

## Chalkone und Dihydrochalkone als Mehlbestandteile bei Farnen (Gattungen *Cheilanthes* und *Notholaena*)

Chalcones and Dihydrochalcones as Constituents of  
Fern Farina (Genera *Cheilanthes* and *Notholaena*)

Eckhard Wollenweber

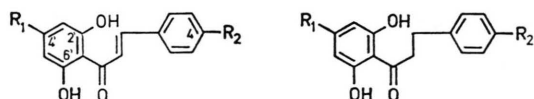
Institut für Botanik der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. 32 c, 1013–1014 [1977]; eingegangen  
am 15. September 1977)

*Cheilanthes*, *Notholaena*, Fern Farina, Chalcones,  
Dihydrochalcones

Gold-back ferns and silver-back ferns of the genus *Pityrogramma* are known to produce chalcones and dihydrochalcones, deposited as a farina on the under surface of their fronds. In *Cheilanthes* and *Notholaena* mostly methylated flavones and flavonols are excreted, but some species are shown here to accumulate chalcones and dihydrochalcones, too. Their distribution within the genera and within the species is reported and discussed.

Chalkone und Dihydrochalkone sind zwei Gruppen pflanzlicher Polyphenole, deren Vertreter in der Natur relativ selten angetroffen werden. Wie auch bei den übrigen Flavonoiden ist ihr Auftreten in freier Form die Ausnahme, meist sind sie glykosidisch gebunden. Zu den bekanntesten Vorkommen als Aglykone zählen die „Mehle“ der Goldfarne und Silberfarne aus der Gattung *Pityrogramma*. Die



Chalkon I:  $R_1 = \text{OCH}_3$ ,  $R_2 = \text{H}$   
„ II:  $R_1 = R_2 = \text{OCH}_3$     Dihydrochalkon III:  $R_1 = \text{OCH}_3$ ,  $R_2 = \text{H}$   
„ IV:  $R_1 = R_2 = \text{OCH}_3$

Chalkone I und II und die entsprechend substituierten Dihydrochalkone III und IV sind für mehrere Arten dieser Gattung beschrieben worden (Lit. vgl. <sup>1</sup>). Diesen Flavonoid-Aglykonen – lipophilen Exkreten köpfchenförmiger Drüsenhaare <sup>2</sup> – verdanken die Wedel-Unterseiten der betreffenden Farne die gelbe bis orangegelbe (Chalkone) oder weiße (Dihydrochalkone) Färbung. Im Rahmen der Untersuchungen pflanzlicher Polyphenol-Exkrete <sup>3, 4 u. a.</sup> werden auch solche Farn-Mehle analysiert. Aus der systematischen Literatur war bekannt, daß auch in den Gattungen *Cheilanthes* und *Notholaena* gelbe und orangegelbe Beläge vorkommen und die Vermutung lag nahe, daß es sich dabei ebenfalls um Chalkone handeln könne. Entsprechend

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. E. Wollenweber,  
Institut für Botanik der Technischen Hochschule, D-6100  
Darmstadt.

mußte bei weißen und weißlichen Mehlen neben Flavonen und Flavonolen auch mit Dihydrochalkonen gerechnet werden.

### Material und Methode

Die Analysen müssen mit Herbarmaterial durchgeführt werden, wobei meist nur Fragmente von Wedeln verfügbar sind. Als Methode der Wahl bietet sich daher der dünn-schichtchromatographische Vergleich des mit Aceton abgespülten Materials mit authentischen Testsubstanzen an (Polyamidplatten, benzolhaltige Laufmittel, Auswertung im UV, vgl. <sup>5</sup>). Unterscheidung der beiden Dihydrochalkone gelingt nur auf Kieselgelplatten, Benzol : Aceton 9 : 1). Gelegentlich werden – soweit es die Materialmenge erlaubt – zur weiteren Absicherung nach präparativer DC auch UV-Spektren aufgenommen.

