



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

①9

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

①1 CH 657 131 A5

⑤1 Int. Cl.⁴: C 07 D 487/04
C 07 D 498/04
C 07 D 513/04
B 41 M 5/12

// (C 07 D 487/04, 239:72, 251:00)

①2 PATENTSCHRIFT A5

②1 Gesuchsnummer: 2447/82

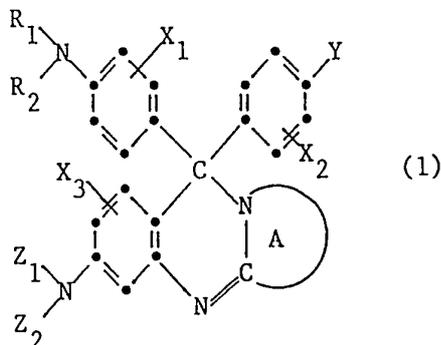
②2 Anmeldungsdatum: 22.04.1982

②4 Patent erteilt: 15.08.1986

④5 Patentschrift
veröffentlicht: 15.08.1986⑦3 Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel⑦2 Erfinder:
Balli, Heinz, Prof. Dr., Riehen
Gunzenhauser, Sigmund, Dr., Arlesheim
Fletcher, Ian John, Dr., Magden
Bedekovic, Davor, Dr., Therwil

⑤4 Chromogene Dihydrochinazoline und ihre Herstellung und Verwendung.

⑤7 Die neuen chromogenen Dihydrochinazoline entsprechen der allgemeinen Formel:



worin

der Ring A einen einkernigen oder mehrkernigen, gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls als Ringglieder weitere Heteroatome aufweist, X₁, X₂ und Y, je Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, Niederalkanoylamino oder die Gruppen der Formeln

X₃ Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy,

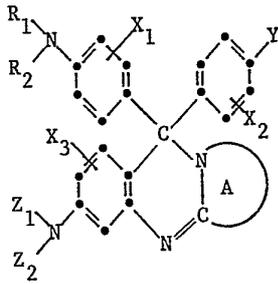
R₁, R₂, R₃, R₄, Z₁ und Z₂, je unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxyl, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder durch Halogen, Nitro, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl und die R-Reste auch Wasserstoff oder die Substituentenpaare (R₁ und R₂), (R₃ und R₄) und (Z₁ und Z₂), je zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest bedeuten.

Diese Verbindungen eignen sich insbesondere als Farbbildner in druck- oder wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien und ergeben lichtechte blaue, grünblaue oder grüne Farben.

(1a) -OR₃ oder -NR₃R₄ (1b)

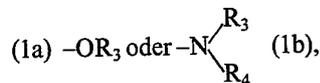
PATENTANSPRÜCHE

1. Chromogene Dihydrochinazolinverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie der allgemeinen Formel

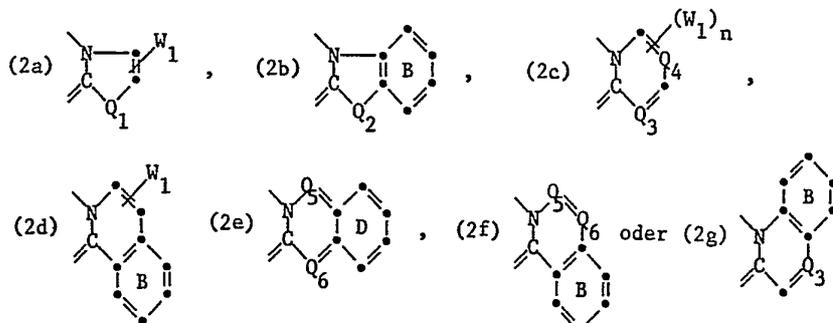


entsprechen, worin der Ring A einen einkernigen oder mehrkernigen, gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls als Ringglieder weitere Heteroatome aufweist,

X₁, X₂ und Y, unabhängig voneinander, je Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, Niederalkanoylamino oder die Gruppen der Formeln



X₃ Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy, R₁, R₂, R₃, R₄, Z₁ und Z₂, unabhängig voneinander, je unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxyl, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder durch Halogen, Nitro, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl und die R-Reste auch Wasserstoff oder die Substituentenpaare (R₁ und R₂), (R₃ und R₄) und (Z₁ und Z₂), un-



erforderlich sind, wobei

Q₁ Sauerstoff, Schwefel, Selen oder $-\text{N}-$,
 $\begin{matrix} | \\ \text{T} \end{matrix}$

Q₂ Sauerstoff, Schwefel, Selen, $-\text{N}-$, $-\text{CO}-$ oder $\begin{matrix} \text{U}_1 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{U}_2 \end{matrix}$,
 $\begin{matrix} | \\ \text{T} \end{matrix}$

Q₃ und Q₄ unabhängig voneinander $=\text{C}-$ oder $-\text{N}=\text{C}-$,
 $\begin{matrix} | \\ \text{W}_2 \end{matrix}$

von Q₅ und Q₆ eines $=\text{C}-$ und das andere $-\text{N}=\text{C}-$,
 $\begin{matrix} | \\ \text{W}_1 \end{matrix}$

T Wasserstoff oder Niederalkyl,
 U₁ und U₂ je Niederalkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder zusammen Alkylen,

W₁ und W₂ unabhängig voneinander je Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkylamino, Aryl-

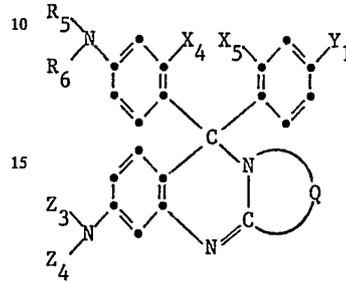
2

abhängig voneinander, je zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest bedeuten.

2. Dihydrochinazoline gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) Y eine Gruppe der Formel (1b) $-\text{NR}_3\text{R}_4$ bedeuten.

