

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

12 PATENTSCHRIFT A5

11

628 050

21 Gesuchsnummer: 3202/77

73 Inhaber:
Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.,
Shin-nanyo-shi/Yamaguchi-ken (JP)

22 Anmeldungsdatum: 15.03.1977

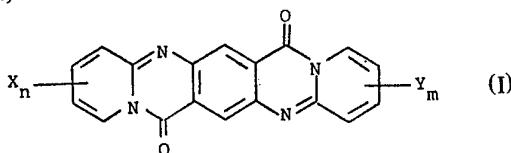
72 Erfinder:
Yasukazu Yokoyama, Toshima-ku/Tokyo (JP)
Eiji Iwamoto, Yamato-shi/Kanagawa-ken (JP)

24 Patent erteilt: 15.02.1982

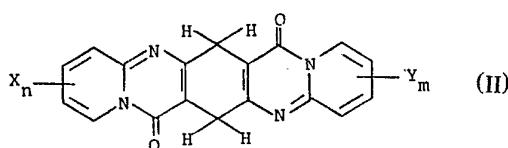
74 Vertreter:
Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

54 Verfahren zur Herstellung von speziellen Chinazolonderivaten.

57 Zur Herstellung eines 7,15-Dihydropyrido(2,1-b)1',
2':1,2)pyrimido(4,5-g)chinazolin-7,15-dions der For-
mel (I)



mit X, Y und n und m wie im Patentanspruch 1, wird
ausgegangen von einem 6,7,14,15-Tetrahydropyrido(2,1-
b)pyrido(1',2':1,2)pyrimido(4,5-g)chinazolin-7,15-dion
der Formel (II)

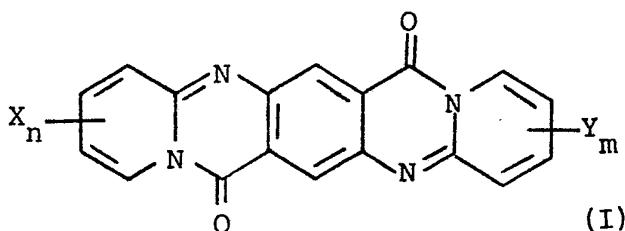


Unter sauren Bedingungen wird nun in einem flüssigen
Medium die Verbindung der Formel (II) mit einem Chi-
nolon zu einer Verbindung der Formel (I) oxidiert.

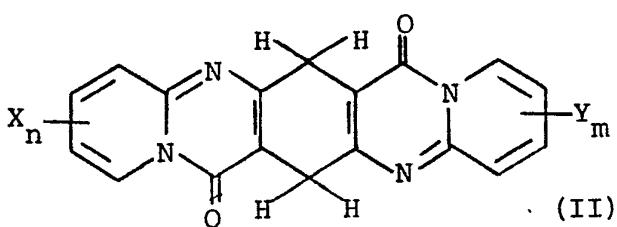
Verwendung finden die derart hergestellten Derivate
als organische Pigmente.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines 7,15-Dihydropyrido-[2,1-b]pyrido[1',2':1,2]pyrimido[4,5-g]chinazolin-7,15-dions der Formel (I)



worin X und Y eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder ein Halogenatom und n und m die Zahlen 0, 1 oder 2 bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass ein 6,7,14,15-Tetrahydropyrido-[2,1-b]pyrido[1',2':1,2]pyrimido[4,5-g]chinazolin-7,15-dion der Formel (II)



worin X, Y, n und m die oben definierte Bedeutung haben, unter sauren Bedingungen in einem flüssigen Medium mit einem Chinon zu einer Verbindung der Formel (I) oxidiert wird.

2. Verfahren gemäß Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation in Essigsäure, Schwefelsäure oder einer wässrigen Lösung davon durchgeführt wird.