### Ergebnisse

Die Mehrzahl der mehlbildenden Arten der beiden untersuchten Gattungen scheiden Flavon- und Flavonol-Aglykone aus <sup>1</sup>. Einige Arten jedoch verdanken die Farbe des „Induments“ tatsächlich Chalkonen und Dihydrochalkonen. Bei *Cheilanthes aurantiaca* Cav. konnten Proben von 5 verschiedenen Belegen untersucht werden (Heimat: Mexiko). Das orangegelbe Mehl enthält in allen Fällen das Chalkon I als Hauptkomponente, daneben unbekannte Begleitsubstanzen. Da gleiche gilt für *C. argentea* var. *sulphurea* Hook (1 Probe aus Indien), *C. chrysophylla* Hook (*Aleuritopteris farinosa* Fée var. *chrysophylla* Hook; 2 Proben von Assam) und *C. mossambicensis* Schelpe (1 von Tanganyika). Bei *C. welwitschii* Hook. stehen Fragmente von 4 Proben zur Verfügung, drei mit orangegelbem (2 Angola, 1 Nigeria), eine mit weißem Mehl (Angola). Die ersteren bilden Chalkon I, letztere bildet überwiegend das Dihydrochalkon III und daneben etwas Chalkon I. Orangegelbes Mehl weist schließlich auch *C. aurea* Baker auf (3 Mexiko). Hier ist ein unbekanntes Chalkon Hauptkomponente, das wegen Materialmangels bisher nicht näher analysiert werden konnte. – Alle Arten führen neben den genannten Verbindungen noch Begleitsubstanzen.

*Notholaena aurantiaca* D. C. Eaton (1 Mexiko) und *N. nivea* var. *flava* Hook. (1 Peru) sind orangegelb bemehlt, sie scheiden Chalkon I aus. Die Belege von *N. nivea* var. *nivea* mit weißem Mehl (3 Peru, 1 Bolivien, 1 Argentinien) dagegen zeigen Apigenin, Luteolin und deren Methyläther. Von *N. sulphurea* (Cav.) J. Smith konnten bisher 6 Proben analysiert werden, 1 mit weißem (Mexiko), 2 mit hellgelbem (Mexiko) und drei mit ± orangegelbem Mehl (1 Mexiko, 2 Peru). Das weiße Mehl besteht aus dem Gemisch der beiden Dihydrochalkone III



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

und IV, die hellgelben führen unbekannte Phenole, die teilweise übereinstimmen. Bei den Pflanzen mit (orange)gelbem Mehl ist Chalkon I das Hauptpigment; zwei davon (Peru) zeigen auch geringe Mengen des Dihydrochalkons III. Bei *N. lemmonii* D. C. Eaton liegen 9 Proben vor. Drei davon (1 Arizona, 2 Mexiko) excernieren bisher unbekannte Verbindungen (in einem Falle vermutlich ein Chalkon), eine (Arizona) bildet Apigenin, Acacetin und Genkwanin. Die 5 anderen (1 Arizona, 4 Mexiko) produzieren ein weißes Mehl, das bei zweien hauptsächlich aus dem Dihydrochalkon III besteht. Bei den drei übrigen ist es nur Begleitsubstanz; bisher unbekannte Verbindungen überwiegen. In zwei Fällen wurde Genkwanin als Begleiter festgestellt.

### Diskussion

Für die Gattung *Pityrogramma* sind, wie schon erwähnt, die Chalkone I und II und die Dihydrochalkone III und IV als Mehlbestandteile bei mehreren Arten beschrieben worden und sie sind auch bei weiteren Arten anzutreffen (E. Wollenweber, unpubl., A. E. Star<sup>6</sup>). Bohm<sup>7</sup> hatte noch festgestellt, daß die Fähigkeit, Chalkone und Dihydrochalkone zu akkumulieren, ein Charakteristikum der Gattung *Pityrogramma* sei und auch die Alkylierungsfähigkeit betont. Mittlerweile ist mit *Onychium siliculosum* eine weitere chalkonbildende Art beschrieben<sup>8</sup>. Das (orange)gelbe Mehl dieses Farns besteht im wesentlichen aus Chalkon I und 2',6'-OH-4',4'-OMe-Chalkon. Ferner wurde das gelbe Mehl von *Adiantum poretti* var. *sulphurea* als Gemisch aus Chalkon I und Dihydrochalkon III beschrieben<sup>9</sup>. Alle diese Analysen kamen wohl mehr oder weniger zufällig zustande. Bei unserer systematischen Untersuchung mehlbildender Farne stellte sich nun heraus, daß auch in den Gattungen *Chei-*

