



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 17 897 T2 2005.07.28**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 073 660 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 17 897.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP99/02509**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 919 232.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/055707**

(86) PCT-Anmeldetag: **14.04.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **04.11.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.02.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **09.06.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.07.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C07D 487/14**

C09B 17/00, C09B 57/00, C08K 5/34

(30) Unionspriorität:

93898 24.04.1998 CH

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, NL, SE

(73) Patentinhaber:

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(72) Erfinder:

**EICHENBERGER, Thomas, CH-4056 Basel, CH;
DÜGGELI, Mathias, CH-1700 Fribourg, CH; HÜGIN,
Max, CH-4497 Rütenberg, CH**

(74) Vertreter:

Zumstein & Klingseisen, 80331 München

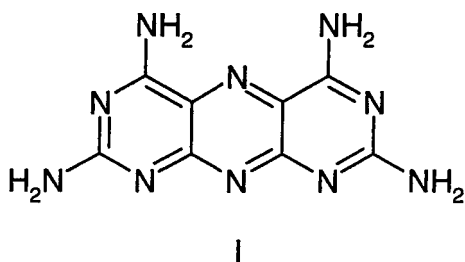
(54) Bezeichnung: **GELBES PTERIDIN MIT EINEM FARBTON-WINKEL VON MINDESTENS 98**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft 2,4,5,7-Tetraaminopyrimido[5,4-g]pteridin der Formel I



mit einem Farbtonwinkel h auf der Basis des L^*C^*h -Systems der Commission Internationale de l'Eclairage von nicht weniger als 98.

[0002] Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemässen Pteridins I, unlösliche Pteridin-Salze II, ein Sulfaminsäure-Salz des Pteridins I, deren Herstellung sowie die Verwendung dieser Pteridine.

[0003] JACS 77 (1955) 2243-2248 beschreibt die Herstellung eines gelben Pteridins mit der Formel I, das jedoch einen Farbtonwinkel h von nicht grösser als 88 aufweist und rotstichig-gelb ist. Des weiteren entspricht die Brillanz des Farbtons nicht den heutigen Anforderungen.

[0004] WO 98/18866 beschreibt die Herstellung von Pteridin der Formel I.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein grünstichig-gelbes Pteridin der Formel I mit einem Farbtonwinkel von nicht weniger als 98 zur Verfügung zu stellen. Ferner sollte das Produkt sehr gute Echtheiten, eine hohe Farbstärke und eine verbesserte Brillanz aufweisen.

[0006] Demgemäss wurde das eingangs definierte Pteridin I gefunden.

[0007] Ferner wurden Verfahren zu dessen Herstellung, unlösliche Pteridin-Salze II, insbesondere ein Sulfaminsäure-Salz des Pteridins I, deren Herstellung sowie die Verwendung dieser Pteridine gefunden.

[0008] Erfindungsgemäss besitzt das Pteridin I einen Farbtonwinkel (engl. "hue") h von nicht kleiner als 98, bevorzugt liegt der Farbtonwinkel im Bereich von 98 bis 103. Dabei wird in der vorliegenden Erfindung der Farbtonwinkel auf der Basis des L^*C^*h -Systems der Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) angegeben (DIN 5033, Teil 3; DIN 6174). Das L^*C^*h -System korreliert mit dem $L^*a^*b^*$ -Farbraum (1976) der CIE (im folgenden mit "CIELab" oder "CIELab-System" bezeichnet) wie folgt:
der Helligkeitswert L^* – als Mass für die Hell-Dunkel-Verschiebung – ist bei beiden Systemen identisch, C^* steht für die Buntheit und ist mit a^* und b^* durch folgende Beziehung verknüpft:

$$\text{Buntheit } C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$$

h steht für den Farbtonwinkel und ist mit a^* und b^* durch folgende Beziehung verknüpft:

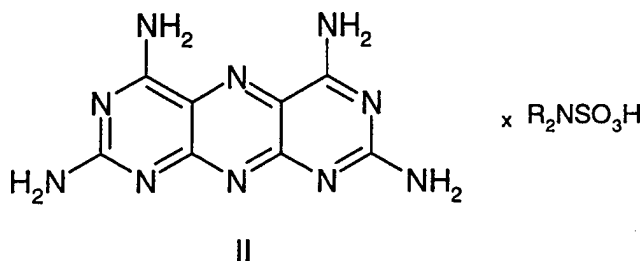
$$\text{Farbtonwinkel } h_{ab} = \text{tg}^{-1}(b^*/a^*)$$

a^* beschreibt die Grün-Rot- und b^* die Gelb-Blau-Achse.

[0009] Die Bestimmung des Farbtonwinkels h wird bevorzugt an einem auf einer Aluminiumfolie aufgetragenen Lack, der das Pteridin I enthält, durchgeführt. Vorzugsweise verwendet man als Lack eine gehärtete Mischung eines Alkydharzes und eines Melamin-Formaldehyd-Harzes, sogenannter "AM-Lack". Das erfindungsgemässe Pteridin I ist dabei mit Titandioxid abgemischt (5 Gew.-% Pteridin I, bezogen auf die Summe von Pteridin I und Titandioxid) und zu 4,87 Gew.-%, bezogen auf das Alkydharz, im AM-Lack vorhanden. Der pigmentierte AM-Lack wird üblicherweise zusammen mit einem Gemisch organischer Lösungsmittel als Film in einer Dicke von 100 μm auf die Aluminiumfolie aufgebracht, anschliessend gehärtet und dann farbmessig vermessen.

[0010] Die erfindungsgemässen Pteridine I sind im allgemeinen durch verschiedene Verfahren zugänglich.

Eine bevorzugte Ausführungsform betrifft die Herstellung der erfindungsgemässen Pteridine I, indem man ein unlösliches 2,4,5,7-Tetraaminopyrimido[5,4-g]pteridin-Salz II



wobei R Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist, mit einer Base behandelt und dabei das Pteridin I freisetzt.

[0011] Das Pteridin-Salz II kann man durch Umsetzung von 2,4,5,7-Tetraaminopyrimido[5,4-g]pteridin mit einer Säure R₂NSO₃H erhalten, wobei man als Säure R₂NSO₃H solche anorganischen oder organischen Säuren einsetzt, die mit 2,4,5,7-Tetraaminopyrimido[5,4-g]pteridin ein unlösliches Salz II zu bilden vermögen.

[0012] R in R₂NSO₃H mit Bedeutung von C₁-C₄-Alkyl bedeutet Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, i-Butyl oder tert.-Butyl.

[0013] Als unlöslich werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche Salze II betrachtet, die bei 100°C zu nicht mehr als 1 g in 100 ml Wasser löslich sind.

[0014] In der Formel II steht R vorzugsweise für Wasserstoff.

[0015] Als Base zur Freisetzung des Pteridins I verwendet man im allgemeinen ein Alkalimetallhydroxid wie NaOH oder KOH, bevorzugt in Form einer wässrigen Lösung, ein Alkalimetallcarbonat oder eine organische Base.

[0016] Vorzugsweise setzt man wässrige Alkalimetallhydroxid-Lösungen in einer Konzentration im Bereich von 0,1 bis 3, vorzugsweise von 0,5 bis 2 Mol pro Liter Lösung ein.

[0017] Das Gewichtsverhältnis von Base zu Pteridin-Salz II (jeweils auf das entsprechende Trockengewicht bezogen), insbesondere zu Pteridin-Sulfaminsäure-Salz II, wählt man in der Regel im Bereich von 100:1 bis 10:1, bevorzugt von 30:1 bis 15:1.

[0018] In einer bevorzugten Ausführungsform führt man die Basenbehandlung bei erhöhter Temperatur durch, vorzugsweise im Bereich von 60 bis 130°C. Besonders bevorzugt ist ein Bereich von 70 bis 85°C.