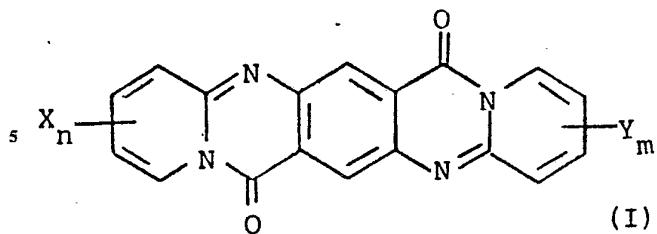
3. Verfahren gemäß Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation in konzentrierter Schwefelsäure durchgeführt wird, dass die Reaktionsmischung in Eiswasser geschüttet, dass die abgeschiedenen Kristalle enthaltende anfallende Dispersion neutralisiert wird und dass die erhaltenen Kristalle abgetrennt werden.

4. Verfahren gemäß einem der Patentansprüche 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein 6,7,14,15-Tetrahydropyrido-[2,1-b]pyrido[1',2':2,2]pyrimido[4,5-g]chinazolin-7,15-dion der Formel (II), in der n und m 0 sind, oder in der X und Y eine Methylgruppe darstellen, als Ausgangsmaterial verwendet wird.

5. Verfahren gemäß einem der Patentansprüche 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Chinon Benzochinon oder Tetrachlor-p-benzochinon verwendet wird.

6. Verfahren gemäß einem der Patentansprüche 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation erhöhter Temperatur, vorzugsweise im Bereich von 60 bis 130°C, durchgeführt wird.

7. Mittels des Verfahrens gemäß Patentanspruch 1 erhaltenes 7,15-Dihydropyrido-[2,1-b]pyrido[1',2':1,2]pyrimido[4,5-g]chinazolin-7,15-dion der Formel (I).

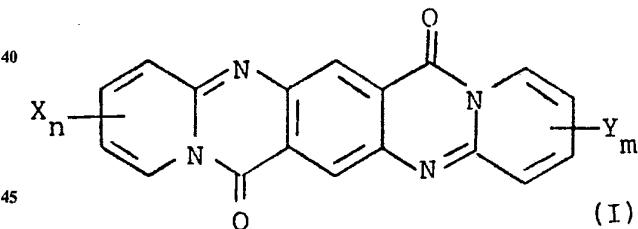


10 worin X und Y eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder ein Halogenatom und n und m die Zahlen 0, 1 oder 2 bedeuten; die genannten Derivate sind als Pigmente und elektrophotographische Pigmente nützlich. Das 7,15-Dihydropyrido-[2,1-b]pyrido[1',2':1,2]pyrimido[4,5-g]chinazolin-7,15-dion und dessen Derivate sind als organische rote Pigmente und elektrophotographische Pigmente nützlich.

Es ist bekannt, diese Verbindungen durch Erhitzen von 6,7,14,15-Tetrahydropyrido-[2,1-b]pyrido[1',2':1,2]pyrimido[4,5-g]chinazolin-7,15-dion oder den Derivaten dieser Verbindung in Nitrobenzol, Eisessig und Piperidin herzustellen (US-PS Nr. 3 888 665).

Die Erfinder haben früher ein verbessertes Verfahren zur Herstellung der ersten Verbindungen erfunden, nach dem 25 die letzteren Verbindungen unter alkalischen Bedingungen zur Reaktion gebracht wurden (japanische ungeprüfte Patentanmeldung 42724/1976). Bei diesem verbesserten Verfahren wird die Reaktion unter alkalischen Bedingungen durchgeführt, wobei eine ringgeöffnete Verbindung hergestellt wird. 30 Um diese Verbindung zu der angestrebten Verbindung umzusetzen ist es nötig, das Reaktionsgemisch nach der Reaktion zwecks Recyclisierung anzusäubern, wodurch der Betrieb dieses Verfahrens erschwert wird. Zum anderen ist es nötig gewesen, ein teures organisches Lösungsmittel zu benutzen.

