

- [24] H. H. Jaffé & M. Orchin, Theory and Application of UV. Spectroscopy, J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1964.
- [25] R. Hoffmann, P. D. Mollère & E. Heilbronner, J. Amer. chem. Soc. 95, 4860 (1973).
- [26] W. L. Jorgensen & W. T. Borden, *ibid.* 95, 6649 (1973).
- [27] E. Haselbach, C. Batich, A. Florey & P. Vogel, en préparation.
- [28] P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner & V. Hornung, *Helv.* 52, 1745 (1969); P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung & G. Schröder, *Helv.* 53, 1645 (1970); E. Haselbach, E. Heilbronner & G. Schröder, *Helv.* 54, 153 (1971); E. Heilbronner & H.-D. Martin, *Helv.* 55, 1490 (1972); C. Batich, P. Bischof & E. Heilbronner, J. El. Spectrosc. 7, 333 (1972/73).
- [29] H.-D. Martin, C. Heller & J. Werp, *Chem. Ber.* 107, 1393 (1974); H. Prinsbach & D. Hunkler, *ibid.* 106, 1804 (1973); R. B. Kinnel & P. K. Freeman, *Tetrahedron Letters* 1973, 4803; L. A. Paquette & M. J. Kukla, J. chem. Soc., *Chem. Commun.* 1973, 409; L. A. Paquette & L. M. Leichter, J. Amer. chem. Soc. 92, 1765 (1970); *ibid.* 93, 5128 (1972) et réf. citées.
- [30] P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinsbach & H.-D. Martin, *Helv.* 54, 1072 (1971).
- [31] W. Schäfer, A. Schweig, G. Maier & T. Sayrac, J. Amer. chem. Soc. 96, 279 (1974).
- [32] A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* 45, 179 (1949).
- [33] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker & C. D. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, 1970, p. 203.
- [34] O. Diels & S. Olsen, J. prakt. Chem. 156, 285 (1940).

100. Die Phloroglucide von drei *Dryopteris*-Arten von den Azoren sowie zwei Arten von Madeira und den Kanarischen Inseln zum Vergleich

von Carl-Johan Widén^a), Mauri Lounasmaa^b), Gabor Vida^c)
und Tadeus Reichstein^d)

(13. I. 75)

Unserem Freund, Herrn Prof. F. Šantavý (Olomouc), zu seinem 60. Geburtstag (23. 4. 1975) gewidmet.

Summary. The phloroglucinols of *Dryopteris aemula* from the Azores and from Brittany (France), *D. azorica* and *D. crispifolia*, a new tetraploid species endemic to the Azores [8], have been investigated. The following two species recently analysed with insufficient amounts of material have been reinvestigated using improved methods: *D. maderensis* and '*D. dilatata*' from Tenerife, a new species endemic to the Canary islands and described by Gibby *et al.* [8] as *D. guanchica* Gibby & Jermy. We have now found that both these species also contain much albaspidin, particularly the homologous BA. Former results for these and other species differing in some details were corrected (see Table 1) after careful re-examination of the old chromatograms.

D. aemula from all origins contains relatively large amounts of two new compounds: aemulin (1) and trisaemulin (20), the structures of which were proved by degradation, NMR.- and mass-spectroscopy. Trisaemulin was present as a mixture of two homologous BBB and BAB. The latter is the first three-ring phloroglucinol found in nature which carries an acetyl group in the middle ring. So far only butyryl-groups were found in this position.

D. azorica is diploid like *D. maderensis* and *D. intermedia* and all 3 taxa contain practically the same range of phloroglucinols. These facts are in agreement with conclusions based on morphology and cytology, which suggest that these three taxa are essentially conspecific.

^a) Dep. of Pharmacognosy, University of Helsinki; ^b) State Inst. f. Techn. Research (VTT) Chemico-Technical Lab., SF-02150 Otanemi, Finland; ^c) Dep. of Evolution and Genetics, Eötvös Loránd University, Budapest VIII, Hungary; ^d) Institut für Organ. Chemie, Universität, Basel.

D. crispifolia contains the same phloroglucinols as *D. dilatata* s. str.; this is a further example showing that occasionally different species produce the same compounds.

'*D. dilatata*' from Tenerife differs from *D. dilatata* s. str. chemically not only by the absence of para-aspidin, but also by the presence of the albaspidins-2 and -3. In the same way it differs of course from *D. crispifolia*. This is a welcome confirmation of the morphological results [8], showing that *D. crispifolia* is really different from '*D. dilatata*' from Tenerife, although it is difficult to differentiate pressed fronds of these two species.

Chemical results (see Table 1) are best compatible with the assumption that *D. dilatata* s. str. may have had its origin from a hybrid of *D. assimilis* × *D. maderensis* (= *D. azorica* = *D. intermedia*) with subsequent doubling of its chromosomes. They also would be compatible with the possibility that *D. crispifolia* has arisen from *D. aemula* and *D. azorica* in a similar way, provided the latter had suppressed formation of margaspidin and aemulin present in *D. aemula* but absent in *D. azorica* and *D. crispifolia*. No simple rationalisation is yet possible to explain the chemical results for '*D. dilatata*' from Tenerife with the phloroglucinols present in its putative ancestors.

1. Problemstellung und frühere Befunde. – Fast alle bisher untersuchten Arten der FarnGattung *Dryopteris* enthalten in ihren Rhizomen und Stielbasen charakteristische Phloroglucinderivate (Phloroglucide). Lit. bis 1970 und Strukturformeln vgl. Hegnauer [1], Berti & Bottari [1h], Penttilä & Sundman [2], v. Schantz et al. [3], weitere bis 1973 vgl. Widén et al. [4, bes. 4s]. Seither erschienen Publikationen über *D. gymnosora* [5] sowie über verschiedene *D.*-Arten aus Quebec und dem östlichen N-Amerika [4t], dabei ist noch Aspidin-AA [5] neu isoliert worden. Über das gelegentliche Vorkommen gleicher oder ähnlich gebauter Stoffe in anderen Pflanzen vgl. Lounasmaa et al. [4p], Crombie et al. [6a], Lounasmaa et al. [4u, v], Kashman et al. [6b].

In der Gattung *Dryopteris* ist es gelegentlich möglich, aus der chemischen Zusammensetzung der Phloroglucide Vermutungen über die mögliche Verwandtschaft verschiedener Arten zu begründen.

Im folgenden berichten wir über die chemische Untersuchung von drei *Dryopteris*-Arten von den Azoren. Die bisherigen Florenwerke, besonders die neueren [7] machen es klar, dass die systematische Zugehörigkeit der Vertreter dieser Gattung auf dem genannten Archipel revisionsbedürftig ist. Wie von Gibby et al. [8] ausgeführt, ist die Gattung *Dryopteris* auf den Azoren höchst wahrscheinlich nur durch die 4 folgenden Arten vertreten: *Dae. mula* (Aiton) O. Kuntze, *D. azorica* (Christ) Alston, *D. crispifolia* Rasbach & Reichst. und *D. borrieri* Newm.¹⁾ Von diesen ist *D. azorica* conspezifisch mit *D. maderensis* Alston von Madeira und nach Walker [10] auch mit der NE-amerikanischen *D. intermedia* (Muhl.) A. Gray [vgl. auch 4c]. Nach Gibby et al. [8] sollen *D. azorica* und *D. maderensis* zweckmässig als nahe verwandte Unterarten von *D. intermedia* aufgefasst werden. *D. crispifolia* ist eine neue tetraploide Art [8], die in gepresstem Zustand leicht mit der europäischen *D. dilatata* (Hoffm.) A. Gray²⁾ verwechselt werden kann und offenbar bisher mit ihr verwechselt wurde. Letztere kommt nach diesen Autoren [8] auf den Azoren, Canaren und auf Madeira nicht vor. Falls sie nicht mit der nordamerikanischen *D. campyloptera* Clarkson conspezifisch ist, was möglich, aber nicht bewiesen ist, so ist ihr Vorkommen auf Europa und einen Teil Asiens beschränkt. Von den chemischen Untersuchungen erhofften wir nütz-

¹⁾ Wir verwenden hier noch den Namen von Heywood in Flora Europea (1964), obwohl er nach Holub [9a] nicht brauchbar ist, dasselbe soll aber auch für den neuen Namen *D. pseudo-mas* (Wollaston) Holub & Pouzar [9a] zutreffen (vgl. Becherer [9b] und R. E. G. Pichi-Sermolli (mündl. Mitt.)).

²⁾ Letztere ist nach Jermy [11] wieder als *D. austriaca* (Jacq.) Woyнар zu bezeichnen. Wir verwenden hier noch den Namen von Heywood in Flora Europea (1964), um den Vergleich mit früheren Publikationen [1–4] nicht unnötig zu erschweren.

liche Hinweise zur Abklärung der Verwandtschaftsverhältnisse zu erhalten. Es wurden *D. aemula* (von den Azoren), *D. azorica* und *D. crispifolia* analysiert. Die verwendeten Pflanzen wurden weitmöglichst auch cytologisch kontrolliert. Da die chemischen Resultate für *D. aemula* etwas von früheren Befunden [3c] für Pflanzen aus Grossbritannien und aus Madeira abwichen, haben wir auch noch Material derselben Art von der Bretagne mit den jetzt etwas verbesserten Methoden analysiert, für Vergleichszwecke auch *D. maderensis*, die früher [4c] nur im DC. und PC. untersucht wurde. Schliesslich haben wir auch noch eine etwas grössere Menge von am Standort gesammeltem Rhizom der «*D. dilatata*» von Tenerife analysiert, die von authentischer *D. dilatata* (Hoffm.) A. Gray ebenfalls verschieden [8], aber mit *D. crispifolia* verwandt ist. Diese Pflanze wird von Gibby et al. [8] als *D. guanchicha* Gibby & Jermy beschrieben. Wir haben von ihr kürzlich bereits chemische Resultate publiziert [4s], die aber mit ungenügenden Mengen von kultiviertem Material erarbeitet werden mussten.

Mit den jetzt verbesserten Methoden konnten auch einige früher publizierte Resultate etwas ergänzt werden; so konnten im alten Material teilweise noch neue Stoffe (z.B. Aemulin (1) etc.) nachgewiesen werden, die früher nicht aufgefunden wurden. Scheinbare Diskrepanzen wurden so abgeklärt (vgl. Tab. 1)^{a)}.

Von jeder untersuchten Pflanze wurde ein gepresster Wedel als Beleg im Botanischen Institut der Universität Helsinki (H) hinterlegt. Von *D. azorica* und *D. crispifolia* wurden teilweise schon im Feld unreife Sporangien oder Wurzelspitzen fixiert und zur cytologischen Kontrolle per Luftpost nach Budapest geschickt, wo sie von G. Vida untersucht wurden. Ausserdem wurden lebende junge Pflanzen, teilweise auch reife Sporen gesammelt und von Reichstein in Basel kultiviert, so dass gutes Material für weitere cytologische Kontrollen und experimentelle Arbeit zur Verfügung stand. Die cytologische Kontrolle der *D. aemula* der Azoren missglückte, doch hatte Frau M. Gibby in Liverpool lebendes Material von dort untersucht, das sich wie die Pflanzen aus Irland, Grossbritannien [12] und Frankreich als diploid erwies.

2. Beschaffung des Pflanzenmaterials. - Rhizome, gepresste Wedel und soweit vorhanden reine, reife Sporen von den Azoren wurden anlässlich einer Exkursion im Frühjahr 1973 von H. und K. Rasbach, H. L. und T. Reichstein gesammelt. Die Rhizome wurden gewaschen, baldmöglichst über kleinem elektrischem Ofen bei ca. 40-45° getrocknet, persönlich nach Basel gebracht und dann nach Helsinki gesandt, wo die Extraktion und Trennung vorgenommen wurde. *D. aemula* aus der Bretagne wurde im Herbst 1973 von T. Reichstein gesammelt. Im folgenden geben wir die genaue Provenienz.

2.1 *D. aemula*. TR-3470, 4 Rhizome, Azoren, São Miguel, neben Strasse unter Vista do Roi, ca. 450 m Höhe, relativ sonnig, 22.4.1973; TR-3500, 25 Rhizome, Azoren, São Miguel neben Strasse von Relva nach Vista do Rei bei ca. 550-650 m, 28.4.1973. Total 29 Stück = 200 g (trocken). In der Bretagne wurde zur Sicherheit jedes Rhizom einzeln nummeriert und erst nach Kontrolle der zugehörigen Wedel und Sporen vereinigt. Nr. TR-3649, 3653, 3656, 3657, 3661, 3662, 3663, 3664, Franco, Finistère, Forêt de Cranou südwestl. Brest, 10. Okt. 1973. Total 8 Stück = 102 g trocken.

^{a)} Nach Korrektur früherer Angaben [4c, h, s] durch Kontrolle der alten Chromatogramme.