[0019] Bei Temperaturen im Bereich von 95 bis 130°C kann es angebracht sein, den Reaktionsdruck grösser als den Atmosphärendruck zu wählen, insbesondere um die Reaktion in flüssiger Phase durchführen zu können.

[0020] Nach bisherigen Beobachtungen erhält man in der Regel eine opake Form des Pteridins I, wenn man im Bereich von 110 bis 130°C arbeitet. Transparente Pteridine I erhält man üblicherweise im Bereich von 70 bis 100°C, über 100°C bis 110°C sind in der Regel weniger transparente Pteridine zugänglich.

[0021] Die Dauer der basenbehandlung wählt man im allgemeinen – üblicherweise in Abhängigkeit der gewählten Reaktionstemperatur – im Bereich von 4 bis 48, vorzugsweise von 12 bis 24 Stunden.

[0022] Das so freigesetzte Pteridin I kann man in an sich bekannter Art und Weise isolieren, beispielsweise durch Filtration, Zentrifugation oder durch Dekantieren. Gewünschtenfalls kann man das so isolierte Pteridin I noch waschen und trocknen.

[0023] Das Sulfaminsäure-Salz II erhält man üblicherweise durch Umsetzung von 2,4,5,7-Tetraaminopyrimido[5,4-g]pteridin mit R₂NSO₃H, bevorzugt mit R = H, bevorzugt bei erhöhter Temperatur.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als 2,4,5,7-Tetraaminopyrimido[5,4-g]pteridin das direkt aus der Synthese erhaltene Rohprodukt ein. Besonders bevorzugt setzt man ein Rohprodukt ein, welches

durch Oxidation von 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin-sulfat mit Sauerstoff, vorzugsweise mit Luft, erhalten wurde. Insbesondere führt man diese Oxidation in wässriger Lösung bei einem pH-Wert im Bereich von 6 bis 8, vorzugsweise im neutralen Bereich durch. Ein solches Verfahren ist beispielsweise in JACS 77 (1955) 2243-2248 ausführlich beschrieben. Das vorliegende erfindungsgemässe Verfahren ist nach bisherigen Beobachtungen jedoch weder auf diese Synthese noch auf den Farbtonwinkel des einzusetzenden 2,4,5,7-Tetraaminopyrimido[5,4-g]pteridins beschränkt.

[0025] Das Molverhältnis von 2,4,5,7-Tetraaminopyrimido[5,4-g]pteridin zu R_2NSO_3H wählt man im allgemeinen im Bereich von 0,1:1 bis 1:1, vorzugsweise von 0,5:1 bis 0,9:1.

[0026] Bevorzugt führt man die Behandlung bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 100°C, besonders bevorzugt von 75 bis 100, ganz besonders bevorzugt von 95 bis 100°C durch.

[0027] Des weiteren ist es bevorzugt, wenn man die Behandlung in wässrigem Milieu vornimmt. Üblicherweise dient dabei das Wasser als Lösungsmittel, wobei man im allgemeinen je Liter Wasser von 1 bis 50 g Sulfaminsäure, bevorzugt 5 bis 20 g, besonders bevorzugt von 7 bis 15 g Sulfaminsäure einsetzt.

[0028] Den Reaktionsdruck wählt man in der Regel aus Zweckmässigkeitsgründen bei Atmosphärendruck, er kann jedoch darunter oder auch darüber liegen, beispielsweise im Bereich von 75 kPa bis 5 MPa.

[0029] In einer bevorzugten Ausführungsform unterwirft man eine Mischung aus 2,4,5,7-Tetraaminopyrimido[5,4-g]pteridin, Wasser und R_2NSO_3H , insbesondere Sulfaminsäure, der Behandlung mit einem der üblichen Hochleistungsdispargier-Vorrichtungen (beispielsweise einem Hochleistungsrührer der ULTRA-TURRA®-Reihe der Firma JANKE-&KUNKEL GmbH&Co, Staufen, DE), bevor man die Reaktionsmischung erhitzt. Die Dauer dieser Dispargier-Behandlung wählt man in der Regel im Bereich von 1 Minute bis 30 Minuten, bevorzugt von 5 bis 15 Minuten. Dabei kann die Dauer durchaus länger sein, z.B. wenn grössere Mengen dispargiert werden sollen.

[0030] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft ferner unlösliche Pteridin-Salze II, insbesondere das Salz II, in dem R für Wasserstoff steht.

[0031] Ferner betrifft eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der unlöslichen Pteridin-Salze II, insbesondere der Sulfaminsäure-Salze II, in dem man 2,4,5,7-Tetraaminopyrimido[5,4-g]pteridin mit einer Säure R_2NSO_3H , bevorzugt Sulfaminsäure, vorzugsweise nach dem bereits weiter oben beschriebenen Verfahren, behandelt.

[0032] Eine weitere Ausführungsform betrifft ein weiteres Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Pteridine I mit einem Farbtonwinkel h von nicht kleiner als 98, vorzugsweise im Bereich von 98 bis 103, indem man 2,4,5,7-Tetraamino-pyrimido[5,4-g]-pteridin, bevorzugt als Rohprodukt direkt aus der Synthese, beispielsweise durch Oxidation von 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin-sulfat, mit einer Säure R_2NSO_3H , bevorzugt Sulfaminsäure, umsetzt und gewünschtenfalls nach Abtrennung von Verunreinigungen aus dem Reaktionsgemisch durch Behandlung mit einer Base aus dem Salz II, bevorzugt dem Salz II, in dem R für Wasserstoff steht, das erfindungsgemässe Pteridin I freisetzt.

[0033] Vorzugsweise trennt man das durch Oxidation von 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin-sulfat erhaltene Rohprodukt nach an sich bekannten Methoden aus der üblicherweise gelb-orangen Produktmischung ab, bevorzugt durch Filtration.

[0034] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform behandelt man diese gelb-orange Produktmischung vor diesem Abtrennungsschritt (in der Regel durch Filtration) zuerst mit einer Base wie einem Alkalimetallhydrid, z.B. NaOH, bevorzugt als Natronlauge, oder KOH, bevorzugt als Kalilauge, im allgemeinen unter erhöhter Temperatur. Nach dieser Basenbehandlung filtriert man im allgemeinen die noch die erhöhte Temperatur aufweisende Mischung, wäscht dann den erhaltenen Filtrerrückstand mit Wasser und trocknet ihn gewünschtenfalls. Neben der Filtration kann man auch andere gängige Trennmethode einsetzen wie Zentrifugation oder Dekantierung.

[0035] Das Molverhältnis von Base zu Pteridin I wählt man bei der genannten Basenbehandlung in der Regel im Bereich von 1:1 bis 20:1, vorzugsweise von 2:1 bis 10:1, besonders bevorzugt von 3:1 bis 4:1.

[0036] Die Temperatur bei der Basenbehandlung wählt man üblicherweise im Bereich von 60 bis 100, bevor-

zugt von 90 bis 100°C. Die Dauer der Basenbehandlung wählt man üblicherweise zwischen 1 bis 10 Stunden, bevorzugt zwischen 2 und 4 Stunden.

[0037] Die sich erfindungsgemäss anschliessende Umsetzung mit einer Säure R_2NSO_3H , bevorzugt Sulfaminsäure, nimmt man bevorzugt nach der bereits vorstehend beschriebenen Methode vor, wobei die dort genannten Verfahrensparameter vorzugsweise auch hier zur Anwendung kommen.

[0038] Erfindungsgemäss setzt man dann das Pteridin I mit einem Farbtonwinkel h von nicht kleiner als 98, gewünschtenfalls nach Abtrennung von Verunreinigungen, durch anschliessende Behandlung des Salzes II, bevorzugt des Salzes II, in dem R für Wasserstoff steht, mit einer Base frei.

