

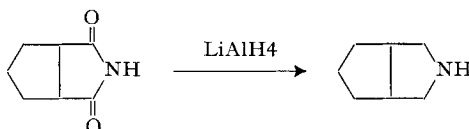
5. Über einige Azabicyclo-octane und deren Derivate

von R. Griot

(31. X. 58)

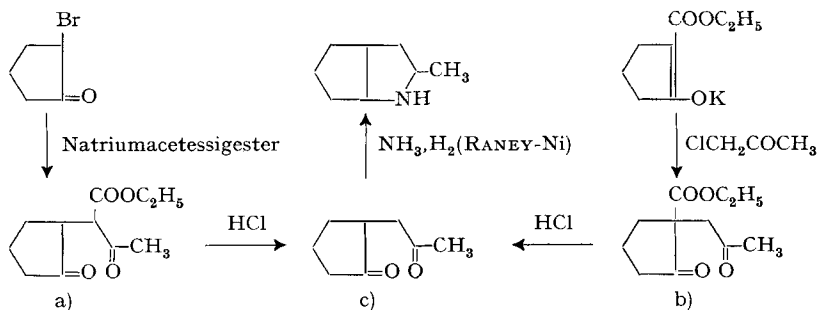
Kürzlich wurde über ein Umlagerungsprodukt berichtet, das bei der Behandlung von Δ^2 -Cyclopentenyl-acetonoxim mit Zinkstaub und Eisessig entsteht¹⁾. Im Zusammenhang damit war es nötig, die chemische Struktur einer bicyclischen sekundären Base zu ermitteln, die in der erwähnten Arbeit als Amin F bezeichnet ist. Als eine der auf Grund von verschiedenen Abbaureaktionen möglichen Strukturen ergab sich dafür jene des 3-Methyl-2-aza-bicyclo-[3,3,0]-octans. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Synthese dieses Amins²⁾ sowie einiger verwandter Aza-bicyclo-octane und deren Vorstufen, die unseres Wissens in der Literatur nicht erwähnt sind.

3-Aza-bicyclo-[3,3,0]-octan erhielten wir durch Reduktion des Cyclopentan-1,2-dicarbonsäureimids mit LiAlH_4 :



Die Base bildet gut kristallisierende Salze, von denen wir das Hydrochlorid und das Pikrolonat isolierten. Das Amin liess sich mit Formaldehyd-Ameisensäure nach ESCHWEILER-CLARKE³⁾ monomethylieren, während es bei der Einwirkung von Methyljodid in Methanol quaternisiert wurde.

Zum 3-Methyl-2-aza-bicyclo-[3,3,0]-octan gelangte man durch Umsetzung von 1-Acetonyl-cyclopentanon-(2) (c) mit methanolischem Ammoniak und Wasserstoff bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in Gegenwart von RANEY-Nickel, analog einer Vorschrift zur Darstellung von 2,5-Dimethylpyrrolidin aus Acetonyl-aceton⁴⁾. Das bei dieser Synthese verwendete 1-Acetonyl-cyclopentanon-(2) erhielten



¹⁾ R. GRIOT & TH. WAGNER-JAUREGG, Helv. **41**, 867 (1958).

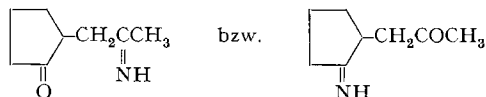
²⁾ Bezüglich Derivate von F siehe ¹⁾.

³⁾ H. T. CLARKE, H. B. GILLESPIE & S. Z. WEISSHAUS, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4571 (1933).

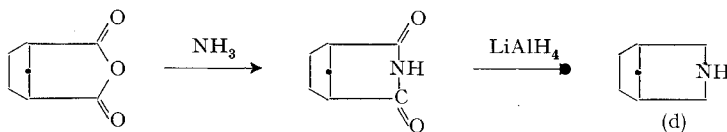
⁴⁾ F. J. SCHWÖGLER & H. ADKINS, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3499 (1939).

wir durch saure Verseifung von 1-(1'-Carbäthoxy-acetonyl)-cyclopentanon-(2) (a) bzw. 1-Acetyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-äthylester (b).

Es ist uns gelungen, das bei der Umsetzung des Diketons (c) mit Ammoniak primär entstehende Kondensationsprodukt rein zu isolieren. Es besitzt die Bruttoformel $C_8H_{13}ON$ und dürfte einer der folgenden Strukturen entsprechen⁵⁾:

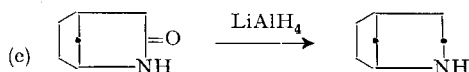


Das so dargestellte 3-Methyl-2-aza-bicyclo-[3,3,0]-octan war mit dem von uns früher beschriebenen Amin F¹⁾ identisch. Die Misch-Smp. der Hydrochloride, Pikrate und Pikrolonate zeigten keine Depression. CH. GROGAN & L. M. RICE⁶⁾ berichteten kürzlich über einige N-substituierte 3-Aza-bicyclo-[3,2,1]-octane, die sie über das Cyclopentan-1,3-dicarbonsäureanhydrid durch Umsetzung mit den entsprechenden Aminen und Reduktion der Imide mit $LiAlH_4$ herstellten. Wir haben



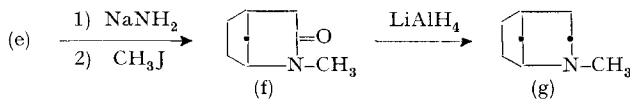
auf dem analogen Wege den Grundkörper, das 3-Aza-bicyclo-[3,2,1]-octan (d) dargestellt. Es ist kristallisiert und lässt sich sublimieren. Sein Hydrochlorid und sein Pikrat kristallisieren in feinen Nadeln. Wir haben das Amin nach ESCHWEILER-CLARKE³⁾ monomethyliert und das entstandene tertiäre Amin als Pikrat gefasst.

2-Aza-bicyclo-[3,2,1]-octan stellte man durch $LiAlH_4$ -Reduktion des 2-Aza-bicyclo-[3,2,1]-octanon-(3) (e) dar⁷⁾. Das Amin erstarrte bei Raumtemperatur zu einem Kristallbrei; es bildet gut kristallisierende Salze.



Wir versuchten auch das Analogon des methylierten Amins F, das 2,3-Dimethyl-2-aza-bicyclo-[3,2,1]-octan herzustellen. Als Ausgangsmaterial diente uns das oben erwähnte bicyclische Lactam (e), das man unter Verwendung von Natriumamid und Methyljodid methylierte, wobei das 2-Methyl-2-aza-bicyclo-[3,2,1]-octanon-(3) (f) resultierte. Die Ausbeute war dabei so ungenügend, dass wir die Weiterführung der Synthese, die in der Einführung einer Methylgruppe in 3-Stellung mittels GRIGNARD-Reaktion bestanden hätte, unterliessen.

Das N-methylierte Lactam f reduzierten wir mit $LiAlH_4$ und gelangten zum 2-Methyl-2-aza-bicyclo-[3,2,1]-octan (g), das wir als Pikrat fassten.

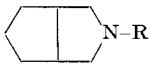
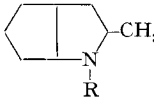
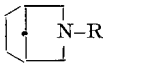
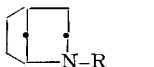


⁵⁾ Vgl. M. v. RYSELBERGE, Bull. Classe Sci., Acad. roy. Belgique [5] **12**, 171.

⁶⁾ J. org. Chemistry **22**, 1223 (1957).

⁷⁾ INVENTA AG., Luzern, Schweizer Patent 287 863 vom 16. 4. 1953.

In der folgenden Tab. sind die dargestellten Amine und ihre Derivate zusammengestellt.