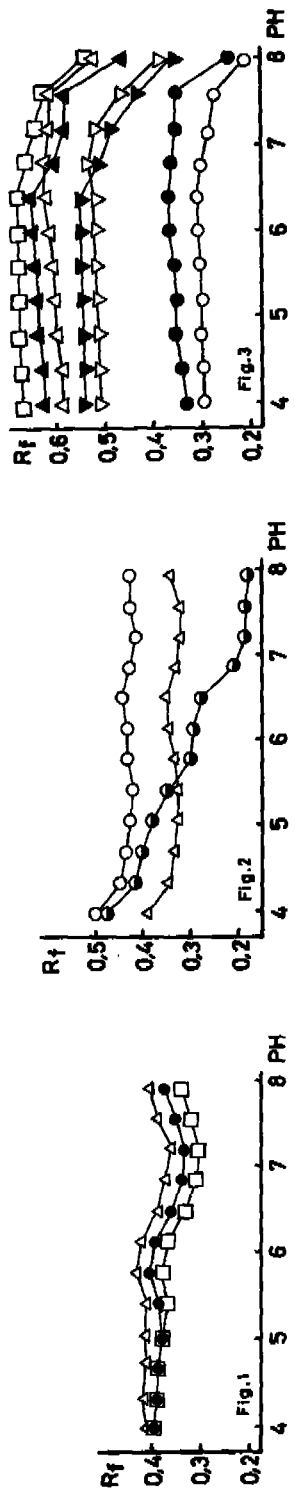


Fig. 1. Fließmittel: *n*-Hexan/Chloroform/Äthanol 47.5:47.5:5 (Gewichtsteile); 1mal entwickelt. Δ = Aemulin-BB (1) (gelbbraun); \bullet = Phloraspidinol-BB (11 in [4f]) (violett); \square = Margaspidin-BB (12 in [4f]) (braun)

Fig. 2. Fließmittel: *n*-Hexan/Chloroform 1:1 (Gewichtsteile), 3mal entwickelt. \circ = Trisaemulin-BBB (20 B) (braun) und Paraaspidin-BB (braun, läuft Spur schneller); Δ = Trisaemulin-BAB (20 A) (braun) und Paraaspidin-AB [4t, p. 629] (braun) läuft Spur schneller; \bullet = Trisaspidinol-BBB (PBP) (6 in [4s]) (braun) und Trisparaaspidin (14 in [4e]) (braun), die sich dabei nicht trennen lassen

Fig. 3. Fließmittel *n*-Hexan/Chloroform 1:1 (Gewichtsteile), 3mal entwickelt. \square = Albaspidin-BB (rot); \blacktriangle = Aspidin-BB (gelb) und Albaspidin-BA (rot); Δ = Ortho-desaspidin-BB (28 B) (orange); ∇ = Aspidin-AB (gelb) und Albaspidin-AA (rot); ∇ = Ortho-desaspidin-AB (28 A) (orange); \bullet = Desaspidin-BB (rötlich orange); \circ = Desaspidin-AB (rötlich orange)

2.2 *D. azorica*. TR-3468, 20 Rhizome, Azoren, São Miguel bei Vista do Rei – Sete Cidades, ca. 530 m, 22.4.1973 und TR-3471, 4 grosse Rhizome in feuchter Schlucht neben Strasse von Vista do Rei zum Lagoa verde, ca. 320 m. 22.4.1973. Total 24 Stück = 330 g (trocken), diploid, $n = 41$ (G.V. 14.8.73).

2.3 *D. crispifolia*. TR-3530, 2 Rhizome grosser Pflanzen, Azoron, Pico, NW-Hang des Berges Pico, ca. 800 m leg. H. und K. Rasbach, 8.5.1973. Zusammen 260 g (getrocknet). Tetraploid, $n = 80-82$ (G.V. 14.6.1973).

2.4 '*D. dilatata*' von Tenorife. TR-3721, 15 Rhizome, Tenorife Anagagebirge, Pico de Limante, ca. 800 m leg. H. Metheis, 23.2.1974. Total 45 g (getrocknet).

2.5 *D. maderensis*. TR-2597, Madeira, 17° 12,5' W 32° 49' N. Bachschlucht ca. 10 km südl. Porto do Moniz leg. C. J. De Joncheere, J. D. Louis, H. L. und T. Reichstein 3.4.1969, 1 Rhizom getrocknet; TR-2611, 16° 49,6' W 32° 43,7' N neben Strasse bei Sauto da Serra leg. H. Pickering und obige 7.4.1969, 3 Rhizome getrocknet; total 4 Stück 90 g.

3. Chemische Untersuchung. – 3.1 *Methoden*. Es wurden weitgehend dieselben Methoden verwendet wie früher [4s]. Die Fig. 1–3 zeigen die Differenzierung der neuen Stoffe von bekannten Phlorogluciden im DC., wobei auch die Schwierigkeiten sichtbar werden, die gelegentlich auftreten. Wir verglichen dabei auch die Ortho-desaspidine-BB (**28 B**) und -AB (**28 A**). Letzteres ist ein neuer Stoff, der bisher in Farnen nicht gefunden wurde. Wir haben ihn synthetisiert, weil er im DC. leicht mit anderen Phlorogluciden (bes. Albaspidin-AA, Aspidin-AB, Para-aspidin-BB und Trisaemulin-BBB (**20 B**)) verwechselt werden kann. Ortho-desaspidin-BB (**28 B**) ist bereits von Penttilä & Sundman [21] synthetisiert und in Spuren aus *D. austriaca* (vermutlich *sensu lato*) isoliert worden. Damals wurde zwischen *D. assimilis*, *D. dilatata* (in Finnland selten) und *D. carthusiana* nicht immer unterschieden und alle drei als *D. austriaca* bezeichnet.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, ist Aemulin (**1**) in den verwendeten Systemen von Phloraspidinol-BB und Margaspidin-BB besonders bei höherem pH (6–8) gut trennbar. Hingegen sind die zwei letztgenannten Stoffe dabei kaum voneinander trennbar, unterscheiden sich aber sehr deutlich durch ihre Färbungen beim Spritzen mit Echtblausalz-B. Gut trennbar sind die Trisaemuline-BAB (**20 A**) und -BBB (**20 B**) im System von Fig. 2 bei jedem pH zwischen 4–8. Bei höherem pH sind sie auch gut trennbar von Trisaspidinol. Letzteres zeigt (wie Trispara-aspidin) eine besonders grosse pH-Abhängigkeit [4s]. Trisaemulin-BBB (**20 B**) lässt sich dagegen schlecht von Para-aspidin-BB trennen.

Wie aus Fig. 3 ersichtlich, sind die Ortho-desaspidine-AB (**28 A**) und -BB (**28 B**) gut voneinander trennbar, dasselbe trifft für die Aspidine-AB und -BB (**4a** und **4** in [4f]) zu. Dagegen zeigen «Albaspidin-2» (= Gemisch der Albaspidine-BA und -PA), Aspidin-BB und Ortho-desaspidin-BB einen so ähnlichen Kurvenverlauf, dass ihre Trennung kaum gelingt. Dasselbe gilt für Albaspidin-AA, Aspidin-AB, Ortho-desaspidin-AB (**28 A**), Para-aspidin-BB und Trisaemulin-BBB (**20 B**) im pH-Bereich von 4–7 (bei pH 4–5 laufen die Albaspidine jeweils ganz wenig rascher). Bei pH 7–8 lassen sich jedoch Para-aspidin-BB und Trisaemulin-BBB (**20 B**) von Albaspidin-AA, Aspidin-AB und Ortho-desaspidin-AB (**28 A**) knapp trennen. Unterschiedlich sind auch die Färbungen mit Echtblausalz-B frisch nach dem Spritzen: rot für die Albaspidine, gelb für die Aspidine, orange für die Ortho-desaspidine, braun für die Para-aspidine und Trisaemuline (**20**). In *Dryopteris*-Arten, die viel Albaspidin enthalten,

wie *D. spinulosa* [4c] und *D. maderensis* ist der Nachweis von Ortho-desaspidin im DC. daher fast unmöglich und präparative Isolierung erwünscht.

3.2 *Resultate*. Die Ergebnisse der Analyse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Hier werden die Befunde bei den einzelnen Arten noch kurz besprochen, insbesondere die Zusammensetzung der daraus isolierten Kristallisate (Einzelheiten vgl. exper. Teil). Diese bestanden, wie bei vielen früheren Untersuchungen aus Gemischen von Homologen, die sich oft kaum trennen lassen, deren Zusammensetzung aus Massenspektren, teilweise auch aus NMR.-Spektren sowie durch reduktive Spaltung mit anschliessender Analyse der Spaltstücke ermittelt wurde. Bezeichnung der Homologen (A = Acetyl-, P = Propionyl-, B = *n*-Butyryl-, V = *n*-Valeryl-Seitenketten) wie früher [4s]. In kleinen Mengen gefundene Komponenten wurden in Klammern gesetzt. Abkürzungen: DC. = Dünnschichtchromatographie; PC. = Papierchromatographie, weitere vgl. Einleitung zu exper. Teil. Die Rohfilicine enthielten ausser den in Kristallen gefassten Stoffen natürlich noch weitere Phloroglucide, die wie früher beschrieben durch DC. ermittelt wurden [4s]. Sie sind in Tab. 1 angegeben.

3.2.1 *D. aemula*. a) TR-3470 und -3500 von den Azoren. In Kristallen wurden isoliert: Aspidin-AB (-BB), Phloraspidinol-BB, Margaspidin-BB, Aemulin-BB (1) und Trisaemulin (20), von letzterem ein Teil als fast reines BBB-Homologes, der Rest als Gemisch, das vorwiegend BBB und etwas BAB enthielt. Aemulin (1) und Trisaemulin (20) sind neue Stoffe, Strukturermittlung vgl. 4. In den Fig. 1 und 2 geben wir ihre Charakterisierung durch DC. bei verschiedenem pH im Vergleich zu ähnlich wandernden Stoffen (Trisaspidinol, Phloraspidinol und Margaspidin).

b) TR-3549 etc. (8 Rhizome) aus der Bretagne. In Kristallen isoliert wurden: Aspidin-BB; Aspidin-AB, das noch wenig Aspidin-BB enthielt; Margaspidin-BB; Aemulin-BB und Trisaemulin-BAB, das nach DC. und Massenspektrum noch etwas BBB-Homologes enthielt.

Aemulin (1) und Trisaemulin (20) sind früher [4c] aus *D. aemula* (von Madeira und aus Grossbritannien) nicht isoliert worden. Mit den jetzt verbesserten Methoden konnte in dem alten Material die Anwesenheit von relativ viel Aemulin festgestellt werden, wahrscheinlich war auch etwas Trisaemulin anwesend.

3.2.2 *D. azorica*, TR-3468 und -3471. Aus diesem Material erhielten wir Kristalle von reinem Aspidin-BB sowie ein weiteres Präparat, das hauptsächlich Aspidin-AB enthielt mit wenig BB-Homologen. Im Rohfilicin waren daneben kleine Mengen Flavaspidsäure, «Albaspidin-1» und «Albaspidin-2» nachweisbar (Tab. 1). Das Resultat entsprach weitgehend der früher mit ungenügenden Mengen durchgeführten Analyse [4c] (vgl. Tab. 1).

3.2.3 *D. crispifolia*, TR-3530. Auch hier wurden in Kristallen nur Aspidin-BB und -AB isoliert. Weitere nachgewiesene Stoffe vgl. Tab. 1.

3.2.4 «*D. dilatata*», TR-3721 von Tenerife. Wir erhielten die Aspidine BB und AB in Kristallen. Die Rohfilicine enthielten nach DC. ausser den früher in Spuren nachgewiesenen Stoffen relativ viel «Albaspidin-2» und eine Spur «Albaspidin-3». Die Kontrolle des alten Materials [4s] zeigte, dass es ganz ähnliche Mengen derselben Homologen enthielt. Die von uns früher [4c] untersuchte *D. dilatata* aus Europa enthielt weder Aemulin (1) noch «Albaspidin-2». Wegen Anwesenheit von viel Paraspidin konnte nicht sicher festgestellt werden, ob auch Trisaemulin (20) anwesend

Tab. 1. *Semiquantitative Zusammensetzung der Phloroglucide der Formelnummern*

Art, Herbar- nummer sowie Lit. für die früher schon analysierten Arten	Herkunft ⁵⁾	Ploidiestufe ⁶⁾	Fortpflanzung ⁷⁾	Eingesetzte Menge Rhizom in g	Äther-Extrakt roh in g (in %)	MgO-Rohfilicin in g (in %)	Ba(OH) ₂ -Rohfilicin in g (in %)	Aspidinol ⁸⁾ 1 in [4f]	Flavaspidsäure 3 in [4f]	Aspidin-BB(-PB) 4 in [4f]	Aspidin-AB 4a in [4f]	Para-aspidin 5 in [4f]	Desaspidin 7 in [4f]
<i>D. aemula</i> [4c]	M	(2x)	s	18	0,90 (5,0)	0,127 (0,7)	n.h.	(+)	(+)	++ ⁹⁾	++ ⁹⁾	++	(+)
<i>D. aemula</i> [4c]	Br	(2x)	s	1,4	0,08 (5,7)	n.g.	n.h.	(+)	(+)	++ ⁹⁾	++ ⁹⁾	+	-
<i>D. aemula</i> TR-3470 + 3500	Az	(2x)	s	170	6,9 (4,1)	0,534 (0,31)	0,161 (0,10)	(+)	(+)	+	++	++	(+)
<i>D. aemula</i> TR-3549 etc.	Ga	(2x)	s	85	4,6 (5,4)	1,04 (1,22)	1,54 (1,81)	(+)	(+)	+	++	++	-
<i>D. azorica</i> [4c]	Az	(2x)	s	2	n.g.	n.h.			(+)	+++	+++	-	-
<i>D. azorica</i> TR-3468 + 3471	Az	2x	s	271	5,6 (2,1)	1,201 (0,45)	0,117 (0,04)	-	+	+++	+++	-	-
<i>D. crispifolia</i> TR-3530	Az	4x	s	162	4,7 (2,9)	0,184 (0,11)	0,104 (0,06)	+	+	+++	++	++	(+)
<i>D. dilatata</i> TR-3721	C	(4x)	s	34,5	1,09 (3,2)	0,30 (0,87)	0 (0)	-	(+)	+++	++	-	-
<i>D. dilatata</i> [4s] TR-1965/2181	C	4x	s	13,5	0,5 (3,70)	0,03 (0,22)	n.h.	-	+	+++	+++	-	(+)
<i>D. dilatata</i> aus Europa [4c]	H	4x	s	215	9,45 (4,4)	1,25 (0,59)	n.h.	+	+	+++	++	+++	(+)
<i>D. maderensis</i> TR-2597, 2611 vgl. [4c] ⁸⁾	M	2x	s	85	5,74 (6,7)	0,25 (0,29)	n.h.	-	+	+++	++ ⁹⁾	-	-
<i>D. intermedia</i> [4h]	Cd	2x	s	160	18,3 (11,4)	0,39 (0,87)	n.h.	-	(+)/++	+++	+++	-	-

4) Es bedeuten: - = weniger als 1%; (+) = 1-5%; + = 5-10%; ++ = 5-20% 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 [4c]. n.g. = nicht gewogen, n.h. = nicht hergestellt.

