

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
03. September 2020 (03.09.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2020/174058 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 241/46 (2006.01) C07D 405/14 (2006.01)  
C07D 401/14 (2006.01) C07D 409/14 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/055176

(22) Internationales Anmeldedatum:  
27. Februar 2020 (27.02.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
A 76/2019 27. Februar 2019 (27.02.2019) AT

(71) Anmelder: TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN  
[AT/AT]; Karlsplatz 13, 1040 Wien (AT).

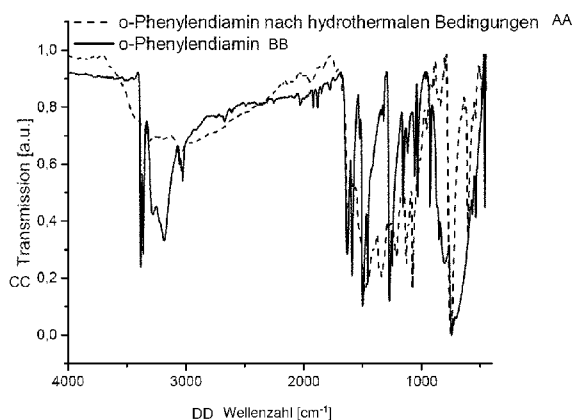
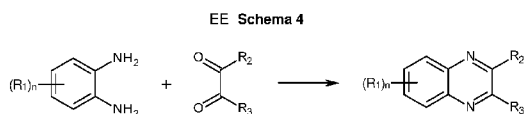
(72) Erfinder: UNTERLASS, Miriam Margarethe; Widerhofgasse 5/24, 1090 Wien (AT). LEUTGEB, Lukas P.; Mosergasse 14/1, 1090 Wien (AT). AMAYA-GARCIA, Fabián Andrés; Seeböckstraße 17/10/12, 1160 Wien (AT).

(74) Anwalt: ELLMEYER, Wolfgang; Mariahilferstraße 50, 1070 Wien (AT).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING QUINOXALINES

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNGSVERFAHREN FÜR CHINOXALINE



Figur 1

AA o-phenylenediamine according to hydrothermal conditions  
BB o-phenylenediamine  
CC Transmission [a.u.]  
DD Wave number [cm-1]  
EE Mechanism 4

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing quinoxalines by condensation of optionally substituted o-phenylenediamine with a diketone in accordance with the following reaction mechanism (mechanism 4) wherein: R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> each independently are hydrogen or a monovalent, saturated, unsaturated or aromatic hydrocarbon group with 1 to 20 carbon atoms, wherein one or more carbon atoms are optionally replaced with heteroatoms, which are each independently selected from O, N, S, F, Cl and Br, and n is an integer from 0 to 4; wherein optionally two groups R<sub>1</sub> and/or the groups R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> are joined to one another and, together with the atoms to which they are bound, form a saturated, unsaturated or aromatic ring, and/or one R<sub>1</sub> each of two o-phenylenediamine molecules together stand for a chemical bond and hence form a diaminobenzidine; and wherein the condensation reaction is performed in water as a solvent by heating the reagents under pressure to a reaction temperature > 100°C.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chinoxalinen durch Kondensation von gegebenenfalls substituiertem o-Phenylenediamin mit einem Diketon gemäß folgendem Reaktionsschema (Schema 4) worin: R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> jeweils unabhängig Wasserstoff oder ein einwertiger, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind, wobei ein oder mehrere Kohlenstoffatome gegebenenfalls durch Heteroatome ersetzt sind, die jeweils unabhängig aus O, N, S, F, Cl und Br ausgewählt sind, und n eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist; wobei gegebenenfalls zwei Reste R<sub>1</sub> und/oder die Reste R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> miteinander verbunden sind und zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden und/oder je ein R<sub>1</sub> zweier o-Phenylenediamin-Moleküle zusammen für eine chemische Bindung stehen und somit



WO 2020/174058 A1

SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

## Herstellungsverfahren für Chinoxaline

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Herstellungsverfahren für Chinoxaline.

### 5 STAND DER TECHNIK

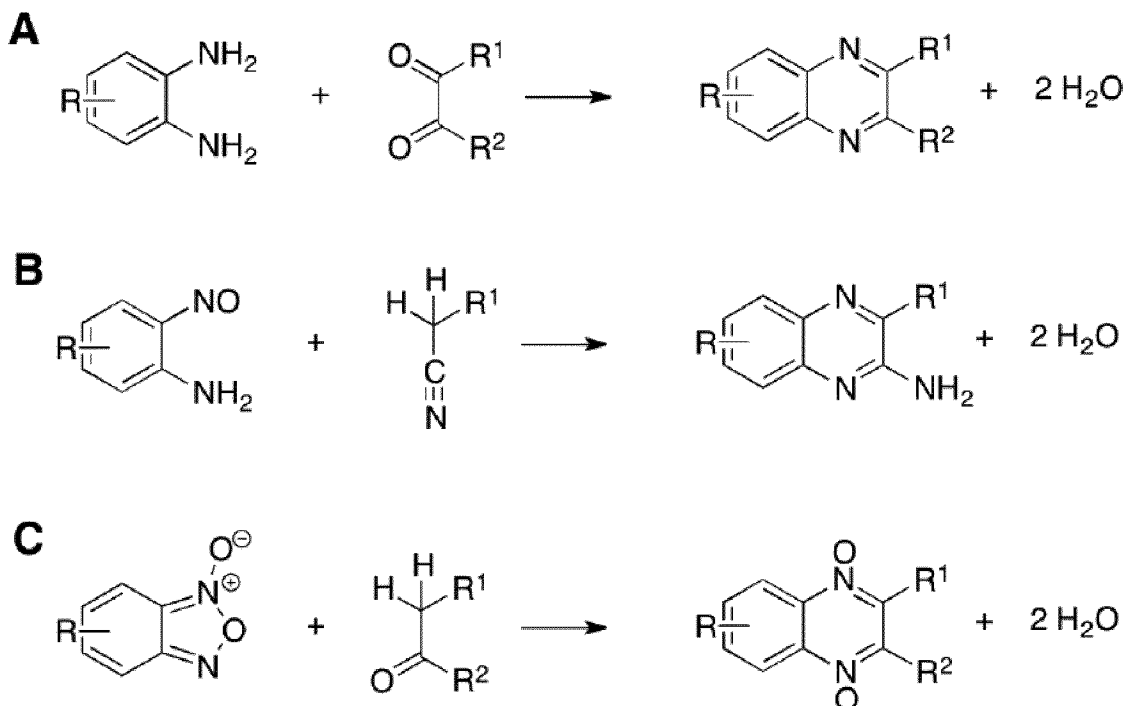
Verbindungen, welche die Chinoxalin-Funktion in sich tragen, sind für ein weites Feld verschiedenster Anwendungsbereiche von enormer Bedeutung. Beispielsweise sind sie als optoelektronische Materialien, Antibiotika, Herbizide, Insektizide, Zellfärbemittel und Pharmazeutika von großem Interesse.

10

Die Mehrheit der bekannten Synthesewege für Chinoxaline basiert auf der Kondensation von o-Phenylendiaminen mit 1,2-Dicarbonylverbindungen gemäß Syntheseweg "A" im nachstehenden Reaktionsschema 1 (siehe z. B. "General Introduction to Quinoxaline Chemistry" in Chemistry of Heterocyclic Compounds, Bd. 35, G. W. H. Cheeseman und R. F. Cookson (Hrsg.), John Wiley & Sons, Ltd. (1979)).

15

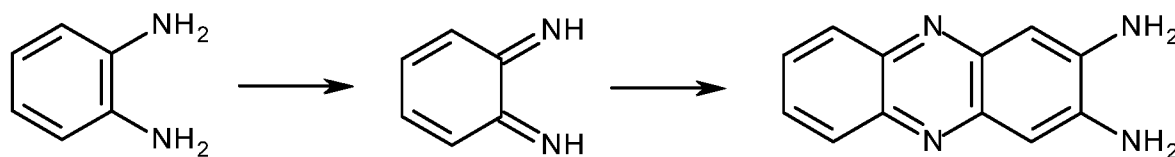
Schema 1



Nicht zuletzt aufgrund der relativen Oxidationsinstabilität von o-Phenylendiamin, das an der Luft bereits bei Raumtemperatur rasch zu o-Chinondiimin und danach zu 2,3-Diaminophenazin weiterreagiert, wie im nachstehenden Schema 2 dargestellt:

5

Schema 2



10

gibt es auch Alternativen zum Syntheseweg "A", bei denen anstelle von o-Phenylendiaminen entweder von o-Nitrosoaminobenzolen oder von Benzofuroxanen als Substrat ausgegangen wird, wie in den Synthesewegen "B" und "C" im obigen Reaktionsschema 1 dargestellt ist.

