

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 85810163.7

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **B 41 M 5/12**

**B 41 M 5/26, C 07 D 239/91**

22 Anmeldetag: 12.04.85

**C 07 D 401/14, C 07 D 403/14**

30 Priorität: 18.04.84 CH 1950/84

71 Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**  
**Postfach**  
**CH-4002 Basel(CH)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
23.10.85 Patentblatt 85/43

72 Erfinder: **Zink, Rudolf**  
**Alemannenstrasse 2**  
**CH-4106 Therwil(CH)**

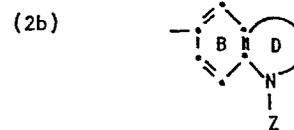
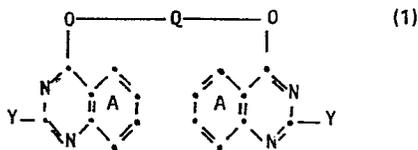
84 Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE FR GB IT LI

72 Erfinder: **Fletcher, Ian John, Dr.**  
**Bürgenstal 27**  
**CH-4312 Magden(CH)**

56 **Chromogene Bis-Chinazolinverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Farbbildner in druckempfindlichen oder wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien.**

57 Chromogene Bis-Chinazolinverbindungen der Formel

oder der Formel (2b)

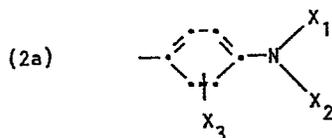


worin

der Ring A unsubstituiert oder durch Cyano, Nitro, Halogen, Nieder-alkyl, Phenyl, Benzyl, Niederalkoxy oder Niederalkoxy-carbonyl substituiert ist,

Q einen aliphatischen Rest mit einem Molekulargewicht von 28 bis 450 oder einen cycloaliphatischen oder araliphatischen Rest und

Y den Rest der Formel (2a)



bedeuten, worin B, D, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> und Z, die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

Diese Verbindungen eignen sich insbesondere als Farbbildner in druck- oder wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien und ergeben intensive gelbe oder orange Farbtöne von ausgezeichneter Licht- und vor allem Sublimationsechtheit.

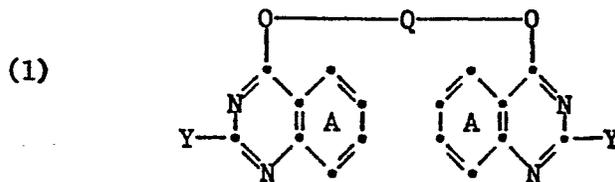
CIBA-GEIGY AG  
Basel (Schweiz)

1-14839/-

Chromogene Bis-Chinazolinverbindungen, Verfahren zu ihrer  
Herstellung und ihre Verwendung als Farbbildner in druckempfindlichen  
oder wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien

Die vorliegende Erfindung betrifft chromogene Bis-Chinazolinver-  
bindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als  
Farbbildner in druckempfindlichen oder wärmeempfindlichen Auf-  
zeichnungsmaterialien.

Die neuen Bis-Chinazolinverbindungen entsprechen der allgemeinen  
Formel

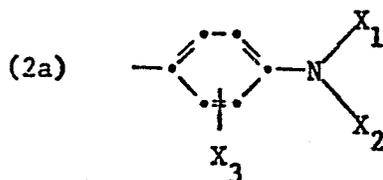


worin

der Ring A unsubstituiert oder durch Cyano, Nitro, Halogen, Niederalkyl,  
Phenyl, Benzyl, Niederalkoxy oder Niederalkoxycarbonyl substituiert  
sein kann,

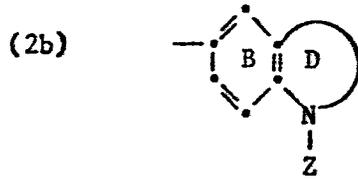
Q einen aliphatischen Rest mit einem Molekulargewicht von 28 bis 450  
oder einen cycloaliphatischen oder araliphatischen Rest mit  
höchstens 10 Kohlenstoffatomen und

Y den Rest der Formel



oder

der Formel



bedeuten, wobei

$X_1$  und  $X_2$ , unabhängig voneinander, je Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder durch Halogen, Nitro, Cyano, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Niederalkoxy-carbonyl substituiertes Phenyl oder Benzyl

oder  $X_1$  und  $X_2$  zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen, vorzugsweise gesättigten, heterocyclischen Rest,

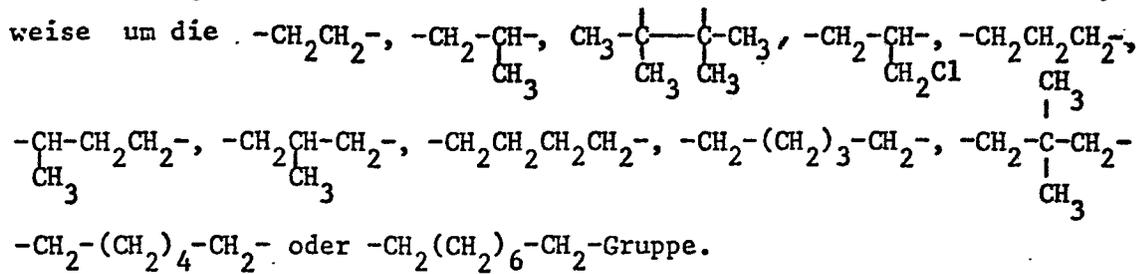
$X_3$  Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Niederalkoxy-carbonyl und

Z Wasserstoff oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl oder Benzyl und wobei der

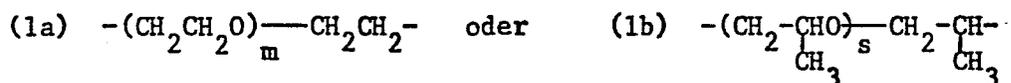
Ring B unsubstituiert oder durch Cyano, Halogen, Niederalkyl z.B. Methyl oder Niederalkoxy wie Methoxy substituiert sein kann und der Ring D einen hydrierten fünf- oder sechsgliedrigen Stickstoffheterocyclus darstellt, der gegebenenfalls als Ringglied ein weiteres Heteroatom z.B. Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff aufweist und unsubstituiert oder durch Halogen, Cyano, Hydroxyl, Niederalkyl, Niederalkoxy,  $C_5-C_6$ -Cycloalkyl, Benzyl oder  $C_3-C_6$ -Alkylen einfach oder je nach Substituenten mehrfach C-substituiert ist.

Niederalkyl und Niederalkoxy stellen bei der Definition der Reste der Bis-Chinazolinverbindungen solche Gruppen oder Gruppenbestandteile dar, die 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisen, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek. Butyl, tert. Butyl oder Amyl bzw. Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy oder tert. Butoxy.

Q stellt in der Bedeutung eines aliphatischen Restes insbesondere eine Alkylengruppe dar, die gegebenenfalls durch Halogenatome, besonders Chlor, substituiert ist. Die Alkylengruppe kann 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten und geradkettig oder verzweigt sein. Die Alkylengruppe weist vorzugsweise 2 bis 5 Kohlenstoffatome auf. Es handelt sich beispielsweise um die

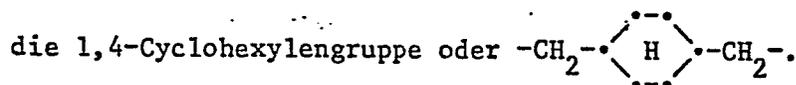


Der aliphatische Kohlenwasserstoffrest kann durch Sauerstoffatome unterbrochen sein und somit den Rest eines Polyalkylenglykols, wie z.B. Polyäthylenglykols, Polypropylenglykols oder Polybutylenglykols darstellen. Dabei bedeutet Q vorteilhafterweise den Rest der Formel



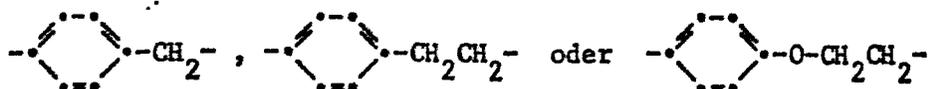
worin m 1 bis 9, besonders 1 bis 3 und s 1 bis 5, vorzugsweise 1 oder 2 sind.

Als cycloaliphatischer Rest bedeutet Q z.B. die 1,2-Cyclopentylengruppe, die 1,2-Cyclohexylengruppe, die 1,3-Cyclohexylengruppe,



Diese cycloaliphatischen Reste können eine oder zwei Methylgruppen aufweisen.

Als araliphatischer Rest kann Q beispielsweise



darstellen.

Vorzugsweise bedeutet Q den aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest, insbesondere Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und vor allem Ethylen.

Der Ring A ist vorzugsweise nicht weiter substituiert. Falls er Substituenten aufweist, ist er in erster Linie durch Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy z.B. durch Chlor, Methyl, Isopropyl, tert. Butyl oder Methoxy weitersubstituiert. Pro Benzolring können vorteilhafterweise 1 oder 2 Substituenten vorhanden sein.

Stellen die Substituenten  $X_1$  und  $X_2$  Alkylgruppen dar, so können sie geradkettig oder verzweigt 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  $X_1$  und  $X_2$  substituiert, so handelt es sich vor allem um Cyanoalkyl, Halogenalkyl, Hydroxyalkyl oder Alkoxyalkyl, wobei die Alkylteile vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen, wie z.B.  $\beta$ -Cyanoethyl,  $\beta$ -Chloroethyl,  $\beta$ -Hydroxyethyl,  $\beta$ -Methoxyethyl oder  $\beta$ -Ethoxyethyl.

Beispiele für Cycloalkyl in der Bedeutung von  $X_1$  und  $X_2$  sind Cyclopentyl oder vorzugsweise Cyclohexyl. Die Cycloalkylreste können einen oder mehrere  $C_1$ - $C_4$ -Alkylreste, vorzugsweise Methylgruppen, enthalten. Vorzugsweise weisen sie insgesamt 5 bis 10 Kohlenstoffatome auf.

Bevorzugte Substituenten in der Benzyl- und Phenylgruppe von  $X_1$  und  $X_2$  sind z.B. Halogene, Cyano, Methyl, Methoxy oder Carbomethoxy. Beispiele für derartige araliphatische bzw. aromatische Reste sind Methylbenzyl, Chlorbenzyl, Cyanophenyl, Tolylyl, Xylyl, Chlorphenyl, Methoxyphenyl oder Carbomethoxyphenyl.

Wenn  $X_1$  und  $X_2$  zusammen mit dem gemeinsamen Stickstoffatom einen heterocyclischen Rest darstellen, so ist dieser beispielsweise Pyrrolidino, Piperidino, Pipecolino, Morpholino, Thiomorpholino oder Piperazino, wie z.B. N-Methylpiperazino. Bevorzugte heterocyclische Reste für  $NX_1X_2$  sind Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino.

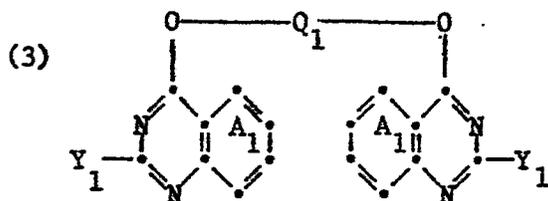
$X_1$  und  $X_2$  bedeuten, unabhängig voneinander, vorzugsweise Niederalkyl, Benzyl, Phenyl, Niederalkylphenyl oder Niederalkoxyphenyl.  $X_3$  bedeutet vorzugsweise Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy oder Ethoxy.

Der Ring B ist vorzugsweise unsubstituiert. Er kann jedoch vorteilhafterweise eine Methylgruppe aufweisen. Der Ring D ist vorzugsweise sechsgliedrig und vor allem durch 1, 2 oder 3 Methylgruppen C-substituiert.

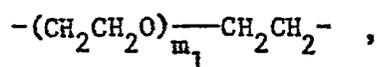
Z ist vorzugsweise Niederalkyl, Benzyl oder  $\beta$ -Cyanoethyl.

Unter den Bis-Chinazolinverbindungen der Formel (1) sind diejenigen, in denen Y einen Rest der Formel (2a) darstellt, bevorzugt.

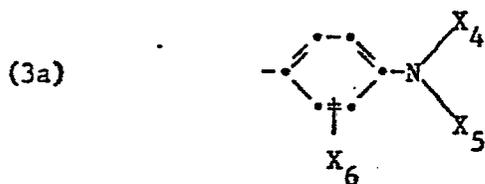
Praktisch wichtige chromogene Bis-Chinazolinverbindungen entsprechen der Formel



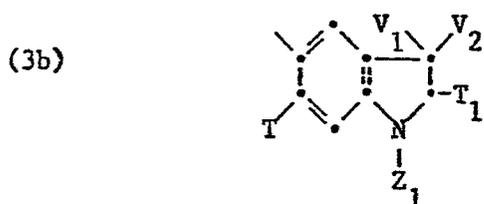
worin  $Q_1$  einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 5 Kohlenstoffatomen oder den Rest



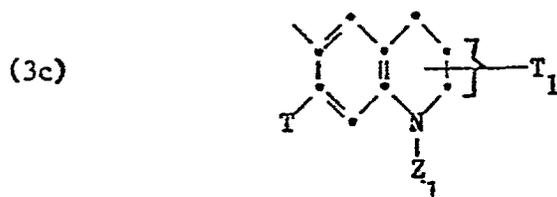
$Y_1$  einen Aminophenylrest der Formel



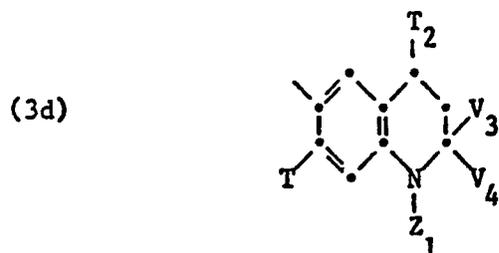
einen 5-Indolinyrest der Formel



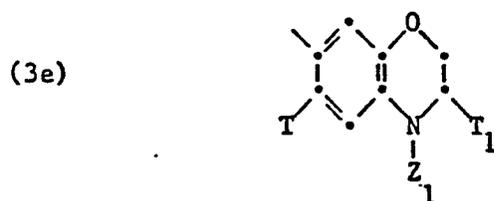
einen Tetrahydrochinolinyrest der Formel



einen Tetrahydrochinolinylrest der Formel



oder einen Benzomorpholinorest der Formel



bedeuten, wobei

$m_1$  1 bis 3

$X_4$  und  $X_5$ , unabhängig voneinander, Niederalkyl, Cyano-Niederalkyl, Benzyl, Phenyl, Niederalkylphenyl oder Niederalkoxyphenyl  
oder

$X_4$  und  $X_5$  zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino,

$X_6$  Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy,

$Z_1$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkoxyalkyl,  $\beta$ -Cyanoethyl oder Benzyl,

T Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Acylamino, wie z.B. Acetylamino oder Propionylamino, oder Phenyl,

$T_1$  und  $T_2$  je Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Niederalkyl oder Niederalkoxy und

$V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  und  $V_4$  je Wasserstoff, Niederalkyl, Cycloalkyl oder Benzyl  
oder ( $V_1$  und  $V_2$ ) oder ( $V_3$  und  $V_4$ ) je zusammen Alkylen be-  
deuten und

der Ring  $A_1$  unsubstituiert oder durch einen oder zwei Substituenten  
ausgewählt aus Cyano, Halogen, Niederalkyl, Phenyl und Niederalkoxy  
substituiert sein kann.

Unter den Bis-Chinazolinverbindungen der Formel (3) sind diejenigen,  
in denen  $Y_1$  einen Aminophenylrest der Formel (3a) darstellt, bevorzugt.  
Dabei sind  $X_4$  und  $X_5$  Niederalkyl oder Benzyl.  $X_6$  ist vorzugsweise  
Wasserstoff.  $Q_1$  ist vorzugsweise Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoff-  
atomen und insbesondere Ethylen oder Propylen.  $Q_1$  ist bevorzugt auch  
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  oder der Cyclohexylenrest. Der Ring  $A_1$  ist  
vorzugsweise unsubstituiert.

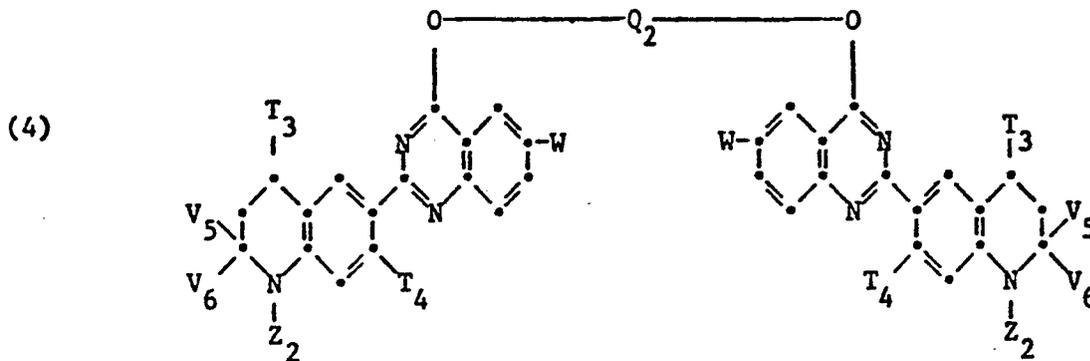
Bei den Bis-Chinazolinverbindungen der Formel (3), in der  $Y_1$  einen  
Rest der Formel (3b), (3c), (3d) oder (3e) darstellt, ist der N-Sub-  
stituent  $Z_1$  insbesondere Benzyl,  $\beta$ -Cyanoethyl oder Alkyl mit 1 bis 8  
Kohlenstoffatomen, z.B. n-Octyl, n-Butyl, Isopropyl oder vor allem  
Methyl oder Ethyl.

Dabei ist

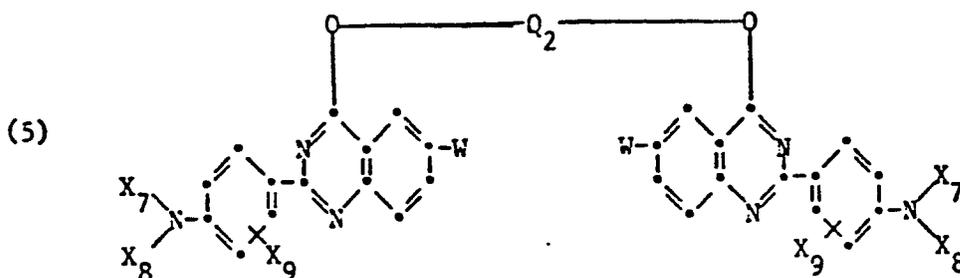
- $Y_1$  in erster Linie der Tetrahydrochinolinrest der Formel (3d).
- T ist vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl.
- $T_1$  ist vorzugsweise Wasserstoff, Methyl, Hydroxyl oder Chlor.
- $T_2$  ist vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.
- $V_1$  und  $V_2$  bedeuten vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl.
- $V_3$  und  $V_4$  bedeuten vorzugsweise jeweils Niederalkyl  
und insbesondere jeweils Methyl.

Bedeutet ( $V_1$  und  $V_2$ ) oder ( $V_3$  und  $V_4$ ) zusammen Alkylen, so weisen sie  
mit Vorteil 4 oder 5 Kohlenstoffatome auf und bilden mit dem sie  
verbindenden Kohlenstoffatom einen Cyclopentan- oder Cyclohexanring.

Von grossem Interesse sind Bis-Chinazolinverbindungen der Formel



oder vor allem Bis-Chinazolinverbindungen der Formel



worin

$Q_2$  geradkettiges oder verzweigtes Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen,  
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ,  
 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$  oder  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ ,

$X_7$  und  $X_8$  Niederalkyl oder Benzyl oder  $-\text{NX}_7\text{X}_8$  Piperidino,

$X_9$  Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Ethoxy,

$Z_2$  Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,  $\beta$ -Cyanoethyl oder Benzyl,

$T_3$ ,  $V_5$  und  $V_6$  je Niederalkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl,

$T_4$  Wasserstoff oder Methyl und

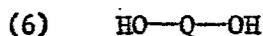
W Halogen, Methyl, Methoxy oder besonders Wasserstoff bedeuten.

Im Vordergrund des Interesses stehen Bis-Chinazolinverbindungen der Formel (5), in der  $Q_2$   $C_2-C_4$ -Alkylen, vorzugsweise Propylen oder vor allem Ethylen bedeutet oder auch  $-CH_2CH_2-O-CH_2-CH_2-$  darstellt.

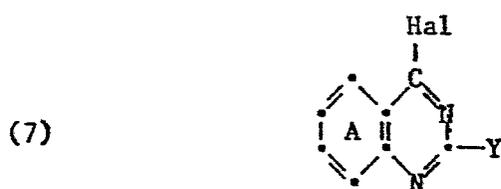
$X_7$  und  $X_8$  sind vorzugsweise Benzyl oder vor allem Niederalkyl.  $W$  und  $T_4$  sind vorzugsweise Wasserstoff.

Halogen in Verbindungen mit den vorstehenden Substituenten in Formeln (1) bis (5) bedeutet beispielsweise Fluor, Brom oder vorzugsweise Chlor.

Die erfindungsgemässen Bis-Chinazolinverbindungen der Formel (1) werden dadurch hergestellt, dass man 1 Mol einer Diolverbindung der Formel



worin  $Q$  die angegebene Bedeutung hat, mit 2 Mol einer 4-Halogenchinazolinverbindung der Formel



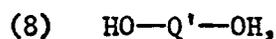
worin  $A$  und  $Y$  die angegebene Bedeutung haben und  $Hal$  Halogen, wie z.B. Brom, Fluor oder vorzugsweise Chlor bedeutet, umgesetzt.

Die Umsetzung der Verbindung der Formel (6) mit der Verbindung der Formel (7) erfolgt zweckmässig in Anwesenheit eines säurebindenden Mittels, wie z.B. eines Alkalimetallhydroxides, Alkalimetallcarbonates, einer tertiären Stickstoffbase, wie z.B. Pyridin oder Trialkylaminen,

und vorzugsweise in Gegenwart auch eines quaternären Ammoniumsalzes, wie z.B. Tetrabutylammoniumbromides, gegebenenfalls in einem organischen Lösungsmittel oder in einem wässerig-organischen zwei-phasigen Medium und bei Rückflusstemperatur.

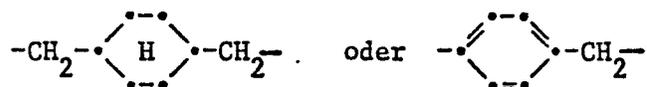
Als Lösungsmittel kommen beispielsweise cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Cyclohexan, Benzol, Toluol oder Xylol; Chlorkohlenwasserstoffe, wie z.B. Chloroform, Ethylenchlorid oder Chlorbenzole insbesondere Dichlorbenzol; Ether, wie z.B. Diethylether oder Glykoldimethylether; cyclische Ether, wie z.B. Dioxan oder Tetrahydrofuran; sowie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dimethylsulfoxid oder Acetonitril in Betracht.

Diolverbindungen der Formel (6), die als Ausgangsstoffe für die Umsetzung mit den Chinazolinverbindungen der Formel (7) eingesetzt werden können, entsprechen vorzugsweise der Formel



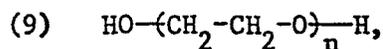
worin

Q' Alkylen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cyclohexylen,



bedeutet oder:

der Formel



worin

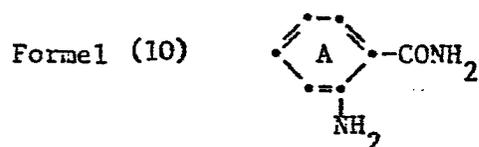
n 1 bis 10 und insbesondere 1 bis 4 ist.

Als Beispiele für als Ausgangsstoffe der Formel (6) dienende Dirole

seien genannt:

Ethylenglykol, Propylenglykol (1,2) oder (1,3), Butylenglykol (1,3), (1,4) oder (2,3), 2-Methyl-propandiol (1,3), 3-Chlor-propandiol (1,2), 2,2-Dimethyl-1,3-proandiol, Neopentylglykol, Pinakon, Pentandiol (1,5), 3-Methyl-pentandiol (1,5), 2-Methyl-pentandiol (2,4), Hexandiol (1,6) oder (2,5), Octandiol (1,8), Cyclohexandiol (1,2), (1,3) oder (1,4), Cyclohexan-1,4-dimethanol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Dibutylenglykol, 4-Hydroxybenzylalkohol, 4-Hydroxy-phenylethanol oder 4-Hydroxyphenoxyethanol.

Die Ausgangsstoffe der Formel (7) können dadurch hergestellt werden, dass man beispielsweise ein 2-Amino-benzoessäureamid der



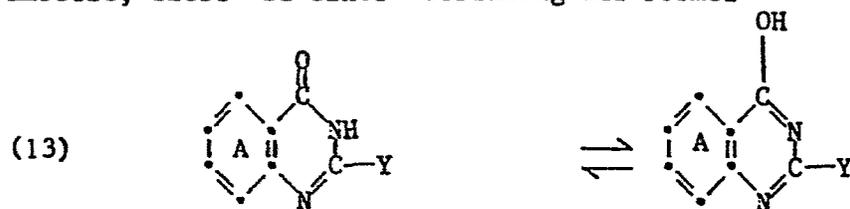
mit einem Aldehyd der Formel



zu einer 1,2,3,4-Tetrahydro-Chinazolon(4)-Verbindung der Formel



umsetzt, diese zu einer Verbindung der Formel



oxidiert, sodann die Hydroxylgruppe am heterocyclischen Ring des Chinazolinsystems durch ein Halogenatom, z.B. mittels Phosphoroxi-

chlorid in Dichlorbenzol oder Thionylchlorid in Dimethylformamid unter Bildung des Ausgangsstoffes der Formel (7) ersetzt. Die erhaltene 4-Halogenchinazolinverbindung kann, ohne isoliert zu werden, weiterverwendet werden.

Die Oxidation der Umsetzungsprodukte der Formel (12) zu den 4-Chinazolonverbindungen der Formel (13) erfolgt mit Oxidationsmitteln. Geeignete Oxidationsmittel sind z.B. Chromate, Bichromate, Chlorate, Chlorite, Peroxide, z.B. Wasserstoffperoxid, Mangandioxid, Bleidioxid, molekularer Sauerstoff, Luft, Perborate, Permanganate, Nitrite, Chlor, Brom und vor allem Chloranil oder Bisulfite.

Die besten Ergebnisse in Bezug auf Ausbeute und Reinheit der erhaltenen 4-Chinazolonverbindungen erzielt man mit Chloranil als bevorzugtes Oxidationsmittel. Oekologische Vorteile bietet die Oxidation mit Natriumbisulfit. Auf analoge Weise wie in Synthesis 1981, (1), 35 beschrieben, erhält man unter Verwendung dieses Oxidationsmittels Chinazolonverbindungen der Formel (13) in guter Reinheit und Ausbeute.

4-Halogenchinazolinverbindungen der Formel (7) und 4-Chinazolonverbindungen der Formel (13) und deren Herstellung werden z.B. in der europäischen Patentveröffentlichung Nr. 33716 beschrieben.

Die Bis-Chinazoline der Formeln (1) bis (5) 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 gelbe oder orange Farbtöne, die ausgezeichnet lichtecht und vor allem sublimationsecht sind. Sie sind deshalb auch sehr wertvoll im Gemisch mit einem oder mehreren anderen bekannten Farbbildnern, z.B. 3,3-(Bis-aminophenyl)-phthaliden, 3-Indolyl-3-amino-phenyl-azaphthaliden, 3,3-(Bis-indolyl-)phthaliden, 3-Aminofluoranen, 2,6-Diaminofluoranen, Leukoauraminen, Spiropyranen,

Spirodipyranen, Chromenoindolen, Phenoxazinen, Phenothiazinen, Monochinazolinen, Carbazolylmethanen oder weiteren Triarylmethanleukofarbstoffen, um blaue, graue oder schwarze Färbungen zu ergeben.

Die Bis-Chinazoline der Formeln (1) bis (5) zeigen sowohl auf phenolischen Unterlagen, wie auch besonders auf aktivierten Tonen, eine ausgezeichnete Farbintensität, Sublimations- 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.

Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie in den Kapselölen hervorragend löslich sind .

Ein druckempfindliches Material besteht beispielsweise aus mindestens einem Paar von Blättern, die mindestens einen Farbbildner der Formeln (1) bis (5) gelöst in einem organischen Lösungsmittel und einen Elektronenakzeptor als Entwickler enthalten.

Typische Beispiele für solche Entwickler sind Aktivton-Substanzen, wie Attapulgus-Ton, Säureton, Bentonit, Montmorillonit, aktivierter Ton, wie z.B. säureaktiviertes Bentonit oder Montmorillonit, ferner Zeolith, Halloysit, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Aluminiumphosphat, Zinkchlorid, Zinknitrat, aktiviertes Kaolin oder irgendein beliebiger Ton. Weitere Entwickler sind sauer reagierende, organische Verbindungen, wie z.B. gegebenenfalls ringsubstituierte Phenole, Salicylsäure oder Salicylsäureester und deren Metallsalze, ferner ein sauer reagierendes, polymeres Material, wie z.B. ein phenolisches Polymerisat, ein Alkylphenolacetylenharz, ein Maleinsäure-Kolophonium-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 Säuretone, 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 oder weiteren Hilfsstoffen wie Kieselgel oder UV-Adsorbieren, wie z.B. 2-(2-Hydroxyphenyl-)benzotriazolen gemischt eingesetzt werden. Beispiele für solche Pigmente sind: Talk, Titandioxid, Zinkoxid, Kreide, Tone wie Kaolin, sowie organische Pigmente, z.B. Harstoff-Formaldehyd Kondensate (BET-Oberfläche  $2-75 \text{ m}^2/\text{g}$ ) oder Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

Der Farbbildner liefert an den Punkten, an denen er mit dem Elektronenakzeptor in Kontakt kommt, eine gefärbte Markierung. Um eine frühzeitige Aktivierung der in dem druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterial vorhandenen Farbbildner zu verhindern, werden diese 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.

Beim Zerbrechen der Kapseln durch Druck, beispielsweise mittels eines Bleistiftes, wird die Farbbildnerlösung auf ein benachbartes, mit einem Elektronenakzeptor beschichtetes Blatt übertragen, wodurch eine farbige Stelle erzeugt wird. Die 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, Di-

octylphthalat, 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 Terphenyl, Dibenzyltoluol, partiell hydriertes Terphenyl, benzylierte Xylole, mono- bis tetramethylierte Diphenylalkane 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, 1 156 725, 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 (5) 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 Uebertragungsblattes

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 Blatt in Form einer oder mehrerer Einzelschichten oder in der Papierpulpe 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 Stärke-derivate oder Polymerlatices. Letztere sind beispielsweise Butadien-Styrolcopolymerisate oder Acrylhomo- oder copolymere.

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 (5) 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 und/oder Wachs.

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. Elektrocariographen, 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 Farbbildner 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,  $\alpha$ -Naphthol,  $\beta$ -Naphthol, 4-Hydroxydiphenylsulfon, 4-Hydroxybenzoesäuremethylester oder -benzylester, 4-Hydroxyacetophenon, 2,2'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Isopropylidendiphenol, 4,4'-Isopropylidenbis-(2-methylphenol), 2,2-Methylenbis-(4-phenylphenol), 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 oder Bernsteinsäure.

Vorzugsweise werden zur Herstellung des thermoreaktiven Aufzeichnungsmaterials schmelzbare, filmbildende Bindemittel verwendet. Diese Bindemittel sind normalerweise wasserlöslich, während die Bis-Chinazoline 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, Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolidon, Gelatine, Stärke oder veresterte Maisstärke.

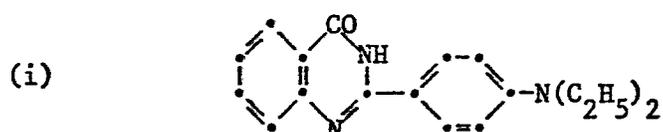
Wenn der Farbbildner und der Entwickler in zwei getrennten Schichten vorliegen, können in Wasser unlösliche Bindemittel, d.h. in nicht-polaren oder nur schwach polaren Lösungsmitteln lösliche Bindemittel, wie z.B. Naturkautschuk, synthetischer Kautschuk, chlorierter Kautschuk, Alkydharze, Polystyrol, 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, Aluminiumoxyd, 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, wie z.B. Zinkstearat, Phthalsäurenitril, Dimethylterephthalat oder andere entsprechende, schmelzbare Produkte, welche das gleichzeitige Schmelzen des Farbbildners und des Entwicklers induzieren, zugesetzt

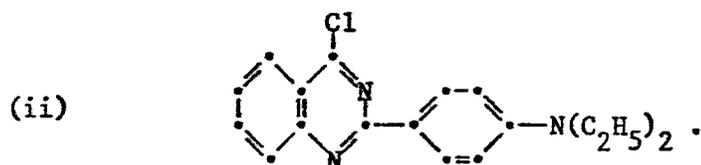
werden. Bevorzugt enthalten thermographische Aufzeichnungsmaterialien Wachse, z.B. Carnaubawachs, Montanawachs, Paraffinwachs, Polyethylenwachs, Kondensate höherer Fettsäureamide und Formaldehyd oder Kondensate höherer Fettsäuren und Ethylendiamin.

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

Beispiel 1: 29,3 g der Chinazolonverbindung der Formel

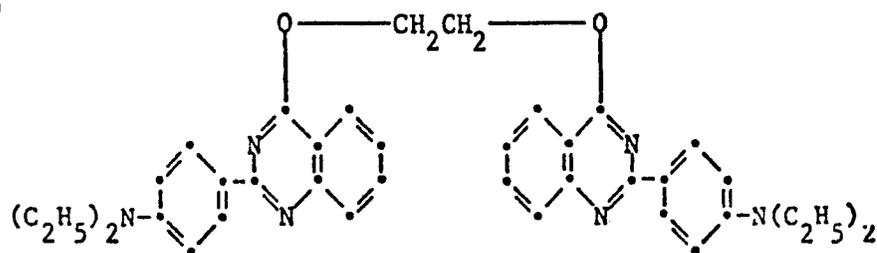


werden in 70 g Xylol (Isomerengemisch, Kp. 138-142°C) bei 90°C mit 16 g Phosphoroxchlorid versetzt. Man rührt die Reaktionsmischung 1 Stunde bei dieser Temperatur und erhält eine dunkelrote Lösung der 4-Chlor-2-(4'-diethylaminophenyl)-chinazolinverbindung der Formel



Man lässt die Lösung auf eine Suspension von 3,1 g Ethylenglykol, 100 g Natriumhydroxidlösung (50%) und 1 g Tetrabutylammoniumbromid zutropfen. Alsdann rührt man die Suspension während einer Stunde unter Rückfluss und versetzt danach bei 90°C mit 150 ml Wasser. Die Xylolphase wird abgetrennt und mehrmals mit heissem Wasser gewaschen. Man lässt dann die Xylolphase unter Rühren abkühlen und fügt bei 35°C 100 g Methanol hinzu. Dabei fällt das Produkt kristallin aus, welches bei 15-20°C abfiltriert, mit Methanol und Wasser gewaschen und getrocknet wird. Man erhält 22 g einer Bis-Chinazolin-Verbindung der Formel

(21)



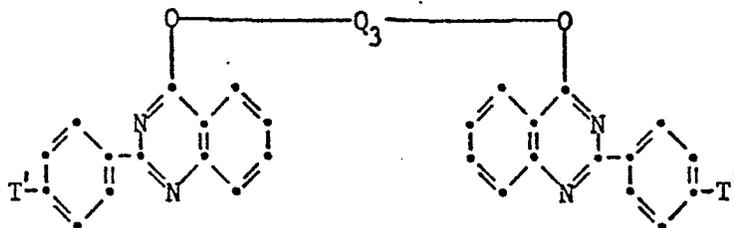
mit einem Schmelzpunkt von 189-190°C;  $\epsilon$ :81300 bei 438 nm, gemessen in 95%-iger Essigsäure.

Auf Säureton entwickelt dieser Farbbildner eine intensiv gelbe Farbe mit guter Licht- und hervorragender Sublimierechtheit.

Das Remissionsmaximum dieser Bis-Chinazolin-Verbindung auf Säureton beschichtetes Papier liegt bei 464 nm.

Auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, erhält man unter Verwendung der entsprechenden Ausgangsstoffe die in der folgenden Tabelle aufgeführten Bis-Chinazolin-Verbindungen der Formel

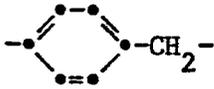
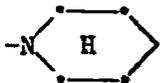
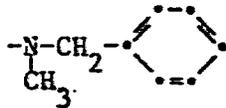
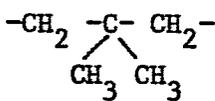
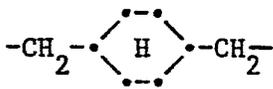
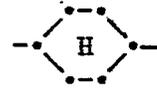
(22)



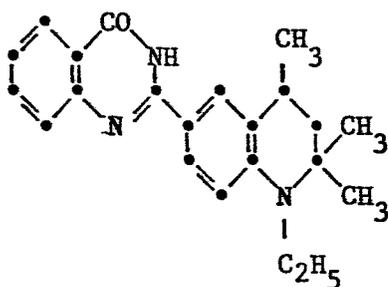
Tabelle

Bsp.	T'	Q <sub>3</sub>	Smp. / °C	Farbe auf Säureton
2	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	160-163	gelb
3	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	190-191	gelb
4	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -   CH <sub>3</sub>	70-75	gelb
5	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	71-74	gelb
6	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	69-75	gelb
7	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	151-155	gelb

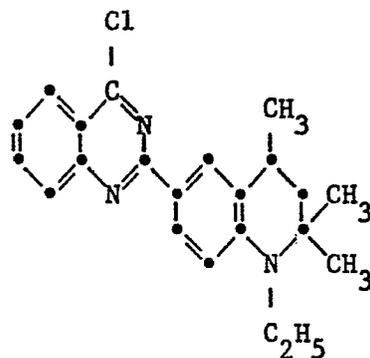
Tabelle (Forts.)

Bsp.	T'	Q <sub>3</sub>	Smp./°C	Farbe auf Säureton
8	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		119-121	gelb
9		$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$		gelb
10		$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$		gelb
11	$-\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$		gelb
12	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		175-177	gelb
13	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		220-222	gelb
14	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		100-110	gelb

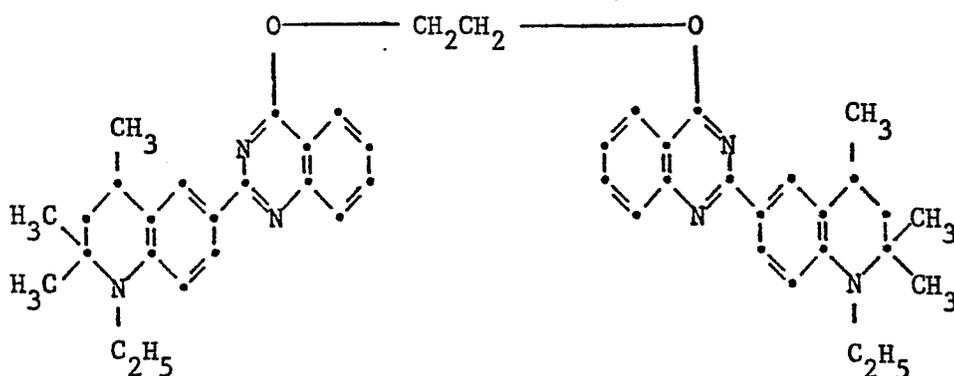
Beispiel 15: 17 g der Chinazolonverbindung der Formel



werden bei 90°C in 50 g Toluol suspendiert. Man chloriert durch Zudosieren von 8 g Phosphoroxitrichlorid während 30 Minuten bei 90°C. Die rote Reaktionslösung der Verbindung der Formel



wird noch 1 Stunde bei 85-90°C gerührt. Alsdann lässt man die Lösung auf eine Suspension von 1,6 g Ethylenglykol, 30 g Natriumhydroxidlösung (50%) und 1 g Tetrabutylammoniumbromid zutropfen. Man rührt die Emulsion während 2 Stunden bei 90-95°C, trennt die Toluolphase, wäscht diese mit Wasser und fällt das Produkt durch Zugabe von 80 g Methanol bei 40°C kristallin aus. Durch Filtration bei 15°C, waschen mit Methanol und Trocknen erhält man 10,1 g einer praktisch farblosen Bischinazolin-Verbindung der Formel



Durch Umkristallisation aus Toluol/Isopropylalkohol 7:3 erhält man das reine Produkt mit einem Schmelzpunkt von 228-229°C. Auf Säureton entwickelt dieser Farbbildner eine gelbe Farbe mit guter Lichtechtheit. Der Farbbildner zeichnet sich zudem durch eine hervorragende Sublimierbarkeit aus.

Beispiel 16: Herstellung eines druckempfindlichen Kopierpapiers

Eine Lösung von 3 g der Bis-Chinazolinverbindung der Formel (21) in 80 g partiell hydriertem Terphenyl 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 Farbentwickler beschichtet. Das erste Blatt und das mit Farbentwickler 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 gelbe Kopie, die ausgezeichnet sublimier- und lichteht ist.

Entsprechende intensive, sublimier- und lichtechte gelbe Kopien werden auch bei Verwendung jedes der anderen in den Herstellungsbeispielen 2 bis 15 angegebenen Farbbildner der Formel (22) erzielt.

Beispiel 17: Ersetzt man in Beispiel 16 die Bis-Chinazolinverbindung der Formel (21) durch eine Mischung der folgenden Zusammensetzung

1,4 g 3,3-Bis-(4'-dimethylaminophenyl)-6-dimethylamino-phthalid,

1,0 g N-Butylcarbazol-3-yl-bis-(4'-N-methyl-N-phenylamino-phenyl-)methan

0,6 g der Bis-Chinazolinverbindung der Formel (21)

und 0,5 g 3,3-Bis-(N-n-octyl-2'-methyldiol-3'-yl-)phthalid

und verfährt im übrigen wie in Beispiel 16 beschrieben, so erhält man ein druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial, welches durch Schreiben mit der Hand oder mit der Schreibmaschine eine intensive und lichtechte schwarze Kopie ergibt.

Beispiel 18: 1 g der Bis-Chinazolinverbindung der Formel (21) wird in 17 g Toluol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man unter Rühren 12 g Polyvinylacetat, 8 g Calciumcarbonat und 2 g Titandioxyd. Die erhaltene Suspension wird im Gewichtsverhältnis 1:1 mit Toluol verdünnt und mit einem 10  $\mu\text{m}$  Rakel auf ein Blatt Papier gestrichen. Auf dieses Blatt Papier wird ein zweites Blatt Papier gelegt, dessen Unterseite bei einem Auftragsgewicht von 3  $\text{g}/\text{m}^2$  mit einer Mischung bestehend aus 1 Teil eines Amidwachses, 1 Teil eines Stearinwachses und 1 Teil Zinkchlorid beschichtet worden 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 den Farbbildner beschichteten Blatt, eine intensive, sublimier- und lichtechte gelbe Farbe.

Beispiel 19: Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials

In einer Kugelmühle werden 32 g 4,4'-Isopropylidendiphenol (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  $\mu\text{m}$  beträgt. In einer zweiten Kugelmühle werden 6 g der Verbindung der Formel (21), 3 g eines zu 88% hydrolysierten Polyvinylalkohols und 60 ml Wasser zu einer Teilchengröße von ca. 3  $\mu\text{m}$  gemahlen.

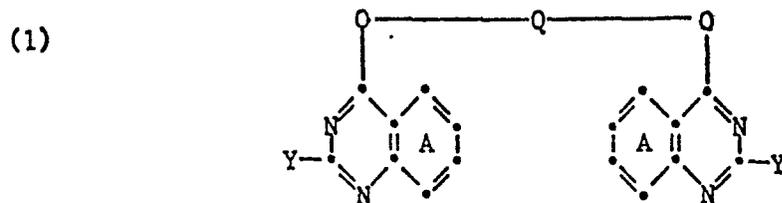
Die beiden Dispersionen werden zusammengegeben und mit einem Trockenauftragsgewicht von 5,5  $\text{g}/\text{m}^2$  auf ein Papier gestrichen. Durch Berührung des Papiers mit einem erhitzten Kugelschreiber wird eine intensive gelbe Farbe erhalten, die eine ausgezeichnete Sublimier- und Lichtechtigkeit hat.

Intensive und lichtechte gelbe Farben können auch bei Verwendung jeder der anderen in den Herstellungsbeispielen 2 bis 15 angegebenen Farbbildner der Formel (22) erhalten werden.

Beispiel 20: In einer Kugelmühle werden 2,7 g der Bis-Chinazolin-  
verbindung der Formel (21), 24 g N-Phenyl-N'-(1-hydroxy-2,2,2-  
trichloroethyl)-harnstoff, 16 g Stearinsäureamid, 59 g eines zu  
88% hydrolysierten Polyvinylalkohols und 58 ml Wasser gemahlen bis  
die Teilchengrösse 2-5  $\mu\text{m}$  beträgt. Diese Suspension wird bei einem  
Trockenauftragsgewicht von 5,5  $\text{g}/\text{m}^2$  auf ein Blatt Papier gestrichen.  
Durch Berührung des Papiers mit einem erhitzten Kugelschreiber wird  
eine intensive, sublimier- und lichtechte gelbe Farbe erhalten.

Patentansprüche

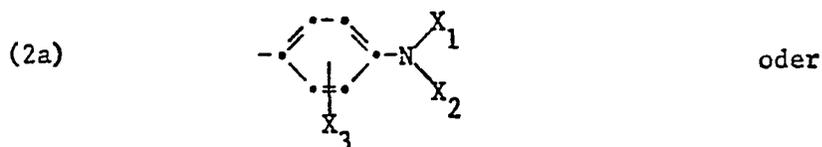
1. Chromogene Bis-Chinazolinverbindungen dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel



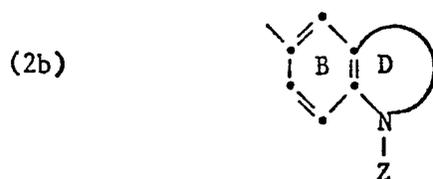
entsprechen, worin

der Ring A unsubstituiert oder durch Cyano, Nitro, Halogen, Niederalkyl, Phenyl, Benzyl, Niederalkoxy oder Niederalkoxycarbonyl substituiert ist,

Q einen aliphatischen Rest mit einem Molekulargewicht von 28 bis 450 oder einen cycloaliphatischen oder araliphatischen Rest mit höchstens 10 Kohlenstoffatomen und Y den Rest der Formel



der Formel



bedeuten, worin

$X_1$  und  $X_2$ , unabhängig voneinander, je Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder durch Halogen, Nitro, Cyano, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Niederalkoxycarbonyl substituiertes Phenyl oder Benzyl

oder  $X_1$  und  $X_2$  zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest,

$X_3$  Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Niederalkoxycarbonyl und

Z Wasserstoff oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl oder Benzyl bedeuten und worin der Ring B unsubstituiert oder durch Cyano, Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiert ist und der Ring D einen hydrierten fünf- oder sechsgliedrigen Stickstoffheterocyclus darstellt, der gegebenenfalls als Ringglied ein weiteres Heteroatom aufweist und unsubstituiert oder durch Halogen, Cyano, Hydroxyl, Niederalkyl, Niederalkoxy,  $C_5-C_6$ -Cycloalkyl, Benzyl oder  $C_3-C_6$ -Alkylen einfach oder je nach Substituenten mehrfach C-substituiert ist.

2. Bis-Chinazolinverbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) Y den Rest der Formel (2a) bedeutet.

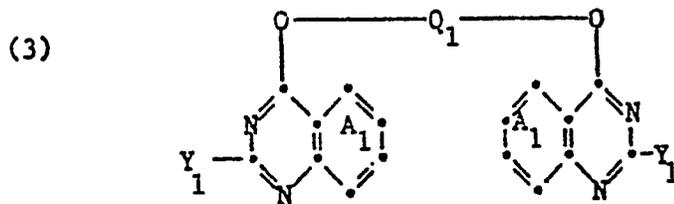
3. Bis-Chinazolinverbindungen gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (2a)  $X_1$  und  $X_2$ , unabhängig voneinander, je Niederalkyl, Benzyl, Phenyl, Niederalkylphenyl oder Niederalkoxyphenyl bedeuten.

4. Bis-Chinazolinverbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) Y den Rest der Formel (2b) bedeutet, worin Z Niederalkyl, Benzyl oder  $\beta$ -Cyanoethyl bedeutet.

5. Bis-Chinazolinverbindungen gemäss einem der Ansprüche 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) Y den Rest der Formel (2b) bedeutet, worin der Ring D sechsgliedrig ist.

6. Bis-Chinazolinverbindungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) Q den aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest, insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen bedeutet.

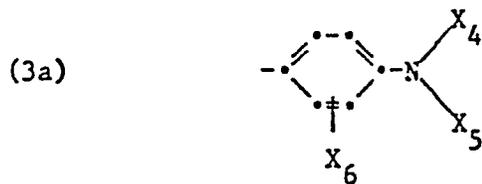
7. Bis-Chinazolinverbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel



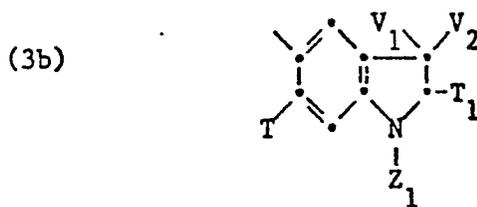
entsprechen,

worin Q<sub>1</sub> einen geradkettigen oder verzweigten Alkylenrest mit 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 5 Kohlenstoffatomen oder  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{m_1}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$

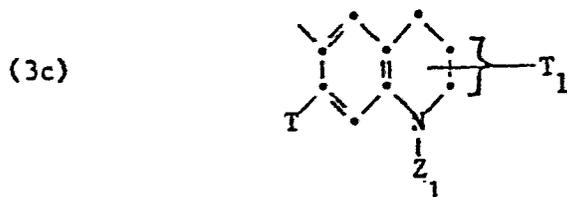
Y<sub>1</sub> einen Aminophenylrest der Formel



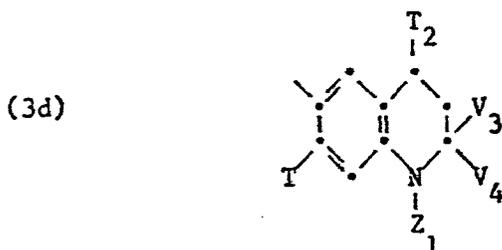
einen 5-Indolinylnrest der Formel



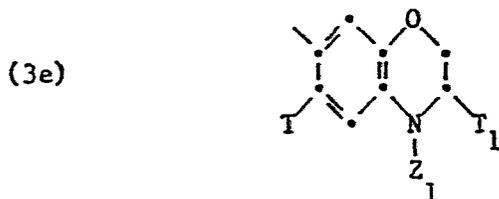
einen Tetrahydrochinolinylnrest der Formel



einen Tetrahydrochinolinylnrest der Formel



oder einen Benzomorpholinoest der Formel



bedeuten, wobei

$m_1$  1 bis 3

$X_4$  und  $X_5$ , unabhängig voneinander, Niederalkyl, Cyano-Niederalkyl, Benzyl, Phenyl, Niederalkylphenyl oder Niederalkoxyphenyl oder

$X_4$  und  $X_5$  zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino,

$X_6$  Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy,

$Z_1$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkoxyalkyl,  $\beta$ -Cyanoethyl oder Benzyl

T Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Acylamino oder Phenyl,

$T_1$  und  $T_2$  je Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Niederalkyl oder Niederalkoxy und

$V_1, V_2, V_3$  und  $V_4$  je Wasserstoff, Niederalkyl, Cycloalkyl oder Benzyl  
oder ( $V_1$  und  $V_2$ ) oder ( $V_3$  und  $V_4$ ) je zusammen  
Alkylen bedeuten und worin

der Ring  $A_1$  unsubstituiert oder durch einen oder zwei Substituenten  
ausgewählt aus Cyano, Halogen, Niederalkyl, Phenyl und Niederalkoxy  
substituiert ist.

8. Bis-Chinazolinverbindungen gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,  
dass in Formel (3)  $Y_1$  einen Rest der Formel (3a) bedeutet.

9. Bis-Chinazolinverbindungen gemäss Anspruch 8, dadurch gekenn-  
zeichnet, dass in Formel (3a)  $X_4$  und  $X_5$  Niederalkyl oder Benzyl und  $X_6$   
Wasserstoff bedeuten.

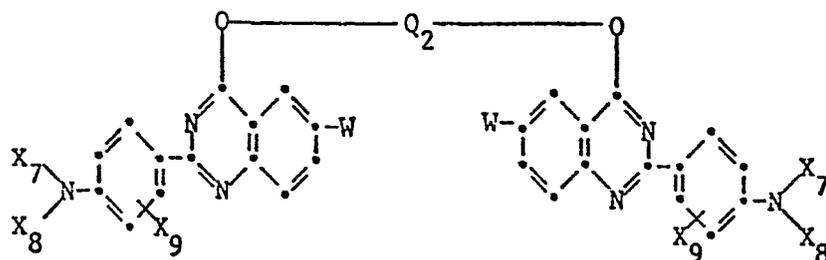
10. Bis-Chinazolinverbindungen gemäss einem der Ansprüche 7 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (3)  $Q_1$  Alkylen mit 2 bis 4  
Kohlenstoffatomen, insbesondere Propylen oder Ethylen bedeutet.

11. Bis-Chinazolinverbindungen gemäss einem der Ansprüche 7 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (3) der Ring  $A_1$  unsubstituiert  
ist.

12. Bis-Chinazolinverbindungen gemäss Anspruch 7, dadurch gekenn-  
zeichnet, dass in Formel (3)  $Y_1$  den Rest der Formel (3d) bedeutet.

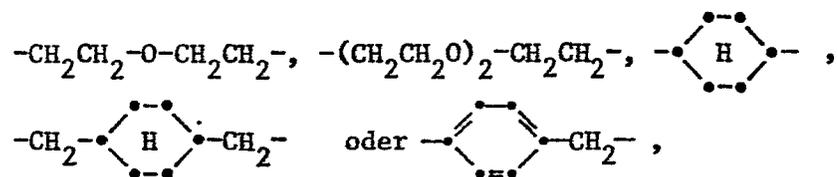
13. Bis-Chinazolinverbindungen gemäss Anspruch 1 oder 7, dadurch  
gekennzeichnet, dass sie der Formel

(5)



entsprechen, worin

$Q_2$  geradkettiges oder verzweigtes Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen,



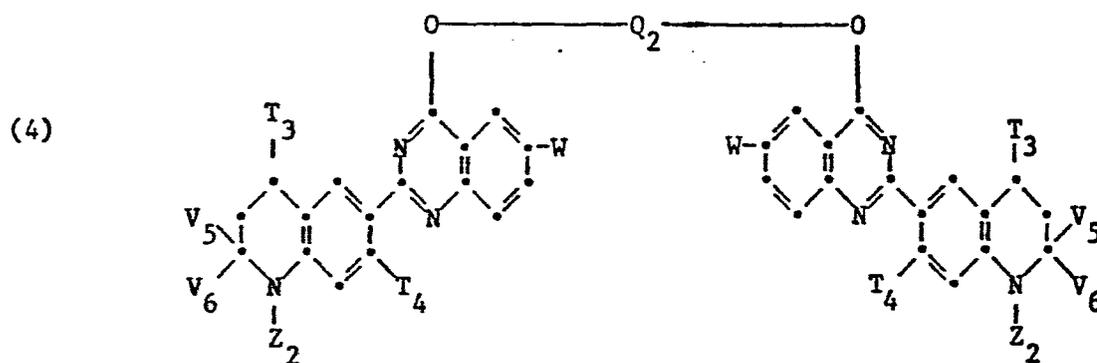
$X_7$  und  $X_8$  Niederalkyl oder Benzyl oder  $-NX_7X_8$  Piperidino,

$X_9$  Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Ethoxy und

$W$  Wasserstoff, Halogen, Methyl oder Methoxy bedeuten.

14. Bis-Chinazolinverbindungen gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (5)  $Q_2$  Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder  $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ ,  $X_7$  und  $X_8$  Niederalkyl und  $X_9$  und  $W$  Wasserstoff bedeuten.

15. Bis-Chinazolinverbindungen gemäss Anspruch 1 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel



entsprechen, worin

$Q_2$  geradkettiges oder verzweigtes Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder  $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ ,

$Z_2$  Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,  $\beta$ -Cyanoethyl oder Benzyl,

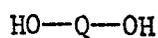
$T_3$ ,  $V_5$  und  $V_6$  je Niederalkyl,

$T_4$  Wasserstoff oder Methyl und

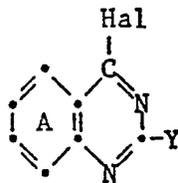
$W$  Wasserstoff, Halogen, Methyl oder Methoxy bedeuten.

16. Bis-Chinazolinverbindungen gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (4)  $Z_2$  Niederalkyl,  $T_3$ ,  $V_5$  und  $V_6$  Methyl und  $T_4$  und W Wasserstoff bedeuten.

17. Verfahren zur Herstellung von Bis-Chinazolinverbindungen der in Anspruch 1 angegebenen Formel (1) dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer Diolverbindung der Formel



worin Q die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, mit 2 Mol einer 4-Halogenchinazolinverbindung der Formel



worin A und Y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und Hal Halogen bedeutet, umgesetzt.

18. Verwendung einer Bis-Chinazolinverbindung der in einem der Ansprüche 1 bis 16 angegebenen Formel als Farbbildner in einem druckempfindlichen oder wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial.

19. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass es in seinem Farbreaktantensystem als Farbbildner mindestens eine Bis-Chinazolinverbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 16 und mindestens einen festen Elektronenakzeptor enthält, wobei die Bis-Chinazolinverbindung in einem organischen Lösungsmittel gelöst und in Mikrokapseln eingekapselt ist.

20. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die eingekapselte Bis-Chinazolinverbindung in Form einer Schicht auf der Rückseite eines Uebertragungsblattes und der Elektronenakzeptor in Form einer Schicht auf der Vorderseite des Empfangsblattes vorhanden ist.

21. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 19 und 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Bis-Chinazolinverbindung gemeinsam mit einem oder mehreren anderen Farbbildern enthalten ist.

22. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial dadurch gekennzeichnet, dass es in mindestens einer Schicht mindestens eine Bis-Chinazolinverbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 16, einen festen Elektronenakzeptor und gegebenenfalls ein Bindemittel und/oder Wachs enthält.