5) M = Madeira, Br = Grossbritannien, Az = Azoren, Ga = Frankreich (hier Bretagne), C = Canarische Inseln, H = Schweiz, Cd = Canada.

6) Angaben ohne Klammern, wenn das hier untersuchte Material oder eine Schwesterpflanze cytologisch kontrolliert wurde. In Klammern, wenn aus der Literatur bekannt ist, dass die untersuchte Art bisher immer in der angegebenen Ploidiestufe angetroffen wurde.

7) Fortpflanzungsart: a = apogam; s = sexuell.

weitgehend nach [4f] und [4s] hier untersucht sowie 2 weiteren Drvoditeris-Arten⁴⁾

«Albaspidin-1» 9 in [4f]	«Albaspidin-2» 9a in [4f] ⁹⁾	«Albaspidin-3» 5 in [4s]	Phloraspin 16 in [4f]	Phloraspidinol 11 in [4f]	Margaspidin 12 in [4f]	Methylen-bis- desaspidinol 13 in [4f]	Phloropyron 14 in [4f]	Filixsäure 16 in [4f] ⁹⁾	Trispara-aspidin 20 in [4f] ⁹⁾	Trisdesaspidin 21 in [4f]	Trisflavaspidsäure 22 in [4f]	Methylen-bis- aspidinol 6 in [4s]	Trisaspidinol 8 in [4s] ⁹⁾	Aemulin (1)	Trisaemulin (20)
-	-	? ⁹⁾	-	+	++	-	?	-	-	-	-	-	-	++ ³⁾	? ³⁾
-	-	? ⁹⁾	-	+	+++	-	-	-	-	-	-	-	-	++ ³⁾	? ³⁾
-	-	?	-	+	+++	-	(+)	-	-	-	-	(+)	-	++	+
-	-	?	-	(+)	+++	-	(+)	-	-	-	-	-	-	++	+
(+)	(+) ³⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	- ³⁾	- ³⁾
(+)	(+)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	? ⁹⁾	-	-	-	-	(+)	-	-	-	-	(+)	-	-	?
(+)	++	(+)	-	-	-	-	(+)	-	-	-	-	-	-	-	-
(+)	++ ³⁾	(+) ³⁾	-	-	-	-	(+)	-	-	-	-	-	-	- ³⁾	-
(+)	-	? ⁹⁾	-	-	-	-	(+)	-	-	-	-	-	-	- ³⁾	- ⁹⁾
(+)	++ ³⁾	++ ³⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(+)	(+)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

⁹⁾ Aspidinol ist vermutlich immer ein Artefakt. Es entsteht besonders leicht aus Para-aspidin (5 in [3f]) und wird daher häufig in Röhfilicinen gefunden, die reich an Para-aspidin sind. Im rohen Ätherextrakt, der nie mit Alkali behandelt wurde, kommt es dann nicht vor.

⁹⁾ In den zum Nachweis benützten Systemen sind «Albaspidin-2», besonders Albaspidin-BA, Aspidin-BB, Ortho-desaspidin-BB (28 B) und Filixsäure schwer zu trennen [4d] (vgl. Fig. 3) und Trispara-aspidin von Trisaspidinol ohne präparative Isolierung nicht zu unterscheiden [4s, p. 2131]. Auch Albaspidin-AA ist nur schlecht trennbar von Aspidin-AB, Para-aspidin-BB und Ortho-desaspidin-AB (28 A). Bei Anwesenheit von viel Para-aspidin wie in *D. dilatata* s. str. wird aber auch der Nachweis von Trisaemulin-(20) im DC. stark erschwert, es ist daher unsicher, aber höchst wahrscheinlich, dass dieser Stoff in *D. dilatata* wirklich abwesend ist.

ist; doch ist dies aus biogenetischen Gründen unwahrscheinlich, da die entsprechenden zweikernigen Stoffe (Aemulin und Margaspidin) abwesend sind.

Tabelle 2. Zusammensetzung (in %) der Acylfilicinsäuren nach reduktiver Spaltung der rohen Phloroglucide¹⁰⁾

Art, Nummern und Herkunft		Butyryl- filicinsäure 10 in [4s]	Propionyl- filicinsäure 11 in [4s]	Acetyl- filicinsäure 12 in [4s]
<i>D. aemula</i> TR-3649 etc.	Ga	40	–	60
<i>D. azorica</i> TR-3468 + 3471	Az	46	8	46
<i>D. crispifolia</i> TR-3530	Az	85	5	10
<i>D. «dilalata»</i> TR-3721	C	40	20	40
<i>D. maderensis</i> TR-2597 und TR-2611	M	61	2	37

3.2.5 *D. maderensis*. TR-2597 und -2611. Hier erhielten wir Aspidin-BB in Kristallen. Ausser dem früher [4c] nachgewiesenen Aspidin-AB und Flavaspidsäure sowie in Spuren beobachteten Albaspidinen fanden wir jetzt relativ viel der «Albaspidine-2» und -3».

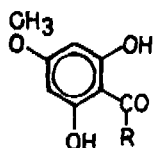
4. Strukturen. – 4.1 *Aemulin-BB* (1). Die Struktur dieses Stoffes folgt aus dem Massenspektrum (Fig. 4), dem NMR.-Spektrum (Fig. 11) und dem Resultat der reduktiven Spaltung. Die letztere liefert Methylphlorbutyrophenon (2) und ψ -Aspidinol-B (3), die durch DC. und PC. identifiziert wurden.

Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Trennung der Phloracylophenone (21) von den entsprechenden Methylphloracylophenonen (22) im PC. nicht möglich ist [2a, h] und im DC. nur teilweise gelingt [4a] [4s, S. 2133]. Dagegen lassen sich die 3 isomeren Aspidinole 3, 4 und 5 und ihre Homologen eindeutig voneinander unterscheiden. Im PC. bei pH 8,6 nach *Penttilä & Sundman* [2a, h] sind sie zwar nur teilweise trennbar, geben beim Sprühen mit Echtblausalz-B aber verschiedene Färbungen (vgl. Tab. 3). Im DC. lässt sich ψ -Aspidinol (3) bei jedem pH (zwischen 4–8) von seinen zwei Isomeren 4 und 5 trennen [4d]. Die zwei letztgenannten Stoffe zeigen dabei jeweils zwar ähnliche Laufstrecken, lassen sich aber durch ihre verschiedenen Färbungen (Tab. 3) gut unterscheiden.

Iso-aspidinol (5) müsste u. a. durch Spaltung aus Isoaspidin (6 in [4f]) entstehen. Wir haben diesen Stoff nach *Penttilä & Sundman* [21] bereitet. Er zeigte $M^+ = 460$ und im DC. bei pH 6,0 einen Rf-Wert 0,30 (Färbung mit Echtblausalz: gelb). Er läuft somit etwas langsamer als die Aspidine-BB und -AB, die ebenfalls gelbe Flecke liefern. Iso-aspidin konnten wir bisher in keinem Farn nachweisen, in Übereinstimmung mit *Penttilä & Sundman* [21].

Um Verwechslungen auszuschliessen, wurden auch noch die 4 homologen Desaspidinole 16–19 nach bewährten Methoden [13] [4b] synthetisch bereitet.

¹⁰⁾ Semiquantitativ bestimmt durch PC. [2a, b]. Die gefundenen Werte geben ein Mass für die Verteilung der homologen Phloroglucide [4f].



- 16** (R = CH₃) = Desaspidinol-A, C₉H₁₀O₄ (182,2) Smp. 137–139°
17 (R = C₂H₅) = Desaspidinol-P, C₁₀H₁₂O₄ (196,2) Smp. 118–120°
18 (R = *n*-C₃H₇) = Desaspidinol-B, C₁₁H₁₄O₄ (210,2) Smp. 127–128°
19 (R = *n*-C₄H₉) = Desaspidinol-V, C₁₂H₁₆O₄ (224,2) Smp. 96–98°

Sie lassen sich alle im PC. nach *Penttilä & Sundman* [2a, 2b] gut von **3**, **4** und **5** wie voneinander unterscheiden (vgl. Tab. 3). Im DC.-System von Fig. 1 zeigen **16–19** aber fast alle dieselben Laufstrecken.

Tabelle 3. *Rf*-Werte und Färbungen der drei isomeren Aspidinole sowie der 4 homologen Desaspidinole mit Echtblausalz-B

Stoff	Rf-Wert im PC. ¹¹⁾	Färbung	
		im PC.	im DC. [4d]
Aspidinol-B (4)	0,68	violett	violett
Iso-aspidinol-B (5)	0,66	gelbbraun	braunviolett
<i>ψ</i> -Aspidinol-B (3)	0,63	braun	braun
Desaspidinol-A (16)	0,16	purpur	purpur
Desaspidinol-P (17)	0,37	purpur	purpur
Desaspidinol-B (18)	0,56	purpur	purpur
Desaspidinol-V (19)	0,75	purpur	purpur

Die Kombination der für die Spaltprodukte **2** und **3** gefundenen Daten mit den Spektren ergibt für Aemulin eindeutig Struktur **1**. Das isolierte Präparat enthielt keine nachweisbaren Mengen an Homologen.

4.2 *Trisaemulin* (**20**) wurde in Form von zwei krist. Präparaten erhalten, die beide nicht völlig einheitlich waren. Das eine bestand aus nahezu reinem Homologen-BAB, das zweite vorwiegend aus dem höheren Homologen-BBB, denen wir die Formeln **20A** und **20B** zuschreiben. Diese zwei Homologen sind im System von Fig. 2 bei jedem pH (zwischen 4–8) relativ gut trennbar.

