

## IDENTIFIZIERUNG VON SELAGINOSE UND DEREN VERBREITUNG IN DER GATTUNG *SELAGINELLA*\*

MANFRED FISCHER und OTTO KANDLER

Botanisches Institut der Universität München, 8000 München 19, Menzinger Str 67, Deutschland

(Revised received 14 May 1975)

**Key Word Index**—*Selaginella kraussiana*; Selaginellaceae; Oligosaccharide, 2-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl- $\alpha$ , $\alpha$ -Trehalose, Selaginose

**Abstract**—A new trisaccharide selaginose was isolated from *Selaginella kraussiana* and identified as 2-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl- $\alpha$ , $\alpha$ -trehalose. This compound occurs only in two distinct groups of species of the subgenus *Heterophyllum*.

### EINLEITUNG

Als mengenmäßig bedeutendstes Oligosaccharid ist bei der Gattung *Selaginella* die Trehalose bekannt [1, 2]. Sie vertritt dort die Saccharose, die allerdings in kleinen Mengen ebenfalls gefunden wurde [3, 4]. Bei Untersuchungen über den Umsatz der Oligosaccharide in *Selaginella* stießen wir bei einigen Arten auf ein bisher nicht beschriebenes Triglucosid, für das wir den Trivialnamen Selaginose (1) vorschlagen und dessen Isolierung, Identifizierung und Verbreitung innerhalb der Gattung im folgenden beschrieben wird.

### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

#### Identifizierung und Beschreibung von Selaginose

Aus *Selaginella kraussiana* (Kunze) A. Braun wurden rund 600 mg Selaginose in chromatographisch reinem Zustand isoliert. Sie erwies sich bei der zweidimensionalen Chromatographie in Kombinationen der Fließmittel 1–6 als eindeutig von anderen Oligosacchariden verschieden (Tab. 1) und ließ sich von einer Kohle-Celit-Säule [5] mit 7% Alkohol extrahieren, während die anderen Oligosaccharide von *Selaginella* schon bei 2% (Trehalose) bzw. 3% (Saccharose) eluiert werden.

Die Analyse des schwefelsauren Hydrolysats

Tabelle 1 Vergleich der  $R_{Glc}$ -Werte von Selaginose in verschiedenen Fließmitteln zu denen anderer Oligosaccharide

Oligosaccharid	Fließmittel Nr				
	1	2	3	4	6
Selaginose	0,62	0,46	0,28	0,57	0,36
Saccharose	1,06	0,75	0,73	0,84	0,72
Maltose	0,90	0,60	0,63	0,74	0,57
Maltotriose	0,72	0,36	0,39	—	—
$\alpha$ , $\alpha$ -Trehalose	0,81	0,63	0,55	0,76	0,60
Raffinose	0,76	0,38	0,33	0,57	0,35
Stachyose	0,43	0,20	0,13	0,39	0,17

des Monohydrats der Selaginose ergab als einziges Produkt Glucose, deren enzymatisch bestimmte Menge 97,7% der eingesetzten Verbindung entsprach. Selaginose erwies sich als Fehling-negativ und als stabil gegenüber Erhitzen in 1% KOH. Es handelt sich also um einen nichtreduzierenden Zucker. Der Schmelzpunkt des Monohydrats lag zwischen 152 und 155°, der der wasserfreien Verbindung bei 150 bis 153°.

Die Struktur der Selaginose ergab sich aus der Analyse des Partialhydrolysats, die neben Glucose auch große Mengen an Trehalose und geringe Mengen an Kojibiose lieferte, sowie aus der Perjodatoxydation mit anschließendem sog. Smithabbau. Der Verbrauch von 5 Mol Perjodat pro Mol Selaginose sowie das Auftreten von Glycerinaldehyd und das Fehlen von Erythrit im Hydrolysat des reduzierten Oxydationsproduktes sprechen dafür, daß es sich bei Selaginose um eine 2-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl- $\alpha$ , $\alpha$ -trehalose

\* Herrn Prof. Dr. Wilhelm Steiner zum 70. Geburtstag gewidmet.