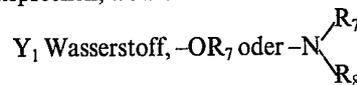
3. Dihydrochinazoline gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel

(1)



(2)

entsprechen, worin



25

X₄ und X₅, unabhängig voneinander, je Wasserstoff, Halogen, Methyl, Methoxy, Ethoxy oder Acetylamino;

R₅, R₆, R₇, R₈, Z₃ und Z₄, unabhängig voneinander, je Niederalkyl, Cyanoethyl, Benzyl oder Phenyl oder die Substituentenpaare

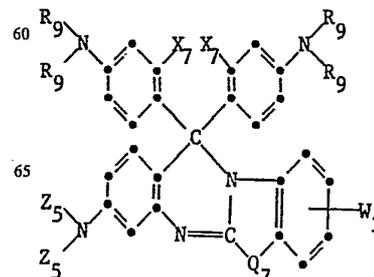
(R₅ und R₆), (R₇ und R₈) und (Z₃ und Z₄), unabhängig voneinander, je Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino bedeuten und

Q diejenigen Glieder darstellt, die zur Vervollständigung eines Ringsystems der folgenden Formeln

(2a) $\begin{matrix} \text{W}_1 \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{Q}_1 \end{matrix}$, (2b) $\begin{matrix} \text{B} \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{Q}_2 \end{matrix}$, (2c) $\begin{matrix} \text{W}_1 \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{Q}_3 \end{matrix}$,
 (2d) $\begin{matrix} \text{W}_1 \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{Q}_5 \end{matrix}$, (2e) $\begin{matrix} \text{D} \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{Q}_6 \end{matrix}$, (2f) $\begin{matrix} \text{Q}_6 \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{Q}_3 \end{matrix}$ oder (2g) $\begin{matrix} \text{B} \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{Q}_3 \end{matrix}$,
 50 amino oder Niederalkylcarboxyloxy und n 1 oder 2 bedeuten und die Ringe B und D unsubstituiert oder durch Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Niederalkylcarboxyloxy substituiert sind.

4. Dihydrochinazoline gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (2) Y₁ die Gruppe der $-\text{NR}_7\text{R}_8$ darstellt und Q den Rest der Formel (2b) ergänzt.

5. Dihydrochinazoline gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel



(3)

entsprechen, worin

Z₅ und R₉, unabhängig voneinander, je Niederalkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl

X₇ Wasserstoff, Methoxy oder Ethoxy,

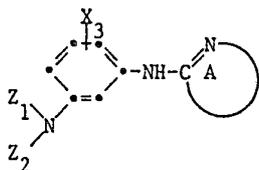
Q₇ -NT, -O-, -S-, -Se-, -CO- oder =C(CH₃)₂

T Wasserstoff oder Niederalkyl und

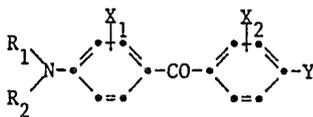
W₃ Wasserstoff, Halogen, Methyl, Methoxy oder Acetyl-
oxy bedeuten.

6. Dihydrochinazoline gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (3) R₉ und Z₅ je Methyl oder Ethyl, X₇ und W₃ je Wasserstoff und Q₇ Schwefel bedeuten.

7. Verfahren zur Herstellung von Dihydrochinazolinen der im Anspruch 1 angegebenen Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass man eine heterocyclisch substituierte Metaphenyldiaminverbindung der Formel

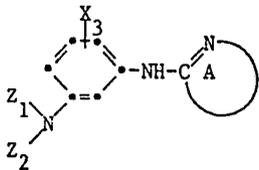


mit einer Ketoverbindung der Formel

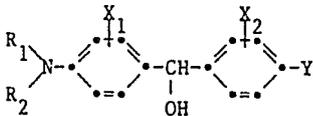


umsetzt, worin A, R₁, R₂, X₁, X₂, X₃, Y, Z₁ und Z₂ die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

8. Verfahren zur Herstellung von Dihydrochinazolinen der im Anspruch 1 angegebenen Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass man eine heterocyclisch substituierte Metaphenyldiaminverbindung der Formel



mit einer Carbinolverbindung der Formel



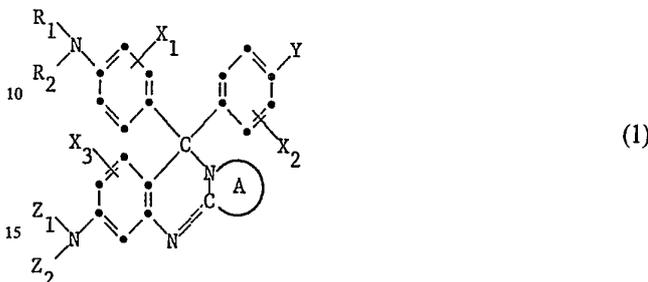
umsetzt, und anschliessend oxidiert, worin A, R₁, R₂, X₁, X₂, X₃, Y, Z₁ und Z₂ die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

9. Druck- oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass es in seinem Farbreaktantensystem als Farbbildner mindestens eine Dihydrochinazolinverbindung der in einem der Ansprüche 1 bis 6 angegebenen Formel enthält:

10. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es die Dihydrochinazolinverbindung, gelöst in einem organischen Lösungsmittel, und mindestens einen festen Elektronenakzeptor enthält.

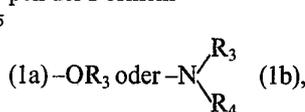
Die vorliegende Erfindung betrifft chromogene Dihydrochinazoline, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Farbbildner in druckempfindlichen oder wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien.

5 Die Dihydrochinazolinverbindungen entsprechen der allgemeinen Formel



worin der Ring A einen einkernigen oder mehrkernigen, gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls als Ringglieder weitere Heteroatome aufweist,

X₁, X₂ und Y, unabhängig voneinander, je Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxyamino oder die Gruppen der Formeln



(5) 30 X₃ Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy, R₁, R₂, R₃, R₄, Z₁ und Z₂, unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxyl, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder durch Halogen, Nitro, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl und die R-Reste auch Wasserstoff oder die Substituentenpaare (R₁ und R₂), (R₃ und R₄) und (Z₁ und Z₂), unabhängig voneinander je zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen, vorzugsweise gesättigten, heterocyclischen Rest bedeuten.

(4) Vorzugsweise ist Y eine Gruppe der Formel (1b) -N $\begin{matrix} R_3 \\ R_4 \end{matrix}$

45 Die Gruppen der Formeln -NR₁R₂ und -NR₃R₄ können voneinander verschieden sein oder sind vorzugsweise identisch. X₁ und X₂ sind ebenfalls vorzugsweise gleich.

Niederalkyl und Niederalkoxy stellen bei der Definition der Reste der Dihydrochinazoline in der Regel solche Gruppen oder Gruppenbestandteile dar, die 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisen, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl oder Amyl bzw. Methoxy oder Isopropoxy.

Niederalkoxyamino weist in der Regel 2 bis 5 Kohlenstoffatome auf, wie z.B. Acetylamino, Propionylamino oder Butyrylamino. Halogen in Verbindung mit sämtlichen vor- und nachstehenden Substituenten bedeutet beispielsweise Fluor, Brom oder vorzugsweise Chlor.

Stellen die Substituenten R₁, R₂, R₃, R₄, Z₁ und Z₂ Alkylgruppen dar, so können sie geradkettige oder verzweigte Alkylreste sein. Beispiele für solche Alkylreste sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl, Amyl, n-Hexyl, 2-Ethyl-hexyl, n-Octyl, Isooctyl oder n-Dodecyl.

