im DC.	weitere Verarbeitung
1–4	Be	n. g.	–	–
5–9	„	28	Filixsäure	krist. 3 mg 16
10–19	„	n. g.	{ Filixsäure Flavaspidsäure	nicht getrennt
20–100	„	60	Flavaspidsäure	krist. 6 mg 3
101–129	Be-Chf-(1:1)	41	„	nicht gereinigt
130–180	Chf-Alk-(99:1)	38	„	„ „

Die Fr. 5–9 gaben aus Methanol 3 mg Filixsäure, Smp. 148–150°, die aus den Homologen -BBB, -PBB, -PBP, -ABB, -ABP und -ABA bestanden.

Die Fr. 20-100 gaben aus Methanol 6 mg Flavaspidsäure, Smp. 88-89°, bestehend aus den Homologen -BB und -PB.

Trennung des Rohfilicins aus Dryopteris borreeri, weitere triploide Sippe aus St. Gallen. 0,563 g Material wurden an 14,1 g SiO₂ chromatographiert. Resultat s. Tab. 7.

Tabelle 7. *Chromatographie von 563 mg Rohfilicin aus triploider Sippe von D. borreeri aus St. Gallen*

Fr. Nr.	Eluiermittel 10 ml/Fr.	Menge in mg	Eindampfrückstand Flecke im DC.	weitere Verarbeitung
1-7	Be	108	Filixsäure	krist. 16 mg 16
8-20	„	308	{ Filixsäure Para-aspidin	krist. 8 mg 5
21-29	„	n. g.	{ Filixsäure Para-aspidin Aspidinol	nicht getrennt
30-85	Be-Chf-(1:1)	82	Flavaspidsäure	krist. 15 mg 3
86-130	„ „ „	76	„	„ „ „ „
131-155	Chf-Alk-(99:1)	28	„	„ 2 „ „
156-200	„ „ -(96:4)	n. g.	„	nicht getrennt

Die Fr. 1-7 gaben aus Methanol 16 mg Filixsäure, Smp. 133-135°, das Präparat war ein Gemisch der Homologen -BBB, -PBB, -PBP, -ABB, -ABP und -ABA.

Die Fr. 8-20 gaben aus Aceton 6 mg Para-aspidin (**5**) vom Smp. 114-116°.

Die Fr. 30-85 gaben aus Methanol 15 mg Flavaspidsäure (**3**) vom Doppel-Smp. 87-89°/152-153°, die aus den Homologen -BB und -PB bestanden.

Die Fr. 86-130 gaben aus Methanol 3 mg Flavaspidsäure vom Smp. 87-89°, als Gemisch der Homologen -BB und -PB.

Die Fr. 131-155 gaben aus Methanol noch 2 mg Flavaspidsäure vom Smp. 114-116°.

Trennung des Rohfilicins aus Dryopteris villarii subsp. villarii. Das Material (2,20 g aus 77 g getrocknetem Rhizom von Nr. TR-2747) wurden an 56 g SiO₂ chromatographiert. Resultat s. Tab. 8.

Tabelle 8. *Chromatographie von 2,20 g Rohfilicin aus D. villarii an 56 g SiO₂*

Fr. Nr.	Eluiermittel 10 ml/Fr.	Menge in mg	Eindampfrückstand Flecke im DC.	weitere Verarbeitung
1-10	Be	n. u.	—	n. u.
11	„	„ „	Albaspidin	„ „
12-14	„	206	{ Albaspidin + Filixsäure	krist. 56 mg 16
15-45	„	840	{ Filixsäure Para-aspidin u. Aspidinol	krist. 525 mg für Chromato- graphie, Tab. 9
46-69	„	n. u.	{ Para-aspidin Aspidinol u. Desaspidin	n. u.
70-100	„	113	{ Desaspidin u. Aspidinol	krist. 23 mg 7
101-130	Chf-Alk-(99:1)			
131-180	„ „ „	n. u.	Desaspidin (Spuren)	n. u.
181-230	„ „ -(95:5)	„ „	Flavaspidsäure	„ „

Die Fr. 12–14 gaben aus Äthylacetat 56 mg rohe Filixsäure (**16**) in Kristallen vom Smp. 131–133°.

Die Fr. 15–45 gaben aus Äthylacetat 525 mg Kristallgemisch, Smp. 110–112°, das aus Filixsäure und Para-aspidin bestand. Trennung vgl. Tab. 9.

Die Fr. 70–130 gaben aus Äther 23 mg reines Desaspidin (**7**), Smp. 150–152°.

Trennung des 525-mg-Kristallgemisches (Filixsäure + Paraspidin) aus Fr. 15–45 von Tabelle 8. Dieses Material wurde nochmals an 13 g SiO₂ chromatographiert. Resultat s. Tab. 9.

Tabelle 9. *Trennung des 525-mg-Kristallgemisches aus Fr. 15–45 von Tabelle 8 an 13 g SiO₂*

Fr. Nr.	Eluiermittel 10 ml/Fr.	Menge in mg	Eindampfrückstand Flecke im DC.	weitere Verarbeitung
1–5	Hexan-Be-(1:1)	–	–	–
6–8	„ „ „	107	Filixsäure	krist. 37 mg 16
9–11	„ „ „	n. g.	{ Filixsäure Para-aspidin	n. u.
12–40	„ „ „	276	{ Para-aspidin (Filixsäure)	krist. 88 mg
41–70	Be		{ Para-aspidin Filixsäure	Gemisch, nochmals chromatographiert

Die Fr. 6–8 gaben aus Äthylacetat 37 mg rohe Filixsäure (**16**) vom Smp. 136–138°.

Die Fr. 12–70 (276 mg gelbes Öl) gaben aus Methanol 88 mg Kristalle vom Smp. 115–117°, die vorwiegend aus Para-aspidin (**5**) bestanden, aber immer noch Filixsäure enthielten. Sie wurden nochmals an 2,5 g SiO₂ chromatographiert (10 ml/Fr.).

Die Fr. 1 eluiert mit Hexan-Be-(1:1) enthielt nach DC. Para-aspidin und Filixsäure (n. u.).

Die folgenden Fr. 2–15 (82 mg braunes Öl), eluiert mit demselben Gemisch, enthielten nach DC. nur Para-aspidin und Aspidinol, sie gaben aus Methanol 9 mg reines Para-aspidin (**5**) vom Smp. 121–123°.

Die zwei aus Tab. 8 und 9 isolierten Präparate von roher Filixsäure wurden vereinigt (93 mg) Sie lieferten aus Äthylacetat 58 mg reine Filixsäure-BBB (**16**) vom Smp. 170–172°.

Trennung des Rohfilicins aus tetraploider Dryopteris villarii. 0,425 g Rohfilicin aus 73,5 g Rhizom (A. C. J. aus England) wurden an 11 g SiO₂ chromatographiert. Resultat s. Tab. 10.

Tabelle 10. *Trennung von 425 mg Rohfilicin aus tetraploider Dryopteris villarii aus England an 11 g SiO₂*

Fr. Nr.	Eluiermittel 10 ml/Fr.	Menge in mg	Eindampfrückstand Flecke im DC.	weitere Verarbeitung
2–3	Be	54	Albaspidin	krist. 16 mg
4–6	„	n. g.	{ Filixsäure Albaspidin	nochmals chromatographiert
7–10	„	52	{ Para-aspidin Para-aspidin	krist. 3,5 mg

Die Fr. 2–3 gaben aus Aceton 16 mg Albaspidin (**9**), Smp. 143–145°.

Die Fr. 7–10 gaben aus Aceton 3,5 mg Para-aspidin (**5**), Smp. 118–121°.

Die Fr. 4–6 wurden nochmals an 6,8 g SiO₂ chromatographiert, worauf sich noch 5 mg Albaspidin, Smp. 142–144°, und 2 mg Paraspidin, Smp. 119–122°, isolieren liessen.

Trennung des Rohfilicins aus Dryopteris aitoniana. 1,35 g Material (aus 113 g getrockneten Rhizomen, G. Benl) wurden an 34 g SiO₂ chromatographiert. Resultat s. Tabelle 11.

Tabelle 11. *Chromatographie von 1,35 Rohfilicin aus D. aitoniana an 34 g SiO₂*

Fr. Nr.	Eluiermittel 10 ml/Fr.	Menge in mg	Eindampfrückstand Flecke im DC.	weitere Verarbeitung
1–9	Be	68	Albaspidin-BB	8 mg Krist. 9
10–14	„	14	{ Albaspidin-BB Aspidin-BB	„ „ „ „
15–21	„	75	{ Albaspidin-BA Para-aspidin Trispara-aspidin	nicht getrennt
22–30	„	75	{ Para-aspidin Trispara-aspidin	„ „
31–39	„	55	{ Para-aspidin Trispara-aspidin Flavaspidsäure	„ „
40–62	„	82	{ Flavaspidsäure Trisflavaspidsäure	Krist. 22 (unrein)
63–100	„	153	{ Flavaspidsäure Trisflavaspidsäure	Krist. 22
101–130	Chf-Alk-(99:1)	198	{ Flavaspidsäure Trisflavaspidsäure	n. u.
131–210	„ „ „	284	{ Flavaspidsäure Trisflavaspidsäure	Krist. 22

Die Fr. 1–9 gaben aus Aceton 8 mg reines Albaspidin-BB (**9**) vom Smp. 151–153°. Nach Smp., IR.-Spektrum, Massenspektrum und DC. identisch mit authentischem Material aus *D. assimilis*.

Die Fr. 10–14 gaben aus Aceton nochmals 8 mg reines Albaspidin-BB vom Smp. 149–151°.

Die Fr. 15–39 gaben aus Aceton ebenfalls Kristalle, die aber alle noch Gemische waren und nicht weiter getrennt wurden. Die Zusammensetzung wurde durch DC. und PC. ermittelt.

Die Fr. 40–62 gaben aus Methanol 5 mg Flavaspidsäure (**3**) vom Smp. 83–86°, die aber noch etwas Trisflavaspidsäure (**22**) enthielt.

Die Fr. 63–100 gaben aus Eisessig bei 20° 1 mg fast reine Trisflavaspidsäure, Smp. 157–161°.

Die Fr. 131–210 gaben aus Eisessig bei 20° 8 mg reine Trisflavaspidsäure (**22**) vom Smp. 168–171°, IR.-Spektrum vgl. Fig. 7, Massenspektrum vgl. folgende Mitteilung. Reduktive Spaltung siehe unten.

Verhalten im Dünnschichtchromatogramm. Trisflavaspidsäure (**22**) läuft im DC. bei jedem pH etwas langsamer als Flavaspidsäure-BB (**3**) und -PB (von diesen bei pH = 4–6 gut trennbar), aber ungefähr gleich wie Flavaspidsäure-AB (**3a**) [7p]. Trisflavaspidsäure (**22**) gibt dabei immer einen langgezogenen Fleck, der sich mit Echtblausalz-B orange färbt, während Flavaspidsäure (**3**) einen violett-braunen Fleck liefert.

Reduktive Spaltung von Trisflavaspidsäure (22). 2 mg der aus *D. aitoniana* isolierten Trisflavaspidsäure wurden genau wie bei Trispara-aspidin (**20**) aus *D. remota* beschrieben [7n] mit Zn-Staub in 5-proz. NaOH-Lösung erhitzt. Nach der Aufarbeitung konnten im PC. und DC. Butyrylfilicinsäure (**23**), Butyrylphloroglucin (**24**) und 2-Butyryl-4-methyl-phloroglucin (**25**) durch Vergleich mit authentischen Präparaten eindeutig identifiziert werden. Dies sind dieselben 3 monocyclischen Verbindungen, die *Penttilä & Sundman* [5h] bei der Spaltung ihrer Trisflavaspidsäure (**22**) aus *Dryopteris «austriaca»* erhalten hatten.

Für Pflanzenmaterial danken wir den Herren Dr. O. Almborn (Lund); Dr. G. Benl (München); J. A. Crabbe (London); Dr. W. Gützi (St. Gallen); Frau Dr. K. Gordon-Gray (Pietermaritzburg); den Herren A. C. Jermy (London); C. R. Fraser-Jenkins (Leicester); H. Metlesics (Wien); J. Orell (Palma, Mallorca). Für cytologische Resultate Herrn Doz. Dr. V. Sorsa (Helsinki). Für technische Hilfe bei der Chromatographie Fräulein S. Muotka, Fräulein T. Koivukoski und Fräulein S.-L. Rissanen (Helsinki).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] «Flora Europaea», Vol. I, Cambridge University Press, Cambridge 1964.
- [2] a) *B. Widén*, «Untersuchungen über die Phloroglucinderivate finnischer Farnarten», *Acta bot. fenn.* 37, 1 (1944), Diss. Univ. Helsinki; b) *E. Aho*, «Über Isolierung und tautomere Formen der Flavaspidsäure und anderer Filix-phloroglucinabkömmlinge», *Ann. Univ. Turkuensis. Sarja-Scr. AI Osa-Tom. 29*, 1 (1958), Diss. Univ. Turku.
- [3] a) *A. Aebi*, *Helv.* 39, 153 (1956); b) *A. Aebi, J. Büchi & A. L. Kapoor*, *ibid.* 40, 266 (1957); c) d) *A. Aebi, A. L. Kapoor & J. Büchi*, *ibid.* 40, 569, 572 (1957); e) *J. Büchi, A. Aebi & A. L. Kapoor*, *Scientia pharmaceut.* 25, 248 (1957); f) *G. Zwimper & J. Büchi*, *Pharmaceut. Acta Helv.* 37, 224 (1962); 38, 338, 663 (1963); 39, 327 (1964).
- [4] a) *R. Hegnauer* (1. Mitt.), *Pharmaceut. Acta Helv.* 36, 21 (1961); b) *idem*, «Chemotaxonomie der Pflanzen» 1, 283–286, Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart 1962; c) *L. H. Fikenscher* (2. Mitt.), *Pharmac. Weekbl.* 97, 469 (1962); d) *L. H. Fikenscher & R. M. Gibson* (3. Mitt.), *Lloydia* 25, 196 (1962); e) *L. H. Fikenscher & R. Hegnauer* (4. Mitt.), *Planta med.* 11, 348 (1963); f) *idem* (5. Mitt.), *ibid.* 11, 355 (1963); g) *J. H. Wieferring, J. H. Fikenscher & R. Hegnauer* (6. Mitt.), *Pharmac. Weekbl.* 100, 737 (1965).
- [5] *A. Penttilä & J. Sundman*, a) *J. Pharm. Pharmacol.* 13, 531 (1961); b) *idem*, *Acta chem. scand.* 15, 839 (1961); c) *idem*, *ibid.* 15, 1777 (1961); d) *idem*, *ibid.* 16, 1251 (1962); e) *idem*, *Nord. Med.* 67, 439 (1962); f) *idem*, *Acta chem. scand.* 17, 191 (1963); g) *idem*, *ibid.* 17, 1886 (1963); h) *idem*, *ibid.* 17, 2361 (1963); i) *idem*, *ibid.* 17, 2370 (1963); k) *idem*, *ibid.* 18, 344 (1964); l) *idem*, *ibid.* 18, 1292 (1964); m) *J. Sundman & A. Penttilä*, *Meddn. Finska Kem. Samf. Medd.* 73, 16 (1964); n) *A. Penttilä & G. J. Kapadia*, *J. pharmaceut. Sci.* 54, 1362 (1965); p) *A. Penttilä, G. J. Kapadia & H. M. Fales*, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 4402 (1965); q) *A. Penttilä & H. M. Fales*, *ibid.* 88, 2327 (1966); r) *A. Penttilä & J. Sundman*, *Planta med.* 14, 157 (1966); s) *A. Penttilä*, «On the Biosynthesis of *Dryopteris* Acylphloroglucinols», *Acta polytechn. scand.*, Ch 64, 1 (1967), Thesis Techn. Univ. Otaniemi, Finland; t) *A. Penttilä & J. Sundman*, «The chemistry of *dryopteris* acylphloroglucinols» (Review), *J. Pharm. Pharmacol.* 22, 393–404 (1970); u) *O. Erämetsä & A. Penttilä*, *Acta chem. scand.* 24, 3335 (1971).
- [6] a) *M. v. Schantz & S. Nikula*, *Planta med.* 10, 22 (1962); b) *idem*, *ibid.* 10, 98 (1962); c) *M. v. Schantz, L. Ivars, I. Lindgren, L. Laitinen, E. Kukkonen, H. Wallenius & C.-J. Widén*, *ibid.* 12, 112 (1964); d) *M. v. Schantz & C.-J. Widén*, *Scientia pharmaceut.* 35, 197 (1967).
- [7] a) *C.-J. Widén & V. Sorsa*, *Hereditas* 56, 377 (1966); b) *C.-J. Widén, J. Sarvela & T. Ahti*, *Acta bot. fenn.* 77, 1 (1967); c) *C.-J. Widén*, *Farmas. Aikakausl.* 76, 185 (1967); d) *idem*, *ibid.* 76, 233 (1967); e) *idem*, *ibid.* 77, 1 (1968); f) *idem*, *Suomen Kemistilehti B* 41, 295 (1968); g) *idem*, *Farm. Aikakausl.* 77, 30 (1968); h) *V. Sorsa & C.-J. Widén*, *Hereditas* 60, 273 (1968); i) *C.-J. Widén*, *Ann. Acad. Sci. Fenn. (A IV)* 143, 1 (1969); k) *C.-J. Widén & V. Sorsa*, *Hereditas* 62, 1 (1969); l) *C.-J. Widén & D. M. Britton*, *Canad. J. Bot.* 47, 1337 (1969); m) *C.-J. Widén, V. Sorsa & J. Sarvela*, *Acta bot. Fenn.* 91, 1 (1970); n) *C.-J. Widén, J. v. Euw & T. Reichstein*, *Helv.* 53, 2176 (1970); p) *L. Haapalainen & C.-J. Widén*, *Farmas. Aikakausl.* 79, 161 (1970); q) *C.-J. Widén & D. M. Britton*, *Canad. J. Bot.* 49, (2) 247 (1971); r) *idem*, *ibid.* 989; s) *idem*, *ibid.* 1141; t) *idem*, *ibid.* 1589; u) *M. Lounasmaa, C.-J. Widén & T. Reichstein*, *Helv.* 54, 2850 (1971).
- [8] a) *I. Manton*, «Problems of Cytology and Evolution in the Pteridophyta», Cambridge University Press, Cambridge 1950; b) *I. Manton & S. Walker*, *Ann. Bot. N.S.* 18, 377 (1954); c) *S. Walker*, *Amer. J. Bot.* 48, 607 (1961).
- [9] *G. Holub*, *Folia geobot. et phytotaxonom.* 2, 329 (1967).
- [10] *A. C. Jermy*, *Brit. Fern. Gaz.* 10, 105 (1969).
- [11] a) *W. Döpp*, *Planta* 17, 86 (1932); b) *idem*, *ibid.* 29, 481 (1939); c) *idem*, *Ber. dtsh. bot. Ges.* 59, 423 (1941); d) *idem*, *Planta* 46, 70 (1955); e) *idem*, *ibid.* 57, 8 (1961).
- [12] *E. T. Wherry*, «The Fern Guide. Northeastern and Midland United States and adjacent Canada», Doubleday & Comp. Inc. Garden City, New York 1961.
- [13] *T. M. C. Taylor*, «Pacific Northwestern Ferns and their Allies», University of Toronto Press, Toronto 1970.
- [14] «Flora of the U.S.S.R.», Vol. I, *V. L. Komarov*, Ed., Leningrad 1934, Translation, Jerusalem 1968.

