

180. Die Phloroglucide von zwei Farnhybriden aus England und Schottland, von authentischem «*Aspidium remotum*» A. BRAUN und von *Dryopteris aemula* (AITON) O. KUNTZE aus Irland

von Carl-Johan Widén¹⁾, Mauri Lounasmaa²⁾, Å. Clive Jermy³⁾, Josef v. Euw⁴⁾ und Tadeus Reichstein⁴⁾

(13. IV. 76)

‘The phloroglucinols of two fern hybrids from England and Scotland, of authentic ‘*Aspidium remotum*’ A. BRAUN and of *Dryopteris aemula* (AITON) O. KUNTZE from Ireland’. – Summary. The phloroglucinols of *Dryopteris aemula* (AITON) O. KUNTZE from Ireland, of two *Dryopteris* hybrids from England (*D. x brathaiica* FRASER-JENKINS et REICHST. (in preparation) and *D. x pseudo-abbreviata* JERMY) and of a sample of A. BRAUN’s original collection of ‘*Aspidium remotum*’ (= *D. remota* (A. BR.) DRUCE) have been analysed.

D. aemula from Ireland gave the same results as plants recently obtained from the Azores, England, Madeira and northern France. *D. x brathaiica*, a tetraploid hybrid found only once (1854) in England (Windermere), but still surviving in cultivation (in Oxford Botanic Garden), has long been confused with triploid apogamous *D. remota*, and until recently there has been some uncertainty as to which of the two plants the name *D. remota* (A. BR.) DRUCE should correctly be applied to. For morphological, geographical and cytological reasons it has been assumed that *D. x brathaiica* could be the hybrid of *D. carthusiana* (VILL.) H. P. FUCHS x *D. filix-mas* (L.) SCHOTT. The chemical results are in accordance with this assumption. Also the phloroglucinols of *D. x brathaiica* are different from those of the triploid *D. remota*. It is therefore possible to differentiate between old herbarium specimens of these two morphologically very similar plants by means of chemical methods, even when no fresh material is available for spore examination or cytological investigation. Chemical analysis of a piece of A. BRAUN’s original collection of ‘*Aspidium remotum*’ (deposited in Berlin) clearly showed that it contained exactly the same phloroglucinols as the triploid taxon. We consider this to be additional and final proof that the name *D. remota* is correctly attributed to the triploid apogamous taxon.

D. pseudo-abbreviata was assumed to be a hybrid of *D. aemula* x *D. oreades* Fomin (= *D. abbreviata* (DC.) NEWM.). Our chemical results strongly support the hypothesis that *D. aemula* is indeed one parent; they are less unequivocal for the second as they would fit not only for *D. oreades* but equally for *D. pseudo-mas* (WOLLASTON) HOLUB et POUZAR (= *D. borrieri* NEWM.). Spore morphology is more compatible with the latter.

Improved methods are given for separating natural phloroglucinols on TLC. This allowed corrections of former results and led to the detection that the compound present in *D. inaequalis* [4r] and *D. sacrosancta* [4w] assumed to be trispidinol (**8** in [4r]) in reality was trispara-aspidin (**14** in [4e]). This was confirmed by its NMR. spectrum and reductive cleavage.

1. Problemstellung und frühere Befunde. – Fast alle bisher analysierten Arten der FarnGattung *Dryopteris* enthalten in ihren Rhizomen und Stielbasen charakteristische Phloroglucinderivate (Phloroglucide). Zur Lit. bis 1970 und Strukturformeln vgl. Hegnauer [1], Berti & Bottari [1h], Penttilä & Sundman [2], v. Schantz et al. [3], weitere Lit. bis 1975, vgl. Widén et al. [4] bes. [4r] [4s] [4t] sowie Hisada et al. [5]. Seither erschienen Publikationen über *D. crassirhizoma* NAKAI und andere

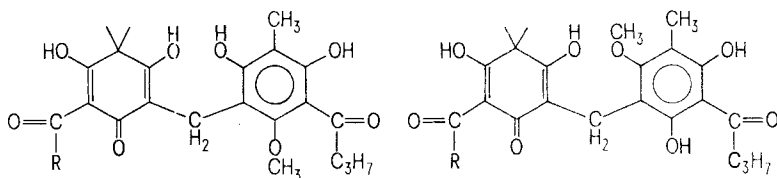
1) Dep. of Pharmacognosy, 35 Fabianinkatu, University of Helsinki, SF-00170 Helsinki-17;

2) Technical Research Centre, Chemical Laboratory, SF-02150 Otaniemi;

3) British Museum (Nat. Hist.), Cromwell Road, London SW7 5BD;

4) Institut für Organische Chemie der Universität, St. Johannis-Ring 19, CH-4056 Basel.

Dryopteris-Arten aus Japan [5] [4w] [4x] und über *D.*-Hybriden aus N-Amerika [4u] [4v]. Auch in einigen Arten der mit *Dryopteris* nahe verwandten Gattungen *Ctenitis* [4y], *Arachniodes* [4y] und *Polystichum* [4y] wurden kleine Mengen von Phlorogluciden gefunden. In *Arachniodes dimorphophylla* (HAYATA) CHING und *A. nipponica* (ROSENST.) OHWI sind dabei als neue natürliche Stoffe die Iso-aspidine-AB (**1a**) und -BB (**1b**) nachgewiesen worden. Von diesen war nur **1b** schon früher durch Synthese [21] bekannt. **1a** und **1b** sind isomer mit den Albaspidinen (**9** in [4f]), Aspidinen (**4** in [4f]) und Para-aspidinen (**2a**, **2b**). Ferner wurde festgestellt, dass die



1a (R = CH₃) Iso-aspidin-AB
Smp. 126–127°, C₂₃H₂₈O₈ (432) [4y]

1b (R = C₃H₇) Iso-aspidin-BB
Smp. 152–154°, C₂₅H₃₂O₈ (460) [4y]

2a (R = CH₃) Para-aspidin-AB
Smp. 137–140°, C₂₃H₂₈O₈ (432) [4s]

2b (R = C₃H₇) Para-aspidin-BB
Smp. 123–125°. C₂₅H₃₂O₈ (460) [4h]

Phloroglucide aus *D. erythrosora* (EAT.) O.KUNTZE [4w] nachweisbare Mengen von Isobutyrylresten enthalten, die bisher in Farnen noch nie, wohl aber in *Hagenia abyssinica* [7a] [7b] [7c] beobachtet wurden. Über das gelegentliche Vorkommen gleicher oder ähnlich gebauter Stoffe in anderen Pflanzen wie der genannten *Hagenia abyssinica*, *Mallotus philippinensis* MÜLL. sowie *Myrtus communis* L. vgl. *Crombie et al.* [7a], *Kashman et al.* [7b] sowie *Lounasmaa et al.* [6] und frühere Lit. daselbst.

Bei der Gattung *Dryopteris* ist es gelegentlich möglich, aus der Art der vorhandenen Phloroglucide Vermutungen über die mögliche Verwandtschaft verschiedener Arten zu begründen, sowie über die möglichen Eltern bzw. Vorfahren von Hybriden oder allopolyploiden Arten.

Im folgenden berichten wir über die chemische Untersuchung von *D. aemula* (AIT.) O. KUNTZE aus Irland, *D. remota* (A. BR.) DRUCE [8]⁵⁾ aus dem Schwarzwald, zwei *Dryopteris* Hybriden: *D. x pseudoabbreviata* JERMY [10] aus Schottland und *D. x brathaica* FRASER-JENKINS et REICHST. [11] aus England sowie von authentischem, über 100 Jahre altem Material von «*Aspidium remotum*» A. BRAUN [1], auf das sich der heute gültige Name von *D. remota* gründet. Es konnte damit die lange strittige Frage der richtigen Benennung dieser triploiden Sippe auf chemischem Weg abgeklärt werden (vgl. unten). Hier noch einige Erklärungen zu den einzelnen Pflanzen.

1.1. *D. aemula* aus Irland. Von dieser Art wurde schon früher Material aus England (nur 1g) [4c], Madeira [4c], Frankreich (Bretagne) [4t] und den Azoren [4t] untersucht. Es lieferte teilweise etwas unterschiedliche Resultate. Mit verbesserten Methoden und durch Kontrolle der alten Chromatogramme konnte nur gezeigt werden, dass *D. aemula* von allen bisher untersuchten Herkünften das praktisch

⁵⁾ In der ersten Mitteilung [4e] über die Phloroglucide von *D. remota* wurde als Autor dieser Kombination *Hayek* [9] zitiert; dessen Mitteilung erschien aber erst 5 Monate später als die Liste von *Druce*, was in einer Diskussion [4f, S. 2842–43] richtig gestellt wurde.

gleiche Spektrum von 9 Phlorogluciden aufweist. Die früheren Abweichungen waren somit nur scheinbar. Eine ähnliche relative Konstanz zeigen die meisten der bisher untersuchten *Dryopteris* Arten. Nur bei wenigen, insbesondere bei *D. assimilis* WALKER [4c] [4h] [4s], *D. fragrans* (L.) SCHOTT [3d] [4h, S. 989], und *D. carthusiana* (VILL.) H. P. FUCHS (= *D. spinulosa* (WATT)) [4c] [4h] [4s], wurden oft deutlich verschiedene «chemische Rassen» gefunden.

1.2. *D. x pseudo-abbreviata*. Diese Hybride (*Jermy-6374*) wurde nur einmal auf der Insel Mull (W-Schottland) gefunden und wird seither in Otford, Kent und in Chelsea Physic Garden kultiviert. Es wurde vermutet, dass sie eine Kreuzung von *D. aemula* × *D. oreades* FOMIN (= *D. abbreviata* (DC.) NEWM.) darstellt. Es ist die erste bekannte Hybride, für welche die Beteiligung von *D. aemula* postuliert wurde. Die chemische Untersuchung sollte abklären, ob dies richtig ist (vgl. Diskussion).

1.3. *D. x brathaica* und *D. remota* (vgl. auch 1.4.) Wie *Manton* [12] zeigte, wurden unter dem Namen *D. remota* (A. BR.) DRUCE (Basionym *Aspidium remotum* A. BR. [13]) bis vor kurzem zwei verschiedene Farne bezeichnet (vgl. auch *Reichstein* [14] sowie *Benl & Eschelmüller* [15]: a) Eine apogame triploide Sippe, wir nennen sie hier *D. remota*, die sich normal durch Sporen fortpflanzt, die als gute Art anzusehen ist [14] [4e] [4f, p. 2842] [16] und die nach *Fraser-Jenkins et al.* [11] mindestens von Spanien bis in den Kaukasus verbreitet, aber überall selten ist. Immerhin sind in der Schweiz allein bisher über 90 Wuchsplätze (Populationen von je 1–50 Stück) bekannt [11], in Bayern bis 1973 16 Wuchsplätze [15]; b) Eine sterile tetraploide Hybride, wir nennen sie *D. x brathaica*, die bisher nur einmal (1854) in England gefunden und damals in den Garten von *F. Clowes* [17] verpflanzt wurde. Sie ist teilweise nach vegetativer Vermehrung in andere Gärten verpflanzt worden [13], galt aber in letzter Zeit als verschollen, bis sie 1969 von *Fraser-Jenkins* [11] im Botanischen Garten Oxford noch lebend entdeckt wurde, was auch diese Untersuchung ermöglicht hat.