Sind die Alkylreste in R₁, R₂, R₃, R₄, Z₁ und Z₂ substituiert, so handelt es sich vor allem um Cyanoalkyl, Halogenalkyl, Hydroxyalkyl oder Alkoxyalkyl mit insgesamt 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. β-Cyanoethyl, β-Chloroethyl, β-Hydroxyethyl, β-Methoxyethyl oder β-Ethoxyethyl.

Beispiele für Cycloalkyl in der Bedeutung der R- und Z-Reste sind Cyclopentyl oder vorzugsweise Cyclohexyl.

Bevorzugte Substituenten in der Benzylgruppe und in der Phenylgruppe der R- und Z-Reste sind z.B. Halogene, Nitro, Methyl oder Methoxy. Beispiele für derartige araliphatische bzw. aromatische Reste sind p-Methylbenzyl, o- oder p-Chlorbenzyl, o- oder p-Nitrobenzyl, o- oder p-Tolyl, Xylyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o- oder p-Nitrophenyl oder o- oder p-Methoxyphenyl.

Wenn die Substituentenpaare (R₁ und R₂), (R₃ und R₄) und (Z₁ und Z₂) jeweils zusammen mit dem gemeinsamen Stickstoffatom einen heterocyclischen Rest darstellen, so ist dieser beispielsweise Pyrrolidino, Piperidino, Pipecolino, Morpholino, Thiomorpholino oder Piperazino.

Die Substituenten R₁, R₂, R₃, R₄, Z₁ und Z₂ sind vorzugsweise Benzyl, Niederalkyl oder Cyano-niederalkyl, z.B. β-Cyanoethyl.

X₁, X₂ und X₃ bedeuten vorzugsweise jeweils Wasserstoff. Sie können jedoch vorteilhafterweise auch Methyl, Methoxy, Ethoxy oder Chlor sein, die sich vorzugsweise in ortho-Stellung zur zentralen Kohlenstoffbindung befinden.

X₁ und X₂ können zweckmässigerweise auch Acetylamino sein.

Der Heteroring A kann ein- oder mehrkernig sein und 5 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 Ringglieder aufweisen, wobei je nach System, insgesamt 1 bis 3, vorzugsweise 1 oder 2 Heteroatome als Ringglieder vorhanden sein können.

Vorteilhafterweise stellt A einen stickstoffhaltigen Heteroring dar, der sich von einem fünf- oder sechsgliedrigen Heterocyclus von aromatischen Charakter ableitet. Dieses Heterocyclus kann zusätzlich zu dem Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Selen oder weitere Stickstoffatome enthalten. Beispielsweise kann sich der Ring A von Pyrazol, Imidazol, Oxazol, Selenazol, Thiazol, Isothiazol, Triazol, Thiadiazol, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin oder Triazin, die gegebenenfalls substituiert sein können, ableiten.

Bevorzugt stellt A ein zweikerniges heterocyclisches Ringsystem dar. Dieses enthält einen dem Heterozyklus ancondensierten Benzolring und lässt sich beispielsweise von einem gegebenenfalls substituierten Indol, Indazol, Benzimidazol, Benzothiazol, Benzisothiazol, Benzoxazol, Benzoselenazol, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Chinazolin, Phthalazin oder Cinnolin ableiten.

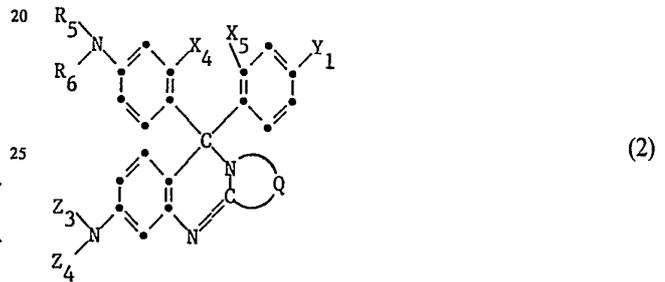
Gewünschtenfalls kann der Heteroring A auch einen dreikernigen Rest darstellen, wobei der Stickstoffring mit einem

Naphthalinkern, z.B. in Benz[c,d]indol, ancondensiert sein kann.

Die ein-, zwei- oder dreikernigen A-Reste können ein- oder mehrmals gleich oder verschieden z.B. durch Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxyl, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkylcarbonyl, Niederalkylcarbonyloxy, Niederalkylamino, Diniederalkylamino oder Arylamino z.B. Phenylamino, Chlorphenylamino, Tolylamino, substituiert sein.

Die definitionsgemässen heterocyclischen Reste können auch aus nichtaromatischen Verbindungen gebildet werden. Beispiele derartiger Substituenten sind den obigen aromatischen Heterocyclen entsprechende, teilweise hydrierte heterocyclische Reste wie z.B. Indolenin- oder Tetrahydrochinolinresten, oder Ketogruppen haltige Heterocyclen wie z.B. 3H-Indol-3-on, die gegebenenfalls auch substituiert z.B. durch Halogen, Niederalkyl, Cyclohexyl oder Benzyl sein können.

Praktisch wichtige Farbbildner sind Dihydrochinazoline der Formel

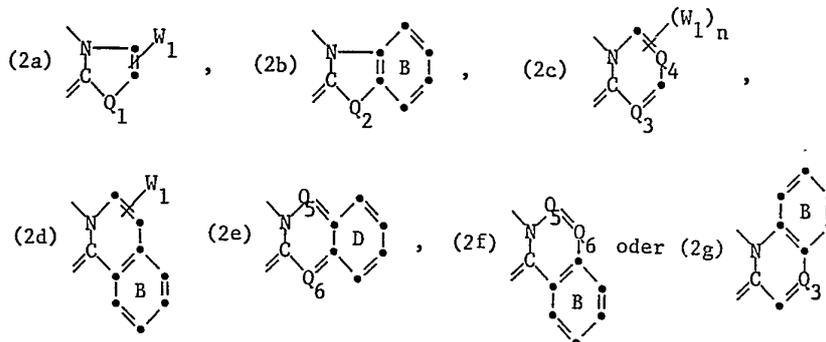


worin
Y₁ Wasserstoff, -OR₇ oder -N(R₇)R₈

X₄ und X₅, unabhängig voneinander je Wasserstoff, Halogen, Methyl, Methoxy, Ethoxy oder Acetylamino, R₅, R₆, R₇, R₈, Z₃ und Z₄ unabhängig voneinander, je Niederalkyl, Cyanoethyl, Benzyl oder Phenyl oder die Substituentenpaare