[0039] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform betrifft ein weiteres Verfahren zur Herstellung des Pteridin-Salzes II, insbesondere des Salzes II, in dem R für Wasserstoff steht, indem man ein unter den Reaktionsbedingungen nicht unlösliches 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin-salz mit Sauerstoff in einem Lösungsmittel behandelt, und danach das Gemisch bei erhöhter Temperatur mit Sulfaminsäure versetzt.

[0040] Nicht unlöslich bedeutet in diesem Zusammenhang, dass das 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin-Salz im jeweiligen gewählten Lösungsmittel zumindest zu 0,1 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Lösungsmittel und Salz, löslich ist.

[0041] Eine weitere, besonders bevorzugte Ausführungsform betrifft ein weiteres Verfahren zur Herstellung des Pteridin-Sulfaminsäure-Salzes II, bevorzugt des Sulfaminsäure-Salzes II, in dem R für Wasserstoff steht, indem man

- (a) ein unter den Reaktionsbedingungen nicht unlösliches 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin-salz mit Sauerstoff in einem Lösungsmittel behandelt,
- (b) anschliessend das erhaltene Reaktionsgemisch mit einer Base behandelt und nach der basenbehandlung die unlöslichen Anteile aus dem Reaktionsgemisch abtrennt, und
- (c) danach die im Schritt (b) erhaltenen abgetrennten unlöslichen Anteile bei erhöhter Temperatur mit R_2NSO_3H , bevorzugt Sulfaminsäure,

umsetzt, und nach der Umsetzung bevorzugt die unlöslichen Anteile abtrennt.

[0042] Üblicherweise oxidiert man bei diesen beiden Ausführungsformen das 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin-salz, bevorzugt 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin-sulfat, welches z.B. käuflich erhältlich ist, in einem Lösungsmittel, in dem das Salz unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht unlöslich ist, d.h. vollständig oder zumindest teilweise in Lösung geht (zur Löslichkeit s.o.).

[0043] Vorzugsweise wählt man ein polares Lösungsmittel wie Wasser, Dimethylsulfoxid ("DMSO"), Dimethylformamid ("DMF"), Dimethylacetamid, wasserlösliche Alkohole wie Methanol oder Ethanol, insbesondere ein polares protisches Lösungsmittel wie Wasser, Methanol oder Ethanol, besonders bevorzugt Wasser.

[0044] Im allgemeinen wählt man das Gewichtsverhältnis von Lösungsmittel zum 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin-salz im Bereich von 50:1 bis 1:1, bevorzugt von 15:1 bis 5:1.

[0045] Des weiteren führt man die Oxidation bevorzugt bei einem pH zu Beginn der Reaktion im Bereich von 5 bis 9 durch. Den pH-Bereich kann man mit üblichen Methoden, z.B. durch Zugabe einer Base wie ein Alkalimetallhydroxid, insbesondere Natriumhydroxid, vorzugsweise als Natronlauge, einstellen. Gewünschtenfalls kann man auch bekannte Puffer oder Pufferlösungen verwenden.

[0046] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform führt man die Oxidation im wässrigen Milieu durch, wobei das Gewichtsverhältnis von Wasser, inklusive des Wasseranteils der wässrigen Base, zum 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin-salz im Bereich von 50:1 bis 10:1, bevorzugt von 15:1 bis 10:1 liegt.

[0047] Die Reaktionstemperatur wählt man im allgemeinen im Bereich von 15 bis 100°C, vorzugsweise von 60 bis 100, besonders bevorzugt von 80 bis 90°C, wobei der Reaktionsdruck in der Regel dem Atmosphärendruck entspricht. Durch Druckerhöhung kann man auch höhere Temperaturen wählen, z.B. wenn man die Reaktion bei über 100°C in wässrigem Milieu ausführen möchte.

[0048] Die Reaktionsdauer der Oxidation wählt man üblicherweise – in Abhängigkeit von der gewählten Temperatur – im Bereich von 8 bis 72, bevorzugt von 24 bis 72 Stunden. Sauerstoff leitet man in der Regel gasför-

mig durch die Reaktionsmischung. Dabei kann man reinen Sauerstoff verwenden oder ein Sauerstoff-haltiges Gasgemisch wie Stickstoff-Sauerstoff-Gemische, insbesondere Luft.

[0049] Die pro Zeiteinheit durch das Reaktionsgemisch geleitete Sauerstoff-Menge wählt man im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,2 bis 2 Liter/Minute*Liter Lösungsmittel. Bei Verwendung von beispielsweise Luft wählt man bevorzugt 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 4 Liter/Minute*Liter Lösungsmittel.

[0050] Die Umsetzung mit R_2NSO_3H , bevorzugt Sulfaminsäure, nimmt man bevorzugt wie bereits weiter oben beschrieben vor.

[0051] In der besonders bevorzugten Ausführungsform verwendet man als Base in Schritt (b) in der Regel ein Alkalimetallhydroxid wie NaOH oder KOH, insbesondere in Form ihrer wässrigen Lösungen wie Natronlauge oder Kalilauge, bevorzugt Natronlauge. Im allgemeinen verwendet man eine wässrige Lauge in einer Konzentration im Bereich von 10 bis 50, vorzugsweise 30 bis 35 Gew.-%. Das Molverhältnis von Base zu Pyrimidin-Salz wählt man im allgemeinen im Bereich von 0,5:1 bis 10:1, vorzugsweise von 1:1 bis 5:1, besonders bevorzugt von 1,5:1 bis 2:1.

[0052] Die Temperatur bei dieser Basenbehandlung wählt man üblicherweise im Bereich von 60 bis 100, bevorzugt von 90 bis 100°C. Man kann auch eine Temperatur von mehr als 100°C wählen, ohne dass der Erfolg des erfindungsgemässen Verfahrens darunter leidet. Hierbei kann es angebracht sein, insbesondere bei Durchführung der Basenbehandlung im üblicherweise bevorzugten wässrigen Milieu, den Druck entsprechend zu erhöhen, um in flüssiger Phase arbeiten zu können.

[0053] Die Dauer der Basenbehandlung wählt man – in der Regel in Abhängigkeit der gewählten Reaktionstemperatur – üblicherweise im Bereich von 1 Stunde bis 10 Stunden, bevorzugt von 2 bis 4 Stunden.

[0054] Erfindungsgemäss isoliert man das in Schritt (b) erhaltene 2,4,5,7-Tetraamino-pyrimido[5,4-g]pteridin in an sich üblicher Art und Weise, beispielsweise durch Filtration, Dekantierung oder Zentrifugation, bevorzugt durch Filtration. Die Umsetzung mit R_2NSO_3H , bevorzugt Sulfaminsäure, nimmt man bevorzugt wie bereits weiter oben beschrieben vor.

[0055] Erfindungsgemäss trennt man das in Schritt (c) erhaltene Sulfaminsäure-Salz II, bevorzugt das Salz II, in dem R für Wasserstoff steht, in an sich bekannter Art und Weise ab. Beispielsweise kann man dies durch Filtration, Zentrifugation oder Dekantierung, bevorzugt durch Filtration, erreichen. Gegebenenfalls kann man daran anschliessend den erhaltenen Rückstand mit einer geeigneten Flüssigkeit waschen, um weitere Verunreinigungen zu entfernen, und danach gewünschtenfalls trocknen.

[0056] Als bevorzugte Waschflüssigkeiten seien polare Lösungsmittel genannt, die das Salz II, nicht oder nur wenig lösen, beispielsweise Wasser.

