

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-518765
(P2004-518765A)

(43) 公表日 平成16年6月24日(2004.6.24)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07C 237/20	C O 7 C 237/20	4 C O 3 7
A61K 7/13	A 6 1 K 7/13	4 C O 5 4
C07C 237/22	C O 7 C 237/22	4 C O 5 5
C07C 259/06	C O 7 C 259/06	4 C O 6 9
C07D 207/08	C O 7 D 207/08	4 C O 8 3
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求		(全 95 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-577771 (P2002-577771)	(71) 出願人	591011627 ウエラ アクチエンゲゼルシャフト WELLA AKTIENGESELLS CHAFT ドイツ連邦共和国、ダルムシュタット、ベルリーネル アレー 65
(86) (22) 出願日	平成13年10月19日 (2001.10.19)	(74) 代理人	100068032 弁理士 武石 靖彦
(85) 翻訳文提出日	平成14年11月8日 (2002.11.8)	(74) 代理人	100080333 弁理士 村田 紀子
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/012126	(72) 発明者	シャソット, ローレン スイス国、ツェーハー - 1724 プラロマン、ラ シャペルニー
(87) 国際公開番号	W02002/079144		
(87) 国際公開日	平成14年10月10日 (2002.10.10)		
(31) 優先権主張番号	101 15 994.3		
(32) 優先日	平成13年3月30日 (2001.3.30)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

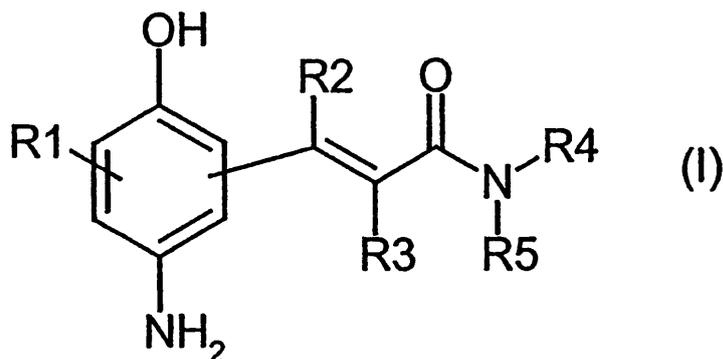
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (p-アミノ-ヒドロキシフェニル) - アクリルアミド - 誘導体及びこれら化合物を含有する染色剤

(57) 【要約】

本発明の対象は、下記的一般式 (I) で表される (p-アミノ-ヒドロキシフェニル) アクリルアミド 誘導体 :

【化 1】

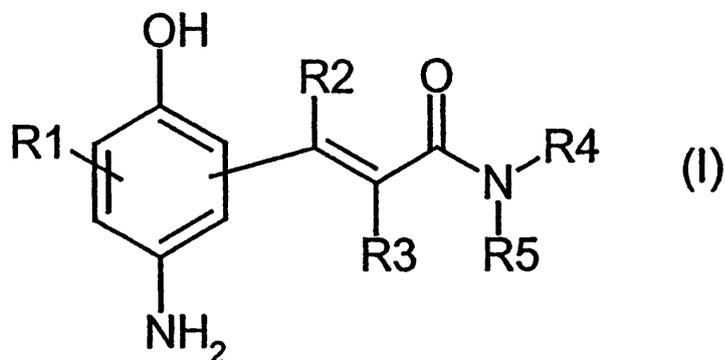


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の一般式 (I) の (p-アミノヒドロキシフェニル) アクリルアミド誘導体、または、その生理学的に温和な水溶性の塩。

【化 1】



10

20

〔上式において、

R 1 は、水素、ハロゲン原子、C₁ - C₄ アルキル基、C₁ - C₄ ヒドロキシアルキル基又は C₁ - C₄ アルコキシ基であり、

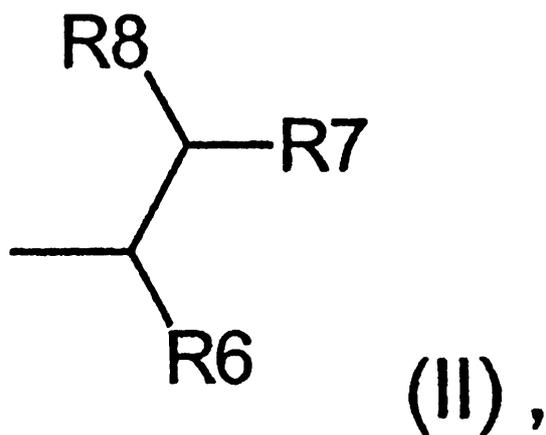
R 2 及び R 3 は独立して互いに、水素又は C₁ - C₆ アルキル基であり、

R 4 及び R 5 は独立して互いに、水素又は C₁ - C₂ アルコキシ基、C₁ - C₆ アルキル基、不飽和の C₃ - C₆ アルキル基、C₂ - C₄ ヒドロキシアルキル基、C₃ - C₄ ジヒドロキシアルキル基、C₂ - C₄ アミノアルキル基、C₂ - C₄ ジメチルアミノアルキル基、C₂ - C₄ アセチルアミノアルキル基、C₂ - C₄ メトキシアルキル基、C₂ - C₄ エトキシアルキル基、C₁ - C₄ シア

30

ノアルキル基、C₁ - C₄ カルボキシアルキル基、C₁ - C₄ アミノカルボニルアルキル基、ピリジルメチル基、フルフリル基、チエニルメチル基、水素添加されたフルフリル基、置換されたピリジル基、下記式 (II) の残基：