Zum Beweis, dass die von uns gewählte Nomenklatur nach internationalem Code [16] richtig ist²⁾, also zur Entscheidung der Frage, welcher der zwei Farne als *D. remota* zu bezeichnen ist und welcher einen neuen Namen bekommen muss, war es nötig abzuklären, ob das «*Aspidium remotum*», das *A. Braun* 1834 im Schwarzwald gesammelt hat [13] (vgl. 2.4.), die triploide Sippe oder die tetraploide Hybride darstellt. Dies stiess anfangs auf Schwierigkeiten, denn die zwei Farne sind äusserlich sehr ähnlich. Sie lassen sich zwar durch Sporenkontrolle oder cytologische Untersuchung eindeutig unterscheiden, dazu ist aber lebendes oder frisch gepresstes Material (mit intaktem Sporangieninhalt) erforderlich. Bei altem Herbariummaterial gelingt die Unterscheidung aufgrund morphologischer Merkmale nur in günstigen Fällen und nur «einseitig» [11]. In solch günstigen Fällen ist es nämlich möglich, die triploide *D. remota* sicher zu erkennen, nicht aber die tetraploide Hybride. Aufgrund genauer Prüfung aller zugänglichen Belege wurde immerhin festgestellt [11], dass es sich bei «*Aspidium remotum*» um die triploide Sippe handeln muss. Weil dieses Resultat nur auf einem einzigen Kriterium beruht und weil *Benl & Eschelmüller* [15] eine zu unseren Resultaten entgegengesetzte Vermutung geäussert haben⁶⁾, war es erwünscht, das Resultat auf unabhängigem Wege weiter zu stützen.

⁶⁾ *Benl & Eschelmüller* [15] glaubten, die Zuordnung umgekehrt treffen zu müssen, liessen eine endgültige Entscheidung jedoch offen.

In dieser Untersuchung wird nun gezeigt, dass die tetraploide *D. x brathaiica* andere Phloroglucide enthält als *D. remota*, dass sich die zwei Pflanzen somit auf chemischem Wege eindeutig voneinander unterscheiden lassen. Dies gilt auch für altes Herbariummaterial, denn die Phloroglucide bleiben darin lange unversehrt. Voraussetzung ist, dass ein Stück Rhizom oder notfalls gute Stielbasen (mit unterstem verdickten Teil) für eine Analyse geopfert werden können.

Durch das Entgegenkommen des Direktors des Botanischen Museums in Berlin-Dahlem (Prof. Dr. Th. Eckardt) und die Hilfe von Herrn Dr. D.E. Meyer daselbst konnten wir aus den dortigen sehr reichen Beständen ein Stück Rhizom sowie zwei Stielbasen der Originalpflanze von A. Braun (vgl. 2.5.) erhalten. Die Analyse (siehe unten) dieser über 100 Jahre alten Proben gab ein eindeutiges Resultat (vgl. Diskussion) und die erwünschte Bestätigung, dass «*Aspidium remotum*» tatsächlich die triploide Sippe darstellt. Die tetraploide Hybride hat daher zu Recht einen neuen Namen (*D. x brathaiica*) bekommen [11].

1.4. *D. remota* aus dem Schwarzwald. Von dieser triploiden Sippe ist bereits früher [4e] Material aus der Schweiz analysiert worden. Es war erwünscht, auch noch solches von anderer Herkunft zu untersuchen, um die Frage der Konstanz abzuklären. Material aus dem Schwarzwald war besonders erwünscht, weil der Typus von A. Braun aus dieser Gegend stammt.

2. Beschaffung des Pflanzenmaterials. - Im folgenden geben wir die genaue Provenienz.

2.1. *D. aemula* aus Irland: 10 Rhizome (TR-3742), Co. Leitrim, 'Peakadaw', Glenade, eastern end ca. 330 m alt., ca. 54° 22' N; 8° 18' W, M. J. Scanell, A. Sleep & T. Reichstein, 5. 7. 1974. 10 Rhizome (TR-3745), *ibid.*, ca. 280 m alt. W of Glenade lake near road, 8. 7. 1974. Total 20 Rhizome, getrocknet 186 g.

2.2. *D. x pseudo-abbreviata*. Jermy entnahm dem im Chelsea Physic Garden kultivierten Typusexemplar ein kleines Stück Rhizom [10]; es wog nach Trocknung 1 g.

2.3. *D. x brathaiica*. Ein Stück Rhizom erhielt Jermy am 11. Dez. 1973 im Botanischen Garten Oxford. Bei der dort lebenden Pflanze handelt es sich um denselben Clon, den Manton [12] für ihre Arbeiten benützt hatte. Lebendes Material davon wird jetzt auch im Chelsea Physic Garden, London, sowie bei T. Reichstein in Basel (als Nr. 3330) kultiviert. Das letztgenannte Stück wurde von Vida zur Sicherheit auch noch cytologisch kontrolliert; es erwies sich wie erwartet [13] als tetraploid mit vielen Univalenten bei der Meiose [11]. Das zur Analyse verwendete Rhizomstück wog nach Waschen und Trocknen 14 g.

2.4. *D. remota*. a) TR-1979: Deutschland, Südschwarzwald, Hagenmattgraben im Wehratal, ca. 650 m ü. M. T. Reichstein & G. Vida, 22. 5. 1967, seither kultiviert in Basel. Triploid, apogam, n = ca. 123 (G. Vida 5. 7. 1967). 2 Rhizome getrocknet am 23. 4. 1975, wogen 27 g. b) *G. Benl* kultiviertes Stück aus dem Botanischen Garten München, Herkunft unbekannt, lieferte aber gute Sporen. Das Rhizom, getrocknet im Herbst 1971, wog 10 g.

2.5. «*Aspidium remotum*». Im Generalherbar des Botanischen Museums Berlin-Dahlem (B), in der Familie *Polypodiaceae* bei Gattung Nr. 9 *Dryopteris* unter Nr. 719 eingereiht, findet sich das Typusexemplar von «*Aspidium remotum*» (2 Wedel, gesammelt von A. Braun am Geroldsauer Wasserfall, südlich Baden-Baden, 1834; vgl. Photographie bei [11] sowie sehr reichliches Material derselben Pflanze nach Kultur in den Botanischen Gärten Freiburg i. Br., Karlsruhe und Leipzig. Braun hat den Farn in diese Gärten verpflanzt [13] und davon regelmässig während vieler Jahre (von 1836 bis ca. 1873) neue Wedel gepresst. Dieses Material ist teilweise auch an andere Herbarien versandt und dort deponiert worden. Meistens handelte es sich um Einzelwedel die zudem ohne die verdickte Stielbasis abgeschnitten waren und daher für eine chemische Analyse nicht benützt werden können. Besonders geeignet war von den drei folgenden brauchbaren Stücken

das erstgenannte (TR-3853), Diese Pflanzenmaterialien werden hier mit ihren Analysen-Nummern bezeichnet.

Analyse Nr. TR-3853. Auf dem blauen Umschlag zu diesem gepressten Exemplar befindet sich das Etikett: «*Herbarium Europae centralis*?), *P. Ascherson*: Syn. d. mitteleur. Flora I, 35. 12. × 15 (11.) *Aspidium filix-mas* × *spinulosum*»⁸⁾. Auf dem Etikett des Herbarbogens steht: «*Ex herb. A. Braun*» (Prägung). Mit Bleistift steht noch: «*rigidum*-Baden»⁹⁾ (Handschrift von *A. Braun* ohne Datum).

Nach Dr. *D. E. Meyer* handelt es sich eindeutig um Material von *A. Braun*. Es lag eine vollständige kleine Pflanze mit 4 Wedeln vor. Wir durften die Hälfte (2,97 g) des Rhizoms mitnehmen.

Analyse Nr. TR-3854. Der Beleg trägt zwei Etiketten. 1. Etikett: «*H. Lips*» (Handschrift von *Mettenius*). 2. Etikett: «*Herbarium G. Mettenius, Aspidium remotum A. Br. det. G. Mettenius*» (Handschrift von *Hieronymus*).

Von sehr jungem Wedel haben wir eine gute Stielbasis (5 cm lang = 0,30 g) erhalten; daneben lag ein gut entwickelter, der aber keine gute Stielbasis trug.

Analyse Nr. TR-3855. Das Etikett zu diesem Exemplar lautet: «*Ex herb. A. Braun*» (Prägung). «*Aspidium remotum* L. Friib 1850» (Handschrift von *A. Braun*). Oben links ist der Bogen bezeichnet: «Mus. Bot. Berol Film Nr. 1676/5».

Wir erhielten ein ca. 5 cm langes Stück der Stielbasis (= 0,33 g).

3. Chemische Untersuchung. – *3.1. Methoden.* Es wurden weitgehend dieselben Methoden wie früher [4r] [4t] verwendet. Die schonende Bereitung der Ba(OH)₂-Rohfilicine [4h] [4r] wird im exper. Teil beschrieben. In unserer letzten Mitteilung [4t] wurde hervorgehoben, dass sich einige der in *Dryopteris*-Arten bisher aufgefundenen Phloroglucide in dem verwendeten System durch Dünnschichtchromatographie (DC.) nicht trennen liessen, sodass für ihren sicheren Nachweis die präparative Isolierung nötig war. Diese ist bei beschränkten Materialmengen oft unmöglich. Wir haben deshalb versucht, verbesserte Systeme für DC. und Papierchromatogramme (PC.) zu finden: So zeigte sich, dass Filixsäure-BBB von Aspidin-BB bei höherem pH deutlich getrennt wird (vgl. Fig. 1).

Eine noch bessere Trennung dieser sowie weiterer Phloroglucide erhielten wir auf homogen gepufferten Platten (Kieselgel G, *Merck*) bei pH 4,0, 6,0 und 8,0 [4d] ohne Gradiententechnik (vgl. exper. Teil) in den zwei folgenden Systemen: Methanol/Isopropyläther (Sdp. 67–68°)/Cyclohexan 15:55:30¹⁰⁾ (Fliessmittel I) und 10:35:55¹⁰⁾ (Fliessmittel II). Isopropyläther muss frisch destilliert sein, beim Stehen bildet sich viel Isopropylalkohol und Aceton (GC.). Die Tab. 1 gibt die bisher erhaltenen Rf-Werte mit Fliessmittel II.