(R₅ und R₆), (R₇ und R₈) und (Z₃ und Z₄), unabhängig voneinander, je Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino bedeuten und

Q diejenigen Glieder darstellt, die zur Vervollständigung eines Ringsystems der folgenden Formeln



erforderlich sind, wobei

Q₁ Sauerstoff, Schwefel, Selen oder -N-,
|
T

Q₂ Sauerstoff, Schwefel, Selen, -N-, -CO- oder $\begin{matrix} U_1 \\ | \\ C \\ | \\ U_2 \end{matrix}$,

Q₃ und Q₄ unabhängig voneinander $\begin{matrix} =C- \\ | \\ W_2 \end{matrix}$ oder -N=,

von Q₅ und Q₆ eines $\begin{matrix} =C- \\ | \\ W_1 \end{matrix}$ und das andere -N=,

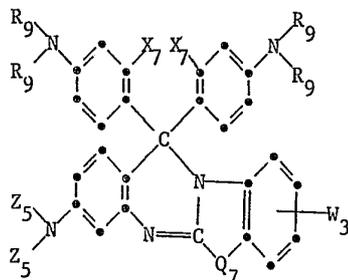
T Wasserstoff oder Niederalkyl,
U₁ und U₂ je Niederalkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder zusammen Alkylen,

W₁ und W₂ unabhängig voneinander je Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkylamino, Aryl-

amino oder Niederalkylcarboxyloxy und n 1 oder 2 bedeuten und die Ringe B und D unsubstituiert oder durch Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Niederalkylcarboxyloxy substituiert sind.

Unter diesen Verbindungen der Formel (2) sind diejenigen besonders bevorzugt, bei denen Y₁ die Gruppe der Formel -NR₇R₈ darstellt und Q den Rest der Formel (2b) ergänzt.

Von ganz besonderem Interesse sind Dihydrochinazoline der Formel



worin

Z₅ und R₉, unabhängig voneinander, je Niederalkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl

X₇ Wasserstoff, Methoxy oder Ethoxy,

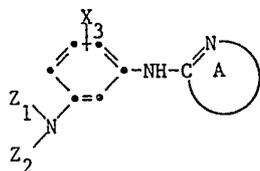
Q₇ -NT, -O-, -S-, -Se-, -CO- oder =C(CH₃)₂

T Wasserstoff oder Niederalkyl und

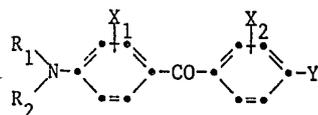
W₃ Wasserstoff, Halogen, Methyl, Methoxy oder Acetyl-oxy bedeuten.

Unter den Dihydrochinazolinen der Formel (3) sind diejenigen besonders bevorzugt, bei denen R₉ und Z₅ Methyl oder Ethyl, X₇ und W₃ Wasserstoff und Q₇ Schwefel bedeuten.

Die erfindungsgemässen Dihydrochinazoline der Formel (1) werden dadurch hergestellt, dass man eine heterocyclisch substituierte Metaphenylendiaminverbindung der Formel



mit einer Ketoverbindung der Formel



umsetzt, worin A, R₁, R₂, X₁, X₂, X₃, Y, Z₁ und Z₂ die angegebene Bedeutung haben.

Die Reaktion mit der Ketoverbindung der Formel (5) wird vorzugsweise so durchgeführt, dass man die Reaktionskomponenten in Anwesenheit eines sauren Entwässerungsmittels zur Reaktion bringt. Beispiele für derartige Kondensationsmittel sind Schwefelsäure, Oleum, Phosphorpentoxid oder vorzugsweise Säurehalogenide.

Als Säurehalogenide können Säurebromide oder vorzugsweise Säurechloride der phosphorigen oder schwefligen Säure, der Phosphorsäure, der Schwefelsäure, der Kohlensäure oder Oxalsäure in Betracht kommen. Mit Vorteil verwendet man Oxalylchlorid, Oxalylbromid, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid oder vorzugsweise Phosgen oder insbesondere Phosphoroxichlorid.

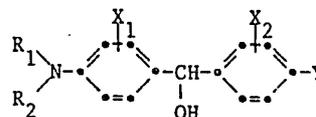
Die Umsetzung der Verbindung der Formel (4) mit der Ketoverbindung der Formel (5) kann bei einer Temperatur

zwischen 20 und 120 °C vorgenommen werden. Es ist vorteilhaft, wasserfreie Bedingungen einzuhalten. Als Reaktionsmedium kann ein Überschuss des Säurehalogenids verwendet werden, jedoch kann auch ein unter den Reaktionsbedingungen inertes Lösungsmittel zugesetzt werden.

Als Lösungsmittel kommen beispielsweise in Betracht: cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Cyclohexan, Benzol, Toluol oder Xylol; Chlorkohlenwasserstoffe, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylchlorid oder Chlorbenzol; Äther, wie Dioxan, Diäthyläther, Glykoldimethyläther oder Tetrahydrofuran.

Die Konzentration der Reaktionsteilnehmer ist nicht kritisch; man verwendet jedoch mit Vorteil je eine Moläquivalente der Reaktionskomponenten. Die Herstellung wird in der Regel so durchgeführt, dass man alle Reaktionsteilnehmer, d.h. die Verbindung der Formel (4), die Verbindung der Formel (5) und das Säurehalogenid gleichzeitig zusammengibt. Man kann jedoch auch so vorgehen, dass man zuerst die Verbindung der Formel (4) und das Säurehalogenid reagieren lässt und dann die Verbindung der Formel (5) zugibt. Die Isolierung des Endproduktes der Formel (1) erfolgt in allgemein bekannter Weise, z.B. durch Eingiessen des Reaktionsgemisches in Eiswasser, gegebenenfalls unter Abstumpfen der Säuren mit einer alkalischen Verbindung, z.B. Alkalimetallhydriden oder Alkalimetallcarbonaten, Abfiltrieren des gebildeten Niederschlages, Waschen und Trocknen sowie gegebenenfalls durch Chromatographie oder Umkristallisieren des Produktes. Flüssige Endprodukte können durch Extraktion mit geeigneten organischen Lösungsmitteln gewonnen und gegebenenfalls durch Destillation gereinigt werden.