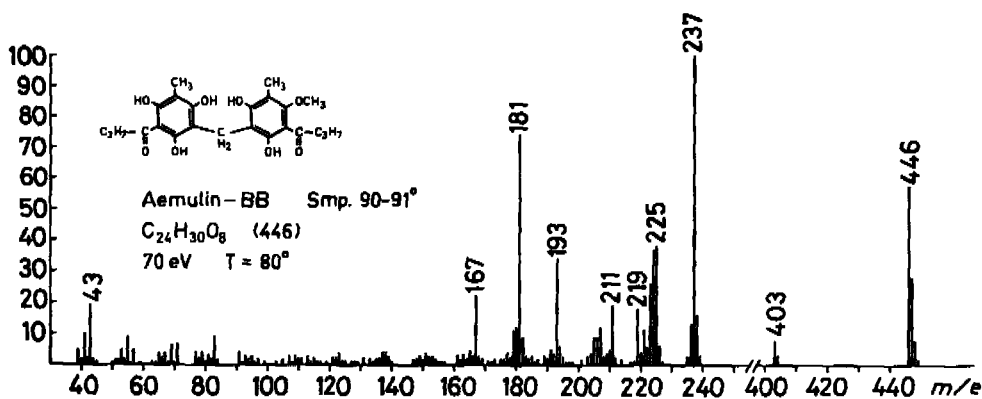
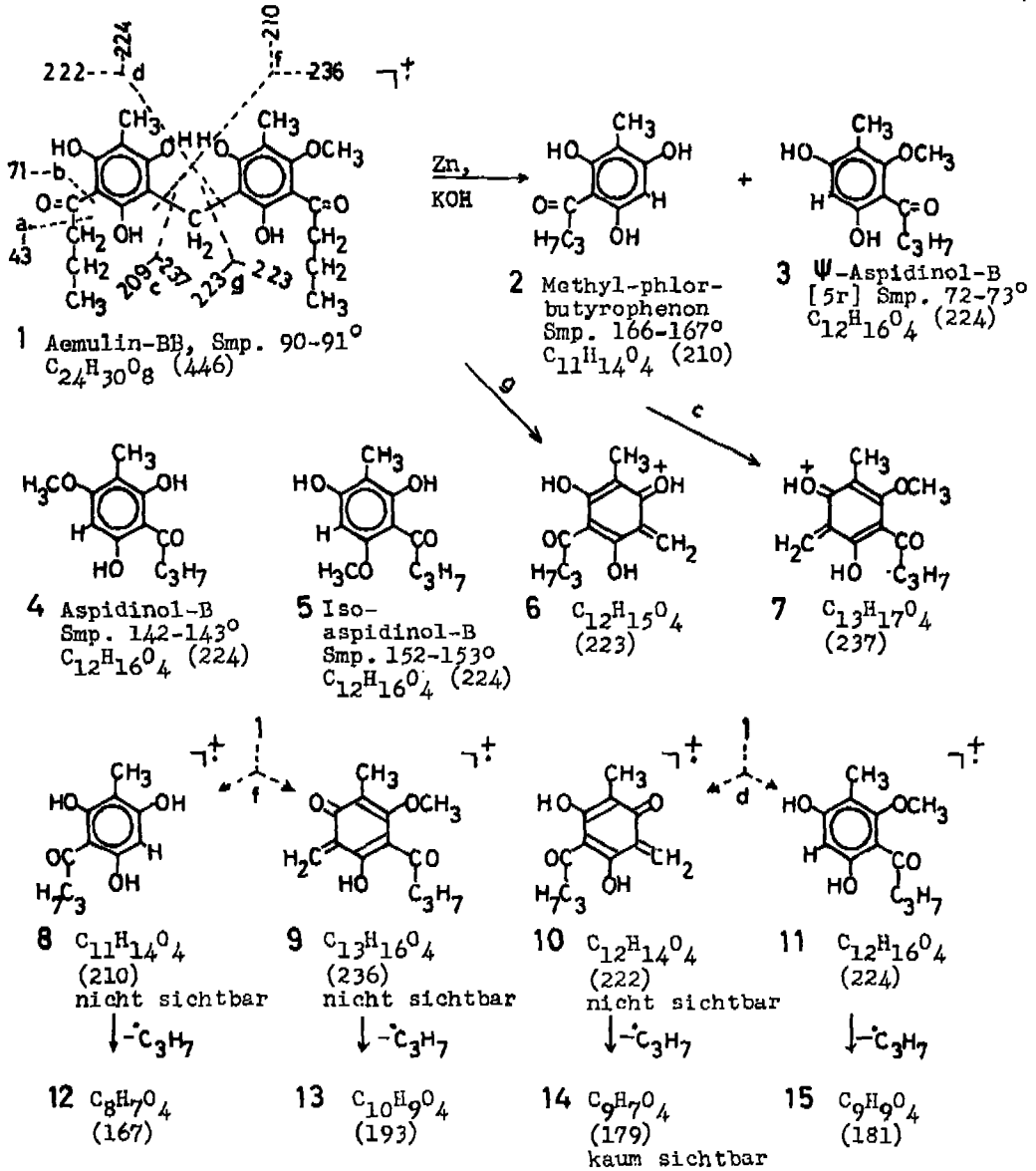


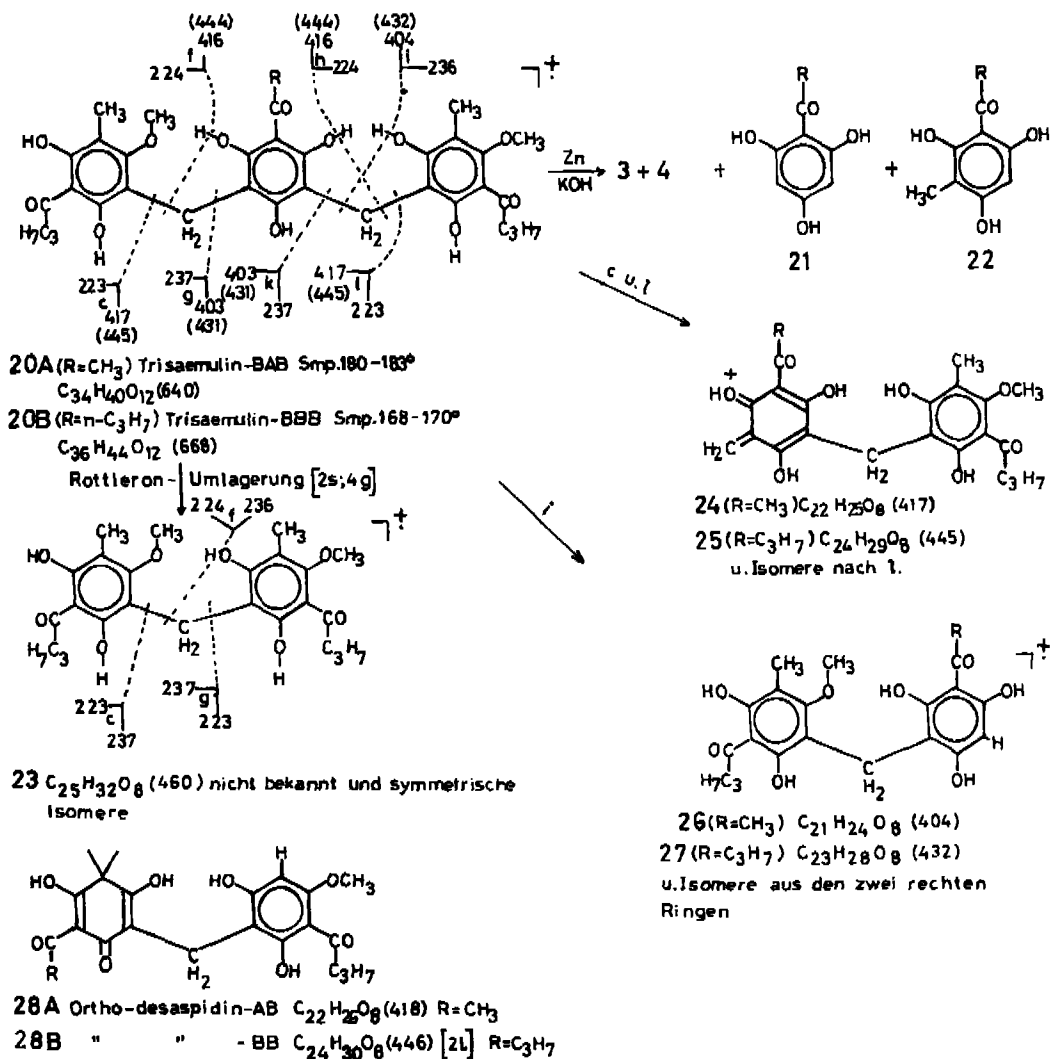
Fig. 4. Massenspektrum von Aemulin-BB (**1**). Temp. der Probe 80°¹²⁾

¹¹⁾ Bei pH 8,6; Fließmittel Cyclohexan/Chloroform 1:1 [2a, 2h].

¹²⁾ Wir danken Herrn Liz. A. Hukkinangas, Helsinki für die Aufnahme dieses Spektrums; es diente dazu ein Perkin-Elmer 270 Mass-Spektrometer mit direktem Einlass-System bei 70 eV.



Die Strukturen dieser zwei Stoffe stützen sich wieder auf die Massenspektren, NMR.-Spektren und die nach reduktiver Spaltung nachgewiesenen Spaltstücke. Das Präparat vom Smp. 180-183° (vorwiegend 20A) zeigte im Massenspektrum (Fig. 5) eine recht deutliche Spitze des Molekelions bei m/e 640 und fünf weitere sehr schwache Spitzen mit jeweils um 14 höheren Massenzahlen, die vielleicht von Spuren höherer Homologen herrühren. Im NMR.-Spektrum (Fig. 12) ist ein deutliches Signal der $-CO-CH_3$ Gruppe ($\delta = 2,72$ ppm) sichtbar. Die reduktive Spaltung lieferte Aspidinol-B (4) und ψ -Aspidinol-B (3), die wieder durch PC. und DC. eindeutig iden-



tifiziert werden konnten. Niedere Homologe dieser zwei Stoffe wurden nicht beobachtet. Daneben wurden im DC. die Flecke der Phloracylophenone (**21**) und Methylphloracylophenone (**22**) beobachtet, wobei die Länge der Seitenkette R nicht mit Sicherheit bestimmt werden konnte, weil die Homologen dieser Stoffe mit den bisherigen Methoden ([4s], bes. p. 2133) im DC. nur partiell und im PC. gar nicht trennbar sind. **20A** ist das erste dreikernige Phloroglucid, das bisher aus Farnen isoliert wurde, bei dem der mittlere Ring eine Acetylgruppe trägt. Bisher wurden in dieser Stellung nur Butyrylreste beobachtet.

Die beobachteten Spitzen sind verständlich, wenn man annimmt, dass die Spaltungen vorwiegend an den in Formel 1 punktiert markierten Stellen nach den Schemata a-g verlaufen, also analog, wie sie früher an ähnlich gebauten Stoffen beobachtet wurden [4i, k, l, g, n, p], und dass die positive Ladung sich weitgehend an den Bruchstücken findet, welche die Methoxygruppe tragen [41]. Es ergibt sich

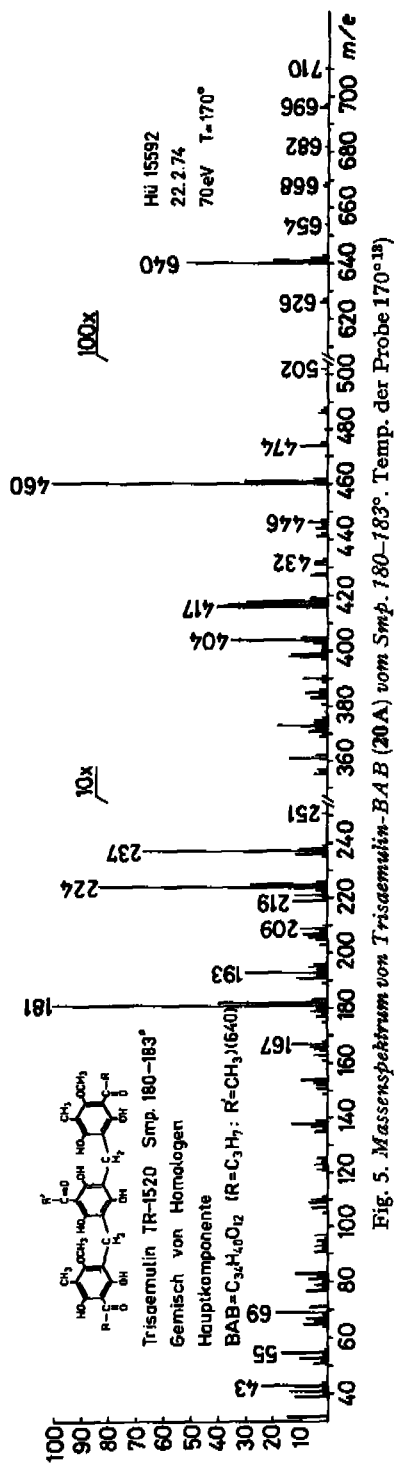


Fig. 5. Massenspektrum von *Trisaemulin-BAB* (20A) vom Smp. 180-183°. Temp. der Probe 170°. $100\times$

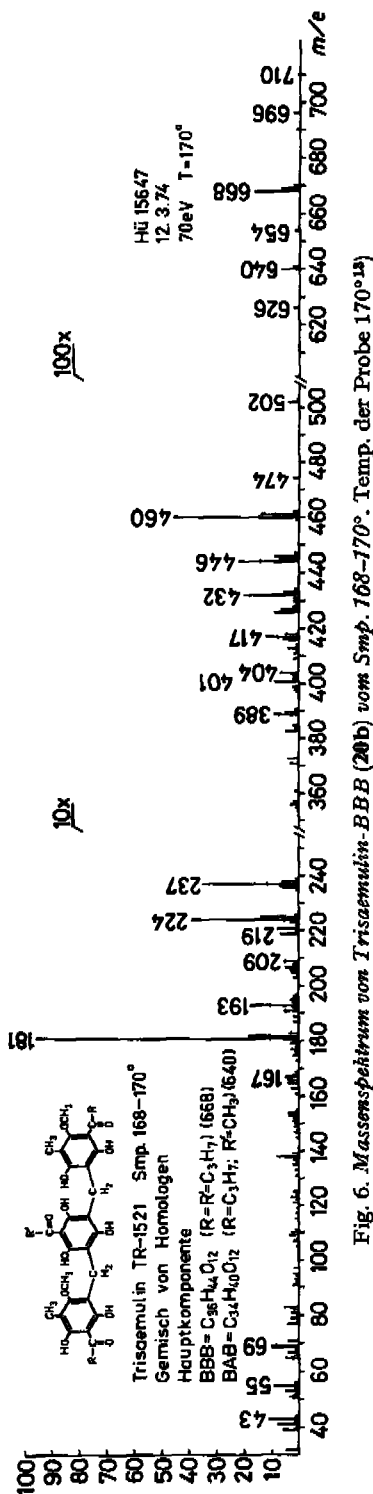


Fig. 6. Massenspektrum von *Trisaemulin-BBB* (20b) vom Smp. 168-170°. Temp. der Probe 170°. $100\times$

Versuchsweise Zuordnung: 710, 769 = Spuren höherer Homologen; 668 = M; 654, 640 und 626 Verunreinigungen durch niedrigere Homologen; 502 und 474 evtl. höhere Homologe von **23**; 460 = **23**; 446 und 432 evtl. niedere Homologe von **23**, 446 evtl. auch **25** + H und 432 auch **27**; 417 = **23** - C₃H₇; 389 = **27** - C₃H₇; 237 (k) und 4 (f); 193 = **13** und Isomeres (g); 224 = **3** (h) und 4 (f); 193 = **13** und Isomeres; 181 = **15** und Isomeres (m* 146 entspr. 224 - C₃H₇).