[0057] Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform betrifft ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Pteridine I durch Oxidation eines 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin-salzes zu 2,4,5,7-Tetraamino-pyrimido[5,4-g]pteridin, anschliessende Umsetzung des so erhaltenen Pteridins in ein Salz, Abtrennen des Salzes aus dem Reaktionsgemisch sowie anschliessende Freisetzung des 2,4,5,7-Tetraamino-pyrimido[5,4-g]pteridins durch Behandlung des Salzes mit einer Base, indem man

- (a) ein unter den Reaktionsbedingungen nicht unlösliches 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin-salz mit Sauerstoff in einem Lösungsmittel behandelt,
- (b) gewünschtenfalls anschliessend das erhaltene Reaktionsgemisch mit einer Base behandelt und die unlöslichen Anteile aus dem basenbehandelten Reaktionsgemisch abtrennt,
- (c) danach die unlöslichen abgetrennten Anteile bei erhöhter Temperatur mit R_2NSO_3H umsetzt und danach die unlöslichen Bestandteile abtrennt, und
- (d) dann die abgetrennten unlöslichen Bestandteile mit einer Base behandelt.

[0058] Bevorzugt setzt man als R_2NSO_3H Sulfaminsäure (R = Wasserstoff) ein.

[0059] Die einzelnen Schritte dieses Verfahrens nimmt man üblicherweise nach den weiter oben angegebenen Verfahrensschritten vor.

[0060] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform betrifft ein weiteres Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Pteridine I, indem man

- (a) 2,4,5,7-Tetraaminopyrimido[5,4-g]pteridin gewünschtenfalls mit einer Base behandelt und anschliessend die unlöslichen Bestandteile aus dem Reaktionsgemisch abtrennt,
- (b) das nach (a) mit einer Base behandelte oder unbehandelte 2,4,5,7-Tetraaminopyrimido[5,4-g]pteridin bei erhöhter Temperatur einer Eisessig-Behandlung aussetzt, danach die unlöslichen Anteile des Reaktionsgemisches aus der Reaktionsmischung abtrennt und wäscht,
- (c) dann die abgetrennten und gewaschenen unlöslichen Anteile mit einer Base bei erhöhter Temperatur behandelt, anschliessend die unlöslichen Anteile abtrennt und diese wäscht, und
- (d) die in Schritt (c) abgetrennten und gewaschenen Anteile bei erhöhter Temperatur mit Eisessig behandelt, anschliessend die unlöslichen Anteile abtrennt, wäscht und gewünschtenfalls trocknet.

[0061] Bevorzugt setzt man als 2,4,5,7-Tetraaminopyrimido[5,4-g]pteridin ein durch Oxidation eines 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin-salzes erhaltenes Rohprodukt ein.

[0062] Die Basenbehandlung des Schrittes (a) führt man bevorzugt nach dem oben bereits beschriebenen Verfahren durch.

[0063] Die Behandlung mit Eisessig in den Schritten (b) und (d) nimmt man im allgemeinen so vor, dass man das jeweils basenbehandelte 2,4,5,7-Tetraaminopyrimido[5,4-g]pteridin mit Eisessig versetzt, wobei man pro kg an 2,4,5,7-Tetraamino-pyrimido[5,4-g]pteridin (bezogen auf trockenes Pteridin) von 10 bis 50, vorzugsweise von 20 bis 30 l Eisessig einsetzt. Bevorzugt rührt man die erhaltene Eisessig-Mischung mit einem Hochleistungsrührer für im allgemeinen 1 Minute bis 30 Minuten. Danach erwärmt man erfindungsgemäss die Eisessig-Mischung auf eine Temperatur im Bereich von 70 bis 150°C, vorzugsweise von 100 bis 120°C für einen Zeitraum von in der Regel 1 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6 Stunden. Anschliessend trennt man erfindungsgemäss die unlöslichen Bestandteile ab, bevorzugt noch in heissem Zustand, beispielsweise durch Filtration, Zentrifugieren oder Dekantieren, bevorzugt durch Filtration, wäscht die abgetrennten Bestandteile, vorzugsweise zunächst mit Eisessig und anschliessend mit Wasser, besonders bevorzugt mit Wasser mit einer Temperatur im Bereich von 30 bis 80, ganz besonders bevorzugt von 45 bis 70°C. Vorzugsweise wäscht man so lange mit Wasser, bis das Waschwasser pH-neutral ist. Gewünschtenfalls, insbesondere nach Schritt (d), trocknet man die gewaschenen Anteile.

[0064] Die Basenbehandlung in Schritt (c) nimmt man üblicherweise so vor, dass man die aus Schritt (b) erhaltenen Anteile mit einer Base versetzt, wobei man pro kg Anteile (bezogen auf das Trockengewicht) im allgemeinen 10 bis 100 l einer wässrigen basischen Lösung einsetzt. Bevorzugt setzt man als wässrige basische Lösung eine wässrige Alkalimetallhydroxid-Lösung wie Natronlauge oder Kalilauge, besonders bevorzugt Natronlauge ein. Üblicherweise setzt man dabei die Base in einer Menge im Bereich von 0,1 Mol bis 2,5 Mol pro Liter wässriger Lösung ein. Im allgemeinen wählt man einen pH-Wert im Bereich von nicht kleiner als 7, vorzugsweise im Bereich von 7 bis 14.

[0065] In einer bevorzugten Ausführungsform rührt man die so erhaltene basische Mischung mit einem Hochleistungsrührer für im allgemeinen 1 Minute bis 30 Minuten. Danach erwärmt man die basische Mischung auf eine Temperatur im Bereich von 70 bis 150°C, vorzugsweise von 85 bis 100°C für einen Zeitraum von in der Regel 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 Stunden. Anschliessend trennt man erfindungsgemäss die unlöslichen Bestandteile ab, vorzugsweise noch im heissem Zustand, beispielsweise durch Filtration, Zentrifugieren oder Dekantieren, bevorzugt durch Filtration, wäscht die abgetrennten Bestandteile, vorzugsweise zunächst mit der gleichen Alkalimetallhydroxid-Lösung und anschliessend mit Wasser, besonders bevorzugt mit Wasser mit einer Temperatur im Bereich von 30 bis 80, ganz besonders bevorzugt von 45 bis 65°C, und trocknet gewünschtenfalls die gewaschenen Anteile.

[0066] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform setzt man bei der gerade beschriebenen Eisessig/Base/Eisessig-Variante anstelle des 2,4,5,7-Tetraaminopyrimido[5,4-g]pteridins das 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin ein, das man vorzugsweise nach einem der oben beschriebenen Verfahren zunächst zum 2,4,5,7-Tetraaminopyrimido[5,4-g]pteridin umsetzt und dann damit wie unter (a) bis (d) beschrieben fortfährt.

[0067] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein weiteres Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemässen Pteridins I, indem man 2,4,6-Triaminopyrimidin mit diacetyliertem 2,4,6-Triamino-5-nitrosopyrimidin ("Diacetylverbindung") umsetzt.

[0068] Die Herstellung der blauen Diacetylverbindung (die gegebenenfalls auch ein Gemisch verschiedener Isomere sein kann) mit der chemischen Summenformel $C_8H_{10}N_6O_3$ erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von 2,4,6-Triamino-5-nitrosopyrimidin mit einem Gemisch aus Acetanhydrid und Essigsäure und ist in J.Org.Chem.

(1963) 1197-1202 beschrieben, so dass sich nähere Angaben hierüber erübrigen.

[0069] Das Molverhältnis von Diacetylverbindung zu 2,4,6-Triaminopyrimidin wählt man im allgemeinen im Bereich von 0,5:1 bis 2:1, bevorzugt von 0,9:1 bis 1,1:1.

[0070] Bevorzugt führt man die Reaktion bei erhöhter Temperatur, besonders bevorzugt im Bereich von 70 bis 125°C durch.