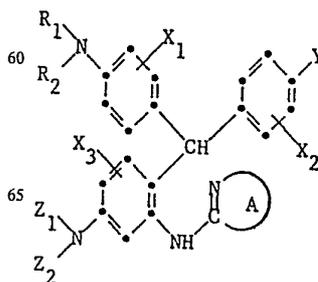
Die Dihydrochinazoline der Formel (1) können auch dadurch hergestellt werden, dass man eine Metaphenylendiaminverbindung der Formel



umsetzt und anschliessend oxidiert, worin A, R₁, R₂, X₁, X₂ und Y die angegebene Bedeutung haben. Die Kondensation der Verbindungen der Formeln (4) und (6) erfolgt zweckmässig in einem organischen Lösungsmittel, besonders in niedrigen aliphatischen Alkoholen, wie z.B. Methanol, Äthanol oder Isopropanol oder in Äthern, wie z.B. Tetrahydrofuran und vorzugsweise in Anwesenheit eines sauren Katalysators. Die Umsetzung kann schon bei Raumtemperatur (20° bis 25 °C) vorgenommen werden.

Zweckmässig ist jedoch die Anwendung erhöhter Temperatur, vorzugsweise 40° bis 100 °C. Als saure Katalysatoren eignen sich z.B. niedere aliphatische Carbonsäuren wie Ameisensäure oder Essigsäure und anorganische Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Perchlorsäure.

Die Umsetzung der Verbindungen der Formel (4) mit der Verbindung der Formel (6) ergibt unter Wasserabspaltung ein Umsetzungsprodukt der Formel



(7)

worin A, R₁, R₂, X₁, X₂, X₃, Y, Z₁ und Z₂ die angegebene Bedeutung haben.

Das erhaltene Umsetzungsprodukt der Formel (7) kann, falls erwünscht, isoliert werden.

Die Oxidation der Umsetzungsprodukte der Formel (7) zu den Dihydrochinazolinen der Formel (1) erfolgt mit Oxidationsmitteln. Geeignete Oxidationsmittel sind z.B. Chromate, Bichromate, Chlorate, Chlorite, Peroxide, Mangandioxid, Bleidioxid, Chlor, Brom, molekularer Sauerstoff, Luft, Perborate, Permanganat, Wasserstoffperoxid, Chloranil oder Kaliumhexacyanoferrat-III.

Mit Vorteil arbeitet man in Gegenwart eines nicht an der Oxidation teilnehmenden organischen Lösungsmittels. Geeignete Lösungsmittel sind wiederum niedere aliphatische Alkohole wie Äthanol, Isopropanol, Äthylenglykolmonomethyläther oder -äthyläther oder niedere aliphatische Ketone wie Aceton, Methyläthylketon oder Methylisobutylketon, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol, sowie auch N-Methylpyrrolidon, γ -Butyrolacton, Acetonitril oder Dimethylsulfoxid.

Die Oxidationstemperatur richtet sich in der Regel nach dem Oxidationsmittel und vor allem nach dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels. Sie liegt zweckmässig zwischen 20 und 150 °C, vorzugsweise 20 und 100 °C.

Die Ausgangsstoffe der Formel (4) können in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der Ausgangsstoffe der Formel (4) besteht darin, dass man ein Metaphenyldiamin der Formel



mit einer heterocyclischen Verbindung der Formel



umsetzt, wobei A, Z₁, Z₂ und X₃ die angegebene Bedeutung haben und Hal Jod, Brom, Fluor oder besonders Chlor bedeutet.

Beispiele von als Ausgangsstoffe der Formel (9) verwendbaren heterocyclischen Verbindungen sind 2-Chlor-thiazol, 2-Chlorpyridin, 2-Chlorpyrimidin, 2,4-Dichlorpyrimidin, Cyanurchlorid, Cyanurbromid, Cyanurfluorid, 2-Chlorbenzothiazol, 2-Chlor-benzoselenazol, 2-Chlorchinolin, 2-Chlorisatin, 1-Chlorphthalazin, 3- oder 4-Chlorcinnolin, 2-Chlor-3,3-dimethyl-indolenin, 2-Chlorchinazolin, 2-Chlorchinoxalin.

Bevorzugte Ausgangsstoffe der Formeln (5) und (6) sind 4,4-Bis-(dimethylamino)-benzophenon (Michler's Keton) bzw. 4,4'-Bis-(dimethylamino)-benzhydrol (Michler's Hydrol).

Die Dihydrochinazoline der Formeln (1) bis (3) sind normalerweise farblos oder höchstens schwach gefärbt. Wenn diese Farbbildner mit einem vorzugsweise sauren Entwickler, d.h. einem Elektronenakzeptor, in Kontakt gebracht werden, so ergeben sie intensive blaue, grünblaue oder grüne Farbtöne, die ausgezeichnet sublimations- und lichtecht sind. Sie sind deshalb auch sehr wertvoll im Gemisch mit einem oder mehreren anderen bekannten Farbbildnern, z.B. 3,3-(Bisaminophenyl)-phthalidin, 3,3-(Bis-indolyl)-phthalidin, 3-Aminofluoranen, 2,6-Diaminofluoranen, Leukoauramine, Spiropyranen, Spirodipyranen, Chromenoindolen, Phenoxazinen, Phenothiazinen, Carbazolymethanen oder weiteren

Triarylmethanleukofarbstoffen, um blaue, marine-blaue, graue oder schwarze Färbungen zu ergeben.

Die Dihydrochinazoline der Formeln (1) bis (3) zeigen sowohl auf phenolischen Unterlagen, wie auch besonders auf aktivierten Tönen, eine verbesserte Farbtintensität und Lichtechtheit. Sie eignen sich vor allem als sich schnell entwickelnde Farbbildner für die Verwendung in einem wärmeempfindlichen oder insbesondere druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterial, das sowohl Kopier- als auch Registriermaterial sein kann.

Ein druckempfindliches Material besteht beispielsweise aus mindestens einem Paar von Blättern, die mindestens einen Farbbildner der Formeln (1) bis (3) gelöst in einem organischen Lösungsmittel und einen Elektronenakzeptor als Entwickler enthalten.

Typische Beispiele für solche Entwickler sind Aktivton-Substanzen, wie Attapulgas-Ton, Säureton, Betonit, Montmorillonit, aktivierter Ton, wie z.B. säureaktiviertes Betonit oder Montmorillonit, ferner Zeolith, Halloysit, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Aluminiumphosphat, Zinkchlorid, aktiviertes Kaolin oder irgendein beliebiger Ton. Bevorzugte Entwickler sind sauer reagierende, organische Verbindungen, wie z.B. gegebenenfalls ringssubstituierte Phenole, Salicylsäure oder Salicylsäureester und deren

Metallsalze, ferner ein sauer reagierendes, polymeres Material, wie z.B. ein phenolisches Polymerisat, ein Alkylphenolacetylenharz, ein Maleinsäure-Kolophonum-Harz, oder ein teilweise oder vollständig hydrolysiertes Polymerisat von Maleinsäureanhydrid mit Styrol, Ethylen oder Vinylmethylether, oder Carboxypolymethylen. Es können auch Mischungen der genannten polymeren Verbindungen eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Entwickler sind Zinksalicylate oder die Kondensationsprodukte von p-substituierten Phenolen mit Formaldehyd. Die letzteren können auch Zink enthalten.