¹⁹⁾ Wir danken Herrn Dr. H. Hürzeler, Physikalischer Labor der Ciba-Geigy AG, Basel auch hier bestens für die Aufnahme des Spektrums und seine Hilfe bei der Interpretation. Zur Aufnahme dient ein *Varian CH-7* Massenspektrometer mit Direkt-Einlass-System bei 70 eV. m* = metastabiles Ion.

dann folgende versuchsweise Zuordnung: 446 = *M*; 403 = *M* - 43 (a), 237 = 7 (c); 225 = 11 + H [vgl. 41]; 224 = 11 (d); 223 = 6 (und evtl. rechte Hälfte von g); 219 = 237 - H₂O (?); 211 = 2 + H (vgl. [41]); 193 = 13; 181 = 15; 167 = 12.

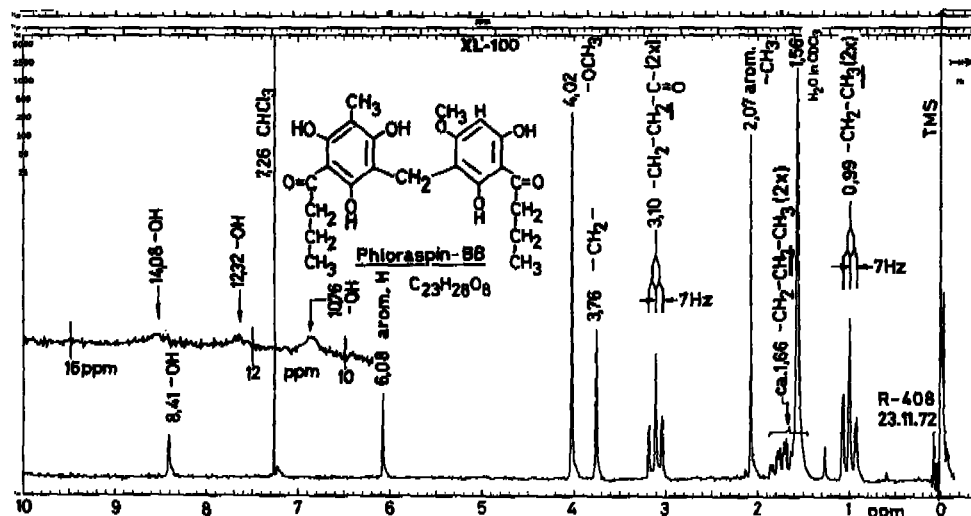


Fig. 7. NMR.-Spektrum von *Phloraspin-BB*, Smp. 206–208° aus *Dryopteris marginalis* [4h], gesättigte Lösung in CDCl₃, C₂₃H₂₈O₈ (432,5), versuchsweise Zuordnung¹⁴⁾

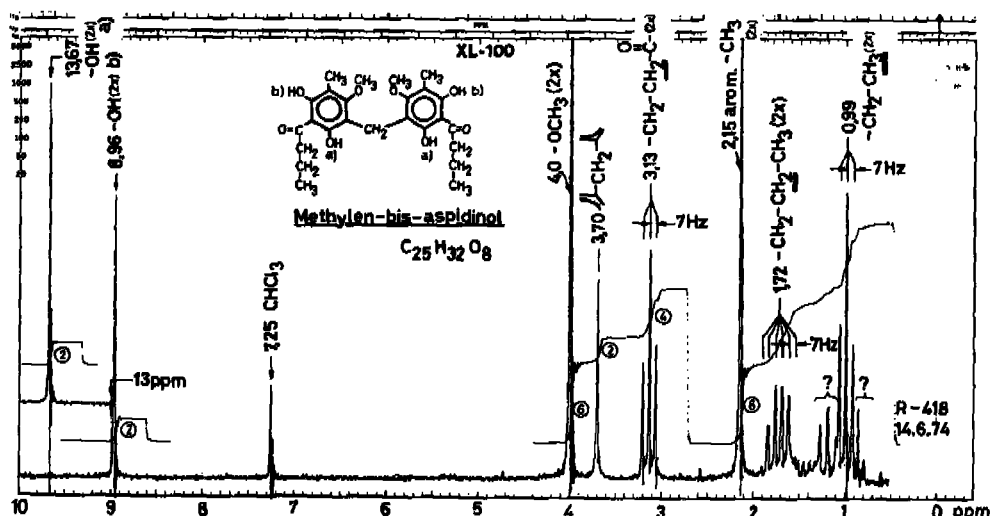


Fig. 8. NMR.-Spektrum von *Methylen-bis-aspidinol-BB*, Smp. 187–190° (aus Methanol) isoliert aus *Dryopteris marginalis* [4h] in CDCl₃, C₂₅H₃₂O₈ (460,7), versuchsweise Zuordnung¹⁴⁾

¹⁴⁾ Wir danken den Herren Dr. H. Fuhrer und A. Borer, Physikalaboratorium der Ciba-Geigy AG, Basel auch hier bestens für diese Aufnahme und ihre Hilfe bei der Interpretation. Zur Aufnahme diente ein Varian-Spektrograph-Modell HA-100 (100 MHz). Die mit HO bezeichneten Signale verschwanden nach Schütteln mit D₂O. Chemische Verschiebungen in δ -Werten in ppm, bezogen auf Tetramethylsilan = 0.

Die in Fig. 5 beobachteten Spitzen lassen sich deuten, wenn man annimmt, dass die Hauptkomponente die Masse 640 (entspr. Formel **20 A**) besitzt, dass die früher bei dreikernigen Phlorogluciden immer beobachtete *Rottileron*-Umlagerung [2s, 4g] eintritt, die vermutlich thermisch zu **23** führt und dass weitere Spaltungen, entsprechend den früher diskutierten Wegen [4i, k, l, g, n, p] erfolgen. Es ergibt sich dann folgende versuchsweise Zuordnung: 710, 796, 682, 654 Spuren von Verunreinigungen, vermutlich höhere Homologe von **20 A**; 640 = **20 A**; 626 = evtl. Spur niederes Homologes von **20 A**; 502, 488 und 474 evtl. Spuren höherer Homologer von **23**; 460 = **23**; 446 und 432 niedere Homologe von **23**; 418 = **24** + H; 417 = **24** (c) und evtl. Isomeres (l) sowie 460-C₃H₇; 404 = **26** und Isomeres; 237 = **7** (k) und Isomeres (g); 224 = **3** (h) und **4** (f); 193 = **13** und Isomeres; 181 = **15** und Isomeres (*m** 146 entspr. 224 - C₃H₇).

Das Präparat vom Smp. 168–170° (vorwiegend **20 B**) zeigte im Massenspektrum (Fig. 6) eine deutliche Spitze des Molekelions bei *m/e* 668 und zwei sehr schwache Spitzen bei höheren Massenzahlen (696 und 710), die vielleicht Spuren von höheren Homologen entsprechen, deutlich war aber noch die Spitze bei *m/e* 640 (entspr. **20 A**). Die reduktive Spaltung gab gleiche Resultate wie **20 A**, doch lagen die Rf-Werte von Acylphloroglucin (**21**) und Acylmethylphloroglucin (**22**) mehr im Bereich der Butyrylhomologen (vgl. [4s]).

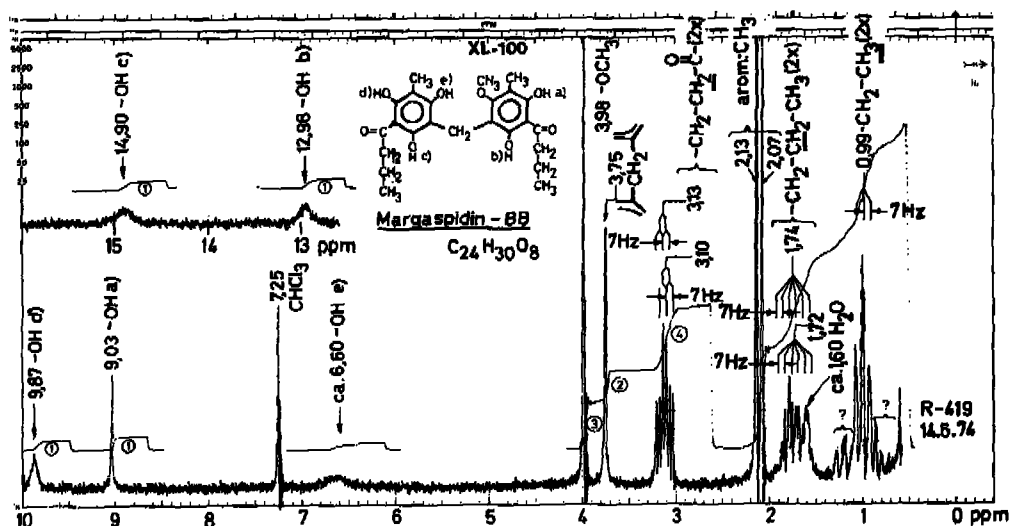


Fig. 9. NMR-Spektrum von Margaspidin-BB, Smp. 179–181°, isoliert aus *Dryopteris aemula*, in CDCl₃, C₂₄H₃₀O₈ (446,5), versuchsweise Zuordnung¹⁴⁾

Die Zuordnung der Signale der Methylen- und Methoxygruppen in den Fig. 7–11 erfolgte aufgrund ihrer Intensität und in Übereinstimmung mit früheren Befunden [4e, f, q, u, v] [6b]. Dabei ergaben sich folgende Regeln, die auch zur Deutung des Spektrums von Fig. 12 benutzt wurden. Lage der Signale in δ -Werten: -CH₂-Gruppe zwischen zwei Hexadienonringen (z.B. Albaspidin [4q] bei ca. 3,33 ppm; zwischen einem Hexadienonring und einem Benzolring (z.B. Para-aspidin [4e], Flavaspidsäure [4f] und Desaspidin [4q]) bei ca. 3,51–3,57 ppm; zwischen zwei Benzolringen (vgl. Fig. 7–11) bei ca. 3,66–3,84 ppm, wobei die Methylierung einer *o*-ständigen HO-

Gruppe das $-\text{CH}_2-$ -Signal ca. 0,06 ppm nach höherem Feld verschiebt. Die unverbrückte CH_3O -Gruppe in Aspidinol [4e] und ψ -Aspidinol [4f] gab ein Signal bei 3,74–3,76 ppm, eine ähnliche Lage zeigt die zur Methylenbrücke *para*-ständige CH_3O -Gruppe im Aemulin (Fig. 11 bei 3,71 ppm). Dagegen gibt die zur Methylen-

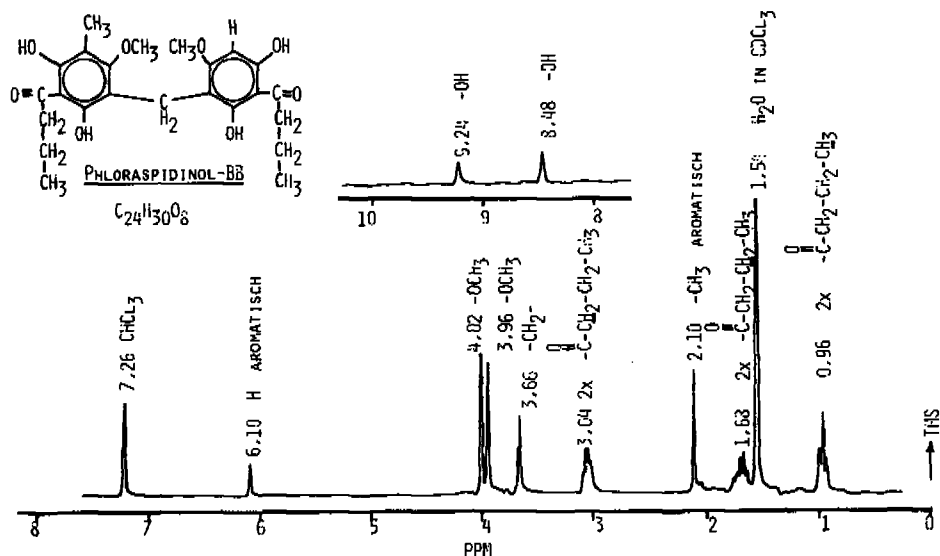


Fig. 10. NMR.-Spektrum (240 MHz) von Phloraspidinol-BB (11 in 4f) Präp. MI.-233, Smp. 183–185°, $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_8$ (446,5), isoliert aus *Dryopteris aemula* in CDCl_3 , versuchsweise Zuordnung^{1b)}

