

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
A61K 7/13

(11) 공개번호 10-2005-0053018
(43) 공개일자 2005년06월07일

(21) 출원번호 10-2004-0099715
(22) 출원일자 2004년12월01일

(30) 우선권주장 0450297 2004년02월18일 프랑스(FR)
0350950 2003년12월01일 프랑스(FR)

(71) 출원인 로레알
프랑스공화국, 파리 F-75008, 뤼 르와이알 14

(72) 발명자 비탈로랑
프랑스 75013 파리 뤼 드 링기 7
파들리아지즈
프랑스 77500 솔르 알레 데 마레세 5

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 있음

(54) 하나 이상의 디아미노-N,N-디히드로피라졸론 유도체를 함유하는, 케라틴성 섬유 염색용 조성물

요약

본 발명의 주제는 케라틴성 섬유, 특히 모발과 같은 인간의 케라틴성 섬유의 염색용 조성물로서, 산화 베이스로서 하나 이상의 디아미노-N,N-디히드로피라졸론 유도체를 함유하는 조성물, 및 이를 사용하는 방법이다. 그 주제는 마찬가지로 상기와 같은 아미노-N,N-디히드로피라졸론 유도체 또는 그 부가염 중 하나, 및 디아미노-N,N-디히드로피라졸론 유도체 또는 그 부가염 중 하나, 및 이들의 제조이다.

본 발명은 내구적이고 빛과 세척에 잘 견디는 케라틴성 섬유의 색상을 수득할 수 있게 한다.

색인어

산화 염색, 케라틴 섬유, 피라졸론 유도체

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명의 주제는, 하나 이상의 디아미노-N,N-디히드로피라졸론 유도체 또는 그 부가염 중 하나를 산화 베이스로서 함유하는, 케라틴성 섬유, 특히 모발과 같은 인간의 케라틴성 섬유의 염색용 조성물, 및 이를 사용하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 주제는 마찬가지로 상기와 같은 아미노-N,N-디히드로피라졸론 유도체 및 디아미노-N,N-디히드로피라졸론 유도체 또는 그 부가염 중 하나 및 이의 제조에 관한 것이다.

케라틴성 섬유, 특히 모발과 같은 인간의 케라틴성 섬유를, 일반적으로 산화 베이스라 불리는 산화 염료 전구체, 특히 오르토- 또는 파라-페닐렌디아민, 오르토- 또는 파라-아미노페놀, 또는 헤테로고리형 화합물, 예컨대 디아미노피라졸 유도체, 피라졸로[1,5-a]피리미딘 유도체, 피리미딘 유도체, 피리딘 유도체, 5,6-디히드록시인돌 유도체, 5,6-디히드록시인돌린 유도체를 함유하는 염색용 조성물로서 염색하는 것은 공지된 사항이다. 산화 염료 전구체 또는 산화 베이스는, 산화 생성물과 조합될 때 산화 축합 과정을 통해 착색되거나 착색시키는 화합물을 생성시킬 수 있는, 무색의 또는 열게 착색된 화합물이다.

또한, 이들 산화 베이스를 커플러 또는 색상 변형제와 조합함으로써 상기 산화 베이스를 사용하여 수득되는 색조를 다양하게 할 수 있는데, 여기서 커플러는 구체적으로 메타-페닐렌디아민, 메타-아미노페놀, 메타-히드록시페놀, 및 예를 들면 피라졸로[1,5-b]-1,2,4-트리아졸 유도체, 피라졸로[3,2-c]-1,2,4-트리아졸 유도체, 피라졸로[1,5-a]피리미딘 유도체, 피리딘 유도체, 피라졸-5-온 유도체, 인돌린 유도체 또는 인돌 유도체와 같은 특정 헤테로고리형 화합물로부터 선택되는 것임이 공지되어 있다.

산화 베이스 및 커플러에 사용되는 분자의 다양성은 풍부한 팔레트의 색상을 수득하게 한다.

더욱이, 이들 산화 염료를 사용하여 수득되는 소위 "지속적(permanent)" 색상은 몇 가지 요구조건을 충족시켜야 한다. 따라서 독성학적 관점에서 단점이 없어야 하고, 색조를 목적하는 강도로 수득할 수 있게 해야 하며, 빛, 열악한 기후 조건, 세척, 웨이브 퍼머넌트, 땀, 마찰과 같은 외부적 작용제에 대해 우수한 내성을 나타내어야 한다.

염료는 또한 회색 모발을 감출 수 있어야 하고, 최종적으로 가능한 한 최소한으로 선택적이어야 한다, 즉 실제로 모발 끝과 모근 사이에 상이하게 민감화(즉, 손상)될 수 있는 동일 케라틴성 섬유를 따라 가능한 한 최소한의 색상차를 수득할 수 있게 해야 한다. 염료는 또한 제형물 중에서 우수한 화학적 안정성을 가져야 하고, 우수한 독성학적 프로파일을 가져야 한다.

파라-페닐렌디아민 및 파라-아미노페놀 유도체와 같은 염기성 pH를 갖는 산화 베이스를 사용하면, 상당히 광범위한 색상을 수득할 수는 있으나, 우수한 색도(chromaticity)를 갖는 색조를 달성하면서 모발에 색상 강도, 색조 다양성, 색상 균일성 및 외부적 작용제에 대한 내성 등의 뛰어난 특성을 부여하지는 않는다.

중성 pH를 갖는 상기 베이스를 사용하면, 다양한 색조, 특히 따뜻한 느낌의 색조 범위를 수득하는 데에는 더욱더 비효과적이다.

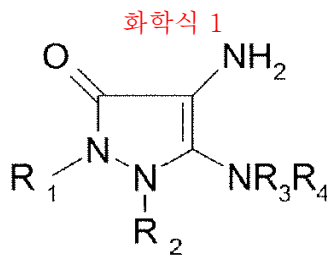
특히 DE 3843892 호에는 이미 특정 디아미노피라졸 유도체를, 특히 붉은색 내지 구리빛의 붉은 색조에 대해 사용하도록 제시되었다. 그러나, 상기 제시는 색도, 및 세척 및 빛과 같은 외부적 작용제에 대한 내성의 우수한 특성을 수득할 수 있게 하지는 않는다. 또한, 색조 범위의 폭이 한정되어 있다.

이제, 본 출원인은 아주 놀랍게도, 화학식 1의 신규 디아미노-N,N-디히드로피라졸론 화합물이 산화 염료 전구체로서 사용하기에 적합하고, 강렬하고 채색적이며 아름답고 그리 선택적이지 않으며, 샴푸, 빛, 땀 및 웨이브 퍼머넌트와 같은 모발이 처할 수 있는 다양한 공격에 대해 상당히 내성을 갖는, 다양한 색조의 색상을 수득할 수 있게 한다는 것을 발견하였다.

본 출원인은 또한 놀랍게도 중성 pH에서 수득되는 색상이 강렬하다는 것을 발견하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 주제는, 적당한 염료용 매질 중에, 산화 베이스로서 하나 이상의 화학식 1의 디아미노-N,N-디히드로피라졸론 유도체 또는 그 부가염 중 하나를 함유하는, 케라틴성 섬유의 염색용 조성물이다:



[식 중,

R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 는 동일하거나 상이하며, 하기를 나타내고:

- 라디칼 OR₅, 라디칼 NR₆R₇, 카르복시 라디칼, 설펜산 라디칼, 카르복사미도 라디칼 CONR₆R₇, 설펜아미도 라디칼 SO₂NR₆R₇, 헤테로아릴, 또는 (C₁-C₄)알킬기, 히드록실, C₁-C₂ 알콕시, 아미노, (디)알킬(C₁-C₂)아미노로 치환될 수 있는 아릴로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C₁-C₆ 알킬 라디칼;
- 하나 이상의 (C₁-C₄)알킬, 히드록실, C₁-C₂ 알콕시, 아미노, (디)알킬(C₁-C₂)아미노로 치환될 수 있는 아릴 라디칼;
- (C₁-C₄)알킬, (C₁-C₂)알콕시로부터 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환될 수 있는 5- 또는 6-원 헤테로아릴 라디칼;

R_3 및 R_4 는 또한 수소 원자를 나타낼 수 있으며;

R_5 , R_6 및 R_7 은 동일하거나 상이하며, 수소 원자; 히드록실, C_1-C_2 알콕시, 카르복스아미도 $CONR_8R_9$, 설포닐 SO_2R_8 , 또는 (C_1-C_4) 알킬, 히드록실, C_1-C_2 알콕시, 아미노, (디)알킬(C_1-C_2)아미노로 치환될 수 있는 아릴로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C_1-C_4 알킬 라디칼; (C_1-C_4) 알킬, 히드록실, C_1-C_2 알콕시, 아미노, (디)알킬(C_1-C_2)아미노로 치환될 수 있는 아릴을 나타내고;

R_6 및 R_7 은 동일하거나 상이하며, 또한 카르복스아미도 라디칼 $CONR_8R_9$; 설포닐 SO_2R_8 을 나타낼 수 있으며;

R_8 및 R_9 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자; 하나 이상의 히드록실, C_1-C_2 알콕시로 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C_1-C_4 알킬 라디칼을 나타내고;

한편으로는 R_1 및 R_2 가, 다른 한편으로는 R_3 및 R_4 가, 이들이 부착된 질소 원자와 함께, 할로겐 원자, 아미노, (디)알킬(C_1-C_4)아미노, 히드록실, 카르복실, 카르복스아미도 또는 (C_1-C_2) 알콕시 라디칼, 또는 하나 이상의 히드록실, 아미노, (디)알킬아미노, 알콕시, 카르복실 또는 설포닐 라디칼로 치환될 수 있는 C_1-C_4 알킬 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환될 수 있는 포화 또는 불포화 5- 내지 7-원 헤테로고리를 형성할 수 있으며;

R_3 및 R_4 는 또한 이들이 부착된 질소 원자와 함께 5- 또는 7-원 헤테로고리를 형성할 수 있는데, 상기 헤테로고리의 탄소 원자는 치환될 수 있는 산소 또는 질소 원자로 대체될 수 있다].

본 발명은 특히 내구적이고 빛 및 세척에 내성을 갖는 케라틴성 섬유 색상을 수득할 수 있게 한다.

본 발명의 또다른 주제는, 본 발명의 조성물을 사용하여 케라틴성 섬유를 염색하는 방법, 및 상기 케라틴성 섬유 염색용 조성물의 용도이다.

본 발명의 주제는 또한 신규 아미노-N,N-디히드로피라졸론 유도체, 및 디아미노-N,N-디히드로피라졸론 유도체이다.

본 발명은 최종적으로 상기 화학식 1a 및 1b 의 (디)아미노-N,N-디히드로피라졸론 유도체 또는 이들의 부가염을 합성하는 신규 방법에 관한 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기한 바와 같이, 조성물은 하나 이상의 화학식 1 의 디아미노-N,N-디히드로피라졸론 유도체 또는 그 부가염 중 하나를 함유한다.

보다 구체적으로, 화학식 1 에서는 동일하거나 상이한 라디칼 R_1 및 R_2 가 하기로부터 선택된다:

- 히드록실, (C_1-C_2) 알콕시, 아미노, (디)알킬(C_1-C_2)아미노로 치환될 수 있는 C_1-C_4 알킬 라디칼;
- 페닐 라디칼.

바람직하게는, 동일하거나 상이한 라디칼 R_1 및 R_2 가 메틸, 에틸, 2-히드록시에틸, 3-히드록시프로필, 2-히드록시프로필 및 페닐 라디칼에서 선택된다.

또다른 구현예에 따르면, 라디칼 R_1 및 R_2 는 이들이 부착된 질소 원자와 함께, 치환되거나 치환되지 않은 포화 또는 불포화 5- 또는 6-원 고리를 형성한다.

바람직하게는, 라디칼 R_1 및 R_2 는 이들이 부착된 질소 원자와 함께, C_1-C_4 알킬 라디칼, 히드록실, (C_1-C_2) 알콕시, 카르복실, 카르복스아미도, 아미노, (디)알킬(C_1-C_2)아미노로 치환될 수 있는 피라졸리딘 또는 피리다졸리딘 고리를 형성한다.

보다 더 유리하게는, 라디칼 R_1 및 R_2 는 이들이 부착된 질소 원자와 함께, 피라졸리딘 또는 피리다졸리딘 고리를 형성한다.

라디칼 R_3 및 R_4 에 대해서는, 이들은 동일하거나 상이하며, 보다 구체적으로 수소 원자; 하나 이상의 히드록실, (C_1-C_2) 알콕시, 아미노, (디)알킬(C_1-C_2)아미노로 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C_1-C_4 알킬 라디칼; 히드록실, 아미노 또는 (C_1-C_2) 알콕시 라디칼로 치환될 수 있는 페닐 라디칼로부터 선택된다.

바람직하게는, 동일하거나 상이한 라디칼 R₃ 및 R₄ 는 수소 원자, 메틸, 에틸, 이소프로필, 2-히드록시에틸, 3-히드록시프로필, 2-히드록시프로필 및 2-카르복시에틸로부터 선택된다. 특정 구현예에 따르면, 라디칼 R₃ 및 R₄ 는 수소 원자를 나타낸다.

또다른 구현예에 따르면, 라디칼 R₃ 및 R₄ 는 이들이 부착된 질소 원자와 함께, 피롤리딘, 피페리딘, 호모피페리딘, 피페라진 및 호모피페라진 헤테로고리로부터 선택된 5- 또는 7-원 고리를 형성하는데; 상기 고리는 하나 이상의 히드록실, 아미노, (디)알킬(C₁-C₂)아미노, 카르복실 또는 카르복스아미도 라디칼, 또는 하나 이상의 히드록실, 아미노, C₁-C₂ (디)알킬아미노로 치환될 수 있는 C₁-C₄ 알킬 라디칼로 치환될 수 있다.

보다 구체적으로는, 라디칼 R₃ 및 R₄ 는 이들이 부착된 질소 원자와 함께, 피롤리딘, 2,5-디메틸피롤리딘, 피롤리딘-2-카르복실산, 3-히드록시피롤리딘-2-카르복실산, 4-히드록시피롤리딘-2-카르복실산, 2,4-디카르복시피롤리딘, 3-히드록시-2-히드록시메틸-피롤리딘, 2-카르복스아미도피롤리딘, 3-히드록시-2-카르복스아미도피롤리딘, 2-(디에틸카르복스아미도)-피롤리딘, 2-히드록시메틸피롤리딘, 3,4-디히드록시-2-히드록시메틸피롤리딘, 3-히드록시피롤리딘, 3,4-디히드록시피롤리딘, 3-아미노피롤리딘, 3-메틸아미노피롤리딘, 3-디메틸아미노피롤리딘, 4-아미노-3-히드록시피롤리딘, 3-히드록시-4-(2-히드록시에틸)아미노피롤리딘, 피페리딘, 2,6-디메틸피페리딘, 2-카르복시피페리딘, 2-카르복스아미도피페리딘, 2-히드록시메틸피페리딘, 3-히드록시-2-히드록시메틸피페리딘, 3-히드록시피페리딘, 4-히드록시피페리딘, 3-히드록시메틸피페리딘, 호모피페리딘, 2-카르복시호모피페리딘, 2-카르복스아미도-호모피페리딘, 호모피페라진, N-메틸호모피페라진, N-(2-히드록시에틸)호모피페라진으로부터 선택된 5- 또는 7-원 고리를 형성한다.

바람직하게는, 라디칼 R₃ 및 R₄ 는 이들이 부착된 질소 원자와 함께, 피롤리딘, 3-히드록시피롤리딘, 3-아미노피롤리딘, 3-디메틸아미노피롤리딘, 피롤리딘-2-카르복실산, 3-히드록시피롤리딘-2-카르복실산, 피페리딘, 히드록시피페리딘, 호모피페리딘, 디아제판, N-메틸호모피페라진, N-β-히드록시에틸호모피페라진으로부터 선택된 5- 또는 7-원 고리를 형성한다.

본 발명의 보다 더 바람직한 구현예에 따르면, 라디칼 R₃ 및 R₄ 는 이들이 부착된 질소 원자와 함께, 피롤리딘, 3-히드록시피롤리딘, 3-아미노피롤리딘, 3-디메틸아미노피롤리딘과 같은 5-원 고리를 형성한다.

화학식 1 의 화합물은 경우에 따라, 예를 들면 HCl, HBr, HI, H₂SO₄, H₃PO₄ 와 같은 무기 강산, 또는 예를 들면 아세트산, 락트산, 타르타르산, 시트르산 또는 석신산, 벤젠설폰산, 파라-톨루엔설폰산, 포름산 및 메탄설폰산과 같은 유기산으로써 염화(salify)될 수도 있다.

이들은 또한 용매화합물, 예를 들면 수화물, 또는 에탄올 또는 이소프로판올과 같은 선형 또는 분지형 알코올의 용매화합물의 형태일 수도 있다.

화학식 1 의 유도체의 일례로서, 하기에 나타난 화합물 또는 이들의 부가염을 언급할 수 있다.