Die beste Trennung der «normalen» bicyclischen Stoffe 1–9 – sie enthalten einen Filicinsäure-Ring und einen aromatischen Ring – sowie der tricyclischen Stoffe 10–13 erfolgte bei pH 8,0¹¹⁾. Bei pH 4,0 und 6,0 wurden sie kaum getrennt. Aspidin-BB

7) Das ist die Belegsammlung zu: *P. Ascherson & P. Graebner*, Synopsis der mitteleuropäischen Flora, 1. Band, Leipzig 1896–98.

8) Unter dieser Hybridformel ist *D. remota* auch noch in der 2. Auflage der Synopsis S. 53–54 (1913) eingereiht. *Braun* [13] hat selbst die Vermutung ausgesprochen, bei seiner Pflanze könnte es sich um diese Hybride handeln, vgl. *Döll* [18a, S. 16]; [18b, S. 29]. *D. remota* findet sich heute in vielen Florenwerken unter dieser und verschiedenen anderen falschen Hybridformeln (vgl. [11]).

9) *Braun* hatte sein «*Aspidium remotum*» ursprünglich als Varietät von *Aspidium rigidum* (heute als *Dryopteris villarii* bezeichnet) betrachtet [13] [18a, S. 16].

10) Angaben in Gewichtsteilen.

11) Nach *Penttilä & Sundman* [2m] können in Albaspidingemischen (evtl. auch anderen?) bei pH 8,6 Disproportionierungen eintreten. In saurem Gebiet (pH 6,0 *etc.*) wird dies vermieden. Über weitere Versuche wird später berichtet.

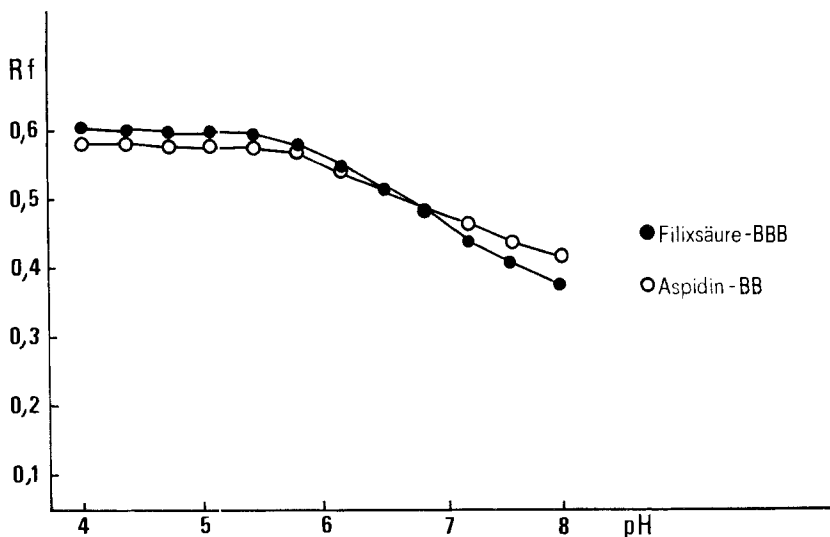


Fig. 1. *Rf*-Werte im DC.; auf Kieselgel G (*Merck*), gepuffert mit Citronensäure-Phosphat-Lösung nach der Gradiententechnik von *Stahl* [4d], bei pH 4–8; Fließmittel *n*-Hexan/Chloroform 1:1¹⁰), 3mal entwickelt; angefärbt mit Echtblausalz-B [4d].

○ = Aspidin-BB (gelb); ● = Filixsäure-BBB (rot-braun)

Tab. 1. *Rf*-Werte einiger *Phloroglucide* im DC. auf gepufferten Platten mit Fließmittel II, 2 × 15 cm entwickelt, angefärbt mit Echtblausalz-B [4d].

Stoff	pH 4,0	pH 6,0	pH 8,0 ¹¹⁾
1. Albaspidin-BB (rot)	0,85	0,80	0,78
2. Albaspidin-AB (rot)	0,85	0,76	0,71
3. Albaspidin-AA (rot)	0,81	0,73	0,62
4. Aspidin-BB (gelb)	0,82	0,80	0,74
5. Aspidin-AB (gelb)	0,80	0,76	0,66
6. Para-aspidin-BB (braun)	0,76	0,66	0,46
7. Para-aspidin-AB (braun)	0,74	0,50	0,24
8. Ortho-desaspidin-BB (orange)	0,80	0,78	0,76
9. Ortho-desaspidin-AB (orange)	0,78	0,76	0,66
10. Filixsäure-BBB (rot-braun)	0,83	0,71	0,48
11. Tripara-aspidin-BBB (braun)	0,61	0,14	0,04
12. Trisaemulin-BBB (braun)	0,78	0,70	0,56
13. Trisaemulin-BAB (braun)	0,78	0,62	0,41
14. Margaspidin-BB (braun)	0,61	0,60	0,68
15. Phloraspidinol-BB (violett)	0,47	0,46	0,58
16. Aemulin-BB (braun) ^{a)}	0,63	0,68	0,70
17. Methylene-bis-aspidinol-BB (violett) ^{b)}	0,62	0,61	0,66
18. Phloraspin (braun)	0,37	0,33	0,46

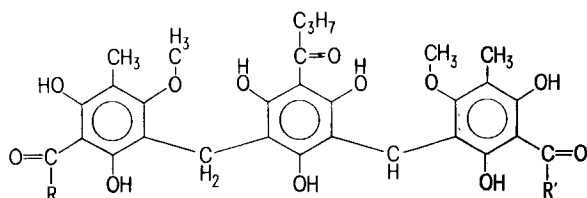
^{a)} Braun für pH 4,0, gelb-braun für pH 6,0 und 8,0.

^{b)} Hellviolett für pH 4,0 und 6,0, violett für pH 8,0.

(gelb) und Ortho-desaspidin-BB (orange) sowie Aspidin-AB (gelb) und Ortho-desaspidin-AB (orange) liessen sich allerdings bei keinem pH voneinander trennen. Nur mit Hexan/Chloroform 2:1 [4t] wurde eine teilweise Trennung erreicht. Die voll aromatischen Stoffe 14–18 wurden dagegen am besten bei pH 4,0 und 6,0 getrennt; bei diesen pH-Werten wanderten die Stoffe 1–13 bis nahe zur Front.

Durch eine Kombination dieses Trennsystems mit der früher beschriebenen Methode [4d,t] liessen sich fast alle bisher bekannten natürlichen Phloroglucide differenzieren.

3.2. *Korrektur früherer Resultate.* Mit den so verbesserten Methoden konnten einige frühere Resultate und Fehler korrigiert werden, was in Tab. 2 berücksichtigt ist. Die wichtigste Korrektur betrifft die *Identifizierung des vermeintlichen Trisaspidinol (3) als Trispara-aspidin (4)*. Es fiel auf, dass sich das früher in Kristallen vom Smp. 170–172° aus *D. inaequalis* [4r] isolierte Präparat (TR-1488), dem aufgrund des Massenspektrums (Fig. 8 in [4q]) und der reduktiven Spaltung die Formel

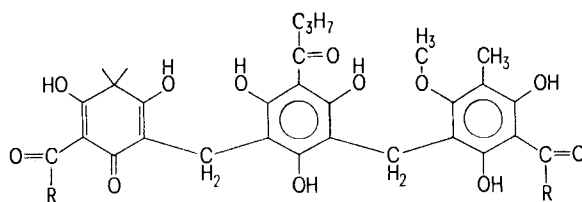


3 Trisaspidinol, bisher unbekannt

a BBB (R = R' = C₃H₇) C₃₆H₄₄O₁₂ (668)

b PBB (R = C₂H₅, R' = C₃H₇) C₃₅H₄₂O₁₂ (654)

c PBP (R = R' = C₂H₅) C₃₄H₄₀O₁₂ (640)



($\delta = 3,55$) ($\delta = 3,77$)

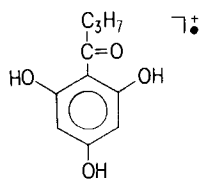
4 Trispara-aspidin [4e]

a BBB (R = R' = C₃H₇) C₃₆H₄₄O₁₂ (668)

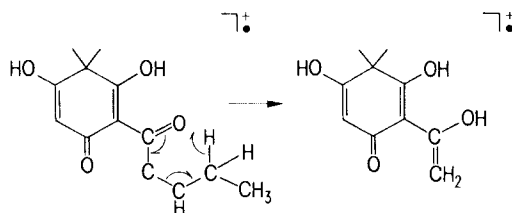
b PBB (R = C₂H₅, R' = C₃H₇) C₃₅H₄₂O₁₂ (654)

c PBP (R = R' = C₂H₅) C₃₄H₄₀O₁₂ (640)

d VBB (R = C₄H₉, R' = C₃H₇) C₃₇H₄₆O₁₂ (682)



5 Butyryl-phloroglucin
C₁₀H₁₂O₄ (196)



6 Valerylphilicinsäure [4r]
C₁₃H₁₈O₄ (238)

7 Acetylphilicinsäure (Enol)
C₁₀H₁₂O₄ (196) vgl. [4q]

Tabelle 2. *Semiquantitative Zusammensetzung der Phloroglucide der hier untersuchten Dryopteris*