15

Die vorliegende Erfindung betrifft jedoch die Kondensation gemäß Syntheseweg "A", also von o-Phenylendiaminen mit 1,2-Diketonen. Diese Kondensationsreaktionen werden typischerweise in Ethanol oder Aceton als Lösungsmittel unter Rückfluss in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Zahlreiche Katalysatoren sind für diese Zwecke bekannt, darunter z. B. Wismut(III)-triflat, Gallium(III)-triflat, elementares Iod, Cer(IV)-ammoniumnitrat, Mangan(II)-chlorid, Zirkonium(IV)-chlorid, Silikat-geträgertes Antimon(III)-chlorid oder Heteropolysäuren, um nur einige zu nennen (eine Zusammenfassung findet sich in Kapitel 2.2.2 von "Progress in Quinoxaline Synthesis (Part 1)", V. A. Mamedov und N. A. Zhukova, Progress in Heterocyclic Chemistry, Bd. 24, Elsevier Ltd. (2012), ISSN 0959-6380; <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-096807-0.00002-6>).

20

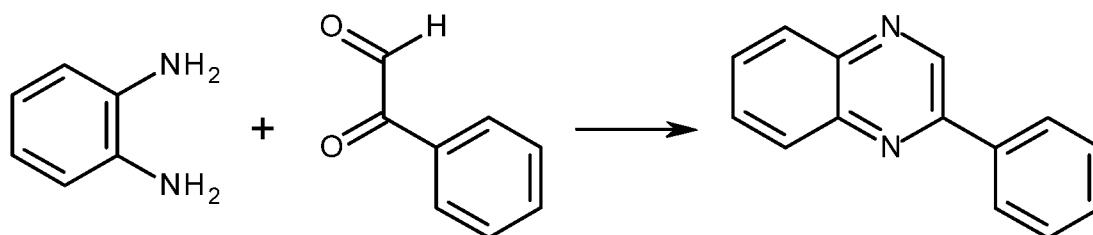
25

Bezüglich der I<sub>2</sub>-katalysierten Kondensation von 1,2-Diketonen mit o-Phenylendiaminen wurde von (Bandyopadhyay et al., "An Effective Microwave-Induced Iodine-Catalyzed Method for the Synthesis of Quinoxalines via Condensation of 1,2-Diamines with 1,2-Dicarbonyl Compounds", Molecules 15, 4207-4212 (2010); doi:10.3390/molecules15064207) offenbart, dass sie durch Einsatz von Mikrowellenstrahlung beschleunigt werden kann. Zu diesem Zweck wurden zahlreiche Versuche bei Reaktionstem-

peraturen von 50 °C durchgeführt, wobei zunächst die Kondensationsreaktion von o-Phenylendiamin mit Phenylglyoxal zu 2-Phenylchinoxalin gemäß folgendem Schema 3 in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht wurde:

5

Schema 3



Dabei wurden als Lösungsmittel Methanol, Ethanol, THF, Dichlormethan, Acetonitril, 1:1-Gemische aus THF bzw. Ethanol und Wasser, sowie Wasser alleine getestet, wobei jeweils 5 Mol-% I<sub>2</sub> als Katalysator zugesetzt wurden. Am besten schnitt dabei das  
10 1:1-Gemisch aus Ethanol und Wasser ab, in dem die Reaktion nach 30 s mit einem Umsatz von 99 % abgeschlossen war, während in Wasser alleine auch nach 5 min nur ein Umsatz von 36 % zu beobachten war. In der Folge wurden weitere Kondensationen von o-Phenylendiamin mit Phenylglyoxal, Methylphenylglyoxal und Benzil in 1:1-Ethanol/Wasser durchgeführt, die allesamt innerhalb von 2 bis 3 min mit guten Umsätzen  
15 abgeschlossen waren. Zum Vergleich wurde eine Reaktion zwischen o-Phenylendiamin und Benzil ohne Zusatz des Iod-Katalysators durchgeführt, bei der jedoch auch nach 5 min keinerlei Umsatz zu beobachten war.

Weitere Offenbarungen katalysierter Synthesen von Chinoxalinen aus o-Phenylendiamin in Wasser als Lösungsmittel finden sich bei Hazarika et al. ("Efficient and Green  
20 Method for the Synthesis of 1,5-Benzodiazepine and Quinoxaline Derivatives in Water", in Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry 37(19), 3447-3454 (2007)); More et al. ("Cerium (IV) ammonium nitrate (CAN) as a catalyst in tap water: A simple, proficient and green  
25 approach for the synthesis of quinoxalines", Green. Chem. 8, 91-95 (2006)); wobei Indiumchlorid bzw. Cer(IV)-ammoniumnitrat als Katalysatoren zum Einsatz kamen.

Weiters offenbaren Bachhav et al. die Verwendung von Glycerin und Gemischen aus Glycerin und Wasser zur katalysatorfreien Synthese von Chinoxalinen aus verschiedenen o-Phenylamin-Derivaten und Benzil-Derivaten, wobei nach jeweils 4 bis 6 h Reaktionszeit bei einer Reaktionstemperatur von 90 °C gute Umsätze erzielt wurden  
5 ("Efficient protocol for the synthesis of quinoxaline, benzoxazole and benzimidazole derivatives using glycerol as green solvent", Tetrahedron Lett. 52, 5697-5701 (2011)).

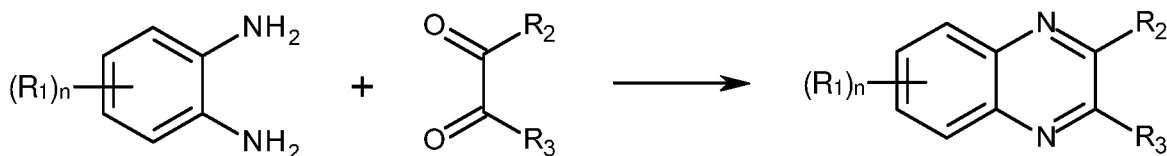
Und schließlich offenbaren Delpivo et al., Synthesis 45(11), 1546-1552 (2013), ein Verfahren zur Herstellung von unter anderem Chinoxalinen durch Kondensation von gegebenenfalls substituiertem o-Phenylendiamin mit Diketonen gemäß obigem Reaktionsschema A unter "sehr schonenden Reaktionsbedingungen" bei Raumtemperatur  
10 in Wasser und verschiedenen organischen Lösungsmitteln. Es wird offenbart, dass bei Einsatz von aliphatischen oder gemischt aliphatisch-aromatischen Diketonen binnen 30 min gute Ausbeuten erzielbar sind, bei aromatischen Diketonen wie Benzil oder  
15 Dimethoxybenzil jedoch nicht, bei denen selbst nach Reaktionszeiten von 5 h nur Umsätze von 10-30 % erzielt wurden. Daher wurden diese Kondensationen unter Verwendung von Ethanol oder Methylenchlorid als organische Lösungsmittel erneut durchgeführt, wobei zum Teil trotz dreistündigem Rühren auch nur Umsätze von 40 % erzielt wurden.

20 Ziel der Erfindung war vor diesem Hintergrund die Entwicklung eines raschen, kostengünstigen und umweltfreundlichen Verfahrens zur Herstellung von Chinoxalinen, insbesondere von aromatisch substituierten Chinoxalinen, aus entsprechend substituierten o-Phenylendiaminen.

#### 25 OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

Dieses Ziel erreicht die vorliegende Erfindung durch Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Chinoxalinen durch Kondensation von gegebenenfalls substituiertem o-Phenylendiamin mit einem Diketon gemäß folgendem Reaktionsschema:  
30

### Schema 4



worin:

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> jeweils unabhängig Wasserstoff oder ein einwertiger, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind, wobei ein oder mehrere Kohlenstoffatome gegebenenfalls durch Heteroatome ersetzt sind, die jeweils unabhängig aus O, N, S, F, Cl und Br ausgewählt sind, und n eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist;

wobei gegebenenfalls zwei Reste R<sub>1</sub> und/oder die Reste R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> miteinander verbunden sind und zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden und/oder je ein R<sub>1</sub> zweier o-Phenyldiamin-Moleküle zusammen für eine chemische Bindung stehen und somit ein Diaminobenzidin bilden; und

wobei die Kondensationsreaktion in Wasser als Lösungsmittel durch Erhitzen der Reaktanten unter Druck auf eine Reaktionstemperatur > 100 °C durchgeführt wird.

Das Verfahren der vorliegenden Erfindung beruht auf der überraschenden Entdeckung der Erfinder, dass o-Phenyldiamine, obwohl sie bei den im erfindungsgemäßen Verfahren herrschenden Bedingungen extrem instabil sind und binnen weniger Minuten abreagieren, wie im späteren Vergleichsbeispiel 1 gezeigt wird, nichtsdestotrotz in guten Ausbeuten zu den gewünschten Chinoxalinen kondensierbar sind – und das sogar bei Temperaturen über 200 °C unter hohen Drücken, was alles andere als schonende Reaktionsbedingungen darstellt, und ohne, dass der Zusatz von Katalysatoren erforderlich wäre. Besonders überraschend war dabei auch, dass auch aromatische Diketone, wie z. B. Benzil und Dimethoxybenzil, mit denen nach dem Stand der Technik bei Raumtemperatur selbst nach 5 h nur Umsätze von 10-30 % erzielt wurden, die gewünschten Chinoxaline binnen kürzester Zeit in Ausbeuten von über 90 % erhalten werden konnten.

Weiters haben die Erfinder überraschenderweise festgestellt, dass durch Zusatz von Essigsäure zum wässrigen Reaktionsmedium die hydrothermale Kondensationsreaktion beschleunigt werden konnte, so dass etwa dieselben Umsätze wie in Wasser alleine binnen kürzerer Zeit erzielbar waren. Da jedoch die Ausbeuten etwa dieselben wie bei Verwendung von reinem Wasser waren, hatte der Zusatz von Essigsäure offenbar keine Auswirkungen auf die Stabilität des Diamins unter hydrothermalen Bedingungen, diese zeigte jedoch eine deutliche Katalysatorwirkung.