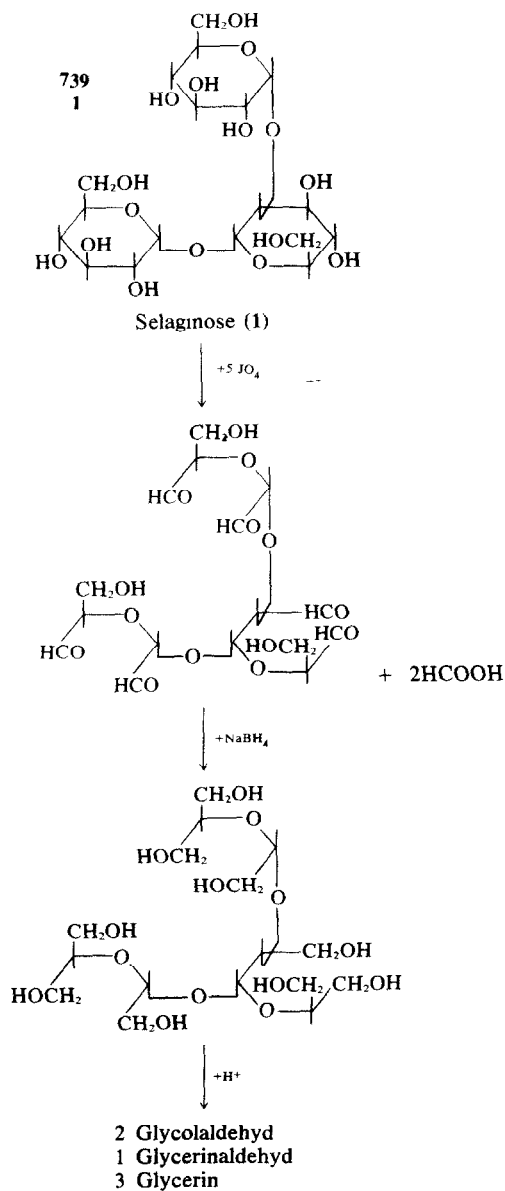


Abb. 1. Schema der Reaktionsfolge bei der Perjodatoxydation und anschließendem Smith-Abbau von Selaginose

handelt, die durch Perjodatoxydation und Hydrolyse entsprechend Abb. 1 zerlegt wird.

Dieser Struktur entspricht auch das mit einem Dampfdruckosometer bestimmte Molekulargewicht von 524 (Theorie: 504,4), sowie die spezifische Drehung  $\alpha_D^{22} = 185^\circ$  wasserfreier Selaginose ( $c = 2,46$ ; Wasser). Die molare Drehung von  $+933$  stimmt recht gut mit dem nach Stanek[6] errechneten theoretischen Wert

für eine 2-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl- $\alpha,\alpha$ -trehalose überein.

Für eine 2-O- $\beta$ -D-Glucopyranosyl- $\alpha,\alpha$ -trehalose würde sich ein Wert von  $608^\circ$  ergeben. Auch die Elementaranalyse des Monohydrats (C 41,48%; H 6,43%) entsprach der Theorie (C 41,38%; H 6,56%)

### Spaltbarkeit durch Enzyme

Selaginose, Maltose, Cellobiose und  $\alpha,\alpha$ -Trehalose wurden mit Emulsin, Polidase S und einer aus Backerhefe hergestellten Trehalasepräparation in 0,1 M Acetatpuffer pH 5,1 inkubiert. Von Emulsin wurden alle drei Kontrollzucker, von Polidase S Maltose und Cellobiose, und von der Trehalasepräparation praktisch nur die  $\alpha,\alpha$ -Trehalose gespalten. Selaginose wurde jedoch von keinem der drei Enzyme bzw. Enzymgemische angegriffen. Möglicherweise unterliegt die Spaltung von Selaginose bei den verwendeten Enzymen einer sterischen Hinderung, da das an der  $\alpha,\alpha$ -Trehalose in 2'-Position gebundene dritte Glucosemolekül im Raummodell über die 1-1-Bindung der  $\alpha,\alpha$ -Trehalose zu liegen kommt. Entsprechende räumliche Verhältnisse liegen auch bei der Umbelliferose[9] (2'- $\alpha$ -Galaktosylsaccharose) vor, bei der das Galaktosemolekül über der Saccharose-Bindung liegt und die im Gegensatz zur isomeren Raffinose (6'- $\alpha$ -Galaktosylsaccharose) durch Invertase nicht gespalten wird.