*lanthes* und *Notholaena* (orange)gelb und weiß bemelte Arten vorkommen, die ihre Färbung der Exkretion von Chalkonen und/oder Dihydrochalkonen verdanken. Die Mehrzahl der Arten allerdings excerniert methylierte Flavone und Flavonole<sup>10</sup>. Die Angabe über das Vorkommen der Chalkone und Dihydrochalkone als Mehlkomponenten bei Farnen<sup>7</sup> ist also erheblich zu erweitern, die Aussage über die hohe Alkylierungsfähigkeit findet volle Bestätigung. Die Biosynthese der methylierten und damit  $\pm$  unpolaren Substanzen dürfte in Zusammenhang stehen mit dem (ungeklärten) Mechanismus des Exkretionsprozesses<sup>11</sup>. Die gleiche Erscheinung wurde ja auch bei Höheren Pflanzen beobachtet<sup>3,4</sup>. Auffallend ist, daß bei *Cheilanthes* und *Notholaena* bisher — von einer Ausnahme abgesehen — nur die Verbindungen mit 4'-OMe-Substitution gefunden wurden, nicht aber die mit 4',4'-OMe-Substitution.

Im Gegensatz zu vielen Flavon- und Flavonolbildenden *Cheilanthes*-Arten<sup>1</sup> kann von artspezifischen Mustern bei den gelb bemelten Vertretern der Gattung keine Rede sein. Ein Zusammenhang der Flavonoidmuster mit der geographischen Verbreitung der Farne ist vorläufig nicht zu erkennen; das schließt eine Korrelation mit Populationen nicht aus. Die bei *Notholaena* beobachtete infraspezifische Variabilität macht deutlich, daß alle bisherigen Literaturangaben über die Zusammensetzung von Farnmehlen nur für die untersuchte Pflanze (oder Population) Gültigkeit haben, nicht für die Art generell. Bei *N. sulphurea* drängt sich der Verdacht auf, daß hier Chemotypen existieren könnten, wie sie für andere Arten bereits wahrscheinlich gemacht werden konnten<sup>9</sup>. Angesichts der geringen Probenzahl ist diese Überlegung jedoch durchaus noch spekulativ.

<sup>1</sup> E. Wollenweber, Ber. Deutsch. Bot. Ges. **89**, 243 [1976].

<sup>2</sup> E. Schnepf u. A. Klasova, Ber. Deutsch. Bot. Ges. **85**, 249 [1972].

<sup>3</sup> E. Wollenweber, Phytochemistry **16**, 295 [1977].

<sup>4</sup> Y. Asakawa, T. Takemoto, E. Wollenweber u. T. Aratani, Phytochemistry **16**, [1977] in press.

<sup>5</sup> E. Wollenweber, Z. Pflanzenphys. **74**, 415 [1975].

<sup>6</sup> A. E. Star, Symposium on Biochemistry of Plant Phenolics, Ghent 1977 (poster presentation).

<sup>7</sup> B. A. Bohm, in J. B. Harborne, T. J. Mabry u. H. Mabry, The Flavonoids, London 1975.

<sup>8</sup> G. Ramakrishnan, A. Banerji u. M. S. Chadha, Phytochemistry **13**, 2317 [1974].

<sup>9</sup> E. Wollenweber, Phytochemistry **15**, 2013 [1976].

<sup>10</sup> E. Wollenweber, Symposium on Biochemistry of Plant Phenolics, Ghent 1977 (poster presentation).

<sup>11</sup> U. Lüttge u. E. Schnepf, Encyclopedia of Plant Physiology, New Series, Vol. 2, Part B, Berlin, Heidelberg, New York 1976.