[0071] Des weiteren ist es bevorzugt, die Umsetzung mit der Diacetylverbindung zum Pteridin I in einem wässrigen basischen Milieu, insbesondere bei einem pH im Bereich von 7,5 bis 9, durchzuführen. Nach üblicherweise einigen Stunden Reaktionszeit, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 50 Stunden, besonders bevorzugt von 10 bis 30 Stunden, wird in der Regel der pH des Reaktionsgemisches durch weitere Basenzugabe, bevorzugt wässriger Base, in den stark basischen Bereich verschoben, vorzugsweise auf einen pH von nicht kleiner als 10, besonders bevorzugt von 12 bis 14, und anschliessend im Bereich von 1 bis 20 Stunden, bevorzugt von 3 bis 10 Stunden weitergerührt.

[0072] Bei dieser Variante verwendet man vorzugsweise Wasser als Lösungsmittel und stellt den pH durch Zugabe einer üblichen wasserlöslichen Base wie ein Alkalimetallhydroxid, insbesondere Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, ein. Die Menge an Lösungsmittel wählt man in der Regel im Bereich von 5 bis 100, vorzugsweise 20 bis 50 l pro kg 2,4,6-Triaminopyrimidin.

[0073] Im allgemeinen trennt man das Pteridin I durch übliche Massnahmen aus dem Reaktionsgemisch ab wie Filtration, Zentrifugieren oder Dekantieren, bevorzugt Filtrieren, besonders bevorzugt filtriert man im noch heissen Zustand, d.h. bei der gewählten Reaktionstemperatur, und wäscht den erhaltenen Rückstand mit Wasser, vorzugsweise bis das Waschwasser pH-neutral ist. Gewünschtenfalls kann man das erhaltene Pteridin I in an sich üblicher Art und Weise trocknen.

[0074] Das erfindungsgemässe Pteridin I verwendet man bevorzugt als Farbmittel, insbesondere als Pigment, nach in der Regel jeweils an sich bekannten Methoden.

[0075] Insbesondere eignet sich das Pteridin I zur Färbung hochmolekularer organischer Materialien. Des weiteren eignet sich das Pteridin I zur Herstellung von Tonern und Drucktinten für verschiedene Anwendungen wie Tief-/Flexodruck, Bogenoffsetdruck und Blech-Druck sowie von Farbfiltern.

[0076] Für den Tief-/Flexodruck wird üblicherweise aus einem Druckfarben-Konzentrat durch Verdünnung mit einem Lösungsmittel (Wasser und/oder ein organisches Lösungsmittel) eine Drucktinte hergestellt, die dann nach an sich bekannten Methoden eingesetzt werden kann.

[0077] Das Druckfarben-Konzentrat stellt man dabei in der Regel durch Mischen des Pteridins I mit einem Klarlack her, wobei der Klarlack beispielsweise aus Nitrocellulose, Ethanol und anderen üblichen Zusätzen hergestellt sein kann.

[0078] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Druckfarben-Konzentrat das Pteridin I in einer Menge im Bereich von 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Konzentrat. Und die Menge des Pteridins I in der Drucktinte wählt man in der Regel im Bereich von 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Drucktinte, je nach gewünschter Anwendung.

[0079] Bei der Verwendung des Pteridins I im Bogenoffset-Druck und Blech-Druck setzt man im allgemeinen das Pteridin I in einer Menge im Bereich von 15 bis 30, bevorzugt 20 bis 25 Gew.-% Pteridin I, bezogen auf die pigmenthaltige Drucktinte ein.

[0080] Das erfindungsgemäss zu färbende hochmolekulare organische Material kann natürlicher oder künstlicher Herkunft sein. Es kann sich z.B. um Naturharz oder trocknende Öle, Kautschuk oder Casein oder um abgewandelte Naturstoffe, wie Chlorkautschuk, ölmodifizierte Alkydharze, Viscose, um Celluloseether oder Ester, wie Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetobutyrat oder Nitrocellulose handeln, insbesondere aber um vollsynthetische organische Polymere (sowohl Duroplaste als auch Thermoplaste), wie sie durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition erhalten werden. Aus der Klasse der Polymerisationsharze seien in erster Linie genannt Polyolefine wie Polyethylen, Polypropylen oder Polyisobutylen, ferner substituierte Polyolefine wie Polymerisate aus Vinylchlorid, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril, Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester oder Butadien sowie Copolymerisate der erwähnten Monomeren, insbesondere ABS oder

EVA.

[0081] Aus der Reihe der Polyadditionsharze und Polykondensationsharze seien die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenolen, die sogenannten Phenoplaste, und die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Harnstoff, Thioharnstoff und Melamin, die sogenannten Aminoplaste, die als Lackharze verwendeten Polyester, und zwar sowohl gesättigte, wie Alkydharze, als auch ungesättigte, wie Maleinatharze, ferner die linearen Polyester und Polyamide oder Silikone genannt.

[0082] Die erwähnten hochmolekularen Verbindungen können einzeln oder in Gemischen, als plastische Massen oder Schmelzen, die gegebenenfalls zu Fasern versponnen werden können, vorliegen.

[0083] Sie können auch in Form ihrer Monomeren oder im polymerisierten Zustand in gelöster Form als Filmbildner oder Bindemittel für Lacke oder Druckfarben vorliegen, wie Leinölfirnis, Nitrocellulose, Alkydharze, Melaminharze, Harnstoff-Formaldehydharze oder Acrylharze.

[0084] Die Pigmentierung der hochmolekularen, organischen Substanzen mit den erfindungsgemässen Pteridinen I erfolgt beispielsweise derart, dass man ein solches Pigment gegebenenfalls in Form von Masterbatches, diesen Substraten unter Verwendung von Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten zumischt. Das pigmentierte Material wird in der Regel hierauf nach an sich bekannten Verfahren wie Kalandrieren, Pressen, Strangpressen, Streichen, Gießen oder durch Spritzguss in die gewünschte endgültige Form gebracht. Oft ist es erwünscht, zur Herstellung von nicht starren Formlingen oder zur Verringerung ihrer Sprödigkeit den hochmolekularen Verbindungen vor der Verformung sogenannte Weichmacher einzuverleiben. Als solche können z.B. Ester der Phosphorsäure, Phthalsäure oder Sebacinsäure dienen. Die Weichmacher können im erfindungsgemässen Verfahren vor oder nach der Einverleibung des Pigmentfarbstoffes in die Polymeren eingearbeitet werden. Es ist ferner möglich, zwecks Erzielung verschiedener Farbtöne, den hochmolekularen, organischen Stoffen neben den Pteridinen der Formel I noch Füllstoffe bzw. andere farbgebende Bestandteile wie Weiss-, Bunt- oder Schwarzpigmente sowie Effektpigmente in der jeweils gewünschten Menge zuzufügen.

[0085] Zum Pigmentieren von Lacken und Druckfarben werden im allgemeinen die hochmolekularen organischen Materialien und die Pteridine der Formel I gegebenenfalls zusammen mit Zusatzstoffen wie Füllmitteln, anderen Pigmenten, Siccativen oder Weichmachern, in einem organischen und/oder wässrigen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch fein dispergiert bzw. gelöst. Man kann dabei so verfahren, dass man die einzelnen Komponenten für sich oder auch mehrere gemeinsam dispergiert bzw. löst, und erst hierauf alle Komponenten zusammenbringt.

[0086] Eine weitere Ausführungsform betrifft daher auch in der Masse gefärbtes hochmolekulares organisches Material enthaltend ein Pteridin der Formel I, d.h. mit einem Farbtonwinkel h von nicht kleiner als 98, wobei dieses

- (a) 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (a) und (b), Pteridine I, und
- (b) 99,95 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (a) und (b), eines hochmolekularen organischen Materials sowie
- (c) gewünschtenfalls Zusatzstoffe

enthält.