Amin	R =	Sdp.	Smp. (nicht korr.)	Smp. (nicht korr.) Hydro- chlorid	Smp. (nicht korr.) Pikrat	Smp. (nicht korr.) anderer Salze
 3-Aza-bicyclo- [3,3,0]-octane	H CH ₃	158,5° ⁸⁾ 152,5–153°		134,5–135,5° –	– –	Pikrolonat 238,5° Methojodid 197–98°
 3-Methyl-2-aza- bicyclo-[3,3,0]- octane	H CH ₃ C ₂ H ₅ , COCH ₃ X ¹⁾ , p-Ts V ¹⁾	160–162° – 70°/12 Torr 70°/10 ⁻³ Torr	81°	200–202° 174–175°	113° 178° 133–134°	Pikrolonat 233° Hydrojodid 135–137° Methojodid 280–282°
 3-Aza-bicyclo- [3,2,1]-octane	H CH ₃	–	134– 137°	260° –	209–210° 220°	
 2-Aza-bicyclo- [3,2,1]-octane	H CH ₃	155° 150°		134° –	203–205° 267°	

Experimenteller Teil

Cyclopentan-1,2-dicarbonsäureimid: In 15 g geschmolzenes Cyclopentan-1,2-dicarbonsäureanhydrid⁹⁾ wurden bei 140° während 1 Std. trockenes Ammoniak eingeleitet. Das Reaktionsprodukt wurde aus Essigester kristallisiert. Smp. 81–83°, Ausbeute 9 g (60% d. Th.).

3-Aza-bicyclo-[3,3,0]-octan: Zu einer Lösung von 7,3 g LiAlH₄ in 200 ml absolutem Tetrahydrofuran tropfte man langsam eine Lösung von 17,8 g Cyclopentan-1,2-dicarbonsäureimid in 100 ml Tetrahydrofuran. Das Reaktionsgemisch wurde 14 Std. unter Rückfluss gekocht, auf 0° abgekühlt und mit 16 ml Wasser versetzt. Man stellte mit konz. Salzsäure kongosauer, trennte vom Tetrahydrofuran ab und engte die wässrige Phase im Vakuum ein. Nicht reduziertes Ausgangsmaterial entfernte man aus dem salzsauren Rückstand mit Essigester. Man machte mit 150 ml gesättigter Kalilauge alkalisch und extrahierte 3 Std. kontinuierlich mit Äther. Der Äther wurde über MgSO₄ getrocknet, abdestilliert und das zurückbleibende Amin fraktioniert. Dabei erhielt man 7,33 g einer Fraktion vom Sdp. 162–164°, die noch über Natrium destilliert wurde: Sdp. 158,5°, $n_D^{20} = 1,4846$.

C₇H₁₃N (111,2) Ber. C 75,6 H 11,78% Gef. C 75,5 H 11,89%

Hydrochlorid: Mit ätherischer Salzsäure gefällt und aus Alkohol-Essigester umkristallisiert. Smp. 134,5–135,5°.

⁸⁾ Sdp. des N-freien Grundkörpers, *cis*-Bicyclo-[3,3,0]-octan, 136,5°; A. W. RYTINA, J. Amer. chem. Soc. **71**, 751 (1949).

⁹⁾ *trans*-Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure: W. J. BAILEY & W. R. SÖRENSEN, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5421 (1954). – Cyclopentan-1,2-dicarbonsäureanhydrid: A. WASSERMANN, Helv. **13**, 228 (1930).

Pikrolonat: Mit alkoholischer Pikrolonsäure gefällt und aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Smp. 238,5° (Zersetzung).

Die Base gibt eine tiefblaue Färbung mit Nitroprussidnatrium/Acetaldehyd-Reagens (sek. Amin); sie löst Schwefel mit rotbrauner Farbe (cycl. sek. Amine)¹⁾.