Die Entwickler können zusätzlich auch mit anderen, an sich unreaktiven oder wenig reaktiven Pigmenten gemischt eingesetzt werden. Beispiele für solche Pigmente sind: Talk, Titandioxid, Zinkoxid, Kreide, Tone wie Kaolin, sowie organische Pigmente, z.B. Harnstoff-Formaldehyd oder Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

Der Farbbildner liefert an den Punkten, an denen er mit dem Elektronenakzeptor in Kontakt kommt, eine gefärbte Markierung. Um zu verhindern, dass die Farbbildner, die in dem druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterial enthalten sind, frühzeitig aktiv werden, werden sie in der Regel von dem Elektronenakzeptor getrennt. Dies kann zweckmässig erzielt werden, indem man die Farbbildner in schaum-, schwamm- oder bienenwabenartigen Strukturen einarbeitet. Vorzugsweise sind die Farbbildner in Mikrokapseln eingeschlossen, die sich in der Regel durch Druck zerbrechen lassen.

Wenn die Kapseln durch Druck, beispielsweise mittels eines Bleistiftes, zerbrochen werden und die Farbbildnerlösung auf diese Weise auf ein benachbartes Blatt übertragen wird, das mit einem Elektronenakzeptor beschichtet ist, wird eine farbige Stelle erzeugt. Diese Farbe resultiert aus dem dabei gebildeten Farbstoff, der im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbiert.

Die Farbbildner werden vorzugsweise in Form von Lösungen in organischen Lösungsmitteln eingekapselt. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind vorzugsweise nichtflüchtige Lösungsmittel, z.B. polyhalogeniertes Paraffin oder Diphenyl, wie Chlorparaffin, Monochlordiphenyl oder Trichlordiphenyl, ferner Tricresylphosphat, Di-n-butylphthalat, Dioctylphthalat, Trichlorbenzol, Trichlorethylphosphat, aromatische Ether, wie Benzylphenylether, Kohlenwasserstofföle, wie Paraffin oder Kerosin, z.B. mit Isopropyl, Isobutyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl alkylierte Derivate von Diphenyl, Naphthalin oder Triphenyl, Dibenzyltoluol, Terphenyl, par-

tiell hydriertes Terphenyl, benzylierte Xylole, oder weitere chlorierte oder hydrierte, kondensierte, aromatische Kohlenwasserstoffe. Oft werden Mischungen verschiedener Lösungsmittel, insbesondere Mischungen aus Paraffinölen oder Kerosin und Diisopropyl-naphthalin oder partiell hydriertem Terphenyl, eingesetzt, um eine optimale Löslichkeit für die Farbbildung, eine rasche und intensive Färbung und eine für die Mikroverkapselung günstige Viskosität zu erreichen.

Die Kapselwände können durch Koazervationskräfte gleichmässig um die Tröpfchen der Farbbildnerlösung herum gebildet werden, wobei das Einkapselungsmaterial z.B. aus Gelatine und Gummi arabicum bestehen kann, wie dies z.B. in der US-Patentschrift 2 800 457 beschrieben ist. Die Kapseln können vorzugsweise auch aus einem Aminoplast oder modifizierten Aminoplasten durch Polykondensation gebildet werden, wie es in den britischen Patentschriften 989 264, 1 156 72, 1 301 052 und 1 355 124 beschrieben ist. Ebenfalls geeignet sind Mikrokapseln, welche durch Grenzflächenpolymerisation gebildet werden, wie z.B. Kapseln aus Polyester, Polycarbonat, Polysulfonamid, Polysulfonat, besonders aber aus Polyamid oder Polyurethan.

Die Farbbildner der Formeln (1) bis (3) enthaltenden Mikrokapseln können zur Herstellung von druckempfindlichen Kopiermaterialien der verschiedensten bekannten Arten verwendet werden. Die verschiedenen Systeme unterscheiden sich im wesentlichen voneinander durch die Anordnung der Kapseln, der Farbreaktanten und durch das Trägermaterial.

Bevorzugt wird eine Anordnung, bei der der eingekapselte Farbbildner in Form einer Schicht auf der Rückseite eines Übertragungsblattes und der Elektronenakzeptor in Form einer Schicht auf der Vorderseite eines Empfangsblattes vorhanden sind.

Eine andere Anordnung der Bestandteile besteht darin, dass die den Farbbildner enthaltenden Mikrokapseln und der Entwickler in oder auf dem gleichen Baltt in Form einer oder mehrerer Einzelschichten oder in der Papierpulle vorliegen.

Die Kapseln werden vorzugsweise mittels eines geeigneten Binders auf dem Träger befestigt. Da Papier das bevorzugte Trägermaterial ist, handelt es sich bei diesem Binder hauptsächlich um Papierbeschichtungsmittel, wie Gummi arabicum, Polyvinylalkohol, Hydroxymethylcellulose, Casein, Methylcellulose, Dextrin, Stärke oder Stärkederivate oder Polymericates. Letztere sind beispielsweise Butadien-Styrol-copolymerisate oder Acrylhomomonomere oder -copolymerisate.

Als Papier werden nicht nur normale Papiere aus Cellulosefasern, sondern auch Papiere, in denen die Cellulosefasern (teilweise oder vollständig) durch Fasern aus synthetischen Polymerisaten ersetzt sind, verwendet.

Die Verbindungen der Formeln (1) bis (3) können auch als Farbbildner in einem thermoreaktiven Aufzeichnungsmaterial verwendet werden. Dieses enthält in der Regel mindestens einen Schichtträger, einen Farbbildner, einen Elektronenakzeptor und gegebenenfalls auch ein Bindemittel.

Thermoreaktive Aufzeichnungssysteme umfassen z.B. wärmeempfindliche Aufzeichnungs- und Kopiermaterialien und -papiere. Diese Systeme werden beispielsweise zum Aufzeichnen von Informationen, z.B. in elektronischen Rechnern, Ferndruckern, Fernschreibern oder in Aufzeichnungsgeräten und Messinstrumenten wie z.B. Elektrokardiographen, verwendet. Die Bilderzeugung (Markierung) kann auch manuell mit einer erhitzten Feder erfolgen. Eine weitere Einrichtung der Erzeugung von Markierungen mittels Wärme sind Laserstrahlen.