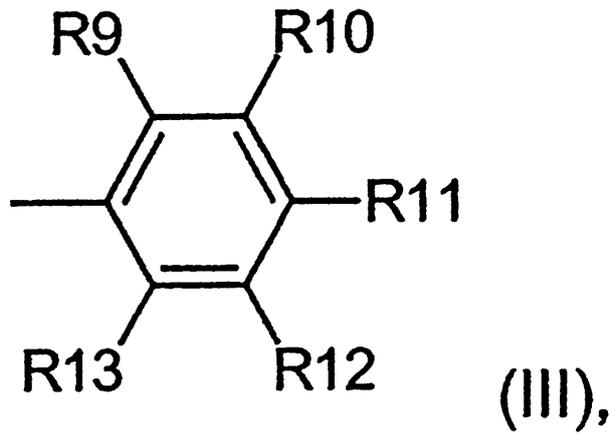
【化 2】



40

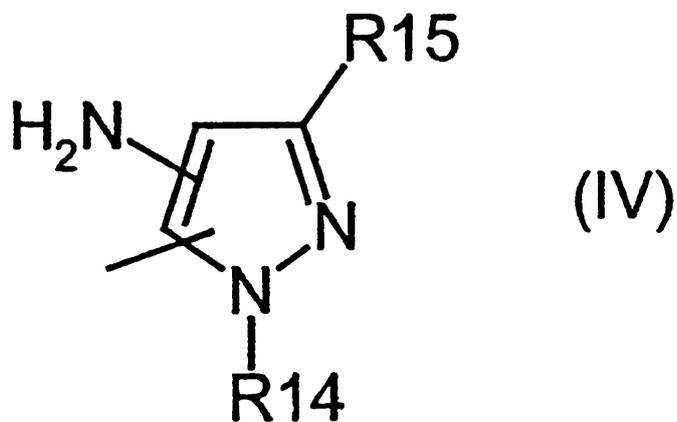
50

下記式 (III) の残基：
【化 3】



10

又は下記式 (IV) の残基：
【化 4】

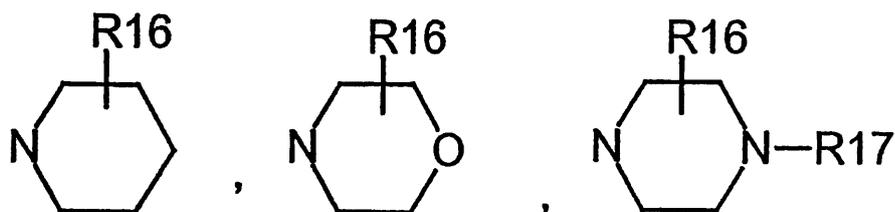


20

30

であるか、あるいは、R 4 と R 5 が窒素原子と共に下記式の環：

【化5】



又は



10

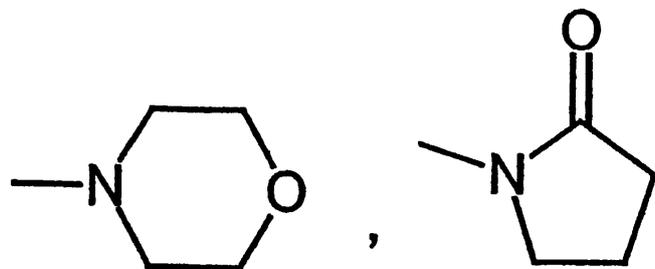
を形成し、

R 6 は、水素、カルボキシ基又はアミノカルボニル基であり、

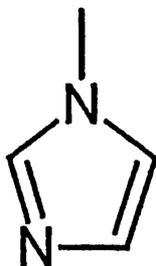
R 7 及び R 8 は独立して互いに、水素、ヒドロキシ基、アミノカルボニル基、メチルチオメチル基、フェニル基又はヒドロキシ基にて置換されたフェニル残基、又は下記式の残基：

20

【化6】



又は



30

40

であり、

R 9、R 10、R 11、R 12 及び R 13 は、独立して互いに水素、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、 $C_1 - C_4$ アルコキシ基、 $C_1 - C_4$ ヒドロキシアルコキシ基、 $C_1 - C_6$ アルキル基、 $C_1 - C_4$ アルキルチオエーテル基、メルカプト基、ニトロ基、アミノ基、 $C_1 - C_4$ ヒドロキシアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、ジ($C_1 - C_4$ ヒドロキシアルキル)アミノ基、($C_3 - C_4$ ジヒドロキシアルキル)アミノ基、($C_1 - C_4$ ヒドロキシアルキル) $C_1 - C_4$ アルキルアミノ基、トリフルオロメタン基、 $C(O)H$ 基、 $C(O)CH_3$ 基、 $C(O)CF_3$ 基、 $Si(CH_3)_3$ 基、 $C_1 - C_4$ ヒドロキシアルキル基

50

又は C_3 、 C_4 ジヒドロキシアルキル基を示すか、あるいは、互いに隣り合って位置する残基 $R_9 \sim R_{13}$ の 2 つが $O-CH_2-O$ 架橋を形成し、
 R_{14} は、 C_1 、 C_4 アルキル基、ベンジル基又は C_2 、 C_4 ヒドロキシアルキル基であり、
 R_{15} は、水素又は C_1 、 C_6 アルキル基であり、
 R_{16} は、水素、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノカルボニル基又はヒドロキシメチル基であり、しかも
 R_{17} は、水素又は C_1 、 C_6 アルキル基である。]

【請求項 2】

前記式 (I) において、残基 R_1 、 R_2 及び R_3 のうちの一つ、それ以上又は全てが水素であることを特徴とする請求項 1 記載の p-アミノフェノール誘導体。 10

【請求項 3】

前記式 (I) において、 R_4 が C_1 、 C_2 アルキル基、メトキシ基又は C_2 、 C_4 ヒドロキシアルキル基であり、しかも、 R_5 が C_2 、 C_4 ヒドロキシアルキル基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の p-アミノフェノール誘導体。

【請求項 4】

前記式 (I) において、 R_4 と R_5 が独立して互いに、水素、 C_1 、 C_4 アルキル基、不飽和 C_1 、 C_6 アルキル基、 C_2 、 C_4 ヒドロキシアルキル基、 C_3 、 C_4 ジヒドロキシアルキル基、フルフリル基、前記式 (III) の置換されたフェニル残基又は、前記式 (IV) の置換されたピラゾリル残基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の p-アミノフェノール誘導体。 20

【請求項 5】

前記式 (I) において、 R_4 が水素であり、しかも R_5 が、 C_1 、 C_4 アルキル基、不飽和 C_3 、 C_6 アルキル基、 C_2 、 C_4 ヒドロキシアルキル基、 C_3 、 C_4 ジヒドロキシアルキル基、フルフリル基、前記式 (III) の置換されたフェニル残基又は前記式 (IV) の置換されたピラゾリル残基であることを特徴とする請求項 1、2 又は 4 記載の p-アミノフェノール誘導体。

【請求項 6】

3-(5-アミノ-2-ヒドロキシフェニル)-N-エチル-アクリルアミド、3-(2-アミノ-5-ヒドロキシフェニル)-N-エチル-アクリルアミド、3-(5-アミノ-2-ヒドロキシフェニル)-N-(4-ヒドロキシフェニル)-アクリルアミド、3-(2-アミノ-5-ヒドロキシフェニル)-N-(4-ヒドロキシフェニル)-アクリルアミド、3-(5-アミノ-2-ヒドロキシフェニル)-N-(4-アミノフェニル)-アクリルアミド、3-(2-アミノ-5-ヒドロキシフェニル)-N-(4-アミノフェニル)-アクリルアミド、N-[4-アミノ-2-(2-ヒドロキシエチル)-2H-ピラゾール-3-イル]-3-(5-アミノ-2-ヒドロキシフェニル)-アクリルアミド及び、N-[4-アミノ-2-(2-ヒドロキシエチル)-2H-ピラゾール-3-イル]-3-(2-アミノ-5-ヒドロキシフェニル)-アクリルアミド、並びにこれらの生理学的に温和な塩から成るグループより選ばれたものであることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の p-アミノフェノール誘導体。 40

【請求項 7】

顕色物質-カップラー物質-配合物を主剤とした、ケラチン繊維を酸化染色するための薬剤であって、前記薬剤が、顕色物質として、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の前記式 (I) の p-アミノフェノール誘導体の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする、ケラチン繊維の酸化染色用薬剤。