4,5-디아미노-1,2-디메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온

4-아미노-5-메틸아미노-1,2-디메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온

4-아미노-5-디메틸아미노-1,2-디메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온

4-아미노-5-(2-히드록시에틸)아미노-1,2-디메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온

4-아미노-5-(피롤리딘-1-일)-1,2-디메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온

4-아미노-5-(피페리딘-1-일)-1,2-디메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온

4,5-디아미노-1,2-디(2-히드록시에틸)-1,2-디히드로피라졸-3-온

4-아미노-5-메틸아미노-1,2-디(2-히드록시에틸)-1,2-디히드로피라졸-3-온

4-아미노-5-디메틸아미노-1,2-디(2-히드록시에틸)-1,2-디히드로피라졸-3-온

4-아미노-5-(2-히드록시에틸)아미노-1,2-디(2-히드록시에틸)-1,2-디히드로피라졸-3-온

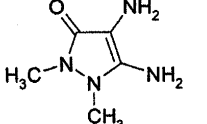
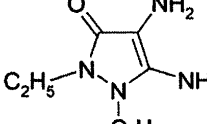
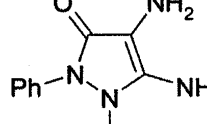
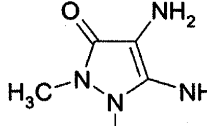
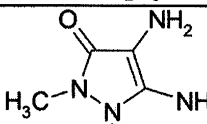
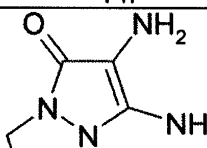
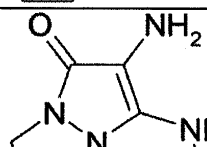
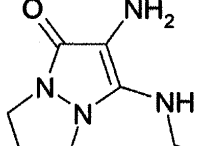
4-아미노-5-(피롤리딘-1-일)-1,2-디(2-히드록시에틸)-1,2-디히드로피라졸-3-온

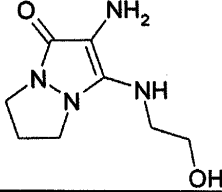
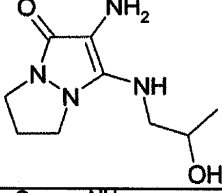
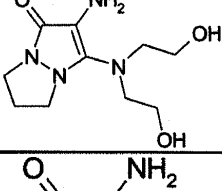
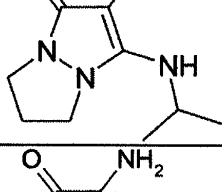
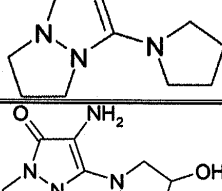
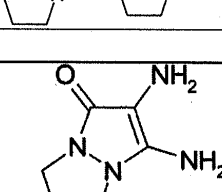
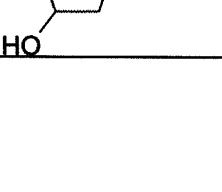
4-아미노-5-(피페리딘-1-일)-1,2-디(2-히드록시에틸)-1,2-디히드로피라졸-3-온

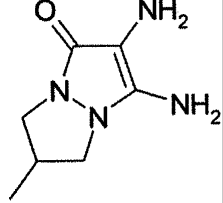
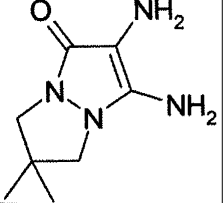
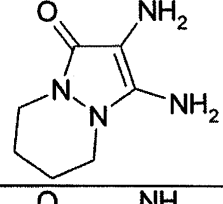
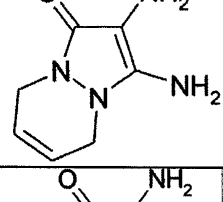
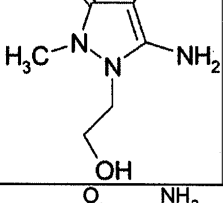
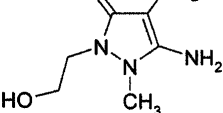
4,5-디아미노-1,2-디에틸-1,2-디히드로피라졸-3-온

- 4,5-디아미노-1,2-페닐-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4,5-디아미노-1-에틸-2-메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4,5-디아미노-2-에틸-1-메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4,5-디아미노-1-페닐-2-메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4,5-디아미노-1-(2-히드록시에틸)-2-메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4,5-디아미노-2-(2-히드록시에틸)-1-메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 2,3-디아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-메틸아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-디메틸아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-에틸아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-이소프로필아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-(2-히드록시에틸)아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-(2-히드록시프로필)아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-비스(2-히드록시에틸)아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-(피롤리딘-1-일)-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-(3-히드록시피롤리딘-1-일)-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-(피페리딘-1-일)-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2,3-디아미노-6-히드록시-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2,3-디아미노-6-메틸-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2,3-디아미노-6-디메틸-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2,3-디아미노-5,6,7,8-테트라히드로-1H,6H-피리다지노[1,2-a]피라졸-1-온
- 2,3-디아미노-5,8-디히드로-1H,6H-피리다지노[1,2-a]피라졸-1-온
- 4-아미노-5-디메틸아미노-1,2-디에틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4-아미노-1,2-디에틸-5-에틸아미노-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4-아미노-1,2-디에틸-5-이소프로필아미노-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4-아미노-1,2-디에틸-5-(2-히드록시에틸아미노)-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4-아미노-5-(2-디메틸아미노에틸아미노)-1,2-디에틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4-아미노-5-[비스(2-히드록시에틸)아미노]-1,2-디에틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4-아미노-1,2-디에틸-5-(3-이미다졸-1-일프로필아미노)-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4-아미노-5-디메틸아미노-1,2-디에틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4-아미노-1,2-디에틸-5-에틸아미노-1,2-디히드로피라졸-3-온

- 4-아미노-1,2-디에틸-5-이소프로필아미노-1,2-디히드로-피라졸-3-온
 - 4-아미노-1,2-디에틸-5-(2-히드록시에틸아미노)-1,2-디히드로피라졸-3-온
 - 4-아미노-5-(2-디메틸아미노에틸아미노)-1,2-디에틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
 - 4-아미노-5-[비스(2-히드록시에틸)아미노]-1,2-디에틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
 - 4-아미노-1,2-디에틸-5-(3-이미다졸-1-일프로필아미노)-1,2-디히드로피라졸-3-온
 - 4-아미노-1,2-디에틸-5-(3-히드록시피롤리딘-1-일)-1,2-디히드로피라졸-3-온
 - 4-아미노-1,2-디에틸-5-피롤리딘-1-일-1,2-디히드로피라졸-3-온
 - 4-아미노-5-(3-디메틸아미노피롤리딘-1-일)-1,2-디에틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
 - 4-아미노-1,2-디에틸-5-(4-메틸피페라진-1-일)피라졸리딘-3-온
 - 2,3-디아미노-6-히드록시-6,7-디히드로-5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 이들 중 일부에 대해 화학 구조로써 명칭을 예시하기 위해 하기에 나타낸다:

	<p>4,5-디아미노-1,2-디메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온</p>
	<p>4,5-디아미노-1,2-디에틸-1,2-디히드로피라졸-3-온</p>
	<p>4,5-디아미노-1,2-디페닐-1,2-디히드로피라졸-3-온</p>
	<p>4,5-디아미노-1-에틸-2-메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온</p>
	<p>4,5-디아미노-1-페닐-2-메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온</p>
	<p>2,3-디아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온</p>
	<p>2-아미노-3-메틸아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온</p>
	<p>2-아미노-3-에틸아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온</p>

	<p>2-아미노-3-(2-히드록시에틸)아미노-6,7- 디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온</p>
	<p>2-아미노-3-(2-히드록시프로필)아미노-6,7- 디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온</p>
	<p>2-아미노-3-비스(2-히드록시에틸)아미노- 6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]- 피라졸-1-온</p>
	<p>2-아미노-3-이소프로필아미노-6,7- 디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸- 1-온</p>
	<p>2-아미노-3-(피롤리딘-1-일)-6,7- 디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸- 1-온</p>
	<p>2-아미노-3-(3-히드록시피롤리딘-1-일)- 6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]- 피라졸-1-온</p>
	<p>2,3-디아미노-6-히드록시-6,7-디히드로- 1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온</p>

	2,3-디아미노-6-메틸-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
	2,3-디아미노-6-디메틸-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
	2,3-디아미노-5,6,7,8-테트라히드로-1H,6H-피리다지노[1,2-a]피라졸-1-온
	2,3-디아미노-5,8-디히드로-1H,6H-피리다지노[1,2-a]피라졸-1-온
	4,5-디아미노-1-(2-히드록시에틸)-2-메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
	4,5-디아미노-2-(2-히드록시에틸)-1-메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온

상기 화합물 중, 특히 바람직한 화학식 1 의 디아미노-N,N-디히드로피라졸론 유도체 또는 이들의 부가염은 하기와 같다:

- 2,3-디아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-에틸아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-이소프로필아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-(피롤리딘-1-일)-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 4,5-디아미노-1,2-디메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4,5-디아미노-1,2-디에틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4,5-디아미노-1,2-디(2-히드록시에틸)-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 2-아미노-3-(2-히드록시에틸)아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-디메틸아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온

2,3-디아미노-5,6,7,8-테트라히드로-1H,6H-피리다지노[1,2-a]피라졸-1-온

본 발명의 산화 베이스(들)는 일반적으로 각각, 염색용 조성물의 총 중량의 대략 0.001 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.005 내지 6 중량%의 양으로 존재한다.

본 발명의 염색용 조성물은 케라틴성 섬유에 염색에 통상적으로 사용되는 하나 이상의 커플러를 함유할 수 있다. 이들 커플러 중에는, 구체적으로 메타-페닐렌디아민, 메타-아미노페놀, 메타-디페놀, 나프탈렌 커플러, 헤테로고리형 커플러 및 이들의 부가염을 언급할 수 있다.

일례로서, 2-메틸-5-아미노페놀, 5-N-(β-히드록시에틸)아미노-2-메틸페놀, 6-클로로-2-메틸-5-아미노페놀, 3-아미노페놀, 1,3-디히드록시벤젠, 1,3-디히드록시-2-메틸벤젠, 4-클로로-1,3-디히드록시벤젠, 2,4-디아미노-1-(β-히드록시에틸옥시)벤젠, 2-아미노-4-(β-히드록시에틸아미노)-1-메톡시벤젠, 1,3-디아미노벤젠, 1,3-비스(2,4-디아미노페녹시)프로판, 3-우레이도아닐린, 3-우레이도-1-디메틸아미노벤젠, 세사몰, 1-β-히드록시에틸아미노-3,4-메틸렌디옥시벤젠, α-나프톨, 2-메틸-1-나프톨, 6-히드록시인돌, 4-히드록시인돌, 4-히드록시-N-메틸인돌, 2-아미노-3-히드록시피리딘, 6-히드록시벤조모르폴린, 3,5-디아미노-2,6-디메톡시피리딘, 1-N-(β-히드록시에틸)아미노-3,4-메틸렌디옥시벤젠, 2,6-비스(β-히드록시에틸아미노)톨루엔 및 이들의 산 부가염을 언급할 수 있다.

본 발명의 조성물 중, 커플러(들)는 각각 일반적으로, 염색용 조성물의 총 중량의 대략 0.001 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.005 내지 6 중량%의 양으로 존재한다.

본 발명의 조성물은 또한 상기 언급한 것들 이외의, 산화 염색에 통상적으로 사용되는 부가적 산화 베이스를 하나 이상 부가적으로 함유할 수 있다. 일례로서, 이들 부가적 산화 베이스는 파라-페닐렌디아민, 비스페닐알킬렌디아민, 파라-아미노페놀, 비스-파라-아미노페놀, 오르토-아미노페놀, 오르토-페닐렌디아민, 상기 정의된 바와 같은 화학식 1 의 유도체와는 상이한 헤테로고리형 염기 및 이들의 부가염으로부터 선택된다.

파라-페닐렌디아민 중에는, 일례로서, 파라-페닐렌디아민, 파라-톨릴렌디아민, 2-클로로-파라-페닐렌디아민, 2,3-디메틸-파라-페닐렌디아민, 2,6-디메틸-파라-페닐렌디아민, 2,6-디에틸-파라-페닐렌디아민, 2,5-디메틸-파라-페닐렌디아민, N,N-디메틸-파라-페닐렌디아민, N,N-디에틸-파라-페닐렌디아민, N,N-디프로필-파라-페닐렌디아민, 4-아미노-N,N-디에틸-3-메틸아닐린, N,N-비스(β-히드록시에틸)-파라-페닐렌디아민, 4-N,N-비스(β-히드록시에틸)아미노-2-메틸아닐린, 4-N,N-비스(β-히드록시에틸)아미노-2-클로로아닐린, 2-β-히드록시에틸-파라-페닐렌디아민, 2-플루오로-파라-페닐렌디아민, 2-이소프로필-파라-페닐렌디아민, N-(β-히드록시프로필)-파라-페닐렌디아민, 2-히드록시메틸-파라-페닐렌디아민, N,N-디메틸-3-메틸-파라-페닐렌디아민, N,N-(에틸-β-히드록시에틸)-파라-페닐렌디아민, N-(β,γ-디히드록시프로필)-파라-페닐렌디아민, N-(4'-아미노페닐)-파라-페닐렌디아민, N-페닐-파라-페닐렌디아민, 2-β-히드록시에틸옥시-파라-페닐렌디아민, 2-β-아세틸아미노에틸옥시-파라-페닐렌디아민, N-(β-메톡시에틸)-파라-페닐렌디아민, 4-아미노페닐피롤리딘, 2-티에닐-파라-페닐렌디아민, 2-β-히드록시에틸아미노-5-아미노톨루엔, 3-히드록시-1-(4'-아미노페닐) 피롤리딘 및 이들의 산 부가염을 언급할 수 있다.

상기 언급한 파라-페닐렌디아민 중에는, 파라-페닐렌디아민, 파라-톨릴렌디아민, 2-이소프로필-파라-페닐렌디아민, 2-β-히드록시에틸-파라-페닐렌디아민, 2-β-히드록시에틸옥시-파라-페닐렌디아민, 2,6-디메틸-파라-페닐렌디아민, 2,6-디에틸-파라-페닐렌디아민, 2,3-디메틸-파라-페닐렌디아민, N,N-비스(β-히드록시에틸)-파라-페닐렌디아민, 2-클로로-파라-페닐렌디아민, 2-β-아세틸아미노에틸옥시-파라-페닐렌디아민, 및 이들의 산 부가염이 특히 바람직하다.

비스페닐알킬렌디아민 중에는, 일례로서, N,N'-비스(β-히드록시에틸)-N,N'-비스(4-아미노페닐)-1,3-디아미노프로판올, N,N'-비스(β-히드록시에틸)-N,N'-비스(4-아미노페닐) 에틸렌디아민, N,N'-비스(4-아미노페닐)테트라메틸렌디아민, N,N'-비스(β-히드록시에틸)-N,N'-비스(4-아미노페닐)테트라메틸렌디아민, N,N'-비스(4-메틸아미노페닐)테트라메틸렌디아민, N,N'-비스(에틸)-N,N'-비스(4'-아미노-3'-메틸페닐)에틸렌-디아민, 1,8-비스(2,5-디아미노페녹시)-3,6-디옥사옥탄, 및 이들의 산 부가염을 언급할 수 있다.

파라-아미노페놀 중에는, 일례로서, 파라-아미노페놀, 4-아미노-3-메틸페놀, 4-아미노-3-플루오로페놀, 4-아미노-3-히드록시메틸페놀, 4-아미노-2-메틸페놀, 4-아미노-2-히드록시메틸페놀, 4-아미노-2-메톡시메틸페놀, 4-아미노-2-아미노메틸페놀, 4-아미노-2-(β-히드록시에틸아미노메틸)페놀, 4-아미노-2-플루오로페놀, 및 이들의 산 부가염을 언급할 수 있다.

오르토-아미노페놀 중에는, 일례로서, 2-아미노페놀, 2-아미노-5-메틸페놀, 2-아미노-6-메틸페놀, 5-아세트아미도-2-아미노페놀, 및 이들의 산 부가염을 언급할 수 있다.

헤테로고리형 염기 중에는, 일례로서, 피리딘 유도체, 피리미딘 유도체 및 피라졸 유도체를 언급할 수 있다.

피리딘 유도체 중에는, 예를 들면 특허 GB 1,026,978 및 GB 1,153,196 호에 기재된 화합물, 예컨대 2,5-디아미노피리딘, 2-(4-메톡시페닐)아미노-3-아미노피리딘, 2,3-디아미노-6-메톡시피리딘, 2-(β-메톡시에틸)아미노-3-아미노-6-메톡시피리딘, 3,4-디아미노피리딘, 및 이들의 산 부가염을 언급할 수 있다.

본 발명에서 유용한 기타 피리딘 산화 베이스는, 예를 들면 특허출원 FR 2801308 호에 기재된 산화 베이스인 3-아미노피라졸로[1,5-a]피리딘 또는 그 부가염이다. 일례로서,

피라졸로[1,5-a]피리딘-3-일아민; 2-아세틸아미노피라졸로[1,5-a]피리딘-3-일아민; 2-모르폴린-4-일피라졸로[1,5-a]피리딘-3-일아민; 3-아미노피라졸로[1,5-a]피리딘-2-카르복실산; 2-메톡시피라졸로[1,5-a]피리딘-3-일아미노; (3-아미노피라졸로[1,5-a]피리딘-7-일)메탄올; 2-(3-아미노피라졸로[1,5-a]피리딘-5-일)메탄올; 2-(3-아미노

노피라졸로[1,5-a]피리딘-7-일)에탄올; (3-아미노피라졸로[1,5-a]피리딘-2-일)메탄올; 3,6-디아미노피라졸로[1,5-a]피리딘; 3,4-디아미노피라졸로[1,5-a]피리딘; 피라졸로[1,5-a]피리딘-3,7-디아민; 7-모르폴린-4-일피라졸로[1,5-a]피리딘-3-일아민; 피라졸로[1,5-a]피리딘-3,5-디아민; 5-모르폴린-4-일피라졸로[1,5-a]피리딘-3-일아민; 2-[(3-아미노피라졸[1,5-a]피리딘-5-일)(2-히드록시에틸)아미노]에탄올; 2-[(3-아미노피라졸로[1,5-a]피리딘-7-일)(2-히드록시에틸)아미노]에탄올; 3-아미노피라졸로[1,5-a]피리딘-5-올; 3-아미노피라졸로[1,5-a]피리딘-5-올; 3-아미노피라졸로[1,5-a]피리딘-6-올; 3-아미노피라졸로[1,5-a]피리딘-7-올; 및 이들의 산 또는 염기 부가염을 언급할 수 있다.