Das thermoreaktive Aufzeichnungsmaterial kann so aufgebaut sein, dass der Farbbildner in einer Bindemittelschicht gelöst oder dispergiert ist und in einer zweiten Schicht der Entwickler in dem Bindemittel gelöst und dispergiert ist. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass sowohl der Farbbild-

ner als auch der Entwickler in einer Schicht dispergiert sind. Das Bindemittel wird in spezifischen Bezirken mittels Wärme erweicht und an diesen Punkten, an denen Wärme angewendet wird, kommt der Farbbildner mit dem Elektronenakzeptor in Kontakt und es entwickelt sich sofort die erwünschte Farbe.

Als Entwickler eignen sich die gleichen Elektronenakzeptoren, wie sie in druckempfindlichen Papieren verwendet werden. Beispiele für Entwickler sind die bereits erwähnten Tonminerale und besonders Phenolharze, oder auch phenolische Verbindungen, wie sie beispielsweise in der DE-PS 12 51 348 beschrieben sind, z.B. 4-tert.-Butylphenol, 4-Phenylphenol, 4-Hydroxydiphenyläther, α -Naphthol, β -Naphthol, 4-Hydroxybenzoesäuremethylester, 4-Hydroxyacetophenon, 2,2'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Isopropylidendiphenol, 4,4'-Isopropyliden-bis-(2-methylphenol), 4,4'-Bis-(hydroxyphenyl) valeriansäure, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, p-, m-, o-Hydroxybenzoesäure, Gallussäure, 1-Hydroxy-2-naphthoesäure, sowie Borsäure und organische, vorzugsweise aliphatische Dicarbonsäuren, wie z.B. Weinsäure, Oxalsäure, Maleinsäure, Zitronensäure, Citraconsäure und Bernsteinsäure.

Vorzugsweise werden zur Herstellung des thermoreaktiven Aufzeichnungsmaterials schmelzbare, filmbildende Bindemittel verwendet. Diese Bindemittel sind normalerweise wasserlöslich, während die Dihydrochinazoline und der Entwickler in Wasser schwer löslich oder unlöslich sind. Das Bindemittel sollte in der Lage sein, den Farbbildner und den Entwickler bei Raumtemperatur zu dispergieren und zu fixieren.

Bei Einwirkung von Wärme erweicht oder schmilzt das Bindemittel, so dass der Farbbildner mit dem Entwickler in Kontakt kommt und sich eine Farbe bilden kann. Wasserlösliche oder mindestens in Wasser quellbare Bindemittel sind z.B. hydrophile Polymerisate, wie Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure, Hydroxyäthylcellulose, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolidon, Gelatine und Stärke.

Wenn der Farbbildner und der Entwickler in zwei getrennten Schichten vorliegen, können in Wasser unlösliche Bindemittel, d.h. in nichtpolaren oder nur schwach polaren Lösungsmitteln lösliche Bindemittel, wie z.B. Naturkautschuk, synthetischer Kautschuk, chlorierter Kautschuk, Alkydharze, Polystyrol, Styrol-Butadien-Mischpolymerisate, Polymethylacrylate, Ethylcellulose, Nitrocellulose und Polyvinylcarbazol, verwendet werden. Die bevorzugte Anordnung ist jedoch diejenige, bei der der Farbbildner und der Entwickler in einer Schicht in einem wasserlöslichen Bindemittel enthalten sind.

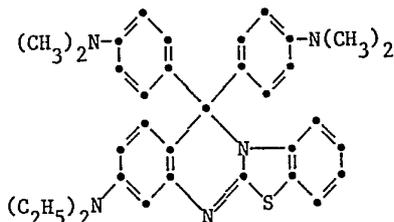
Die thermoreaktiven Schichten können weitere Zusätze enthalten. Zur Verbesserung des Weissgrades, zur Erleichterung des Bedruckens der Papiere und zur Verhinderung des Festklebens der erhitzten Feder können diese Schichten, z.B. Talk, Titandioxyd, Zinkoxyd, Aluminiumhydroxyd, Calciumcarbonat (z.B. Kreide), Tone oder auch organische Pigmente, wie z.B. Harnstoff-Formaldehydpolymerisate, enthalten. Um zu bewirken, dass nur innerhalb eines begrenzten Temperaturbereiches die Farbe gebildet wird, können Substanzen, wie Harnstoff, Thioharnstoff, Diphenylthioharnstoff, Acetamid, Acetanilid, Stearinsäureamid, Phthalsäureanhydrid, Metallstearate, Phthalsäurenitril oder andere entsprechende, schmelzbare Produkte, welche das gleichzeitige Schmelzen des Farbbildners und des Entwicklers induzieren, zugesetzt werden. Bevorzugt enthalten thermographische Aufzeichnungsmaterialien Wachse, z.B. Carnaubawachs, Paraffinwachs, Polyethylenwachs.

In den folgenden Beispielen beziehen sich die angegebenen Prozentsätze, wenn nichts anders angegeben ist, auf das Gewicht.

Beispiel 1

2-Diethylamino-5,5-bis (4-dimethylaminophenyl) -5,6-dihydrochinazolino [2,3-b] benzothiazolin.

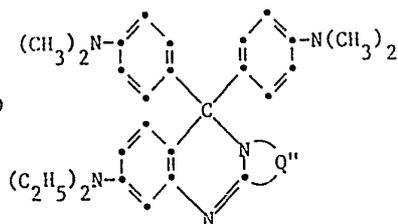
Je 1 mMol 4,4'-Bis-dimethylamino- benzophenon (Michler's Keton) und (2-Benzothiazolyl)-3- diethylaminophenylamin werden in 10 ml Phosphoroxotrichlorid 1¹/₂ bis 2 Stunden zum Rückfluss erwärmt, auf Eis gegossen, mit etwas Methanol nachgespült, das Gemisch mit konz. Ammoniak basisch gestellt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, in Dichlormethan oder Toluol aufgenommen, die Lösung über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und über 70 g Kieselgel mit Toluol/Ethylacetat 10:1 bis 5:1 chromatographiert. Die Hauptfraktion wird aus Methanol umkristallisiert und ergibt 320 mg (58% der Theorie) einer Verbindung der Formel



(11)

mit einem Schmelzpunkt von 167–168 °C. 21,7 g dieser Verbindung werden bei 50–60 °C in 100 ml Dimethylformamid gelöst und bei dieser Temperatur mit 9,7 g Chloranil versetzt. Nach 30 Minuten Rühren wird die Lösung auf Eiswasser gegossen, worauf das ausgeschiedene Produkt abfiltriert und unter Vakuum bei 80 °C getrocknet wird. Das erhaltene Rohprodukt wird zuerst über eine Aluminiumoxid-Säule mit Methanol als Eluiermittel chromatographiert und anschließend aus Ligroin/Toluol umkristallisiert. Man erhält 4,8 g derselben Verbindung gemäss Beispiel 1 der Formel (11), die bei 138–141 °C schmilzt.