Name der Pflanze und eventuell Nummer des Sammlers	Lit. zu früheren chem. Analysen	Herkunft ^{e)}	Ploidiestufe ^{d)}	Fortpflanzung ^{e)}	Eingesetzte Menge Rhizom oder Stelbasen in g	Äther-Extrakt roh in g (in %)	n.g. = nicht gewogen MgO-Rohfilicin in g (in %)	n.h. = nicht hergestellt Ba(OH) ₂ -Rohfilicin in g (in %)	Aspidinolf) 1 in [4f]	Flavaspidsäure 3 in [4f]	Aspidin-BB(-PB)g) 4 in [4f]	Aspidin-AB 4a in [4f]
<i>D. aemula</i> TR-2598	[4c]	M	(2x)	s	18	0,90 (5,0)	0,127 (0,7)	n.h.	(+)	(+)	++ ^{b)}	++ ^{a)}
<i>D. aemula</i> TR-3470 und 3500	[4t]	Az	(2x)	s	170	6,9 (4,1)	0,534 (0,31)	0,161 0,10	(+)	(+)	+	++
<i>D. aemula</i> TR-3549 etc.	(4t)	Ga	(2x)	s	85	4,6 (5,4)	1,04 (1,22)	1,54 (1,81)	(+)	(+)	+	++
<i>D. aemula</i> TR-3742, 3754	–	Hb	2x	s	130	4,3 (3,3)	0,78 (0,60)	0,89 (0,68)	(+)	(+)	++	++
<i>D. oreades</i> ACJ-6082	[4f]	Br	(2x)	s	4,5	0,35 (0,78)	n.g.	n.h.	–	+++	–	–
<i>D. oreades</i> TR-554	[4f]	It	2x	s	33	2,83 (8,6)	1,15 (3,49)	n.h.	–	+++	–	–
<i>D. pseudo-mas</i> var. <i>disjuncta</i> ¹⁾ TR-293	[4f]	Ge	2x	a	17	0,61 (3,6)	0,184 (1,08)	n.h.	–	+++	–	–
var. <i>pseudodisjuncta</i> (WG)	[4f]	He	3x	a	11,8	0,62 (5,3)	0,215 (1,82)	n.h.	–	+++	–	–
Weitere triploide Sippe	[4f]	He	(3x)	a	25	2,77 (11,1)	0,75 (3,02)	n.h.	(+)	+++	–	–
<i>D. caucasica</i> CRFJ-2270	[4r]	Tu	2x	s	135	11,3 (8,12)	2,09 (1,57)	1,52 (1,12)	+	+	–	–
<i>D. filix-mas</i> WG	[4f]	He	(4x)	s	30	2,08 (6,9)	0,48 (1,59)	n.h.	+	+++	–	–
<i>D. assimilis</i> ^{m)}	[4c]	He	2x	s	97	4,95 (5,1)	0,30 (0,31)	n.h.	(+)	+	+++	? ^{o)}
<i>D. carthusiana</i> ⁿ⁾	[4m]	..	(4x)	s					(+)	+/ ⁺⁺	+++	++ ^{c)}
<i>D. x pseudo-abbreviata</i> ACJ-6374	–	Sc	? ?	1	n.g.	n.h.	n.h.	n.h.	–	+	++	–
<i>D. x brathaica</i> TR-3330	–	Br	4x	–	14	1,01 (7,24)	0,3 (2,12)	0,126 (0,89)	+	+++	+	–
<i>D. remota</i> WG und TR-288	[4e]	He	3x	a	280	11,06 (3,95)	2,845 (1,02)	n.h.	+	++	+	+
<i>D. remota</i> TR-1979	–	Ge	3x	a	18	0,75 (4,1)	n.h.	0,062 (0,35)	+	+	+	+
<i>D. remota</i> G. Benl	–	Ge	(3x)	(a)	7,6	0,34 (4,43)	0,021 (0,29)	0,042 (0,55)	+	++	(+)	(+)
« <i>Aspidium remotum</i> » Analyse Nr. TR-3853	–	Ge	(3x)	(a)	2,97	0,0366 (1,22)	n.h.	n.h.	+	(+)	++	+
Analyse Nr. TR-3854	–	Ge	(3x)	(a)	0,30	0,0080 (2,85)	n.h.	n.h.	vgl. Diskussion			
Analyse Nr. TR-3855	–	Ge	(3x)	(a)	0,33	0,0055 (1,67)	n.h.	n.h.	vgl. Diskussion			

(Anmerkungen: a bis p auf Seite 1735)

Arten und -Hybriden sowie früher analysierter, verwandter Arten^{a) b)}

	Para-aspidium-AB 2a	Para-aspidium-BB(-PB) 5 in [4f] und 2b	Desaspidium-BB(-PB) 7 in [4f]	«Albaspidium-1» ^{b)} 9 in [4f]	«Albaspidium-2» ^{c) g)} 9a in [4f]	«Albaspidium-3» ^{k)} 5 in [4f]	Phloraspin 10 in [4f]	Phloraspidin 11 in [4f]	Margaspidin 12 in [4f]	Methylen-bis-desaspidin 13 in [4f]	Phloropyron 14 in [4f]	Filixsäure 16 in [4f]	Trispara-aspidin 4 und 20 in [4f]	Trisdesaspidin 21 in [4f]	Trisflavaspidinsäure 22 in [4f]	Methylen-bis-aspidin 6 in [4f]	Aemulin 1 in [4t]	Trisaemulin 20 in [4t]
·	++	(+)	-	-	?o)	-	+	+++	-	~	-	-	-	-	-	-	++ ^{a)}	? ^{a)}
·	++	(+)	-	-	-	?o)	-	+	+++	-	(+)	-	-	-	-	(±)	++	+
·	++	-	-	-	-	?o)	-	(+)	+++	-	(+)	-	-	-	-	-	++	+
·	+	-	-	-	-	-	-	(+)	+++	-	-	-	-	-	-	-	++	+
·	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	++	-	-	-	-	-	-
·	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-
·	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-
·	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	++	-	-	-	-	-	-
·	+++	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+++	-	+	-	-	-	-
·	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+++	-	-	-	-	-	-
·	+++	-	(+)	-	-	-	-	-	-	-	+++	-	-	-	-	-	-	-
·	-/+	++	++	++	?o)	-	-	-	-	-/(+)	-	-	-	+	-/+	-	-	-
·	++	-	-	-	-	-	++	++	-	-	-	+	-	-	-	-	++	?o)
·	+	+++	++	(+)	?o)	-	-	-	-	-	-	++	-	+	-	-	-	-
++ ^{a)}	+++	(+)	(+)	(+)	?o)	-	(+ ^{a)}	-	-	-	-	-	++ ^{b)}	(+)	-	-	-	-
++	+++	(+)	(+)	(+)	?o)	-	(+)	-	-	-	-	-	++	(+)	-	-	-	-
++	+++	(+)	+	(+)	?o)	-	(+)	-	-	-	-	-	++	(+)	-	-	-	-
+	+++	(+)	+	+	?o)	-	(+)	-	-	-	-	-	++	+	-	-	-	-

- a) Nach Korrektur früherer Angaben [4c] [4e] [4r] durch Kontrolle der alten Chromatogramme.
- b) Es bedeuten: - = weniger als 1%; (+) = 1-5%; + = 5-10%; ++ = 10-20% und +++ \geq 20%, alles bezogen auf Rohfilicin-Gemisch.
- c) Az = Azoren, Br = Grossbritannien, Ga = Frankreich, Ge = Bundesrepublik Deutschland, Hb = Irland, He = Schweiz, It = Italien, M = Madeira, Sc = Schottland, Tu = Türkei.
- d) Angaben ohne Klammern, wenn das hier untersuchte Material oder eine Schweslerpflanze cytologisch kontrolliert wurde. In Klammern, wenn aus der Literatur bekannt ist, dass die untersuchte Art bisher immer in der angegebenen Ploidiestufe angetroffen wurde.
- e) Fortpflanzungsart: a = apogam; s = sexuell.
- f) Aspidinol ist vermutlich immer ein Artefakt. Es entsteht besonders leicht aus Para-aspidin (5 in [4f]) und wird häufig in Rohfilicinen gefunden, die reich an Para-aspidin sind. Im rohen Ätherextrakt aus frischen Pflanzen, der nie mit Alkali behandelt wurde, kommt es darum nicht vor. Es kann sich aber auch in der Pflanze bei langem Liegen bilden [2s] [4h, bes. s. 249].
- g) «Albaspidin-2» (besonders Albaspidin-BA), Aspidin-BB und Orthodesaspidin-BB (28 B in [4t]) sind auch mit dem neuen Trennsystem (Tab. 1) schwer zu trennen; die früher schwierige Abtrennung von Filixsäure [4d] (vgl. Fig. 1 und [4t, Fussnote 9]) ist jetzt verbessert.
- h) «Albaspidin-1» ist ein Gemisch der Albaspidine-BB, -BP und -PP, vorwiegend -BB.
- i) «Albaspidin-2» ist ein Gemisch der Albaspidine-BA und -PA, vorwiegend -BA [4c].
- k) «Albaspidin-3» ist Albaspidin-AA (5 in [4r]).
- l) *D. pseudo-mas* (WOLLASTON) HOLUB et Pouzar var. *disjuncta* (Fomin) A. ASKER. et A. BOBR. [19] = *D. paleacea* var. *disjuncta* FOMIN = *D. borrevi* var. *disjuncta* FOMIN.
- m) Für Material aus der Schweiz [4m]. *D. assimilis* zeigt je nach Herkunft manchmal deutlich verschiedene Zusammensetzung ihrer Phloroglucide [4c] [4m] [4h] [4s] [4v] [4w], gelegentlich wurden gar keine solche gefunden [4h] [4s]. Material aus Finnland [4c] und Japan [4w] enthielt oft viel Desaspidin und Trisdesaspidin. Ob die diploide japanische Pflanze (in Japan bisher als *D. austriaca* bezeichnet), die von Widén et al. [4w] zu *D. assimilis* gestellt wurde, tatsächlich mit der europäischen *D. assimilis* s. str. konspezifisch ist, muss aber noch abgeklärt werden.
- n) *D. carthusiana* (= *D. spinulosa* WATT) ist in Europa, N-Amerika und W-Asien verbreitet und enthält unabhängig von der Herkunft weitgehend dieselben Phloroglucide [4c] [4h] [4s]. Sowohl in Europa [4c] wie in Amerika [4h] [4s] wurden aber zwei «Chemotypen» beobachtet, einer mit viel, ein anderer mit wenig Para-aspidin. Selten wurde eine Spur Phloropyron gefunden [4c] [4s].
- o) Wegen Anwesenheit von viel Para-aspidin unsicher.
- p) Trispara-aspidin hier präparativ isoliert.

3 (Gemisch der drei Homologen) zugeschrieben wurde [4r], mit keinem der bisher benützten Systeme im DC. von Trispara-aspidin (**4**) [4e] vom Smp. 143-147° oder 157-160° trennen liess. Mit dem Rest des Materials des Präparats TR-1488 (2,2 mg) wurde jetzt ein NMR.-Spektrum aufgenommen und die milde reduktive Spaltung [4e] wiederholt, die früher [4r] offenbar mit zu geringer Substanzmenge ausgeführt worden war (vgl. exper. Teil). Es zeigte sich dabei, dass im Präparat tatsächlich Trisparaaspidin (**4**) vorlag, und zwar als Gemisch der Homologen PBP, PBB, BBB und einer Spur VBB (**4d**). Diese sind jeweils isomer zu den entsprechenden Homologen des hypothetischen Trisaspidinols (**3**), was zur Fehlinterpretation des Massenspektrums (Fig. 8 in [4q]) führte. Der hohe Smp. von Präp. 1488 (170-72°) ist durch seinen relativ hohen Gehalt an PBP-Homologen (**4c**) erklärbar, das tiefer schmelzende Präparat von Trispara-aspidin aus *D. remota* [4e] stellt nämlich nahezu reines BBB-Homologes (**4a**) dar. Auch in anderen Fällen, z.B. bei den Filixsäuren [4d] [4o], den Trisaemulinen [4t] etc., zeigten A- und P-Homologe fast immer höhere Schmelzpunkte als die reinen B-Homologen. Präp. 1488 wies im DC. auch einen etwas kleineren Rf-Wert auf [4r] als Trispara-aspidin-BBB [4a] aus *D. remota*, was ebenfalls durch die Anwesenheit grösserer Mengen niederer Homologen erklärbar ist.