- [15] *M. Tagawa*, «The Japanese Pteridophyta». *Hoikusah*, Osaka 1963.
- [16] *A. Fomin*, «Übersicht der *Dryopteris*-Arten im Kaukasus», *Moniteur du Jardin Botanique de Tiflis*, livr. 20, 20–70 u. zwei Tafeln (1911); vgl. *N. Kusnezow*, *N. Busch* & *A. Fomin*, «Flora caucasica critica», *Pteridophyta* 47 (1911–1913).
- [17] a) *W. Rothmaler*, *Boissiera* 7, 166 (1943); b) *idem*, *Candollea* 10, 91 (1945).
- [18] *D. M. Henderson* in *P. H. Davis* ed., «Flora of Turkey», vol. 1, p. 58, University Press, Edinburgh 1965.
- [19] *A. Löve* & *D. Löve*, *Amer. Fern J.* 51, 127 (1961).
- [20] *T. Reichstein*, *Bauhinia* 2, (1) 79 (1962).
- [21] *H. Hess*, *E. Landolt* & *R. Hirzel*, «Flora der Schweiz», Bd. 1, S. 117, Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart 1967.
- [22] *G. Vida*, «Tetraploid *Dryopteris villarii* (Bellardi) *Wojnar* Romániabán», *Bot. Közlem.* 56, (1) 11–15 (1969).
- [23] *H. Knoche*, «Flora balearica», vol. 1, p. 252, Montpellier 1921.
- [24] *J. Milde*, *Botan. Ztg.* 26, (13) 360 (1868) u. frühere Lit. daselbst.
- [25] *M. Willkomm* & *J. Lange*, *Prodr. «Flora Hispanica»*, vol. 1, p. 9, E. Schweizerbart, Stuttgart 1870; *M. Willkomm*, «Grundzüge der Pflanzenverbreitung auf der Iberischen Halbinsel», p. 241, Leipzig 1896.
- [26] *Rosenstock*, *Mém. de l'herbier Boissier*, Nr. 9, 1 (1900).
- [27] a) *N. Polunin*, «Circumpolar Arctic Flora», Clarendon Press, Oxford 1959; b) *E. Hultén*, «The Circumpolar Plants», vol. 1, p. 34, map 27, Almquist & Wiksell, Stockholm 1964.
- [28] a) *R. Kalliola*, *Ann. bot. Soc. Zool.-Bot. Fennicae Vananio* 9, (4) III–V, 1 (1937); b) *N. Hylander*, «Nordisk Kärnväxtflora», p. 43, Almquist & Wiksell, Stockholm 1953.
- [29] *M. Ackermann* & *W. Mühlemann*, *Pharmaceut. Acta Helv.* 21, 157 (1946).
- [30] *E. Stahl*, *Chemie-Ing. Techn.* 36, 941 (1964).
- [31] a) *R. Boehm*, *Liebigs Ann. Chem.* 318, 230 (1901); b) *idem*, *ibid.* 329, 310 (1903).
- [32] *A. Becherer* & *F. v. Tavel*, *Verhandl. Schweiz. Naturforsch. Ges.* 118, 153 (1937).
- [33] *W. Döpp*, *W. Gätzi* & *E. Oberholzer*, *Ber. dtsh. bot. Ges.* 76, (4) 99 (1963).
- [34] *W. Riedl* & *R. Mitteldorf*, *Chem. Ber.* 89, 2595 (1956).
- [35] *G. C. Druce*, «List of British plants», p. 87, Clarendon Press, Oxford, Jan. 1908.
- [36] *A. v. Hayek*, «Flora von Steiermark», Bd. 1, S. 36, Juni 1908.
- [37] *W. Gätzi*, *Ber. St. Gall. Naturforsch. Ges.* 77, 3 (1960).
- [38] *R. W. Scova* & *W. H. Wagner, Jr.*, *Amer. Fern J.* 54, 105 (1964); Weitere Lit. vgl. *F. Ehrendorfer*, «Systematik und Evolution der Samenpflanzen» in *Fortschritte der Botanik*, Bd. 31, S. 228–274, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1969.

306. Die Massenspektren von dreikernigen pflanzlichen Phlorogluciden

von **M. Lounasmaa**^{a)}, **C.-J. Widén**^{b)} und **T. Reichstein**^{c)}

a) Abteilung für Chemie der Universität Oulu (Finnland), z. Z. Institut de Chimie des Substances Naturelles, 91-Gif-sur-Yvette (France). b) Abteilung für Pharmakognosie der Universität Helsinki.

c) Organisch-chemisches Institut der Universität Basel

(11. X. 71)

Summary. The mass spectra of four naturally occurring tricyclic phloroglucinol derivatives are presented. Molecular ion peaks are visible in all cases and most of the fragments can be understood by assuming that a cleavage of a methylene bridge occurs with the transfer of a hydrogen atom from a hydroxyl group, located *ortho* to the bridge, to the adjacent ring. This fragmentation pattern is analogous to that found earlier in bicyclic phloroglucinol derivatives [2]. Some other important peaks can only be rationalized by assuming that two types of thermal rotterone