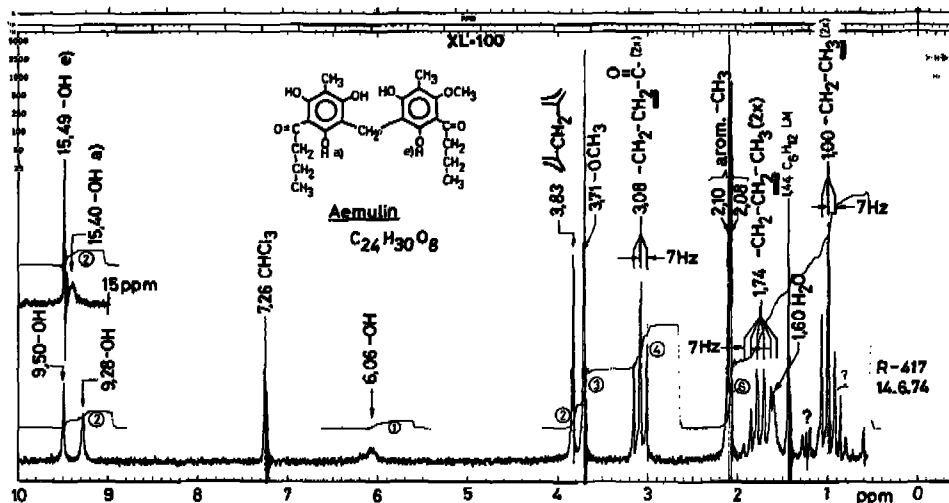


Fig. 11. NMR.-Spektrum von Aemulin-BB (1), Smp. 90–91°, isoliert aus *Dryopteris aemula*, in CDCl_3 , $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_8$ (446,5), versuchsweise Zuordnung^{1a)}

^{1b)} Aufgenommen mit 3 mg Material; wir danken Herrn Dr. S. K. Kan und seinen Mitarbeitern am Institut d'Electronique Fondamentale, Faculté des Sciences d'Orsay, France, für die Aufnahme dieses Spektrums. Es diente dazu ein von dieser Gruppe selbst gebautes Instrument (I.E.F. 240B) unter Benützung der «Fast Fourier Transform Technique».

gruppe *ortho*-ständige CH_3O -Gruppe Signale bei tieferem Feld mit $\delta = 3,96\text{--}4,02$ ppm (vgl. die Fig. 8, 9 und 10). Daher glauben wir auch die Signale der zwei Methoxylgruppen im Trisaemulin (Fig. 12) bei $\delta = 4,04$ und $3,72$ ppm in der angegebenen Weise deuten zu müssen. Die in den weiteren Figuren teilweise vorgeschlagene Zuordnung für die Signale der stark verbrückten HO-Gruppen ist nicht bewiesen.

5. Diskussion der Ergebnisse. - Für die taxonomische Auswertung der chemischen Resultate sind folgende drei Punkte zu berücksichtigen.

5.1 Die Zusammensetzung der Phloroglucide ist für jede *Dryopteris*-Art weitgehend konstant [4h]. Individuelle Schwankungen auch zwischen Pflanzen verschiedener Provenienz sind meistens sehr gering. Eine gewisse Ausnahme machen *D. assimilis*, *D. spinulosa* [4c, m] und *D. fragrans* [4h], bei denen geringe, aber deutliche Schwankungen beobachtet werden.

5.2 Einige eindeutig verschiedene *Dryopteris*-Arten enthalten gleiche oder fast gleiche Phloroglucide [4q, s]. Es gilt also die Regel: Eindeutige chemische Unterschiede zwischen zwei Pflanzen sind eine sehr starke Stütze dafür, dass es sich wirklich um zwei verschiedene Arten gehandelt hat; gleiche Phloroglucide sind aber kein eindeutiger Beweis für Identität der Pflanzen.

5.3 Die Phloroglucide von *Dryopteris*-Hybriden sowie von allotetraploiden *D.*-Arten sind oft ein additives Abbild der Inhaltsstoffe der Eltern bzw. Vorfahren [4f, g, h]. Dies trifft aber keinesfalls immer zu [4e, f, h]. Gelegentlich wird die Produktion eines Phloroglucids, das in einem Elternteil vorkommt, durch den andern unterdrückt, und es ist umgekehrt auch bekannt, dass Hybriden gelegentlich Stoffe produzieren, die in keinem der Eltern vorkommen [4f, h] [19].

5.4 Besprechung der Resultate. Wie früher [4c] gezeigt wurde, unterscheidet sich *D. aemula* von *D. dilatata s. str.* vor allem durch Anwesenheit von viel Margaspidin und etwas Phloraspidinol; jetzt kommen noch die neuen Stoffe Aemulin (1) und Trisaemulin (20) hinzu.

D. azorica, *D. maderensis* und *D. intermedia* zeigen ein fast identisches Spektrum an Phlorogluciden, obwohl sie geographisch weit getrennt sind und *D. intermedia* auch unter erheblich anderen klimatischen Verhältnissen wächst als die zwei anderen Sippen; *D. maderensis* scheint nur deutlich mehr der «Albaspidine-2» und -3 zu enthalten, doch ist es unsicher, ob dieser Unterschied signifikant ist. Das genannte Resultat steht in ausgezeichnete Übereinstimmung mit den cytologisch und morphologisch abgeleiteten Befunden von Walker [10] sowie Gibby *et al.* [8], wonach alle 3 Sippen conspezifisch sind und nur noch als Unterarten unterschieden werden. Von *D. dilatata s. str.* unterscheiden sich diese 3 Sippen vor allem durch Abwesenheit von Para-aspidin.

D. crispifolia, eine neue für die Azoren endemische Art [8] ist chemisch von *D. dilatata s. str.* nicht zu unterscheiden, obwohl sie eindeutig von ihr verschieden ist. Dies ist ein neues Beispiel für die oben als 5.2 gegebene Regel.

«*D. dilatata*» von Tenerife, eine neue für die Canaren endemische Art, die demnächst als *D. guanchica* genau beschrieben wird [8] unterscheidet sich chemisch von *D. dilatata s. str.* nicht nur durch Abwesenheit von Para-aspidin (wie früher [4s] beschrieben), sondern auch durch Anwesenheit der «Albaspidine-2 und -3». In gleicher

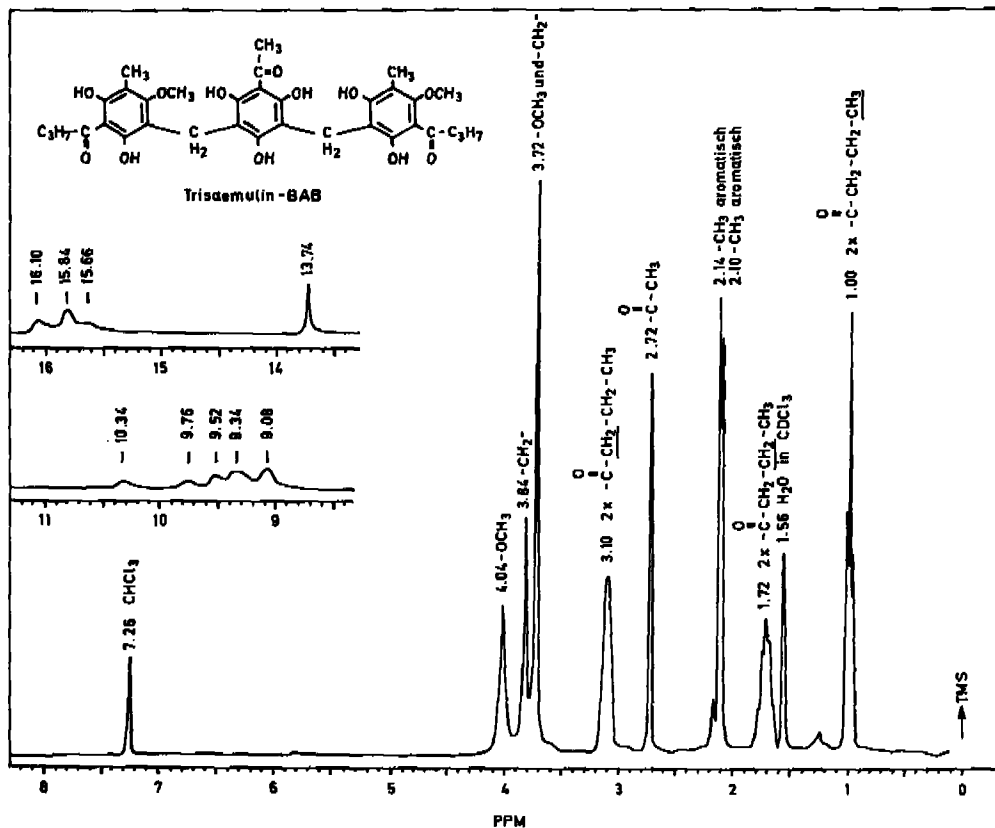


Fig. 12. NMR-Spektrum (240 MHz) von *Trisaemulin-BAB* (20A) Smp. 180–183°, isoliert aus *Dryopteris aemula*, in CDCl_3 , $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{O}_{12}$ (640,6), versuchsweise Zuordnung¹⁶⁾

Die Zuordnung der Signale im Gebiet zwischen $\delta = 3,7$ bis 4,1 ppm kann sich in diesem Spektrum nur teilweise auf die Intensitäten stützen, weil sie hier nicht genau messbar waren. Wir haben die bei Fig. 7–11 erwähnten Regeln benützt. Auch im ähnlich gebauten α -Kosin [4u] und Trispseudo-aspidinol [4u] wurden analoge Signale gefunden: Methoxygruppe $\delta = 3,72$ ppm und Methylengruppen bei $\delta = 3,84$ und 3,82 ppm. Sonst bestünde für Fig. 12 auch die Möglichkeit, dass das Signal bei $\delta = 3,72$ ppm von beiden Methylengruppen stammt, die Signale bei 3,84 und 4,04 ppm von den zwei Methoxygruppen, wir halten dies für unwahrscheinlich.

Weise unterscheidet sie sich somit auch von *D. crispifolia*. Dies ist eine sehr gute Stütze für die morphologischen Befunde [8], wonach *D. crispifolia* und «*D. dilatata*» von Tenerife verschieden sind, obgleich es schwer ist, diese zwei Arten in gepresstem Zustand voneinander zu unterscheiden.

Die chemischen Resultate wären ausgezeichnet mit der Annahme verträglich, dass *D. dilatata* eine allotetraploide Sippe ist, die einmal durch Chromosomenverdopplung aus einer Hybride von *D. assimilis* und *D. intermedia* entstanden ist (*D. azorica* und *D. maderensis* sind conspezifisch mit *D. intermedia*, werden nach Gibby *et al.* [8] aber als Unterarten von ihr unterschieden). Auch die Morphologie würde sehr gut zu dieser Annahme passen.

Wir haben seinerzeit [4f] diese Möglichkeit nicht diskutiert, weil nach Walker [10b] *D. assimilis* und *D. intermedia* conspezifisch sein sollen und daher nicht beide als zwei verschiedene Vorfahren in Betracht gekommen wären. Neuere cytologische Resultate an natürlichen Hybriden zeigen aber, dass dies unrichtig ist, eine Bestätigung mit experimentell erzeugten Hybriden ist erwünscht und ist im Gange. (Persönliche Mitteilung von Frau M. Gibby und Dr. S. Walker, Liverpool). Unseres Erachtens spricht alles dafür, dass *D. dilatata* wie erwähnt zwei Genome von *D. assimilis* und zwei solche von *D. intermedia* enthält. Die früher [4f] diskutierte Möglichkeit, dass *D. aemula* einen Vorfahren von *D. dilatata* darstellen könnte, würde zwar die Morphologie erklären, wäre aber sehr schlecht mit den chemischen Resultaten vereinbar.

Bei *D. crispifolia* sprechen morphologische, geographische und chemische Befunde sehr stark dafür, dass sie auf analogem Weg, also durch Chromosomenverdopplung aus einer Hybride von *D. aemula* mit *D. intermedia* subsp. *azorica* entstanden ist. Dabei müsste lediglich angenommen werden, dass in der Hybride die Bildung von Margaspidin und Aemulin (evtl. auch Trisaemulin) durch den zweiten Elternteil (*D. intermedia*) unterdrückt wird.

Für die mögliche Abstammung der «*D. dilatata*» von Tenerife (= *D. guanchica*) lassen sich aufgrund der chemischen Resultate keine begründeten Schlüsse ziehen. Geographische und morphologische Befunde sprechen zwar sehr stark dafür, dass einer ihrer Vorfahren wieder *D. aemula* ist. Von den in *D. aemula* vorkommenden Phlorogluciden fehlt der «*D. dilatata*» von Tenerife aber nicht nur Aemulin und Trisaemulin, sondern auch Margaspidin, das in *D. aemula* sehr reichlich vorkommt (vgl. Tab. 1). Es muss also angenommen werden, dass in der Hybride die Bildung dieser drei Stoffe durch den unbekanntem zweiten Vorfahren unterdrückt wird.