Eine ähnliche Zusammensetzung wie Präp. 1488 wies auch das vermeintliche Trisapidinol aus *D. bissetiana* und *D. sacrosancta* auf [4w].

3.3. *Resultate*. Die Ergebnisse der Analysen sowie die früheren Befunde für dieselben oder verwandten Arten sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die präparativ isolierten Kristallisate bestanden, wie in den meisten früheren Fällen, aus Gemischen homologer Stoffe, die sich nur durch die Länge der Acylseitenketten voneinander unterschieden, und die sich oft kaum trennen liessen (vgl. auch exper. Teil). Ihre Zusammensetzung wurde aus Massenspektren, teilweise auch NMR.-Spektren sowie durch reduktive Spaltung mit anschliessender Analyse der Spaltstücke (vgl. Tab. 3) ermittelt. Die Homologen wurden wie früher bezeichnet [4r]: A = Acetyl-, P = Propionyl-, B = *n*-Butyryl-, V = *n*-Valeryl-Seitenketten. In kleinen Mengen nachgewiesene Komponenten wurden in Klammern gesetzt. Die Rohfilicine enthielten ausser den in Kristallen gefassten Stoffen natürlich noch andere Phloroglucide, die teilweise nach präparativer Anreicherung wie früher beschrieben durch DC. ermittelt wurden [4r,t], vgl. auch die in 3.1. angegebenen neuen Systeme. Im folgenden werden die Resultate für die einzelnen Arten noch kurz besprochen.

3.3.1. *D. aemula* TR-3742 und -3745 aus Irland. In Kristallen wurden isoliert: Aspidin als Gemisch, das vorwiegend das Homologe BB und wenig AB enthielt; Margaspidin-BB sowie Homologengemisch BB und AB; Trisaemulin, das vorwiegend das Homologe BBB enthielt, daneben wenig PBB, BBP und PBP.

3.3.2. *D. x pseudo-abbreviata*. Die Rohfilicine dieser Hybride konnten wegen der geringen Menge nur im DC. untersucht werden. Die Resultate waren aber sehr eindeutig, da alle nötigen Vergleichssubstanzen zur Verfügung standen.

3.3.3. *D. x brathaica*. In Kristallen isoliert wurden: Albaspidin als Gemisch der Homologen BB, PB und (PP), Desaspidin-BB und Filixsäure als Gemisch der Homologen BBB, PBB und PBP.

3.3.4. «*Aspidium remotum*». Von diesen wertvollen, über 100 Jahre alten Material gab das Rhizomstück (TR-3853) im DC. ein sehr klares Resultat, alle beobachteten Flecke zeigten genau gleiche Laufstrecken und Färbungen wie triploide *D. remota* (vgl. Tab. 2). Weniger deutlich waren die Resultate bei den kleinen Proben TR-3854 und -3855, die Flecke waren für eine sichere Zuordnung zu undeutlich, aber die Chromatogramme entsprachen im ganzen auch hier besser der triploiden *D. remota* als der *D. x brathaica*.

Tab. 3 zeigt die ungefähre Zusammensetzung der Acyl-filicinsäure-Reste in den untersuchten Pflanzen. Daraus geht hervor, dass in keiner davon Valerylreste nach-

Tab. 3. *Semiquantitative Zusammensetzung (in %) der Acylfilicinsäuren nach reduktiver Spaltung der rohen Phloroglucide^{a)}*

Pflanze, Nummer und Herkunft ^{b)}	Butyryl-filicinsäure 10 in [4r]	Propionyl-filicinsäure 11 in [4r]	Acetyl-filicinsäure 12 in [4r]
<i>D. x brathaica</i> TR-3330 Br	79	13	9
<i>D. remota</i> WG und TR-298 [4e, f] He	58	4	38

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

b) Vgl. Fussnote ^{b)} in Tab. 2.

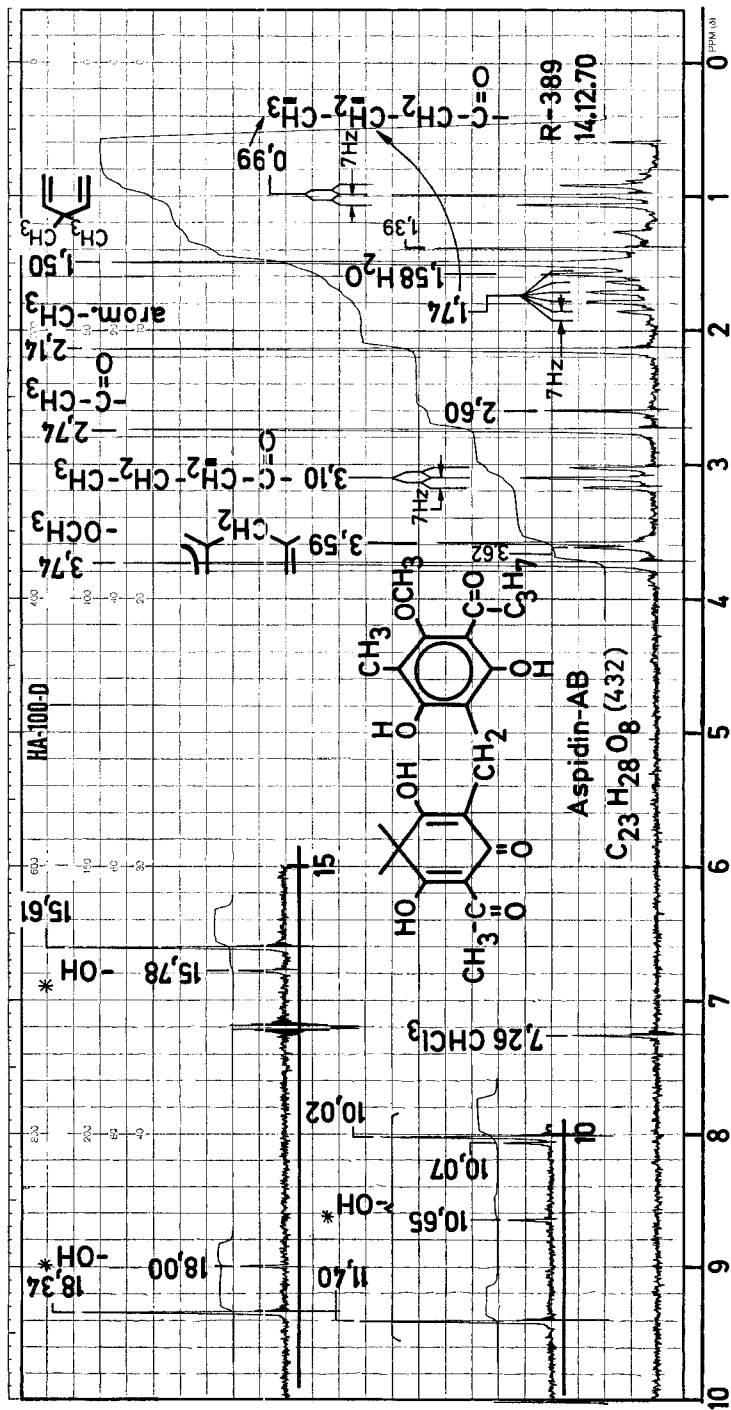


Fig. 2. NMR-Spektrum von *Aspidin-AB* (**4a** in [4f]), C₂₃H₂₈O₈ (432.4), Smp. 117–120°, isoliert aus *D. intermedia* [4b], 12 mg in 0,3 ml CDCl₃[12]. Hier liessen sich alle 4 Signale der HO-Gruppen lokalisieren, daneben noch schwächere Signale, die vermutlich von einem anderen Tautomeren oder einem Assoziat stammen. Vgl. das analoge Spektrum von Flavaspidinsäure-AB (Fig. 10 in [4f]) sowie die kürzlich [4w, S. 894] angegebenen Regeln für die Lage der H₂C- und CH₃O-Signale

12) Wir danken den Herren Dr. H. Fuhrer und A. Borer, Physik-Laboratorium 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 -OH* bezeichneten Signale verschwanden nach Schütteln mit D₂O. Chemische Verschiebungen in δ -Werten in ppm, bezogen auf Tetramethylsilan (= 0 ppm).

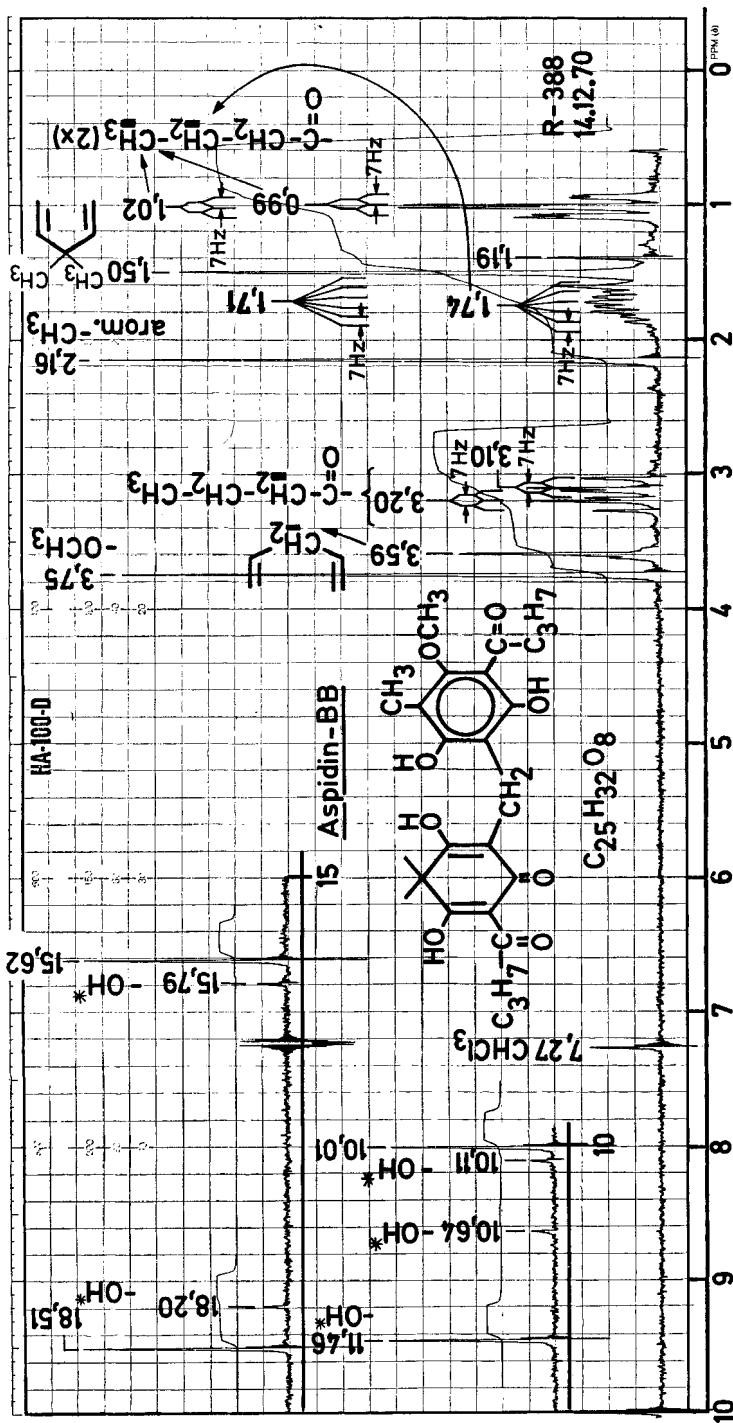


Fig. 3. NMR-Spektren von Aspidin-BB (4 in [4f]), C₂₅H₃₂O₈ (460.5), Smp. 124-125°, isoliert aus *D. intermedia* [4b]. 13 mg in 0,3 ml CDCl₃ (12). Auch hier liessen sich wieder alle 4 Hauptsignale der HO-Gruppen lokalisieren, und daneben sind wieder schwache Signale eines anderen Tautomerer oder Assoziats sichtbar. Vgl. dazu das Spektrum der Flavaspisäure-BB (Fig. 9 in [4f])