【請求項 8】

前記式 (I) の p-アミノフェノール誘導体が 0.005 ~ 20 重量%の量にて含有されていることを特徴とする請求項 7 に記載の薬剤。

【請求項 9】

前記のカップラー物質が、N-(3-ジメチルアミノフェニル)尿素、2,6-ジアミ 50

ノピリジン、2 アミノ 4 [(2 ヒドロキシエチル)アミノ] アニソール、2 ,
 4 ジアミノ 1 フルオロ 5 メチルベンゼン、2 , 4 ジアミノ 1 メトキシ
 5 メチルベンゼン、2 , 4 ジアミノ 1 エトキシ 5 メチルベンゼン、2 , 4
 ジアミノ 1 (2 ヒドロキシエトキシ) 5 メチルベンゼン、2 , 4 ジ [(2
 ヒドロキシエチル)アミノ] 1 , 5 ジメトキシベンゼン、2 , 3 ジアミノ 6 メ
 トキシピリジン、3 アミノ 6 メトキシ 2 (メチルアミノ) ピリジン、2 , 6
 ジアミノ 3 , 5 ジメトキシ ピリジン、3 , 5 ジアミノ 2 , 6 ジメトキシ
 ピリジン、1 , 3 ジアミノベンゼン、2 , 4 ジアミノ 1 (2 ヒドロキシエトキ
 シ) ベンゼン、1 , 3 ジアミノ 4 (2 , 3 ジヒドロキシプロポキシ) ベンゼ
 ン、1 , 3 ジアミノ 4 (3 ヒドロキシプロポキシ) ベンゼン、1 , 3 ジアミ
 ノ 4 (2 メトキシエトキシ) ベンゼン、2 , 4 ジアミノ 1 , 5 ジ(2 ヒ
 ドロキシエトキシ) ベンゼン、1 (2 アミノエトキシ) 2 , 4 ジアミノベンゼ
 ン、2 アミノ 1 (2 ヒドロキシエトキシ) 4 メチルアミノベンゼン、2 , 4
 ジアミノフェノキシ酢酸、3 [ジ(2 ヒドロキシエチル)アミノ] アニリン、4
 アミノ 2 ジ[(2 ヒドロキシエチル)アミノ] 1 エトキシベンゼン、5 メ
 チル 2 (1 メチルエチル) フェノール、3 [(2 ヒドロキシエチル)アミノ
] アニリン、3 [(2 アミノエチル)アミノ] アニリン、1 , 3 ジ[(2 , 4
 ジアミノフェノキシ) プロパン、ジ(2 , 4 ジアミノ フェノキシ) メタン、1
 , 3 ジアミノ 2 , 4 ジメトキシベンゼン、2 , 6 ビス(2 ヒドロキシエチル)
 アミノトルエン、4 ヒドロキシインドール、3 ジメチルアミノフェノール、3 ジエ
 チルアミノフェノール、5 アミノ 2 メチルフェノール、5 アミノ 4 フルオロ
 2 メチルフェノール、5 アミノ 4 メトキシ 2 メチルフェノール、5 アミ
 ノ 4 エトキシ 2 メチルフェノール、3 アミノ 2 , 4 ジクロロフェノール、
 5 アミノ 2 , 4 ジクロロフェノール、3 アミノ 2 メチルフェノール、3 ア
 ミノ 2 クロロ 6 メチルフェノール、3 アミノフェノール、2 [(3 ヒドロ
 キシフェニル)アミノ] アセトアミド、5 [(2 ヒドロキシエチル)アミノ] 4
 メトキシ 2 メチルフェノール、5 [(2 ヒドロキシエチル)アミノ] 2 メ
 チルフェノール、3 [(2 ヒドロキシエチル)アミノ] フェノール、3 [(2
 メトキシエチル)アミノ] フェノール、5 アミノ 2 エチルフェノール、5 ア
 ミノ 2 メトキシフェノール、2 (4 アミノ 2 ヒドロキシフェノキシ) エタ
 ノール、5 [(3 ヒドロキシプロピル)アミノ] 2 メチルフェノール、3 [(
 2 , 3 ジヒドロキシプロピル)アミノ] 2 メチルフェノール、3 [(2 ヒドロ
 キシエチル)アミノ] 2 メチルフェノール、2 アミノ 3 ヒドロキシピリジン、
 2 , 6 ジヒドロキシ 3 , 4 ジメチルピリジン、5 アミノ 4 クロロ 2 メチ
 ルフェノール、1 ナフトール、2 メチル 1 ナフトール、1 , 5 ジヒドロキシナ
 フタレン、1 , 7 ジヒドロキシナフタレン、2 , 3 ジヒドロキシナフタレン、2 , 7
 ジヒドロキシナフタレン、2 メチル 1 ナフトールアセテート、1 , 3 ジヒドロ
 キシベンゼン、1 クロロ 2 , 4 ジヒドロキシベンゼン、2 クロロ 1 , 3 ジヒ
 ドロキシベンゼン、1 , 2 ジクロロ 3 , 5 ジヒドロキシ 4 メチルベンゼン、1
 , 5 ジクロロ 2 , 4 ジヒドロキシベンゼン、1 , 3 ジヒドロキシ 2 メチルベ
 ンゼン、3 , 4 メチレンジオキシフェノール、3 , 4 メチレンジオキシアニリン、5
 [(2 ヒドロキシエチル)アミノ] 1 , 3 ベンゾジオクソール、6 プロモ 1
 ヒドロキシ 3 , 4 メチレンジオキシベンゼン、3 , 4 ジアミノ安息香酸、3 , 4
 ジヒドロ 6 ヒドロキシ 1 , 4 (2 H) ベンゾキサジン、6 アミノ 3 , 4
 ジヒドロ 1 , 4 (2 H) ベンゾキサジン、3 メチル 1 フェニル 5 ピラゾロ
 ン、5 , 6 ジヒドロキシインドール、5 , 6 ジヒドロキシインドリン、5 ヒドロキ
 シインドール、6 ヒドロキシインドール、7 ヒドロキシインドール及び2 , 3 イン
 ドリンジオンから成るグループより選ばれたものであることを特徴とする請求項7又は8
 に記載の薬剤。

【請求項10】

前記薬剤が、前記一般式(I)の化合物に加えて更に公知の化合物を含み、当該化合物が、1,4 ジアミノベンゼン、1,4 ジアミノ 2-メチルベンゼン、1,4 ジアミノ 2,6-ジメチルベンゼン、1,4 ジアミノ 3,5-ジエチルベンゼン、1,4 ジアミノ 2,5-ジメチルベンゼン、1,4 ジアミノ 2,3-ジメチルベンゼン、2-クロロ 1,4 ジアミノベンゼン、1,4 ジアミノ 2-(チオフェン 2-イル)ベンゼン、1,4 ジアミノ 2-(チオフェン 3-イル)ベンゼン、1,4 ジアミノ 2-(ピリジン 3-イル)ベンゼン、2,5 ジアミノピフェニル、1,4 ジアミノ 2-メトキシメチルベンゼン、1,4 ジアミノ 2-アミノメチルベンゼン、1,4 ジアミノ 2-ヒドロキシメチルベンゼン、1,4 ジアミノ 2-(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2-(2-(アセチルアミノ)エトキシ) 1,4 ジアミノベンゼン、4-フェニルアミノアニリン、4-ジメチルアミノアニリン、4-ジエチルアミノアニリン、4-ジプロピルアミノアニリン、4-〔エチル(2-ヒドロキシエチル)アミノ〕アニリン、4-〔ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ〕アニリン、4-〔ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ〕2-メチルアニリン、4-〔(2-メトキシエチル)アミノ〕アニリン、4-〔(3-ヒドロキシプロピル)アミノ〕アニリン、4-〔(2,3-ジヒドロキシプロピル)アミノ〕アニリン、1,4 ジアミノ 2-(1-ヒドロキシエチル)ベンゼン、1,4 ジアミノ 2-(2-ヒドロキシエチル)ベンゼン、1,4 ジアミノ 2-(1-メチルエチル)ベンゼン、1,3-ビス〔(4-アミノフェニル)(2-ヒドロキシエチル)アミノ〕2-プロパノール、1,4-ビス〔(4-アミノフェニル)アミノ〕ブタン、1,8-ビス(2,5-ジアミノフェノキシ) 3,6-ジオキサオクタン、4-アミノフェノール、4-アミノ 3-メチルフェノール、4-アミノ 3-(ヒドロキシメチル)フェノール、4-アミノ 3-フルオロフェノール、4-メチルアミノフェノール、4-アミノ 2-(アミノメチル)フェノール、4-アミノ 2-(ヒドロキシメチル)フェノール、4-アミノ 2-フルオロフェノール、4-アミノ 2-〔(2-ヒドロキシエチル)アミノ〕メチルフェノール、4-アミノ 2-メチルフェノール、4-アミノ 2-(メトキシメチル)フェノール、4-アミノ 2-(2-ヒドロキシエチル)フェノール、5-アミノサリチル酸、2,5-ジアミノピリジン、2,4,5,6-テトラアミノピリミジン、2,5,6-トリアミノ 4-(1H)ピリミドン、4,5-ジアミノ 1-(2-ヒドロキシエチル) 1H-ピラゾール、4,5-ジアミノ 1-(1-メチルエチル) 1H-ピラゾール、4,5-ジアミノ 1-〔(4-メチルフェニル)メチル〕 1H-ピラゾール、1-〔(4-クロロフェニル)メチル〕 4,5-ジアミノ 1H-ピラゾール、4,5-ジアミノ 1-メチル 1H-ピラゾール、2-アミノフェノール、2-アミノ 6-メチルフェノール、2-アミノ 5-メチルフェノール及び1,2,4-トリヒドロキシベンゼンから成るグループより選ばれたものであることを特徴とする請求項7~9のいずれか1項に記載の薬剤。