피리미딘 유도체 중에는, 예를 들면 특허 DE 2,359,399; JP 88-169,571; JP 05-63124; EP 0770375 또는 특허출원 WO 96/15765에 기재된 화합물, 예컨대

2,4,5,6-테트라아미노피리미딘, 4-히드록시-2,5,6-트리아미노피리미딘, 2-히드록시-4,5,6-트리아미노피리미딘, 2,4-디히드록시-5,6-디아미노피리미딘, 2,5,6-트리아미노피리미딘, 및 특허출원 FR-A-2,750,048 호에 언급된 것과 같은 피라졸로피리미딘 유도체를 언급할 수 있으며, 이 중에는 피라졸로[1,5-a]피리미딘-3,7-디아민; 2,5-디메틸피라졸로[1,5-a]피리미딘-3,7-디아민; 피라졸로[1,5-a]피리미딘-3,5-디아민; 2,7-디메틸피라졸로[1,5-a]피리미딘-3,5-디아민; 3-아미노피라졸로[1,5-a]피리미딘-7-올; 3-아미노피라졸로[1,5-a]피리미딘-5-올; 2-(3-아미노피라졸로[1,5-a]피리미딘-7-일)(2-히드록시-에틸)아미노]에탄올, 2-(7-아미노피라졸로[1,5-a]피리미딘-3-일(아미노)에탄올, 2-[(3-아미노피라졸로[1,5-a]피리미딘-7-일)(2-히드록시-에틸)아미노]에탄올, 2-[(7-아미노피라졸로[1,5-a]피리미딘-3-일)(2-히드록시-에틸)아미노]에탄올, 5,6-디메틸피라졸로[1,5-a]피리미딘-3,7-디아민, 2,6-디메틸피라졸로[1,5-a]피리미딘-3,7-디아민, 2,5,N7,N7-테트라메틸피라졸로[1,5-a]피리미딘-3,7-디아민, 3-아미노-5-메틸-7-이미다졸릴프로필아미노-피라졸로[1,5-a]피리미딘 및 이들의 산 부가염, 및 토토머성 평형이 존재하는 경우에는 이들의 토토머 형태를 언급할 수 있다.

피라졸 유도체 중에는, 특허 DE 3,843,892, DE 4,133,957 및 특허출원 WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2,733,749 및 DE 195 43 988에 기재 화합물, 예컨대 4,5-디아미노-1-메틸피라졸, 4,5-디아미노-1-(β-히드록시에틸)피라졸, 3,4-디아미노피라졸, 4,5-디아미노-1-(4'-클로로벤질)-피라졸, 4,5-디아미노-1,3-디메틸피라졸, 4,5-디아미노-3-메틸-1-페닐피라졸, 4,5-디아미노-1-메틸-3-페닐피라졸, 4-아미노-1,3-디메틸-5-히드라지노피라졸, 1-벤질-4,5-디아미노-3-메틸-피라졸, 4,5-디아미노-3-tert-부틸-1-메틸피라졸, 4,5-디아미노-1-tert-부틸-3-메틸피라졸, 4,5-디아미노-1-(β-히드록시에틸)-3-메틸피라졸, 4,5-디아미노-1-에틸-3-메틸피라졸, 4,5-디아미노-1-에틸-3-(4'-메톡시페닐) 피라졸, 4,5-디아미노-1-에틸-3-히드록시메틸피라졸, 4,5-디아미노-3-히드록시메틸-1-메틸피라졸, 4,5-디아미노-3-히드록시메틸-1-이소프로필피라졸, 4,5-디아미노-3-메틸-1-이소프로필-피라졸, 4-아미노-5-(2'-아미노에틸)아미노-1,3-디메틸-피라졸, 3,4,5-트리아미노피라졸, 1-메틸-3,4,5-트리아미노피라졸, 3,5-디아미노-1-메틸-4-메틸아미노-피라졸, 3,5-디아미노-4-(β-히드록시에틸)아미노-1-메틸피라졸, 및 이들의 산 부가염을 언급할 수 있다.

본 발명의 조성물에 존재하는 산화 베이스(들)는 일반적으로 각각 염색 조성물의 총 중량의 대략 0.001 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.005 내지 6 중량%의 양으로 존재한다.

일반적으로, 본 발명의 맥락에서 사용될 수 있는 산화 베이스 및 커플러의 부가염은 특히 산 부가염, 예컨대 히드로클로라이드, 히드로브로마이드, 설페이트, 시트레이트, 석시네이트, 타르트라이트, 락테이트, 토실레이트, 벤젠설포네이트, 포스페이트 및 아세테이트, 및 염기 부가염, 예컨대 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄, 아민 또는 알칸올아민으로부터 선택된다.

본 발명에 따른 염색용 조성물은 또한, 특허 벤젠 계열의 니트로 염료, 아조 직접 염료 및 메틴 직접 염료로부터 선택될 수 있는 하나 이상의 직접 염료를 함유할 수 있다. 이들 직접 염료는 비이온성, 음이온성 또는 양이온성일 수 있다.

염료 담체라고도 불리는, 염색에 적합한 매질은 일반적으로 물, 또는 물에 충분히 가용성이 아닐 수 있는 화합물을 가용화하기 위한 하나 이상의 유기 용매와 물의 혼합물로 이루어진 미용적 매질이다. 유기 용매로는, 예를 들면 저급 C₁-C₄ 알칸올, 예컨대 에탄올 및 이소프로판올; 폴리에틸렌 및 폴리올 에테르, 예컨대 2-부톡시에탄올, 프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 및 모노메틸 에테르, 및 방향족 알코올, 예컨대 벤질 알코올 또는 페녹시에탄올, 및 이들의 혼합물을 언급할 수 있다.

용매는, 바람직하게는 염료용 조성물의 총 중량에 대해 대략 1 내지 40 중량%, 보다 더 바람직하게는 대략 5 내지 30 중량%의 비율로 바람직하게 존재한다.

본 발명에 따른 염색용 조성물은 또한 모발 염색용 조성물에 통상적으로 사용되는 다양한 보조제(adjuvant), 예컨대 음이온성, 양이온성, 비이온성, 양쪽성(amphoteric) 또는 양쪽이온성(zwitterionic) 계면활성제 또는 이들의 혼합물, 음이온성, 양이온성, 비이온성, 양쪽성 또는 양쪽이온성 중합체 또는 이들의 혼합물, 무기 또는 유기 증점제, 및 특히 회합 증점제 - 음이온성, 양이온성, 비이온성 및 양쪽성 중합체, 향산화제, 침투제, 격리제, 향료, 완충액, 분산제, 킨디서닝제, 예컨대 개질되거나 개질되지 않은 휘발성 또는 비휘발성 실리콘, 필름형성제, 세라마이드, 보존제, 불투명화제를 함유할 수 있다.

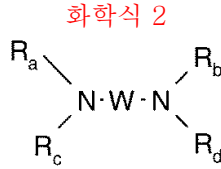
상기 보조제는 일반적으로, 각각 염색용 조성물 중량에 대해 0.01 내지 20 중량%의 양으로 존재한다.

물론, 당업자는 본 발명에 따른 산화 염색용 조성물에 고유하게 수반되는 유리한 특성이 고려되는 첨가(들)에 의해 손상되지 않거나 실질적으로 손상되지 않도록, 상기한 선택적인 부가적 화합물을 주의깊게 선택할 것이다.

본 발명에 따른 염색용 조성물의 pH는 일반적으로 대략 3 내지 12, 바람직하게는 대략 5 내지 11이다. 이는, 케라틴성 섬유 염색에 관행적으로 사용되는 산성화제 또는 알칼리화제를 이용하거나, 통상적인 완충액 시스템의 보조 하에, 원하는 값으로 조정될 수 있다.

산성화제 중에는, 일례로서, 염산, 오르토인산, 황산, 카르복실산, 예컨대 아세트산, 타르타르산, 시트르산, 락트산 및 설펜산과 같은 무기 또는 유기산을 언급할 수 있다.

알칼리화제 중에는, 일례로서, 수산화암모늄, 알칼리 금속 카보네이트, 알칸올아민, 예컨대 모노-, 디- 및 트리에탄올아민 및 이들의 유도체, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨, 및 하기 화학식 2 의 화합물을 언급할 수 있다:



[식 중, W 는 히드록실기 또는 C₁-C₄ 알킬 라디칼로 치환될 수 있는 프로필렌 잔기이고; R_a, R_b, R_c 및 R_d 는 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 원자, C₁-C₄ 알킬 라디칼 또는 C₁-C₄ 히드록시알킬 라디칼을 나타낸다].

본 발명에 따른 염색용 조성물은 다양한 형태로, 예컨대 액체, 크림 또는 젤의 형태로, 또는 케라틴성 섬유, 특히 인간의 모발 염색에 적합한 임의의 기타 형태로 제공될 수 있다.

본 발명의 방법은, 상기 정의된, 본 발명에 따른 조성물을 섬유에 도포하고, 산화제를 사용하여 색상을 발현시키는 방법이다. 색상은 산성, 중성 또는 알칼리성 pH 에서 발현시킬 수 있으며, 산화제는 사용 직전에 본 발명의 조성물에 첨가할 수 있거나, 산화제를 함유하는 산화 조성물로부터, 본 발명의 조성물과 동시에 또는 순차적으로 도포하여 사용할 수 있다.

특정 구현예에 따르면, 본 발명에 따른 조성물을, 바람직하게는 사용 시에, 염색에 적합한 매질 중에 하나 이상의 산화제를 함유하는 조성물과 혼합하는데, 상기 산화제는 색상을 발현시키기에 충분한 양으로 존재한다. 수득된 혼합물을 이어서 케라틴성 섬유에 도포한다. 대략 3 내지 50 분, 바람직하게는 대략 5 내지 30 분의 노출 시간 후에, 케라틴성 섬유는 행귀 내고, 샴푸로 세척하고, 다시 행귀낸 후 건조한다.

케라틴성 섬유의 산화 염색에 통상 사용되는 산화제는, 예를 들면 과산화수소, 과산화요소, 알칼리 금속 브로메이트, 퍼보레이트 및 퍼셀페이트와 같은 과염, 과산 및 옥시다이아제 효소이며, 상기 효소 중에는 퍼옥시다아제, 유리카아제와 같은 2 개의 전자를 갖는 옥시도리덕타아제, 및 락카아제와 같은 4 개의 전자를 갖는 옥시게나아제를 언급할 수 있다. 과산화수소가 특히 바람직하다.

산화 조성물은 또한 상기 정의된 바와 같고 모발 염색용 조성물에 통상적으로 사용되는 다양한 보조제를 함유할 수 있다.

산화제를 함유하는 산화 조성물의 pH는, 염색용 조성물과 혼합한 후, 케라틴성 섬유에 도포되는 수득된 조성물의 pH 가 바람직하게는 대략 3 내지 12로, 보다 더 바람직하게는 5 내지 11로 변화하도록 되는 것이다. pH 는 상기 정의된 바와 같고 케라틴성 섬유 염색에 관행적으로 사용되는 산성화제 또는 알칼리화제를 사용하여, 목적하는 값으로 조정할 수 있다.

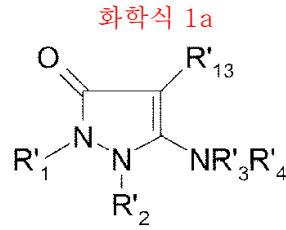
최종적으로 케라틴성 섬유에 도포되는, 즉시 사용가능한 (ready-to-use) 조성물은 다양한 형태로, 예컨대 액체, 크림 또는 젤의 형태로, 또는 케라틴성 섬유, 특히 인간의 모발 염색에 적합한 임의의 기타 형태로 제공될 수 있다.

본 발명의 주제는 또한 다중구획 장치 또는 염색용 "키트"로서, 여기서는 제 1 구획이 상기 정의된 본 발명의 염색용 조성물을 함유하고, 제 2 구획이 산화 조성물을 함유하는 것이다. 상기 장치는 목적하는 혼합물을 모발에 전달할 수 있게 하는 수단이 장착될 수 있으며, 예컨대 본 출원인 명의의 특허 FR-2 586 913 호에 기재된 장치이다.

상기 장치를 이용하면, 하나 이상의 화학식 1 의 산화베이스를 함유하는 염색용 조성물을 산화제와 혼합하고, 수득된 혼합물을 케라틴성 섬유에, 목적하는 색상이 발현되기에 충분한 시간 동안 도포하는 것을 포함하는 방법을 사용하여, 케라틴성 섬유를 염색할 수 있다.

본 발명의 주제는 또한, 케라틴성 섬유, 특히 모발과 같은 인간의 케라틴성 섬유의 산화 염색을 위해, 상기 정의된 바와 같은 화학식 1 의 디아미노-N,N-디히드رو피라졸론 유도체 또는 그 부가염 중 하나를 사용하는 것이다.

또한, 본 발명의 또다른 주제를 구성하는 것은 하기 화학식 1a 의 아미노-N,N-디히드رو피라졸론 유도체, 및 이들의 부가염이다:



[식 중:

R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 는 각각 R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 와 동일한 의미를 가지나, 단

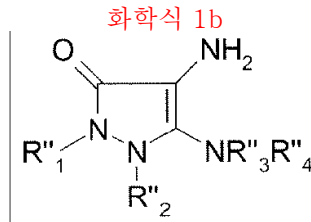
* R₁ 및 R₂ 는, R₃ 및 R₄ 가 수소 원자를 나타내는 경우, 동시에 메틸 라디칼을 나타내지 않고

* R₁₃ 은, R₃ 및 R₄ 가 동시에 수소 원자를 나타내는 경우, Ar-N=N- 기를 나타내지 않는다.

R₁₃ 은 니트로, 니트로소 또는 아릴아조 Ar-N=N- 기를 나타내는데, 아릴 라디칼 Ar 는 C₁-C₄ 알킬, 아미노, (디)알킬 (C₁-C₄)아미노, C₁-C₂ 알콕시, 설펜산, 카르복실 또는 할로젠 라디칼로 치환될 수 있다].

라디칼 R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 의 바람직한 정의에 대해 상기 언급한 바는 모두 R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 에 적용되며, 이 부분에서는 반복하지 않을 것이다.

본 발명의 또다른 주제는 또한 하기 화학식 1b 의 디아미노-N,N-디히드로피라졸론 유도체, 및 그 부가염으로 이루어진 다:



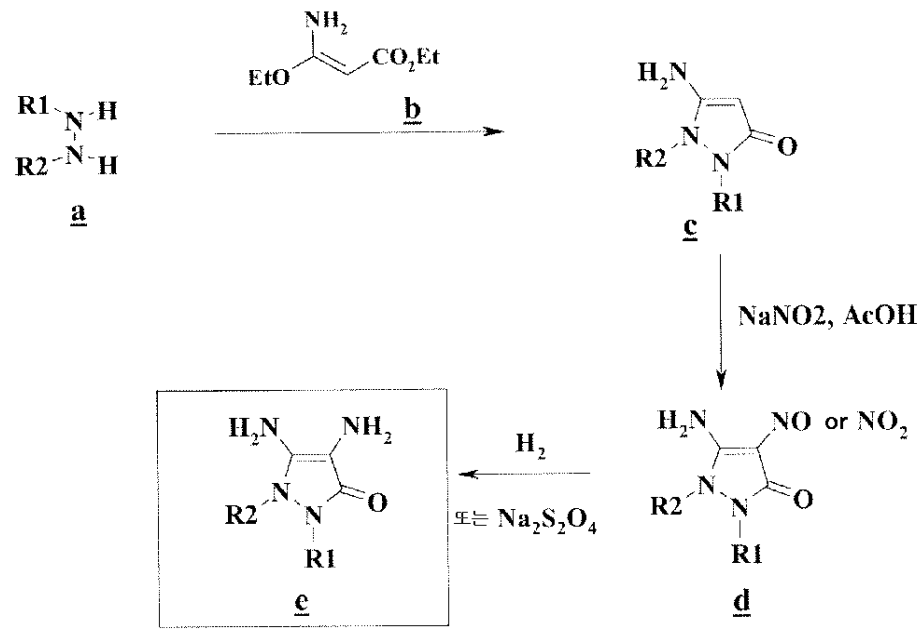
[식 중, 구조 R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 는 본문에 R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 에 대해 상기 언급된 바와 동일한 의미를 갖는다].

여기서도, 라디칼 R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 의 바람직한 정의에 대해 상기 언급한 바는 모두 R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 에 적용되며, 이 부분에서는 반복하지 않을 것이다.

본 발명에 따른, 한편으로는 R₃ 및 R₄ 가, 그리고 다른 한편으로는 R₃ 및 R₄ 가 수소 원자를 나타내는 아미노-N,N-디히드로피라졸론 및 디아미노-N,N-디히드로피라졸론 유도체는 문헌, 특히 하기의 참고문헌에 기술된 합성 경로 및 중간체로부터 수득될 수 있다: [J. Het. Chem., 2001, 38(3), 613-616; Helvetica Chimica Acta, 1950, 33, 1183-1194; J. Org. Chem., 23, 2029 (1958); J. Am. Chem. Soc., 73, 3240 (1951); J. Am. Chem. Soc., 84, 590 (1962); Justus Liebig Ann. Chem., 686, 134 (1965), Tetrahedron Lett., 31, 2859-2862 (1973), 특허 US 4128425 및 US 2841584 및 인용된 참고문헌].

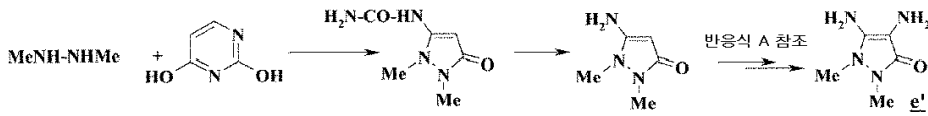
이들 참고문헌에 따르면, 라디칼 R₃ 및 R₄ 가 수소 원자와 같은 화학식 1의 화합물은 하기 반응식 A 에 표시된 합성 경로로부터 수득될 수 있다:

[반응식 A]



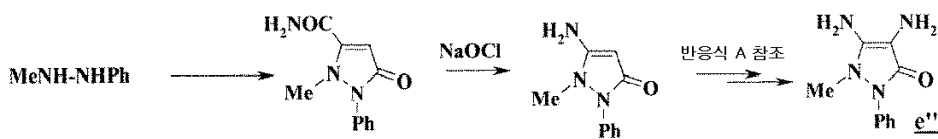
본 발명에 따른, 라디칼 R₁ 및 R₂ 가 동시에 메틸기를 나타내고, 라디칼 R₃ 및 R₄ 가 수소 원자를 나타내는 화합물은 [Justus Lieb. Ann. Chem., 686, 134 (1965)]에 기술된 방법을 기초로 수득될 수 있다 (반응식 B):

[반응식 B]



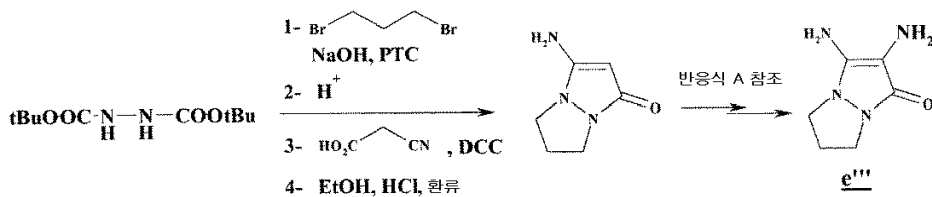
본 발명에 따른, 라디칼 R₁ 이 메틸기를 나타내고, R₂ 가 페닐 라디칼을 나타내며, 라디칼 R₃ 및 R₄ 가 수소 원자를 나타내는 화합물은 [J. Org. Chem., 23, 2029 (1958); J. Am. Chem. Soc., 73, 3240 (1951)]에 기술된 방법을 기초로 수득될 수 있다 (반응식 C):

[반응식 C]



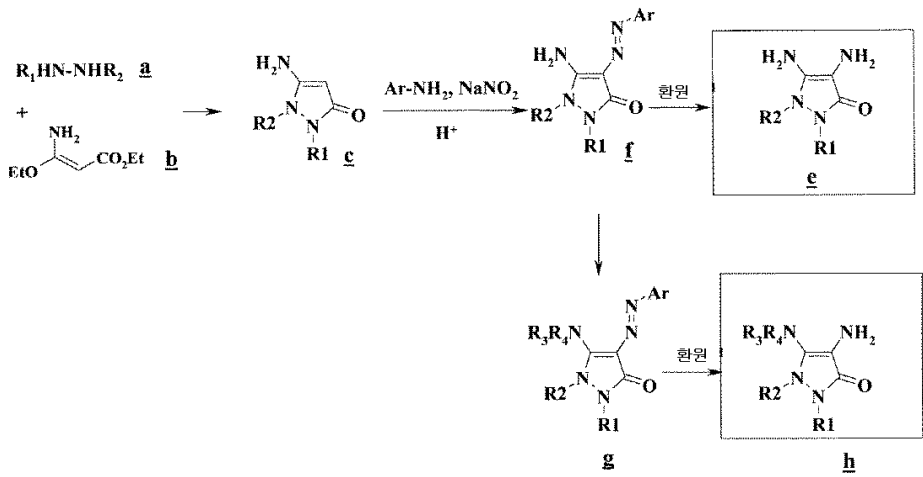
본 발명에 따른, 라디칼 R₁ 및 R₂ 가 함께 5-원 고리를 형성하고, 라디칼 R₃ 및 R₄ 가 수소 원자를 나타내는 화합물은 [J. Het. Chem., 2001, 38(3), 613-616]에 기술된 방법을 기초로 수득될 수 있다 (반응식 D):

[반응식 D]



새로운 방법에 따르면, 화학식 1 의 화합물은 반응식 E 에 예시된 합성법에 따라 수득될 수 있다:

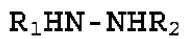
[반응식 E]



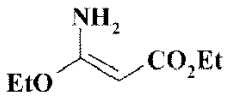
상기 새로운 방법에 따르면, 하기 단계가 사용된다:

a) 단계 1: 화합물 **a** 를 화합물 **b** 와 반응시켜 화합물 5-아미노-1,2-디히드로피라졸-3-온 **c** 를 수득한다:

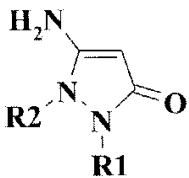
[화합물 **a**]



[화합물 **b**]

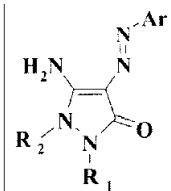


[화합물 **c**]



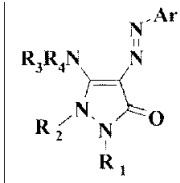
b) 단계 2: 상기과 같이 수득한 유도체 **c** 를 아릴디아조늄 염 ($Ar-NH_2, NaNO_2, H^+$)과 반응시켜 아조 화합물 **f** 를 수득한다:

[화합물 **f**]



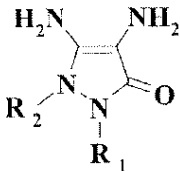
c) 단계 3: 수득한 아조 화합물 **f** 의 1차 아민기를 작용기화시키는 단계를 선택적으로 수행하여 하기 화합물 **g** 를 수득한다:

[화합물 **g**]

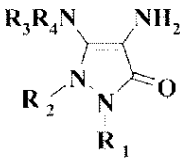


d) 단계 4: 아조 화합물 **f** 또는 **g** 의 환원 반응을 수행하여 각각 아민-함유 화합물 **e** 또는 **h** 를 수득한다:

[화합물 **e**]



[화합물 **h**]



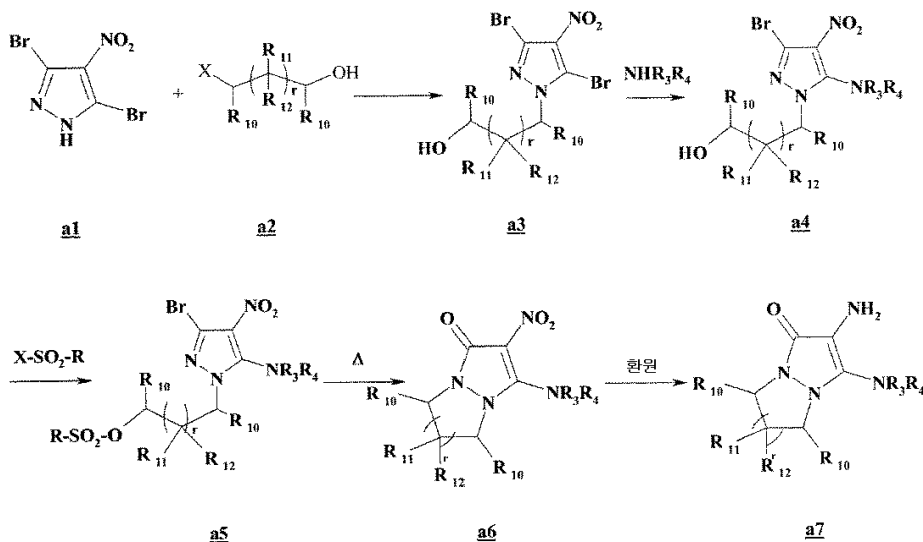
5-위치의 1차 아민기를 2차 및 3차 아민 NR_3R_4 로 작용기화하여 화합물 **g** 를 수득하는 선택적 단계는 통상적 유기 합성 법에 따라 수행한다 (알킬 할라이드, 알킬 O-설포네이트, 알킬 트리알킬암모늄, 환원성 아민화 반응 등, 예를 들면 Advanced Organic Chemistry, 제 3 판, 1985, J. March, Wiley Interscience 출판 참조).

아조기의 환원은 본 발명에 따른 화합물 **e** 및 **h** 를 결과로 한다.

상기 환원 단계는 통상적 방식으로, 예를 들면 Pd/C, Pd(II)/C, Ni/Ra 등의 존재 하에서 비균질 촉매반응에 의해 수소화 반응을 수행함으로써, 또는 대안적으로는 금속, 예를 들면 아연, 철, 주석 등과의 환원 반응을 수행함으로써, 수행한다 (Advanced Organic Chemistry, 제 3 판, J. March, 1985, Wiley Interscience 및 Reduction in Organic Chemistry, M. Hudlicky, 1983, Ellis Horwood Series Chemical Science 참조).

새로운 방법에 따르면, 화학식 1 에 따른 2,3-디아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 및 2,3-디아미노-5,6,7,8-테트라히드로-1H,6H-피리다지노[1,2-a]피라졸-1-온 유도체는 반응식 F 에 예시된 합성법에 따라 수득된다:

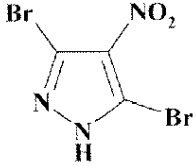
[반응식 F]



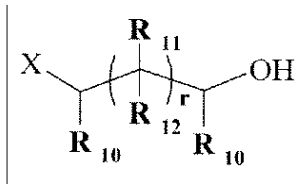
상기 방법에 따르면, 하기 단계가 사용된다:

a) 단계 1: 하기 화합물 **a1** 을 화합물 **a2** 와 반응시켜 화합물 **a3** 을 수득한다:

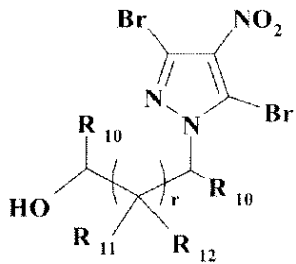
[화합물 **a1**]



[화합물 **a2**]



[화합물 **a3**]



[식 중, 라디칼 R_{10} 은 수소 원자, 카르복실; 카르복스아미도; 하나 이상의 히드록실, 아미노 (디)알킬아미노, 알콕시, 카르복실 및 설포닐 라디칼로 치환될 수 있는 C_1-C_4 알킬 라디칼을 나타내고;

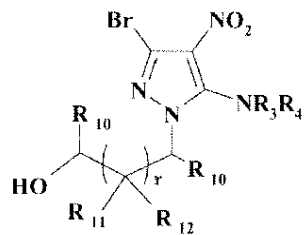
라디칼 R_{11} 및 R_{12} 는 서로에 대해 독립적으로 수소 또는 할로젠 원자; 아미노 라디칼; (디)알킬(C_1-C_4)아미노 라디칼; 히드록실 라디칼; 카르복실 라디칼; 카르복스아미도 라디칼; (C_1-C_2)알콕시 라디칼; 하나 이상의 히드록실, 아미노, (디)알킬아미노, 알콕시, 카르복실 또는 설포닐 라디칼로 치환될 수 있는 C_1-C_4 알킬 라디칼을 나타내며;

X 는 할로젠 원자 또는 알킬 설포네이트를 나타내고;

r 은 1 내지 3 의 정수이다];

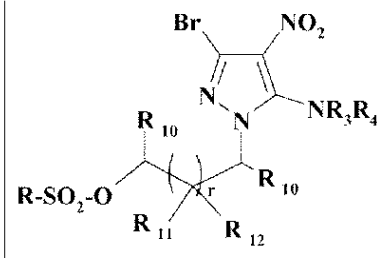
b) 단계 2: 화합물 **a3** 을 화학식 NHR_3R_4 의 아민과 반응시켜 화합물 **a4** 를 수득한다:

[화합물 **a4**]



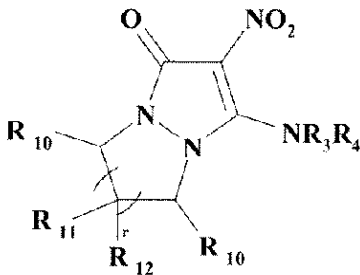
c) 단계 3: 화합물 **a4** 를 하나 이상의 알킬설폰닐, 아릴설폰닐 또는 퍼플루오로알킬설폰닐 할라이드 R-O₂S-X₁ (여기서, R 은 알킬, 아릴 또는 퍼플루오로알킬을 나타내고, X₁ 은 할로젠을 나타낸다)과, 비등점이 60°C 내지 190°C인 용매 중에서 반응시켜 화합물 **a5** 를 수득한다:

[화합물 **a5**]



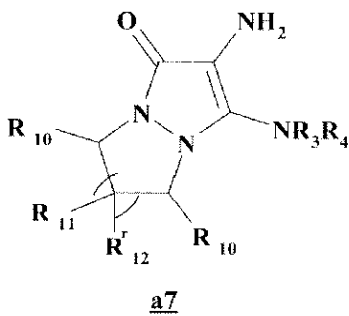
d) 단계 4: 이어서 수득된 화합물 **a5** 를, 비등점이 60°C 내지 190°C인 용매 중에서 가열하여 화합물 **a6** 를 수득한다:

[화합물 **a6**]



e) 단계 5: 수득된 화합물 **a6** 를 환원시켜, 하기 화학식 3 의 화합물 **a7** 을 수득한다:

[화학식 3]



보다 구체적으로, 본 발명에 따르면, 예를 들면 DE 4234885 호에 기술된 방법에 따라 수득된 3,5-디브로모-4-니트로피라졸 **a1** 을, 바람직하게는 비등점이 60°C 내지 190°C 인 용매 중에서 시약 **a2** 와 반응시킨다. 일례로서, 펜탄올, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리딘을 언급할 수 있다. 보다 구체적으로, 환원반응은, 예를 들면 탄산나트륨, 수산화나트륨, 아세트산나트륨 또는 트리에틸아민과 같은 유기 또는 무기 염기의 존재 하에서 수행한다. 반응 매질의 온도는 유리하게는 60°C 내지 160°C, 바람직하게는 80°C 내지 120°C에서 유지된다.

1-히드록시알킬-3,5-디브로모-4-니트로피라졸 **a3** 은 바람직하게는 반응 매질에 얼음을 첨가한 후 침전 또는 결정화에 의해 단리한다.

단계 2에서, 유도체 **a3** 은, 바람직하게는 비등점이 60°C 내지 190°C인 용매, 예를 들면 부탄올, 펜탄올, 디메틸포름아미드 중에서 아민 NHR₃R₄ 와 반응시킨다. 온도는 보다 구체적으로 60°C 내지 160°C, 바람직하게는 80°C 내지 120°C이다. 시약이 소비된 후, 화합물 5-아미노-4-니트로-3-브로모-1-히드록시알킬피라졸 **a4** 는 물을 사용하여 침전 또는 결정화에 의해 단리한다.

단계 3에 따르면, 알코올 **a4** 및 알킬설폰닐, 아릴설폰닐 또는 퍼플루오로알킬설폰닐 할라이드의 반응에 의해 유도체 **a5** 를 수득한다. 반응은 바람직하게는 예를 들면 테트라히드로푸란 또는 디옥산과 같은 비양성자성 용매 중에서 일어난다. 만

응은 유리하게는 -20°C 내지 60°C, 바람직하게는 0°C 내지 25°C의 온도에서 일어난다. 더욱이, 상기 단계는 예를 들면 탄산칼륨, 트리에틸아민, N-메틸모르폴린과 같은 유기 또는 무기 염기의 존재 하에서 일어난다. 시약이 없어진 후에, 화합물 **a5** 를 물로부터 침전 또는 결정화에 의해 단리한다.

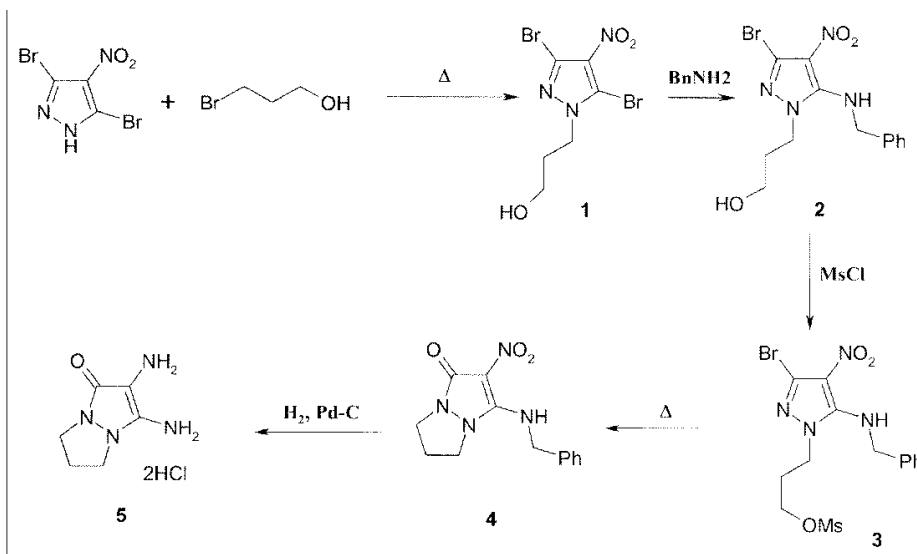
단계 4에서, 단계 3의 마지막에 수득한 설포네이트 **a5** 를, 비등점이 60°C 내지 190°C, 바람직하게는 90°C 내지 140°C인 용매 중에 용해시키거나 분산시킨다. 이어서, 설포네이트 **a5** 가 완전히 소비될 때까지 반응 매질의 온도를 90°C 내지 140°C, 바람직하게는 105°C 내지 125°C로 올린다. 실온으로 되돌린 후, 퍼히드로피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 (r=1), 퍼히드로피리다지노[1,2-a]피라졸-1-온 (r=2) 또는 퍼히드로디아제피노[1,2-a]피라졸론 (r=3) 화합물 **a6** 은 결정화하고, 통상적인 유기 합성 방법에 의해 단리한다.

본 발명에 따른 최종 화합물 **a7** 은, 단계 5 중에 니트로 유도체 **a6** 을 환원시킴으로써 수득하는데, 사용되는 환원 방법은 예를 들면 Pd/C, Pd(II)/C, Ni/Ra 등의 존재 하의 비균질 촉매반응, 또는 대안적으로는 예를 들면 아연, 철, 주석 등의 금속과의 환원 반응에 의한 수소첨가반응이다 (Advanced Organic Chemistry, 제 3 판, J. March, 1985, M. Hudlicky, 1983, Ellis Horwood Series Chemical Science 참조).

하기의 실시예는 본 발명을 예시하나, 제한적인 특성을 나타내지는 않는다.

실시예

실시예 1: 2,3-디아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 디히드로클로라이드 5의 합성



- 단계 1: 3-(3,5-디브로모-4-니트로-1H-피라졸-1-일)프로판-1-올 1의 합성

500 ml 삼구 플라스크 내에서, 250 ml의 N-메틸피롤리돈 중 0.184 몰의 디브로모니트로피라졸의 용액에 0.369 몰의 아세트산나트륨을 도입하고, 반응 매질을 80°C로 가열한다.

상기 온도에서 0.369 몰의 3-브로모프로판올을 적가한다. 상기 온도를 5 시간 동안 유지한다.

실온으로 냉각시킨 후, 매질을 교반하면서 얼음 위에 붓는다.

3-(3,5-디브로모-4-니트로-1H-피라졸-1-일)프로판-1-올 1 이 침전한다. 이를 배수하고, 건조하여 수율 75%로 수득한다.

예상되는 화합물 C₆H₇Br₂N₃O₃ 의 질량을 질량 분석법으로 측정한다.

NMR 분석 (¹H 400 MHz 및 ¹³C 100.61 MHz DMSO d₆)은 예상된 구조와 일치한다.

- 단계 2: 3-[5-(벤질아미노)-3-브로모-4-니트로-1H-피라졸-1-일]프로판-1-올 2의 합성

0.135 몰의 3-(3,5-디브로모-4-니트로-1H-피라졸-1-일)프로판-1-올 1을, 150 ml의 에탄올을 함유하는 500 ml 삼구 플라스크에 분산시키고, 매질을 60°C로 가열한 후, 0.825 몰의 벤질아민을 30 분에 걸쳐 첨가한다.

60°C에서 6 시간 후, 반응 매질을 실온으로 냉각시킨다.

반응 매질을 1 리터의 얼음 위에 교반하면서 부어, 3-[5-(벤질아미노)-3-브로모-4-니트로-1H-피라졸-1-일]프로판-1-올 **2** 를 침전시킨다. 배수하고 P₂O₅의 존재 하에서 진공 건조시킨 후, 화합물 **2**를 수율 90%로 단리한다.

NMR 분석 (¹H 400 MHz 및 ¹³C 100.61 MHz DMSO d₆)은 예상된 구조와 일치한다.

원소 분석:

이론치: C43.96 H4.26 N15.77 O13.51 Br22.50

실측치: C44.09 H4.22 N15.44 O14.37 Br21.50

- 단계 3: 3-[5-(벤질아미노)-3-브로모-4-니트로-1H-피라졸-1-일]프로필 메탄설포네이트 **3** 의 합성

0.126 몰의 3-[5-(벤질아미노)-3-브로모-4-니트로-1H-피라졸-1-일]프로판-1-올 **2** 및 15.82 ml의 트리에틸아민을, 교반과 함께, 200 ml의 THF를 함유하는 500 ml 삼구 플라스크 내로 도입한다. 이어서, 수득한 혼합물을 5°C로 냉각시키고, 0.126 몰의 메실 클로라이드를 45 분에 걸쳐 붓는다.

반응 매질을 상기 온도에서 2 시간 동안 유지한 후, 반응 매질을 800 ml의 얼음 위에 부어서, 3-[5-(벤질아미노)-3-브로모-4-니트로-1H-피라졸-1-일]프로필 메탄설포네이트 **3**을 침전시킨다.

여과 후, 고체를 물 및 디이소프로필 에테르로 철저히 세척한다. P₂O₅의 존재 하에서 진공 건조를 수행한다. 상기 단계의 수율은 94% 이다.

예상된 화합물 C₁₄H₁₇BrN₄O₅S 의 질량을 질량 분석법으로 측정한다.

NMR 분석 (¹H 400 MHz 및 ¹³C 100.61 MHz DMSO d₆)은 예상된 구조와 일치한다.

원소 분석:

이론치: C38.81 H3.96 N12.93 O18.46 S7.40 Br18.44

실측치: C39.03 H3.91 N12.83 O18.52 S7.29 Br18.26

- 단계 4: 3-(벤질아미노)-2-니트로-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 **4** 의 합성

0.1 몰의 3-[5-(벤질아미노)-3-브로모-4-니트로-1H-피라졸-1-일]프로필 메탄설포네이트 **3**을, 교반과 함께, 300 ml의 에탄올을 함유하는 500 ml 삼구 플라스크 내에 분산시키고, 반응 매질을 130°C에서 2 시간 동안 가열한다.

실온으로 냉각시킨 후, 형성된 고체를 소결 유리 상에서 배수하고, 디이소프로필 에테르로 세척하고, P₂O₅의 존재 하에서 진공 건조한다. 3-(벤질아미노)-2-니트로-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 **4**를 86%의 수율로 수득한다.

NMR 분석 (¹H 400 MHz 및 ¹³C 100.61 MHz DMSO d₆)은 예상된 구조와 일치한다.

예상된 화합물 C₆H₁₁N₄O 의 질량을 질량 분석법으로 측정한다.

원소 분석:

이론치: C56.72 H5.49 N20.36 O17.44

실측치: C56.68 H5.13 N20.38 O17.69

- 단계 5: 2,3-디아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 디히드로클로라이드 **5** 의 합성

20 g 의 3-(벤질아미노)-2-니트로-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 **4** 및 4 g 의 탄소상 5% 팔라듐을, 800 ml의 에탄올을 함유하는 1 리터 오토클레이브에 도입한다. 이어서, 8 bar의 수소 압력 및 50°C 내지 100°C의 온도 (교반은 1000 내지 2500 rpm) 하에서 환원을 수행한다.

4 시간의 반응 후에, 수소는 더 이상 소비되지 않으며, 매질을 20°C로 냉각시킨다.

축매를 질소 하에서 여과에 의해 제거한 후, 염산 에탄올을 여과액에 첨가한다. 결정화된 생성물을 배수하고, 디이소프로필 에테르로 세척한 후, P₂O₅의 존재 하에서 진공 건조한다. 2,3-디아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 디히드로클로라이드 **5**를 89%의 수율로 수득한다.

예상된 화합물의 질량을 질량 분석법으로 측정한다.

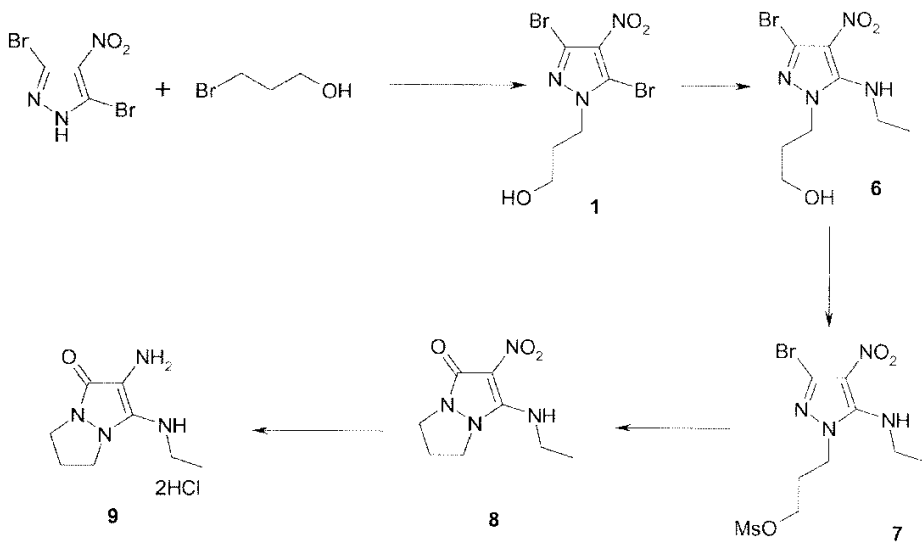
NMR 분석 (¹H 400 MHz 및 ¹³C 100.61 MHz DMSO d₆)은 예상된 구조와 일치한다.

원소 분석:

이론치: C31.73 H5.33 N24.67 O7.07 Cl31.22

실측치: C31.45 H5.20 N24.62 O7.24 Cl30.86

실시예 2: 2-아미노-3-(에틸아미노)-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 디히드로클로라이드 **9의 합성**



- 단계 2: 3-[3-브로모-5-(에틸아미노)-4-니트로-1H-피라졸-1-일]프로판-1-올 **6**의 합성

30 ml의 에탄올 중 15 mmol의 3-(3,5-디브로모-4-니트로-1H-피라졸-1-일)프로판-1-올을 교반과 함께 삼구 플라스크 내로 도입한다. 균질한 매질을 75°C로 가열한 후, 93 mmol의 에틸아민을 적가하여 붓고, 교반을 4 시간 동안 유지한다.

실온으로 냉각시킨 후, 매질을 얼음 위에 부으면, 3-[3-브로모-5-(에틸아미노)-4-니트로-1H-피라졸-1-일]프로판-1-올 **6**이 침전한다.

황색 고체를 배수한 후, 물 및 디이소프로필 에테르로 철저히 세척한다. P₂O₅의 존재 하에서 진공 건조를 수행한다. 회수된 질량은 3.6 g이다.

NMR 분석 (¹H 400 MHz 및 ¹³C 100.61 MHz DMSO d₆)은 예상된 구조와 일치한다.

예상된 화합물 C₈H₁₃BrN₄O₃의 질량을 질량 분석법으로 측정한다.

- 단계 3: 3-[5-(에틸아미노)-3-브로모-4-니트로-1H-피라졸-1-일]프로필 메탄설포네이트 **7**의 합성

11.2 mmol의 3-[3-브로모-5-(에틸아미노)-4-니트로-1H-피라졸-1-일]프로판-1-올 **6** 및 1.6 ml의 트리에틸아민을, 교반과 함께, 30 ml의 THF를 함유하는 100 ml 삼구 플라스크 내로 도입한다. 수득한 오렌지색의 균질한 혼합물을 0°C로 냉각시키고, 1.44 ml의 메실 클로라이드를 20분에 걸쳐 붓는다.

반응 매질을 상기 온도에서 2 시간 동안 유지한 후, 반응 매질을 500 ml의 얼음 위에 부어, 3-[5-(에틸아미노)-3-브로모-4-니트로-1H-피라졸-1-일]프로필 메탄설포네이트 **7**를 침전시킨다.

황색 고체를 배수한 후, 물 및 디이소프로필 에테르로 철저히 세척하고; P₂O₅의 존재 하에서 진공 건조를 수행한다. 회수된 질량은 3.1 g 이다.

NMR 분석 (¹H 400 MHz 및 ¹³C 100.61 MHz DMSO d₆)은 예상된 구조와 일치한다.

예상된 화합물 C₉H₁₅BrN₄O₅S의 질량을 질량 분석법으로 측정한다.

- 단계 4: 3-(에틸아미노)-2-니트로-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 8의 합성

8 mmol의 3-[5-(에틸아미노)-3-브로모-4-니트로-1H-피라졸-1-일]프로필 메탄설포네이트 7을, 교반과 함께, 20 ml의 펜탄올을 함유하는 50 ml 삼구 플라스크 내에 분산시키고, 반응 매질을 130°C에서 2 시간 동안 가열한다.

실온으로 냉각시킨 후, 형성된 고체를 배수한 후, 디이소프로필 에테르로 세척한다.

P₂O₅의 존재 하에서 진공 건조한 후, 1.46 g의 3-(에틸아미노)-2-니트로-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 8을 수득한다.

NMR 분석 (¹H 400 MHz 및 ¹³C 100.61 MHz DMSO d₆)은 예상된 구조와 일치한다.

예상된 화합물의 질량을 질량 분석법으로 측정한다.

- 단계 5: 2-아미노-3-(에틸아미노)-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 디히드로클로라이드 9의 합성

1.45 g의 3-(에틸아미노)-2-니트로-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 8 및 300 mg의 탄소상 5% 팔라듐을, 200 ml의 에탄올을 함유하는 300 ml 오토클레이브 내로 도입한다. 8 bar의 수소 압력 및 60°C의 온도 (교반은 1700 rpm) 하에 환원반응을 수행한다.

2 시간의 반응 후, 수소는 더 이상 소비되지 않으며, 매질을 20°C로 냉각시킨다.

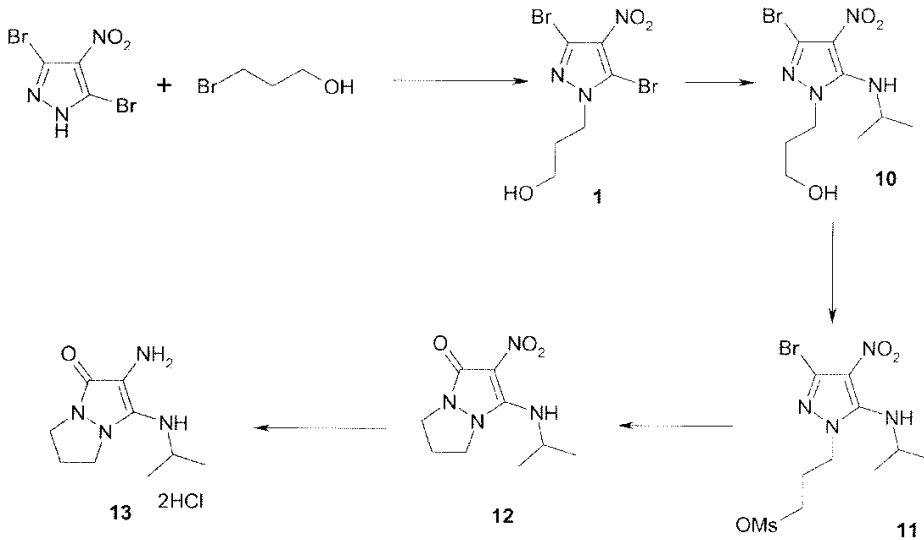
촉매를 질소 하에서 여과에 의해 제거하고, 여과액을 100 ml의 염산 이소프로필 에테르로 희석한다.

담황색 용액을 증발 건조시킨 후, 고체를 에탄올/이소프로필 에테르 혼합물에 넣었다. 2-아미노-3-(에틸아미노)-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 디히드로클로라이드 9가 침전하면; 이를 배수하고, P₂O₅의 존재 하에서 진공 건조한 후, 1.18 g의 2-아미노-3-(에틸아미노)-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 디히드로클로라이드 9를 회수한다.

NMR 분석 (¹H 400 MHz 및 ¹³C 100.61 MHz DMSO d₆)은 예상된 구조와 일치한다.

예상된 화합물 C₈H₁₄N₄O의 질량을 질량 분석법으로 측정한다.

실시예 3: 2-아미노-3-(이소프로필아미노)-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 디히드로클로라이드 13



- 단계 2: 3-[3-브로모-5-(이소프로필아미노)-4-니트로-1H-피라졸-1-일]프로판-1-올 10

30 ml의 에탄올 중 15 mmol의 3-(3,5-디브로모-4-니트로-1H-피라졸-1-일)프로판-1-올을 교반과 함께 삼구 플라스크 내로 도입한다. 균질한 매질을 75°C로 가열한 후, 4 시간 동안 교반을 유지하면서, 93 mmol의 이소프로필아민을 적가 하여 붓는다.

실온으로 냉각시킨 후, 매질을 얼음 위에 부은 후, 염산으로 중화시킨다. 3-[3-브로모-5-(이소프로필아미노)-4-니트로-1H-피라졸-1-일]프로판-1-올 10을 디클로로메탄으로 추출한다.

황산나트륨으로 유기상을 건조하고 용매를 진공 하에 증발시켜 제거한 후, 4.37 g의 3-[3-브로모-5-(이소프로필아미노)-4-니트로-1H-피라졸-1-일]프로판-1-올 10을 수득한다.

NMR 분석 (¹H 400 MHz 및 ¹³C 100.61 MHz DMSO d₆)은 예상된 구조와 일치한다.

예상된 화합물 C₉H₁₅BrN₄O₃의 질량을 질량 분석법으로 측정한다.

- 단계 3: 3-[5-(이소프로필아미노)-3-브로모-4-니트로-1H-피라졸-1-일]프로필 메탄설포네이트 11의 합성

13.7 mmol의 3-[3-브로모-5-(이소프로필아미노)-4-니트로-1H-피라졸-1-일]프로판-1-올 10 및 1.94 ml의 트리에틸아민을, 교반과 함께, 20 ml의 THF를 함유하는 50 ml 삼구 플라스크 내로 도입한다. 상기와 같이 수득한 오렌지색의 균질한 혼합물을 0°C로 냉각시키고, 1.76 ml의 메실 클로라이드로 20 분에 걸쳐 붓는다.

반응 매질을 상기 온도에서 2 시간 동안 유지한 후, 반응 매질을 500 ml의 얼음 위에 부어서, 3-[5-(에틸아미노)-3-브로모-4-니트로-1H-피라졸-1-일]프로필 메탄설포네이트 11을 침전시킨다.

황색 고체를 배수한 후, 물 및 석유 에테르로 철저히 세척하고, P₂O₅의 존재 하에서 진공 건조를 수행한다. 회수된 질량은 4.2 g이다.

NMR 분석 (¹H 400 MHz 및 ¹³C 100.61 MHz DMSO d₆)은 예상된 구조와 일치한다.

예상된 화합물의 질량을 질량 분석법으로 측정한다.

- 단계 4: 3-(이소프로필아미노)-2-니트로-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 12의 합성

20 ml의 펜탄올 중 10 mmol의 3-[5-(이소프로필아미노)-3-브로모-4-니트로-1H-피라졸-1-일]프로필 메탄설포네이트 11을, 교반과 함께, 50 ml 삼구 플라스크 내에 분산시키고, 매질을 130°C에서 2 시간 동안 가열한다.

실온으로 냉각시킨 후, 수득한 고체를 소결 유리 상에서 배수하고, 디이소프로필 에테르로 세척한다.

P₂O₅의 존재 하에서 진공 건조한 후, 1.71 g의 3-(이소프로필아미노)-2-니트로-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 12를 수득한다.

NMR 분석 (^1H 400 MHz 및 ^{13}C 100.61 MHz DMSO d_6)은 예상된 구조와 일치한다.

예상된 화합물 $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3$ 의 질량을 질량 분석법으로 측정한다.

- 단계 5: 2-아미노-3-(이소프로필아미노)-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 디히드로클로라이드 13의 합성

1.70 g 의 3-(이소프로필아미노)-2-니트로-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 12 및 300 mg의 탄소상 5% 팔라듐을, 200 ml의 에탄올을 함유하는 300 ml 오토클레이브 내로 도입한다. 60°C의 온도 및 6 bar의 수소 압력 (교반은 2000 rpm) 하에서 환원반응을 수행한다.

2 시간의 반응 후에, 수소는 더 이상 소비되지 않으며, 매질을 20°C로 냉각시킨다.

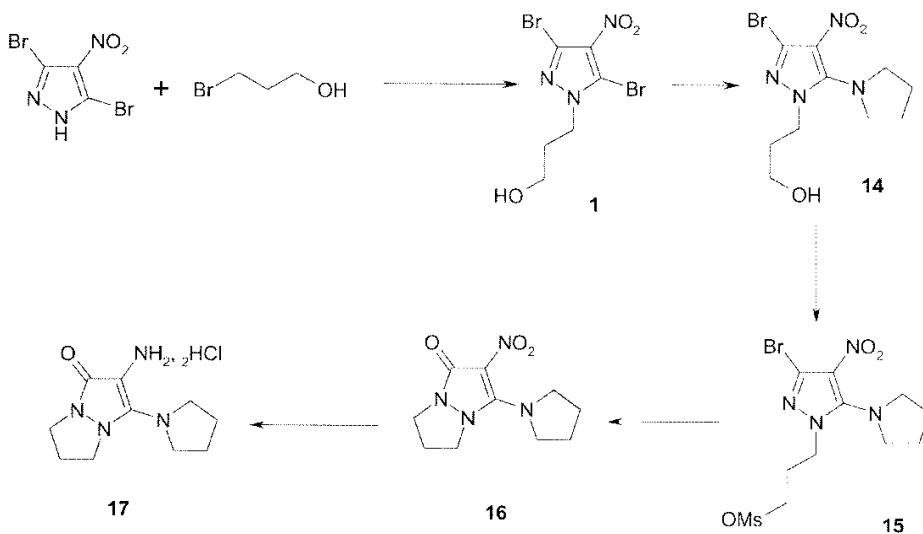
실온으로 냉각시킨 후, 촉매를 질소 하에 여과에 의해 제거하고, 염산 이소프로필 에테르를 첨가한다.

담황색 용액을 증발 건조시킨 후, 고체를 염산으로 포화시킨 디이소프로필 에테르 50 ml에 넣고, 배수하여 침전물을 회수한다. P_2O_5 의 존재 하에 진공 건조한 후, 1.5 g 의 2-아미노-3-(이소프로필아미노)-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 디히드로클로라이드 13을 단리한다.

NMR 분석 (^1H 400 MHz 및 ^{13}C 100.61 MHz DMSO d_6)은 예상된 구조와 일치한다.

예상된 화합물 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$ 의 질량을 질량 분석법으로 측정한다.

실시예 4: 2-아미노-3-(피롤리딘-1-일)-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 디히드로클로라이드 17



- 단계 2: 3-(3-브로모-4-니트로-5-(피롤리딘-1-일)-1H-피라졸-1-일)프로판-1-올 14

20 ml의 이소프로판올 중 15 mmol의 3-(3,5-디브로모-4-니트로-1H-피라졸-1-일)프로판-1-올을 교반과 함께 삼구 플라스크 내로 도입한다. 균질한 매질을 75°C로 가열한 후, 90 mmol의 피롤리딘을 적가하여 붓고, 교반을 2 시간 동안 유지한다.

실온으로 냉각시킨 후, 매질을 얼음 위에 붓고, 염산으로 중화시킨다. 3-(3-브로모-4-니트로-5-(피롤리딘-1-일)-1H-피라졸-1-일)프로판-1-올 14를 디클로로메탄으로 추출한다.

황산나트륨으로 유기상을 건조하고, 용매를 진공 하에서 증발시켜 증류한 후, 4.8 g 의 3-(3-브로모-4-니트로-5-(피롤리딘-1-일)-1H-피라졸-1-일)프로판-1-올 14를 수득한다.

NMR 분석 (^1H 400 MHz 및 ^{13}C 100.61 MHz DMSO d_6)은 예상된 구조와 일치한다.

예상된 화합물 $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BrN}_4\text{O}$ 의 질량을 질량 분석법으로 측정한다.

- 단계 3: 3-(3-브로모-4-니트로-5-(피롤리딘-1-일)-1H-피라졸-1-일)프로필 메탄설포네이트 15 의 합성

30 mmol의 3-(3-브로모-4-니트로-5-(피롤리딘-1-일)-1H-피라졸-1-일)프로판-1-올 14 및 4.25 ml의 트리에틸아민을, 교반과 함께, 50 ml의 THF를 함유하는 100 ml 삼구 플라스크 내로 도입한다. 수득한 오렌지색 균질한 혼합물을 0°C로 냉각시키고, 2.32 ml의 메실 클로라이드를 20 분에 걸쳐 붓는다.

반응 매질을 상기 온도에서 2 시간 동안 유지한 후, 반응 매질을 얼음 위에 부어서, 3-(3-브로모-4-니트로-5-(피롤리딘-1-일)-1H-피라졸-1-일)프로필 메탄설포네이트 15를 침전시킨다.

고체를 배수한 후, P₂O₅의 존재 하에서 진공 건조한다. 회수된 질량은 9.3 g이다.

NMR 분석 (¹H 400 MHz 및 ¹³C 100.61 MHz DMSO d₆)은 예상된 구조와 일치한다.

예상된 화합물 C₁₁H₁₉BrN₄O₃S의 질량을 질량 분석법으로 측정한다.

- 단계 4: 2-니트로-3-(피롤리딘-1-일)-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 16 의 합성

100 ml의 펜탄올 중 22.5 mmol의 3-(3-브로모-4-니트로-5-(피롤리딘-1-일)-1H-피라졸-1-일)프로필 메탄설포네이트 15를 교반과 함께 250 ml 삼구 플라스크 내로 도입한다. 상기과 같이 수득한 매질을 130°C에서 2 시간 동안 가열한다.

실온으로 냉각시킨 후, 2-니트로-3-(피롤리딘-1-일)-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 16을 디클로로메탄으로 추출한다.

황산나트륨으로 유기상을 건조하고, 진공 하에서 용매를 증류한 후, 1.2 g의 2-니트로-3-피롤리딘-1-일-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 16을 수득한다.

NMR 분석 (¹H 400 MHz 및 ¹³C 100.61 MHz DMSO d₆)은 예상된 구조와 일치한다.

예상된 화합물 C₁₀H₁₄N₄O₃의 질량을 질량 분석법으로 측정한다.

- 단계 5: 2-아미노-3-(피롤리딘-1-일)-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 디히드로클로라이드 17 의 합성

1.1 g의 2-니트로-3-(피롤리딘-1-일)-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 16 및 300 mg의 탄소상 5% 팔라듐을, 200 ml의 에탄올을 함유하는 300 ml 오토클레이브 내로 도입한다. 2000 rpm으로 교반하고, 60°C의 온도 및 6 bar의 수소 압력 하에서 환원반응을 수행한다.

2 시간의 반응 후, 수소는 더 이상 소비되지 않으며, 매질을 20°C로 냉각시킨다.

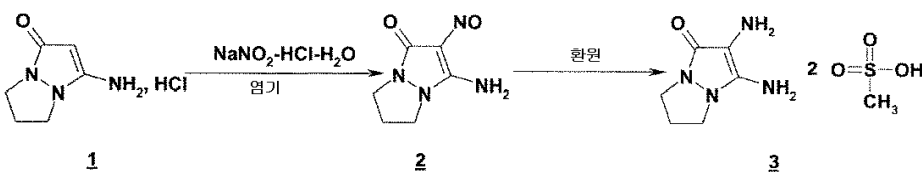
실온으로 냉각시킨 후, 촉매를 질소 하에서 여과에 의해 제거하고, 염산 이소프로필 에테르를 첨가한다.

담황색 용액을 증발 건조시킨 후, 고체를 염산으로 포화시킨 디소프로필 에테르 50 ml 중에 넣고, 침전물을 배수에 의해 회수한다. P₂O₅의 존재 하에서 진공 건조한 후, 1.5 g의 2-아미노-3-(피롤리딘-1-일)-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로-[1,2-a]피라졸-1-온 디히드로클로라이드 17을 수득한다.

NMR 분석 (¹H 400 MHz 및 ¹³C 100.61 MHz DMSO d₆)은 예상된 구조와 일치한다.

예상된 화합물 C₁₀H₁₆N₄O의 질량을 질량 분석법으로 측정한다.

실시예 5: 2,3-디아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 디메탄설포네이트의 합성



3-아미노-2-니트로소-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온: 2 의 합성

500 ml 삼구 플라스크 내에, 43 g (0.245 몰)의 3-아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로-[1,2-a]피라졸-1-온 히드로클로라이드를, 실온에서 교반과 함께, 180 ml의 물 및 35 ml의 35% 염산의 혼합물에 용해시킨다.

매질을 0°C로 냉각시키고, 20 ml의 물 중 17.3 g의 아질산나트륨 (0.25 몰)의 용액을 30 분에 걸쳐 적가한다. 첨가 기간 내내, 그리고 첨가 완료 후 1 시간 동안, 반응 매질의 온도를 0 내지 +5°C로 유지한다.

온도를 0 내지 5°C로 유지하면서, 교반과 함께 수산화나트륨을 첨가하여, 반응 매질을 pH 8 로 한다.

주황색 고체 형태의 3-아미노-2-니트로소-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 **2** 침전물을 4번 소결 유리 상에서 여과하고, 최소량의 2-프로판올 중에서 페이스트로 만들고, 디이소프로필 에테르로 세척하고, 오산화인의 존재 하에서 진공 건조한다. 35 g 의 주황색 생성물을 상기와 같이 수득한다 (수율: 85%).

NMR 스펙트럼 (¹H 400 MHz 및 ¹³C 100.61 MHz DMSO d₆) 및 질량 스펙트럼은 예상된 구조 **2** 와 일치한다.

2,3-디아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로-[1,2-a]피라졸-1-온 디메탄설포네이트: 3 의 합성

33.6 g (0.2 몰)의 3-아미노-2-니트로소-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 **2**, 500 ml의 에탄올, 및 50%의 물을 함유하는 탄소상 5% 팔라듐 6 g을 1 리터 오토클레이브내에 도입한다.

매질을 질소로 3 회, 이어서 수소로 3 회 퍼어징(purging)하고, 혼합물의 온도를 40°C로 올린다.

8 bar의 압력 하에서 2 시간 동안 환원반응을 수행한다. 상기 환원반응은 발열성이며, 온도는 자체적으로 70°C에 도달한다.

온도가 50°C로 감소되게 한 후, 촉매를 질소 스트림 하에서 필터 프레스 (filter press) 상에서 여과한다.

0°C로 냉각시키면서, 여과액을 50 ml의 에탄올 및 40 ml의 메탄설포산의 혼합물에 붓는다. 2,3-디아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 디메탄설포네이트 **3**이 담황색 고체 형태로 결정화하며, 이를 4번 소결 유리 상에서 배수하고, 디이소프로필 에테르 및 이어서 석유 에테르로 세척하고, 최종적으로 오산화인의 존재 하에서 진공 건조한다. 43 g의 담황색 고체를 상기와 같이 수득한다 (수율 65%).

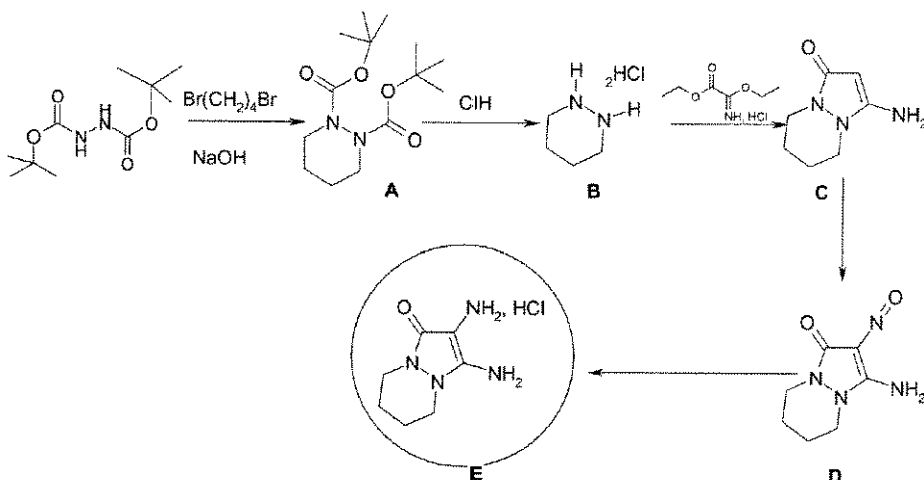
NMR 스펙트럼 (¹H 400 MHz 및 ¹³C 100.61 MHz DMSO d₆) 및 질량 스펙트럼은 예상된 구조 **3** 과 일치한다.

원소 분석:

이론치: C27.74 H5.23 N16.17 O32.33 S18.51

실측치: C27.16 H5.22 N15.63 O32.81 S18.64

실시예 6: 2,3-디아미노-5,6,7,8-테트라히드로-1H-피라졸로[1,2-a]피리다진-1-온 히드로클로라이드의 합성



di-tert-부틸 테트라히드로피리다진-1,2-디카르복실레이트: A 의 합성

50 ml의 톨루엔, 5 g (21.5 mmol)의 N,N'-디-tert-부톡시카르보닐히드라자이드, 680 mg의 테트라에틸암모늄 브로마이드 및 25 ml의 50% 수산화나트륨을, 기계적 교반과 함께, 응축기, 온도계 및 적하 깔때기가 장착된 250 ml 삼구 플라스크 내로 도입한다.

비균질 매질을 100°C로 가열한 후, 1,4-디브로모부탄을 15 분에 걸쳐 적가한다.

반응 매질을 100°C로 3 일간 가열한다. 냉각 후, 100 ml의 에틸 아세테이트를 첨가하고, 매질은 별도의 깔때기로 이송된다. 유기상을 4 × 70 ml의 포화 탄산나트륨 수용액으로 세척한 후, 4 × 70 ml의 물 및 최종적으로 4 × 70 ml의 염수로 세척한다. 유기상을 황산나트륨으로 건조하고, 용매를 진공 하에서 증발시킨다. 무색 오일을 상기와 같이 수득하는데, 이는 백색 고체 형태로 결정화한다.

6.1 g의 질량을 회수한다 (수율: 99%).

NMR 스펙트럼 (^1H 400 MHz 및 ^{13}C 100.61 MHz DMSO d_6) 및 질량 스펙트럼은 예상된 구조 **A** 와 일치한다.

헥사히드로피리다진 디히드로클로라이드: B의 합성

디옥산 및 35% 염산의 3/1 혼합물 50 ml 중 5.9 g의 화합물 **A** 를, 기계적 교반과 함께, 응축기 및 온도계가 장착된 100 ml 삼구 플라스크 내로 도입한다.

수득한 무색 용액을 실온에서 3 시간 동안 교반한 후, 반응 매질을 디이소프로필 에테르로 희석한다. 용매를 진공 하에서 증발시킨다. 수득한 페이스트성 잔류물을 에테르/에탄올 혼합물에 넣는다. 고체를 여과하고 진공 하에서 건조한 후, 1.39 g의 백색 고체를 수득한다.

NMR 스펙트럼 (^1H 400 MHz 및 ^{13}C 100.61 MHz DMSO d_6) 및 질량 스펙트럼은 예상된 구조 **B** 와 일치한다.

3-아미노-5,6,7,8-테트라히드로-1H-피라졸로[1,2-a]피리다진-1-온: C의 합성

7.5 ml의 에탄올, 1.5 ml의 트리에틸아민 및 0.73 ml의 3-아미노-3-에톡시아크릴산을, 기계적 교반과 함께, 응축기 및 온도계가 장착된 25 ml 삼구 플라스크 내로 도입한다. 이어서, 500 mg의 헥사히드로피리다진 디히드로클로라이드 (화합물 **B**)를 첨가하고, 매질을 실온에서 3 시간 동안 교반한다.

불용성 물질을 여과하고, 용매를 진공 하에 증류한다. 고체를 최소량의 물에 넣고, 여과하고, 진공 하에 건조한다. 0.9 g의 옅은 황색 분말을 수득한다.

NMR 스펙트럼 (^1H 400 MHz 및 ^{13}C 100.61 MHz DMSO d_6) 및 질량 스펙트럼은 예상된 구조 **C** 와 일치한다.

3-아미노-2-니트로소-5,6,7,8-테트라히드로-1H-피라졸로[1,2-a]피리다진-1-온: D의 합성

20 ml의 35% 염산 및 1 g의 3-아미노-5,6,7,8-테트라히드로-1H-피라졸로[1,2-a]피리다진-1-온 (화합물 **C**)을, 기계적 교반과 함께, 응축기 및 온도계가 장착된 50 ml 삼구 플라스크 내로 도입한다.

매질을 0°C로 냉각시키고, 상기 온도를 유지하면서 5 ml의 물 중 675 mg의 아질산나트륨이 용액을 붓는다. 반응 혼합물의 색이 황색으로부터 오렌지색으로 변하고, 침전물이 형성되기 시작한다.

30 분 이내로 반응은 완료되고, 오렌지색 고체를 4 번 소결 유리 상에서 여과하고, 물로 세척한 후, 진공 하에서 건조한다. 수율은 78.3%이다.

NMR 스펙트럼 (^1H 400 MHz 및 ^{13}C 100.61 MHz DMSO d_6) 및 질량 스펙트럼은 예상된 구조 **D** 와 일치한다.

2,3-디아미노-5,6,7,8-테트라히드로-1H-피라졸로[1,2-a]피리다진-1-온 히드로클로라이드: E의 합성

1.3 g의 3-아미노-2-니트로소-5,6,7,8-테트라히드로-1H-피라졸로[1,2-a]피리다진-1-온 (화합물 **D**) 및 250 mg의 탄소상 5% 팔라듐을, 250 ml의 에탄올을 함유하는 300 ml 오토클레이브 내로 도입한다. 2000 rpm에서 교반하면서, 60°C의 온도 및 6 bar의 수소 압력 하에서 환원반응을 수행한다. 2 시간의 반응의 종료 후, 수소는 더 이상 소비되지 않으며, 매질을 20°C로 냉각시킨다.

실온으로 냉각시킨 후에 촉매를 질소 하에서 여과에 의해 제거하고, 용액을 75 ml의 염산 디옥산에 붓는다.

상기와 같이 수득된 용액을, 옅은 황색 분말이 수득될 때까지 증발시키고, 이를 디이소프로필 에테르 중에서 회수한다.

고체를 여과에 의해 회수한다. 오산화인의 존재 하에서 진공 건조한 후, 1.1 g의 2,3-디아미노-5,6,7,8-테트라히드로-1H-피라졸로[1,2-a]피리다진-1-온 히드로클로라이드를 수득한다.

NMR 스펙트럼 (¹H 400 MHz 및 ¹³C 100.61 MHz DMSO d₆) 및 질량 스펙트럼은 예상된 구조 **1E** 와 일치한다.

염료의 실시예

실시예 1 내지 3: 2,3-디아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온을 사용하는 산성 매질 중의 염료

하기 염색용 조성물을 제조한다:

실시예	1	2	3
2,3-디아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 디히드로클로라이드	10 ⁻³ 몰	10 ⁻³ 몰	10 ⁻³ 몰
5-아미노-2-메틸페놀	10 ⁻³ 몰		
2-(2,4-디아미노페녹시)-에탄올, 히드로클로라이드		10 ⁻³ 몰	
3-아미노-2-클로로-6-메틸-페놀, 히드로클로라이드			10 ⁻³ 몰
염료 담체 (2)	(*)	(*)	(*)
탈미네랄수 q.s.	100 g	100 g	100 g

(*): 염료 담체 (1) pH 7

96% 에틸 알코올 20.8 g

35% 수용액으로서의 나트륨 메타바이설파이트 0.23 g A.M.

40% 수용액으로서의 디에틸렌-트리아민펜타

아세트산의 펜타나트륨 염 0.48 g A.M.

60% 수용액으로서의 C₈-C₁₀ 알킬 폴리글루코사이드 3.6 g A.M.

벤질 알코올 2.0 g

8 개의 에틸렌 옥사이드 단위를 함유하는

폴리에틸렌 글리콜 3.0 g

Na₂HPO₄ 0.28 g

KH₂PO₄ 0.46 g

사용 시, 각 조성물을 20 배 부피의 동일한 중량의 과산화수소 (6 중량%)와 혼합한다. 최종 pH 7을 수득한다.

수득한 각 혼합물을 90% 백색인 회색 모발단에 도포한다. 30 분의 노출 시간 후, 모발단을 헹구내고, 표준 샴푸로 세척하고, 다시 헹구낸 후, 건조한다.

수득한 색조를 하기 표에 나타낸다:

실시예	1	2	3
관찰된 색조	오렌지 색채	강렬한 붉은 색채	오렌지 색채

실시예 4 내지 6: 2,3-디아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온을 사용하는 알칼리성 매질 중의 염료

하기 염색용 조성물을 제조한다:

실시예	4	5	6
2,3-디아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 디히드로클로라이드	10 ⁻³ 몰	10 ⁻³ 몰	10 ⁻³ 몰
5-아미노-2-메틸페놀	10 ⁻³ 몰		
2-(2,4-디아미노페녹시)-에탄올, 히드로클로라이드		10 ⁻³ 몰	
3-아미노-2-클로로-6-메틸-페놀, 히드로클로라이드			10 ⁻³ 몰
염료 담체 (1)	(*)	(*)	(*)
탈미네랄수 q.s.	100 g	100 g	100 g

(*): 염료 담체 (1) pH 9.5

96% 에틸 알코올 20.8 g

35% 수용액으로서의 나트륨 메타바이설파이트 0.23 g A.M.

40% 수용액으로서의 디에틸렌-트리아민펜타

아세트산의 펜타나트륨 염 0.48 g A.M.

60% 수용액으로서의 C₈-C₁₀ 알킬 폴리글루코사이드 3.6 g A.M.

벤질 알코올 2.0 g

8 개의 에틸렌 옥사이드 단위를 함유하는

폴리에틸렌 글리콜 3.0 g

NH₄Cl 4.32 g

20%의 암모니아를 함유하는 수산화암모늄 2.94 g

사용 시, 각 조성물을 20 배 부피의 동일한 중량의 과산화수소 (6 중량%)와 혼합한다. 최종 pH 9.5를 수득한다.

수득한 각 혼합물을 90% 백색인 회색 모발단에 도포한다. 30 분의 노출 시간 후, 모발단을 헹구내고, 표준 샴푸로 세척하고, 다시 헹구낸 후, 건조한다.

수득한 색조를 하기 표에 나타낸다:

실시예	4	5	6
관찰된 색조	오렌지 색채	붉은 색채	오렌지 색채

발명의 효과

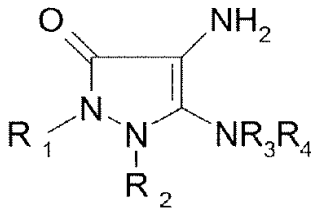
본 발명의 화학식 1 의 신규 디아미노-N,N-디히드로피라졸론 화합물으로써, 산화 염료 전구체로서 사용하기에 적합하고, 강렬하고 채색적이며 아름답고 그리 선택적이지 않으며, 샴푸, 빗, 팜 및 웨이브 퍼머넌트와 같은 모발이 처할 수 있는 다양한 공격에 대해 상당히 내성을 갖는, 다양한 색조의 모발 색상을 중성 pH 에서 수득할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

적당한 염료 매질 중에, 산화 베이스로서 하나 이상의 화학식 1 의 디아미노-N,N-디히드로피라졸론 유도체, 또는 그 부가염 또는 용매화합물 중 하나를 함유하는, 케라틴성 섬유 염색용 조성물:

[화학식 1]



[식 중,

R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 동일하거나 상이하며, 하기를 나타내고:

-라디칼 OR_5 , 라디칼 NR_6R_7 , 카르복시 라디칼, 설펜산 라디칼, 카르복스아미도 라디칼 $CONR_6R_7$, 설펜아미도 라디칼 $SO_2NR_6R_7$, 헤테로아릴, 또는 (C_1-C_4) 알킬기, 히드록실, C_1-C_2 알콕시, 아미노, (디)알킬(C_1-C_2)아미노로 치환될 수 있는 아릴로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C_1-C_6 알킬 라디칼;

-하나 이상의 (C_1-C_4) 알킬, 히드록실, C_1-C_2 알콕시, 아미노, (디)알킬(C_1-C_2)아미노로 치환될 수 있는 아릴 라디칼;

- (C_1-C_4) 알킬, (C_1-C_2) 알콕시로부터 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환될 수 있는 5- 또는 6-원 헤테로아릴 라디칼;

R_3 및 R_4 는 또한 수소 원자를 나타낼 수 있으며;

R_5, R_6 및 R_7 은 동일하거나 상이하며, 수소 원자; 히드록실, C_1-C_2 알콕시, 카르복스아미도 $CONR_8R_9$, 설펜닐 SO_2R_8 , 또는 (C_1-C_4) 알킬, 히드록실, C_1-C_2 알콕시, 아미노, (디)알킬(C_1-C_2)아미노로 치환될 수 있는 아릴로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C_1-C_4 알킬 라디칼; (C_1-C_4) 알킬, 히드록실, C_1-C_2 알콕시, 아미노, (디)알킬(C_1-C_2)아미노로 치환될 수 있는 아릴을 나타내고;

R_6 및 R_7 은 동일하거나 상이하며, 또한 카르복스아미도 라디칼 $CONR_8R_9$; 설펜닐 SO_2R_8 을 나타낼 수 있으며;

R_8 및 R_9 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자; 하나 이상의 히드록실, C_1-C_2 알콕시로 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C_1-C_4 알킬 라디칼을 나타내고;

한편으로는 R_1 및 R_2 가, 다른 한편으로는 R_3 및 R_4 가 이들이 부착된 질소 원자와 함께, 할로젠 원자, 아미노, (디)알킬(C_1-C_4)아미노, 히드록실, 카르복실, 카르복스아미도 또는 (C_1-C_2) 알콕시 라디칼, 또는 하나 이상의 히드록실, 아미노, (디)알킬아미노, 알콕시, 카르복실 또는 설펜닐 라디칼로 치환될 수 있는 C_1-C_4 알킬 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환될 수 있는 포화 또는 불포화 5- 내지 7-원 헤테로고리를 형성할 수 있으며;

R_3 및 R_4 는 또한 이들이 부착된 질소 원자와 함께 5- 또는 7-원 헤테로고리를 형성할 수 있는데, 상기 헤테로고리의 탄소 원자는 치환될 수 있는 산소 또는 질소 원자로 대체될 수 있다].

청구항 2.

제 1 항에 있어서, R_1 및 R_2 가 히드록실, (C_1-C_2) 알콕시, 아미노, (디)알킬(C_1-C_2)아미노로 치환될 수 있는 C_1-C_4 알킬 라디칼; 페닐 라디칼로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, R_1 및 R_2 가 메틸, 에틸, 2-히드록시에틸, 3-히드록시프로필, 2-히드록시프로필 및 페닐 라디칼로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, R_1 및 R_2 가, 이들이 부착된 질소 원자와 함께, 치환될 수 있는 포화 또는 불포화의 5- 또는 6-원 고리를 형성하는 것인 조성물.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, R_1 및 R_2 는 이들이 부착된 질소 원자와 함께, C_1-C_4 알킬 라디칼, 히드록실, (C_1-C_2) 알콕시, 카르복실, 카르복스아미도, 아미노, (디)알킬(C_1-C_2)아미노로 치환될 수 있는 피라졸리딘 또는 피리다졸리딘 고리를 형성하는 것인 조성물.

청구항 6.

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서, R_1 및 R_2 는 이들이 부착된 질소 원자와 함께 피라졸리딘 또는 피리다졸리딘 고리를 형성하는 것인 조성물.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, R_3 및 R_4 는 수소 원자; 하나 이상의 히드록실, (C_1-C_2) 알콕시, 아미노, (디)알킬(C_1-C_2)아미노로 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C_1-C_4 알킬 라디칼; 히드록실, 아미노 또는 (C_1-C_2) 알콕시 라디칼로 치환될 수 있는 페닐 라디칼로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 8.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, R_3 및 R_4 는 수소 원자, 메틸, 에틸, 이소프로필, 2-히드록시에틸, 3-히드록시프로필, 2-히드록시프로필 및 2-카르복시에틸 라디칼로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 9.

제 8 항에 있어서, R_3 및 R_4 는 수소 원자를 나타내는 것인 조성물.

청구항 10.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, R_3 및 R_4 는 이들이 부착된 질소 원자와 함께, 피롤리딘, 피페리딘, 호모피페리딘, 피페라진 및 호모피페라진 헤테로고리로부터 선택된 5- 또는 7-원 고리를 형성하는데; 상기 고리는 하나 이상의 히드록실, 아미노, (디)알킬(C_1-C_2)아미노, 카르복실 또는 카르복스아미도 라디칼, 또는 하나 이상의 히드록실, 아미노, C_1-C_2 (디)알킬아미노로 치환될 수 있는 C_1-C_4 알킬 라디칼로 치환될 수 있는 것인 조성물.

청구항 11.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, R_3 및 R_4 는 이들이 부착된 질소 원자와 함께, 피롤리딘, 2,5-디메틸피롤리딘, 피롤리딘-2-카르복실산, 3-히드록시피롤리딘-2-카르복실산, 4-히드록시피롤리딘-2-카르복실산, 2,4-디카르복시피롤리딘, 3-히드록시-2-히드록시메틸피롤리딘, 2-카르복스아미도피롤리딘, 2-(디에틸카르복스아미도)피롤리딘, 2-히드록시메틸피롤리딘, 3,4-디히드록시-2-히드록시메틸피롤리딘, 3-히드록시피롤리딘, 3,4-디히드록시피롤리딘, 3-아미노피롤리딘, 3-메틸아미노피롤리딘, 3-디메틸아미노피롤리딘, 4-아미노-3-히드록시피롤리딘, 3-히드록시-4-(2-히드록시에틸)아미노피롤리딘, 피페리딘, 2,6-디메틸피페리딘, 2-카르복시피페리딘, 2-카르복스아미도피페리딘, 2-히드록시메틸피페리딘, 3-히드록시-2-히드록시메틸피페리딘, 3-히드록시피페리딘, 4-히드록시피페리딘, 3-히드록시메틸피페리딘, 호모피페리딘, 2-카르복시호모피페리딘, 2-카르복스아미도-호모피페리딘, 호모피페라진, N-메틸호모피페라진, N-(2-히드록시에틸)호모피페라진으로부터 선택된 5- 또는 7-원 고리를 형성하는 것인 조성물.

청구항 12.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, R₃ 및 R₄ 는 이들이 부착된 질소 원자와 함께, 피롤리딘, 3-히드록시피롤리딘, 3-아미노피롤리딘, 3-디메틸아미노피롤리딘, 피롤리딘-2-카르복실산, 3-히드록시피롤리딘-2-카르복실산, 피페리딘, 히드록시피페리딘, 호모피페리딘, 디아제판, N-메틸호모피페라진, N-β-히드록시에틸 호모피페라진으로부터 선택된 5- 또는 7-원 고리를 형성하는 것인 조성물.

청구항 13.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, R₃ 및 R₄ 는 이들이 부착된 질소 원자와 함께, 피롤리딘, 3-히드록시피롤리딘, 3-아미노피롤리딘, 3-디메틸아미노피롤리딘과 같은 5-원 고리를 형성하는 것인 조성물.

청구항 14.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (1)의 화합물 또는 그 부가염 중 하나가 하기로부터 선택되는 것인 조성물:

- 4,5-디아미노-1,2-디메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4-아미노-5-메틸아미노-1,2-디메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4-아미노-5-디메틸아미노-1,2-디메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4-아미노-5-(2-히드록시에틸)아미노-1,2-디메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4-아미노-5-(피롤리딘-1-일)-1,2-디메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4-아미노-5-(피페리딘-1-일)-1,2-디메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4,5-디아미노-1,2-디(2-히드록시에틸)-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4-아미노-5-메틸아미노-1,2-디(2-히드록시에틸)-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4-아미노-5-디메틸아미노-1,2-디(2-히드록시에틸)-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4-아미노-5-(2-히드록시에틸)아미노-1,2-디(2-히드록시에틸)-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4-아미노-5-(피롤리딘-1-일)-1,2-디(2-히드록시에틸)-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4-아미노-5-(피페리딘-1-일)-1,2-디(2-히드록시에틸)-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4,5-디아미노-1,2-디에틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4,5-디아미노-1,2-페닐-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4,5-디아미노-1-에틸-2-메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4,5-디아미노-2-에틸-1-메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4,5-디아미노-1-페닐-2-메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4,5-디아미노-1-(2-히드록시에틸)-2-메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4,5-디아미노-2-(2-히드록시에틸)-1-메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 2,3-디아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-메틸아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-디메틸아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온

- 2-아미노-3-에틸아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-이소프로필아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-(2-히드록시에틸)아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-(2-히드록시프로필)아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-비스(2-히드록시에틸)아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-(피롤리딘-1-일)-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-(3-히드록시피롤리딘-1-일)-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-(피페리딘-1-일)-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2,3-디아미노-6-히드록시-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2,3-디아미노-6-메틸-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2,3-디아미노-6-디메틸-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2,3-디아미노-5,6,7,8-테트라히드로-1H,6H-피리다지노[1,2-a]피라졸-1-온
- 2,3-디아미노-5,8-디히드로-1H,6H-피리다지노[1,2-a]피라졸-1-온

청구항 15.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 1 의 화합물 또는 그 부가염 중 하나가 하기로부터 선택되는 것인 조성물:

- 4,5-디아미노-1,2-디메틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4,5-디아미노-1,2-디에틸-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 4,5-디아미노-1,2-디(2-히드록시에틸)-1,2-디히드로피라졸-3-온
- 2,3-디아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-이소프로필아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-에틸아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-(2-히드록시에틸)아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-디메틸아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2-아미노-3-(피롤리딘-1-일)-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온
- 2,3-디아미노-5,6,7,8-테트라히드로-1H,6H-피리다지노[1,2-a]피라졸-1-온.

청구항 16.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 메타-페닐렌디아민, 메타-아미노페놀, 메타-디페놀, 나프탈렌 커플러, 헥테로고리형 커플러 및 이들의 부가염, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 커플러를 추가 함유하는 조성물.

청구항 17.

제 16 항에 있어서, 각 커플러의 양이 염색용 조성물의 총 중량의 0.001 내지 10 중량%인 조성물.

청구항 18.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 파라-페닐렌디아민, 비스페닐알킬렌디아민, 파라-아미노페놀, 비스-파라-아미노페놀, 오르토-아미노페놀, 오르토-페닐렌디아민, 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 정의된 화학식 1 의 유도체와는 상이한 헤테로고리형 염기 및 이들의 부가염, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 부가적 산화 베이스를 함유하는 조성물.

청구항 19.

제 18 항에 있어서, 각 산화 베이스의 양은 염색용 조성물의 총 중량의 0.001 내지 10 중량%인 조성물.

청구항 20.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 정의된 조성물을, 산화제의 존재 하에서, 목적하는 색상이 발현되기에 충분한 시간 동안 케라틴성 섬유에 도포하는 것을 특징으로 하는, 케라틴성 섬유의 염색 방법.

청구항 21.

제 20 항에 있어서, 산화제가 과산화수소, 과산화요소, 알칼리 금속 브로메이트, 과염, 과산 및 옥시다아제 효소로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 22.

제 1 구획이 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 정의된 염색용 조성물을 함유하고, 제 2 구획이 산화제를 함유하는 다중구획 장치.

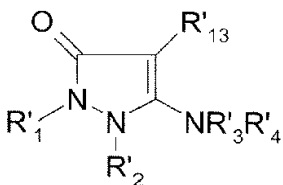
청구항 23.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 케라틴성 섬유의 산화 염색에 사용되는 조성물.

청구항 24.

하기 화학식 1a 의 아미노-N,N-디히드로피라졸론 유도체 또는 그 부가염:

[화학식 1a]



[식 중,

R'1, R'2, R'3 및 R'4 는 동일하거나 상이하며, 하기를 나타내고:

-라디칼 OR'_5 , 라디칼 $NR'_6R'_7$, 카르복시 라디칼, 설펜산 라디칼, 카르복스아미도 라디칼 $CONR'_6R'_7$, 설펜아미도 라디칼 $SO_2NR'_6R'_7$, 헤테로아릴, 또는 (C_1-C_4) 알킬기, 히드록실, C_1-C_2 알콕시, 아미노, (디)알킬(C_1-C_2)아미노로 치환될 수 있는 아릴로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C_1-C_6 알킬 라디칼;

-하나 이상의 (C_1-C_4) 알킬, 히드록실, C_1-C_2 알콕시, 아미노, (디)알킬(C_1-C_2)아미노로 치환될 수 있는 아릴 라디칼;

- (C_1-C_4) 알킬, (C_1-C_2) 알콕시로부터 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환될 수 있는 5- 또는 6-원 헤테로아릴 라디칼;

R'_3 및 R'_4 는 또한 수소 원자를 나타낼 수 있으며;

한편으로는 R'_1 및 R'_2 가, 다른 한편으로는 R'_3 및 R'_4 가 이들이 부착된 질소 원자와 함께, 할로젠 원자, 아미노, (디)알킬(C_1-C_4)아미노, 히드록실, 카르복실, 카르복스아미도 또는 (C_1-C_2) 알콕시 라디칼, 또는 하나 이상의 히드록실, 아미노, (디)알킬아미노, 알콕시, 카르복실 또는 설펜닐 라디칼로 치환될 수 있는 C_1-C_4 알킬 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환될 수 있는 포화 또는 불포화 5- 내지 7-원 헤테로고리를 나타내고;

R'_3 및 R'_4 는 또한 이들이 부착된 질소 원자와 함께, 탄소 원자가 치환될 수 있는 산소 또는 질소 원자로서 대체될 수 있는 5- 또는 7-원 헤테로고리를 형성할 수 있으며;

R'_5 , R'_6 및 R'_7 은 동일하거나 상이하며, 수소 원자; 히드록실, C_1-C_2 알콕시, 카르복스아미도 $CONR'_8R'_9$, 설펜닐 $SO_2R'_8$, 또는 (C_1-C_4) 알킬, 히드록실, C_1-C_2 알콕시, 아미노, (디)알킬(C_1-C_2)아미노로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C_1-C_4 알킬 라디칼; (C_1-C_4) 알킬, 히드록실, C_1-C_2 알콕시, 아미노, (디)알킬(C_1-C_2)아미노로 치환될 수 있는 아릴을 나타내고;

R'_6 및 R'_7 은 동일하거나 상이하며, 또한 카르복스아미도 라디칼 $CONR'_8R'_9$; 설펜닐 $SO_2R'_8$ 을 나타낼 수 있으며;

R'_8 및 R'_9 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자; 하나 이상의 히드록실, C_1-C_2 알콕시로 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C_1-C_4 알킬 라디칼을 나타내고;

R'_{13} 은 니트로, 니트로소 또는 아릴아조 $Ar-N=N-$ 기를 나타내며, 아릴 라디칼 Ar 은 C_1-C_4 알킬, 아미노, (디)알킬(C_1-C_4)아미노, C_1-C_2 알콕시, 설펜산, 카르복실 또는 할로젠 라디칼로 치환될 수 있는데;

단,

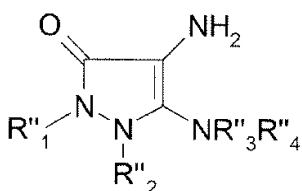
* R'_1 및 R'_2 는, R'_3 및 R'_4 가 수소 원자를 나타내는 경우, 동시에 메틸 라디칼을 나타내지 않고,

* R'_{13} 은, R'_3 및 R'_4 가 동시에 수소 원자를 나타내는 경우, $Ar-N=N-$ 기를 나타내지 않는다].

청구항 25.

하기 화학식 1b 의 디아미노-N,N-디히드로피라졸론 유도체 또는 그 부가염:

[화학식 1b]



[식 중,

R''_1 , R''_2 , R''_3 및 R''_4 는 동일하거나 상이하며, 하기를 나타내고:

- 라디칼 OR^5_5 , 라디칼 $NR^6_6R^7_7$, 카르복시 라디칼, 설펜산 라디칼, 카르복스아미도 라디칼 $CONR^6_6R^7_7$, 설펜아미도 라디칼 $SO_2NR^6_6R^7_7$, 헤테로아릴, 또는 (C_1-C_4) 알킬기, 히드록실, C_1-C_2 알콕시, 아미노, (디)알킬(C_1-C_2)아미노로 치환될 수 있는 아릴로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C_1-C_6 알킬 라디칼;

- 하나 이상의 (C_1-C_4) 알킬, 히드록실, C_1-C_2 알콕시, 아미노, (디)알킬(C_1-C_2)아미노로 치환될 수 있는 아릴 라디칼;

- (C_1-C_4) 알킬, (C_1-C_2) 알콕시로부터 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환될 수 있는 5- 또는 6-원 헤테로아릴 라디칼;

R^3_3 및 R^4_4 는 또한 수소 원자를 나타낼 수 있으며;

R^5_5 , R^6_6 및 R^7_7 은 동일하거나 상이하하며, 수소 원자; 히드록실, C_1-C_2 알콕시, 카르복스아미도 $CONR^8_8R^9_9$, 설펜닐 $SO_2R^8_8$, 또는 (C_1-C_4) 알킬, 히드록실, C_1-C_2 알콕시, 아미노, (디)알킬(C_1-C_2)아미노로 치환될 수 있는 아릴로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C_1-C_4 알킬 라디칼; (C_1-C_4) 알킬, 히드록실, C_1-C_2 알콕시, 아미노, (디)알킬(C_1-C_2)아미노로 치환될 수 있는 아릴을 나타내고;

R^6_6 및 R^7_7 은 동일하거나 상이하하며, 또한 카르복스아미도 라디칼 $CONR^8_8R^9_9$; 설펜닐 $SO_2R^8_8$ 을 나타낼 수 있으며;

R^8_8 및 R^9_9 는 동일하거나 상이하하며, 수소 원자; 하나 이상의 히드록실, C_1-C_2 알콕시로 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C_1-C_4 알킬 라디칼을 나타내고;

한편으로는 R^1_1 및 R^2_2 가, 다른 한편으로는 R^3_3 및 R^4_4 가 이들이 부착된 질소 원자와 함께, 할로젠 원자, 아미노, (디)알킬(C_1-C_4)아미노, 히드록실, 카르복실, 카르복스아미도 또는 (C_1-C_2) 알콕시 라디칼, 또는 하나 이상의 히드록실, 아미노, (디)알킬아미노, 알콕시, 카르복실 또는 설펜닐 라디칼로 치환될 수 있는 C_1-C_4 알킬 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환될 수 있는 포화 또는 불포화의 5- 내지 7-원 헤테로고리를 형성할 수 있으며;

R^3_3 및 R^4_4 는 또한 이들이 부착된 질소 원자와 함께, 탄소 원자가 치환될 수 있는 산소 또는 질소 원자로 대체될 수 있는 5- 또는 7-원 헤테로고리를 형성할 수 있는데;

단, R^1_1 및 R^2_2 는, R^3_3 및 R^4_4 가 수소 원자를 나타내는 경우, 동시에 메틸 라디칼을 나타내지 않는다].

청구항 26.

제 24 항 또는 제 25 항에 있어서, R^1_1 , R^2_2 , R^1_1 및 R^2_2 는 서로에 대해 독립적으로, 히드록실, (C_1-C_2) 알콕시, 아미노, (디)알킬(C_1-C_2)아미노로 치환될 수 있는 C_1-C_4 알킬 라디칼; 페닐 라디칼로부터 선택되는 것인 유도체.

청구항 27.

제 26 항에 있어서, R^1_1 , R^2_2 , R^1_1 및 R^2_2 가 서로에 대해 독립적으로 메틸, 에틸, 2-히드록시에틸, 3-히드록시프로필, 2-히드록시프로필 및 페닐 라디칼로부터 선택되는 것인 유도체.

청구항 28.

제 24 항 또는 제 25 항에 있어서, 한편으로는 R^1_1 및 R^2_2 가, 다른 한편으로는 R^1_1 및 R^2_2 가, 서로에 대해 독립적으로, 이들이 부착된 질소 원자와 함께, 치환될 수 있는 포화 또는 불포화 5- 또는 6-원 고리를 형성하는 것인 유도체.

청구항 29.

제 24 항 또는 제 25 항에 있어서, 한편으로는 R^1_1 및 R^2_2 가, 다른 한편으로는 R^1_1 및 R^2_2 가, 이들이 부착된 질소 원자와 함께, C_1-C_4 알킬 라디칼, 히드록실, (C_1-C_2) 알콕시, 카르복실, 카르복스아미도, 아미노, (디)알킬(C_1-C_2)아미노로 치환될 수 있는 피라졸리딘 또는 피리다졸리딘 고리를 형성하는 것인 유도체.

청구항 30.

제 24 항 또는 제 25 항에 있어서, 한편으로는 R₁["] 및 R₂["] 가, 다른 한편으로는 R'₁ 및 R'₂ 가, 이들이 부착된 질소 원자와 함께 피라졸리딘 또는 피리다졸리딘 고리를 형성하는 것인 유도체.

청구항 31.

제 24 항 또는 제 25 항에 있어서, R₃["], R₄["], R'₃ 및 R'₄ 는 서로에 대해 독립적으로 수소 원자; 하나 이상의 히드록실, (C₁-C₂)알콕시, 아미노, (디)알킬(C₁-C₂)아미노로 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C₁-C₄ 알킬 라디칼; 히드록실, 아미노 또는 (C₁-C₂)알콕시 라디칼로 치환될 수 있는 페닐 라디칼로부터 선택되는 것인 유도체.

청구항 32.

제 24 항 또는 제 25 항에 있어서, R₃["], R₄["], R'₃ 및 R'₄ 는 서로에 대해 독립적으로 수소 원자, 메틸, 에틸, 이소프로필, 2-히드록시에틸, 3-히드록시프로필, 2-히드록시프로필 및 2-카르복시에틸로부터 선택되는 것인 유도체.

청구항 33.

제 24 항 또는 제 25 항에 있어서, 한편으로는 R₃["] 및 R₄["] 가, 다른 한편으로는 R'₃ 및 R'₄ 가, 이들이 부착된 질소 원자와 함께, 피롤리딘, 피페리딘, 호모피페리딘, 피페라진 및 호모피페라진 헤테로고리로부터 선택된 5- 또는 7-원 고리를 형성하는데; 상기 고리는 하나 이상의 히드록실, 아미노, (디)알킬(C₁-C₂)아미노, 카르복실 또는 카르복스아미도 라디칼, 또는 하나 이상의 히드록실, 아미노, C₁-C₂ (디)알킬아미노로 치환될 수 있는 C₁-C₄ 알킬 라디칼로 치환될 수 있는 것인 유도체.

청구항 34.

제 24 항 또는 제 25 항에 있어서, 한편으로는 R₃["] 및 R₄["] 가, 다른 한편으로는 R'₃ 및 R'₄ 가, 이들이 부착된 질소 원자와 함께, 피롤리딘, 2,5-디메틸피롤리딘, 피롤리딘-2-카르복실산, 3-히드록시피롤리딘-2-카르복실산, 4-히드록시피롤리딘-2-카르복실산, 2,4-디카르복시피롤리딘, 3-히드록시-2-히드록시메틸피롤리딘, 2-카르복스아미도피롤리딘, 3-히드록시-2-카르복스아미도피롤리딘, 2-(디에틸카르복스아미도)피롤리딘, 2-히드록시메틸피롤리딘, 3,4-디히드록시-2-히드록시메틸피롤리딘, 3-히드록시피롤리딘, 3,4-디히드록시피롤리딘, 3-디메틸아미노피롤리딘, 4-아미노-3-히드록시피롤리딘, 3-히드록시-4-(2-히드록시에틸)아미노피롤리딘, 피페리딘, 2-카르복스아미도피페리딘, 2-히드록시메틸피페리딘, 3-히드록시-2-히드록시메틸피페리딘, 3-히드록시피페리딘, 호모피페리딘, 2-카르복시호모피페리딘, 2-카르복스아미도-호모피페리딘, 호모피페라진, N-메틸호모피페라진, N-(2-히드록시에틸)호모피페라진으로부터 선택된 5- 또는 7-원 고리를 형성하는 것인 유도체.

청구항 35.

제 24 항 또는 제 25 항에 있어서, 한편으로는 R₃["] 및 R₄["] 가, 다른 한편으로는 R'₃ 및 R'₄ 가, 이들이 부착된 질소 원자와 함께, 피롤리딘, 3-히드록시피롤리딘, 3-아미노피롤리딘, 3-디메틸아미노피롤리딘, 피롤리딘-2-카르복실산, 3-히드록시피롤리딘-2-카르복실산, 피페리딘, 히드록시피페리딘, 호모피페리딘, 디아제판, N-메틸호모피페라진, N-β-히드록시에틸호모피페라진으로부터 선택된 5- 또는 7-원 고리를 형성하는 것인 유도체.

청구항 36.

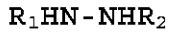
제 24 항 또는 제 25 항에 있어서, 한편으로는 R₃["] 및 R₄["] 가, 다른 한편으로는 R'₃ 및 R'₄ 가, 이들이 부착된 질소 원자와 함께 피롤리딘, 3-히드록시피롤리딘, 3-아미노피롤리딘, 3-디메틸아미노피롤리딘과 같은 5-원 고리를 형성하는 것인 유도체.

청구항 37.

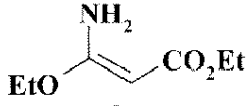
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 조성물에서 정의된 화학식 1 의 화합물의 제조 방법으로서, 하기 단계를 수행하는 것을 특징으로 하는 방법:

a) 단계 1: 화합물 **a** 를 화합물 **b** 와 반응시켜, 화합물 5-아미노-1,2-디히드로피라졸-3-온 **c** 를 수득하는 단계:

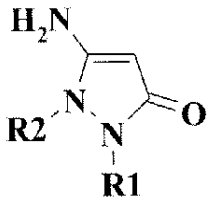
[화합물 **a**]



[화합물 **b**]

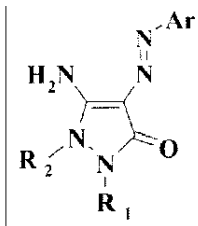


[화합물 **c**]



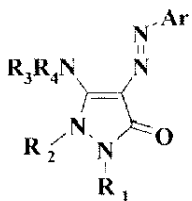
b) 단계 2: 상기와 같이 수득한 유도체 **c** 를 아릴디아조늄 염 ($Ar-N_2^+Y^-$) 과 반응시켜 아조 화합물 **f** 를 수득하는 단계:

[화합물 **f**]



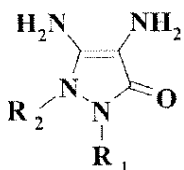
c) 단계 3: 경우에 따라, 수득한 아조 화합물 **f** 의 1차 아미노기를 작용기화하는 단계를 수행하여 하기 화합물 **g** 를 수득하는 단계:

[화합물 **g**]

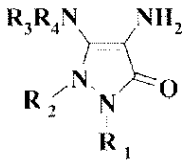


d) 단계 4: 아조 화합물 **f** 또는 **g** 의 환원 반응을 수행하여 각각 아민-함유 화합물 **e** 또는 **h** 를 수득하는 단계:

[화합물 **e**]



[화합물 **h**]

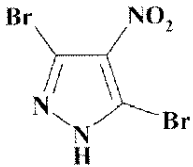


청구항 38.

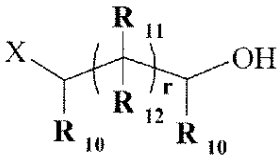
제 1 항 또는 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 조성물에서 정의된 화학식 1 의 화합물의 제조 방법으로서, 하기 단계를 수행 하는 것을 특징으로 하는 방법:

a) 단계 1: 하기 화합물 **a1** 을 화합물 **a2** 와 반응시켜 화합물 **a3** 을 획득하는 단계:

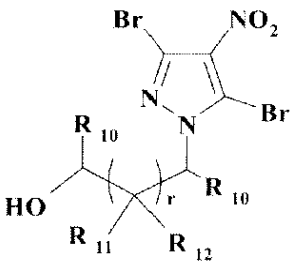
[화합물 **a1**]



[화합물 **a2**]



[화합물 **a3**]



[식 중,

라디칼 R₁₀ 은 수소 원자, 카르복실; 카르복스아미도; 하나 이상의 히드록실, 아미노, (디)알킬아미노, 알콕시, 카르복실 및 설포닐 라디칼로 치환될 수 있는 C₁-C₄ 알킬 라디칼을 나타내고;

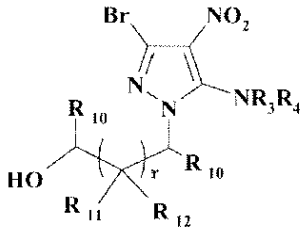
라디칼 R₁₁ 및 R₁₂ 는 서로에 대해 독립적으로 수소 또는 할로젠 원자; 아미노 라디칼; (디)알킬(C₁-C₄)아미노 라디칼; 히드록실 라디칼; 카르복실 라디칼; 카르복스아미도 라디칼; (C₁-C₂)알콕시 라디칼; 하나 이상의 히드록시, 아미노, (디)알킬아미노, 알콕시, 카르복실 또는 설포닐 라디칼로 치환될 수 있는 C₁-C₄ 알킬 라디칼을 나타내며;

X 는 할로젠 원자 또는 알킬 설포네이트를 나타내고;

r 은 1 내지 3의 정수이다];

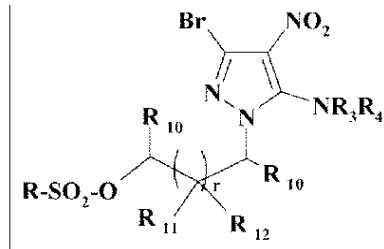
b) 단계 2: 화합물 **a3** 을 화학식 NHR_3R_4 의 아민과 반응시켜 화합물 **a4** 를 수득하는 단계:

[화합물 **a4**]



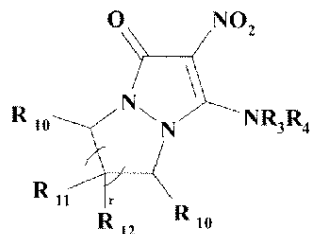
c) 단계 3: 비양성자성 용매 중에서 화합물 **a4** 를 하나 이상의 알킬설폰닐, 아릴설폰닐 또는 퍼플루오로알킬설폰닐 할라이드 $\text{R-O}_2\text{S-X}_1$ (식 중, R 은 알킬, 아릴 또는 퍼플루오로알킬을 나타내고, X_1 은 할로젠을 나타낸다)와 반응시켜 화합물 **a5** 를 수득하는 단계:

[화합물 **a5**]



d) 단계 4: 이어서 수득한 화합물 **a5** 를, 비등점이 60°C 내지 190°C인 용매 중에서 가열하여 화합물 **a6** 을 수득하는 단계:

[화합물 **a6**]



e) 단계 5: 수득한 화합물 **a6** 를 환원시켜 하기 화학식 3 의 화합물 **a7** 을 수득하는 단계:

[화학식 3]