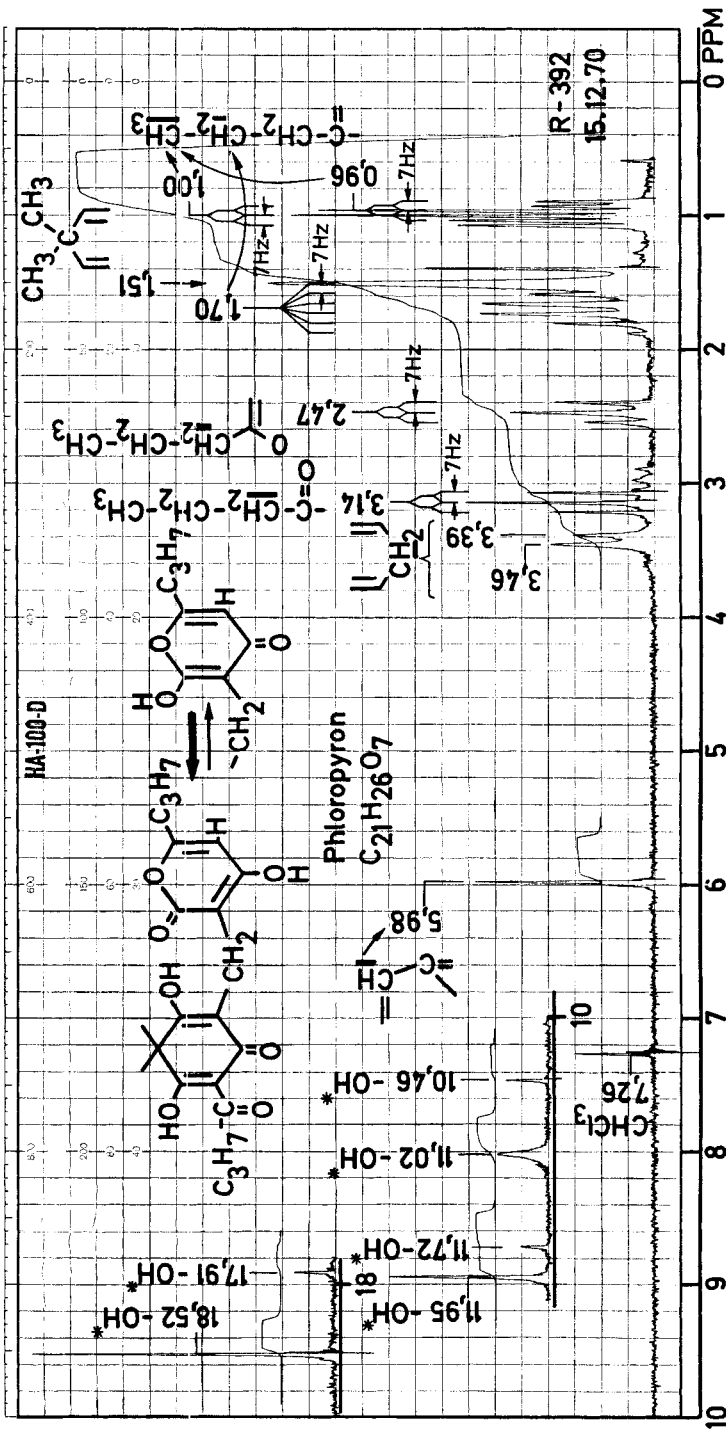


Fig. 4. NMR-Spektrum von Phloropyron (14 in [4f]), C₂₁H₂₆O₇ (390.4), Smp. 110–112°, isoliert aus *D. campyloptera* [4h]¹². Hier wurden 6 Signale von HO-Gruppen gefunden; wir vermuten, dass in Lösung ein Gemisch von zwei verschiedenen Enolformen vorliegt

weisbar waren. In den Fig. 2–4 geben wir noch die NMR.-Spektren der Aspidine-AB und -BB sowie von Phloropyron; sie stehen mit den durch Abbau ermittelten Strukturen [6a] in bestem Einklang.

4. Diskussion der Ergebnisse. – 4.1. *D. aemula*. Die Analyse des Materials aus Irland erhärtet die zuletzt erhaltenen Resultate [4t], wonach diese Art unabhängig von der Herkunft eine sehr konstante Zusammensetzung ihrer Phloroglucide zeigt. Dies ist für die taxonomische Auswertung von Vorteil (vgl. [4t, s. 896]).

4.2. *D. x pseudo-abbreviata*. Jermy [10] hat aufgrund morphologischer und geographischer Gründe angenommen, dass es sich um die Hybride von *D. aemula* x *D. oreades* handelt. Die chemischen Resultate (Tab. 2) sprechen eindeutig dafür, dass *D. aemula* tatsächlich einen der Eltern darstellt; es ist die einzige in Europa heimische *Dryopteris*-Art, die Margaspidin und Aemulin enthält¹³). Beide Stoffe kommen auch in *D. x pseudo-abbreviata* vor. Hingegen erlauben die chemischen Befunde keine eindeutige Aussage über den zweiten Elter. *D. oreades* als solcher würde die chemischen Resultate sehr gut erklären, ebenso gut aber auch *D. pseudo-mas* (vgl. Tab. 2). Die Beteiligung der letztgenannten apogamen Sippe würde die von Jermy [10] vermutete apogame Natur der Hybride und die teilweise gut ausgebildeten sehr grossen Sporen am besten erklären. Eine eindeutige Entscheidung dürfte durch cytologische Kontrolle möglich sein.

4.3. *D. x brathaiica*. Schon Clowes [17] hat vermutet, es könne sich dabei um die Hybride von *D. carthusiana* x *D. filix-mas* handeln. Morphologie und Cytologie würden gut passen. Die chemischen Resultate stehen damit in bestem Einklang, denn die Phloroglucide dieser Hybride entsprechen fast genau der Summe dieser Stoffe in beiden Elternarten (vgl. Tab. 2).

4.4. *D. remota*. Das Material aus dem Schwarzwald (TR-1979) sowie dasjenige von *G. Benl* geben gleiche Resultate wie die früher [4e] untersuchte Pflanze aus der Schweiz. Es wäre erwünscht, auch noch andere Proben aus dem grossen Areal, das diese Art besiedelt [11], zu analysieren, um sicherzustellen, dass die besondere Zusammensetzung der Phloroglucide konstant ist.

4.5. «*Aspidium remotum*». Die Tatsache, dass so alte Proben noch eindeutige Resultate geben und massgeblich zur Abklärung taxonomischer Fragen beitragen können, wurde oben (vgl. 1.1.) hervorgehoben.

5. Schlussfolgerungen bezüglich möglicher Abstammung von *D. remota*. – Die chemischen Resultate wurden unter diesem Gesichtspunkt bereits früher [4e] [4f, s. 2842] diskutiert. Es wurde hervorgehoben, dass *D. remota* als triploide apogame Sippe höchst wahrscheinlich einmal aus einer Kreuzung eines diploiden Vertreters der *D. austriaca* (= *D. dilatata*)-Gruppe als ♀ Elter mit der diploiden *D. pseudo-mas* (= *D. borrieri*) als ♂ Elter hervorgegangen ist. Wenn dies in Europa geschehen ist und zu einem nicht zu weit zurückliegenden Zeitpunkt, nämlich als hier nur noch die heute vorkommenden Farne lebten, so kommt als ♀ Elter nur *D. aemula* oder *D. assimilis* in Frage. Es sind dies die einzigen bekannten diploiden Vertreter der *D. austriaca*-Gruppe in Europa. Aufgrund der chemischen Resultate kann *D. aemula*

¹³) Margaspidin kommt in den nordamerikanischen *D. marginalis* [4h], in der afrikanischen *D. inaequalis* [4r] sowie in der japanischen *D. sacrosancta*, *D. bissetiana*, *D. pacifica* und *D. saxifraga* vor [4w] [5e].

mit grösster Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden (vgl. auch die Resultate bei *D. x pseudo-abbreviata* in Tab. 2.). Es bleibt die alte, erstmals von *Gätzi* [20] deutlich ausgesprochene Hypothese, wonach *D. remota* aus der Kreuzung von *D. assimilis x D. pseudo-mas* (2x) hervorgegangen sein könnte. Morphologie, Chromosomenzahl und apogame Natur würden gut dazu passen. Die chemischen Resultate sind aber nur schlecht mit dieser Annahme verträglich (vgl. Tab. 2). *D. remota* enthält keine Filixsäure (anwesend in *D. pseudo-mas*) und kein Phloropyron (anwesend in *D. assimilis*), dagegen viel Trispara-aspidin, das in keinem der vermeintlichen Vorfahren vorkommt. Die chemischen Resultate sind trotzdem kein Beweis gegen die genannte Hypothese. Die Bildung von Filixsäure könnte in der Kreuzung durch *D. assimilis* und diejenige von Phloropyron durch *D. pseudo-mas* unterdrückt werden. Ausserdem ist bekannt, dass Hybriden oder allopolyploide Arten gelegentlich sekundäre Pflanzenstoffe bilden können, die in keinem der Eltern bzw. Vorfahren vorkommen [4e] [4f] [4h] [4t] [19]. Sie werden als «hybrid substances» bezeichnet. Ihre Bildung ist theoretisch leicht verständlich, vgl. *Ownby et al.* [21c] [21e] sowie *Lavie* [21f]. Versuche zur Erzeugung von *D. remota* durch experimentelle Kreuzung von *D. assimilis x D. pseudo-mas* (2x), von vier erfahrenen Spezialisten durchgeführt, sind bisher ergebnislos verlaufen [11]. Wir neigen daher heute eher zur Ansicht, dass der ♀ Vorfahre von *D. remota* gar nicht in Europa wächst. Eine definitive Abklärung können nur weitere Experimente erbringen.