Auf die gleiche Art und Weise wie in den Beispielen 1 und 2 beschrieben erhält man unter Verwendung der entsprechenden Ausgangsstoffe 2-Diethylamino-5,5-bis (4-dimethylaminophenyl) -5,6-dihydrochinazolinverbindungen der Formel



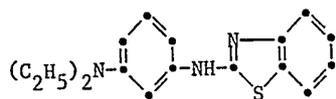
(14)

in Form weisser Kristalle, welche einen Schmelzpunkt von 141–142 °C haben.

Auf Säureton entwickelt dieser Farbbildner eine intensive blaue Farbe.

Das in Beispiel 1 als Ausgangsprodukt verwendete (2-Benzothiazolyl) -3-diethylaminophenylamin hergestellt:

Je 10 mMol N,N-Diethyl-metaphenylendiamin und 2-Chlorbenzothiazol werden mit 10 mMol Salzsäure (entsprechend 1 ml 32,5% Salzsäure) versetzt und in 100 ml Ethanol/Wasser (1:9) 15 Stunden unter starkem Rückfluss erwärmt. Unter Rühren wird die heisse Lösung mit wässriger 2 N Natriumhydroxidlösung auf pH 7–8 eingestellt und nach dem Erkalten der Niederschlag abfiltriert. Man erhält nach dem Trocknen 2,64 g Rohprodukt, das nach Kristallisation aus Ethanol 2,43 g (82% der Theorie) einer Verbindung der Formel

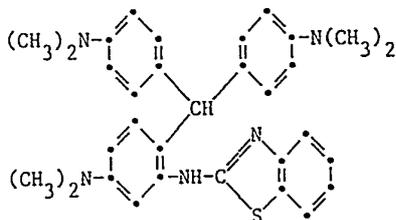


(12)

liefert, welche einen Schmelzpunkt von 134–135 °C hat.

Beispiel 2

13,5 g 4,4'-Bisdimethylaminobenzhydrol und 14,9 g (2-Benzthiazolyl) -3-diethylaminophenylamin werden in 150 ml Ethanol in Gegenwart von 1,5 ml Eisessig während 5 Stunden unter Rückfluss gerührt. Hierauf kühlt man das Gemisch auf 35 °C ab, lässt 150 ml Wasser zutropfen und unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlen. Das ausgeschiedene Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und unter Vakuum bei 80 °C getrocknet. Man erhält 27,1 g (99% der Theorie) einer Verbindung der Formel



(13)

Bsp. Nr.	Smp./ °C	Farbe auf Säureton
3	220–222	Blau
4	195–197	Blau
5	234–238	Blau
6	215–225 (Zers.)	Blau
7	218–222	Blau
8	148–156 (Zers.)	Blau
9	165–175 (Zers.)	Blau

Beispiel 10

Herstellung eines druckempfindlichen Kopierpapiers.

Eine Lösung von 3 g der Dihydrochinazolin-Verbindung

der Formel (11) gemäss Beispiel 1 in 80 g Diisopropyl-naphthalin und 17 g Kerosin wird auf an sich bekannte Weise mit Gelatine und Gummi arabicum durch Koazervation mikroverkapselt, mit Stärkelösung vermischt und auf ein Blatt Papier gestrichen. Ein zweites Blatt Papier wird auf der Frontseite mit säureaktiviertem Bentonit als Farbtwickler beschichtet. Das erste Blatt und das mit Farbtwickler beschichtete Papier werden mit den Beschichtungen benachbart aufeinandergelegt. Durch Schreiben mit der Hand oder mit der Schreibmaschine auf dem ersten Blatt wird Druck ausgeübt, und es entwickelt sich sofort auf dem mit dem Entwickler beschichteten Blatt eine intensive blaue Kopie, die ausgezeichnet lichtecht ist.

Beispiel 11

1 g der Dihydrochinazolin-Verbindung der Formel (11) wird in 17 g Toluol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man unter Rühren 12 g Polyvinylacetat, 8 g Calciumcarbonat und 2 g Titandioxid. Die erhaltene Suspension wird im Gewichtsverhältnis 1:1 mit Toluol verdünnt und mit einem 10 µm Rakel auf ein Blatt Papier gestrichen. Auf dieses Blatt Papier wird ein zweites Blatt Papier gelegt, dessen Unterseite bei einem Auftragsgewicht von 3 g/m² mit einer Mischung bestehend aus 1 Teil eines Amidwachses, 1 Teil eines Stearinwachses und 1 Teil Zinkchlorid beschichtet ist. Durch Schreiben mit der Hand oder mit der Schreibmaschine auf dem oberen Blatt wird Druck ausgeübt, und es entwickelt sich sofort auf dem mit dem Farbbildner beschichteten Blatt eine intensive und lichtechte blaue Farbe.

Beispiel 12

Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials.

In einer Kugelmühle werden 32 g 4,4'-Isopropyliden-diphenol (Bisphenol A), 3,8 g Distearylamid des Ethylendiamins, 39 g Kaolin, 20 g eines zu 88% hydrolysierten Polyvinylalkohols und 500 ml Wasser gemahlen bis die Teilchengrösse ca. 5 µm beträgt. In einer zweiten Kugelmühle werden 6 g der Dihydrochinazolinverbindung der Formel (11), 3 g eines zu 88% hydrolysierten Polyvinylalkohols und 60 ml Wasser zu einer Teilchengrösse von ca. 3 µm gemahlen. Die beiden Dispersionen werden zusammengegeben und mit einem Trockenauftragsgewicht von 5,5 g/m² auf ein Papier gestrichen. Durch Berührung des Papiers mit einem erhitzten Kugelschreiber wird eine intensive blaue Farbe erhalten, die eine ausgezeichnete Licht- und Sublimierechtheit hat.

Beispiel 13

In einer Kugelmühle werden 2,7 g der Dihydrochinazolinverbindung der Formel (11), 24 g N-Phenyl-N'-(1-hydroxy-2,2,2-trichlorethyl)-harnstoff, 16 g Stearinsäureamid, 59 g eines zu 88% hydrolysierten Polyvinylalkohols und 58 ml Wasser gemahlen bis die Teilchengrösse 2–5 µm beträgt. Diese Suspension wird bei einem Trockenauftragsgewicht von 5,5 g/m² auf ein Blatt Papier gestrichen. Durch Berührung des Papiers mit einem erhitzten Kugelschreiber wird eine intensive und lichtechte blaue Farbe erhalten.