[0087] Eine weitere Ausführungsform betrifft daher auch die Verwendung der Pteridine der Formel I zum Färben von hochmolekularem organischen Material in der Masse in an sich bekannter Weise, beispielsweise, indem man die Pteridine I und das hochmolekulare organische Material mischt.

[0088] Die erhaltenen Färbungen, beispielsweise in Kunststoffen, Fasern, Lacken oder Drucken zeichnen sich durch einen grünstichig-gelben Farbton, eine sehr grosse Farbstärke, hohe Sättigung, gute Dispergierbarkeit, gute Überlackier-, Migrations-, Hitze- sowie Licht- und Wetterechtheit aus. Insbesondere bei der Verwendung des Pteridins I in Drucktinten erzielt man eine aussergewöhnliche Transparenz und einen sehr guten Glanz.

Beispiele

[0089] Die Bestimmung der farbmétrischen Eigenschaften wie Farbtonwinkel h etc. erfolgt an das erfindungsgemässe Pteridin I enthaltenden AM-Lacken. Dabei wird wie folgt verfahren: eine Mischung, bestehend aus 60,00 g einer Alkydharz-Lösung (ein Alkydharz ist ein Polyester, erhalten aus mehrwertigen Alkoholen und Po-

lycarbonsäuren), verwendet wird ALKYDAL®F310 SN (BAYER AG), eine Mischung bestehend aus:
 Alkydharz, ca. 60% in Solventnaphtha 100 (letzteres hat die CAS-Nr. 64742-95-6) Xylol, 1,2 Gew.-%
 1,2,4-Trimethylbenzol, 14,0 Gew.-%
 Propylbenzol, 1,6 Gew.-%
 Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol), 4,0 Gew.-% (Gew.-%-Angaben jeweils bezogen auf die Mischung)
 wobei ALKYDAL®F310 eine Dichte von ca. 1,02 g/cm³ bei 20°C, eine Viskosität von ca. 6000 mPa·s bei 20°C
 und eine Auslaufzeit (Düse 4 mm, nach DIN 53211) von > 90 s aufweist
 19,00 g Xylol
 2,00 g 1-Butanol
 2,00 g 1-Methoxy-2-propanol und
 1,00 g eines Siliconöls (BAYSILONE®MA, 1 gew.-%ig in Xylol, BAYER AG)
 wird 20 Minuten intensiv vermischt. Anschliessend gibt man 16,00 g eines Melamin-Formaldehyd-Harz-Lösung
 (CYMELC®327 (methyliertes Melamin-Formaldehydharz), ca. 90 gew.-%ig in Isobutanol (ca. 9 Gew.-%) und
 Formaldehyd (ca. 0,5 Gew.-%), DYNO-CY-TEC K.S., NO; Viskosität (23°C): 5100-16000 mPa·s nach DIN
 53019/53214; relative Dichte (23°C) 1,18 g/cm³ nach ISO 2811) zu der obigen Mischung und mischt erneut
 intensiv. Zu 34,2 g der erhaltenen Mischung gibt man
 600 mg erfindungsgemässes Pigment (entspricht 4,87 Gew.-%, bezogenen auf eingesetztes Alkydharz),
 11,4 g Titandioxid (BAYERTITAN®R-KB-3, BAYER), (Gewichtsverhältnis Pteridin I zu Titandioxid = 5:95)
 3,8 g Xylol sowie
 200 g Glasperlen (Durchmesser 2 mm) und mahlt die erhaltene Mischung 60 Minuten lang mit einem SKAN-
 DEX-Dispenser BA-S 20 (Fa. Lau GmbH, Hemer, DE) auf Stufe 2. Danach wird mit einem Filmziehgerät auf
 Aluminium-Folie eine Schicht der gemahlenen Mischung in einer Dicke von 100 µm (Nass-Schichtdicke) auf-
 gebracht und 30 Minuten bei 120°C getrocknet.

[0090] Die farbmétrische Messung (inklusive der Ermittlung der Farbstärke) erfolgt mittels eines DC 3890-Spektralphotometers der Firma Datacolor AG, Dietikon, CH, nach dem CIELab-System, 10°-Normalbeobachter, Normlichtart D65, Geometrie D/8 (gemäss DIN 5033), unter Einschluss des Glanzes.

[0091] Beispiel 1: Zu einer Suspension aus 191,92 g käuflichem 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin-sulfat (99,3%), 1 l deionisiertem Wasser und 1 l 0,5 N wässriger Natronlauge werden unter Rühren bei Raumtemperatur 50,2 ml 30 gew.-%ige wässrige Natronlauge gegeben. Danach beträgt der pH-Wert 7. Man rührt noch 15 Minuten bei Raumtemperatur und leitet dann durch ein Rohr unter Niveau einen Luftstrom von ca. 6 l/min. durch die Reaktionsmischung, wobei die Temperatur innerhalb von 30 Minuten auf 85°C erhöht wird (pH jetzt noch ca. 6,5). Nach Erreichen der Endtemperatur wird die Reaktionsmischung 48 Stunden unter konstantem Durchleiten von Luft gerührt.

[0092] Die erhaltene gelb-orange Reaktionsmischung wird nun in zwei Teile aufgeteilt: die eine Hälfte wird noch heiss über ein Hartpapier-Filter abfiltriert, mit 1 l deionisiertem Wasser nachgewaschen und im Vakuum bei 110°C getrocknet. Man erhält 40,95 g Rohprodukt A

mit der Elementarzusammensetzung	37,58 % C,	3,66 % H,	53,35 % N
(berechnet für C ₈ H ₈ N ₁₀ · 0,7 H ₂ O:	37,41 % C,	3,69 % H,	54,54 % N)

[0093] Die andere Hälfte wird mit 70 ml 30% wässriger Natronlauge versetzt, und unter gleichzeitigem Rühren drei Stunden zum Rückfluss erhitzt (99°C). Man filtriert noch heiss über ein Glasfaser/Stofffilter und wäscht mit deionisiertem Wasser solange nach, bis das Waschwasser neutral ist. Nach Trocknen unter vermindertem Druck bei 110°C erhält man 36,64 g gelb-oranges Rohprodukt B mit folgender Elementarzusammensetzung:

	38,15 % C,	3,59 % H,	54,46 % N
(berechnet für C ₈ H ₈ N ₁₀ · 0,4 H ₂ O:	38,21 % C,	3,52 % H,	55,71 % N)

[0094] Vergleichsbeispiel 1 (analog zu JACS 77 (1955) 2143-2148): 17,36 g Rohprodukt A werden in 2,6 (Eisessig (100 %) eingerührt, auf 110°C erwärmt und anschliessend mit einem ULTRA-TURRAXC®-Rührstab (Fa. JANKE&KUNKEL GmbH&Co, Staufen, DE) 10 Minuten bei hoher Drehzahl fein dispergiert. Anschliessend wird noch 90 Minuten bei 110°C gerührt und über ein Glasfaser/Stofffilter heiss filtriert. Der feuchte Presskuchen wird in 2,3 l 0,1 N HCl aufgeschlämmt, zum Rückfluss (99°C) erhitzt und 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Entgegen der Literaturangabe geht das Produkt nicht vollständig in Lösung. Die braungelbe dünne Suspension wird sodann über ein Glasfaser/Stofffilter heiss filtriert. Das orange Filtrat wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur durch Zugabe einer 5 gew.-%igen wässrigen Ammoniumhydroxidlösung auf pH 7 eingestellt, wobei sich ein gelb-oranger Niederschlag bildet. Anschliessend wird – unter stetiger Einstellung auf pH 7 – auf

80°C aufgeheizt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Man filtriert noch heiss über ein Hartfilter-Papier, wäscht mit 500 ml Wasser nach und trocknet.