3-Methyl-3-aza-bicyclo-[3,3,0]-octan: 3,0 g der oben beschriebenen Base methylierte man nach ESCHWEILER-CLARKE³⁾ mit 3,4 ml 90-proz. Ameisensäure und 2,3 ml 38-proz. Formaldehyd. Nach beendigter Reaktion wurde mit wenig konz. HCl kongosauer gemacht, der Überschuss an Ameisensäure und Formaldehyd im Vakuum vertrieben und alkalisch gestellt. Man extrahierte das methylierte Amin mit Äther und fraktionierte: 2,15 g Base. Sdp. 152–153°, $n_D^{20} = 1,4651$.

$C_8H_{15}N$ (125,2) Ber. C 76,8 H 12,07% Gef. C 76,6 H 12,09%

Bei der Behandlung des 3-Aza-bicyclo-[3,3,0]-octans mit Methyljodid in Methanol erhielten wir in nahezu quantitativer Ausbeute das 3-Methyl-3-aza-bicyclo-[3,3,0]-octan-methojodid vom Smp. 197–198°.

1-(1'-Carbäthoxy-acetonyl)-cyclopentanon-(2): 9,65 g Natrium wurden in 200 ml absolutem Alkohol gelöst, der Alkohol durch Toluol ersetzt und zu dieser Natriumäthylat-Suspension 54,5 g Acetessigester getropft. Zu dem siedenden Gemisch fügte man tropfenweise 68,3 g α -Brom-cyclopentanon¹⁰⁾, erhitze nach beendigter Zugabe 30 Min. und liess 48 Std. bei Raumtemperatur stehen. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, neutral gewaschen und nach dem Trocknen über $MgSO_4$ fraktioniert. Dabei erhielt man 34,1 g der gewünschten Verbindung. Sdp. 145°/2 Torr, $n_D^{20} = 1,4712$.

$C_{11}H_{16}O_4$ (212,2) Ber. C 62,2 H 7,60% Gef. C 62,7 H 7,72%

1-Acetonyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-äthylester: Zu 97,15 g Kaliumverbindung des Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-äthylesters¹¹⁾ in 400 ml abs. Benzol liess man bei 80° 46,3 g Chloraceton tropfen. Nach beendigter Zugabe erhitze man weitere 30 Min. unter Rückfluss, kühlte und setzte zerstoßenes Eis zu. Die Benzollösung trocknete und fraktionierte man: 16,1 g vom Sdp. 114–116°/0,6 Torr; $n_D^{20} = 1,4671$.

$C_{11}H_{16}O_4$ (212,2) Ber. C 62,2 H 7,60% Gef. C 61,7 H 7,50%

1-Acetonyl-cyclopentanon-(2): A) 50 g 1-(1'-Carbäthoxy-acetonyl)-cyclopentanon-(2) in 100 ml 20-proz. HCl wurden unter Rückfluss bis zum Aufhören der CO_2 -Abspaltung gekocht. Man neutralisierte mit NaOH und extrahierte mit Äther. Die Destillation dieses Auszuges ergab 19,6 g des Diketons. Sdp. 112–113°/11 Torr; $n_D^{20} = 1,4632$. IR.-Spektrum: 1720 cm^{-1} (CH_3CO-); 1750 cm^{-1} (Fünfring-Keton). UV.-Spektrum: $\lambda_{max} = 260 m\mu$, $\epsilon = 137$.

$C_8H_{12}O_2$ (140,2) Ber. C 68,6 H 8,63% Gef. C 68,6 H 8,72%

B) 17,0 g 1-Acetonyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-äthylester erhitze man 1½ Std. mit 100 ml 20-proz. HCl unter Rückfluss. Die erkaltete Lösung neutralisierte man mit KOH und extrahierte mit Äther. Die Fraktionierung des Extraktes lieferte 7,9 g 1-Acetonyl-cyclopentanon-(2); $n_D^{20} = 1,4629$.

Bis-(2,4-Dinitrophenylhydrazon): Das mit phosphorsaurem Reagens gefällte Derivat wurde zweimal aus Pyridin umkristallisiert. Smp. 226°. UV. ($CHCl_3$): $\lambda_{max} 364,5 m\mu$, $\epsilon = 45500$.

$C_{20}H_{20}O_8N_8$ (500,4) Ber. C 48,0 H 4,04% Gef. C 48,0 H 4,04%

3-Methyl-2-aza-bicyclo-[3,3,0]-octan: 7,9 g 1-Acetonyl-cyclopentanon-(2), 10 ml 15,6-proz. ammoniakalisches Methanol und 1 g RANEY-Nickel wurden im Autoklaven bei 120° und 120 atü hydriert. Die Wasserstoffaufnahme war nach 1½ Std. beendet. Das vom Katalysator befreite Reaktionsgemisch wurde fraktioniert und der zwischen 165 und 175° siedende Anteil über Natrium destilliert. Dabei erhielt man 2,3 g einer bei 160–162° siedenden Fraktion; $n_D^{20} = 1,4692$.

$C_8H_{15}N$ (125,2) Ber. C 76,8 H 12,08% Gef. C 76,7 H 12,02%

Das Amin riecht unangenehm, löst Schwefel mit rotbrauner Farbe¹⁾ und gibt mit Nitroprussidnatrium/Acetaldehyd-Reagens eine intensive Blaufärbung.

Hydrochlorid, aus abs. Alkohol umkristallisiert, Smp. 199,5–200,5°.

$C_8H_{15}N \cdot HCl$ (161,7) Ber. C 59,5 H 9,98% Gef. C 59,2 H 9,96%

¹⁰⁾ E. J. COREY, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2301 (1953).

¹¹⁾ R. MAYER, Angew. Chem. **68**, 169 (1956).

Pikrat, aus Wasser umkristallisiert, Smp. 111–112°.

$C_8H_{15}N, C_6H_3O_7N_3$ (354,3) Ber. N 15,81% Gef. N 16,17%

Pikrolonat, aus 95-proz. Alkohol umkristallisiert, Smp. 232° (Zers.).

$C_8H_{13}N, C_{10}H_8O_5N_4$ (389,4) Ber. N 18,00% Gef. N 17,78%

Kondensationsprodukt von 1-Acetonil-cyclopentanon-(2) mit Ammoniak: Beim Zusammengeben von Diketon und methanolischem Ammoniak und kurzen Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbad entstand ein Kondensationsprodukt, das, aus Essigester umkristallisiert, bei 97,5–99° schmolz. Die Verbindung löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform; sie reagiert schwach basisch.

IR-Banden bei 1740 cm^{-1} (Fünfring-Keton), 1720 cm^{-1} (RCOR') und 1650 cm^{-1} (C=N).

$C_8H_{13}ON$ (139,2) Ber. C 69,0 H 9,47 N 9,8% Gef. C 69,0 H 9,42 N 10,0%

Cyclopentan-1,3-dicarbonensäureimid: In 7,5 g geschmolzenes Cyclopentan-1,3-dicarbonensäureanhydrid¹²⁾ leitete man bei 165° trockenes Ammoniak ein, bis kein Wasser mehr abdestillierte. Der erkaltete Rückstand wurde aus Methanol kristallisiert und ergab 3,2 g des Imids vom Smp. 154–155°.

$C_7H_9O_2N$ (139,1) Ber. C 60,5 H 6,52% Gef. C 60,2 H 6,52%

3-Aza-bicyclo-[3,2,1]-octan: 3,2 g Cyclopentan-1,3-dicarbonensäureimid wurden durch kontinuierliche Extraktion in eine Lösung von 0,5 g $LiAlH_4$ in Tetrahydro-furan eingebracht. Man erhitzte 20 Std. unter Rückfluss, säuerte die stark gekühlte Lösung mit 2-n. Schwefelsäure an und destillierte das Tetrahydro-furan im Vakuum ab. Den wässrigen Rückstand versetzte man mit soviel Kalilauge, dass alles Aluminiumhydroxyd in Lösung ging, und extrahierte dann mehrmals mit Äther. Die Lösung wurde getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Infolge eines Versehens ging hier ein beträchtlicher Teil des Amins verloren, so dass nur noch ein Rückstand von 150 mg verblieb, der, unter Atmosphärendruck sublimiert, bei 134–137° schmolz.

Hydrochlorid: Aus abs. Alkohol kristallisiert, Smp. nicht bestimmbar, langsame Verkohlung bei 260°.

$C_7H_{13}N, HCl$ (147,7) Ber. C 56,9 H 9,55% Gef. C 56,6 H 9,56%

Pikrat: Aus Alkohol-Äther kristallisiert, Smp. 209–210°.

$C_7H_{13}N, C_6H_3O_7N_3$ (340,3) Ber. N 16,5% Gef. N 16,3%

3-Methyl-3-aza-bicyclo-[3,2,1]-octan-pikrat: Ca. 50 mg des oben beschriebenen Amins wurden nach ESCHWEILER-CLARKE³⁾ methyliert. Die bei der üblichen Aufarbeitung resultierende ätherische Lösung des methylierten Amins wurde mit Pikrinsäurelösung gefällt und das Pikrat aus abs. Äthanol umkristallisiert. Smp. 220° (Zersetzung).

$C_8H_{15}N, C_6H_3O_7N_3$ (354,3) Ber. C 47,3 H 5,12% Gef. C 47,4 H 5,10%

2-Aza-bicyclo-[3,2,1]-octan: Zu einer siedenden Suspension von 2,0 g $LiAlH_4$ in 50 ml abs. Äther tropfte man eine Lösung von 3,8 g 2-Aza-bicyclo-[3,2,1]-octanon-(3)⁷⁾ in 50 ml Äther und erhitzte 4 Std. unter Rückfluss. Die übliche Aufarbeitung ergab 1,7 g des bicyclischen Amins. Sdp. 155°. Bei Raumtemperatur erstarrt die Verbindung zu einem Kristallbrei; sie reagiert stark basisch und gibt mit Nitroprussidnatrium/Acetaldehyd-Reagens eine kornblumenblaue Färbung.

Hydrochlorid: Aus Methanol/Essigester umkristallisiert. Smp. 134°.

$C_7H_{13}N, HCl$ (147,7) Ber. C 57,0 H 9,56% Gef. C 56,8 H 9,63%

Pikrat: Aus Wasser umkristallisiert. Smp. 203–205°.

$C_7H_{13}N, C_6H_3O_7N_3$ (340,3) Ber. C 45,9 H 4,74% Gef. C 45,9 H 4,71%

2-Methyl-2-aza-bicyclo-[3,2,1]-octanon-(3): Eine Suspension von 4,5 g pulverisiertem Natriumamid in 40 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur tropfenweise mit 13,1 g 2-Aza-bicyclo-[3,2,1]-octanon-(3) versetzt. Nach beendigter Zugabe erwärmte man 15 Min. zum Sieden und tropfte rasch 16,3 g Methyljodid zu. Nach 4 Std. liess man erkalten, versetzte mit Eiswasser und nutschte unter Verwendung von «Hyflo Super Cel» ab. Das Filtrat wurde im Scheidetrichter getrennt, die organische Phase mit gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und fraktioniert. Dabei erhielt man 1,2 g des bei 72°/0,7 Torr siedenden 2-Methyl-2-aza-bicyclo-[3,2,1]-octanons-(3); $n_D^{20} = 1,4825$.

$C_8H_{13}ON$ (139,2) Ber. C 69,0 H 9,47% Gef. C 69,2 H 9,49%

¹²⁾ K. TH. POSPISCHILL, Ber. deutsch. chem. Ges. **31**, 1951 (1898).

2-Methyl-2-aza-bicyclo-[3,2,1]-octan: Zu einer Aufschlämmung von 0,5 g LiAlH_4 in 100 ml Äther tropfte man 2,1 g 2-Methyl-2-aza-bicyclo-[3,2,1]-octanon-(3) gelöst in 10 ml Äther. Nach beendigter Zugabe wurde 8 Std. unter Rückfluss erhitzt und das entstandene Amin in üblicher Weise isoliert und im Kugelrohr destilliert: 0,4 g vom Sdp. ca. 150° , $n_D^{20} = 1,4778$.

Pikrat: Aus Essigester umkristallisiert. Smp. 267° (Zersetzung).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ (354,3) Ber. C 47,3 H 5,12% Gef. C 47,7 H 5,01%

Der Verfasser ist Herrn Prof. TH. WAGNER-JAUREGG, Leiter der Forschungsabteilung der Firma SIEGFRIED AG., Zofingen, für wertvolle Hinweise bei dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet, ebenso dankt er dem Leiter des analytischen Labors, Herrn Dr. E. HÄBERLI für die Ausführung der Mikroanalysen und Aufnahme der Spektren. Besonderer Dank gebührt Herrn W. VOGEL für seine saubere und geschickte Durchführung der Experimente.

Zusammenfassung

Es wird über die Synthese neuer Azabicyclo-octane berichtet. Zum 3-Aza-bicyclo-[3,3,0]-octan (Cyclopentanopyrrolidin) und dem 3-Aza-bicyclo-[3,2,1]-octan (Cyclopentanopiperidin) gelangte man durch Reduktion des Cyclopentan-1,2-dicarbon-säureimids bzw. des Cyclopentan-1,3-dicarbon-säureimids mit LiAlH_4 . Das 2-Aza-bicyclo-[3,2,1]-octan erhielt man durch LiAlH_4 -Reduktion des 2-Aza-bicyclo-[3,2,1]-octanons-(3), sein N-Methylderivat analog aus dem N-methylierten Lactam. Ein grundsätzlich anderer Weg führte über das Acetonyl-cyclopentanon-(2) und dessen Umsetzung mit Ammoniak in Gegenwart von Wasserstoff und RANEY-Nickel zum 3-Methyl-2-aza-bicyclo-[3,3,0]-octan. Dieses erwies sich als identisch mit einer früher auf anderem Wege hergestellten Base (Amin F¹).

Forschungsabteilung der SIEGFRIED AG., Zofingen

6. Die Glykoside der Wurzeln und Samen von *Pachycarpus schinzianus* (SCHLTR.) N. E. BR.

Glykoside und Aglykone, 194. Mitteilung¹⁾²⁾

von W. Schmid, H. P. Uehlinger, Ch. Tamm und T. Reichstein

(20. XI. 58)

Pachycarpus schinzianus (SCHLTR.) N. E. BR. ist eine in Südafrika heimische Asclepiadacee³⁾, deren Wurzeln nach unabhängigen Angaben von Herrn Dr. DYER⁴⁾ wie auch von Herrn Dr. POLE EVANS⁵⁾ in Südafrika neben *Xysmalobium undulatum*

¹⁾ 193. Mitteilung: F. THUDIUM, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, Helv. **42**, 2 (1959).

²⁾ Die Untersuchung der Genine nach den Wurzeln der von Dr. POLE EVANS in Transvaal gesammelten Droge (Probe f) stellt einen Auszug aus der Diss. W. SCHMID, Basel, dar, die demnächst erscheint.

³⁾ Zur Systematik vgl. A. A. BULLOCK, Notes on African Asclepiadaceae III, Kew Bulletin **1953**, 329 (1953).

⁴⁾ Wir danken Herrn Dr. R. A. DYER, Chief Division of Botany and Plant Pathology, Pretoria, auch hier bestens für das von ihm beschaffte wertvolle Material und seine zusätzlichen Angaben.

⁵⁾ Wir danken Herrn Dr. I. B. POLE EVANS, seinerzeit in Irene, Transvaal, auch hier bestens für dieses wertvolle Material und seine zusätzlichen Angaben (Brief vom 9. 11. 1951). Danach unterscheiden die Eingeborenen jener Gegend nicht zwischen den Wurzeln von *Xysmalobium undulatum* und *Pachycarpus schinzianus*.