【請求項11】

前記の顔色物質及びカップラー物質が、当該染色剤の総量に対してそれぞれ0.005~20重量%の総量で含まれていることを特徴とする請求項7~10のいずれか1項に記載の薬剤。

【請求項12】

前記薬剤がさらに、少なくとも1種の直接染料を含有していることを特徴とする請求項7~11のいずれか1項に記載の薬剤。

【請求項13】

前記薬剤が毛髪染色剤であることを特徴とする請求項7~12のいずれか1項に記載の薬剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、新規な(p-アミノヒドロキシフェニル)アクリルアミド誘導体、並び

にこれら化合物を含有したケラチン繊維（特に人間の頭髪）染色用の薬剤に関するものである。

【0002】

ケラチン繊維の染色、特に毛髪染色の分野においては、酸化染料は非常に重要なものになっている。この場合、発色は、適当な酸化剤の存在下で、特定の顕色物質が特定のカップラー物質と反応することによって生じる。この際、顕色物質としては、特に2,5 ジアミノトルエン、2,5 ジアミノフェニルエチルアルコール、p アミノフェノール、1,4 ジアミノベンゼン及び4,5 ジアミノピラゾール 1 (2 ヒドロキシエチル) が添加される一方、カップラー物質としては、例えばレゾルシン、2 メチル レゾルシン、1 ナフトール、3 アミノフェノール、m フェニレンジアミン、2 アミノ 4 (2' ヒドロキシエチル) アミノ アニソール、1,3 ジアミノ 4 (2' ヒドロキシエトキシ) ベンゼン及び2,4 ジアミノ 5 フルオロ トルエンが挙げられる。

10

【0003】

人間の毛髪を染色するのに使用される酸化染料には、色調が所望の濃度であることの他に、多くの更なる必要条件が決められている。即ち、これら染料は、毒物学的な点においても皮膚科学的な点においても危険性のないものでなければならず、しかも、得られた毛髪染色が、良好な光堅牢度、パーマネントウェーブ堅牢度、酸堅牢度及び摩擦堅牢度を示すことが必要とされる。それから、いずれの場合にも、このような染色は、光、摩擦及び化学薬剤の作用がなければ、少なくとも4~6週間以上の間は安定な状態を維持することが必要である。その上、適当な顕色成分と発色成分の組み合わせにより、幅広い色彩の範囲の種々の染色色合いを生じさせることができることも必要である。

20

【0004】

赤色の範囲において自然で、特にモダンな色合いを生じさせるために、とりわけp - アミノフェノールが、単独であるいは他の顕色物質との混合物中に、適当なカップラー物質との組み合わせにおいて添加されている。置換を行うことによってp - アミノフェノールの特性が改良されることも既に試みられてきている。これに関連するものとして、DE - O S第19607751号が示され、これには、顕色物質として特殊な置換p - アミノフェノール誘導体、例えば5 アミノ ヒドロキシ桂皮酸を含む染色剤が記載されている。

30

【0005】

しかしながら、今日までに知られている染色剤を用いては、染色剤についての前述の必要条件を全ての点で満たすことができない。それゆえ、以前から、特定の量にて前述の必要条件を満たす新規な顕色物質に対する要望がある。

【0006】

ここに、驚くべきことに、一般式(I)で表される新規な(p アミノ ヒドロキシフェニル) アクリルアミド誘導体が、顕色物質についての前記必要条件を非常に満足するものであることが見い出された。即ち、このような顕色物質を、最も良く知られたカップラー物質と共に使用することで、非常に優れた光堅牢度及び洗濯堅牢度である、濃い染色色合いが得られる。

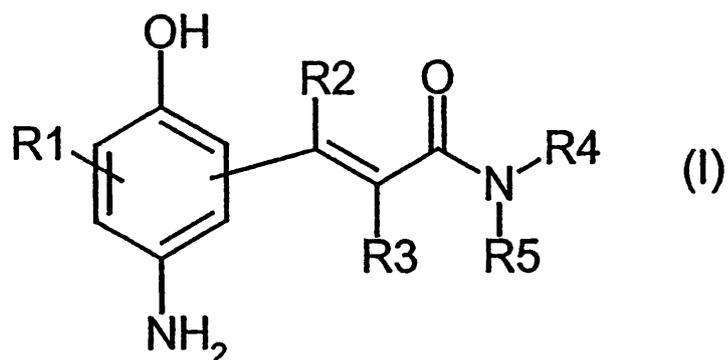
【0007】

それゆえ、本発明の対象は、下記の一般式(I)で表される(p アミノ ヒドロキシフェニル) アクリルアミド誘導体、又はこれらの生理学的に温和な水溶性塩である。

40

【0008】

【化7】



10

【0009】

〔上式において、

R₁は水素、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、C₁ - C₄ アルキル基、C₁ - C₄ ヒドロキシアルキル基又はC₁ - C₄ アルコキシ基であり、

R₂及びR₃は独立して互いに、水素又はC₁ - C₆ アルキル基であり、

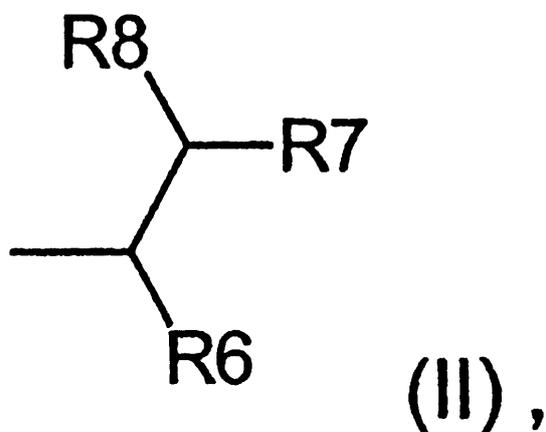
R₄及びR₅は独立して互いに、水素又はC₁ - C₂ アルコキシ基、C₁ - C₆ アルキル基、不飽和のC₃ - C₆ アルキル基、C₂ - C₄ ヒドロキシアルキル基、C₃ - C₄ ジヒドロキシアルキル基、C₂ - C₄ アミノアルキル基、C₂ - C₄ ジメチルアミノアルキル基、C₂ - C₄ アセチルアミノアルキル基、C₂ - C₄ メトキシアルキル基、C₂ - C₄ エトキシアルキル基、C₁ - C₄ シアノアルキル基、C₁ - C₄ カルボキシアルキル基、C₁ - C₄ アミノカルボニルアルキル基、ピリジルメチル基、フルフリル基、チエニルメチル基、水素添加されたフルフリル基、置換されたピリジル基、下記式(II)の残基：