[0095] Der Versuch wird mit Rohprodukt B wiederholt. Es werden je nach Rohprodukt folgende Ausbeuten mit den entsprechenden Elementarzusammensetzungen gefunden:

Aus Rohprodukt A: 7,68 g gelb-oranges Pulver.	C: 38,98 %	H: 3,53 %	N: 54,74 %
(berechnet für $C_8H_8N_{10} \cdot 0,1 H_2O$:	C: 39,06 %	H: 3,36 %	N: 56,93 %)

Aus Rohprodukt B: 9,53 g gelb-oranges Pulver.	C: 38,49 %	H: 3,59 %	N: 54,93 %
(berechnet für $C_8H_8N_{10} \cdot 0,3 H_2O$:	C: 38,49 %	H: 3,47 %	N: 56,11 %)

[0096] Beispiel 2: (a) 18 g Rohprodukt A werden in 1 l Wasser bei Raumtemperatur aufgeschlämmt, mit 10,84 g Sulfaminsäure (99 %) versetzt und mittels eines ULTRA-TURRAX®-Rührers während 8 Minuten fein dispergiert. Man erhitzt zum Rückfluss (99°C) und rührt 45 Minuten bei dieser Temperatur. Die gelbe Suspension wird noch heiss filtriert, mit Wasser neutral gewaschen. Der noch feuchte Presskuchen wird direkt (siehe unter (b)) weiterverwendet, eine kleine Menge davon wird für Analysenzwecke getrocknet.

[0097] Die Elementarzusammensetzung beträgt:

C: 28,82 % H: 3,44 % N: 44,09 % S: 7,79 %

(ber. für $C_8H_8N_{10} \cdot 0,81 H_2NSO_3H \cdot 0,6 H_2O$: C: 28,80 % H: 3,51 % N: 45,38 % S: 7,78 %)

[0098] (b) Das Sulfaminsäure-Salz aus Schritt (a) wird zu 1,2 l 1 N wässriger Natronlauge gegeben, und dann mittels eines ULTRA-TURRAX®-Rührers während 8 Minuten fein dispergiert und danach auf 80°C erhitzt. Man rührt 18 Stunden bei dieser Temperatur, wobei die anfangs gelb-orange Suspension eine grünstichig gelbe Färbung annimmt. Danach wird über ein Glasfaser/Stofffilter heiss filtriert, mit Wasser neutral gewaschen und bei vermindertem Druck bei 110°C getrocknet.

[0099] Die Elementarzusammensetzung beträgt

C: 38,27 % H: 3,61 % N: 55,02 %

(ber. für $C_8H_8N_{10} \cdot 0,4 H_2O$: C: 38,21 % H: 3,52 % N: 55,71 %)

[0100] Beispiel 3: Beispiel 2 wird wiederholt, wobei man jedoch Rohprodukt A durch 18 g Rohprodukt B ersetzt.

[0101] Die Elementarzusammensetzung für das Sulfaminsäuresalz beträgt:

C: 28,64 % H: 3,39 % N: 44,80 % S: 8,65 %

(ber. für $C_8H_8N_{10} \cdot 0,9 H_2NSO_3H \cdot 0,2 H_2O$: C: 28,66 % H: 3,34 % N: 45,55 % S: 8,61 %)

[0102] Die Elementarzusammensetzung für das Endprodukt beträgt:

C: 38,45 % H: 3,56 % N: 54,98 %

(ber. für $C_8H_8N_{10} \cdot 0,3 H_2O$: C: 38,49 % H: 3,47 % N: 56,11 %)

[0103] Die untenstehende Tabelle enthält die Farbwerte der erfindungsgemäss hergestellten Produkte sowie von Vergleichsbeispielen in AM-Lack 5:95 auf Aluminium:

Tabelle:

Beispiel	Ausgangs-Rohprodukt	Reinigungs-Verfahren	L*	C*	h	Farbstärke
3	B (mit NaOH)	erf.gemäss	90,56	63,54	99,23	100
2	A (ohne NaOH)	erf.gemäss	89,88	61,89	98,18	97,2

V1	B (mit NaOH)	gemäss StdT	88,09	50,79	90,73	53,3
V1	A (ohne NaOH)	gemäss StdT	86,72	51,98	87,43	59,8

[0104] Die Farbstärke ist in Beispiel 3 auf 100 festgesetzt, die anderen Farbstärke-Werte sind darauf bezogen.

Beispiel 4: (Herstellung einer opaken Version von Pteridin I durch Eisessig/Natron-lauge/Eisessig-Behandlung)

[0105] 251,14 g feuchter Presskuchen von Rohprodukt B, hergestellt analog zu Beispiel 1 (Gehalt: 30,8 Gew.-% Trockensubstanz) werden in 1,7 l Eisessig (100%) mittels eines ULTRA-TURRAX®-Rührstabes während 3 Minuten fein dispergiert. Dann heizt man auf eine Temperatur im Bereich von 105 bis 110°C auf und rührt anschliessend 4 Stunden bei dieser Temperatur. Danach filtriert man die grüngelbe Suspension noch heiss über ein Glasfaser/Hartpapier-Filter und wäscht den Filtrerrückstand mit 300 ml Eisessig (100%) und anschliessend mit 3,5 l heissem Wasser (ca. 55°C). Ausbeute an feuchtem Presskuchen: 208,06 g.

[0106] 202,61 g dieses feuchten Presskuchens werden in 2 l 1 N Natronlauge mittels eines ULTRA-TURRAX®-Rührstabes während 3 Min. fein dispergiert, dann wird die so erhaltene Mischung auf eine Temperatur im Bereich von 90 bis 95°C aufgeheizt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Die grüngelbe Suspension wird noch heiss über ein Glasfaser/Hartpapier-Filter filtriert, der Filtrerrückstand mit 400 ml 1 N Natronlauge und anschliessend mit 2,8 l heissem Wasser (ca. 55°C) gewaschen. Ausbeute an feuchtem Presskuchen: 221,22 g.

[0107] 212,08 g dieses feuchten Filterkuchens werden in 1,6 l Eisessig (100%) mittels eines ULTRA-TURRAX®-Rührstabes während 3 Min. fein dispergiert, dann wird die so erhaltene Mischung auf eine Temperatur im Bereich von 105 bis 110°C aufgeheizt und während 4 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Man filtriert noch heiss über ein Glasfaser/Hartpapier-Filter und wäscht den Filtrerrückstand zunächst mit 500 ml Eisessig, danach mit 4,8 l heissem Wasser (ca. 65°C), wobei das letzte Waschwasser neutral ist (Überprüfung mit pH-Papier). Nach Trocknen im Vakuum bei 110°C erhält man 65,6 g eines gelben Pulvers mit der Elementarzusammensetzung:

C: 38,74 % H: 3,47 % N: 55,76 %

(ber. für $C_8H_8N_{10} \cdot 0,2 H_2O$: C: 38,77 % H: 3,42 % N: 56,52 %)

[0108] Es ergeben sich folgende Farbwerte nach CIELab in AM-Lack 5:95 auf Aluminium:

L*: 90,88 C*: 52,38 h: 98,45

[0109] Beispiel 5: Eine grüne Suspension, bestehend aus 2,40 g eines diacetylierten 2,4,6-Triamino-5-nitrosopyrimidins ($C_8H_{10}N_6O_3$), hergestellt nach Journal of Organic Chemistry (1963) 1197-1202, insbesondere rechte Spalte unten auf S.1200, 1,28 g 2,4,6-Triaminopyrimidin und 50 ml deionisiertem Wasser, wird auf eine Temperatur im Bereich von 90 bis 95°C erhitzt und dann 20 Stunden bei dieser Temperatur gerührt, wobei der pH durch Zugabe von 1 N Natronlauge bei etwa 8 gehalten wird. Danach werden zur nunmehr hell-orangen Suspension 30 ml, nach weiteren 2 Stunden weitere 50 ml 1 N Natronlauge zugegeben, wobei die Temperatur bei 95°C gehalten wird. Man rührt die hellgelbe Suspension noch 5 Stunden bei dieser Temperatur weiter, filtriert dann über ein Hartfilter-Papier und wäscht solange mit Wasser nach, bis das Waschwasser neutral ist (Überprüfung mittels pH-Papier). Nach dem Trocknen des Rückstandes unter vermindertem Druck bei 110°C erhält man 0,71 g eines gelben Pulvers mit der Elementarzusammensetzung