Ein selaginosespaltendes Enzym sollten die selaginosehaltigen Selaginellen besitzen, dagegen nicht die Selaginellen, die keine Selaginose aufweisen. Daher wurden von *S. kraussiana* (enthalt Selaginose) und *S. martensii* Spring (keine Selaginose) Enzymrohextrakte hergestellt und deren Fähigkeit geprüft,  $^{14}\text{C}$ -Selaginose und  $^{14}\text{C}$ -Trehalose zu spalten. Dabei zeigte sich, daß nur die Rohextrakte von *S. kraussiana* in der Lage waren, Selaginose und Trehalose zu spalten, während die von *S. martensii* nur Trehalose, aber keine Selaginose spalteten. Ob *S. kraussiana* zur Spaltung von Trehalose und Selaginose zwei verschiedene Hydrolasen oder eine Trehalase mit erweiterter Spezifität besitzt, muß noch näher untersucht werden.

### Verbreitung der Selaginose

Von zahlreichen Arten wurden ganze

Pflänzchen bzw. Zweige mit heißem Wasser extrahiert und die Extrakte durch ein- und zweidimensinale Papierchromatographie in den Fließmitteln 1–4 analysiert. Das Frischmaterial wurde in fast allen Fällen sowohl im Juni als auch im Dezember untersucht (Entnahme jeweils zwischen 11 und 14 Uhr), da der Gehalt an Oligosacchariden in vielen Pflanzen starke tages- und jahreszeitliche Schwankungen aufweist. In allen untersuchten Arten waren Trehalose, Glucose und Fruktose nachweisbar. Saccharose fand sich in einigen Arten in relativ großen, meist nur in geringen Mengen. Bei einigen Arten war sie nicht nachweisbar. In denjenigen dieser Pflanzen, mit denen im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen (Fischer und Kandler unveröffentlicht) Photosynthese in Luft +  $^{14}\text{CO}_2$  ausgeführt wurde, konnte jedoch regelmäßig auch markierte Saccharose gefunden werden. Es ist daher anzunehmen, daß auch Saccharose, wenn auch häufig in geringen Mengen, ubiquitär innerhalb der Gattung verbreitet ist. Entsprechendes gilt für Maltose.

Im Gegensatz zu diesen allgemein in der Gattung verbreiteten Zuckern tritt Selaginose nur sporadisch auf. Tab. 2 enthält alle untersuchten Arten ohne und Tab. 3 alle Arten mit Selaginose. Die Reihenfolge entspricht der Einteilung von Hieronymus [10]. In den Tab. 2 und 3 ist der Name, mit dem das untersuchte Exemplar im Herbar bzw. im Botanischen Garten bezeichnet war, zuerst angegeben. Der z.Z. gültige Name entsprechend dem Index Selaginellarum [11] ist angefügt.

In mehreren Fällen wurde sowohl Herbarmaterial als auch Frischmaterial untersucht, wobei in allen Fällen das Ergebnis hinsichtlich des Zuckergehaltes übereinstimmte. Dies gilt auch in den Fällen, in denen Herbarmaterial sehr verschiedener Aufsammlungen unter verschiedenen Namen hinterlegt war; z.B. *S. shortensis* Mett (1867 gesammelt) und *S. kraussiana* (Kunze) A. Braun (1953 gesammelt).

Wie die Tab. 2 und 3 zeigen, fand sich Selaginose nur in zwei, allerdings zu verschiedenen Sektionen gehorenden Reihen der Untergattung Heterophyllum, nämlich in Reihe 1 der Sektion 1 (Pleiomacrosporangiatæ) und in Reihe 2 der Sektion 2 (Oligomacrosporangiatæ), wenn man der Einteilung von Hieronymus [10] folgt.