20

30

【0010】

【化8】



40

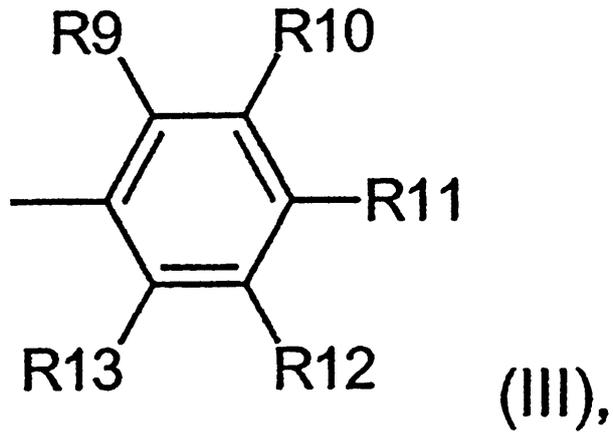
【0011】

下記式(III)の残基：

【0012】

50

【化9】



10

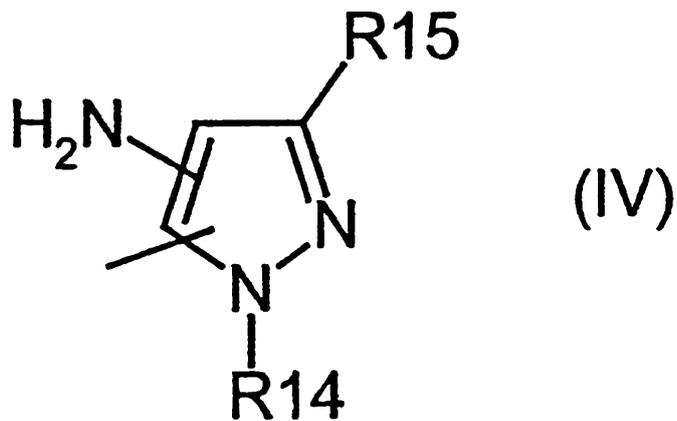
【0013】

又は下記式(IV)の残基:

【0014】

【化10】

20



30

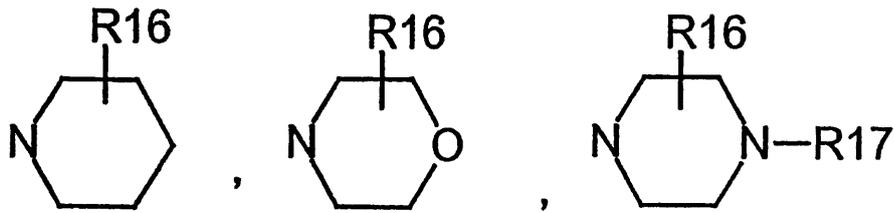
【0015】

であるか、あるいは、R4とR5が窒素原子と共に下記式の環:

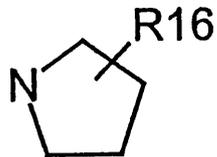
【0016】

【化11】

40



又は



10

【0017】

を形成し、

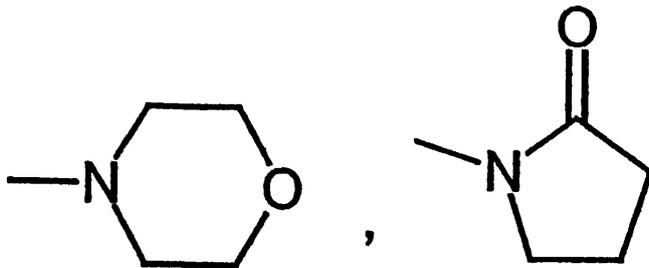
R 6 は、水素、カルボキシ基又はアミノカルボニル基であり、

R 7 及び R 8 は独立して互いに、水素、ヒドロキシ基、アミノカルボニル基、メチルチオ
メチル基、フェニル基又はヒドロキシ基にて置換されたフェニル残基、又は下記式の残基
:

20

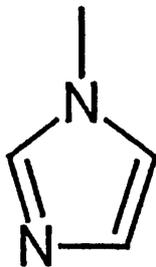
【0018】

【化12】



30

又は



40

【0019】

であり、

R 9、R 10、R 11、R 12 及び R 13 は、独立して互いに水素、ハロゲン原子 (F、
C l、B r、I)、シアノ基、ヒドロキシ基、C₁ - C₄ アルコキシ基、C₁ - C₄
C₄ ヒドロキシアルコキシ基、C₁ - C₆ アルキル基、C₁ - C₄ アルキルチ
オエーテル基、メルカプト基、ニトロ基、アミノ基、C₁ - C₄ ヒドロキシアルキル
アミノ基、ジアルキルアミノ基、ジ (C₁ - C₄ ヒドロキシアルキル) アミノ基、 (C₃ - C₄
C₄ ジヒドロキシアルキル) アミノ基、 (C₁ - C₄ ヒドロキシアルキル

50

) C₁ C₄ アルキルアミノ基、トリフルオロメタン基、C(O)H 基、C(O)CH₃ 基、C(O)CF₃ 基、Si(CH₃)₃ 基、C₁ C₄ ヒドロキシアルキル基又はC₃ C₄ ジヒドロキシアルキル基を示すか、あるいは、互いに隣り合って位置する残基R₉ ~ R₁₃の2つが OCH₂ O 架橋を形成し、

R₁₄は、C₁ C₄ アルキル基、ベンジル基又はC₂ C₄ ヒドロキシアルキル基であり、

R₁₅は、水素又はC₁ C₆ アルキル基であり、

R₁₆は、水素、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノカルボニル基又はヒドロキシメチル基であり、しかも

R₁₇は、水素又はC₁ C₆ アルキル基である。)]

【0020】

適した前記式(I)の化合物としては、例えば以下の化合物が挙げられる。

3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N シクロプロピル アクリルアミド、
 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N プロピル アクリルアミド、3 (5
 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) 1 ピロリジン 1 イル プロペノン、3
 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N (2 メトキシエチル) アクリルアミ
 ド、3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) 1 モルフォリン 4 イル プロ
 ペノン、3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N (1 ヒドロキシメチルプ
 ロピル) アクリルアミド、3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N フラン
 2 イルメチル アクリルアミド、3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N
 メトキシ N メチル アクリルアミド、3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル
) 1 (4 メチル ピペラジン 1 イル) プロペノン、3 (5 アミノ 2
 ヒドロキシフェニル) 1 (4 ヒドロキシ ピペリジン 1 イル) プロペノン、
 N (2 アセチルアミノエチル) 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) ア
 クリルアミド、3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N (2 モルフォリン
 4 イル エチル) アクリルアミド、3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル)
 N { 3 (2 オキソ ピロリジン 1 イル) プロピル } アクリルアミド、N
 アリル 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) アクリルアミド、3 (5
 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N (2 ヒドロキシ 1 メチルエチル) アク
 リルアミド、3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N { 2 (5 ニトロ
 ピリジン 2 イルアミノ) エチル } アクリルアミド、N (2 アミノエチル)
 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) アクリルアミド、3 (5 アミノ 2
 ヒドロキシフェニル) N (3 イミダゾール 1 イル プロピル) アクリルア
 ミド、3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N (テトラヒドロフラン 2
 イルメチル) アクリルアミド、3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N (4
 アミノフェニル) アクリルアミド、N { 4 アミノ 2 (3) (2 ヒドロキシ
 エチル) フェニル } 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) アクリルアミ
 ド、3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N { 4 [ビス (2 ヒドロキシ
 エチル) アミノ] フェニル } アクリルアミド、3 (5 アミノ 2 ヒドロキシ
 フェニル) N (3 アミノフェニル) アクリルアミド、N { 5 アミノ 2 (4)
 (2 ヒドロキシエトキシ) フェニル } 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェ
 ニル) アクリルアミド、3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N { 2
 クロロ 4 (2 ヒドロキシエトリアミノ) 5 ニトロ フェニル } アクリルアミ
 ド、N { 4 アミノ 2 (2 ヒドロキシエチル) 2 H ピラゾール 3 イル }
 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) アクリルアミド、3 (5 アミノ
 2 ヒドロキシフェニル) N ベンゾ [1, 3] ジオキソール 5 イル アクリルア
 ミド、3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N (2 ヒドロキシエチル)
 N メチル アクリルアミド、3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N エチ
 ル N (2 ヒドロキシエチル) アクリルアミド、3 (5 アミノ 2 ヒドロキ

10

20

30

40

50

シフェニル) 1 (2 ヒドロキシメチル ピロリジン 1 イル) プロペノン、1
 [3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) アクリロイル] ピロリジン 2
 カルボン酸アミド、3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) 1 (3 ヒドロキ
 シ ピペリジン 1 イル) プロペノン、3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル
) N (2 ヒドロキシ 1 ヒドロキシメチルエチル) アクリルアミド、3 (5
 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N エチル アクリルアミド、2 [3 (5
 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) アクリロイルアミノ] 3 メチル 酪酸、3 (5
 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N (4 ヒドロキシフェニル) アクリルア
 ミド、3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N (1 カルバモイル 2 ヒ
 ドロキシエチル) アクリルアミド、3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N 10
 (4 アミノ 2 (3) メチル フェニル) アクリルアミド、3 (5 アミノ
 2 ヒドロキシフェニル) N (3 ヒドロキシ 4 メチルフェニル) アクリルア
 ミド、3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N (2 ヒドロキシ 5 ニト
 ロ フェニル) アクリルアミド、3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) アク
 リル酸、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) N シクロプロピル アクリル
 アミド、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) N プロピル アクリルアミド
 、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) 1 ピロリジン 1 イル プロペノ
 ン、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) N (2 メトキシエチル) アク
 リルアミド、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) 1 モルフォリン 4 イ
 ル プロペノン、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) N (1 ヒドロキシ 20
 メチルプロピル) アクリルアミド、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) N
 フラン 2 イルメチル アクリルアミド、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニ
 ル) N メトキシ N メチル アクリルアミド、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシ
 フェニル) 1 (4 メチル ピペラジン 1 イル) プロペノン、3 (2 アミ
 ノ 5 ヒドロキシフェニル) 1 (4 ヒドロキシ ピペリジン 1 イル) プロ
 ペノン、N (2 アセチルアミノエチル) 3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニ
 ル) アクリルアミド、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) N (2 モル
 フォリン 4 イル エチル) アクリルアミド、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフ
 ェニル) N [3 (2 オキソ ピロリジン 1 イル) プロピル] アクリルア
 ミド、N アリル 3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) アクリルアミド、3 30
 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) N (2 ヒドロキシ 1 メチルエチル
) アクリルアミド、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) N [2 (5
 ニトロ ピリジン 2 イルアミノ) エチル] アクリルアミド、N (2 アミノエ
 チル) 3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) アクリルアミド、3 (2 ア
 ミノ 5 ヒドロキシフェニル) N (3 イミダゾール 1 イル プロピル) ア
 クリルアミド、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) N (テトラヒドロフラ
 ン 2 イルメチル) アクリルアミド、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル)
 N (4 アミノフェニル) アクリルアミド、N [4 アミノ 2 (3) (2
 ヒドロキシエチル) フェニル] 3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) アク
 リルアミド、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) N {4 [ビス (2 40
 ヒドロキシエチル) アミノ] フェニル} アクリルアミド、3 (2 アミノ 5
 ヒドロキシフェニル) N (3 アミノフェニル) アクリルアミド、N [5 アミ
 ノ 2 (4) (2 ヒドロキシエトキシ) フェニル] 3 (2 アミノ 5 ヒド
 ロキシフェニル) アクリルアミド、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) N
 [2 クロロ 4 (2 ヒドロキシエトリアミノ) 5 ニトロ フェニル] アク
 リルアミド、N [4 アミノ 2 (2 ヒドロキシエチル) 2 H ピラゾール 3
 イル] 3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) アクリルアミド、3 (2
 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) N ベンゾ [1, 3] ジオキソール 5 イル ア
 クリルアミド、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) N (2 ヒドロキシエ
 チル) N メチル アクリルアミド、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) 50

N エチル N (2 ヒドロキシエチル) アクリルアミド、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) 1 (2 ヒドロキシメチル ピロリジン 1 イル) プロペノン、1 {3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) アクリロイル} ピロリジン 2 カルボン酸アミド、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) 1 (3 ヒドロキシ ピペリジン 1 イル) プロペノン、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) N (2 ヒドロキシ 1 ヒドロキシメチルエチル) アクリルアミド、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) N エチル アクリルアミド、2 {3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) アクリロイルアミノ} 3 メチル 酪酸、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) N (4 ヒドロキシフェニル) アクリルアミド、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) N (1 カルバモイル 2 ヒドロキシエチル) アクリルアミド、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) N (4 アミノ 2 (3) メチルフェニル) アクリルアミド、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) N (3 ヒドロキシ 4 メチルフェニル) アクリルアミド、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) N (2 ヒドロキシ 5 ニトロ フェニル) アクリルアミド及び、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) アクリル酸、並びにこれらの生理学的に温和な塩。

【0021】

前記式 (I) の化合物において好ましいものは、(i) 残基 R 1、R 2 及び R 3 のうちの、それ以上又は全てが水素であるもの、及び/又は、(ii) R 4 が C₁ - C₂ アルキル基、メトキシ基又は C₂ - C₄ ヒドロキシアルキル基であり、しかも、R 5 が C₂ - C₄ ヒドロキシアルキル基であるもの、及び/又は、(iii) R 4 と R 5 が独立して互いに、水素、C₁ - C₄ アルキル基、不飽和 C₁ - C₆ アルキル基、C₂ - C₄ ヒドロキシアルキル基、C₃ - C₄ ジヒドロキシアルキル基、フルフリル基、前記式 (III) の置換されたフェニル残基又は、前記式 (IV) の置換されたピラゾリル残基であるもの、及び/又は、(iv) R 4 が水素であり、しかも R 5 が、C₁ - C₄ アルキル基、不飽和 C₃ - C₆ アルキル基、C₂ - C₄ ヒドロキシアルキル基、C₃ - C₄ ジヒドロキシアルキル基、フルフリル基、前記式 (III) の置換されたフェニル残基又は前記式 (IV) の置換されたピラゾリル残基であるものである。

【0022】

前記式 (I) で表される以下の化合物が特に好ましい。

3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N エチル アクリルアミド、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) N エチル アクリルアミド、3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N (4 ヒドロキシフェニル) アクリルアミド、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) N (4 ヒドロキシフェニル) アクリルアミド、3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N (4 アミノフェニル) アクリルアミド、3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) N (4 アミノフェニル) アクリルアミド、N {4 アミノ 2 (2 ヒドロキシエチル) 2 H ピラゾール 3 イル} 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) アクリルアミド及び、N {4 アミノ 2 (2 ヒドロキシエチル) 2 H ピラゾール 3 イル} 3 (2 アミノ 5 ヒドロキシフェニル) アクリルアミド、並びにこれらの生理学的に温和な塩。

【0023】

前記式 (I) の化合物は、フリーの塩基として添加できるだけでなく、無機酸又は有機酸 (例えば塩酸、硫酸、リン酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸又はクエン酸など) との、それらの生理学的に温和な塩の形態でも添加することができる。

【0024】

前記式 (I) の、本発明のアミノフェノール誘導体の製造は、文献公知の合成方法を用いることによって行うことができる。上記の本発明の化合物の合成は、例えば以下に示されるようにして実施可能である。

10

20

30

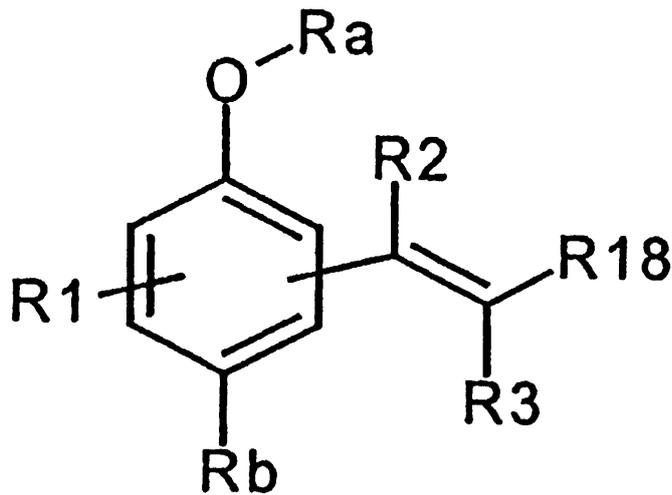
40

50

即ち、下記式 (V) の置換されたベンゼン類 :

【0025】

【化13】



(V),

10

【0026】

と、式 NHR4R5 で表されるアミンとのアミノ化と、これに引き続いて行われる上記保護基の分離及び / 又はニトロ基の還元によって行うことができる。

20

【0027】

上式にて、Ra は適当な保護基を示し、例えば有機合成 (Organic Synthesis)、第 3 章、「フェノール類についての保護」、第 143 頁以降、ウィリーインターサイエンス、1991 年に記載されているようなものであり、Rb は NHRa 又は NO₂ を意味し、R18 はカルボン酸基、カルボン酸塩化物基、カルボン酸エステル基又はカルボン酸無水物基を示し、上記の残基 R1、R2、R3、R4 及び R5 は、前記式 (I) において示したものを意味する。

【0028】

前記式 (I) の本発明の化合物は、特に、ケラチン繊維用の酸化染色剤における顕色物質として使用でき、しかも、幅広い色彩の範囲の種々の染色色合いを可能とし、この染色色合いは、ブロンド色から茶色、深紅色を経て青紫色の色調にまで及ぶ。

30

【0029】

それゆえ、本願発明のもう一つの対象は、ケラチン繊維 (例えば毛髪、毛皮、羽毛又は羊毛、特に人間の頭髪) を酸化染色するための薬剤であり、この薬剤は、顕色物質とカップラー物質の配合物を主剤とし、顕色物質として、前記式 (I) の (p-アミノヒドロキシフェニル) アクリルアミド誘導体の少なくとも 1 種を含有する。

【0030】

前記式 (I) のアミノフェノール誘導体は、本発明の染色剤中に、約 0.005 ~ 20 重量% の量で含有され、この際、約 0.01 ~ 5.0 重量% の量が好ましく、0.1 ~ 2.5 重量% の量が特に好ましい。

40

【0031】

カップラー物質としては好ましくは、N-(3-ジメチルアミノフェニル)尿素、2,6-ジアミノピリジン、2-アミノ-4-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]アニソール、2,4-ジアミノ-1-フルオロ-5-メチルベンゼン、2,4-ジアミノ-1-メトキシ-5-メチルベンゼン、2,4-ジアミノ-1-エトキシ-5-メチルベンゼン、2,4-ジアミノ-1-(2-ヒドロキシエトキシ)-5-メチルベンゼン、2,4-ジ[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-1,5-ジメトキシベンゼン、2,3-ジアミノ-6-メトキシピリジン、3-アミノ-6-メトキシ-2-(メチルアミノ)ピリジ

50

ン、2, 6 ジアミノ 3, 5 ジメトキシ ピリジン、3, 5 ジアミノ 2, 6 ジ
 メトキシ ピリジン、1, 3 ジアミノベンゼン、2, 4 ジアミノ 1 (2 ヒドロ
 キシエトキシ) ベンゼン、1, 3 ジアミノ 4 (2, 3 ジヒドロキシプロポキシ
) ベンゼン、1, 3 ジアミノ 4 (3 ヒドロキシプロポキシ) ベンゼン、1,
 3 ジアミノ 4 (2 メトキシエトキシ) ベンゼン、2, 4 ジアミノ 1, 5
 ジ (2 ヒドロキシエトキシ) ベンゼン、1 (2 アミノエトキシ) 2, 4 ジア
 ミノベンゼン、2 アミノ 1 (2 ヒドロキシエトキシ) 4 メチルアミノベンゼ
 ン、2, 4 ジアミノフェノキシ酢酸、3 [(ジ (2 ヒドロキシエチル) アミノ) ア
 ニリン、4 アミノ 2 ジ [(2 ヒドロキシエチル) アミノ] 1 エトキシベンゼ
 ン、5 メチル 2 (1 メチルエチル) フェノール、3 [(2 ヒドロキシエチ
 ル) アミノ] アニリン、3 [(2 アミノエチル) アミノ] アニリン、1, 3 ジ
 [(2, 4 ジアミノフェノキシ) プロパン、ジ (2, 4 ジアミノ フェノキシ)
 メタン、1, 3 ジアミノ 2, 4 ジメトキシベンゼン、2, 6 ビス (2 ヒドロキ
 シエチル) アミノトルエン、4 ヒドロキシインドール、3 ジメチルアミノフェノール
 、3 ジエチルアミノフェノール、5 アミノ 2 メチルフェノール、5 アミノ 4
 フルオロ 2 メチルフェノール、5 アミノ 4 メトキシ 2 メチルフェノール
 、5 アミノ 4 エトキシ 2 メチルフェノール、3 アミノ 2, 4 ジクロロフ
 エノール、5 アミノ 2, 4 ジクロロフェノール、3 アミノ 2 メチルフェノー
 ル、3 アミノ 2 クロロ 6 メチルフェノール、3 アミノフェノール、2 [(
 3 ヒドロキシフェニル) アミノ] アセトアミド、5 [(2 ヒドロキシエチル) ア
 ミノ] 4 メトキシ 2 メチルフェノール、5 [(2 ヒドロキシエチル) アミノ
] 2 メチルフェノール、3 [(2 ヒドロキシエチル) アミノ] フェノール、3
 [(2 メトキシエチル) アミノ] フェノール、5 アミノ 2 エチルフェノー
 ル、5 アミノ 2 メトキシフェノール、2 (4 アミノ 2 ヒドロキシフェノキ
 シ) エタノール、5 [(3 ヒドロキシプロピル) アミノ] 2 メチルフェノール
 、3 [(2, 3 ジヒドロキシプロピル) アミノ] 2 メチルフェノール、3 [(
 2 ヒドロキシエチル) アミノ] 2 メチルフェノール、2 アミノ 3 ヒドロキシ
 ピリジン、2, 6 ジヒドロキシ 3, 4 ジメチルピリジン、5 アミノ 4 クロロ
 2 メチルフェノール、1 ナフトール、2 メチル 1 ナフトール、1, 5 ジヒ
 ドロキシナフタレン、1, 7 ジヒドロキシナフタレン、2, 3 ジヒドロキシナフタレ
 ン、2, 7 ジヒドロキシナフタレン、2 メチル 1 ナフトールアセテート、1, 3
 ジヒドロキシベンゼン、1 クロロ 2, 4 ジヒドロキシベンゼン、2 クロロ 1
 , 3 ジヒドロキシベンゼン、1, 2 ジクロロ 3, 5 ジヒドロキシ 4 メチルベ
 ンゼン、1, 5 ジクロロ 2, 4 ジヒドロキシベンゼン、1, 3 ジヒドロキシ 2
 メチルベンゼン、3, 4 メチレンジオキシフェノール、3, 4 メチレンジオキシア
 ニリン、5 [(2 ヒドロキシエチル) アミノ] 1, 3 ベンゾジオクソール、6
 プロモ 1 ヒドロキシ 3, 4 メチレンジオキシベンゼン、3, 4 ジアミノ安息香
 酸、3, 4 ジヒドロ 6 ヒドロキシ 1, 4 (2 H) ベンゾキサジン、6 アミノ
 3, 4 ジヒドロ 1, 4 (2 H) ベンゾキサジン、3 メチル 1 フェニル 5
 ピラゾロン、5, 6 ジヒドロキシインドール、5, 6 ジヒドロキシインドリン、5
 ヒドロキシインドール、6 ヒドロキシインドール、7 ヒドロキシインドール及び2
 , 3 インドリンジオンが挙げられる。