C: 39.18 % H: 3.59 % N: 53.49 %

(ber. für $C_8H_8N_{10} \cdot 0,1 H_2O$:

C: 39.06 % H: 3.36 % N: 56.93 %)

[0110] Die Farbwerte nach CIELab in AM-Lack 5:95 auf Aluminium betragen:

L*: 90.63 C*: 63.61 h: 102.39

Beispiel 6: (a) Herstellung eines Klar-Lacks

20 Gewichtsteile Nitrocellulose (NITROCELLULOSE® A 400, enthaltend 18 Gew.-% Phthalsäure-bis-2-ethylhexylester ("Diethylphthalat" oder "DOP"), Fa. WOLF WALSRODE AG, DE),
 4 Gewichtsteile eines Weichmachers (DOP),
 56 Gewichtsteile Ethanol sowie
 20 Gewichtsteile Ethylacetat,
 werden intensiv miteinander vermischt.

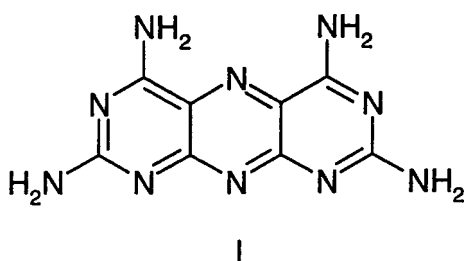
(b) Herstellung einer Drucktinte

Zu einer Dispersion, bestehend aus
 15 Gewichtsteile des erfindungsgemässen Pteridins I,
 20 Gewichtsteile des Klar-Lacks aus (a) sowie
 25 Gewichtsteile Ethanol,
 (hergestellt durch 30 minütiges intensives Rühren der angegebenen Bestandteile) werden unter intensivem Rühren (fünf Minuten) weitere 40 Gewichtsteile des Klar-Lacks (aus (a)) gegeben. Anschliessend erfolgt eine Behandlung in einer Perlmühle bei 4000 Umdrehungen/Minute für 10 Minuten.

[0111] Die mit dieser Drucktinte erhaltenen Färbungen weisen eine sehr grosse Farbstärke, hohen Glanz sowie hervorragende Licht- und Chemikalienbeständigkeit auf.

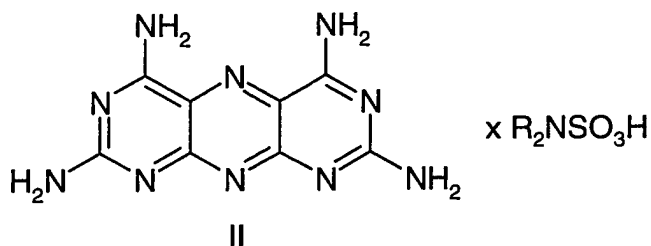
Patentansprüche

1. 2,4,5,7-Tetraaminopyrimido[5,4-g]pteridin der Formel I



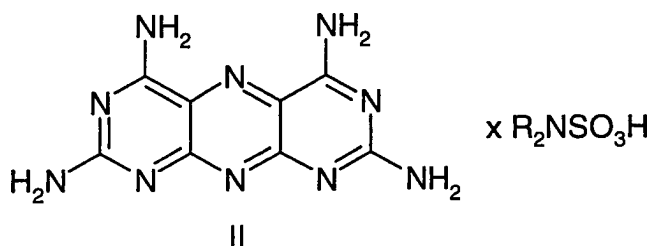
mit einem Farbtönenwinkel h auf der Basis des L*C*h-Systems der Commission Internationale de l'Eclairage von nicht weniger als 98.

2. Verfahren zur Herstellung der Pteridine I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein 2,4,5,7-Tetraaminopyrimido[5,4-g]pteridin-Salz der Formel II, das bei 100°C zu nicht mehr als 1 g in 100 ml Wasser löslich ist



wobei R Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist, und R₂NSO₃H vorzugsweise Sulfaminsäure ist mit einer Base behandelt und dabei das Pteridin I freisetzt.

3. Sulfaminsäure-Salz der Formel II



wobei R für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise für Wasserstoff steht.

4. Verfahren zur Herstellung des Salzes II nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man 2,4,5,7-Tetraaminopyrimido[5,4-g]pteridin mit der Säure R₂NSO₃H umsetzt.

5. Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Pteridine I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 2,4,5,7-Tetraaminopyrimido[5,4-g]pteridin mit der Säure R₂NSO₃H, worin R Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet, umsetzt, das gebildete Salz II nach Anspruch 2 abtrennt, und danach aus dem abgetrennten Salz II durch Behandlung mit einer Base das erfindungsgemässe Pteridin I freisetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man das 2,4,5,7-Tetraaminopyrimido[5,4-g]pteridin einsetzt, das aus der Oxidation von 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin-sulfat erhalten wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man das durch Oxidation von 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin-sulfat erhaltene Rohprodukt nach an sich bekannten Methoden aus der Produktmischung vor der weiteren Umsetzung abtrennt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Produktmischung vor dem Abtrennen des Rohproduktes zuerst mit einer Base unter erhöhter Temperatur behandelt, dann die Abtrennung mit der noch heissen, mit Base behandelten Produktmischung vornimmt, und die so erhaltenen abgetrennten Anteile mit Wasser wäscht und danach gewünschtenfalls trocknet.

9. Verfahren zur Herstellung der Pteridine I nach Anspruch 1 durch Oxidation eines 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin-salzes zu 2,4,5,7-Tetraamino-pyrimido[5,4-g]pteridin, anschliessende Umsetzung des so erhaltenen Pteridins in ein Salz, Abtrennen des Salzes aus dem Reaktionsgemisch sowie anschliessende Freisetzung des 2,4,5,7-Tetraamino-pyrimido[5,4-g]pteridins durch Behandlung des Salzes mit einer Base, dadurch gekennzeichnet, dass man

- (a) ein unter den Reaktionsbedingungen nicht unlösliches 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin-salz mit Sauerstoff in einem Lösungsmittel behandelt,
- (b) gewünschtenfalls anschliessend das erhaltene Reaktionsgemisch mit einer Base behandelt und die unlöslichen Anteile aus dem basenbehandelten Reaktionsgemisch abtrennt,
- (c) danach die unlöslichen abgetrennten Anteile bei erhöhter Temperatur mit R₂NSO₃H, worin R Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist, bevorzugt Sulfaminsäure, umsetzt und danach die unlöslichen Bestandteile abtrennt, und
- (d) die unlöslichen abgetrennten Bestandteile mit einer Base behandelt.

10. Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemässen Pteridins I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass man 2,4,6-Triaminopyrimidin mit diacetyliertem 2,4,6-Triamino-5-nitrosopyrimidin in einem Mol-verhältnis von diacetyliertem 2,4,6-Triamino-5-nitrosopyrimidin zu 2,4,6-Triaminopyrimidin zwischen 0,5:1 und 2:1 und einer Reaktionstemperatur von 70 bis 125°C und einem pH von 7,5 zu 9, umsetzt.

11. Verwendung der Pteridine I nach Anspruch 1 zur Färbung hochmolekularer organischer Materialien, insbesondere zur Herstellung von Tonern, Drucktinten und Farbfiltern.

12. Hochmolekulare organische Materialien, enthaltend ein Pteridin I nach Anspruch 1.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen