

gruppen in der Aldehyd-, Lacton- und Acetoxygruppe sind als Akzeptoren und die C(14)-Hydroxygruppe als Donator in je einer H-Brücke engagiert. Zehn der zwölf intermolekularen Wasserstoffbrücken gehen *via* Kristallwassermolekeln, und nur zwei bilden einen direkten Kontakt zwischen den Glykosidmolekeln. In Tabelle 4 sind alle Wasserstoffbrücken zusammengestellt und aus dem Packungsdiagramm (s. Fig. 4) ist deren Anordnung ersichtlich. Die Wasserstoffe der Wassermolekeln sind unterschiedlich gut definiert; für Wasser W4, das an insgesamt vier Wasserstoffbrücken beteiligt ist und für Wasser W1, waren die Wasserstoffe in der Differenz-Fourier-Synthese klar definiert. Für die anderen drei Kristallwassermolekeln waren die H-Positionen weder aus der Differenz-Fourier-Synthese klar ersichtlich, noch liessen sich theoretisch konstruierte Positionen im LS konvergent verfeinern. – Auffallend sind die durchwegs kurzen O–H-Bindungslängen in den Hydroxyfunktionen (0,5 bis 0,9 Å). Da jedoch die Parameter, insbesondere auch der Temperaturfaktor dieser Wasserstoffatome in der LS-Verfeinerung normal konvergierten (s. Tab. 2), ist wohl der Grund für diese scheinbare Verkürzung in einer starken thermischen Anisotropie der C–O–H-Schwingungen zu suchen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Lichti, P. Niklaus & A. von Warburg, *Helv.* 56, 2088 (1973).
 [2] H. Lichti, P. Niklaus & A. von Warburg, *Helv.* 56, 2083 (1973).
 [3] U. W. Arndt & D. C. Philips, *Acta Cryst.* 14, 807 (1961).
 [4] A. J. C. Wilson, *Nature* 150, 151 (1942).
 [5] G. Germain, P. Main & M. M. Woolfson, *Acta Cryst.* B26, 274 (1970).
 [6] J. Karle & I. L. Karle, *Acta Cryst.* 21, 849 (1966).
 [7] R. Huber, 'Crystallographic Computing', Munksgaard, Copenhagen, p. 96, 1969.
 [8] J. M. Bijvoet, A. F. Peederman & A. J. van Bommel, *Nature* 168, 271 (1951).
 [9] C. K. Johnson, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory (1965).
 [10] I. Karle & J. Karle, *Acta Cryst.* B52, 434 (1969).
 [11] C. Altona in 'Conformational Analysis', p. 7, Ed. G. Chiurdoglu, Academic Press, New York 1971; H. P. Weber & E. Galantay, *Helv.* 55, 544 (1972).

227. Die Phloroglucide von neun *Dryopteris*-Arten aus Kenya sowie der *D. oligodonta* (Desv.) Pic.-Serm. und *D. "dilatata"* von den Canarischen Inseln

von C.-J. Widén^{a)}, R. B. Faden^{b)}, M. Lounasmaa^{c)}, G. Vida^{d)},
 J. v. Euw^{e)} und T. Reichstein^{e)}

^{a)} Dep. of Pharmacognosy, University of Helsinki, ^{b)} Dep. of Biology, Washington University, St. Louis, USA, ^{c)} State Inst. f. Techn. Research (VTT) Chemico-Technical Lab., SF-02150 Otaniemi, Finland, ^{d)} Research Institute of Botany, Group of Microevolution, Hungarian Acad. of Sciences, Budapest und ^{e)} Institut für Organ. Chemie, Universität, Basel.

(13. VI. 73)

Summary. Among the eight species of the fern genus *Dryopteris* which have been recorded from Kenya (East Africa), the group of *D. inaequalis*, *D. pentheri* and *D. schimperana* is regarded as critical. There is no agreement among experts as to whether *D. inaequalis* s. str. is restricted to South Africa and whether it should be separated specifically from *D. pentheri*.

Chemical and, as far as possible, cytological investigations of available material showed that the following taxa of *Dryopteris* occur in Kenya (ploidy in brackets): 1. *D. athamantica* (2×); 2. *D. callolepis* (4×); 3. *D. inaequalis* (4×); 4. *D. kilomensis* (2×); 5. *D. manniana* (4×); 6. *D. pentheri* (2×); 7. *D. schimperana* (2×); 8. *D. sp.* RBF-71/885 (TR-3305) (4×); 9. *D. squamiseta* (ploidy not determined). The nomenclature of the four critical taxa, 3, 6, 7 and 8 is provisional. For comparison, two taxa from the Canary Islands, 10. *D. 'dilatata'* (4×) and 11. *D. oligodonta* (2×) were also investigated.

Among the nine taxa from Kenya, two (4 and 9) did not contain any phloroglucides. *Dryopteris kilomensis* must be regarded as one of the few representatives of the genus *Dryopteris* which lacks such compounds. On the other hand, the negative result for 9 is in agreement with the fact that this species has recently been transferred to a new genus *Nothoperanema*.

The following three new compounds have been isolated: Trisaspidinol (8), from *D. inaequalis*; Pentherin-I (not quite pure) and Pentherin-II (hypothetical partial formula 25), from *D. pentheri*. Pentherin-I is also present in *D. sp.* RBF-71/885. Chemical and cytological results are compatible with the hypothesis that the latter is an allotetraploid derived from the diploids 6 and 7. The chemical patterns of 6, 7 and 8 show similarities to that of *D. manniana*, which in turn also shows similarities to the European *D. filix-mas*. *Dryopteris 'dilatata'* from the Canary Islands is chemically different from European *D. dilatata s. str.* in lacking para-aspidin, while *D. oligodonta* gave results rather different from *D. inaequalis* or other East African species, and also from known European taxa.

1. Problemstellung und frühere Befunde. – Fast alle¹⁾ bisher untersuchten Arten der Farngattung *Dryopteris* enthalten in ihren Rhizomen und Stielbasen charakteristische Phloroglucinderivate (Phloroglucide). Lit. bis 1970 (teilw. bis 1971) und Strukturformeln vgl. *Penttilä & Sundman* [1d], v. *Schantz et al.* [2] und *Widén et al.* [3f]. Seither erschienen Publikationen über *D. marginalis* (L.) A. Gray [3h], *D. phegopteris* C. Chr. [4b,c,f]²⁾, *D. mediterranea* Fomin [4d,f]³⁾, *D. fragrans* (L.) Schott [4c, 4e], *D. polylepsis* (Fr. et Sav.) C. Chr. [5b,g], *D. bissetiana* (Bak.) C. Chr. [5c], *D. pacifica* Tagawa [5c], *D. saxifraga* W. Ito [5c], *D. sacrosancta* Koidz. [5c], *D. dickinsii* (Fr. et Sav.) C. Chr. [5d,e,h], *D. crassirhizoma* Nakai [5a,f,i], *D. parallelogramma* (Kunze) Alston [3n], *D. patula* (Swartz) Underw. [3n] und *D. sieboldii* (van Houtte) O. Ktze [5k]. Dabei sind noch die Verbindungen 1–3 und 5–7 neu isoliert worden^{3a)}.

Stoffe dieser Art sind bei Farnen bisher nur noch in der Gattung *Ctenitis* [4a] beobachtet worden²⁾. Ähnlich gebaute Verbindungen wurden aber auch in Blütenpflanzen gefunden, so z. B. die Kosine in den weiblichen Blüten von *Hagenia abyssinica* Gmel. (Rosaceae) [6a,b,c,d] [3o], das Rottlerin in *Mallotus philippinensis* Müll. (Euphorbiaceae) [6e,f] und die Uliginosine in *Hypericum uliginosum* H. B. K. (Guttiferae) [6g,h,i]. In der Gattung *Dryopteris* ist es gelegentlich möglich, aus der Zusam-

¹⁾ *Hisado & Novo* [5a] berichten über die Untersuchung von 35 *Dryopteris*-Arten aus Japan. Darunter waren fünf in denen sie keine Phloroglucide fanden, nämlich *D. sparsa* (Kam.) O. Kze, *D. polita* Ros., *D. hayatai* Tagawa, *D. shikokiana* (Makino) C. Chr. u. *D. hendersoni* (Bedd.) C. Chr. Von diesen sind aber die zwei letztgenannten inzwischen von *Ching* [15] in die Gattung *Nothoperanema* gestellt worden.

²⁾ Der genannte Befund für «*D. phegopteris*» [4b, c, f] wäre nachzuprüfen, da diese Art heute nicht mehr zu *Dryopteris* gestellt wird. In Vorversuchen konnten wir darin auch keine Phloroglucide feststellen.

³⁾ Wird heute als synonym von *D. pseudomas* (Walleston) Holub et Pouzar angesehen.

^{3a)} Kürzlich [5k] ist aus *D. sieboldii* aus Japan neben den bekannten Stoffen Flavaspidsäure-AB (Smp. 205–207°) und Filixsäure-PBP (Smp. 192–194°) auch noch die neue Flavaspidsäure-PB (Smp. 154–156°) isoliert worden.

mensetzung der Phloroglucide begründete Aussagen über die Verwandtschaft verschiedener Arten zu machen, bei Hybriden über die vermutlichen Eltern und bei allo-tetraploiden Arten über die möglichen Vorfahren.

Im folgenden berichten wir über die chemische Untersuchung der *Dryopteris*-Arten und verwandten Farne aus Kenya (Ost-Afrika) sowie der *D. oligodonta* (Desv.) Pic-Serm. [7a], einem Endemiten der Canarischen Inseln. Letztere zeigt morphologisch grosse Ähnlichkeit mit der afrikanischen *D. inaequalis*. Ausserdem ist es bekannt, dass auf den Canaren gelegentlich gleiche Pflanzen angetroffen werden wie in Ost-Afrika (z. B. *Adiantum reniforme*, gewisse Euphorbien etc.). Es war daher von Interesse festzustellen, ob *D. oligodonta* ähnliche Phloroglucide produziert wie eine der ostafrikanischen Arten. Aus ähnlichen Gründen haben wir auch die tetraploide *D. «dilatata»* der Canaren nochmals untersucht, die früher mit sehr kleinen Mengen analysiert wurde [3c]. Sie steht der europäischen *D. dilatata* (Hoffm.) A. Gray sicher nahe, ist aber morphologisch doch etwas von ihr verschieden⁴⁾.

Aufgrund von Beobachtungen im Feld sowie vorläufigem Studium des zugänglichen Herbarmaterials waren in Kenya bisher 8 *Dryopteris*-Arten bekannt, die für den Zweck dieser Arbeit vorläufig wie folgt bezeichnet werden (Tab. 1)⁶⁾.

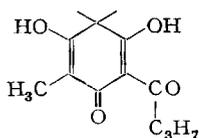
- D. athamantica* (Kunze) O. Kuntze [12]
- D. callolepis* C. Christensen [13b]
- D. inaequalis* (Schlechtendal) O. Kuntze [12]
- D. kilimensis* (Kuhn) O. Kuntze [12]
- D. manniana* (Hook.) C. Chr. [13a]
- D. pentheri* (Krasser) C. Chr. [13a]
- D. schimperana* (A. Br.) C. Chr. [13a]
- D. squamiseta* (Hook.) O. Kuntze [12]

Bei der Abgrenzung dieser Arten ergeben sich aber teilweise grosse Schwierigkeiten. Nach Schelpe [14] ist *D. pentheri* mit *D. inaequalis* synonym, während Pichi-Sermolli [7b] glaubt, dass es sich um zwei verschiedene Sippen handelt. Die Situation ist aber noch komplizierter. Für unsere Arbeit standen uns neun sicher verschiedene Sippen zur Verfügung, die alle von R. B. Faden⁷⁾ gesammelt worden waren. Vier davon, hier als *D. inaequalis*, *D. pentheri*, *D. schimperana* und *D. spec.* RBF-71/885 bezeichnet

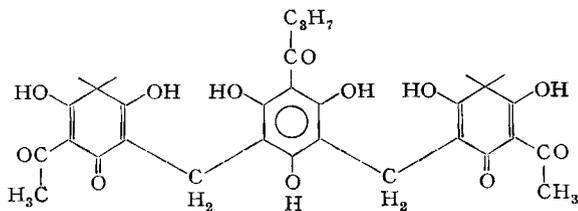
⁴⁾ Nach Dansereau [8a] soll *D. dilatata* (Hoffm.) A. Gray (er gibt $2n = 82$ an!) auf den Azoren, Canaren und auf Madeira vorkommen. Die eigentliche *D. dilatata sensu stricto* ist aber tetraploid ($2n = 164$) und kommt auf Madeira nicht vor, wo die verwandte diploide Sippe *D. maderensis* Alston heimisch ist. Auf den Azoren wächst die sehr nahe verwandte, diploide (vgl. spätere Mitt.) *D. azorica* (Christ) Alston. Daneben ist aber auch in neueren Werken [8b, c, d, e, f] *D. dilatata* von dort angegeben, von Heywood [8b] in Flora Europaea allerdings mit Fragezeichen und von Jalas & Suominen im neuen Atlas [8f] als Seltenheit nur für die Insel Pico (von Sarvela & Widén nach Herbarmaterial bestimmt). Über diese *D. «dilatata»* von den Azoren wird später berichtet, Dagegen ist zu vermuten, dass Dansereau unsere tetraploide Sippe meinte, wenn er *D. spinulosa* (Muell.) O. Kuntze für Hierro und Tenerife angibt. Über diese *D. «dilatata»* von Tenerife ist unseres Wissens erstmals von Lid [9b] sowie von Benl [10a] und Benl & Sventenius [10b] berichtet worden.

⁶⁾ Über taxonomische Vorschläge aufgrund weiterer morphologischer Studien unter Berücksichtigung der chemischen und cytologischen Ergebnisse wird von Faden et al. [11] gesondert berichtet.

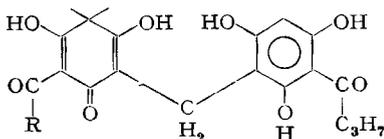
⁷⁾ Damals am East African Herbarium, Nairobi, Kenya, tätig.