Wir danken Herrn Dr. K. *Stöckel* für seine Hilfe bei der Interpretation und Beschriftung der NMR.-Spektren, Herrn K. *Aegerter* für Zeichnungen von Spektren, Frau K. *Kahlos* und Frau M. *Hirvonen* für technische Hilfe beim Chromatographieren.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben. Methodik wie früher [4c] [4f] [4h] [4r] [4t] beschrieben. Abkürzungen: Alk = Äthanol, An = Aceton, Be = Benzol, Chf = Chloroform, DC. = Dünnschichtchromatographie (chromatogramm), Fr. = Fraktion, He = Hexan, Me = Methanol, ML. = eingedampfte Mutterlauge, MS. = Massenspektrum, n.g. = nicht getrennt, n.h. = nicht hergestellt, n.u. = nicht weiter untersucht, PC. = Papierchromatographie (chromatogramm). Bei Gemischen werden die Hauptbestandteile durch Kursivschrift gekennzeichnet, Nebenbestandteile in Klammern gesetzt.

Bereitung der Ba(OH)₂-Rohfilicine [4h, S. 1589]. 1 g roher Ätherextrakt wird im Mörser mit 2 g Ba(OH)₂ · 8H₂O und 0,5 g krist. Na₂SO₃ gut verrieben und anschliessend weiter bei 0° mit 7 ml 1proz. wässriger Na₂SO₃-Lösung verrieben. Dann wird rasch durch eine Nutsche in 10 ml gekühlte 25proz. wässrige Salzsäure filtriert, wobei die Rohfilicine als gelbliches amorphes Pulver ausfallen. Der Filtrerrückstand wird noch 3mal mit je 7 ml 1proz. wässriger Na₂SO₃-Lösung wie oben bei 0° rasch verrieben und in die salzsaure Suspension genutscht. Die gelblichen Rohfilicine werden entweder auf kleiner Nutsche abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und i. V. getrocknet oder mit Äther ausgeschüttelt, die Lösung mit Eiswasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Das Verfahren kann ohne Schaden auch mit viel grösseren Mengen durchgeführt werden und gibt sehr wenig Zersetzungsprodukte. Die auf der Nutsche verbleibenden Bariumseifen und Neutralstoffe können in der Regel verworfen werden.

*Dünnschichtchromatographie auf gepufferten Platten*¹⁴⁾ [4]. Zur Bereitung der Pufferlösungen dienen die Stammlösungen III und IV: III = 35,50 g Na₂HPO₄ · 2H₂O von *Merck ad* 1000 ml

¹⁴⁾ Einige Phloroglucide (besonders Argaspidin, Phloraspidinol, teilweise auch Filixsäure u. a.) zeigen auf ungepuffertem Silicagel G oder HF ein abnormes Verhalten. Wird die Platte nach der ersten Entwicklung getrocknet und erneut chromatographiert, so laufen sie nicht mehr (Filixsäure nur wenig). Auch bleiben diese Verbindungen am Start (Filixsäure nahe davon), wenn die Platte nach Auftragen der Stoffe vor der Entwicklung 1–2 Std. an der Luft liegen gelassen wird. Ob Oxydation oder Komplexbildung mit SiO₂ eintritt, soll geprüft werden.

Wasser = 0,2M; IV = 21,01 g krist. Citronensäure ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) von *Merck ad* 1000 ml Wasser = 0,1M. Die Pufferlösungen mischt man vor Gebrauch: pH 4,0 aus 3,86 ml III + 6,14 ml IV, pH 6,0 aus 6,32 ml III + 3,68 ml IV; pH 8,0 aus 9,73 ml III + 0,27 ml IV.

Zur Bereitung der Platten werden 25 g Silicagel G (*Merck*) mit 50 ml Pufferlösung im Mörser gründlich gemischt, mit «*Desaga-R*» Verteiler in 250 μ m Schichtdicke auf 5 Glasplatten (20 \times 20 cm) aufgetragen und 30 Min. bei 105° aktiviert. Aufbewahrung im Exsikkator über Blaugel (besser nur wenige Tage). Zum Chromatographieren dient die aufsteigende Methode bis die Front 15 cm vom Start entfernt ist. Nach Trocknung an der Luft wird ein zweites Mal, gelegentlich noch ein drittes Mal, chromatographiert. Sichtbarmachung der Flecke durch Sprühen mit 0,1% Echtblausalz (frisch gelöst in Wasser) [4d].

Will man die Substanzen nach der Chromatographie isolieren, so kann Silicagel «*Merck HF* (254 + 266) nach *Stahl Typ 60*» verwendet werden. Die Substanzen sind dann unter UV.-Licht sichtbar und können mit Äther oder CH_2Cl_2 extrahiert werden.

Identifizierung des vermeintlichen Trisaspidinols (Präp. TR-1488) von Smp. 170–172° aus D. inaequalis [4r] mit Trispara-aspidin (4). Das NMR.-Spektrum¹⁵⁾ zeigt praktisch alle bei **4** beobachteten Signale (Fig. 9 in [4e]) an gleicher Stelle; insbesondere die verschiedenen Signale der HO-Gruppen. Es sind auch jeweils nur ein Signal einer Methoxygruppe ($\delta = 4,0$) und einer aromatischen Methylgruppe ($\delta = 2,13$) sichtbar, aber zwei verschiedene Signale von Methylen-gruppen ($\delta = 3,55$ und 3,77, vgl. Fig. 4 sowie die Regeln bei Fig. 9 in [4t]). Nach milder reduktiver Spaltung [4e] sind jetzt ausser den früher [4r] nachgewiesenen Stoffen (Aspidinol-B, Aspidinol-P, Butyrylphloroglucin und 2-Butyryl-4-methyl-phloroglucin) in PC. auf gepuffertem Papier [4r, bes. S. 2132] sowie auf mit Formamid imprägniertem Papier Butyrylfilicinsäure (**10** in [4r]), Propionylfilicinsäure (**11** in [4r]) sowie eine Spur Valerylfilicinsäure (**9** in [4r]) nachweisbar. Ein ganz ähnliches Resultat gibt das Präparat des angeblichen Trisaspidinols aus *D. sacrosancta*.

Das MS. (Fig. 8 in [4q]) des Präparates 1488 ist demjenigen des authentischen Trispara-aspidins (**4**) (Fig. 4 in [4g]) sehr ähnlich. Die geringen Unterschiede sind durch Anwesenheit zusätzlicher Homologen leicht erklärbar. Eine Spitze bei *m/e* 682 (= **4d**) ist zwar nicht sichtbar und auch kaum zu erwarten, wohl aber solche bei *m/e* 654 (**4b**) und 640 (**4c**). Die Spitzen bei 446 und 432 dürften die niederen Homologen von **460** darstellen, und diejenige bei *m/e* 196 könnte teilweise von **5** herrühren, aber durch **7**, entstanden aus **6** durch *McLafferty* Spaltung (vgl. [4q]), verstärkt sein.

Untersuchung von *Dryopteris aemula* aus Irland. Die 780 mg MgO-Rohfilicin werden an 19,5 g SiO_2 chromatographiert. Über das Ergebnis orientiert Tab. 4.

Die Fr. 1–10 geben aus Me 9 mg Aspidin, Smp. 100°, nach DC. und MS. vorwiegend Homologes BB und wenig AB enthaltend. M^+ bei *m/e* 460 und (432) schwach.

Die Fr. 56–80 geben aus CCl_4 12,5 mg Margaspidin, Smp. 125–126°, nach MS. die Homologen -BB und -AB enthaltend, M^+ bei *m/e* 446 und 418.

Die 889 mg $Ba(OH)_2$ -Rohfilicin werden analog an 21 g SiO_2 chromatographiert. Ergebnis vgl. Tab. 5.

Die Fr. 11–30 geben aus An 0,5 mg Trisaemulin, Smp. 160°, das zur Hauptsache aus dem Homologen BBB bestand mit kleinen Mengen PBB, BBP und PBP. Im MS. treten Spitzen höchster Masse bei *m/e* 668, (654) und (640) auf, die zwei letzteren recht schwach.

Die Fr. 46–70 geben aus CCl_4 32 mg reines Margaspidin-BB, Smp. 180°, im MS. M^+ bei *m/e* 446.

Untersuchung von *Dryopteris x brathaica*. 290 mg MgO-Rohfilicin werden an 3,6 g SiO_2 chromatographiert. Ergebnis vgl. Tab. 6.

Die 104 mg Material aus Fr. 1–5 (Tab. 6) werden nochmals an 3 g SiO_2 chromatographiert. Die mit He eluierten Fr. 3–16 (total 6,1 mg) enthalten nach DC. nur Albaspidin und geben aus An 2,2 mg krist. Albaspidin, Smp. 140–143°, als Gemisch der Homologen BB, PB und (PP). Es zeigt im MS. Spitzen höchster Massen bei *m/e* 460, 446 und 432. Die Fr. 40–50 (2,2 mg, eluiert mit He/Be) enthalten nach DC. Albaspidin, Aspidin und Filixsäure und geben aus An ein Mischkristallisat dieser Stoffe, Smp. 111–115°, n.g. Die Fr. 51–76 (5,7 mg, eluiert mit He/Be) enthalten nach DC. dieselben drei Stoffe, n.g. Die Fr. 77–110 (4,5 mg, eluiert mit He/Be) enthalten nach

¹⁵⁾ 2,2 mg in $CDCl_3$, vermessen von Frl. L. Heino auf einem Joel JNM-PS/PFT NMR.-Spectrometer (100 MHz), unter Benützung der «Fast Fourier Transform Technique».

Tab. 4. *Chromatographie von 780 mg MgO-Rohfilicin aus D. aemula*

Fr. Nr.	Eluiermittel 10 ml/Fr.	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Flecke im DC.	Weitere Verarbeitung
1–10	He/Be 1:1	15,4	Aspidin-BB Aspidin-AB	krist. Aspidin
11–30	He/Be 1:1	63,0	Aspidin-AB (Aspidin-BB) Trisaemulin Para-aspidin (Aspidinol)	n. g.
31–40	He/Be 1:1	74,1	Aspidin-AB Trisaemulin Aemulin Margaspidin (Phloraspidinol) (Aspidinol)	n. g.
41–55	He/Be 1:3	156,2	Aemulin (Trisaemulin) Margaspidin (Aspidinol)	n. g.
56–80	Be	153,0	Margaspidin	krist. Margaspidin

Tab. 5. *Chromatographie von 889 mg Ba(OH)₂-Rohfilicin aus D. aemula*

Fr. Nr.	Eluiermittel 10 ml/Fr.	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Flecke im DC.	Weitere Verarbeitung
1–10	He/Be 1:1	52,5	Aspidin-BB (Aspidin-AB) (Trisaemulin) (Para-aspidin)	n. g.
11–30	He/Be 1:3	16,0	Aspidin-BB Trisaemulin (Aspidin-AB)	krist. Trisaemulin
31–45	Be	83,1	Aemulin Trisaemulin Aspidin-AB Margaspidin (Aspidinol)	n. g.
46–70	Be	101,9	Margaspidin Aemulin (Aspidinol)	krist. Margaspidin

DC. Filixsäure, Para-aspidin und Aspidinol. Aus An 0,5 mg krist. Filixsäure, Smp. 138-140°. Nach DC. und MS. liegt ein Gemisch der Homologen BBB, PBB und PBP vor, M^+ bei m/e 668, 654 und 640.

Die 149,5 mg Material von Fr. 6-35 (Tab. 6) wurden nochmals an 7,5 g SiO_2 chromatographiert. Die Fr. 7-22 (80,5 mg, eluiert mit He/Be 4:1, enthalten nach DC. Flavaspidsäure, Desaspidin und Trisdesaspidin. Sie geben aus Äther 7,7 mg Desaspidin, Smp. 143-146°, das sich nach DC. und MS. (M^+ bei m/e 446) als reines BB-Homologes erweist.

Die 126 mg $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Rohfilicin zeigen im DC. genau dieselben Stoffe wie die MgO -Rohfilicine und sind präparativ nicht getrennt worden.

Tab. 6. *Chromatographie von 290 mg MgO-Rohfilicin aus D. × brathatica*

Fr. Nr.	Eluiermittel 10 ml/Fr.	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Flecke im DC.	Weitere Verarbeitung
1- 5	He/Be 1:1	104,0	Albaspidin Aspidin Para-aspidin Aspidinol Filixsäure	nochmals chromato- graphiert
6-35	Be	149,5	Desaspidin Trisdesaspidin Aspidinol Flavaspidsäure	nochmals chromato- graphiert
36-52	Be/Chf 1:1	30,4	Flavaspidsäure	keine Kristalle aus Alk

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) *R. Hegnauer* (1. Mitt.), *Pharm. Acta Helv.* **36**, 21 (1961); b) *idem*, «Chemotaxonomie der Pflanzen» **7**, 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, L. H. Fikenscher & R. Hegnauer* (6. Mitt.), *Pharmac. Weekbl.* **100**, 737 (1965); h) *G. Berti & F. Bottari*, «Constituents of Ferns», in «Progress in Phytochemistry», Ed. L. Reinhold & Y. Lifschitz, Interscience publishers, London, New York, Sydney 1968, S. 589-685.
- [2] a) *A. Penttilä & J. Sundman*, *Finska Kemists. Medd.* **70**, 105 (1961); b) *idem*, *J. Pharm. Pharmacol.* **17**, 531 (1961); c) *idem*, *Acta chem. scand.* **15**, 839 (1961); d) *idem*, *ibid.* **15**, 1777 (1961); e) *idem*, *ibid.* **16**, 1251 (1962); f) *idem*, *Nord. Med.* **67**, 439 (1962); g) *idem*, *Acta chem. scand.* **17**, 191 (1963); h) *idem*, *ibid.* **17**, 1886 (1963); i) *idem*, *ibid.* **17**, 2361 (1963); k) *idem*, *ibid.* **17**, 2370 (1963); l) *idem*, *ibid.* **18**, 344 (1964); m) *idem*, *ibid.* **18**, 1292 (1964); n) *J. Sundman & A. Penttilä*, *Finska Kem. Samf. Medd.* **73**, 16 (1964); p) *A. Penttilä & G. J. Kapadia*, *J. pharm. Sci.* **54**, 1362 (1965); q) *A. Penttilä, G. J. Kapadia & H. M. Fales*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4402 (1965); r) *A. Penttilä & H. M. Fales*, *ibid.* **88**, 2327 (1966); s) *A. Penttilä & J. Sundman*, *Planta med.* **14**, 157 (1966); t) *A. Penttilä*, «On the Biosynthesis of Dryopteris Acylphloroglucinols», *Acta polytechn. scand.*, Ch **64**, 1-73 (1967), Thesis Techn. Univ., Otaniemi, Finland; u) *A. Penttilä & J. Sundman*, «The chemistry of dryopteris acylphloroglucinols» (Review), *J. Pharm. Pharmacol.* **22**, 393-404 (1970); v) *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. Ivars, J. Lindgren, L. Lailinen, 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.* **76**, 185 (1967); b) *idem*, *Ann. Acad. Scient. Fenn A IV (Biolog.)* **143**, 1 (1969); 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) *C.-J. Widén, C. R. Fraser-Jenkins, M. Lounasmaa, J. v. Euw & T. Reichstein*, *Helv.* **56**, 831 (1973); q) *M. Lounasmaa, C.-J. Widén & T. Reichstein*, *Helv.* **56**, 1133 (1973); r) *C.-J. Widén, R. B. Faden, M. Lounasmaa, G. Vida, J. v. Euw & T. Reichstein*, *Helv.* **56**, 2125 (1973); s) *D. M. Britton, C.-J. Widén*, *Canad. J. Bot.* **52**, 627 (1974); t) *C.-J. Widén, M. Lounasmaa, G. Vida & T. Reichstein*, *Helv.* **58**, 880 (1975); u) *D. M. Britton, C.-J. Widén, D. F. Bruntton & P. A. Keddy*, *Canad. Field-Nat.* **89**, 163 (1975); v) *C.-J. Widén, D. M. Britton, W. H. Wagner, Jr. & F. S. Wagner*, *Canad. J. Bot.* **53**, 1554 (1975); w) *C.-J. Widén, M. Lounasmaa & J. Sarvela*, *Planta med.* **28**, 144 (1975); x) *idem*, *Acta chem. scand. B* **29**, 859 (1975); y) *C.-J. Widén, J. Sarvela & K. Iwatsuki*, *Bot. Magazine (Tokyo)*, in Vorbereitung, und weitere Lit. daselbst.
- [5] a) *I. Inagaki, S. Hisada & Y. Noro*, *Yakugaku Zasshi* **82**, 287 (1961); b) *S. Hisada*, *ibid.* **81**, 301, 303 (1961); c) *S. Hisada & Y. Noro*, *ibid.* **81**, 1270, 1969 (1961); d) *S. Hisada*, *J. Jap. Bot.* **41**, 198 (1966); e) *S. Hisada, S. Yasono & I. Inagaki*, *Yakugaku Zasshi* **91**, 687 (1971); f) *S. Hisada, K. Shiraishi & I. Inagaki*, *Phytochemistry* **10**, 2541 (1971); g) *idem*, *Yakugaku Zasshi* **92**, 284, 1124 (1972); h) *idem*, *Phytochemistry* **11**, 1850, 2881 (1972); i) *Y. Noro, K. Okuda, H. Shimada, S. Hisada, I. Inagaki, T. Tanaka & H. Yokohashi*, *ibid.* **12**, 1491 (1973); k) *Y. Noro, K. Okuda, H. Shimada, S. Hisada, I. Inagaki, T. Tanaka & H. Yokohashi*, *ibid.* **12**, 1491 (1973); l) *S. Hisada, O. Inoue & I. Inagaki*, *ibid.* **12**, 1493 (1973); m) *idem*, *ibid.* **13**, 655 (1974).
- [6] a) *M. Lounasmaa, C.-J. Widén & A. Huhtikangas*, *Phytochemistry* **12**, 2017 (1973); b) *idem*, *Acta chem. scand. B* **28**, 1200 (1974); c) *idem*, *ibid. B* **28**, 1209 (1974); d) *M. Lounasmaa, C.-J. Widén, C.-M. Tuuf & A. Huhtikangas*, *Planta med.* **28**, 16 (1975).
- [7] a) *L. Crombie, 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).
- [8] *G. C. Druce*, «List of British plants», S. 87, Clarendon Press, Oxford, Jan. 1908.
- [9] *A. V. Hayek*, «Flora von Steiermark», Bd. 1, S. 36, Juni 1908.
- [10] *A. J. Jermy*, *Brit. Fern Gaz.* **10** (1), 9 (1968).
- [11] *C. R. Fraser-Jenkins, T. Reichstein & G. Vida*, in Vorbereitung.
- [12] a) *I. Manton*, *Brit. Fern Gaz.* **7**, 165 (1938); b) *idem*, «Problems of Cytology and Evolution in the Pteridophyta», Cambridge University Press, 1950.
- [13] *A. Braun*, «Betrachtungen über die Erscheinung der Verjüngung in der Natur». Programm der Albert-Ludwig-Universität, Freiburg im Breisgau (für 1949), S. 329 (1851); das Erscheinungsjahr ist 1850 nach *Döll* [18b, S. 29], *Ascherson & Gräbner*, *Syn. mitteleurop. Fl.*, 2. Aufl. S. 54, Leipzig 1930.
- [14] *T. Reichstein*, *Brit. Fern Gaz.* **9** (6), 230 (1965).
- [15] *G. Bent & A. Eschelmüller*, *Ber. Bayer. bot. Ges.* **44**, 101 (1973).
- [16] *F. A. Stafleu* (ed.), *International Code of Botanical Nomenclature*, Utrecht 1972.
- [17] *F. Clowes*, *Phytologist* **4**, 277 (1860).
- [18] a) *J. C. Döll*, «Rheinische Flora», Frankfurt a.M. 1843; b) *idem*, «Flora des Grossherzogtums Baden», Karlsruhe 1857.
- [19] *A. M. Askerov & A. E. Bobrov*, *Botan. J. (Leningrad)* **57**, 1296 (1972).
- [20] *W. Gätzi*, *Ber. St. Gall. Naturforsch. Ges.* **77**, 3 (1960).
- [21] a) *R. W. Scora & W. H. Wagner, Jr.* *Amer. Fern J.* **54**, 105 (1964); b) weitere Lit. bei *F. Ehrendorfer*, «Systematik und Evolution der Samenpflanzen», in *Fortschritte der Botanik* Bd. **31**, 228–274, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1969; c) *D. Fahselt & M. Ownbey* *Amer. J. Bot.* **55**, 334 (1968); d) *N. F. Belzer, M. Ownbey*, *ibid.* **58**, 791 (1971); e) *K. R. Stern & M. Ownbey*, *ibid.* **58**, 861 (1971); f) *D. Lavie*, «Applying chemistry to genetics in certain Solanaceae», in *Nobel Symposium* **25**, 181, Ed. G. Bendz & J. Santesson, Nobel Foundation Stockholm, Academic Press New York & London, gedruckt in Uppsala 1974.