Tabelle 2 Zusammenstellung der untersuchten Arten, die keine Selaginose enthalten

#### GATTUNG *Selaginella*

##### UNTERGATTUNG 1 Homoeophyllum

###### Section 1 Cyliandrostachyæ (umfaßt nur 1 Gruppe)

###### 1. Gruppe (umfaßt nur 2 Arten)

† *S. deflexa* Brack

¶ *S. selaginoides* (L.) Link

###### Section 2 Tetragonostachyæ

###### 1 mit 3 Gruppe (umfassen insgesamt 40 Arten)

† *S. bigelowii* Underw.

† *S. dregei* (Presl) Hieron

† *S. oregana* D. C. Eaton

† *S. peruviana* (Milde) Hieron.

##### UNTERGATTUNG 2 Heterophyllum

###### Section 1 Pleiomacrosporangiatæ

###### Reihe 1. Monosteliceæ

###### 2 mit 28 Gruppe (umfassen insgesamt 294 Arten)

† *S. apus*-Spring = *S. apoda* (L.) Fern

\* *S. apoda* (L.) Fern

† *S. arbuscula* var. *menziesii* (Hook. & Grev.)

Skottsberg = *S. menziesii* (Hook. & Grev.) Spring

\* *S. atrovindis* (Wall.) Spring = *S. intermedia* (Blume) Spring

\* *S. bifurmis* A. Braun ex Kuhn

† *S. brachystachya* (Hook. & Grev.) Spring

\* † *S. braunii* Baker

\* *S. caulescens* (Wall.) Spring = *S. involvens* (Swartz) Spring

† *S. chrysocaulos* (Hook. & Grev.) Spring

† *S. contigua* Baker

† *S. convoluta* (Arn.) Spring

† *S. distans* Warb.

\* *S. flabellata* (L.) Spring p.p

† *S. flexuosa* Spring

\* *S. grandis* Moore

\* *S. haematodes* (Kunze) Spring

† *S. helvetica* (L.) Spring

\* *S. lepidophylla* (Hook. & Grev.) Spring

\* † *S. martensii* Spring

\* † *S. microphylla* (HBK) Spring

† *S. menziesii* (Hook. & Grev.) Spring

† *S. mongholica* Rupr = *S. sinensis* (Desv.) Spring

\* † *S. pilifera* A. Braun

\* *S. pulcherrima* Liebm.

\* *S. umbrosa* (Lemaire) Hort.

\* *S. usta* Vieill. ex Baker

\* *S. viticulosa* Klotzsch

\* † *S. vogelii* Spring

###### Reihe 2. Pleisosteliceæ

###### 1. mit 4 Gruppe (umfassen insgesamt 34 Arten)

\* *S. maequalifolia* var. *perelegans* (Moore) Baker = *S. plana* (Desv.) Hieron.

\* *S. uncinata* (Desv.) Spring

\* *S. victoriae* Moore

\* *S. wallichii* (Hook. & Grev.) Spring

\* *S. willdenowii* (Desv.) Baker

###### Section 2 Oligomacrosporangiatæ

###### Reihe 1. Continuæ

###### Unterreihe 1. Monosteliceæ

###### 1 mit 3 Gruppe (umfassen insgesamt 18 Arten)

Table 2 (Contd)

---

‡ <i>S. amphirrhizos</i> A. Braun ex Kuhn = <i>S. fissidentoides</i> (Hook & Grev.) Spring
§ <i>S. falcata</i> (Beauv.) Spring
‡ <i>S. fissidentoides</i> (Hook & Grev.) Spring
‡ <i>S. membranacea</i> (Desv.) Spring
‡ <i>S. obtusa</i> (Beauv.) Spring = <i>S. concinna</i> (Swartz) Spring
‡ <i>S. scandens</i> (Beauv.) Spring = <i>S. myosurus</i> (Swartz) Alston