Dementsprechend wird in bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung eine wässrige Lösung von Essigsäure, noch bevorzugter eine etwa 1- bis etwa 10%ige, insbesondere eine etwa 5%ige, wässrige Lösung von Essigsäure als wässriges Lösungsmittel eingesetzt.

In weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Reaktionsgemisch auf eine Reaktionstemperatur von zumindest 200 °C, insbesondere auf eine Reaktionstemperatur von etwa 230 °C, erhitzt, um für möglichst rasche Kondensationsreaktionen zu sorgen. Dabei stellten sich je Art des Reaktionsgefäßes in der Regel Drücke zwischen 20 und 30 bar ein.

Weiters erfolgt das Erhitzen auf die hydrothermalen Bedingungen in besonders bevorzugten Ausführungsformen unter Einsatz von Mikrowellenstrahlung in möglichst kurzer Zeit, konkret innerhalb von nur 2 min. Und darüber hinaus braucht gemäß vorliegender Erfindung die hohe Reaktionstemperatur lediglich für eine Zeitspanne von nicht mehr als 10 min, vorzugsweise nicht mehr als 5 min, gehalten zu werden.

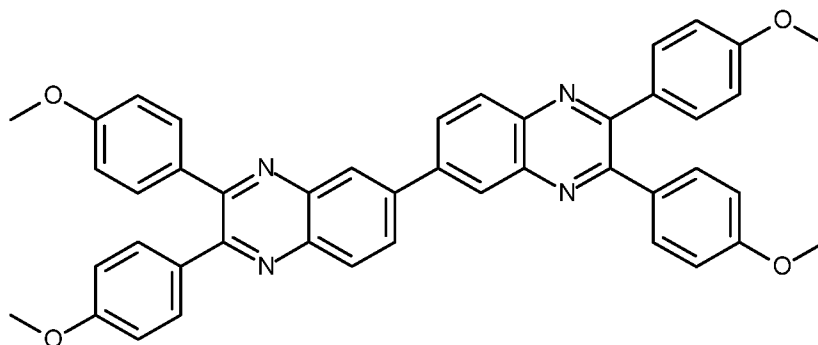
In bevorzugten Ausführungsformen ist  $R_1$  Wasserstoff bzw. ist  $n = 0$ , d. h. das o-Phenylendiamin ist unsubstituiert. Weiters sind in bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung  $R_1$  und  $R_2$  jeweils aromatische Reste, die mitunter miteinander verbunden sein können, da die daraus resultierenden Chinoxaline erstmalig in guten Ausbeuten binnen kurzer Zeit unter Verwendung von Wasser als alleiniges Lösungsmittel hergestellt werden konnten und darüber hinaus konjugierte aromatische Systeme darstellen, die wertvolle Materialien für die Herstellung von optoelektronischen Bauteilen sind.

In manchen bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung wird das o-Phenylendi-amin in dimerer Form eingesetzt, d. h. je ein R<sub>1</sub> zweier o-Phenylendiamin-Moleküle bilden zusammen eine chemische Bindung, die diese Moleküle zu einem Dimer, d. h. einem Diaminobenzidin verbinden, das insbesondere 3,3'-Diaminobenzidin ist. Speziell solche dimere Chinoxaline mit relativ hohen Molekulargewichten waren bislang nicht auf derartig einfache Weise zugänglich.

Weiters kann in bestimmten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens nichtsdestotrotz der Zusatz eines weiteren Katalysators, neben Essigsäure, erfolgen, um in den kurzen Reaktionszeiten gemäß vorliegender Erfindung den Umsatz der Kondensationsreaktion noch weiter zu erhöhen, wenngleich die Reaktion auch ohne einen solchen zusätzlichen Katalysator in kurzer Zeit und mit zufriedenstellenden Ausbeuten durchgeführt werden kann.

Wie erwähnt und in den folgenden Ausführungsbeispielen belegt lassen sich nämlich durch das erfindungsgemäße Verfahren die gewünschten Chinoxaline binnen weniger Minuten Reaktionszeit in guten Ausbeuten synthetisieren, ohne dass irgendein Katalysator zugesetzt zu werden braucht.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung auch noch eine von den Erfindern erstmalig synthetisierte, neue Substanz, nämlich das dimere Chinoxalin als Produkt des späteren Beispiels 14, d. h. 2,2',3,3'-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-6,6'-dichinoxalin oder 6-(2,3-Bis(4-methoxyphenyl)chinoxalin-6-yl)-2,3-bis(4-methoxyphenyl)chinoxalin der folgenden Formel (14):



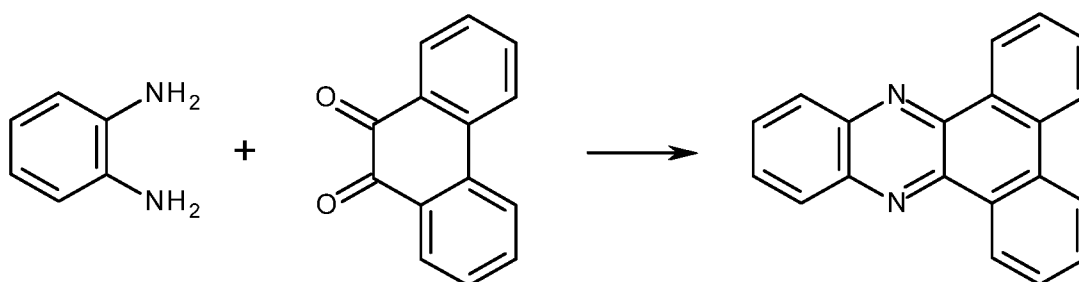
(14)

## BEISPIELE

Die vorliegende Erfindung wird nachstehend anhand von nichteinschränkenden Beispielen näher beschrieben, die zum Zwecke der Illustration angegeben werden.

5 **Beispiel 1**

Herstellung von Dibenzo[a,c]phenazin (CAS 215-64-5) (1)



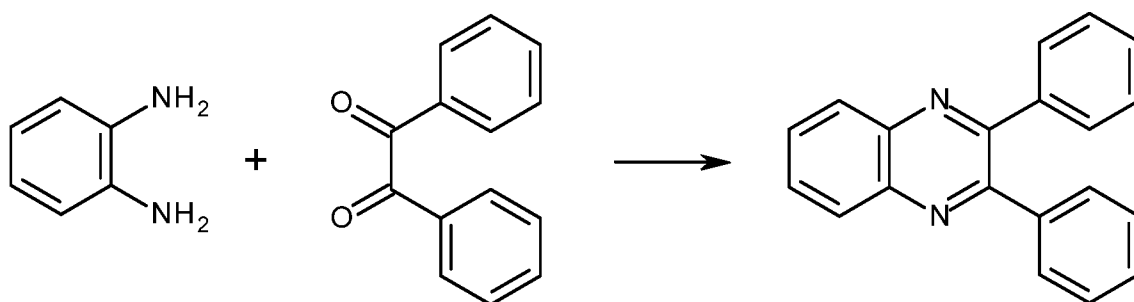
(1)

o-Phenylendiamin (64,9 mg, 0,6 mmol) wurde gemeinsam mit 9,10-Phenanthren-  
10 chinon (124,9 mg, 0,6 mmol) in einen Glasmikrowelleneinsatz eingewogen und mit 15  
ml dest. Wasser überschichtet. Ein Magnetrührstäbchen wurde zugesetzt, wonach der  
Einsatz verschlossen und in einen Mikrowellenreaktor gestellt wurde. Das Reaktions-  
gemisch wurde unter Rühren innerhalb von 2 min auf 230 °C erhitzt und 5 min lang bei  
dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt,  
15 und der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert. Das Produkt wurde mit destilliertem  
Wasser gewaschen und über Nacht in einem auf 80 °C geheizten Trockenschrank ge-  
trocknet. Auf diese Weise wurden 127,9 mg (76,0 % d. Th.) der Titelverbindung erhal-  
ten.

20 <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz; CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9,42 (dd, J = 7,3, 2,2 Hz, 2H), 8,55 (dd, J = 7,5,  
1,7 Hz, 2H), 8,38 (dd, J = 6,5, 3,5 Hz, 2H), 7,87 (dd, J = 6,6, 3,5 Hz, 2H), 7,84-7,69  
(m, 4H).

**Beispiel 2**

Herstellung von 2,3-Diphenylchinoxalin (CAS 1684-14-6) (2)



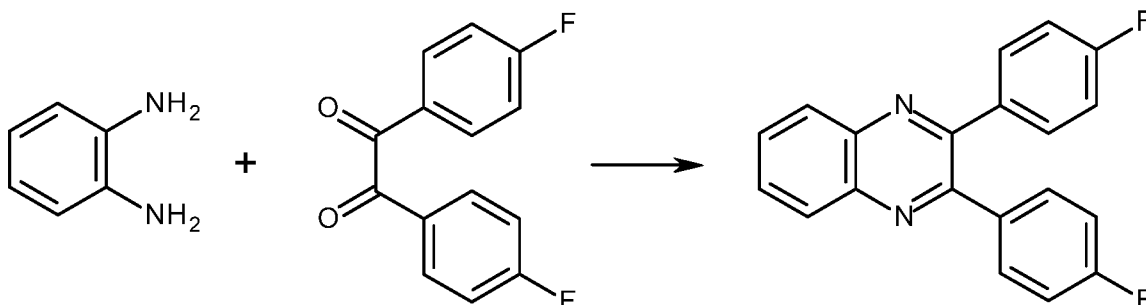
(2)

- 5 Die Synthese erfolgte analog zu Beispiel 1 unter Verwendung von o-Phenylendiamin (64,9 mg, 0,6 mmol) und Benzil (126,2 mg, 0,6 mmol), wobei 107,8 mg (63,6 % d. Th.) der Titelverbindung erhalten wurden.

10  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8,22 (dd,  $J = 6,4, 3,4$  Hz, 2H), 7,79 (dd,  $J = 6,4, 3,4$  Hz, 2H), 7,53 (dd,  $J = 7,5, 2,2$  Hz, 4H), 7,41-7,29 (m, 6H).

**Beispiel 3**

Herstellung von 2,3-Bis(4-fluorphenyl)chinoxalin (CAS 148186-43-0) (3)



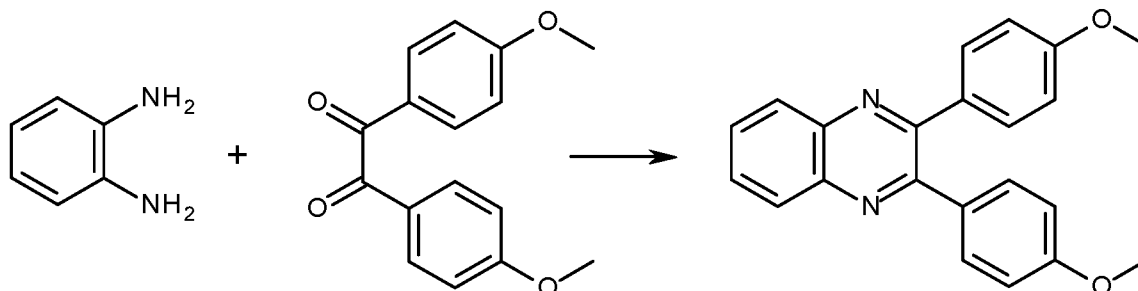
(3)

- 15 Die Synthese erfolgte analog zu Beispiel 1 unter Verwendung von o-Phenylendiamin (64,9 mg, 0,6 mmol) und 4,4'-Difluorbenzil (147,7 mg, 0,6 mmol), wobei 148,9 mg (78,0 % d. Th.) der Titelverbindung erhalten wurden.

20  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8,22 (dd,  $J = 6,4, 3,5$  Hz, 2H), 7,81 (dd,  $J = 6,4, 3,4$  Hz, 2H), 7,55-7,29 (m, 4H), 7,07 (t,  $J = 8,6$  Hz, 4H).

**Beispiel 4**

Herstellung von 2,3-Bis(4-methoxyphenyl)chinoxalin (CAS 7248-16-0) (4)



(4)

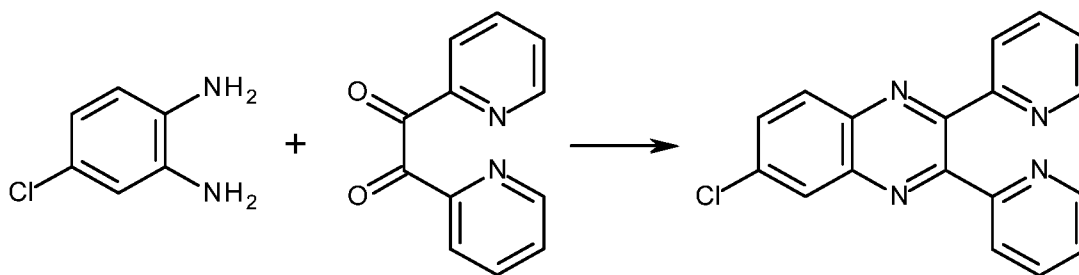
- 5 Die Synthese erfolgte analog zu Beispiel 1 unter Verwendung von o-Phenylendiamin (64,9 mg, 0,6 mmol) und 4,4'-Dimethoxybenzil (162,2 mg, 0,6 mmol), wobei allerdings der gebildete Feststoff nach dem Abfiltrieren fest am Filterpapier anhaftete und daher zusammen mit dem Filter bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet wurde. Anschließend wurde der Feststoff in einem 1:1-Gemisch aus Ethanol und Aceton gelöst, und  
 10 die Lösung am Rotationsverdampfer eingeeengt, wobei 188,3 mg (91 % d. Th.) der Titelverbindung erhalten wurden.

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz; CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8,17 (dd, J = 6,4, 3,4 Hz, 2H), 7,74 (dd, J = 6,4, 3,4 Hz, 2H), 7,50 (d, J = 8,9 Hz, 4H), 6,88 (d, J = 9,0 Hz, 4H), 3,84 (s, 6H).

15

**Beispiel 5**

Herstellung von 6-Chlor-2,3-di(2-pyridyl)chinoxalin (CAS 17401-70-6) (5)



(5)

- 20 Aufgrund der Basizität von 2,2'-Pyridil ist eine Synthese in Wasser analog zu Beispiel 1 nicht möglich. Daher wurden 4-Chlor-1,2-phenylenediamin (85,6 mg, 0,6 mmol) und

2,2'-Pyridil (127,3 mg, 0,6 mmol) zwar in einen Glasmikrowelleneinsatz mit Magnetrührstäbchen eingewogen, allerdings erfolgte die Übersichtung mit Lösungsmittel nicht mit Wasser, sondern mit 15 ml 50%iger Essigsäure (dest. Wasser/Eisessig 1:1). Nach dem Erhitzen mittels Mikrowellenstrahlung binnen 2 min und Halten der Reaktionstemperatur für 5 min wurde das Reaktionsgemisch auf 55 °C abgekühlt. Zu der erhaltenen schwarz-braunen Lösung wurde einige Tropfen 10%ige wässrige NaOH zugesetzt, wobei sich ein schwarz-brauner Niederschlag und eine gelbbraune Suspension bildeten. Letztere wurde abdekantiert, und der Niederschlag wurde in Aceton gelöst und am Rotationsverdampfer eingeeengt, wobei 166,4 mg (87 % d. Th.) der Titelverbindung erhalten wurden.

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm): 8,33-8,22 (m, 4H), 8,04-7,91 (m, 5H), 7,43-7,31 (m, 2H).

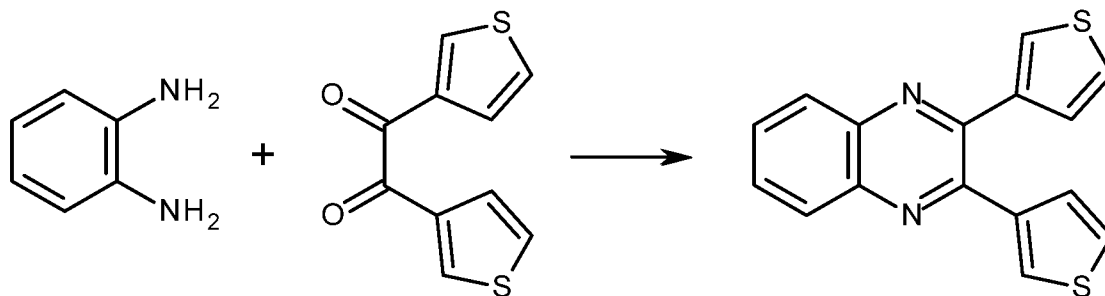
#### 15 **Beispiele 6 bis 12**

In den nachfolgenden Beispielen wurde die folgende, gegenüber Beispiel 1 nur geringfügig modifizierte allgemeine Arbeitsvorschrift A angewandt:

o-Phenylendiamin (42,3 mg, 0,4 mmol) wurde gemeinsam mit dem jeweiligen Diketon (0,4 mmol) in einen Glasmikrowelleneinsatz eingewogen und in 2 ml von entweder dest. Wasser oder 5%iger Essigsäure suspendiert, wonach der Einsatz verschlossen und in einen Mikrowellenreaktor gestellt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 1-2 min auf 230 °C erhitzt und 5, 10 bzw. 30 min lang bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, und der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert. Das Produkt wurde mit destilliertem Wasser gewaschen und über Nacht in einem auf 80 °C geheizten Trockenschrank getrocknet. Gegebenenfalls erfolgte eine weitere Reinigung mittels Umfällung des Produkts durch Lösen in Aceton und Ausfällung in Wasser oder mittels Flash-Säulenchromatographie unter Elution mit einem Gemisch aus Petrolether und Ethylacetat (6:4).