35 Das erfundungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines 7,15-Dihydropyrido-[2,1-b]pyrido[1',2':1,2]pyrimido[4,5-g]chinazolin-7,15-dions der Formel I



worin X und Y eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder ein Halogenatom und n und m die Zahlen 0, 1 oder 2 bedeuten, ist im vorangehenden Patentanspruch 1 charakterisiert.

Zu den flüssigen Medien, in denen die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegenden Reaktionsabläufe stattfinden können, gehören Wasser, Alkohole und organische Säuren, wie Essigsäure. Eine Mineralsäure, wie Schwefelsäure, Salzsäure, oder eine organische Säure, wie Essigsäure, wird hinzugegeben, um für das Reaktionssystem die sauren Bedingungen zu schaffen. Wenn eine Säure, wie Schwefelsäure, 60 organische Säuren usw., als flüssiges Medium zur Anwendung kommen, ist es nicht erforderlich, eine Säure hinzuzufügen, um saure Bedingungen herzustellen.

Die Menge des flüssigen Mediums ist nicht entscheidend und liegt vorzugsweise etwa 3- bis 50mal so hoch wie die 65 Menge der Verbindung nach der Formel II. Die als Oxidationsmittel geeigneten Chinone erfassen Benzochinon, Halogenbenzochinone, wie Tetrachlor-p-benzochinon, Cyanbenzochinone, wie Dichlor-dicyanbenzochinon usw. Die Menge

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von speziellen Chinazolonderivaten der Formel I

an Chinon beträgt in der Regel mehr als 1 Mol, vorzugsweise 1 bis 3 Mole, insbesondere 1,0 bis 1,2 Mole pro Mol der Verbindung der Formel II.

Die erfundungsgemäss durchzuführende Oxidation wird durch Reaktion der Verbindung der Formel II mit Chinon als Oxidationsmittel in einem flüssigen Medium im allgemeinen bei 60 bis 150°C, vorzugsweise 100 bis 130°C, durchgeführt. Die Reaktionsdauer hängt von der Reaktionstemperatur, der Art des Mediums und dem als Oxidationsmittel gewählten Chinon ab. Sie liegt vorzugsweise in dem Bereich von 30 Minuten bis 4 Stunden.

Wenn das Verfahrensprodukt nach der Formel I als Pigment zu Anwendung kommt, wird es bevorzugt, die Ausgangsverbindungen in konzentrierter Schwefelsäure umzusetzen, die Reaktionsmischung tropfenweise nach der Reaktion in ein organisches Lösungsmittel einzubringen, um danach mittels einer Base zu neutralisieren und die abgeschiedenen feinen Kristalle abzutrennen, wobei der Pigmentierschritt kombiniert werden kann, um feine Kristalle der Verbindung nach der Formel I zu erhalten, die hervorragende Färbekraft zeigen und als Pigment geeignet sind.

Die Erfindung wird nachfolgend durch spezielle Beispiele noch näher beschrieben. In den Beispielen bedeutet der Ausdruck «Teile» jeweils «Gewichtsteile».

Beispiel 1

In einen 1-Liter-Kolben, der mit einem Rückflusskühler versehen war, wurden 10 Gewichtsteile 6,7,14,15-Tetrahydropyrido[2,1-b]pyrido[1',2':1,2]pyrimido[4,5-g]chinazolin-7,15-dion, 10 Gewichtsteile p-Benzochinon und 500 Gewichtsteile 2n H₂SO₄ eingebracht. Die Reaktion wurde unter Rückflussbedingungen 1 Stunde lang durchgeführt.

Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionsmischung gekühlt und mit einer wässrigen Lösung Natriumhydroxid neutralisiert, um einen roten Niederschlag zu erhalten. Der rote Niederschlag wurde mittels Filtration abgetrennt und mit einer 2gew.-%igen wässrigen Lösung Natriumhydroxid, mit Wasser und dann mit Aceton gewaschen, um den Überschuss an Benzochinon und Hydrochinon zu entfernen. Das Produkt wurde getrocknet. Es wurden 10 Gewichtsteile der roten Kristalle des 7,15-Dihydropyrido[2,1-b]pyrido[1',2':1,2]pyrimido[4,5-g]chinazolin-7,15-dions erhalten. Ausbeute: 100%; Reinheit: mindestens 98%.

Beispiel 2

Eine Mischung aus 10 Gewichtsteilen 6,7,14,15-Tetrahydropyrido[2,1-b]pyrido[1',2':1,2]pyrimido[4,5-g]chinazolin-7,15-dion und 8 Gewichtsteilen Tetrachlor-p-benzochinon in 100 Gewichtsteilen konzentrierter Schwefelsäure wurden 3 Stunden lang auf 120 bis 130°C erhitzt.

Nach dem Kühlen wurden das Tetrachlor-p-benzochinon und Tetrachlorhydrochinon, die nicht in konzentrierter Schwefelsäure gelöst waren, mittels Filtration der Reaktionsmischung durch einen Glasfilter Nr. 4 abgetrennt.

Die erhaltene konzentrierte Schwefelsäurelösung wurde tropfenweise zu 300 Teilen eines Methanolvolumens unter Kühlung mit Eiswasser gegeben, um einen gelben Niederschlag zu erhalten.

Nach der Zugabe wurde die Reaktionsmischung mit einer 30%igen wässrigen Lösung des Natriumhydroxids neutralisiert, um rote feine Kristalle auszuscheiden. Der Niederschlag wurde mittels Filtration abgetrennt, mit heißem Wasser gewaschen und dann getrocknet, um 10 Gewichtsteile rote Kristalle des 7,15-Dihydropyrido[2,1-b]pyrido[1',2':1,2]pyrimido[4,5-g]chinazolin-7,15-dions zu erhalten. Ausbeute: 100%; Reinheit: mindestens 98%.

Die feinen Kristalle konnten als rote Pigmente ohne weitere Behandlung verwendet werden.

Beispiel 3

In einem Reaktor des Beispiels 1 wurden 10 Gewichtsteile 6,7,14,15-Tetrahydropyrido[2,1-b]pyrido[1',2':1,2]pyrimido[4,5-g]chinazolin-7,15-dion, 10 Gewichtsteile 5 Tetrachlor-p-benzochinon und 200 Gewichtsteile Eisessig unter Rückflussbedingungen 4 Stunden lang erhitzt, um orange-rötliche Kristalle auszuscheiden.

Nach dem Kühlen der Reaktionsmischung wurden die Kristalle mittels Filtration abgetrennt und mit Aceton gewaschen. Die erhaltenen orange-rötlichen, nadelähnlichen Kristalle (17 Gewichtsteile) wurden in 100 Gewichtsteilen konzentrierter Schwefelsäure dispergiert, um den löslichen Anteil herauszulösen.

Die resultierende konzentrierte Schwefelsäure wurde in 1500 Gewichtsteile Eiswasser geschüttet, um gelbe Kristalle auszuscheiden.

Das Produkt wurde mit einer wässrigen Natriumhydroxid-Lösung neutralisiert, um rote Kristalle zu bilden. Die Kristalle wurden mittels Filtration abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet, um 9,5 Gewichtsteile 7,15-Dihydropyrido[2,1-b]pyrido[1',2':1,2]pyrimido[4,5-g]chinazolin-7,15-dion zu erhalten. Ausbeute: 94,5%; Reinheit: 91%.

Die roten Kristalle konnten als rote Pigmente verwendet werden.

Beispiel 4

Eine Mischung aus 10 Gewichtsteilen 6,7,14,15-Tetrahydro-2,10-dimethylpyrido[2,1-b]pyrido[1',2':1,2]pyrimido[4,5-g]chinazolin-7,15-dion und 4 Gewichtsteilen p-Benzochinon in 100 Gewichtsteilen konzentrierter Schwefelsäure wurde 3 Stunden lang auf 120 bis 130°C erhitzt.

Nach Abschluss der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch gekühlt und in 300 Gewichtsteile Eiswasser gegeben, um gelbe Kristalle auszuscheiden. Das Produkt wurde mit 35 einer wässrigen Natriumhydroxid-Lösung neutralisiert, um rote Kristalle zu bilden.

Die Kristalle wurden mittels Filtration abgetrennt, mit heißem Wasser und mit Aceton gewaschen, bis ein farbloses Filtrat anfiel. Darauf wurden sie getrocknet, um 9,5 40 Gewichtsteile 7,15-Dihydro-2,10-dimethylpyrido[2,1-b]pyrido[1',2':1,2]pyrimido[4,5-g]chinazolin-7,15-dion zu erhalten. Ausbeute: 95%; Reinheit: 90%.

Die roten Kristalle konnten ohne weitere Behandlung als Pigment verwendet werden.

Beispiel 5

In dem Reaktor des Beispiels 1 wurden 15 Gewichtsteile 6,7,14,15-Tetrahydropyrido[2,1-b]pyrido[1',2':1,2]pyrimido[4,5-g]chinazolin-7,15-dion, 12 Gewichtsteile 50 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon und 300 Gewichtsteile Essigsäure unter Rückflussbedingungen 1 Stunde lang erhitzt, um orange-rötliche Kristalle auszuscheiden.

Nach dem Kühlen der Reaktionsmischung wurden die Kristalle mittels Filtration abgetrennt und mit Wasser und mit Aceton gewaschen. Die anfallenden Kristalle wurden in 300 Gewichtsteilen einer 2gew.-%igen Natriumhydroxid-Lösung dispergiert. Die Dispersion wurde filtriert und die erhaltenen roten Kristalle wurden sorgfältig mit Wasser gewaschen und getrocknet, um 14,5 Gewichtsteile 7,15-Dihydropyrido[2,1-b]pyrido[1',2':1,2]pyrimido[4,5-g]chinazolin-7,15-dion zu erhalten. Ausbeute: 94,5%; Reinheit: 93%.

Beispiel 6

10 Gewichtsteile 6,7,14,15-Tetrahydro-3,11-dimethylpyrido[2,1-b]pyrido[1',2':1,2]pyrimido[4,5-g]chinazolin-7,15-dion und 4 Gewichtsteile o-Benzochinon wurden in einer Weise zur Reaktion gebracht, die der im Beispiel 1 beschriebenen entspricht.

Die Reaktionsmischung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 behandelt, um 10 Gewichtsteile 7,15-Dihydro-3,11-dimethylpyrido-[2,1-b]pyrido[1',2':1,2]pyrimido[4,5-g]chinazolin-7,15-dion zu erhalten.

Vergleichsbeispiel 1

In einen Vierhalskolben eines Fassungsvermögens von 300 ml wurden 20 Gewichtsteile 6,7,14,15-Tetrahydropyrido[2,1-b]pyrido[1',2':1,2]pyrimido[4,5-g]chinazolin-7,15-dion, 200 Gewichtsteile Nitrobenzol, 20 Gewichtsteile Eisessig und 0,5 Gewichtsteile Piperidin eingebracht. Die Mischung wurde 6 Stunden unter Rückflussbedingungen bei

140 bis 150°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde bei 50°C über einen Saugfilter filtriert, mit Äthanol gewaschen und getrocknet.

Aufgrund einer IR-Spektralanalyse wurde festgestellt, dass das nicht umgesetzte 6,7,14,15-Tetrahydropyrido[2,1-b]pyrido[1',2':1,2]pyrimido[4,5-g]chinazolin-7,15-dion als Hauptbestandteil zurückblieb, obwohl das angestrebte Produkt 7,15-Dihydro-3,11-dimethylpyrido-[2,1-b]pyrido[1',2':1,2]pyrimido[4,5-g]chinazolin-7,15-dion erhalten wurde. Die Reinheit des zuletzt genannten Produktes betrug 22%. Die restlichen 78% bestanden aus dem nicht umgesetzten Ausgangsmaterial.