---

Unterreihe 2 Pleiostelicae (umfaßt nur 1 Gruppe)

1 Gruppe (umfaßt nur 2 Arten)

\* *S. lyallii* (Hook & Grev.) Spring

Arten der Untergattung 2, deren Stellung nach HIERONYMUS nicht sicher ist

\* *S. japonica* Miq = *S. remotifolia* Spring

\* *S. ornithopodioides* (L.) Spring

\* *S. roxburghii* (Hook & Grev.) Spring

\* *S. trifurcata* Baker = *S. deltoides* A. Braun

Arten, die bei HIERONYMUS nicht verzeichnet sind:

\* *S. burgeffii* fehlt im Index (vielleicht nicht veröffentlicht?)

\* *S. canaliculata* (L.) Spring

\* *S. heterodonta* (Desv.) Hieron

\* *S. pachystachys* Koidz = *S. involvens* (Swartz) Spring

\* *S. pallescens* (Presl) Spring

\* *S. pallescens* "Emmeltiana" = *S. pallescens* (Presl) Spring

\* *S. paxii* Hieron

\* *S. velutina* Cesati

---

\* Botanischer Garten München;

† Herbarmaterial aus Bay Bot Staatssammlung München;

‡ Herbarmaterial aus Bot. Museum Berlin,

§ Herbarmaterial aus Herbar Zürich,

¶ Herbarmaterial vom natürlichen Standort

Tabelle 3 Zusammenstellung der Arten, die Selaginose enthalten

---

**GATTUNG:** Selaginella

**Untergattung 2** Heterophyllum

**Section 1** Pleiomacrosporangiatæ

**Reihe 1** Monostelicae

1 Gruppe (umfaßt nur 4 Arten)

† *S. adunca* A. Braun ex Hieron

† *S. atchisonii* Hieron = *S. sanguinolenta* (L.) Spring forma

† *S. borealis* (Kaulf.) Spring = *S. sanguinolenta* (L.) Spring

† *S. sanguinolenta* (L.) Spring

---

**Section 2** Oligomacrosporangiatæ

**Reihe 2** Articulatae

**Unterreihe 1** Monostelicae

1 mit 4 Gruppe (umfassen insgesamt 18 Arten)

† *S. asperula* Spring

† *S. excurrentis* Spring = *S. marginata* (Humb. & Bonpl.) Spring

† *S. calcarata* A. Braun = *S. stellata* Spring

† *S. marginata* (H. & B.) Spring

† *S. parkeri* (Hook & Grev.) Spring

† *S. stolonifera* (Swartz) Spring = *S. plumosa* (L.) Presl

---

**Unterreihe 2** Pleiostelicae

1 mit 2 Gruppe (umfassen insgesamt 30 Arten)

† *S. affinis* A. Braun = *S. epirrhizos* Spring

\* † *S. galeottii* Spring

† *S. gemiculata* (Presl) Spring

† *S. hortensis* Mett = *S. kraussiana* (Kunze) A. Braun

\* † *S. kraussiana* (Kunze) A. Braun

\* *S. kraussiana* var. *poulteri* (Veitch) A. Braun

† *S. poulteri* Veitch = *S. kraussiana* var. *poulteri* (Veitch) A. Braun

† *S. sulcata* (Desv.) Spring ex Mart

---

\* † Siehe Fußnote zu Tabelle 5

Bemerkenswert ist, daß alle untersuchten Arten dieser beiden Reihen ausnahmslos Selaginose enthielten, während dies bei keiner der zahlreichen untersuchten Arten der übrigen Reihen der Fall war. Diese vollständige Parallelität der Einteilung nach Hieronymus mit dem damals unbekannten chemischen Merkmal spricht dafür, daß das verwendete System zumindest in engen Bereichen die natürliche Verwandtschaft wiedergibt.

Bei einer Neubearbeitung der Gattung wird zu überlegen sein, ob sich nicht weitere Merkmale finden, die es erlauben, die beiden Selaginose enthaltenden Reihen innerhalb des Systems näher zusammenzuführen. Es ist aber auch denkbar, daß das Vorkommen von Selaginose keine engere Verwandtschaft der beiden Reihen bedeutet, sondern daß die Fähigkeit zur Bildung eines auf Trehalose aufbauenden Triglucosids entweder unabhängig voneinander in zwei verschiedenen Gruppen von *Selaginella* entstanden

ist oder als Relikt einer früher allgemeinen Verbreitung dieser Fähigkeit an verschiedenen Stellen des Systems der weitverzweigten Gattung erhalten geblieben ist.

#### EXPERIMENTELLES

**Material** Die lebenden Pflanzen wurden mit Ausnahme von *Selaginella selaginoides* (L.) Link., die vom natürlichen Standort bei Garmisch-Partenkirchen stammte, dem Botanischen Garten München bzw. dem Botanischen Garten Berlin-Dahlem entnommen. Die dort üblichen Bezeichnungen wurden übernommen. Im Falle von *S. selaginoides* erfolgte die Bestimmung nach Schmeil-Fitschen. Flora von Deutschland. Das Herbarmaterial stammte aus der Bayerischen Botanischen Staatssammlung München, dem Botanischen Museum Berlin-Dahlem und dem Herbarium des Botanischen Instituts der Universität Zürich.

**Isolierungen von Selaginose** 370 g *S. kraussiana* wurden 2× mit 1 l kochendem 70%igem EtOH und einmal mit kochendem H<sub>2</sub>O extrahiert. Der eingeeengte Extrakt wurde mit Petroläther extrahiert, die flockigen Ausfällungen durch Zentrifugieren entfernt und der wässrige klare Überstand zu einem Sirup eingeeengt. Nach Trennung auf einer Kohle-

Celit-Säule[5] wurde Selaginose durch Zugabe von  $\text{Me}_2\text{CO}$  als weißes, nicht kristallines Pulver aus der entsprechenden Fraktion ausgefällt. Kristallisationsversuche aus MeOH ergaben kleine Kugelchen von 4–7  $\mu$  Durchmesser. Ausbeute: 630 mg = 1,7 o/oo des Frischgewichtes an extrahiertem Pflanzenmaterial. Das gewonnene Material erwies sich als chromatographisch rein. Verscharfte Trocknung bei 75° im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  ergab einen Wasserverlust von rd 3%. Dies spricht dafür, daß die Selaginose als Monohydrat vorlag.

**Chromatographie** Zur chromatographischen Auftrennung von Extrakten und zur Identifizierung verschiedener Substanzen diente die absteigende Chromatographie auf Whatman-Papier No. 1, die bei 27° durchgeführt wurde. Als Fließmittel wurden verwendet: (1) 88proz.  $\text{PhOH-H}_2\text{O-HOAc-1M Na}_2\text{EDTA}$ , 840:160:10:1, (2)  $n\text{-BuOH-PrCO}_2\text{H-H}_2\text{O}$ , 750:352:498, (3)  $n\text{-BuOH-Pyridin-HOAc-H}_2\text{O}$ , 420:280:21:210; (4)  $n\text{-BuOH-EtOAc-HOAc-H}_2\text{O}$ , 8:6:5:8, (5)  $i\text{-Pro H-HOAc-H}_2\text{O}$ , 17:3:2, (6)  $n\text{-BuOH-HOAc-H}_2\text{O}$ , 4:1:5 Oberphase, (7)  $n\text{-Pro H-FtOAc-H}_2\text{O}$ , 7:1:2; (8)  $\text{EtOAc-pyridin-H}_2\text{O}$ , 8:2:1, (9)  $\text{MeOH-HCO}_2\text{H-H}_2\text{O}$ , 16:3:1. Der Nachweis der Zucker auf den Chromatogrammen erfolgte mit alkalischer Silbernitratlösung[12].