Beispiele 6a bis 6d

Herstellung von 2,3-Di(2-thienyl)chinoxalin (CAS 81321-98-4) (6)



(6)

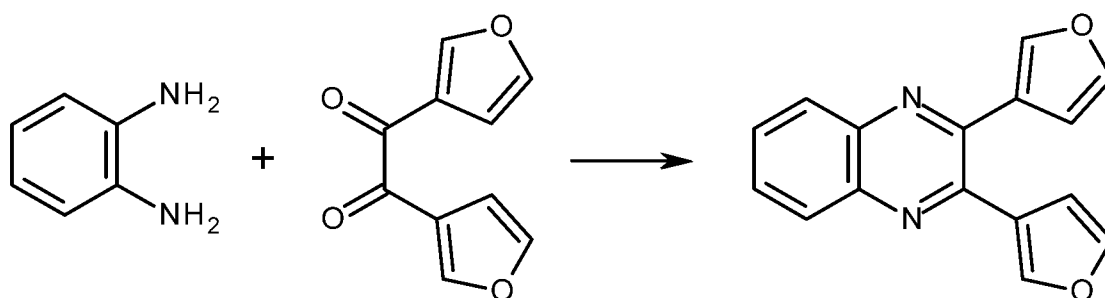
- 5 Die Titelverbindung wurde unter Verwendung von dest. Wasser als Lösungsmittel in einer Ausbeute von 64 % d. Th. nach einer Reaktionszeit von 5 min (Beispiel 6a) und von 87 % d. Th. nach 30 min (Beispiel 6b) und unter Verwendung von 5%iger Essigsäure als Lösungsmittel in einer Ausbeute von 76 % d. Th. nach 5 min (Beispiel 6c) und von ebenfalls 87 % d. Th. nach 10 min (Beispiel 6d) jeweils als gelber Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8,08 (dd, J = 6,4, 3,4 Hz, 2H), 7,72 (dd, J = 6,4, 3,4 Hz, 2H), 7,50 (dd, J = 5,1, 1,0 Hz, 2H), 7,25 (dd, J = 3,7, 1,0 Hz, 2H), 7,04 (dd, J = 5,0, 3,7 Hz, 2H).

- 15 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 146,8, 141,4, 140,7, 130,4, 129,6, 129,1, 128,9, 127,7.

Beispiele 7a bis 7d

Herstellung von 2,3-Di(2-furyl)chinoxalin (CAS 57490-73-0) (7)



(7)

20

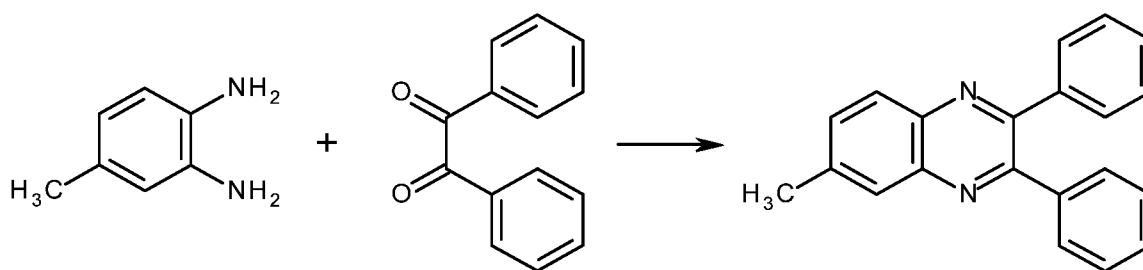
Die Titelverbindung wurde unter Verwendung von dest. Wasser als Lösungsmittel in einer Ausbeute von 63 % d. Th. nach einer Reaktionszeit von 5 min (Beispiel 7a) und von 86 % d. Th. nach 30 min (Beispiel 7b) und unter Verwendung von 5%iger Essigsäure als Lösungsmittel in einer Ausbeute von 74 % d. Th. nach 5 min (Beispiel 7c) und von 84 % d. Th. nach 10 min (Beispiel 7d) jeweils als grauer Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8,15 (dd,  $J = 6,4, 3,4$  Hz, 1H), 7,76 (dd,  $J = 6,4, 3,4$  Hz, 1H), 7,63 (dd,  $J = 1,8, 0,7$  Hz, 2H), 6,68 (dd,  $J = 3,4, 0,7$  Hz, 1H), 6,57 (dd,  $J = 3,4, 1,8$  Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 151,0, 144,4, 142,8, 140,8, 130,6, 129,3, 113,2, 112,1.

### Beispiele 8a und 8b

Herstellung von 2,3-Diphenyl-6-methylchinoxalin (CAS 16107-85-0) (**8**)



(**8**)

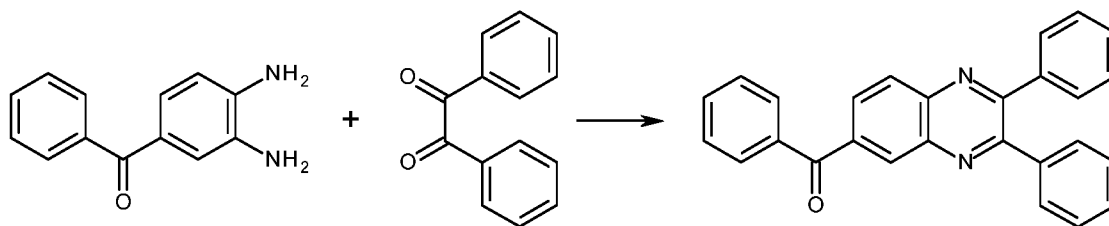
Die Titelverbindung wurde unter Verwendung von 5%iger Essigsäure als Lösungsmittel in einer Ausbeute von 76 % d. Th. nach einer Reaktionszeit von 5 min (Beispiel 8a) und von 86 % d. Th. nach 10 min (Beispiel 8b) jeweils als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8,07 (d,  $J = 8,6$  Hz, 1H), 7,96 (s, 1H), 7,61 (dd,  $J = 8,6, 1,9$  Hz, 1H), 7,54-7,48 (m, 4H), 7,34 (m, 6H), 2,62 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 153,5, 152,7, 141,4, 140,6, 139,9, 139,4, 132,4, 130,0, 130,0, 128,9, 128,8, 128,8, 128,4, 128,2, 22,1.

Beispiele 9a und 9b

Herstellung von 6-Benzoyl-2,3-diphenylchinoxalin ((2,3-Diphenylchinoxalin-6-yl)-phenylmethanon; CAS 150252-47-4) (**9**)

**(9)**

5

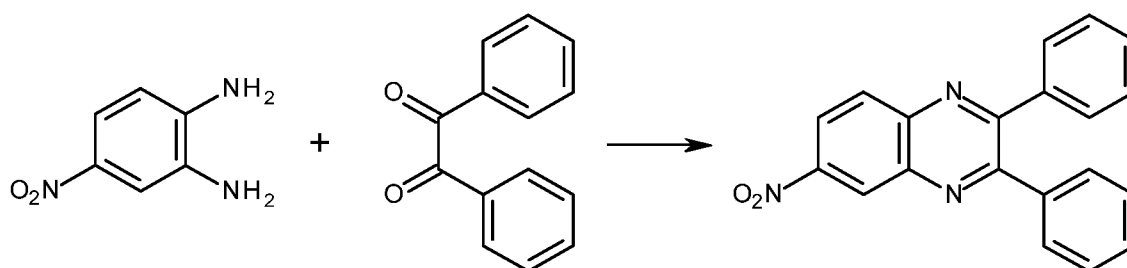
Die Titelverbindung wurde unter Verwendung von 5%iger Essigsäure als Lösungsmittel in einer Ausbeute von 69 % d. Th. nach einer Reaktionszeit von 5 min (Beispiel 9a) und von 80 % d. Th. nach 10 min (Beispiel 9b) jeweils als gelber Feststoff erhalten.

10  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8,54 (dd,  $J = 1,6, 0,8$  Hz, 1H), 8,36-8,19 (m, 2H), 7,91 (dd,  $J = 8,3, 1,3$  Hz, 2H), 7,64 (t,  $J = 7,4$  Hz, 1H), 7,59-7,50 (m, 6H), 7,42-7,30 (m, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 195,9, 155,3, 154,8, 143,1, 140,3, 138,8, 138,7, 138,4, 137,3, 133,0, 132,6, 130,3, 130,0, 130,0, 129,91, 129,87, 129,4, 129,3, 128,7, 15  
128,5, 128,5.

Beispiele 10a und 10b

Herstellung von 2,3-Diphenyl-6-nitrochinoxalin (CAS 7466-45-7) (**10**)

**(10)**

20

Die Titelverbindung wurde unter Verwendung von 5%iger Essigsäure als Lösungsmittel in einer Ausbeute von 71 % d. Th. nach einer Reaktionszeit von 5 min (Beispiel

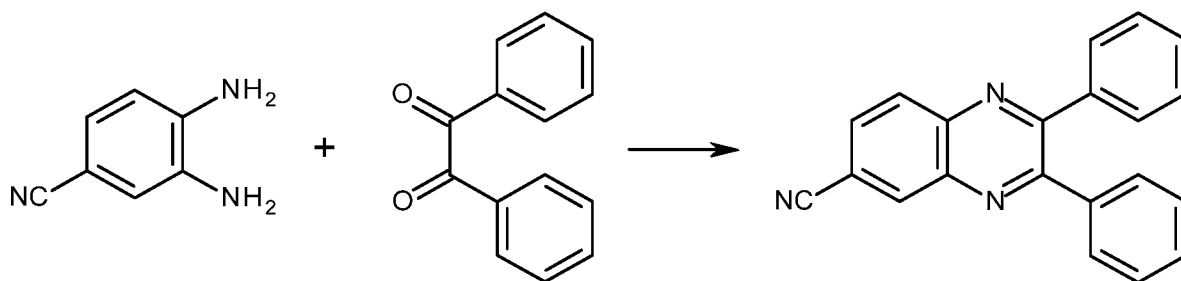
10a) und von 80 % d. Th. nach 10 min (Beispiel 10b) jeweils als gelber Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9,08 (d, J = 2,5 Hz, 1H), 8,53 (dd, J = 9,2, 2,5 Hz, 1H), 8,30 (d, J = 9,2 Hz, 1H), 7,62-7,52 (m, 4H), 7,46-7,35 (m, 6H).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 156,5, 155,8, 148,0, 143,7, 140,1, 138,24, 138,17, 130,9, 130,0, 129,97, 129,92, 129,8, 128,6, 125,8, 123,5.

### Beispiele 11a und 11b

10 Herstellung von 6-Cyano-2,3-diphenylchinoxalin (2,3-Diphenylchinoxalin-6-carbonitril; CAS 32388-07-1) (**11**)



(11)

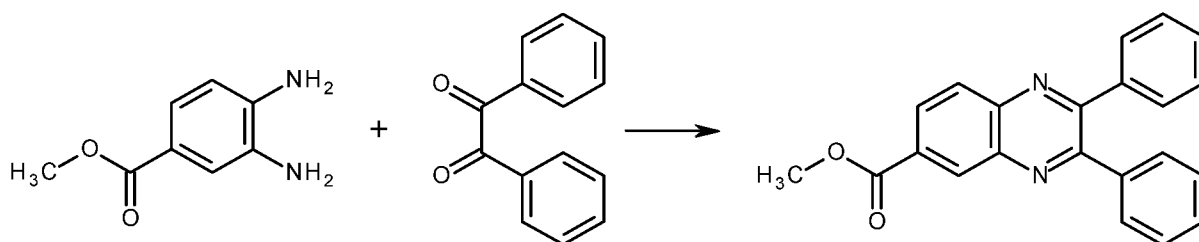
15 Die Titelverbindung wurde unter Verwendung von 5%iger Essigsäure als Lösungsmittel in einer Ausbeute von 84 % d. Th. nach einer Reaktionszeit von 5 min (Beispiel 11a) und von 97 % d. Th. nach 10 min (Beispiel 11b) jeweils als weißer Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8,54 (d, J = 1,3 Hz, 1H), 8,25 (d, J = 8,6 Hz, 1H), 7,90 (dd, J = 8,6, 1,8 Hz, 1H), 7,54 (ddq, J = 8,3, 4,4, 1,9 Hz, 4H), 7,45-7,32 (m, 6H).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 156,1, 155,5, 142,7, 140,4, 138,3, 138,3, 135,3, 130,9, 130,8, 130,0, 129,9, 129,8, 129,7, 128,6, 118,3, 113,4.

Beispiele 12a und 12b

Herstellung von 2,3-Diphenyl-6-methoxycarbonylchinoxalin ((2,3-Diphenylchinoxalin-6-carbonsäuremethylester; CAS 32387-86-3) **(12)**)



5

**(12)**

Die Titelverbindung wurde unter Verwendung von 5%iger Essigsäure als Lösungsmittel in einer Ausbeute von 81 % d. Th. nach einer Reaktionszeit von 5 min (Beispiel 12a) und von 93 % d. Th. nach 10 min (Beispiel 12b) jeweils als weißer Feststoff erhalten.

10

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8,91 (dd, J = 1,9, 0,6 Hz, 1H), 8,37 (dd, J = 8,7, 1,9 Hz, 1H), 8,21 (dd, J = 8,7, 0,6 Hz, 1H), 7,54 (m, 4H), 7,33 (m, 6H), 4,02 (s, 3H).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 166,4, 155,2, 154,5, 143,2, 140,5, 138,6, 132,0, 131,2, 129,89, 129,85, 129,5, 129,4, 129,3, 129,2, 128,4, 128,4, 52,6.

15

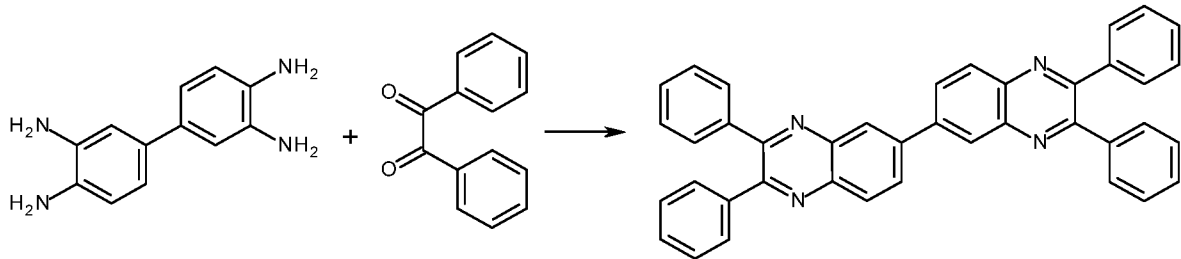
Beispiele 13 bis 15

In den nachfolgenden Beispielen wurde die obige allgemeine Arbeitsvorschrift A insofern modifiziert, als anstelle von 0,4 mmol o-Phenylendiamin dessen Dimer 3,3'-Diaminobenzidin (42,8 g, 0,2 mmol) mit 0,4 mmol des jeweiligen Diketons umgesetzt wurde.

20

Beispiele 13a und 13b

Herstellung von 2,2',3,3'-Tetraphenyl-6,6'-dichinoxalin (6-(2,3-Diphenylchinoxalin-6-yl)-2,3-diphenylchinoxalin; CAS 16111-01-6) (**13**)



5

**(13)**

Die Titelverbindung wurde unter Verwendung von 5%iger Essigsäure als Lösungsmittel in einer Ausbeute von 82 % d. Th. nach einer Reaktionszeit von 5 min (Beispiel 13a) und von 93 % d. Th. nach 10 min (Beispiel 13b) jeweils als gelber Feststoff erhalten.

10

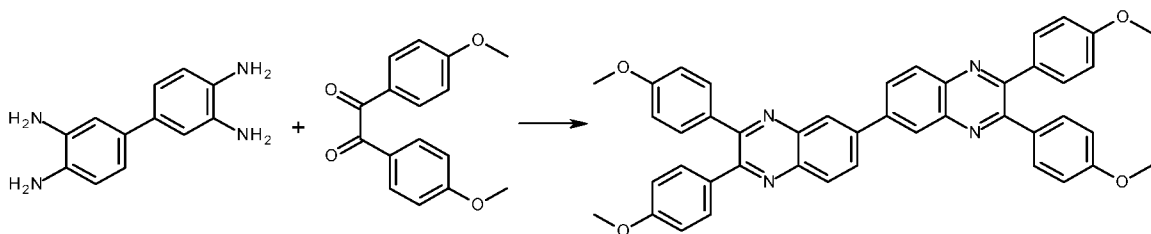
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8,61 (d,  $J = 1,9$  Hz, 1H), 8,33 (d,  $J = 8,7$  Hz, 1H), 8,24 (dd,  $J = 8,7, 1,9$  Hz, 1H), 7,61-7,53 (m, 4H), 7,42-7,32 (m, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 154,3, 153,9, 141,5, 141,4, 141,0, 139,03, 139,02, 130,1, 130,0, 129,7, 129,2, 129,1, 128,5, 127,6.

15

Beispiele 14a und 14b

Herstellung von 2,2',3,3'-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-6,6'-dichinoxalin (6-(2,3-Bis(4-methoxyphenyl)chinoxalin-6-yl)-2,3-bis(4-methoxyphenyl)chinoxalin) (**14**)



20

**(14)**

Die Titelverbindung wurde unter Verwendung von 5%iger Essigsäure als Lösungsmittel in einer Ausbeute von 82 % d. Th. nach einer Reaktionszeit von 5 min (Beispiel

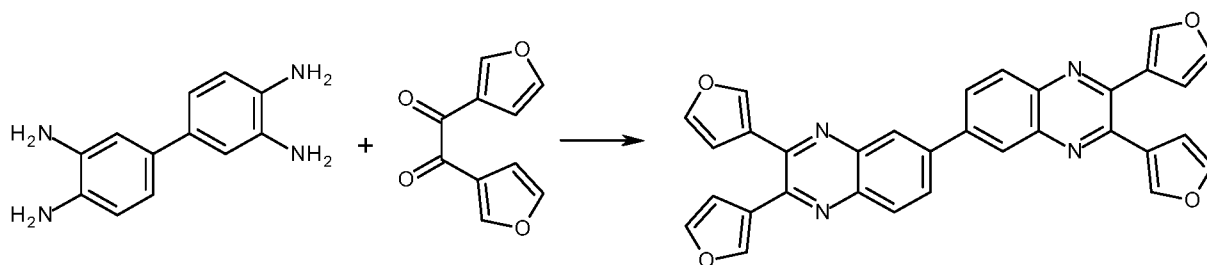
14a) und von 92 % d. Th. nach 10 min (Beispiel 14b) jeweils als gelber Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8,56 (s, 1H), 8,28 (d, J = 8,7 Hz, 1H), 8,19 (d, J = 8,7 Hz, 1H), 7,55 (d, J = 7,8 Hz, 8H), 6,90 (d, J = 7,8 Hz, 8H), 3,85 (s, 12H).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 160,4, 153,6, 153,2, 141,1, 141,0, 140,6, 131,4, 129,6, 129,2, 127,1, 113,9, 55,4.

### Beispiele 15a und 15b

10 Herstellung von 2,2',3,3'-Tetra(2-furyl)-6,6'-dichinoxalin (6-(2,3-Di(2-furyl)chinoxalin-6-yl)-2,3-di(2-furyl)chinoxalin; CAS 161452-99-9) (**15**)



(**15**)

15 Die Titelverbindung wurde unter Verwendung von 5%iger Essigsäure als Lösungsmittel in einer Ausbeute von 83 % d. Th. nach einer Reaktionszeit von 5 min (Beispiel 15a) und von 94 % d. Th. nach 10 min (Beispiel 15b) jeweils als gelber Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8,52 (d, J = 1,8 Hz, 1H), 8,26 (d, J = 8,78 Hz, 1H), 8,18 (dd, J = 8,8, 1,8 Hz, 1H), 7,65 (s, 4H), 6,73 (dd, J = 9,6, 3,4 Hz, 4H), 6,59 (m, 4H).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 150,9, 144,6, 144,5, 143,4, 142,9, 141,5, 140,9, 140,5, 129,99, 129,97, 127,4, 113,5, 113,5, 112,2.

### Vergleichsbeispiel 1

25 In diesem Versuch wurde o-Phenylendiamin alleine, also ohne Reaktionspartner, mit 15 ml dest. Wasser versetzt und in einem Stahlautoklaven über Nacht auf 200 °C erhitzt. Nach der Trocknung im Hochvakuum wurde ein FT-IR-ATR-Spektrum aufge-

nommen und mit einem Spektrum des Ausgangsmaterials vor dem Erhitzen verglichen, wobei die beiden Kurven übereinandergelegt wurden.

5 Fig. 1 zeigt diesen Vergleich, wobei die Kurve nach dem Aussetzen gegenüber hydrothermalen Bedingungen strichliert und jene des Ausgangsmaterials fettgedruckt dargestellt sind. Man erkennt, dass praktisch alle charakteristischen Banden verschwunden waren, was bedeutet, dass das o-Phenylendiamin während der hydrothermalen Bedingungen nahezu vollständig reagiert hatte. Eine rasche NMR-Analyse zeigte jedoch, dass nicht (oder nicht nur) das im eingangs gezeigten Schema 2 gezeigte  
10 o-Chinondiimin bzw. 2,3-Diaminophenazin, sondern eine Vielzahl von Reaktionsprodukten entstanden war.

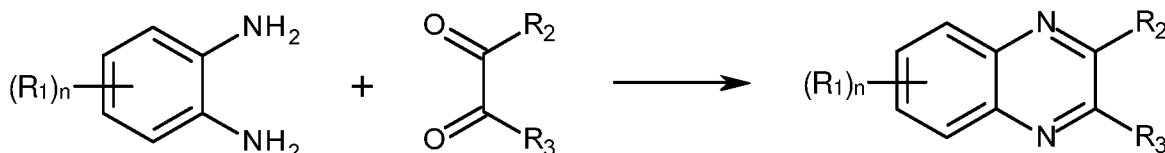
Aus diesen Grund war es sehr überraschend, dass es möglich war, o-Phenylendiamin sowie dessen ebenfalls oxidationsempfindliches Dimer 3,3'-Diaminobenzidin mit  
15 verschiedenen Diketonen unter hydrothermalen Bedingungen zu entsprechenden Chinoxalinen umzusetzen – und das in guten Ausbeuten, sofern das Erhitzen auf die hydrothermalen Bedingungen und die Kondensationsreaktion ausreichend rasch vonstatten gehen.

20

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Chinoxalinen durch Kondensation von gegebenenfalls substituiertem o-Phenylendiamin mit einem Diketon gemäß folgendem Reaktionsschema:

Schema 4



worin:

- 10  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  jeweils unabhängig Wasserstoff oder ein einwertiger, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind, wobei ein oder mehrere Kohlenstoffatome gegebenenfalls durch Heteroatome ersetzt sind, die jeweils unabhängig aus O, N, S, F, Cl und Br ausgewählt sind, und  $n$  eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist;

- 15 wobei gegebenenfalls zwei Reste  $R_1$  und/oder die Reste  $R_2$  und  $R_3$  miteinander verbunden sind und zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden und/oder je ein  $R_1$  zweier o-Phenylendiamin-Moleküle zusammen für eine chemische Bindung stehen und somit ein Diaminobenzidin bilden; und

- 20 wobei die Kondensationsreaktion in Wasser als Lösungsmittel durch Erhitzen der Reaktanten unter Druck auf eine Reaktionstemperatur  $> 100$  °C durchgeführt wird.

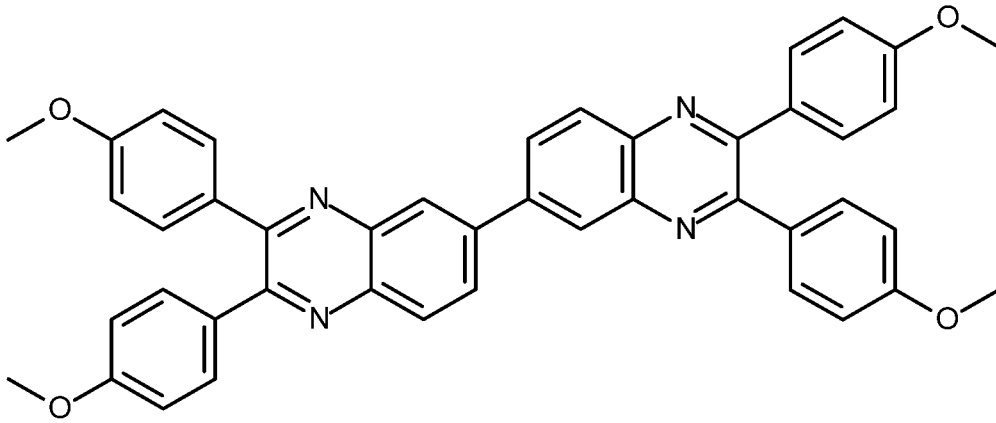
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel eine wässrige Lösung von Essigsäure ist.

25

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel eine etwa 1- bis etwa 10%ige wässrige Lösung von Essigsäure ist.

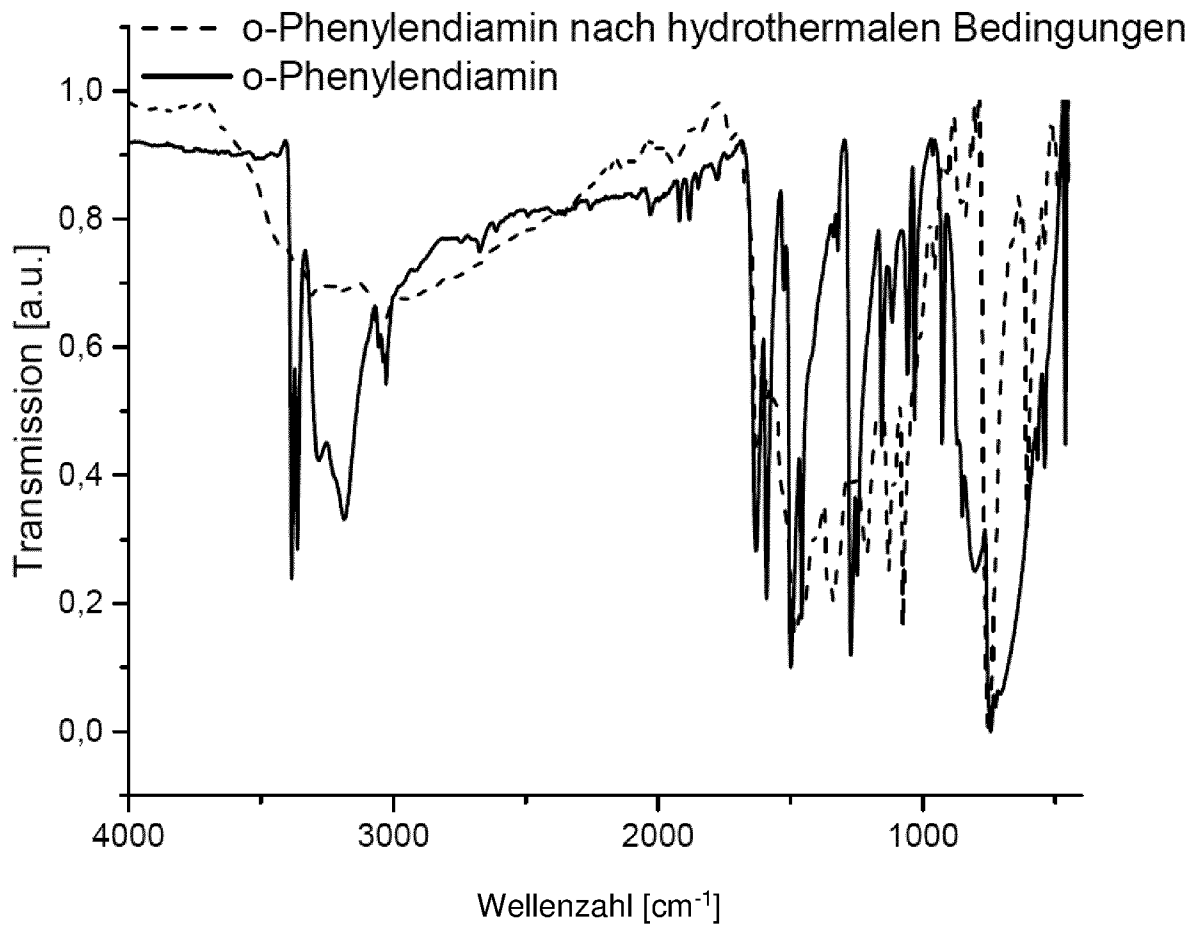
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel eine etwa 5%ige wässrige Lösung von Essigsäure ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass  
5 auf eine Reaktionstemperatur von zumindest 200 °C erhitzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass auf eine Reaktions-  
temperatur von etwa 230 °C erhitzt wird.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass  
das Erhitzen auf die Reaktionstemperatur unter Einsatz von Mikrowellenstrahlung  
binnen 2 min erfolgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass  
15 die Reaktionstemperatur für eine Zeitspanne von nicht mehr als 10 min gehalten wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktions-  
temperatur für eine Zeitspanne von nicht mehr als 5 min gehalten wird.
- 20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass  
R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> jeweils aromatische Reste sind, die gegebenenfalls miteinander verbunden  
sind.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass  
25 je ein R<sub>1</sub> zweier o-Phenylendiamin-Moleküle zusammen eine chemische Bindung und  
somit ein Diaminobenzidin bilden.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Diamino-  
benzidin 3,3'-Diaminobenzidin ist.

13. 2,2',3,3'-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-6,6'-dichinoxalin bzw. 6-(2,3-Bis(4-methoxyphenyl)chinoxalin-6-yl)-2,3-bis(4-methoxyphenyl)chinoxalin der folgenden Formel (14)



5

(14)

**Figur 1**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/055176

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C07D 241/46(2006.01)i; C07D 401/14(2006.01)i; C07D 405/14(2006.01)i; C07D 409/14(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SUN L ET AL. "Study of methoxyphenylquinoxalines (MOPQs) as photoinitiators in the negative photo-resist" <i>PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, ELSEVIER BV, NL</i> , Vol. 67, No. 3, 01 March 2010 (2010-03-01), pages 225-232, [retrieved on 2010-02-05] DOI: 10.1016/J.PORGCOAT.2009.12.005 ISSN: 0300-9440, XP026893049 page 226; compounds T3MOP-DQ	13
X	WO 2010126006 A1 (HITACHI CHEMICAL CO LTD [JP]; UNIV SHANGHAI JIAOTONG [CN] ET AL.) 04 November 2010 (2010-11-04) page 23; compound 13 examples claims	13
X	JP H0726255 A (IDEMITSU KOSAN CO) 27 January 1995 (1995-01-27) RN: 161452-93-3 the whole document	13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>10 June 2020</b>		Date of mailing of the international search report <b>23 June 2020</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Stix-Malaun, Elke</b>  Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP H06207169 A (IDEMITSU KOSAN CO) 26 July 1994 (1994-07-26) examples claims page 4; claims	13
X	CN 106749243 A (TIANMA MICRO-ELECTRONICS CO LTD) 31 May 2017 (2017-05-31) page 5, paragraph 37	1-12
X	WO 2005123737 A2 (GEORGIA TECH RES INST [US]; MARDER SETH [US] ET AL.) 29 December 2005 (2005-12-29) page 78	1-12
X	GUANGBO CHE ET AL. "Hydrothermal Syntheses of Some Derivatives of Tetraazatriphenylene" <i>SYNTHETIC COMMUNICATIONS</i> , PHILADELPHIA, PA; US, Vol. 36, No. 17, 01 August 2006 (2006-08-01), pages 2519-2524 DOI: 10.1080/00397910600781323 ISSN: 0039-7911, XP055703084 scheme 2; page 2522 Results and discussion; page 2523	1-12
X	DINESH KUMAR ET AL. "Surfactant micelles as microreactors for the synthesis of quinoxalines in water: scope and limitations of surfactant catalysis" <i>RSC ADVANCES</i> , Vol. 3, No. 35, 01 January 2013 (2013-01-01), page 15157 DOI: 10.1039/c3ra41038b ISSN: 2046-2069, XP055703057 scheme 1 Experimental section; page 15158	1-12
X	VALERIE A. KUEHL ET AL. "A Highly Ordered Nanoporous, Two-Dimensional Covalent Organic Framework with Modifiable Pores, and Its Application in Water Purification and Ion Sieving" <i>JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY</i> , US, Vol. 140, No. 51, 26 December 2018 (2018-12-26), pages 18200-18207 DOI: 10.1021/jacs.8b11482 ISSN: 0002-7863, XP055703093 page 18201; figure 1 Results and Discussion; page 18202 Conclusion; page 18205	1-12

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2020/055176**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2010126006	A1	04 November 2010	CN	102395924	A	28 March 2012
				JP	4756112	B2	24 August 2011
				JP	WO2010126006	A1	01 November 2012
				KR	20120026027	A	16 March 2012
				TW	201115268	A	01 May 2011
				WO	2010126006	A1	04 November 2010
JP	H0726255	A	27 January 1995	NONE			
JP	H06207169	A	26 July 1994	NONE			
CN	106749243	A	31 May 2017	NONE			
WO	2005123737	A2	29 December 2005	US	2009065057	A1	12 March 2009
				WO	2005123737	A2	29 December 2005

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07D241/46 C07D401/14 C07D405/14 C07D409/14 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTER GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) C07D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	SUN L ET AL: "Study of methoxyphenylquinoxalines (MOPQs) as photoinitiators in the negative photo-resist", PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, ELSEVIER BV, NL, Bd. 67, Nr. 3, 1. März 2010 (2010-03-01), Seiten 225-232, XP026893049, ISSN: 0300-9440, DOI: 10.1016/J.PORGCOAT.2009.12.005 [gefunden am 2010-02-05] Seite 226; Verbindungen T3MOP-DQ ----- -/-	13
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
10. Juni 2020	23/06/2020	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Stix-Malaun, Elke	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2010/126006 A1 (HITACHI CHEMICAL CO LTD [JP]; UNIV SHANGHAI JIAOTONG [CN] ET AL.) 4. November 2010 (2010-11-04) Seite 23; Verbindung 13 Beispiele Ansprüche	13
X	JP H07 26255 A (IDEMITSU KOSAN CO) 27. Januar 1995 (1995-01-27) RN: 161452-93-3 das ganze Dokument	13
X	JP H06 207169 A (IDEMITSU KOSAN CO) 26. Juli 1994 (1994-07-26) Beispiele Ansprüche Seite 4; Ansprüche	13
X	CN 106 749 243 A (TIANMA MICRO-ELECTRONICS CO LTD) 31. Mai 2017 (2017-05-31) Seite 5, Absatz 37	1-12
X	WO 2005/123737 A2 (GEORGIA TECH RES INST [US]; MARDER SETH [US] ET AL.) 29. Dezember 2005 (2005-12-29) Seite 78	1-12
X	GUANGBO CHE ET AL: "Hydrothermal Syntheses of Some Derivatives of Tetraazatriphenylene", SYNTHETIC COMMUNICATIONS, Bd. 36, Nr. 17, 1. August 2006 (2006-08-01), Seiten 2519-2524, XP055703084, PHILADELPHIA, PA; US ISSN: 0039-7911, DOI: 10.1080/00397910600781323 Scheme 2; Seite 2522 Results and discussion; Seite 2523	1-12
X	DINESH KUMAR ET AL: "Surfactant micelles as microreactors for the synthesis of quinoxalines in water: scope and limitations of surfactant catalysis", RSC ADVANCES, Bd. 3, Nr. 35, 1. Januar 2013 (2013-01-01), Seite 15157, XP55703057, ISSN: 2046-2069, DOI: 10.1039/c3ra41038b Scheme 1 Experimental section; Seite 15158	1-12
	----- -/--	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>VALERIE A. KUEHL ET AL: "A Highly Ordered Nanoporous, Two-Dimensional Covalent Organic Framework with Modifiable Pores, and Its Application in Water Purification and Ion Sieving",            JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY,            Bd. 140, Nr. 51,            26. Dezember 2018 (2018-12-26), Seiten            18200-18207, XP055703093,            US            ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/jacs.8b11482            Seite 18201; Abbildung 1            Results and Discussion;            Seite 18202            Conclusion;            Seite 18205</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-12

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/055176

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010126006 A1	04-11-2010	CN 102395924 A	28-03-2012
		JP 4756112 B2	24-08-2011
		JP W02010126006 A1	01-11-2012
		KR 20120026027 A	16-03-2012
		TW 201115268 A	01-05-2011
		WO 2010126006 A1	04-11-2010
-----			
JP H0726255 A	27-01-1995	KEINE	
-----			
JP H06207169 A	26-07-1994	KEINE	
-----			
CN 106749243 A	31-05-2017	KEINE	
-----			
WO 2005123737 A2	29-12-2005	US 2009065057 A1	12-03-2009
		WO 2005123737 A2	29-12-2005
-----			