Wir danken Herrn H. Mellesics, Wien vielmals für wertvolles Pflanzenmaterial, Herrn Dr. J. v. Euw für Ausführung von Versuchen, Herrn Dr. K. Stückel für seine Hilfe bei der Interpretation der NMR.-Spektren, ihm und Herrn K. Aegeter für Zeichnungen von Spektren, Frä. R. Pykkönen und Frau M. Hirvonen für technische Hilfe beim Chromatographieren.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben. Methodik wie früher [4c, 4f, 4h, 4s] beschrieben. Abkürzungen: Alk = Äthanol, An = Aceton, Be = Benzol, Chf = Chloroform, DC. = Dünnschichtchromatographie, Fr. = Fraktion, Me = Methanol, ML. = eingedampfte Mutterlaug, MS. = Massenspektrum, n.g. = nicht getrennt, n.u. = nicht weiter untersucht, PC. = Papierchromatographie. Ergebnisse der DC. der rohen Extrakte sowie der MgO-Rohfilicine vgl. Tab. 1. Bei Gemischen wurden die Hauptbestandteile durch Kursivschrift gekennzeichnet, Nebenbestandteile in Klammern.

Durchführung der Fixierungen und der cytologischen Untersuchung wie früher [4s] erwähnt. Resultate vgl. Tab. 1.

Die Bereitung der folgenden einkernigen Stoffe geschah in Analogie zu [13] [4b] [14], wobei die vier Homologen Phloracylophenone A-V (21 mit R = CH₃, C₂H₅, *n*-C₃H₇, und *n*-C₄H₉) als Ausgangsmaterial dienten und mit Diazomethan methyliert wurden. Es entstanden dabei immer Gemische von Ausgangsmaterial, Monomethyläther (Desaspidinole 16-19) und Dimethyläther, begleitet von geringen Mengen C-Methylierungsprodukten (Aspidinole 4 bzw. Homologe). In den meisten Fällen gelang die Trennung am einfachsten aufgrund der verschiedenen Acidität. Ausgangsmaterial liess sich durch Na₂CO₃-Lösung ausschütteln, die Desaspidinole und Aspidinole mit NaOH-Lösung, die Dimethyläther verbleiben im Neutralteil. Nur Desaspidinol-A und Aspidinol-A gehen dabei in die Na₂CO₃-Lösung [14]. Sie wurden vom Ausgangsmaterial (21 mit R=CH₃)

durch Säulenchromatographie an SiO_2 getrennt, Fließmittel *n*-Hexan/Be 1:1 und reines Be. Die ersten Fr. waren Mischungen von Aspidinol-A (analog 4) und Desaspidinol-A (16), es folgte reines 16. In gleicher Weise wurden die NaOH-Auszüge der höheren Homologen P-V getrennt, die aus den Aspidinolen P-V (analog 4) und den Desaspidinolen P-V (17–19) bestanden.

Desaspidinol-A (16) aus Be farblose Nadeln, Smp. 137–139°, *m/e* 182 [14] [15]. *Desaspidinol-P* (17), aus Be farblose Nadeln, Smp. 118–120°, *m/e* 196. *Desaspidinol-B* (18), aus An/Petroläther farblose Nadeln, Smp. 121–123°, *m/e* 210 in guter Übereinstimmung mit früheren Angaben [16] [17], während *Penttilä & Sundman* [18] Smp. 127–128° fanden. *Desaspidinol-V* (19), aus Be farblose Nadeln, Smp. 96–98°, *m/e* 224.

Ortho-desaspidin-BB (28B) bereitet nach *Penttilä & Sundman* [21], aus Me farblose Tafeln, Smp. 130–132°, die genannten Autoren fanden 133–135°. Ortho-desaspidin-AB (28A) wurde analog aus 3-Acetylilicinsäure (196 mg) und Ortho-desaspidinol (210 mg) mit Formaldehyd und KOH bereitet. Aus Me 48 mg farblose Nadelbüschel, Smp. 149–150°, *m/e* 418. Chromatographisches Verhalten im DC. vgl. Fig. 3.

Untersuchung von Dryopteris acmula. a) von den Azoren (FR-3470 und 3500). Die 661 mg MgO-Rohfilicin wurden an 16,5 g SiO_2 chromatographiert. Ergebnis vgl. Tab. 2.

Tabelle 2. Chromatographie von 661 mg MgO-Rohfilicin aus *D. acmula* (Azoren)

Fr. Nr.	Eluiermittel 10 ml/Fr.	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Flecke im DC.	Weitere Verarbeitung
1–3	Hexan/Be 1:1	124,9	Aspidin-BB u. -AB Para-aspidin-BB u. -AB	Aus An krist. Aspidin-AB (BB)
4–5	Hexan/Be 1:1	26,5	Aspidin-BB u. -AB Phloropyron Para-aspidin-BB u. -AB	Aus An keine Krist. n.g.
6–7	Hexan/Be 1:1	55,0	(Aspidin-AB) (Para-aspidin-AB) (Desaspidin-BB) Aemulin, Phloraspidinol	Aus An 3 mg Phloraspidinol-BB ML nochmals chrom. vgl. Tab. 4
8–12	Hexan/Be 1:1	150,6	Aemulin Margaspidin	Trennung vgl. Tab. 4
13–16	Hexan/Be 1:1	64,7	(Aemulin) Margaspidin-BB	Aus CCl_4 31,4 mg Margaspidin-BB
17–23	Hexan/Be 1:1	96,2	Margaspidin-BB Flavaspidsäure	Aus Be nur Krist. Gemische n.g.
24–50	Be	28,0	Flavaspidsäure	Aus Alk keine Krist. n.g.

Die Fr. 1–3 gaben aus An 12,7 mg Aspidin-AB, Smp. 105–108°, das noch etwas Aspidin-BB enthält (MS., DC.). Die Fr. 6–7 gaben aus An 3 mg Phloraspidinol-BB, Smp. 183–185°, nach MS., IR. und DC. identisch mit synthetischem Material vom Smp. 190–192° bereitet nach [2g]. Die ML. wurde nochmals chromatographiert (Tab. 4). Die Fr. 8–12 gaben aus CCl_4 nur Kristallgemische und wurden nochmals chromatographiert (Tab. 4). Die Fr. 13–16 gaben aus CCl_4 31,4 mg Margaspidin-BB, Smp. 173–175°, nach MS. (M^+ bei *m/e* 446), IR. und DC. identisch mit authentischem Material vom Smp. 174–176° aus *D. marginalis* [4h].

Die 163 mg $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Rohfilicin wurden an 8 g SiO_2 chromatographiert. Ergebnis vgl. Tab. 3.

Die Fr. 15–18 gaben aus An 0,4 mg reines Trisaemulin-BBB, Smp. 168–170°, nach MS. (M^+ bei *m/e* 668) und DC. einheitlich. Die Fr. 19–24 gaben aus An noch 1,8 mg. Trisaemulin, Präp. B, das nach MS. (Fig. 6) und DC. vorwiegend das Homologe BBB und wenig BAB enthält.

Die Fr. 25-28 gaben aus CCl_4 nur Kristallgemische und wurden nochmals chromatographiert (Tab. 4). Die Fr. 29-32 gaben aus CCl_4 11,7 mg reines Margaspidin-BB vom Smp. 177-178°.

Zur Isolierung des Aemulins wurden die ML. der Fr. 6-7 (Tab. 2) mit den Fr. 8-12 (Tab. 2) und 25-28 (Tab. 3) vereinigt und das Ganze (224 mg) nochmals an 5 g SiO_2 chromatographiert. Ergebnis vgl. Tab. 4.

Die Fr. 38-44 gaben aus Cyclohexan/Hexan 4,2 mg Aemulin-BB, Smp. 90-91° und die Fr. 45-50 noch 11 mg gleiche Kristalle. Die Fr. 51-65 gaben aus CCl_4 9,2 mg Margaspidin-BB, Smp. 179-181°. Die ML. von Fr. 45-50 und 61-65 enthalten noch unbekannte Stoffe mit etwas kleineren Rf-Werten, die aber mit Echtblausalz-B gleiche Färbungen gaben wie Aemulin, Phloraspidinol und Margaspidin. Möglicherweise handelt es sich um die AB oder AA-Homologen dieser Stoffe, doch konnte keins dieser Nebenprodukte in reiner Form gefasst werden.

b) *D. aemula* aus der Bretagne (TR-3549 etc.). Die 1 g MgO -Rohfilicin wurden an 25 g SiO_2 chromatographiert. Ergebnis vgl. Tab. 5.

Fr. 1 gab aus An 0,6 mg Aspidin-BB, Smp. 113-116°, nach MS. und DC. rein. Die Fr. 2-3 gaben aus An 9,2 mg Aspidin-AB, Smp. 115-118°, das nach DC. noch etwas BB-Derivat enthielt. Die Fr. 25-52 gaben aus Be 22,5 mg Margaspidin-BB, Smp. 171-173° und 16 mg weitere Kristalle, die noch etwas Aemulin enthielten. Die ML. dieser Fr. enthielten vermutlich noch etwas Margaspidin-AB oder -AA, das aber nicht isoliert werden konnte.

Zur Trennung der 94,7 mg Material von Fr. 4-9 wurde dieses nochmals an 2,5 g SiO_2 chromatographiert. Die Fr. 1-40 (35,6 mg, eluiert mit Hexan/Be 1:4) gaben aus An 7,9 mg Aspidin-AB,

Tabelle 3. Chromatographie von 163 mg $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Rohfilicin aus *D. aemula* von den Azoren

Fr. Nr.	Eluiermittel	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Flecke im DC.	Weitere Verarbeitung
1-14	Hexan/Be 1:1	18,0	Methylen-bis-aspidinol-BB Trisaemulin Aspidin-BB	n.g.
15-18	Hexan/Be 1:1	15,0	Methylen-bis-aspidinol-BB Trisaemulin	Aus An 0,4 mg Trisaemulin
19-24	Hexan/Be 1:1	18,0	Para-aspidin-BB u. -AB Trisaemulin	Aus An 1,8 mg Trisaemulin
25-28	Hexan/Be 1:1	22,0	Margaspidin-BB Aemulin-BB	Trennung Tab. 4
29-32	Be	53,0	Margaspidin-BB Aemulin-BB (Flavaspidsäure)	Aus CCl_4 11,7 mg Margaspidin
33-88	Be	36,0	Margaspidin-BB	Aus Be keine Krist. n.u.

Tabelle 4. Chromatographie von 224 mg Aemulin-haltigem Material

Fr. Nr.	Eluiermittel	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Flecke im DC.	Weitere Verarbeitung
1-37	Hexan	-	-	-
38-44	Hexan/Be 1:1	30	Aemulin	Krist. Aemulin
45-50	Hexan/Be 1:1	27,5	Aemulin, Margaspidin (Flavaspidsäure)	Krist. Aemulin
51-65	Hexan/Be 1:1	23,2	Margaspidin (Flavaspidsäure)	Krist. Margaspidin
66-89	Be	-	-	-

Tabelle 5. *Chromatographie von 1 g MgO-Rohfilicin aus D. aemula (Bretagne)*

Fr. Nr.	Eluiermittel 8 ml/Fr.	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Flecke im DC.	Weitere Verarbeitung
1	Be	21,8	Aspidin-BB, (-AB)	Krist. Aspidin-BB
2-3	Be	18,6	Aspidin-AB (BB) Trisaemulin	Krist. Aspidin-AB (BB)
4-9	Be	94,7	Aspidin-AB, Phloropyron, Trisaemulin, Para-aspidin	Nochmals chromatographiert
10-24	Be	407,0	Trisaemulin, Aemulin, Phloraspidinol, Margaspidin, Flavaspidinsäure	Nochmals chromatographiert
25-52	Be	163,0	Margaspidin, (Aemulin)	Krist. Margaspidin
53-150	Be	60,1	(Margaspidin), (Flavaspidinsäure)	n.g.
151-212	Be/Chf 1:1	66,2	Flavaspidinsäure	n. u.

Smp. 115-118°, das noch etwas Homologes BB enthielt. Die Fr. 41-102 (14,2 mg, eluiert mit Hexan/Be 1:4) enthielten nach DC: (Aspidin-AB), Phloropyron und Para-aspidin, n.g. Die Fr. 103-125 (30,8 mg, eluiert mit Hexan/Be 1:1) gaben aus An 8,8 mg Trisaemulin-BAB, Smp. 180-183° (Präp. A). Die weiteren Fr. 126-155 (15,8 mg, eluiert mit Hexan/Be 1:1) enthielten nur Trisaemulin, gaben aber keine Kristalle.

Auch die Fr. 10-24 von Tab. 5 (407 mg) wurden durch Chromatographie an 6 g SiO₂ getrennt, zum Eluieren jeder Fr. dienten jeweils Hexan/Be 1:2. Die Fr. 1-5 (9,1 mg) enthielten nach DC. Aspidin-AB (-BB), gaben aus An aber keine Kristalle. Die Fr. 6-21 (16,1 mg) gaben aus CCl₄ 12 mg Aemulin-BB, Smp. 85-87° und 2,8 mg Smp. 89-92°. Die Fr. 22-40 (32 mg) gaben aus CCl₄ 8,6 mg Aemulin-BB, Smp. 87-89° und 3,2 mg Kristallgemisch von Aemulin mit Margaspidin. Die Fr. 41-130 (415 mg) enthielten nach DC. neben wenig Aemulin nur Margaspidin, sie gaben aus CCl₄ 82,1 mg Margaspidin-BB, Smp. 174-176° sowie 14,6 mg Smp. 173-175° und 12,4 mg 170-173°. Die ML. der Fr. 6-21, 22-40 und 41-130 enthielten nach DC. vermutlich noch die Homologen AB oder AA von Aemulin, Margaspidin und Phloraspidin in kleinen Mengen. Nach erneuter Chromatographie dieser Mutterlaugen (264,9 mg Eindampfrückstand) liessen sich noch 3,5 mg krist. Aemulin-BB Smp. 91-93° sowie 24,6 mg Kristallgemisch von Aemulin + Margaspidin gewinnen.

Die 1,45 g Ba(OH)₂-Rohfilicin¹⁰⁾ aus *D. aemula* (Bretagne) wurden ebenfalls an 37 g SiO₂ chromatographiert. Die Fr. 1-30 (66,3 mg, eluiert mit Be) enthielten nach DC. nur Trisaemulin und gaben aus An 5,2 mg Kristalle, Smp. 168-171°, die nach DC. zur Hauptsache die Homologen

Tabelle 6. *Chromatographie von 1,18 g MgO-Rohfilicin aus D. azorica*

FR. NR.	Eluiermittel 10 ml/Fr.	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Flecke im DC.	Weitere Verarbeitung
1-4	Hexan/Be 1:1	121,0	Aspidin-BB (Albaspidin-BB)	Krist. Aspidin-BB
5-15	Hexan/Be 1:1	629,6	Aspidin-BB u. -AB	Krist. Gemisch n.g.
16-55	Hexan/Be 1:1	275	(Aspidin-BB) u. -AB	Krist. Aspidin-AB
56-95	Be	64,6	(Aspidin-BB) u. -AB (Albaspidin-BB u. -AB)	n.g.
96-130	Chf/Alk 99:1	40,5	Flavaspidinsäure	n. u.

¹⁰⁾ Dies Material enthielt viel anorganische Verunreinigungen; dies erklärt, warum sich nur so wenig an der Säule eluieren liess.

BBB und BAB enthielten. Die Fr. 30–115 (28,8 mg, eluiert mit Bc/Chf 1:4) enthielten nach DC. Trisaemulin, Aspidinol (Artefakt) und Flavaspidsäure, gaben aber keine Kristalle.

Untersuchung von Dryopteris azorica. Die 1,18 g MgO-Rohfilicin wurden an 30 g SiO₂ chromatographiert. Ergebnis vgl. Tab. 6.

Die Fr. 1–4 gaben aus An 21 mg Aspidin-BB, Smp. 115–118°, nach MS. (*M*⁺, *m/e* 460), DC. und IR. reines BB-Derivat. Die Fr. 5–15 gaben aus An 251 mg Kristallgemisch von Aspidin-BB und -AB, Smp. 80–92°/109–112°. Die Fr. 16–55 gaben aus An 125 mg Aspidin-AB, Smp. 113–116°, das nach MS. und DC. noch wenig Homologes-AB enthielt.

Die 0,04 g Ba(OH)₂-Rohfilicin enthielten nach DC. dieselben Stoffe. Acmulin, Margaspidin und Phloraspidinol waren in beiden Rohfilicinen in nachweisbaren Mengen sicher abwesend.

Untersuchung der D. crispifolia. 174 mg MgO-Rohfilicin wurden an 8,7 g SiO₂ chromatographiert. Ergebnis vgl. Tab. 7.

Tabelle 7. *Chromatographie von 174 mg MgO-Rohfilicin aus D. crispifolia*

Fr. Nr.	Eluiermittel 10 ml/Fr.	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Flecke im DC.	Weitere Verarbeitung
1–3	Hexan/Bc 1:1	23,6	Aspidin-BB	Krist. Aspidin-BB
4–5	Hexan/Bc 1:1	95,0	Aspidin-BB, -AB Para-aspidin-BB	Krist. Gemisch
6–7	Hexan/Bc 1:1	8,0	(Aspidin-BB), -AB Para-aspidin-BB	Krist. Aspidin-AB (BB)
8–9	Hexan/Bc 1:1	6,7	Aspidin-AB	Keine Krist.
10	Hexan/Bc 1:1	8,0	Phloropyron, Para-aspidin-AB, Methylen-bis-aspidinol-BB, Dcaspidin-BB, Aspidinol-B Flavaspidsäure	Keine Krist. n.g.
11	Hexan/Bc 1:1	6,6	Aspidinol-B	Keine Krist.

Die Fr. 1–3 gaben aus An 5,6 mg Aspidin-BB, Smp. 119–121°, nach MS. (*M*⁺ bei *m/e* 460), DC. und IR. frei von Homologen. Die Fr. 4–5 gaben aus An 38 mg Kristallgemisch von Aspidin-BB (-AB) und Para-aspidin-BB, n.g. Die Fr. 6–7 gaben aus An 6 mg Aspidin-AB, Smp. 104–105°, das nach MS. und DC. noch etwas Aspidin-BB enthielt.

Das Ba(OH)₂-Rohfilicin enthielt nach DC. genau dieselben Stoffe. Weder in MgO noch im Ba(OH)₂-Rohfilicin waren Acmulin, Margaspidin oder Phloraspidinol nachweisbar.

Untersuchung der D. «dilatata» aus Tenerife. 0,262 g MgO-Rohfilicin wurden an 6,55 g SiO₂ chromatographiert. Ergebnis vgl. Tab. 8.

Tabelle 8. *Chromatographie von 0,262 g MgO-Rohfilicin aus D. «dilatata»*

Fr. Nr.	Eluiermittel 10 ml/Fr.	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Flecke im DC.	Weitere Verarbeitung
1–4	Hexan/Bc 1:4	55,2	Albaspidin-BB, Aspidin-BB «Albaspidin-2»	Krist. Aspidin-BB
5–13	Hexan/Bc 1:4	45,4	Aspidin-BB «Albaspidin-2»	n.g.
14–37	Hexan/Bc 1:4		Aspidin-AB	Krist. Aspidin-AB
38–48	Hexan/Bc 1:1	95,4	Albaspidin-AA Phloropyron	
48–63	Bc		Flavaspidsäure	

Die Fr. 1–4 gaben aus Me 7 mg Aspidin, Smp. 119–121°, nach DC., IR. und MS. Gemisch von viel des Homologen-BB mit weniger -PB. Im MS. Spitzen bei m/e 460 (BB) und schwächere bei 446 (PB).

Die Fr. 5–13 gaben keine Kristalle (n. g.). Die Fr. 14–63 gaben aus Hexan 8,4 mg Aspidin-AB, Smp. 113–114°, nach DC., IR. und MS. reines AB-Derivat.

Untersuchung der *D. maderensis*. 0,14 g MgO-Rohfilicin wurden an 3,5 g SiO₂ chromatographiert. Ergebnis vgl. Tab. 9.

Tabelle 9. Chromatographie von 140 mg MgO-Rohfilicin aus *D. maderensis* TR-2611 und 2597

Fr. Nr.	Eluiermittel 10 ml/Fr.	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Flecke im DC.	Weitere Verarbeitung
1–23	Hexan	0	–	–
24–26	Hexan/Bc 1:1	47,0	Albaspidin-BB Aspidin-BB «Albaspidin-2»	Krist. Aspidin-BB
27–29	Hexan/Bc 1:1	18,0	Aspidin-BB u. AB «Albaspidin-2» Albaspidin-AA	n. g.
30–60	Bc	19,0	Aspidin-BB u. AB. Albaspidin-AA	n. g.
61–71	Chf	16,0	Flavaspidsäure	n. u.

Die Fr. 24–26 gaben aus Me 2,2 mg Aspidin-BB, Smp. 118–120° und weitere 9,1 mg vom Smp. 116–118°. Beide waren nach DC., IR. und MS. reines BB-Derivat. Die anderen Fr. gaben aus An oder Me keine Kristalle.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) R. Hegnauer (1. Mitt.), Pharm. 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. Wieffering, J. H. Fikenscher & R. Hegnauer (6. Mitt.), Pharmac. Weekbl. 100, 737 (1965); h) G. Berti & F. Bottari; Constituents of Ferns, pp. 589–685, in: Progress in Phytochemistry, ed. by L. Reinhold & Y. Lifschitz 1968, Interscience publishers, London, New York, Sydney.
- [2] a) A. Penttilä & J. Sundman, 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, Medd. 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. 11, 157 (1966); s) A. Penttilä, 'On the Biosynthesis of Dryopteris Acylphloroglucinols', Acta polytechn. scand., Ch 64, 1–73 (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 (1970).
- [3] M. v. Schantz & S. Nikula, Planta med. 10, 22 (1962); b) *idem*, *ibid.* 10, 98 (1962); c) M. v. Schantz, L. Iuvas, 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).

- [4] 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. 91, 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, 247, 989, 1141, 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) C.-J. Widén, Farm. Aikakaust. 81, 91 (1972); n) M. Lounasmaa, Planta med. 24, 148 (1973); o) R. Tryon, C.-J. Widén, A. Huhtikangas & M. Lounasmaa, Phytochemistry 12, 683 (1973); p) M. Lounasmaa, C.-J. Widén & A. Huhtikangas, *ibid.* 12, 2017 (1973); q) C.-J. Widén, C. R. Fraser-Jenkins, M. Lounasmaa, J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. 56, 831 (1973); r) M. Lounasmaa, C.-J. Widén & T. Reichstein, Helv. 56, 1133 (1973); s) C.-J. Widén, R. B. Faden, M. Lounasmaa, G. Vida, J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. 56, 2125 (1973); t) D. M. Britton, C.-J. Widén, J. Bot. 52, 627 (1974); u) M. Lounasmaa, C.-J. Widén & A. Huhtikangas, Acta chem. scand. 1974 (im Druck); v) *idem*, *ibid.* 1974 (im Druck).
- [5] S. Hisada, O. Inoue & I. Inagaki, Phytochemistry 13, 655 (1974).
- [6] a) L. Crambie, C. L. Green, B. Tuck & D. A. Whiting, J. chem. Soc. (C) 1968, 2625; b) Y. Kashman, A. Rotstein & A. Lifshitz, Tetrahedron 30, 991 (1974).
- [7] a) L. Tardieu-Blot, «Sur la Flore Pteridologique des îles Atlantides», Soc. de Biogéogr. Mém. VIII, 325–347, Paul Lechevalier, Paris 1946. b) C. Romaritz, Flora da Ilha da Madeira, Pteridófitos, Rcv. Fac. Ciénc. de Lisboa 2.a Série-C III (1), 53, 1953; c) K. Lems, Sarracenia 5, 1–94 (1960); d) P. Dansereau, Etudes macaronésiennes, I. Agron. Lusitana 23 (3) 151–181 (1961); V. W. Heywood in Flora Europaea I, 21 Cambridge Univ. Press 1964; e) R. T. Palkinha, Catálogo das Plantas Vasculares dos Açores. Texto revisto e preparado para publicação por A. R. Pinto da Silva, p. 12, Ed. Soc. Estudos Açorianos Afonso Chaves, Lisboa 1966; f) J. Lid, «Contributions to the Flora of the Canary Islands», Norske Videnskaps-Akademi Oslo I. Mat.-Naturv. Kl. n.s. 23, 1–212 u. 8 pl. 1967; g) G. Benl, Nova Hedw. 14, 69 (1967); h) G. Benl & E. R. Sventenius, *ibid.* 20, 413 (1970); i) J. de Carvalho e Vasconcellos, Pteridófitas de Portugal continental e ilhas adjacentes p. 91, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa 1968; k) J. do Amaral Franco, Nova Flora de Portugal I. Lisboa 1971; l) J. Jalas & J. Suominen (ed.) Atlas Florae Europaeae p. 106 (map. 130), Academic Bookstore Helsinki 1972; m) A. Hansen, Anuário Soc. Broter. 37, 87 (1971); n) *idem*, Bol. Soc. Broter. 46 (2) 219 (1972); o) *idem*, Anuário Soc. Broter. 39, 25 (1973); p) O. Wilmanns & H. Rasbach, Brit. Fern. Gaz. 10 (6) 315 (1973); q) E. Sjögren, Recent Changes in the Vascular Flora and Vegetation of the Azores Islands, Mem. Soc. Broter. 22, 1–453 + 14 fig., Coimbra 1973.
- [8] M. Gibby, C. A. Jermy, H. Rasbach, K. Rasbach, T. Reichstein & G. Vida, in Vorbereitung.
- [9] a) J. Holub, Folia geobotanica et phytotaxonomica 2, 329 (1967); b) A. Becherer, Ber. schweiz. bot. Ges. 43 (1) 38 (1934).
- [10] a) S. Walker, Watsonia 3 (4) 193 (1955); b) *idem*, Amer. J. Bot. 48, (7) 607 (1961).
- [11] A. C. Jermy, Brit. fern. Gaz. 10, 106 (1969).
- [12] I. Manton, Problems of cytology and evolution in the Pteridophyta. Cambridge Univ. Press 1950.
- [13] W. A. Orth & W. Riedl, Liebigs Ann. Chem. 663, 83 (1963).
- [14] A. Sonn & W. Bülow, Ber. deutsch. Chem. Ges. 58, 1691 (1925).
- [15] M. Hauteville & M. Chadenson, Bull. Soc. Chim. France 1973, 1780.
- [16] A. Aebi, J. Büchi & A. Kapoor, Helv. 40, 266 (1957).
- [17] K. Bowden, J. L. Broadbent & W. J. Ross, J. pharmacol. Chemoter. 24, 714 (1965).
- [18] A. Penttilä & J. Sundman, Finska Kemists. Medd. 70, 61 (1961).
- [19] R. W. Scora & 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, 228–274, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1969.