**Analyse des Partialhydrolysats** Im salzsauerem Hydrolysat (1 Stunde 1N HCl) von Selaginose konnten als Spaltprodukte papierchromatographisch in den Fließmitteln 1–4 nur Glucose und  $\alpha,\alpha$ -Trehalose nachgewiesen werden. Zur vollständigen Spaltung in Glucose war die Anwendung von 2N HCl für 90 Min notwendig. Unter sehr milden Bedingungen (45 Min, 0,1N HCl 100°) ließ sich mit den Fließmitteln 7 und 8, die es gestatten, alle 11 bekannten Glucobiosen zu trennen[7], zusätzlich Kojibiose identifizieren. Auch durch Boratelektrophorese bei pH 9,2[8] konnte Kojibiose nachgewiesen werden. Da bei beiden Trennverfahren Kojibiose und Sophorose nur geringe Wanderungsunterschiede zeigen, wurde das Partialhydrolysat gemeinsam mit authentischer Sophorose der Chromatographie bzw der Elektrophorese unterworfen, wobei sich in beiden Fällen die Trennung bestätigte.

**Perjodatoxydation und Smithabbau** Zur Oxydation wurden 9,76  $\mu\text{Mol}$  wasserfreie Selaginose mit 100  $\mu\text{Mol NaIO}_4$  in 2,5 ml 40 mM Acetat-Puffer (pH 5,2) versetzt und bei 22° im Dunkeln inkubiert. Nach verschiedenen Zeiten wurde der jeweilige Perjodatverbrauch in aliquoten Teilen des Ansatzes ermittelt. Unter gleichen Bedingungen wurde als Kontrolle

$\alpha,\alpha$ -Trehalose oxydiert. Nach 20 Stunden ergab sich für Trehalose ein Endverbrauch von 4 Mol und für Selaginose von 5 Mol Perjodat.

Außerdem wurden nur 0,06 bzw 0,10 Mol Formaldehyd aus 1 Mol Selaginose und 0,08 bzw 0,11 Mol Formaldehyd aus 1 Mol  $\alpha,\alpha$ -Trehalose gefunden. Das bei der Oxydation mit Perjodat entstehende Oxydationsprodukt der Selaginose wurde mit  $\text{NaBH}_4$  reduziert, durch Chromatographie an einer Kohle-Celit-Säule gereinigt (30% Alkohol) und anschließend sauer (0,5 N HCl, 2 Stunden, 50°) hydrolysiert. Das Hydrolysat wurde dunnschichtchromatographisch unter Verwendung der Fließmittel 10, 11 und 12 analysiert.

**Danksagung**—Herrn Prof. Dr. H. Merxmüller und Herrn Dr. Lippert sind wir für Beratung in systematischen und nomenklatorischen Fragen zu großem Dank verpflichtet. Die Arbeit wurde durch das Ministerium für Wissenschaft und Technologie unterstützt.

#### LITERATUR

1. Anselmino, O. und Gilg, E. (1913) *Ber. Deut. Pharm. Ges.* 23, 326.
2. Yamashita, T. und Salto, F. (1929) *J. Pharm. Soc. Japan* 49, 106.
3. Kandler, O. (1965) *Ber. Deut. Botan. Ges.* 77, 62.
4. White, E. und Towers, G. H. N. (1967) *Phytochemistry* 6, 663.
5. Whistler, R. L. und Durso, D. F. (1950) *J. Am. Chem. Soc.* 72, 677.
6. Staněk, Černý, Pacák (1965) *The Oligosaccharides* Academic Press, New York.
7. Ough, L. D. (1962) *Analyt. Chem.* 34, 660.
8. Weigel, H. (1963) *Adv. Carbohydr. Chem.* 18, 61.
9. Hopf, H. Biosynthese, Physiologie und Verbreitung von Oligosacchariden in Umbellifloren. Diss. der Univ. München (1973).
10. Hieronymus, G. Selaginellaceae. in: Engler-Prantl: *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, 1. Teil, 4. Abteilung, 669, Leipzig (1902).
11. Reed, C. F. (1965–66) *Index Selaginellarum, Mem. Soc. Bot.* 18, 5.
12. Trevelyan, W. E., Procter, D. D. und Harrison, J. S. (1950) *Nature (London)* 166, 444.