

Voltametrie konnte außerdem eine stabilisierende Wirkung des Magnesiums auf das Chlorophyllradikal festgestellt werden. Diese Ergebnisse werden in Kürze an anderer Stelle ausführlicher diskutiert.

II. *Chemisches Institut der Humboldt-Universität, Berlin*

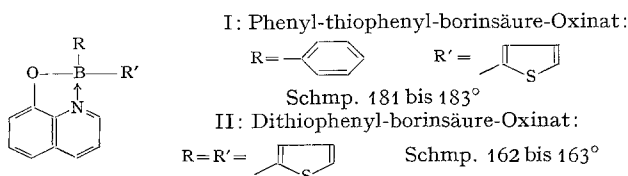
A. STANIENDA

Eingegangen am 6. Juli 1963

¹⁾ GOEDHEER, J. C., G. H. HORREUS DE HAAS u. P. SCHULLER: *Biochim. et Biophys. Acta* **28**, 278 (1958).

Phenyl-thiophenyl-borinsäure und Dithiophenylborinsäure

Wegen ihrer einerseits meist sehr aufwendigen Synthese und andererseits vielseitigen Brauchbarkeit zur Klärung von Konstitutions-, Konfigurations- und Konstellationsfragen organischer Verbindungen^{1), 2)} sind aromatische Borinsäuren wertvolle Reagenzien. In der Umsetzung von Phenylbor-diisobutylester mit Thiophenylmagnesiumjodid in absolutem Äther bei -10° bzw. der Reaktion zwischen Thiophenylbor-diisobutylester mit Phenylmagnesiumbromid unter den gleichen Bedingungen fanden wir einen gut reproduzierbaren Weg, der in Ausbeuten von über 50% zur Phenyl-thiophenyl-borinsäure führt. Aus Triisobutylborat und Thiophenylmagnesiumjodid erhält man auf analogem Wege in gleicher Ausbeute die Dithiophenylborinsäure. Die beiden Borinsäuren sind, wie die bekannte Diphenylborinsäure, an der Luft nicht längere Zeit haltbar, sondern gehen unter Abspaltung von Benzol oder Thiophen in Boronsäuren über. Sie lassen sich aber mit 8-Hydroxychinolin leicht in unbegrenzt haltbare Oxinate überführen, die als gelbe, in Aceton leicht lösliche, in Äthanol lösliche, in Wasser unlösliche Kristallblättchen quantitativ anfallen. Aus den Oxinaten kann bei Bedarf die freie Borinsäure wieder erhalten werden, indem man aus stark saurem Milieu mit Äther ausschüttelt.



I: $C_{19}H_{14}BNOS$ (315,2). Ber. C 72,40; H 4,48; N 4,44; S 10,17. Gef. C 72,30; H 4,19; N 4,50; S 9,68.

II: $C_{17}H_{12}BNOS_2$ (321,2). Ber. C 63,56; H 3,76; N 4,36. Gef. C 63,58; H 3,95; N 4,32.

Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Hochschule, Braunschweig

H. J. ROTH und B. MILLER

Eingegangen am 13. Juli 1963

¹⁾ NEU, R.: *Arch. Pharm.* **294**, 173 (1961). — ²⁾ ROTH, H. J.: *Dtsch. Apotheker Ztg.* **103**, 520 (1963).

Synthesis of Some New Condensed Quinazolines

As part of a programme on a study of the chemistry of quinazolines the possibility of building up fused rings appeared of interest¹⁾. The two nitrogen atoms in quinazoline, situated as they are, present a variety of ways in which the fused rings could be constructed. Of condensed triazoloquinazolines five systems: *s*-triazolo[5,1-*b*]quinazoline, *s*-triazolo[3,4-*b*]quinazoline, *s*-triazolo[1,5-*a*]quinazoline and *s*-triazolo[4,3-*a*]quinazoline have already appeared in literature^{2-4), 5a)}. Several derivatives of these have been synthesized and patented as intermediates for anticancer drugs, as stabilizers for photographic emulsions and as antagonists for nucleic acid metabolism⁶⁻⁹⁾. Of the possible tetrazoloquinazolines only one system is known — the compound obtained by the action of sodium azide on 2,4-dichloroquinazoline^{10a)} or 2-chloro-4-ethoxy quinazoline^{10b)}. All these systems, however, have been elaborated at the 1—2 or 2—3 positions of the quinazoline moiety. In this communication we report the synthesis of three fused rings sited at the 3—4 position of the quinazoline ring; three triazolo [4,3-*c*]quinazolines, a 4-*H*-1,2,3,4-tetrazolo [4,3-*c*]quinazoline and a triazolidiquinazoline system.

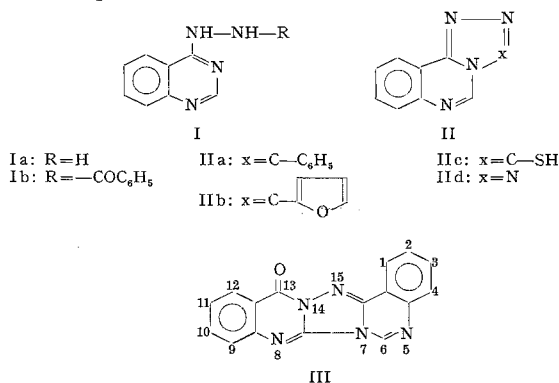
Condensation of 4-hydrazinoquinazoline (Ia) with benzoyl chloride gave the benzoyl derivative (Ib) m.p. 240° which was cyclized with $POCl_3$ in a yield of 65% to 3-phenyl-*s*-triazolo [4,3-*c*]quinazoline (IIa), m.p. 197° (from benzene-petroleum ether). It was obtained also by condensation of Ia with

benzaldehyde followed by oxidation of the resultant hydrazone with ferric chloride (yield 70%)^{5b)}. This compound has been reported earlier¹¹⁾ as being formed by loss of nitrogen when 4-chloroquinazoline and 5-phenyl tetrazole were refluxed for two hours in pyridine. The fused ring 3-(2-furyl) *s*-triazolo [4,3-*c*]quinazoline (IIb), m.p. 129° was prepared in 72% yield by oxidative cyclization with ferric chloride of the hydrazone, m.p. 142° , formed by condensation of furfural with Ia.

3-Mercapto-*s*-triazolo[4,3-*c*]quinazoline (IIc) resulted when a mixture of Ia and carbon disulphide was refluxed for two hours in chloroform. The crude product, after removal of the solvent, was crystallized from benzene to give in 65% yield yellow crystals of IIc, m.p. 204° .

The fused ring (II'd) 1,2,3,4-tetrazolo[4,3-*c*]quinazoline was synthesized from Ia, by treatment with a solution of sodium nitrite in 50% acetic acid medium till homogeneity ensued when the tetrazoloquinazoline separated out as a greyish precipitate. On crystallization from benzene, it formed long yellow needles, m.p. 205° .

13*H*-*s*-triazolo[5,1-*b*:4,3-*c'*]diquinazoline-13-one (III) was synthesized by heating at $130-140^\circ$ a mixture of equimolecular proportions of IIc and anthranilic acid. When the evolution of hydrogen sulphide ceased the mixture was cooled, triturated with sodium carbonate and crystallized from benzene-petroleum ether. M.P. 161° .



This approach appears amenable to further elaboration whereby larger rings can also be based on the quinazoline moiety. Experiments in this direction are in progress and will be reported in a further communication. We are thankful to Dr. LEONARD T. CAPELL for advice regarding the nomenclature and numbering of the new systems.

Regional Research Laboratory, Hyderabad-9, India

G. S. SIDHU, G. THYAGARAJAN and NAGABHUSHAN RAO

Eingegangen am 10. Juli 1963

¹⁾ SIDHU, G. S., G. THYAGARAJAN and NAGABHUSHAN RAO: *Indian J. Chem.* **1**, 346 (1963). — ²⁾ HEIMBACH, N.: U.S. Pat. 2,444,607 (1948); *Chem. Abstr.* **42**, 7178 (1948). — ³⁾ GHOSH, T. N., and M. V. BETRABET: *J. Indian Chem. Soc.* **7**, 900 (1930). — ⁴⁾ COOK, J. W., R. P. GENTLES and S. H. TUCKER: *Rec. trav. chim.* **69**, 344 (1950). — ⁵⁾ NAQVI, S., and V. R. SRINIVASAN: a) *Tetrahedron Letters* No. 25, 1193 (1962); — b) *J. Sci. ind. Research* **21B**, 456 (1962). — ⁶⁾ SHIRAKAWA, K., and T. USUI: *Japan Pat.* 6520 (1959); *Chem. Abstr.* **54**, 15412 (1960). — ⁷⁾ ALLAN, J. A. VAN: U.S. Pat. 2,865,749 (1958); *Chem. Abstr.* **53**, 21309 (1959). — ⁸⁾ BURNES, D. M.: U.S. Pat. 2,837,521 (1958); *Chem. Abstr.* **53**, 2262 (1959). — ⁹⁾ SHIRAKAWA, K.: *Japan Pat.* 3326 (1959); *Chem. Abstr.* **54**, 14278 (1960). — ¹⁰⁾ STOLLE, R., and FR. HANUSCH: *J. prakt. Chem.* **136**, a) 9, b) 120 (1933). — ¹¹⁾ HUISGEN, R., H. J. STURM and M. SEIDEL: *Chem. Ber.* **94**, 1555 (1961).

Die Beeinflussbarkeit der Wirkung von Ganzkörperbestrahlungen auf das Zwischenhirn-Hypophysensystem der Ratte durch Cystein

Eine Totalbestrahlung mit 1000 r führt im Zwischenhirn-Hypophysensystem der Ratte im Verlaufe von 3 Tagen zu einer weitgehenden Entspeicherung des Hinterlappens von Neurosekret¹⁾. Kopfbestrahlungen mit gleicher Dosis zeigen diese Wirkung nicht. Daraus ist zu folgern, daß es sich bei der strahleninduzierten Neurosekretverarmung um einen indirekten Strahleneffekt handeln muß. Es schien daher von Interesse, den Einfluß sog. Strahlenschutzsubstanzen auf diese deutlich sichtbaren Entspeicherungsvorgänge zu prüfen.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden mit Cystein durchgeführt. Die etwa 200 g schweren Ratten wurden mit einer Dosis von 1000 r einer 200 kV-Röntgenstrahlung (0,5 mm Cu; 465 r/min) bestrahlt. Den zu schützenden Tieren wurde