1 Fraginol, Smp. 78–80°
= Butyryl-methylfilicin-
säure $C_{13}H_{18}O_4$ (238,2)
aus *D. fragrans* [4c] [4e]

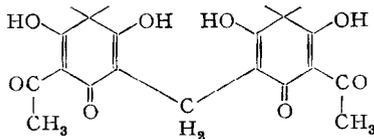


2 Filixsäure-ABA, Smp. 163–166°
 $C_{39}H_{56}O_{12}$ (612,6) aus *D. dickinsii* [5e, h] und
D. parallelogramma [3n]

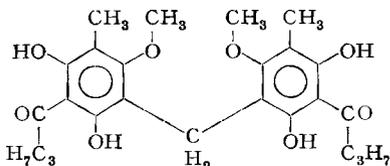


3 (R = CH_3) Norflavaspidsäure-AB
Smp. 105–107°
 $C_{21}H_{24}O_8$ (404,4) aus *D. dickinsii* [5c]

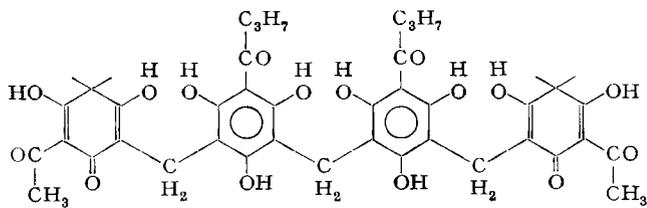
4 (R = C_3H_7) Norflavaspidsäure-BB
Smp. 119–121°
 $C_{23}H_{28}O_8$ (432,45) bisher nur synthetisch [1c]



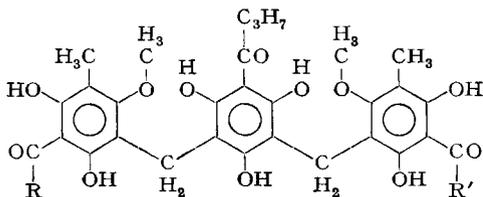
5 Albaspidin-AA, Smp. 170–172°
 $C_{21}H_{24}O_8$ (404,4) aus *D. patula* [3n]



6 Mcthylene-bis-aspidinol-BB
Smp. 188–190°
 $C_{26}H_{32}O_8$ (460,3)
aus *D. marginalis* [3h]



7 Dryocrassin = Methylene-bis-norflavaspidsäure-ABBA,
Smp. 190–194°, 209–214° [5 i]
 $C_{43}H_{48}O_{16}$ (820,9) aus *D. crassirhizoma* [5f, i]



8 Trisaspidinol, Smp. 170–172°
als Gemisch der 3 Homologen⁵⁾

BBB (R = R' = C_3H_7) $C_{36}H_{44}O_{12}$ (668,7)
PBB (R = C_2H_5 , R' = C_3H_7) $C_{35}H_{42}O_{12}$ (654,7)
PBP (R = R' = C_2H_5) $C_{34}H_{40}O_{12}$ (640,7)
aus *D. «inaequalis»*

⁵⁾ Exp. Teil dieser Arbeit.

sind morphologisch ähnlich und gehören zum *D. inaequalis*-Komplex. Da nach *Pichi-Sermolli* [7b] die wahre *D. inaequalis* auf Südafrika beschränkt ist, muss die hier noch so bezeichnete Pflanze vermutlich einen anderen Namen bekommen. Darüber wird gesondert berichtet [11]. Für die korrekte Bestimmung der weiteren 5 Arten (*D. athamantica*, *D. callolepis*, *D. kilemensis*, *D. manniana* und *D. squamiseta*) stellten sich bisher keine grösseren Probleme. Hingegen ist *D. squamiseta* von *Ching* [15] vor nicht langer Zeit in eine neue Gattung *Nothoperanema* gestellt worden. Wir werden in der Diskussion darauf zurück kommen. In dieser Publikation bezeichnen wir sie noch als *Dryopteris*, um das Auffinden zu erleichtern, weil sie auch in den neueren Florenwerken (z. B. von *Schelpe* in Flora Zambesica [14]) noch so genannt wird.

Von jeder untersuchten Pflanze wurde ein gepresster Wedel als Beleg im Botanischen Institut der Universität Helsinki (H) hinterlegt. Von allen untersuchten Nummern (ausser von *D. squamiseta*, bei der eine Aufzucht von Sporophyten bisher nicht gelang) wurden von *Reichstein* in Basel lebendes Material aus Sporen aufgezogen, das zur cytologischen Kontrolle diente. Diese wurde von *Vida* in Budapest ausgeführt.

2. Beschaffung des Pflanzenmaterials. – Rhizome, gepresste Wedel und reine Sporen wurden in mehreren Exkursionen gesammelt. Die Rhizome wurden gewaschen und teils an Ort und Stelle, sonst bei der Rückkehr, in Nairobi getrocknet und per Post nach Basel speditiert. Die Rhizome gingen weiter nach Helsinki, wo die Extraktion und Trennung durchgeführt wurde. Aussaat der Sporen und Aufzucht der Pflanzen geschah in Basel, die cytologischen Untersuchungen in Budapest. Im Folgenden geben wir die genaue Provenienz, die Nummer des Sammlers und die TR-Nummer der Stücke wie sie zur Analyse verwendet wurden und deren Sporen zur Aufzucht von lebendem Material dienten sowie das Ergebnis der cytologischen Untersuchung (Einzelheiten vgl. [11]).

2.1. *D. athamantica*, RBF-71/476 (TR-3249). Kenya, K3, Trans Nzoia district, Kitale (cultivated in Mrs. E. M. Tweedie's garden), Mlimani area; originally collected just outside the garden in wooded grassland in 1965 or 1966). Alt ca. 1825 m. fronds to 1,2 m. tall. leg. R. B. Faden 14.6.71. Ca. 16 luftgetrocknete Rhizome = 500 g, Aussaat 22.12.71. Wurzelspitzen fixiert 10.7.73, war diploid, $2n = 80 \pm 2$ (GV. 14.8.73)⁸⁾.

2.2. *D. callolepis*, RBF-71/883 (TR-3304). Kenya, K4, Nyeri district. Aberdare mountains, Kiandongoro track above Tucha (Tusha) crossing a small tributary of the Chania river, 0° 29' S lat., 36° 45' E long. Alt. 2920 m. in sunny situations, fronds to 0,7 m. long. leg. R. B. & A. J. Faden 24.10.71. 1370 g luftgetrocknete Rhizome. Aussaat 11.11.71. Wurzelspitzen fixiert 22.1.73, war tetraploid, $2n = 164 \pm 4$ (GV. 2.2.73).

2.3. *D. «inaequalis»*. a) TR-2972. Kenya, K7, Taita Hills. Sunny slope along the road from Weruga to Ngange, ca. 1650 m. leg. P. R. O. Bally, Raffael Abdallah & T. Reichstein 19.11.69. Aussaat 24.1.71. Wurzelspitzen fixiert 16.11.71, war tetraploid, $2n = ca. 164$ (GV. 29.11.71). Diese Pflanze wurde chemisch noch nicht untersucht.

b) RBF-71/255 (TR-3247). Kenya, K7, Taita Hills, Ngangao forest, base of Ngangao. Alt. ca. 1800–1900 m. Edge of wet evergreen forest, not in dense shade. leg. R. B. Faden, A. Evans, M. Githui & C. Smeenk 10.4.71. 475 g luftgetrocknete Rhizome. Aussaat 15.8.71, wuchs trotz Blaualgeninfektion gut. Wurzelspitzen fixiert 4.9.72, war tetraploid, $2n = ca. 164$ (GV. 29.9.72).

Die unter genau gleichen Bedingungen kultivierten Nachkommen von TR-2972 und TR-3247 waren morphologisch nicht zu unterscheiden, so dass sicher dieselbe Sippe vorliegt.

2.4. *D. kilemensis*, RBF-71/871 (TR-3299). Kenya, K4, Mt. Kenya, South, Castle forest station 0° 23' S lat., 37° 19' E long. Edge of Camphorwood, wet montane evergreen forest. Alt. 2100 m. leg. R. B. Faden, A. J. Faden & P. Holland 17.10.71. 995 g luftgetrocknete Rhizome. Aussaat 16.1.72. Wurzelspitzen fixiert 4.9.72, war diploid, $2n = ca. 82$ (GV. 29.9.72).

⁸⁾ *D. athamantica* aus (vorm. Brit.) Cameroon ist nach *Manton* [21b] diploid.

2.5. *D. manniana* RBF-71/219 (TR-3246). Kenya, K7, Taita district, Taita Hills, Mbololo Hill (Mraru ridge). Lower part of main mist forest. Alt. 1450–1525 m. leg. *R. B. Faden, A. Evans, M. Githui, R. Osborn & C. Smeenk* 9.4.71. 605 g luftgetrocknete Rhizome. Aussaat 15.8.71, wuchs zunächst langsam wegen Blaualgeninfektion. Wurzelspitzen fixiert 19.11.72, war tetraploid, $2n = ca. 164$ (GV. 28.11.72).

2.6. *D. pentheri* RBF-71/68 (TR-3224). Kenya, K3, Nyandarua district. Sasumua dam, steep slope with mixed bamboo and other shrubs, just below outlet. Alt. 2460 m. Fronds to 1,3 m. long. leg. *R. B. Faden, A. Evans, J. B. C. & S. Cameron* 24.1.71. 7 luftgetrocknete Rhizome = 1290 g. Aussaat 11.6.71. Wurzelspitzen fixiert 4.6.72, war diploid, $2n = 82 \pm 2$ (GV. 28.6.72).⁹⁾

Die Pflanzen waren den unter genau gleichen Bedingungen kultivierten TR-2972 und TR-3247 zwar ähnlich, aber schon im Jugendstadium deutlich von ihnen verschieden.

2.7. *D. schimperana*, RBF-71/468 (TR-3248). Kenya, K3, Trans Nzoia district. Mt. Elgon, Suam Saw Mill track; forest near Kisano waterfall on Kisano stream, a tributary of the Kiptogot stream. Alt. ca. 2400 m. Evergreen mois montane forest along stream. leg. *R. B. Faden & A. Evans* 13.6.71. 4 luftgetrocknete Rhizome = 72 g. Aussaat 15.8.71. Wurzelspitzen fixiert 4.9.72, war diploid, $2n = ca. 82$ (GV. 28.9.72), Sporangien fixiert 4.12.72, $n = ca. 41$ (GV. 16.1.73).

2.8. *D. spec.*, RBF-71/885 (TR-3305) (verwandt mit *D. schimperana*). Kenya, K4, Nyeri district, Aberdare mountains, Kiandongoro track above Tucha (Tusha) crossing a small tributary of the Chania river, 0° 29'S lat., 36° 45'E long. Bambo zone with scattered small trees. Alt. 2920 m. leg. *R. B. & A. J. Faden* 24.10.71. Rhizome luftgetrocknet 400 g. Aussaat 11.11.71. Wurzelspitzen fixiert 19.11.72, war tetraploid, $2n = ca. 164$ (GV. 28.11.72).

Die unter gleichen Bedingungen kultivierten Nachkommen von TR-3248 und TR-3305 waren morphologisch recht ähnlich, aber schon im Jugendzustand stark verschieden von TR-2972, 3224 und 3247 sowie allen anderen hier untersuchten *Dryopteris*-Arten.

2.9. *D. squamiseta*, RBF-71/862 (TR-3298) = *Nothoperanema squamiseta* (Hook). Ching, Kenya, K4, Kirinyaga district, Mt. Kenya, South. Kamweti track above Kamweti forest station. 0° 19'S lat. 37° 19'E long. *Arundinaria alpina* (bamboo) thicket, in dense shade or in partially sunny situations. Alt. 2650–2700 m. leg. *R. B. Faden, A. J. Faden, P. Holland & D. Elder* 16.10.71. 175 g luftgetrocknete Rhizome. Aussaaten 27.10.71 und spätere gaben reichlich Prothallien, die aber zu Grunde gingen, bevor sie Sporophyten produzierten.

2.10. *D. olidodonta*¹¹⁾. a) TR-1939. Gran Canaria, Schlucht nördlich Valscadero, westlich Valleseco, ca. 800 m, in Lorbeerwald-Relikt. leg. *P. R. O. Bally, G. Kunkel, H. L. Reichstein & T. Reichstein* 23.3.67. Aussaat 19.8.67. Wurzelspitzen fixiert 21.5.69, war diploid, $2n = 82$ (GV. 3.6.69). Die aufgezogenen Pflanzen wurden chemisch nicht untersucht.

b) TR-3331. Tenerife, Westteil, Tenogebirge, Nordabfall. Lorbeerwald über tertiären Basalten, ca. 900 m. leg. *H. Mettesics* 25.3.72. 4 luftgetrocknete Rhizome = 270 g. Aussaat 18.9.72, bisher wegen Infektion nicht erfolgreich.

2.11. *D. dilatata*^{11a)}. a) TR-1965, Tenerife, Anagagebirge, Nordflanke ca. 800 m. Lorbeerwald, schattig und feucht. leg. *E. R. S. Sventenius, P. R. O. Bally & T. Reichstein* 3.4.67. Aussaat 1.5.67. Wurzelspitzen fixiert 29.1.69 und 7.10.71, war tetraploid, $2n = 164$ (GV. 2.6.69 und 14.10.71). Die Sporophyten dieser Sippe waren in Basel nicht winterhart und mussten in Töpfen im Treibhaus kultiviert werden, so dass nur kleine Pflanzen aufgezogen werden konnten. 3 Rhizome getrocknet (8.10.71) = 8 g.

⁹⁾ *D. pentheri* aus (vorm. Brit.) Cameroon ist nach *Manton* [21b] diploid. Da es sich um eine kritische Art handelt ist es unsicher, ob das von ihr untersuchte Material mit unserem conspezifisch ist.

¹¹⁾ Dies ist weitaus die häufigste *Dryopteris*-Art der Canarischen Inseln, kommt auf Madeira nicht vor. Ausser ihr fanden wir auf Tenerifa aus der Gattung *Dryopteris* nur noch die unter 2.11 genannte *D. dilatata*, die relativ selten ist. *Benl & Sventenius* [10b] fanden auf Gomera als Seltenheit auch *D. pseudomas* (*Wollaston*) *Holub & Pouzar*.

^{11a)} Diese Sippe steht der europäischen *D. dilatata* (*Hoffm.*) *A. Gray* nahe, unterscheidet sich aber morphologisch ein wenig. Zum Unterschied von dieser ist sie in Basel auch nicht winterhart. Sie ist auf den Canaren relativ selten. Wir hatten sie bisher nur aus Tenerife, doch soll sie auch auf Palma wachsen. Auf Madeira kommt sie nicht vor.

b) TR-2161. Tenerife, ohne genaue Standortsbezeichnung, vermutlich von ähnlichem Wuchsplatz, leg. *G. Benl* 12.67. Aussaat 14.1.68, kult. wie obige. 4 Rhizome getrocknet (8.10.71) = 7 g. Morphologisch waren TR-1965 und 2181 genau gleich.

3. Chemische Untersuchung. – 3.1. *Methoden.* Es wurden weitgehend dieselben Methoden wie früher [3f] verwendet. Dabei wird die Hauptmenge der Phloroglucide mit MgO nach der Schnellmethode von *Ackermann & al.* [17] abgetrennt, wobei als Stabilisator Na_2SO_3 diente [3c]. Diese schonende Methode lieferte die «MgO-Rohfilicine», die sehr wenig Zersetzungsprodukte enthalten. Leider erfasst sie die schwach sauren Phloroglucide nur unvollständig. Um diese vollständiger zu gewinnen, mussten die mit MgO nicht in Reaktion getretenen Anteile mit einer stärkeren Base, hier $\text{Ba}(\text{OH})_2$ [3h] behandelt werden. Die so erhaltenen « $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Rohfilicine» enthalten allerdings mehr Artefakte (besonders Aspidinol, Albaspidin u.a. Stoffe) Trotzdem sind sie für die Untersuchung gut brauchbar und auch die Identifizierung der Spaltprodukte ergibt nützliche Rückschlüsse auf die ursprünglich vorhandenen Stoffe. Schliesslich ist es auch fast immer möglich, durch Kontrolle des ursprünglichen, nicht mit Alkali behandelten Ätherextraktes im Dünnschichtchromatogramm (DC.) festzustellen, ob ein Stoff schon im Rhizom anwesend war oder als Artefakt erst bei der Trennung entstanden ist.

Für die Untersuchung der Rohfilicine diente in erster Linie ebenfalls die Dünnschichtchromatographie (DC.) bei verschiedenem pH [3a, c, d], für gewisse Fälle auch Papierchromatographie (PC.) [1a, b], wobei zur Identifizierung jeweils authentisches (oft synthetisch bereitetes) Material diente¹²⁾. Dabei zeigte es sich, dass das hier erstmals isolierte Trispidinol (**8**) in den bisher verfügbaren Systemen auch bei verschiedenem pH sich nicht von dem isomeren Trispara-aspidin (**14** in [3e] und **20** in [3f]) eindeutig unterscheiden lässt (vgl. Fig. 1), obwohl letzteres meistens etwas schneller läuft. Beide Stoffe geben beim Besprühen mit Echtblausalz-B auch eine gleiche braune Färbung. Zu ihrer Identifizierung ist daher bisher eine präparative Isolierung

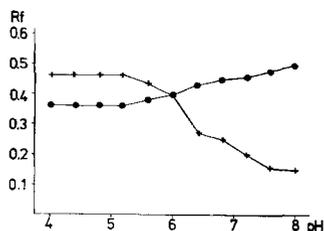


Fig. 1. Rf-Werte bei verschiedenem pH (4–8) bei DC. in gepufferten Systemen [3d]¹³⁾

Fließmittel: *n*-Hexan/Chloroform 1:1 (Gewichtsteile)

● = Metylen-bis-aspidinol (**6**)

+ = Trispara-aspidin (**14** in [3e]) sowie

Trispidinol (**8**), die sich dabei nicht trennen lassen

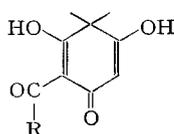
¹²⁾ Zur Sichtbarmachung wurde mit Echtblausalz B (tetraazotiertes Di-ortho-anisidin) [1a] gesprüht, wobei die teilweise verschiedene Färbung der entstehenden Kupplungsprodukte oft ein nützliches zusätzliches Kriterium darstellt.

¹³⁾ Kieselgel-G («Merck») mit Zitronensäure-Phosphatlösung nach der Gradiententechnik von *Stahl* [3d] gepuffert.

unumgänglich. Alle anderen in Tab. 1 genannten Stoffe lassen sich mit den genannten Methoden eindeutig voneinander differenzieren¹⁴⁾.

Wo es möglich war, wurde trotzdem versucht, die Hauptkomponenten nach Chromatographie der Rohfilicine in Kristallen zu isolieren. Solche Kristallisate waren, wie in analogen früheren Fällen, fast stets Gemische von Homologen, in denen die Butyrylderivate (als B bezeichnet) vorwiegen. Sie enthielten meistens noch merkliche Mengen von analogen Propionyl- und Acetyl-Derivaten (als P und A bezeichnet). Bei 2- und 3kernigen Phlorogluciden sind solche Gemische meistens kaum trennbar¹⁵⁾, machen sich im DC. aber oft durch langgezogene Flecke bemerkbar. Um ihre Zusammensetzung zu ermitteln, wurde wieder die Kombination von Massenspektroskopie und reduktiver Spaltung angewendet, mit Analyse der einkernigen Spaltprodukte, die durch DC. und PC. meistens leicht möglich ist.

In früheren Untersuchungen wurde jeweils festgestellt [1d] [3c], dass die niederen Homologen bei mehrkernigen Stoffen ihre kleinen Acylreste (P und A) fast stets in den endständigen Filicinsäureringen tragen, wie dies auch in den Stoffen **2**, **3**, **5** und **7** der Fall ist. Diese Ringe werden bei der reduktiven Spaltung unter milden Bedingungen (5 Min.) als Filicinsäuren (9–12) freigesetzt, die im PC. leicht voneinander unterschied-



9 (R = $n - C_4H_9$) = Valerylfilicinsäure Smp. 90–92° $C_{13}H_{18}O_4^5$
(Filicinsäurevaleron Rf = 0,67¹⁶⁾ (238,2)

10 (R = $n - C_3H_7$) = Butyrylfilicinsäure Smp. 98–100° $C_{12}H_{16}O_4$ [3 b]
(Filicinsäurebutanon) Rf = 0,41¹⁶⁾ (224,2)

11 (R = C_2H_5) = Propionylfilicinsäure Smp. 109–112° $C_{11}H_{14}O_4$ [3 b]
(Filicinsäurepropanon) Rf = 0,32¹⁶⁾ (210,2)

12 (R = CH_3) = Acetylfilicinsäure Smp. 172–174° $C_{10}H_{12}O_4$ [3 b]
(Filicinsäure-äthanon) Rf = 0,15¹⁶⁾ (196,2)

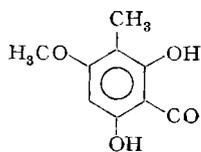
den werden können¹⁶⁾. Nach energischer Behandlung (24 Std., 100°) mit 15proz. NaOH wurden die Acylseitenketten als Fettsäuren abgespalten, die im Gas-Chromatographen leicht getrennt und eindeutig identifiziert werden können. In der aus *D. schimperana* isolierten Filixsäure und Flavaspidsäure haben wir jetzt erstmals auch die Anwesenheit des höheren Homologen **9** eindeutig feststellen können. Für den Vergleich wurde der Stoff nach der Methode von *Andersen* [18 o] bereitet. Zum Nachweis dieser Spaltstücke müssen nicht immer die reinen Phloroglucide der reduktiven Spaltung unterzogen werden, meistens genügt es, das Gemisch der Rohfilicine dafür einzusetzen. Resultate vgl. Tab. 3 (unten).

Acylreste mit kürzeren (selten auch längeren) Seitenketten können sich gelegentlich auch in den aromatischen Ringen der Phloroglucide finden [1d] [3a] [3 l]. Die reduktive Spaltung solcher Homologen liefert dann verschiedene Aspidinole (**13–16**),

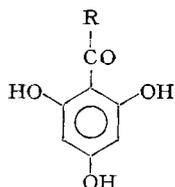
¹⁴⁾ Schwierigkeiten können bei gewissen Homologen auftreten, so zeigen Albaspidin-BA und PA im PC [3c, h] sehr ähnliche Rf-Werte wie Filixsäure und Aspidin-BB und das Albaspidin-AA einen sehr ähnlichen Wert wie Para-aspidin. Die Unterscheidung ist aber meistens schon durch die verschiedene Färbung mit Echtblausalz B möglich.

¹⁵⁾ Eine teilweise Trennung zeigen die homologen. Filixsäuren und Albaspidine im DC. [3a, c, d].

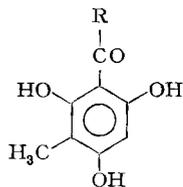
¹⁶⁾ Rf-Werte im PC. bei pH 4,0, Fließmittel Cyclohexan/Chloroform 1 : 1 (v/v) [1a, b].



13 (R = <i>n</i> -C ₄ H ₉)	Aspidinol-V	Smp. 138-140° Rf = 0,77 ¹⁸)	C ₁₃ H ₁₈ O ₄ ⁵⁾ (238,2)
14 (R = <i>n</i> -C ₃ H ₇)	Aspidinol (= Aspidinol-B)	Smp. 142-143° Rf = 0,68 ¹⁸)	C ₁₂ H ₁₆ O ₄ [3 b] (224,2)
15 (R = C ₂ H ₅)	Aspidinol-P (Pannasäure, Pannol ?) ¹⁹)	Smp. 190-192° Rf = 0,51 ¹⁸)	C ₁₁ H ₁₄ O ₄ ⁵⁾ (210,2)
16 (R = CH ₃)	Aspidinol-A	Smp. 197-198° Rf = 0,30 ¹⁸)	C ₁₀ H ₁₂ O ₃ [18 m] (196,2)



17 (R = <i>n</i> -C ₄ H ₉)	Valerylphloroglucin (Phlorvalerophenon)	Smp. 87-88/149° Rf = 0,29 ²⁰)	C ₁₁ H ₁₄ O ₄ [18 h] (210,2)
18 (R = <i>n</i> -C ₃ H ₇)	Butyrylphloroglucin (Phlorbutyrophenon)	Smp. 185-186° Rf = 0,27 ²⁰)	C ₁₀ H ₁₂ O ₄ [3 b] [18 k] (196,2)
19 (R = C ₂ H ₅)	Propionylphloro- glucin (Phlorpropiophenon)	Smp. 174-176° Rf = 0,25 ²⁰)	C ₉ H ₁₀ O ₄ [18 g-k] (182,2)
20 (R = CH ₃)	Acetylphloroglucin (Phloracetophenon)	Smp. 218-219° Rf = 0,23 ²⁰)	C ₉ H ₈ O ₇ [18 a-f] (168,2)



21 (R = <i>n</i> -C ₄ H ₉)	2-Valeryl-4-methyl- phloroglucin (3-Methyl- phlorvalerophenon)	Smp. 149-151° Rf = 0,19 ²⁰)	C ₁₂ H ₁₆ O ₄ ⁵⁾ (224,2)
22 (R = <i>n</i> -C ₃ H ₇)	2-Butyryl-4-methyl- phloroglucin (3-Methyl- phlorbutyrophenon)	Smp. 166-167° Rf = 0,21 ²⁰)	C ₁₁ H ₁₄ O ₄ [3 b] (210,2)
23 (R = C ₂ H ₅)	2-Propionyl-4-methyl- phloroglucin (3-Methyl-phlor- propiophenon)	Smp. 205° Rf = 0,23 ²⁰)	C ₁₀ H ₁₂ O ₄ [18 n] (196)
24 (R = CH ₃)	2-Acetyl-4-methyl- phloroglucin (3-Methyl-phloraceto- phenon)	Smp. 211-212° Smp. 213-214° Rf = 0,24 ²⁰)	C ₉ H ₁₀ O ₄ [18 l] [18 n] (182)

¹⁸⁾ Rf-Werte im PC, bei pH 8,6. Fließmittel Cyclohexan/Chloroform 1:1 (v/v) [1a, b].

¹⁹⁾ Die Pannasäure (Smp. 187-191°) von *Kürsten* [20a] ist vermutlich identisch mit Pannol (Smp. 192°) von *Heffter* [20c, vgl. dort auch Tab. auf p. 468]. Aufgrund des Smp. könnte **15** oder **16** vorliegen, die Analysen von *Kürsten* sprechen für **15**.

²⁰⁾ Rf-Werte im DC, bei pH 6,0. Fließmittel *n*-Hexan/Chloroform/Äthanol 45:45:10 (Gewichtsteile) [3a].

Tabelle 2. *Semiquantitative Zusammensetzung der*
(Formelnummern

Art, Herbar- nummer, sowie Lit. für die früher schon analysierten Arten	Herkunft ²²⁾	Ploidiestufe ²³⁾	Fortpflanz. ²⁴⁾	Eingesetzte Menge in g	Äther-Extr. roh in g (in %)	MgO-Rohfilicin in g (in %)	Ba(OH)-Rohfilicin in g (in %)	Aspidinol ²⁵⁾ 1 in [3f]	Flavaspidinsäure 3 in [3f]	Aspidin-BB(-PB) 4 in [3f]	Aspidin-AB 4a in [3f]	Para-aspidin 5 in [3f]
<i>D. athamantica</i> RBF-71/476 (TR-3249)	K	2 ×		426,5	15,56 (3,65)	3,92 (0,94)	4,29 (1,01)	+	+	-	-	++
<i>D. callolepsis</i> RBF-71/883 (TR-3304)	K	4 ×		1090	30,5 (2,80)	4,88 (0,45)	3,60 (0,33)	+	+	+++	+	+++
<i>D. «inaequalis»</i> RBF-71/255 (TR-3247)	K	4 ×		335	13,0 (3,89)	2,89 (0,86)	2,25 (0,67)	+	+	-	-	++
<i>D. kilemensis</i> RBF-71/871 (TR-3290)	K	2 ×		182	0,49 (0,26)	-	-	-	-	-	-	-
<i>D. manniana</i> RBF-71/219 (TR-3246)	K	4 ×		410	20,1 (4,90)	6,42 (1,57)	2,79 (0,68)	-	+++	-	-	-
<i>D. pentheri</i> RBF-71/68 (TR-3224)	K	2 ×		930	14,13 (1,52)	6,31 (0,67)	4,29 (0,45)	-	+++	-	-	-
<i>D. schimperana</i> RBF-71/468 (TR-3248)	K	2 ×	s	53,6	3,83 (7,15)	1,06 (1,98)	n.h.	-	+++	-	-	-
<i>D. spec.</i> RBF-71/885 (TR-3305)	K	4 ×		345	16,51 (4,80)	5,53 (1,60)	0,76 (0,22)	-	+++	-	-	-
<i>D. squamiseta</i> RBF-71/862 (TR-3298)	K			150	0,58 (0,38)	-	-	-	-	-	-	-
<i>D. oligodonta</i> TR-3331	C	(2 ×)		160	4,0 (2,5)	0,46 (0,29)	n.h.	+	+	-	-	+++
<i>D. «dilatata»</i> TR-1965/TR-2181	C	4 ×		13,5	0,5 (3,70)	0,03 (0,22)	n.h.	-	+	+++	+++	-
<i>D. dilatata</i> aus Europa [3c]	He	4 ×	s	215	9,45 (4,5)	1,25 (0,59)	n.h.	+	+	+++	++	+++
<i>D. filix-mas</i> aus Europa [3f]	He	4 ×	s	30	2,08 (6,9)	0,45 (1,59)		+	+++	-	-	+

²¹⁾ Es bedeuten: - = weniger als 1%; (+) = 1-5%; ++ = 10-20% und +++ \geq 20%; alles bezogen auf Rohfilicin-Gemisch. «Albaspidin-1» ist ein Gemisch der Albaspidine-BB, -PB und -PP (vorwiegend -BB); «Albaspidin-2» ist ein Gemisch der Albaspidine-BA und -PA (vorwiegend -BA) [3c]. n.g. = nicht gewogen; n.u. = nicht weiter untersucht; n.h. = nicht hergestellt.

²²⁾ K = Kenya, C = Canarische Inseln, He = Schweiz.

²³⁾ Angaben ohne Klammern, wenn das hier untersuchte Material oder eine Schwesterpflanze bzw. aus Sporen gezogene Nachkommen cytologisch kontrolliert wurde. In Klammern, wenn aus der Lit. bekannt ist, dass die betreffende Art bisher immer in der angegebenen Ploidiestufe angetroffen wurde.

²⁴⁾ Fortpflanzungsart: a = apogam; s = sexuell, sofern festgestellt.

*Phloroglucide der hier untersuchten Dryopteris-Arten*²¹⁾
weitgehend nach [3f]

Desaspidin 7 in [3f]	«Albaspidin-1» 9 in [3f]	«Albaspidin-2» 9a in [3f]	Phloraspin 10 in [3f]	Phloraspidinol 11 in [3f]	Margaspidin 12 in [3f]	Methylen-bis- desaspidinol 13 in [3f]	Phloropyron 14 in [3f]	Filixsäure 16 in [3f]	Trispara-aspidin 20 in [3f]	Trisdesaspidin 21 in [3f]	Trisflavaspidsäure 22 in [3f]	Methylen-bis- aspidinol 6	Trispidinol 8	«Pentherin-I» («brown unknown»)	«Pentherin-II» 25 («yellow unknown»)
-	(+)	(+)	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-
(+)	(+)	(+)	-	-	-	-	(+)	-	-	-	-	-	-	-	-
-	(+)	? ²⁶⁾	+	++	++	+	-	(+)	?	-	-	+	+	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
+	+	? ²⁶⁾	-	-	-	-	-	++	-	-	-	-	-	-	-
-	- ²⁷⁾	-	-	-	-	-	-	(?)	-	-	+	-	-	++	+
-	(+)	? ²⁶⁾	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
-	(+)	? ²⁶⁾	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	++	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	+++	? ²⁹⁾	-	-	-	? ²⁹⁾	-	-
(+) ²⁸⁾	(+)	-	-	-	-	-	(+)	-	-	-	-	-	-	-	-
(+)	-	-	-	-	-	-	(+)	-	-	-	-	-	-	-	-
+	-	-	-	-	-	-	-	+++	-	-	-	-	-	-	-

²⁵⁾ Aspidinol ist vermutlich immer ein Artefakt. Es entsteht besonders leicht aus Para-aspidin (5 in [3f]) und wird daher häufig in Rohfilicinen gefunden, die reich an Para-aspidin sind. Im rohen Ätherextrakt, der nie mit Alkali behandelt wurde, kommt es dann nicht vor.

²⁶⁾ Nicht festgestellt wegen Anwesenheit von Filixsäure, die in den verwendeten Systemen fast gleichen Rf-Wert zeigt.

²⁷⁾ Albaspidin-BB als Artefakt wurde aus dem Ba(OH)₂-Rohfilicin von *D. pentheri* isoliert. Im rohen Äther-Extrakt war es nicht nachweisbar.

²⁸⁾ Enthielt möglicherweise auch Orthodesaspidin-BB (8 in [3f]).

²⁹⁾ Enthielt entweder Trispara-aspidin oder Trispidinol oder beide, da diese Stoffe im DC. bisher nicht zu unterscheiden sind (vgl. Fig. 1).

Phloracylophenone (**17–20**) sowie 3-Methyl-phloracylophenone (**21–24**), von denen die bisher noch unbekanntenen Vertreter **13**, **15** und **21** nach bewährten Methoden [18] [3b] synthetisiert wurden. Von diesen monocyclischen Spaltstücken lassen sich die Aspidinole **13–16** durch PC. gut trennen und weiter durch Massenspektren unterscheiden. Die Phloracylophenone **17–20** und die Methyl-phloracylophenone **21–24** sind dagegen nur im DC. teilweise trennbar. Aus dem Para-aspidin von *D. athamantica* RBF-71/476 (TR-3249) erhielten wir zum Beispiel nach reduktiver Spaltung die drei Aspidinole **14**, **15** und **16**¹⁷⁾ und bei der Spaltung von Flavaspidsäure aus *D. schimperana* (TR-3248) wurde erstmals das Valerylderivat **21** beobachtet.

3.2. *Chemische Resultate*. Das Resultat der Analysen ist in Tab. 2 zusammengestellt. Hier werden die Untersuchungen der einzelnen Arten noch kurz besprochen, insbesondere die Zusammensetzung der daraus präparativ isolierten Kristallisate (Einzelheiten vgl. exp. Teil).

3.2.1. *D. athamantica*, RBF-71/476 (TR-3249). Diese Art ist besonders in Südafrika verbreitet, ihr Rhizom wurde von den Eingeborenen in Natal schon lange als Bandwurmmittel verwendet (vgl. *Hooker* [19] unter *Nephrodium*) und war als *Rhizoma pannaë* um die Jahrhundertwende [20c] noch im Handel. Die Pflanze ist daher schon öfters chemisch und pharmakologisch [20] [3f] sowie cytologisch [21b] untersucht und als diploid befunden worden. Die einzige uns bekannte neuere chemische Arbeit [3f] musste mit kleinen Mengen alter Stielbasen ausgeführt werden. In Kristallen haben wir jetzt isoliert: Aspidinol (als Artefakt), Para-aspidin (**5** in [3f]) und Albaspidin (**9** in [3f])³⁰⁾.

Vom Aspidinol wurden zwei verschiedene Präparate erhalten. Beide enthielten alle drei Homologen **14**, **15** und **16** und unterschieden sich nur durch den relativen Gehalt. Vermutlich waren die Pannasäure von *Kürsten* [20a] und das Pannol von *Heffter* [20c] ähnliche Gemische¹⁹⁾.

Vom Para-aspidin wurden 3 verschiedene Kristallisate isoliert, die sich ebenfalls nur durch den relativen Gehalt an den Homologen BB, PB und BP unterschieden.

Das Albaspidin, Smp. 136–140°, war ebenfalls ein Gemisch von B- und P-Homologen.

3.2.2. *D. callolepis*, RBF-71/883 (TR-3304). In Kristallen wurde nur Aspidin (**4** in [3f]) isoliert, Smp. 122–123°, das sich als reines BB-Derivat erwies.

3.2.3. *D. «inaequalis»*, RBF-71/255 (TR-3247). In Kristallen isoliert wurden 6 Präparate: Para-aspidin (**5** in [3f]), Methylen-bis-aspidinol (**6**), Trisaspidinol (**8**), Albaspidin (**9** in [3f]), Filixsäure (**16** in [3f]) und Phloraspin (**10** in [3f]). Die 5 erstgenannten erwiesen sich als Gemische von B- und P-Homologen.

3.2.4. *D. kilemensis*, RBF-71/871 (TR-3291). In diesem Material wurden gar keine Phloroglucide gefunden.

¹⁷⁾ Die Bildung von kleinen Mengen solcher niederer Homologen ist früher aber auch schon gelegentlich beobachtet worden [1d] [3a].

³⁰⁾ Das sind dieselben Hauptprodukte, die bei der früheren Untersuchung [3f] gefunden wurden. Das damals in kleinen Mengen beobachtete Phloraspin, Phloraspidinol und Trispara-aspidin haben wir jetzt nicht gefunden, dafür aber etwas Trisflavaspidsäure, die früher nicht festgestellt wurde. Beim Flavopannin von *Heffter* [20c] könnte es sich um Para-aspidin (Gemisch der B- und P-Homologen) gehandelt haben, sein Albopannin war vermutlich ein Gemisch der homologen Albaspidine-BB, -PB, und -PP. Die Analysen sowie die erhaltenen Spaltprodukte stehen damit im Einklang.

3.2.5. *D. manniana*, RBF-71/219 (TR-3246). Hier wurden 3 Stoffe in Kristallen isoliert: Albaspidin (**9** in [3f]) enthaltend die BB-, PB- und (PP)-Homologen, Filixsäure (**16** in [3f]) in 3 Präparaten, enthaltend die Homologen (BBB), PBB, PBP, ABB, ABP und (ABA) und Flavaspidsäure (**22** in [3f]) in 2 Präparaten a) enthaltend BB und PB b) als reines BB.

3.2.6. *D. pentheri*, RBF-71/68 (TR-3224)⁸⁾. Isoliert wurde reine Flavaspidsäure-BB (**22** in [3f]) und aus den Ba(OH)₂-Rohfilicinen als Artefakt reines Albaspidin-BB (**9** in [3f]). Ferner fanden wir in dieser Art zwei neue, recht zersetzliche Stoffe, die in relativ grosser Menge darin enthalten sind, die aber bisher nur in Form amorpher Konzentrate erhalten werden konnten. Wir nennen sie Pentherin-I und Pentherin-II, Charakterisierung und hypothetische Teilstruktur siehe unten (bei 4). Die rohen Ätherextrakte enthalten noch weitere unbekannte Phenole, die sich beim Sprühen mit Echtblausalz-B blau färben, die aber offenbar bei der Abtrennung der Rohfilicine mit MgO bereits zerfallen.

3.2.7 *Dryopteris schimperana*, RBF-71/468 (TR-3248). Hier konnten Filixsäure (**16** in [3f]) sowie Flavaspidsäure (**3** in [3f]) in Kristallen isoliert werden. Beides waren Gemische von Homologen, die reichlich Valerylreste trugen. Phloroglucide mit Valerylresten zeigen in Massenspektren Besonderheiten, über die gesondert berichtet wird [3p].

3.2.8. *D. spec.*, RBF-71/885 (TR-3305). Isoliert wurden 3 Kristallisate: Albaspidin-BB (**5** in [3f]), Filixsäure (**16** in [3f]) nicht ganz rein und Flavaspidsäure-BB (**3** in [3f]). Daneben wurde eine merkliche Menge amorphes Pentherin-I erhalten. In diesem Material liessen sich keine Phloroglucide mit Valerylresten nachweisen, es enthielt fast nur Buttersäurederivate.

3.2.9. *D. squamiseta*, RBF-71/862 (TR-3298). In diesem Material konnten keine Phloroglucide gefunden werden.

3.2.10. *D. oligodonta*, TR-3331. Hier wurde nur Filixsäure (**16** in [3f]) isoliert; das Präparat enthielt die Homologen BBB, PBB und (PBP).

3.2.11. *D. «dilatata»*, TR-1965 und -2181. Das Material konnte präparativ noch nicht getrennt werden.

Tabelle 3. Zusammensetzung (in %) der Acylfilicinsäuren nach reduktiver Spaltung der rohen Phloroglucide⁸¹⁾

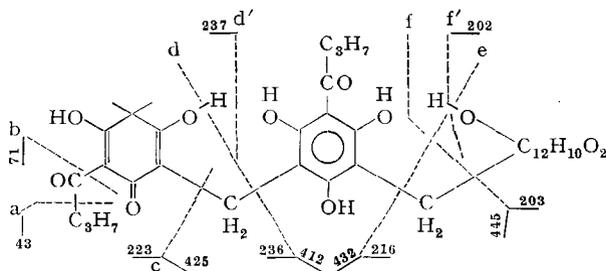
Sippe, Nummern und Herkunft	Valeryl- filicin- säure (9)	Butyryl- filicin- säure (10)	Propionyl- filicin- säure (11)	Acetyl- filicin- säure (12)
<i>D. athamantica</i> TR-3249 K	–	46	46	8
<i>D. callolepis</i> TR-3304 K	–	87	–	13
<i>D. «inaequalis»</i> TR-3247 K	–	35	35	30
<i>D. manniana</i> TR-3246 K	–	43	22	35
<i>D. pentheri</i> TR-3224 K	–	95	–	5
<i>D. schimperana</i> TR-3248 K	47	30	21	2
<i>D. spec.</i> TR-3305 K	–	98	1	1
<i>D. oligodonta</i> TR-3331 C	–	76	18	6

⁸¹⁾ Semiquantitativ bestimmt durch PC. [1a, b]. Die gefundenen Werte geben ein Mass für die Verteilung der homologen Phloroglucide (vgl. 3f).

4. Strukturen. – 4.1. *Struktur von Trisaspidinol 8.* Diese folgt aus dem Massenspektrum (3p) und dem Resultat der reduktiven Spaltung, wobei die Aspidinole **14** und **15**, sowie Phlorbutyrophenon (**18**) und Methylphlorbutyrophenon (**22**) erhalten wurden.

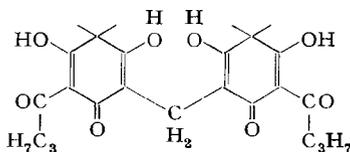
4.2. *Vermutliche Teilstruktur der Pentherine.* Beide Stoffe sind zersetzlich, bei den ersten Anreicherungsversuchen mit nicht ganz zweckmässigen Methoden ist ein grosser Teil durch Autoxydation oder Zersetzung bei der Chromatographie verloren gegangen. Charakterisierung vgl. exp. Teil.

4.2.1. *Pentherin-I* («brown unknown»³²⁾ wurde als amorphes gelbliches Harz nicht ganz rein erhalten. Im Massenspektrum³³⁾ (Temp. der Probe 130/160°) zeigte es drei sehr schwache Spitzen bei *m/e* 664, 662 und 660, die vermutlich von Verunreinigungen stammen. Eine deutliche Spitze lag bei *m/e* 648 (passt auf $C_{36}H_{40}O_{11}$) genau wie bei Pentherin-II (Fig. 2). Auch die weiteren stärkeren Spitzen lagen bei gleichen *m/e* Werten wie in Fig. 2. Die reduktive Spaltung gab Filicinsäurebutanon (**10**), Phlorbutyrophenon (**18**) und Methylphlorbutyrophenon (**22**). Dieselben Stoffe wurden bei der reduktiven Spaltung von Pentherin-II erhalten³⁴⁾. Pentherin-I enthielt demnach dieselben Bausteine wie Pentherin-II und dürfte eine ähnliche Teilstruktur (**25**) besitzen. Es besteht zudem die Möglichkeit, dass es aus Pentherin-II entsteht und ein Spaltprodukt des letzteren darstellt.



25 Pentherin-II hypothetische Teilformel³⁵⁾ $C_{36}H_{40}O_{11}$ (648) amorph

↓
Rottleron-
Umlagerung [3g]



26 Albaspidin-BB $C_{25}H_{32}O_8$ (460)

³²⁾ Gibt beim Sprühen mit Echtblausalz B ein braunes Kupplungsprodukt.

³³⁾ Wir danken Herrn Dr. H. Hürzeler, Physikalabor der Ciba-Geigy AG, Basel auch hier für diese Aufnahme (Nr. 11621) und seine Hilfe bei der Interpretation. Zur Aufnahme diente ein Varian CH-7 Massenspektrometer mit Direkt-Einlass-System, bei 75 eV.

³⁴⁾ Dieselben 3 Stoffe wurden aber auch bei der Chromatographie der $Ba(OH)_2$ -Rohfilicine von *D. pentheri* beobachtet und dürften bei der $Ba(OH)_2$ -Behandlung des rohen Äther-Extraktes vorwiegend aus den zwei Pentherinen entstanden sein.

³⁵⁾ Gestrichelt die vermuteten Bruchstellen im Massenspektrum.

4.2.2. *Pentherin-II* («yellow unknown»)³⁶⁾ wurde auch nur als amorphes gelbliches Harz erhalten, das aber nach DC. rein oder nahezu rein war. Massenspektrum, vgl. Fig. 2. Für den Fall, dass die Spitze höchster Masse bei m/e 648 das Molekelion darstellt, könnte für *Pentherin-II* die Teilformel **25** vorgeschlagen werden. Sie erklärt die meisten deutlichen Spitzen im Massenspektrum und die bei der reduktiven Spaltung erhaltenen Bruchstücke **10**, **18** und **22**. Es ist aber sehr gut möglich, dass *Pentherin-II* eine grössere Molekel besitzt (evtl. ein 4-Ring-Phloroglucid darstellt) und dass das beobachtete Ion bei m/e 648 einem Bruchstück von *Pentherin-II* entspricht.

4.3. *Valerylderivate*. Die Anwesenheit reichlicher Mengen der V-Homologen in Filixsäure und Flavaspidsäure aus *D. schimperana* RBF-71/468 (TR-3248) ergibt sich aus den Massenspektren (3p) und der reduktiven Spaltung (vgl. auch Tab. 3).

5. Diskussion der Resultate (vgl. Tab. 2). – Hier ist zu berücksichtigen, dass wir von jeder Sippe nur eine Probe analysieren konnten. Es wäre wünschenswert gewesen, jeweils mehrere Proben aus verschiedenen Gegenden zu beschaffen. Dies hätte einen finanziellen Aufwand erfordert, der unsere Mittel weit übertroffen hätte. Bei den Analysen haben wir versucht, alle Phloroglucide so genau wie möglich zu identifizieren. Der dafür benötigte Zeit- und Arbeitsaufwand erlaubt es auch nicht, zu viele Proben einzusetzen. Es ist aber bekannt [3h], dass der Gehalt an verschiedenen Phlorogluciden bei Farnen innerhalb einer Sippe meistens wenig schwankt, vor allem die Hauptbestandteile sind fast immer konstant³⁷⁾. Für Vergleiche werden daher vor allem diese berücksichtigt.

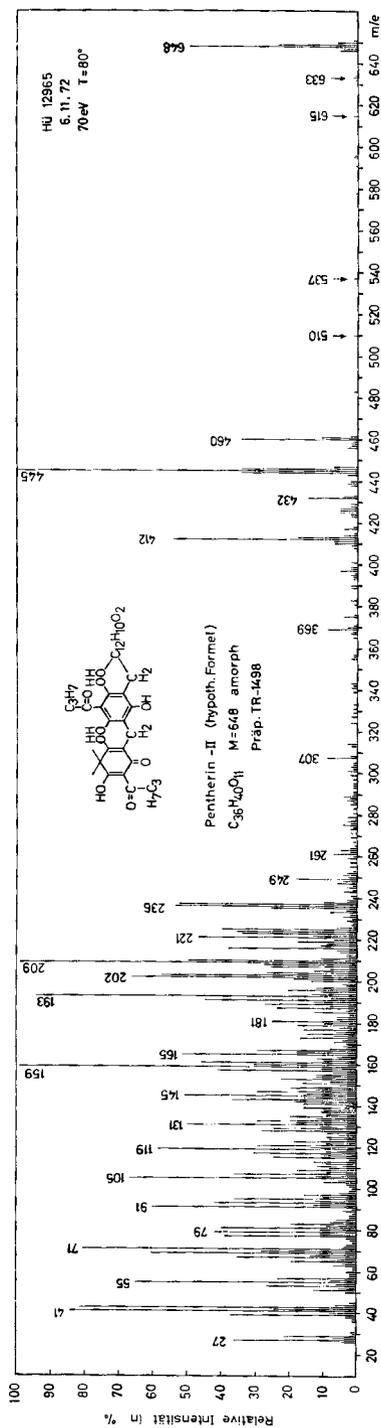
5.1. *D. kilemensis* und *D. squamiseta*. Es ist besonders auffallend, dass diese zwei Sippen gar keine Phloroglucide enthalten. Für *D. squamiseta* ist dies erklärlich, weil diese Sippe, wie erwähnt, nach *Ching* [15] gar keine wahre *Dryopteris* ist. *D. kilemensis* muss dagegen zu den anderen seltenen Fällen¹⁾ gezählt werden, in denen bei eigentlichen *Dryopteris*-Arten auch keine Phloroglucide gefunden wurden.

5.2. *Weitere afrikanische Arten*. Die weiteren untersuchten Arten waren relativ reich an Phlorogluciden. *D. athamantica* enthielt Paraaspidin als Hauptbestandteil, ähnlich wie *D. villarii* subsp. *pallida* [3f]. *D. callolepis* enthielt total nur ca. 0,8% Phloroglucide mit Aspidin und Para-aspidin als Hauptbestandteilen ähnlich wie *D. dilatata* [3c, 3q]. Unsere *D. «inaequalis»* zeigte ein kompliziertes Muster von 10–12 Phlorogluciden, darunter das seltene Methylen-bis-aspidinol (**6**) und das neue Trisaspidinol (**8**).

D. manniana enthält Flavaspidsäure und Filixsäure als Haupt-Phloroglucide genau wie die europäische *D. filix-mas*, auch die in kleineren Mengen vorhandenen Bestandteile sind teilweise gleich. Eine ähnliche Zusammensetzung, aber mit weniger Filixsäure, d. h. mit Flavaspidsäure als Hauptkomponente zeigten auch die Phloroglucide der drei morphologisch ähnlichen Sippen: *D. pentheri* (diploid), *D. schimperana* (diploid) und *D. spec.* RBF-71/885 (TR-3305) (tetraploid). Als Besonderheit kommt aber bei *D. pentheri* und *D. spec.* RBF-71/885 (TR-3305) noch *Pentherin-I*, bei der ersteren auch *Pentherin-II* dazu. Alle drei unterscheiden sich chemisch sehr stark von unserer *D. «inaequalis»*. Die Resultate wären aber gut mit der Annahme verträglich,

³⁶⁾ Gibt beim Sprühen mit Echtblausalz B einen gelben Fleck.

³⁷⁾ Seltene Ausnahmen sind *D. assimilis* und *D. spinulosa*, die je nach Herkunft teilweise verschiedene Phloroglucide führen [3c, q, u. frühere Lit. daselbst].

Fig. 2. Massenspektrum von *Pentherin-II*

Präp. TR-1498, (hypothetische Teilformel 25) Temp. der Probe 80°±3).

Unter Berücksichtigung früherer Befunde [3 g, i, k, l, m] und unter der Annahme, dass die Spitze bei m/e 648 dem Molekelion und nicht einem Fragment entspricht, ergibt sich folgende versuchsweise Zuordnung: 648 = M ; 633 = $M - \cdot CH_3$; 615 = $M - \cdot CH_3 - H_2O$ (?); 605 = $M - \cdot C_3H_7$ a); 578 = $M - C_3H_6O$ (Athylketen); 537 = ?; 510 = ?; 483 = ?; 460 = 26; 445 = f) und 460 - $\cdot CH_3$; 432 = e); 425 = c); 412 = d); 397 = 412 - $\cdot CH_3$; 369 = 412 - $\cdot C_3H_7$ (CO⁺ b); 307 = ?; 249 = ?; 237 = d'); 223 = c); 224 = 223 + H; 221 = 236 - $\cdot CH_3$; 216 = e); 209 = 224 - $\cdot CH_3$; 203 = f); 193 = 193 - CO; 159 = 202 - $\cdot C_3H_7$; 145 = ?; 131 = 202 - $\cdot C_3H_7$ (CO⁺ b); 119 = ?; 105 = ?; 91 = 119 - CO; 71 = $CH_3CH_2 - C_3H_7$ (CO⁺ b).

dass *D. spec.* RBF-71/885 (TR-3305) eine allotetraploide Art darstellt, die aus einer Kreuzung der diploiden *D. pentheri* und der diploiden *D. schimperana* durch Verdoppelung der Chromosomenzahl hervorgegangen ist. Dies sollte sich durch weitere cytologische Untersuchungen und durch experimentelle Kreuzungsversuche abklären lassen. Die chemischen Befunde erhärten aber unsere Annahme, dass es sich bei den hier als *D. «inaequalis»* (TR-3247), *D. pentheri* (TR-3224), *D. schimperana* (TR-3248) und *D. spec.* RBF-71/885 (TR-3305) bezeichneten Sippen um vier eindeutig verschiedene Arten handelt.

5.3. *Die canarischen Sippen.* *D. oligodonta* enthält vorwiegend Para-aspidin und Filixsäure, eine Kombination wie sie in der alpinen *D. villarii* subsp. *villarii* [3f] gefunden wurde. Unsere morphologisch ähnliche *D. «inaequalis»* hat merklich andere Phloroglucide. Die *D. «dilatata»* von den Canaren unterscheidet sich von der europäischen *D. dilatata* [3c] durch das Fehlen von Para-aspidin.

Experimentelles. *Allgemeine Angaben.* Methodik wie früher [3e, 3f, 3h] beschrieben. Abkürzungen: Alk = Äthanol, An = Aceton, Be = Benzol, Chf = Chloroform, Fr = Fraktion, Me = Methanol, n.g. = nicht getrennt, n.u. = nicht weiter untersucht. Ergebnisse der DC. der rohen Extrakte sowie der MgO-Rohfilicine, vgl. Tab. 2. Bei Gemischen wurden die Hauptbestandteile durch Kursivschrift gekennzeichnet, Nebenbestandteile in Klammern.

Aufzucht der Pflanzen aus Sporen [16]. Für die cytologische Untersuchung wurden in Basel Wedelfragmente mit unreifen Sporangien in abs. Alk/Eisessig 3:1 fixiert, Wurzelspitzen in 0,1proz. wässriger Colchicininlösung 5 Std. bei 4° vorbehandelt und wie oben fixiert. Fixierungen bei 0° 24 Std. stehen gelassen, die Lösung erneuert, dann per Luftpost nach Budapest speditiert und dort bis zur Untersuchung bei –15° gehalten. Herstellung der Quetschpräparate nach Manton [21] bei Wurzelspitzen noch Vorbehandlung mit Schneckenenzym [22] (Details vgl. [11]; Resultate, s. Tab. 2 und theoretischer Teil).

Die Bereitung der folgenden einkernigen Stoffe geschah in Analogie zu Literaturangaben [3b] [18]: *Valerylfilicinsäure* (9). Aus *n*-Hexan gelbliche zu Kugeln vereinigte Prismen, Smp. 90–92°, *m/e* 238 (Fig. 4 in [3p]). *Aspidinol-V* (13). Aus Be gelbliche Blättchen Smp. 138–140°, *m/e* 238. *Aspidinol-P* (15). Aus Be gelbliche Nadelbüschel, Smp. 190–192°, *m/e* 210. *2-Valeryl-4-methyl-phloroglucin* (21). Aus Wasser farblose Nadelbüschel, Smp. 149–151°, *m/e* 224 (Fig. 2 in [3p]). Auch die analog frisch bereiteten bekannten Stoffe 17, 19, 20, 23 und 24 zeigten im Massenspektrum die erwarteten Spitzen des Molekelions bei *m/e*.

Die weiteren für Vergleichszwecke benutzten Stoffe lagen aus natürlichen Quellen vor.

Differenzierung der einkernigen Spaltstücke. Die vier Acylfilicinsäuren 9–12 und die vier Aspidinole 13–16 sind im DC. bei pH 6,0 [3a] kaum trennbar, sehr gut im PC. bei pH 8,6 [1a, b]. Rf-Werte, vgl. theoretischer Teil. Die vier Phloracylophenone 17–20 und die vier 3-Methylphloracylophenone 21–24 sind dagegen im PC. [1a, b] gar nicht trennbar und im DC. [3a] nur partiell. Für die Untersuchung von Gemischen dienten Massenspektren sowie die energische reduktive Spaltung, die aber meistens bereits mit den nativen mehrkernigen Phlorogluciden durchgeführt wurde.

Energetische reduktive Spaltung der Phloroglucide zum Nachweis der Seitenketten. 50 mg Flavaspidsäure (oder anderes Phloroglucid) werden in 20 ml 15proz. wässriger NaOH mit 100 mg Zinkstaub 24 Std. unter Rückfluss auf 100° erhitzt. Dann wird filtriert, das Filtrat mit 25proz. HCl bis zur kongosäuren Reaktion versetzt und 3mal mit je 20 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten, über wenig Na₂SO₄ geklärten Auszüge werden eingeeengt und direkt gas-chromatographiert. Dazu diente hier ein *Perkin-Elmer* F 11 Chromatograph mit 1/8 Zoll (innerem Durchmesser) und 2 m langer Stahlkolonne und Flammenionisations-Detektor. Füllung 5% FFAP auf Chromosorb AW-DMCS C 80–100 mesh. Temperatur der Einspritzkammer 270°, des Ofens zuerst 70°, dann Programmierung mit 5° pro Min. bis 250°. Einspritzmengen 1–5 µl, Trägergas N₂ mit 32 ml/Min. Registrierung mit *Hitachi-Perkin-Elmer* 159 Schreiber. Für die Standardisierung dienten käufliche Carbonsäuren. Essigsäure, Propionsäure, *n*-Buttersäure und *n*-Valeriansäure

liessen sich leicht identifizieren, die zwei letzteren waren auch gut von ihren Isomeren zu unterscheiden [vgl. 30].

Untersuchung von Dryopteris athamantica RBF-71/477 (TR-3249). Die 3,92 g MgO-Rohfilicin wurden an 98 g SiO₂ chromatographiert. Ergebnis, vgl. Tab. 4.

Aus dem Ba(OH)₂-Rohfilicin konnten durch präp. DC. noch 1,5 mg krist. Albaspidin, Smp. 136–140° aus An isoliert werden.

Das Para-aspidin, Präp. a, enthielt nach Massenspektrum und reduktiver Spaltung nur die Homologen BB, PB und BP. Die Präp. b und c enthielten dieselben drei Homologen und ausser-

Tabelle 4. *Chromatographie von 3,92 g MgO-Rohfilicin aus D. athamantica*

Fr. Nr.	Eluiermittel 10 ml/Fr.	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Flecke im DC.	Weitere Verarbeitung
1–24	Be	751	Albaspidin Para-aspidin (viel) Aspidinol	Aus An 317 mg Para-aspidin Präp. a, Smp. 118–121°
25–115	Be	890	Para-aspidin Aspidinol	Aus An 385 mg Para-aspidin Präp. b, Smp. 125–128°
116–203	Be/Chlf 1:1	973	Para-aspidin Aspidinol	Aus An 19,4 mg Para-Aspidin Präp. c, Smp. 119–124°
204–231	Be/Chlf 1:1	140	Para-aspidin Aspidinol	Keine Kristalle, n.u.
232–258	Be/Chlf 1:4	517	Aspidinol	Aus Be 104 mg Aspidinol, Smp. 131–160°
259–278	Be/Chlf 1:4	108	Aspidinol	Aus Be 26 mg Aspidinol, Smp. 163–177°
279–600	Chlf/Alk 99:1 bis 95:5	126	Flavaspidsäure	n.u.

Tabelle 5. *Chromatographie von 4,78 g MgO-Rohfilicin aus D. callolepis*

Fr. Nr.	Eluiermittel 10 ml/Fr.	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Flecke im DC.	Weitere Verarbeitung
1–10	Be	760	(Albaspidin-BB) Aspidin	Aus An 94 mg Aspidin Smp. 122–123°
11–65	Be	1840	Aspidin, Para- aspidin, Aspidinol	Aus An 794 mg Aspidin Smp. 121–122°
66–105	Be/Chlf 1:1	241	Aspidin, Para- aspidin, Aspidinol	Aus An Kristall- gemische, n.g.
106–150	Be/Chlf 1:1	93	Aspidin, Para- aspidin, Aspidinol	Keine Kristalle, n.g.
151–200	Chlf	158	Aspidin, Para- aspidin, Aspidinol, Flavaspidsäure, (Desaspidin) (Phloropyron)	Keine Kristalle, n.g.

dem noch das Homologe PP. Im Massenspektrum konnten jeweils deutliche Spitzen bei m/e 460, 446 und 432 beobachtet werden und nach reduktiver Spaltung die Bruchstücke **10**, **11**, **14** und **15**.

Das krist. Aspidinol vom Smp. 131–160° (aus Fr. 232–258) bestand nach Massenspektrum aus dem Gemisch der drei Homologen B (**14**), P (**15**) und A (**16**), während das Präparat vom Smp. 163–167° aus den Fr. 259–278 neben wenig **14** und **15** vor allem das Homologe A (**16**) enthielt.

Untersuchung von Dryopteris callolepis RBF-71/883 (TR-3304). Die 4,78 g MgO-Rohfilicin wurden an 120 g SiO₂ chromatographiert. Ergebnis, vgl. Tab. 5.

Das Aspidin aus Fr. 1–10 erwies sich nach Massenspektrum als reines BB-Homologes. Aufgrund von DC. und reduktiver Spaltung des MgO-Rohfilicins handelt es sich bei den nicht isolierten Stoffen Albaspidin, Para-aspidin, Desaspidin und Flavaspidsäure auch durchwegs um die BB-Homologen.

Untersuchung von Dryopteris «inaequalis» RBF-71/255 (TR-3242). Die 2,89 g MgO-Rohfilicin wurden an 72 g SiO₂ chromatographiert. Über das Ergebnis orientiert Tab. 6.

Tabellc 6. Chromatographie von 2,89 g MgO-Rohfilicin aus D. «inaequalis»

Fr. Nr.	Eluiermittel 10 ml/Fr.	Eindampfrückstand	
		Menge in mg	Flecke im DC.
1–3	Be	26	Albaspidin
4–13	Be	193	Albaspidin, Filixsäure, Paraaspidin
14–68	Be	606	Filixsäure, Para-aspidin, Trisaspidinol
69–173	Be und Be/Chlf 1:1	320	Filixsäure, (Para-aspidin), Trisaspidinol, Phloraspidinol, Margaspidin, Methylen-bis-desaspidinol, Flavaspidsäure
174–208	Be/Chlf 1:1	813	(Filixsäure), (Para-aspidin), Trisaspidinol, Phloraspidinol, Margaspidin, Methylen-bis-desaspidinol, Phloraspin, Flavaspidsäure
209–310	Chlf/Alk 99:1	189	Flavaspidsäure
311–400	Chlf/Alk 95:5	79	Flavaspidsäure

Die Fr. 174–208 gaben aus Be 23 mg rohes Phloraspin, Smp. 169–177°. Verarbeitung siehe unten. Das Material der anderen Fr. wurde mit analogen Gemischen aus den Ba(OH)-Rohfilicinen weiter getrennt, siehe unten.

Die 2,21 g Ba(OH)₂-Rohfilicine wurden an 55 g SiO₂ analog vorgetrennt, Ergebnis siehe unter Tab. 6.

Tabelle 7. Chromatographie von 2,21 g Ba(OH)₂-Rohfilicin aus D. «inaequalis»

Fr. Nr.	Eluiermittel 10 ml/Fr.	Eindampfrückstand	
		Menge in mg	Flecke im DC.
1–48	Be/Chlf 1:1	119	Para-aspidin, Methylen-bis-aspidinol
49–53	Be/Chlf 1:1	82	Para-aspidin, Methylen-bis-aspidinol
54 63	Be/Chlf 1:1	382	Para-aspidin, Methylen-bis-aspidinol, Phloraspidinol, Margaspidin, Methylen-bis-desaspidinol, Flavaspidsäure
64–192	Be/Chlf 1:1 bis Chlf/Alk 99:1	629	Para-aspidin, Methylen-bis-aspidinol, Phloraspidinol, Margaspidin, Methylen-bis-desaspidinol, Phloraspin, Flavaspidsäure

Die Fr. 1–48 gaben aus An 1 mg krist. Methylen-bis-aspidinol, Smp. 187–190°. Nach Massenspektrum (Fig. 7 in [3p]) ein Gemisch der Homologen BB, PB und wenig PP (vgl. *Widén & Britton* [3h]). Verarbeitung des weiteren Materials wie folgt.

Die Fr. 1–13 von Tab. 6 (219 mg) wurden mit den eingedampften Mutterlaugen der Fr. 1–48 von Tab. 6 (188 mg) vereinigt und 269 mg dieses Gemisches nochmals an 6,7 g SiO₂ chromatographiert.

Die Fr. 1–5 (11 mg, eluiert mit Hexan/Be 1:1) gaben aus An 1 mg Albaspidin, Smp. 136–140°, nach DC. ein Gemisch von B- und P-Homologen. Das Massenspektrum zeigte Spitzen bei *m/e* 460 und 446 entspr. Albaspidin-BB und -PB.

Die Fr. 6–8 (11 mg, eluiert mit Hexan/Be 1:1 gaben aus An 1 mg Filixsäure, Smp. 139–145°, nach DC. ein Gemisch von B- und P-Homologen. Das Massenspektrum zeigte Spitzen bei *m/e* 668 (BBB), 654 (PBB) und 640 (PBP). Die Mutterlaugen enthielten nach DC. noch Albaspidin, Filixsäure und Para-aspidin.

Die Fr. 9–11 (71 mg, eluiert mit Be) enthielten nach DC.: Filixsäure, Para-aspidin und Methylen-bis-aspidinol. Dieses Material wurde mit den Mutterlaugen der folgenden Fr. vereinigt.

Die Fr. 12–32 (108 mg, eluiert mit Be) gaben aus An 10 mg Para-aspidin, Smp. 127–129°. Im Massenspektrum zeigte dieses Präparat Spitzen bei *m/e* 460, 446 und (432). Reduktive Spaltung lieferte Filicinsäurebutanon, Filicinsäurepropionon, Aspidinol-B und Aspidinol-P. Es enthielt demnach die Homologen BB, PB, BP und (PP). Diese Homologen geben im DC. einen langgezogenen Fleck, sind aber dabei nicht trennbar.

Die Mutterlaugen dieser Kristalle (98 mg) wurden mit den Fr. 9–11 (71 mg) vereinigt, sie gaben aus An noch 12 mg Para-aspidin, Smp. 118–121°. Die Mutterlaugen enthielten noch Methylen-bis-aspidinol!

Die Fr. 14–68 von Tab. 6 (606 mg) wurden mit den Fr. 49–53 von Tab. 7 (82 mg) vereinigt. 534 mg von diesem Gemisch wurden erneut an 12,3 g SiO₂ chromatographiert.

Die Fr. 1–15 (69 mg, eluiert mit Hexan/Benzol 1:1) gaben aus An 2 mg Filixsäure, Smp. 149–153°. Die Mutterlaugen enthielten noch Albaspidin und Para-aspidin.

Die Fr. 16–53 (410 mg), eluiert mit Be, waren ein Gemisch von Para-aspidin und Trisaspidinol und gaben aus An 91,4 mg Kristallgemisch, Smp. 123–126°. Dieses wurde durch nochmalige Chromatographie an 3 g SiO₂ getrennt, worauf sich aus An 11 mg krist. Trisaspidinol, Smp. 170–172° kristallisieren liessen. Dieses zeigte im Massenspektrum (Fig. 8 in [3p]) Spitzen bei *m/e* 668, 654 und 640. Nach reduktiver Spaltung liessen sich Aspidinol-B, Aspidinol-P, Methylphlorbutyrophenon und Phlorbutyrophenon nachweisen. Unser Präparat enthielt somit die Homologen BBB, PBB und PBP. Trisaspidinol ist ein neuer Stoff, er zeigt im DC. bei pH 6,0 mit *n*-Hexan/Chlf 1:1 einen R_f = 0,27 und wird von Echtblausalz B braun gefärbt.

Die 23 mg Kristalle vom Smp. 169–177° aus Fr. 174–208 in Tab. 6 wurden mit den Fr. 64–192 von Tab. 6 (629 mg) vereinigt. Sie gaben aus Be 16 mg krist. Phloraspin, Smp. 203–206°, das nach DC. aber immer noch etwas Methylen-bis-desaspidinol enthielt.

Die eingedampften Mutterlaugen (ca. 630 mg) wurden mit den Fr. 69–173 von Tab. 6 (320 mg) und den Fr. 54–63 von Tab. 7 (382 mg) vereinigt. 842 mg von diesem Gemisch wurden nochmals an 21 g SiO₂ chromatographiert.

Die Fr. 1–9 (17 mg, eluiert mit Be) enthielten nach DC. Para-aspidin, gaben aber keine Kristalle.

Die Fr. 10–17 (90 mg, eluiert mit Be) enthielten nach DC. Para-aspidin und Trisaspidinol, n.g.

Die Fr. 18–24 (70 mg, eluiert mit Be) enthielten nach DC.: Phloraspidinol, Margaspidin, Trisaspidinol, (Para-aspidin) und Flavaspidsäure und gaben aus CCl₄ nur Mischkristalle von Phloraspidinol und Flavaspidsäure, n.g.

Die Fr. 25–48 (214 mg, eluiert mit Be/Chlf 1:1) enthielten nach DC.: (Phloraspidinol), Margaspidin (viel), Methylen-bis-desaspidinol und Flavaspidsäure. Sie gaben aus CCl₄ nur Mischkristalle dieser vier Stoffe, n.g.

Die Fr. 49–92 (88 mg, eluiert mit Chlf/Alk 99:1) enthielten nach DC. dieselben vier Stoffe und gaben aus CCl₄ nur Mischkristalle ähnlicher Zusammensetzung, n.g.

Auch präp. DC. der Mischkristalle der Fr. 18–92 gab keine brauchbare Trennung.

Die Fr. 209–400 von Tab. 6 (266 mg) enthielten nach DC. als einzig nachweisbares Phloroglucid nur Flavaspidsäure, doch konnten auch nach nochmaliger Chromatographie keine Kristalle daraus isoliert werden.

Untersuchung von Dryopteris manniana RBF-71/219 (TR-3246). Hier wurden die MgO- und Ba(OH)₂-Rohfilicine zusammen verarbeitet. Das vereinigte Material (9,11 g) wurden an 228 g SiO₂ chromatographiert. Über das Resultat orientiert Tab. 8.

Tabelle 8. *Chromatographie von 9,11 g Rohfilicinen aus D. manniana*

Fr. Nr.	Eluiermittel 10 ml/Fr.	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Flecke im DC.	Weitere Verarbeitung
1–29	Be	n.u.		
30–51	Be	68	Albaspidin, Filixsäure	Aus An krist. Albaspidin
52–76	Be	308	Albaspidin, Filixsäure	Aus An Kristallgemisch, n.g.
77–106	Be	357	Albaspidin, Filixsäure	Aus An krist. Filixsäure
107–138	Be	527	Albaspidin, Filixsäure, Desaspidin	Aus An krist. Filixsäure
139–241	Be/Chlf 1:1	1355	Albaspidin, Filixsäure, Desaspidin, Trisdesaspidin, Flavaspidsäure	Krist. aus Me
242–356	Be/Chlf 1:1	646	Albaspidin, Desaspidin, Flavaspidsäure	Krist. aus Me
357–420	Chlf/Alk 99:5	1400	Albaspidin, Desaspidin, Flavaspidsäure	Aus Me krist. Flavaspidsäure
421–702	Chlf/Alk 99:5	1550	Flavaspidsäure	Aus Me krist.

Die Fr. 30–51 gaben aus An 13 mg krist. Albaspidin, 137–139° sowie 2 mg vom Smp. 133–136°. Das erstere zeigte im Massenspektrum Spitzen bei *m/e* 460, 446 und 432. Nach reduktiver Spaltung liessen sich im DC. Filicinsäurebutanon und Filicinsäurepropionon identifizieren. Das Präparat bestand somit aus den Homologen *BB*, *PB* und *PP*.

Die Fr. 77–106 gaben aus An 100 mg Filixsäure Präp. b vom Smp. 155–160°, 16 mg vom Smp. 162–169° und 7 mg vom Smp. 157–160°.

Die Fr. 107–138 gaben aus An 6 mg Filixsäure Präp. c vom Smp. 160–163°, 4 mg Präp. a vom Smp. 155–157° und 18 mg vom Smp. 163–167°.

Die Präparate a und b wurden im Massenspektrum untersucht, die Präparate b und c durch reduktive Spaltung. Präparat a (Smp. 155–157°) zeigte im DC. zwei langgezogene Flecke und im Massenspektrum Spitzen bei *m/e* 668, 654, 640, 626 und 612 entsprechend den sechs Homologen *BBB*, *PBB*, *PBP*, *ABB*, *ABP* und *ABA*. Präparat b (Smp. 155–160°) zeigte Spitzen bei 668, 654, 640 und 626 und lieferte im DC. auch zwei langgezogene Flecke. Die reduktive Spaltung gab Filicinsäurebutanon, Filicinsäurepropionon und Filicinsäureacetylon (wenig). Dieses Präparat enthielt somit die fünf Homologen *BBB*, *PBB*, *PBP*, *ABB* und *ABP*. Das Präparat (Smp. 160–163°) verhielt sich im DC. wie die zwei obigen; nach reduktiver Spaltung konnten wieder Filicinsäurebutanon, Filicinsäurepropionon und Filicinsäureacetylon (wenig) nachgewiesen werden.

Die Fr. 139–241 gaben aus Methanol zuerst 16 mg Mischkristalle von Filixsäure und Flavaspidsäure, Smp. 121–125° und noch 52 mg reine Flavaspidsäure-BB, Doppel-Smp. 85–87/156–157°. Dieses Präparat zeigte im Massenspektrum nur die Spitzen des *BB*-Homologen bei *m/e* 446 und gab

bei der reduktiven Spaltung nur Filicinsäurebutanon. Es war nach DC und IR.-Spektrum identisch mit authentischem Material.

Die Fr. 242–356 gaben aus Methanol zunächst auch wieder 34 mg Mischkristalle, Smp. 112–113° von Filixsäure und Flavaspidsäure und dann 159 mg reine Flavaspidsäure, vom Doppel-Smp. 77–82°/148–150°.

Die Fr. 357–420 gaben aus Methanol zuerst 492 mg reine Flavaspidsäure, Smp. 88–92° (Präp. a), sowie zwei weitere Kristallisate von Flavaspidsäure: 64 mg vom Smp. 78–80° und 75 mg vom Smp. 90–95°. Die zwei letzteren wurden nicht genauer untersucht. Präp. a zeigte im Massenspektrum Spitzen bei *m/e* 446 und 432. Nach reduktiver Spaltung liessen sich Filicinsäurebutanon, Filicinsäurepropionon und Spuren von Filicinsäureacetylon im DC. und Massenspektrum nachweisen. Das Präparat enthielt somit die Homologen BB, PB und Spuren AB.

Die Fr. 421–702 gaben aus Me drei weitere Kristallisate von Flavaspidsäure, 5 mg vom Smp. 96–97/138–142°; 48 mg vom Smp. 82–86/155–157° und 46 mg vom Smp. 84–86°/155–157°.

Untersuchung von Dryopteris pentheri RBF-71/68 (TR-3224). Die 6,21 g MgO-Rohfilicin wurden an 155 g SiO₂ chromatographiert. Über das Resultat orientiert Tab. 9.

Tabelle 9. *Chromatographie von 6,21 g MgO-Rohfilicin aus D. pentheri*

Fr. Nr.	Eluiermittel 10 ml/Fr.	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Flecke im DC.	Weitere Verarbeitung
1–22		n.u.		
23–33	Be	158	Pentherin-II	siehe unten
34–53	Be	550	Pentherin-II, Pentherin-I	siehe unten
54–99	Bc	664	Pentherin-I	siehe unten
100–203	Bc/Chlf 1:1	n.u.	(Pentherin-I Spuren)	n.g.
204–264	Chlf/Alk 99:1	384	Pentherin-I, Flavaspidsäure	Krist. aus Me
265–321	Chlf/Alk 95:5	2600	Flavaspidsäure	n.u.
322–475	Chlf/Alk 95:5	862	Flavaspidsäure	n.u.

Die Fr. 23–33 stellten rohes Pentherin-II dar (Reinigung siehe unten).

Die Fr. 34–99 wurden durch präparative DC. an SiO₂ (mit *n*-Hexan/Chlf 1:1 als Laufmittel) getrennt, wobei noch 32,1 mg rohes Pentherin-II sowie 22,9 mg Pentherin-I erhalten wurden. Es traten dabei aber Zersetzungen ein; beide Präparate enthielten noch Material, das im DC. am Startpunkt verblieb (evtl. Norflavaspidsäure?). Charakterisierung siehe unten.

Die Fr. 204–264 gaben aus Methanol 11 mg reine Flavaspidsäure-BB vom Doppel-Smp. 75–78°/155–157°. Nach Massenspektrum (*m/e* 446) rein und nach IR.-Spektrum identisch mit dem Präparat aus *D. assimilis*.

Die 4,24 g Ba(OH)₂-Rohfilicin wurden ebenfalls an 106 g SiO₂ chromatographiert. Über das Resultat orientiert Tab. 10.

Die Fr. 1–71 gaben aus An 6,4 mg reines Albaspidin-BB, Smp. 147–150° (IR.- und Massenspektrum) als Artefakt.

Die Fr. 119–192 gaben aus Me 10 mg reine Flavaspidsäure-BB, Smp. 77–80°/151–153°.

Charakterisierung der Pentherine

Pentherin-I («brown unknown»). Gelbliches Harz, im DC. an SiO₂ auf pH 6,0 gepuffert, mit *n*-Hexan/Chlf. 1:1 als Laufmittel, zeigte es R_f = 0,37 und mit Echtblausalz-B eine braune

Färbung. Massenspektrum vgl. theor. Teil, ebenso Resultat der reduktiven Spaltung. Das verwendete Präparat enthielt aber noch Verunreinigungen (vermutlich Zersetzungsprodukte).

Tabelle 10. *Chromatographie von 4,24 g Ba(OH)₂-Rohfilicin aus D. pentheri*

Fr. Nr.	Eluiermittel 10 ml/Fr.	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Flecke im DC.	Weitere Verarbeitung
1-71	Be/Chlf 1:1	350	Albaspidin, Pentherin-I	Krist. aus An
72-99	Be/Chlf 1:1	432	Flavaspidsäure, Trisflavaspidsäure, Filicinsäurebutanon, 2-Butyryl-4-methyl-phloroglucin	n.g.
100-118	Chlf/Alk 99:1	88	2-Butyryl-4-methyl-phloroglucin, Butyryl-phloroglucin, Flavaspidsäure (Trisflavaspidsäure)	n.g.
119-192	Chlf/Alk 99:1	238	Flavaspidsäure, (Trisflavaspidsäure)	Krist. aus Me

Pentherin-II («yellow unknown») zeigt im DC. (System wie oben) ein Rf = 0,63 (läuft also rascher als alle bisher isolierten natürlichen Phloroglucide) und gibt mit Echtblausalz-B eine gelbe Färbung.

Zur Kontrolle der folgenden Reinigung diente DC. an Kieselgel HF₂₅₄ nach Stahl, von Merck (Darmstadt). Es wurden fertige Platten der Antec AG., Birsfelden verwendet mit Methanol/Isopropyläther/Cyclohexan 10:25:65 als Fließmittel, Dauer ca. 2 1/2 Std. Das reine Pentherin-II zeigte dabei auch Rf = 0,63. Die Flecke lassen sich im UV. (dunkel auf hellem Grund) ohne Sprühen leicht lokalisieren und das Material unverändert eluieren.

19 mg Pentherin-II regeneriert von NMR.-Spektrum wurden in Ätherlösung durch Ausschütteln mit Sodalösung vorgereinigt und an 2 g SiO₂ chromatographiert. Es resultierten 4,6 mg gereinigtes Material. Analog wurden 60 mg verbleibendes Material behandelt und gaben 15 mg gleiches Konzentrat. Beide Konzentrate wurden vereinigt und 17 mg davon an 5 g SiO₂ nochmals chromatographiert (2 ml pro Fr.), wobei Luftzutritt möglichst vermieden und alle Operationen so rasch als möglich durchgeführt wurden.

Die Fr. 1-12 (eluert mit Petroläther/Benzol und reinem Be) gaben total 0,9 mg Eluat (Nebenprodukt, Rf = 0,76).

Die Fr. 13 (eluert mit Be/Äther 99:1) gab keinen Rückstand. Die Fr. 14-17 (eluert mit Be/Äther von 2-7% Äthergehalt) gab 4,3 mg reines Pentherin-II (Präp. TR-1498) als hellgelbes Harz, das im DC. praktisch nur den richtigen Fleck zeigte. Es wurde sofort im Vakuum eingeschmolzen und diente zum Massenspektrum. Lässt man dieses Präparat ca. 2-3 Std. auf der Platte liegen, so zeigt die nachfolgende Chromatographie einen starken Fleck am Start.

Die Fr. 18-22 (eluert mit Be/Äther von 10-30% Äthergehalt) gaben noch 4,1 mg Pentherin-II, das im DC. neben dem richtigen Fleck noch einen schwachen bei Rf = 0,51 zeigte.

Die Fr. 23-25 (0,8 mg, eluirt mit Äther sowie Äther + 1% Gemisch³⁸) zeigten im DC. zwei Flecke mit Rf = 0,45 (stark) und 0,32.

Aus der Säule liessen sich dann erst nach Zusatz von 1-2% Eisessig noch 1,5 mg hoch polares Material (Zersetzungsprodukte) eluieren.

Pentherin-I («brown unknown») lieferte bei der reduktiven Spaltung dieselben monocyclischen Produkte wie Pentherin-II.

Untersuchung von Dryopteris schimperana RBF-71/468 (TR-3248). Die 1,03 g MgO-Rohfilicin wurden an 25 g SiO₂ chromatographiert. Resultat, vgl. Tab. 11.

³⁸) Gemisch gleicher Volumteile Methanol, Chlf und Äthylacetat.

Tabelle 11. *Chromatographie von 1,03 g MgO-Rohfilicin aus D. schimperana*

Fr. Nr.	Eluiermittel 10 ml/Fr.	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Flecke im DC.	Weitere Verarbeitung
1–6	Hexan/Be 1:1	109	Albaspidin, Filixsäure	Aus An Filixsäure
7–14	Be	256	Filixsäure, Flavaspidsäure	n.g.
15–42	Be und Be/Chlf 1:1	188	Flavaspidsäure	Aus Me Flavaspidsäure
43–80	Be/Chlf 1:1 und Chlf	305	Flavaspidsäure	Aus Me Flavaspidsäure

Die Fr. 1–6 gaben aus An 3,3 mg Filixsäure, Smp. 134–136°. Dieses Präparat zeigte im DC. einen langgezogenen Fleck mit ganz wenig höherem Rf-Wert als Filixsäure aus *D. filix-mas* oder *D. manniana*. Im Massenspektrum (Fig. 6 in [3p]) zeigte sie Spitzen bei m/e 710, 696, 682, 668 und 654. Nach reduktiver Spaltung wurde ein Gemisch von Filicinsäuren erhalten, das nach semi-quantitativer Bestimmung im PC. die folgende Zusammensetzung zeigte:

V-Filicinsäure (9) = 47%; B-Filicinsäure (10) = 30%;
P-Filicinsäure (11) = 21%; A-Filicinsäure (12) = 2%.

Die Fr. 15–42 gaben aus Methanol 188 mg Flavaspidsäure (Präp. a) vom Smp. 71–75°/120–122°. Die Fr. 43–80 lieferten in gleicher Weise 46 mg Flavaspidsäure (Präp. b) vom Smp. 75–82°/128–130°. Beide Präparate waren Gemische von Homologen und gaben im DC. einen langgezogenen Fleck.

Präparat a enthielt die folgenden Homologen: VV, VB, BV und BB, wie aus folgenden Befunden hervorgeht. Das Massenspektrum (Fig. 5 in [3p]) zeigte Spitzen bei m/e 474, 460 und 446. Reduktive Spaltung unter milden Bedingungen lieferte Valerylilicinsäure (9) und Butyrylilicinsäure (10) (Nachweis im PC.), sowie 2-Valeryl-4-methyl-phloroglucin (21) und 2-Butyryl-4-methyl-phloroglucin (22) (Nachweis durch DC.). Reduktive Spaltung unter energischen Bedingungen lieferte nur zwei Fettsäuren, die durch Gas-Chromatographie als *n*-Valeriansäure und *n*-Buttersäure identifiziert werden konnten. Dabei wurden keine Spuren von Isovaleriansäure, Methyläthylensäure oder Isobuttersäure gefunden.

Präparat b zeigte prinzipiell gleiche Zusammensetzung, nur waren die Anteile mit Valerylresten etwas kleiner.

In den rohen Phlorogluciden von *D. schimperana* waren dagegen noch merkliche Mengen von Propionyl-filicinsäure-Derivaten enthalten (vgl. Tab. 3).

Untersuchung von Dryopteris spec. RBF-71/885 (TR-3305). Die 5,43 g MgO-Rohfilicin wurden an 135 g SiO₂ chromatographiert. Ergebnis, vgl. Tab. 12.

Tabelle 12. *Chromatographie von 5,43 g MgO-Rohfilicin aus D. spec. RBF-71/885 (TR-3305)*

Fr. Nr.	Eluiermittel 10 ml/Fr.	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Flecke im DC.	Weitere Verarbeitung
1–30	Be	291	Albaspidin, Filixsäure	Krist.
31–50	Be	187	Flavaspidsäure, Pentherin-I (?)	Krist.
51–100	Be/Chlf 1:1	840	Flavaspidsäure	Krist.
101–230	Chlf	1220	Flavaspidsäure	Krist.

Die Fr. 1–30 gaben durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton 4,1 mg Albaspidin-BB, Smp. 150–151° (nach DC., IR.- und Massenspektren reines BB-Derivat) ferner 2,5 mg Filixsäure, Smp. 109–111°, nicht ganz rein, nicht weiter untersucht.

Die Fr. 31–50 gaben aus Methanol 89 mg Flavaspidsäure, Smp. 85°/154–156°, nicht weiter untersucht.

Die Fr. 51–230 gaben aus Methanol 1227 mg Flavaspidsäure-BB, Smp. 87–88°/156–158°. Nach DC., IR.-Spektrum und Massen-Spektrum (*m/e* 446) reines BB-Derivat.

In den Fr. 31–50 konnte im DC. die Anwesenheit eines Stoffes festgestellt werden, der nach Laufstrecke und Braunfärbung mit Echtblausalz-B mit Pentherin-I identisch ist. Größere Mengen desselben Stoffes liessen sich im rohen Ätherextrakt der Rhizome nachweisen.

Untersuchung von Dryopteris oligodonta TR-3331. Die 0,3 g MgO-Rohfilicin wurden an 7,5 g SiO₂ chromatographiert. Resultat, vgl. Tab. 13.

Tabelle 13. *Chromatographie von 0,3 g MgO-Rohfilicin aus D. oligodonta*

Fr. Nr.	Eluiermittel 10 ml/Fr.	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Flecke im DC.	Weitere Verarbeitung
1–10	Be	72	Filixsäure	Krist. aus An
11–32	Be	111,6	Filixsäure, Para-aspidin, Trispara-aspidin ³⁹⁾ , (Aspidinol)	Nochmals chromatogr.
33–45	Be	48,4	Filixsäure, Para-aspidin, Trispara-aspidin ³⁹⁾ , (Aspidinol)	n.g.
46–60	Be	71,4	Para-aspidin, Trispara- aspidin ³⁹⁾ Aspidinol	n.g.

Die Fr. 1–10 gaben aus An 2 mg Filixsäure, Smp. 132–135°. Diese war nach DC. ein Gemisch der Homologen BBB, PBB und (PBP) und gab im Massenspektrum dementsprechend drei Spitzen bei *m/e* 668, 654 und (640).

Die Fr. 11–32 wurden nochmals an 2,8 g SiO₂ chromatographiert, worauf sich noch 25 mg Filixsäure, Smp. 133–135° isolieren liessen. Beide Kristallisate wurden vereinigt und gaben aus Aceton 5 mg Filixsäure, Smp. 172–174°, nach DC. und Massenspektrum ähnliches Gemisch wie oben mit den Homologen BBB, PBB und (PBP).

Wir danken Herrn Dr. G. Benl, München und Herrn H. Mellesics, Wien auch hier bestens für das erwähnte Pflanzenmaterial, Frä. R. Nupponen, Frau M. L. Lehtonen und Frau S. L. Vepsäläinen für technische Hilfe bei der Chromatographie sowie Herrn Liz. A. Huhtikangas für die Aufnahme von Massenspektren.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) A. Penttilä & J. Sundman, J. Pharm. Pharmacol. 13, 531 (1961); b) *idem*, Acta chem. scand. 17, 261 (1963); c) *idem*, *ibid.* 17, 2370 (1963); d) *idem*, 'The chemistry of Dryopteris acylphloroglucinols' (Review), J. Pharm. Pharmacol. 22, 393–404 (1970); e) O. Erämetsä & A. Penttilä, Acta chem. scand. 24, 3335 (1971).
- [2] a) M. v. Schantz & S. Nikula, Planta med. 10, 22 (1962); b) *idem*, *ibid.* 10, 98 (1962); c) M. v. Schantz & C.-J. Widén, Scientia pharmaceut. 35, 197 (1967).

³⁹⁾ Durch DC. lässt sich bisher nicht entscheiden, ob Trispara-aspidin oder Trispidinol vorliegt oder beide.

- [3] a) C.-J. Widén, Farm. Aikakaust. 77, 30 (1968); b) *idem*, Suomen Kemistilehti B, 41, 295 (1968); c) C.-J. Widén, V. Sorsa & J. Sarvela, Acta bot. Fenn. 97, 1 (1970); d) L. Haapalainen & C.-J. Widén, Farm. Aikakaust. 79, 161 (1970); e) C.-J. Widén, J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. 53, 2176 (1970); f) C.-J. Widén, G. Vida, J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. 54, 2824 (1971); g) M. Lounasmaa, C.-J. Widén & T. Reichstein, Helv. 54, 2850 (1971); h) C.-J. Widén & D. M. Britton, Canad. J. Bot. 49, 1589 (1971); i) M. Lounasmaa, A. Karjalainen, C.-J. Widén & A. Huhtikangas, Acta chem. scand. 25, 3428 (1971); k) *idem*, *ibid.* 25, 3441 (1971); l) *idem*, *ibid.* 26, 89 (1972); m) M. Lounasmaa, Planta med. 1973 (im Druck); n) R. Tryon, C.-J. Widén, A. Huhtikangas & M. Lounasmaa, Phytochemistry 12, 683 (1973); o) M. Lounasmaa, J.-C. Widén & A. Huhtikangas, Phytochemistry 12, 2017 (1973); p) M. Lounasmaa, C.-J. Widén & T. Reichstein, Helv. 56, 1133 (1973); q) C.-J. Widén, Farm. Aikakaust. 81, 91 (1972).
- [4] a) P. N. Mehra & T. C. Mittal, Planta Med. 9, 189 (1961); b) L. M. Molodozhnikova, A. I. Bankovskii & A. Nakaidze, Khim. Prir. Soedin 6, 130 (1970), Chem. Abstr. 73, 106303y (1970); c) B. A. Krivut & L. M. Molodozhnikova, *ibid.* 6, 684 (1970); Chem. Abstr. 74, 95244x (1971); d) L. M. Molodozhnikova & A. I. Bankovskii, *ibid.* 6, 766 (1970); Chem. Abstr. 74, 108143r (1971); e) L. M. Molodozhnikova, A. I. Bankovskii, N. M. Sergeev & A. I. Shreter, Chimiko-Farm. Žurnal 5, 32 (1971); Chem. Abstr. 75, 115854x (1971); f) L. M. Molodozhnikova & A. I. Bankovskii, Sb Nauč. Rab. VSCS. Nauč.-Jssled. Inst. Lek. Rast 1970 (1), 164; Chem. Abstr. 76, 70088c (1972).
- [5] a) S. Hisada & Y. Noro, Yakugaku Zasshi 81, 1270 (1961), Chem. Abstr. 56, 7430f (1962); b) S. Hisada, K. Shiraiishi & I. Inagaki, Phytochemistry 10, 2541 (1971); c) S. Hisada, S. Yasuno & I. Inagaki, Yakugaku Zasshi 91 (6) 687 (1971), Chem. Abstr. 75, 72543a (1971); d) S. Hisada, K. Shiraiishi & I. Inagaki, Phytochemistry 11, 1850 (1972); e) *idem*, *ibid.* 11, 2281 (1972); f) S. Hisada in litt. (19.6.1972); g) S. Hisada, K. Shiraiishi & I. Inagaki, Yakugaku Zasshi 92, 284 (1972); Chem. Abstr. 77, 2750h (1972); h) *idem*, *ibid.* 92, 1124 (1972); Chem. Abstr. 77, 151615v (1972); i) Y. Noro, K. Okuda, H. Shimada, S. Hisada, I. Inagaki, T. Tanaka & H. Yokohashi, Photochemistry 12, 1491 (1973); k) S. Hisada, O. Inoue & T. Inagaki, *ibid.* 12, 1493 (1973).
- [6] a) B. A. Hems & A. R. Todd, J. chem. Soc. 1937, 562; b) A. J. Birch & A. R. Todd, *ibid.* 1952, 3102; c) W. Riedl, Ber. deutsch. chem. Ges. 89, 2600 (1956); d) A. Orth & W. Riedl, Liebigs Ann. Chem. 663, 83 (1963) u. frühere Lit. daselbst; e) A. McGookin, A. Robertson & E. Tittensor, J. chem. Soc. 1939, 1579; f) H. Brockmann & K. Maier Liebigs Ann. Chem. 541, 53 (1939); g) W. L. Parker & F. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 90, 4716 (1968); h) W. L. Parker, J. J. Flynn & F. P. Boer, *ibid.* 90, 4723 (1968); i) T. Meickle & R. Stevens, Chem. Commun. 1972, 123.
- [7] a) R. E. G. Pichi-Sermolli, Webbia 8, 147 (1951); b) in litt. 30.6.1971.
- [8] a) P. Dansereau, Etudes macaronésiennes, I. Agron. Lusitana 23, (3) 151–187 (1961); b) V. W. Heywood in Flora Europaea I, 21 Cambridge Univ. Press 1964; c) R. T. Palhinha, Catalogo das Plantas Vasculares dos Açores p. 12, Ed. Soc. Estudos Açorianos Afonso Chaves, Lisboa 1966; d) J. de Carvalho e Vasconcellos, Pteridofitas de Portugal continental e ilhas adjacentes p. 91 Fundação Caluste Gulbenkian, Lisboa 1968; e) J. Amaral Franco, Nova Flora de Portugal I. Lisboa 1971; f) J. Jalas & J. Suominen (ed.) Atlas Florae Europaeae p. 106 (map 130), Academic Bookstore Helsinki 1972.
- [9] a) K. Lems, Sarracenia 5, 1 (1960); b) J. Lid, 'Contributions to the Flora of the Canary Islands', Norske Videnskaps-Akademi Oslo I. Mat.-Naturv. Kl. n.s. 23, 1–212 u. pl. 1967.
- [10] a) G. Benl, Nova Hedw. 74, 69 (1967); b) G. Benl & E. R. Sventenius, *ibid.* 20, 413 (1970).
- [11] R. B. Faden, G. Vida & T. Reichstein, in Vorbereitung.
- [12] O. Kuntze, Revisio generum plantarum 2, 812 (1891).
- [13] C. Christensen a) Index filicum, Kopenhagen (1906); b) Notizbl. Bot. Garten Berlin 9, 177 (1924).
- [14] E. A. C. L. E. Schelpe in Flora Zambesica (ed. by A. W. Exell & E. Launert) Pteridophyta, p. 220–225 London 1970.
- [15] R. C. Ching, Acta phytotaxonomica Sinica, 11, 17 (1966).
- [16] W. Greuter, F. D. Louis, T. Reichstein & J. Zaffran, Annales Musci Goulandris, 1, 213 (1973).
- [17] M. Ackermann & W. Mühlemann, Pharm. Acta Helv. 27, 157 (1946).

- [18] a) *G. Heller*, Ber. deutsch. chem. Ges. *45*, 423 (1912); *48*, 1286 (1915); b) *H. Leuchs & R. Sperling*, *ibid.* *48*, 151 (1915); c) *K. Hoesch*, *ibid.* *48*, 1129 (1915); d) *R. Robinson & K. Venkataraman*, J. chem. Soc. *1926*, 2347; e) *A. Sonn & K. Winzer*, Ber. deutsch. chem. Ges. *61*, 2303 (1928); f) *Org. Syntheses* *15*, 70 (1935), Coll. Vol. II, 522 (1943); g) *F. W. Canter, F. H. Curd & A. Robertson*, J. chem. Soc. *1931*, 1245; h) *H. P. Howells & J. G. Little*, J. Amer. chem. Soc. *54*, 2451 (1932); i) *T. Kariyone & I. Inagaki*, J. pharm. Soc. Japan *69*, 431 (1949); *Chem. Abstr.* *1950*, 3457; k) *P. Price & S. S. Israelstam*, J. org. Chemistry *29*, 2800 (1964); l) *F. H. Curd & A. Robertson*, J. chem. Soc. *1933*, 437 (bes. 443); m) *idem*, *ibid.* *1933*, 1173 (bes. 1178); n) *H. Brockmann & K. Maier*, Liebigs Ann. Chem. *535*, 149 (bes. 169) (1938); o) *L. L. Andersen*, Finnish Patent 36700 (1968).
- [19] *W. J. Hooker*, *Species Filicum* *4*, 125 und Tab. 218 (London 1857); reprint 1970. Verl. Cramer 3301 Lehrs.
- [20] a) *R. Kürsten*, Arch. Pharm. *229*, 258 (1891); b) *R. Boehm*, Arch. exp. Path. & Pharmakol. *35*, 1 (1896); c) *A. Heffter*, *ibid.* *38*, 458 (1897).
- [21] a) *I. Manton*, 'Problems of Cytology and Evolution in the Pteridophyta' p. 293–299, Cambridge University Press 1950; b) *I. Manton*, Cytological Information on the ferns of West-Tropical Africa in *A. H. G. Alston*, The ferns and fern allies of West-Tropical Africa, p. 75–81 (bes. p. 80), London 1959; c) *S. K. Roy & I. Manton*, New Phytol. *64*, 286 (1965).

228. Farbstoffsensibilisierte Photoreaktionen von vinylogenen Epoxy-carbonylverbindungen

von **Werner Skorianetz** und **Günther Ohloff**

Firmenich SA, Forschungslaboratorium, 1211 Genf 8

(25. 6. 73)

Summary. On irradiation in the presence of dye sensitizers, vinylogous epoxy carbonyl compounds undergo a novel photofragmentation reaction, to give furyl ketones in good yields. The fragmentation process is probably preceded by *trans-cis* isomerization of the double bond; in one case the *cis*-isomer could be isolated. In a side reaction epoxyenone **10** gives the cyclopentanone derivatives **13** and **14** by a [1, 2] shift of a methyl group.

Similar dye sensitized photolysis of the *endo*-peroxide **2** also gives the corresponding furyl ketone **4**, and the corresponding vinylogous epoxyketone **C** is probably an intermediate in this transformation.

The finding that dyes of relatively low triplet energies (~ 30 kcal/mol) efficiently sensitize these reactions, and a certain wave length dependence suggest that the usual triplet mechanism cannot be involved.

Im weiteren Verlauf der in unserem Laboratorium unternommenen Untersuchungen [1] über 1,2-Dioxolan-Umlagerungen stiessen wir auf das tricyclische 1,2-Epidioxid **2**, das in 45proz. Ausbeute bei der Reaktion von Singulett-Sauerstoff ($^1\Delta_g\text{O}_2$) mit dem Cyclopentadienderivat **1** [2] als eine bei 110° (0,01 Torr) unzersetzt destillierbare Flüssigkeit entsteht¹⁾.

1,2-Dioxolane sind bis auf einige phenylsubstituierte Derivate [3] als thermisch ausserordentlich labile Verbindungen bekannt. So lagert sich einer der einfachsten Vertreter dieser Reihe, das *endo*-Peroxid des Cyclopentadiens [4], bereits um -20° hauptsächlich in 4,5-Epoxy-

¹⁾ Daneben wurden peroxidfreie Isomerisationsprodukte gefasst, über die in einem anderen Zusammenhang später berichtet werden soll.