【0032】

ここに記載されている前記式 (I) のアミノフェノール誘導体の好ましい性質は、これ
 らが単独の顕色物質として使用されても示されるが、もちろん、この式 (I) の p
 ア
 ミノフェノール誘導体は、公知の顕色物質、例えば 1, 4 ジアミノベンゼン、2, 5
 ジアミノトルエン、2 (2, 5 ジアミノフェニル) エチルアルコール、1 (2,
 5 ジアミノフェニル) エチルアルコール、N, N ビス (2' ヒドロキシエチル)
) 1, 4 ジアミノベンゼン、4 アミノフェノールおよびその誘導体 (例えば 4 ア
 ミノ 3 メチルフェノール)、ピラゾール誘導体 (例えば 4, 5 ジアミノ 1 (2
 40 50

ヒドロキシエチル) ピラゾール、4, 5 ジアミノ 1 ベンジル ピラゾール及び4, 5 ジアミノ 1 (4 メチルベンジル) ピラゾール)、又はテトラアミノピリミジン類と共に添加することも可能である。

【0033】

前記のカップラー物質及び顕色物質は、本発明の染色剤中に、それぞれ別々に、あるいは一緒に混合されて含有することができ、この際、本発明の染色剤におけるカップラー物質と顕色物質の(当該染色剤の全体量に対する)総量は、それぞれ約0.005~20重量%、好ましくは約0.01~5重量%で、特に好ましくは0.1~2.5重量%である。

【0034】

ここに記載されている染色剤中に含有される顕色物質 カップラー物質の配合物の総量は約0.01~20重量%であることが好ましく、この際、約0.02~10重量%の量が好ましく、0.2~6.0重量%が特に好ましい。前記の顕色物質及びカップラー物質は、一般的にはほぼ等モル量で添加される。しかしながら、この点に関しては、顕色物質がある程度過剰に存在する場合であっても、ある程度不足して存在する場合であっても不都合となることはない。

【0035】

更に、本発明の染色剤は、この他の染色成分、例えば6 アミノ 2 メチルフェノールや2 アミノ 5 メチルフェノール、並びに、更に通常の直接染料、例えば4 [(4' アミノフェニル) (4' イミノ 2", 5" シクロヘキサジエン 1" イリデン) メチル] 2 メチルアミノベンゼン モノヒドロクロリド(C.I. 42 5 10)や4 [(4' アミノ 3' メチル フェニル) (4" イミノ 3" メチル 2", 5" シクロヘキサジエン 1" イリデン) メチル] 2 メチル アミノベンゼンモノヒドロクロリド(C.I. 42 5 20)のようなトリフェニルメタン染料、4 (2' ヒドロキシエチル)アミノ ニトロトルエン、2 アミノ 4, 6 ジニトロフェノール、2 アミノ 5 (2' ヒドロキシエチル)アミノ ニトロベンゼン、2 クロロ 6 (エチルアミノ) 4 ニトロフェノール、4 クロロ N (2 ヒドロキシエチル) 2 ニトロアニリン、5 クロロ 2 ヒドロキシ 4 ニトロアニリン、2 アミノ 4 クロロ 6 ニトロフェノールや1 [(2' ウレイドエチル)アミノ 4 ニトロベンゼン]のような芳香族ニトロ染料、6 [(4' アミノフェニル)アゾ] 5 ヒドロキシ ナフタリン 1 スルホン酸 ナトリウム塩(C.I. 14 805)のようなアゾ染料、及び、例えば1, 4 ジアミノアントラキノンや1, 4, 5, 8 テトラアミノアントラキノンのような分散染料を追加して含有することができる。この染色剤は、これら染色成分を約0.1~4重量%の量にて含有しても良い。

【0036】

もちろん、前記のカップラー物質及び顕色物質、並びにこの他の染色成分は、それが塩基である場合には、有機酸又は無機酸、例えば塩酸や硫酸との生理学的に温和な塩の形態で添加することもでき、あるいは、それが芳香族性のOH基を有する場合には、例えばアルカリフェノレートのような塩基との塩の形態で添加することもできる。

【0037】

その上、この染色剤では、これが毛髪を染色するのに使用される場合に、更に通常の化粧添加物、例えばアスコルビン酸、チオグリコール酸又は亜硫酸ナトリウムのような酸化防止剤、並びに、芳香油、錯体形成剤、湿潤剤、乳化剤、粘稠剤及び保護剤を含むことができる。

【0038】

本発明の染色剤の調製形態は、例えば溶液、特に水性溶液又は水 アルコール性溶液とすることができる。しかしながら、特に好ましい調製形態は、クリーム、ゲル又はエマルジョンである。これらの調合物は、前記の染料成分と、このような調製において一般的な添加物との混合により調製される。

【0039】

10

20

30

40

50

溶液、クリーム、エマルジョン又はジェルにおける一般的な添加物には、例えば、水、低級脂肪族アルコール（例えばエタノール、プロパノール又はイソプロパノール）、グリセリン又はグリコール（例えば1,2-プロピレングリコール）等の溶剤、更には、例えば脂肪族アルコールサルフェート、オキシエチル化脂肪族アルコールサルフェート、アルキルスルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルベタイン、オキシエチル化脂肪族アルコール、オキシエチル化ノニルフェノール、脂肪酸アルカノールアミド及びオキシエチル化脂肪酸エステルのような、アニオン性、カチオン性、両性又は非イオン性の界面活性物質の属から選ばれた湿潤剤あるいは乳化剤、更に、高級脂肪族アルコール、澱粉、セルロース誘導体、ペトロラタム、パラフィン油及び脂肪酸のような粘稠剤、ならびに、カチオン性樹脂、ラノリン誘導体、コレステリン、パントテン酸およびベタインのようなこの他の整髪物質が挙げられる。上記の成分は、このような目的において一般的な量で用いられ、例えば前記の湿潤剤および乳化剤は約0.5~30重量%の濃度で、前記の粘稠剤は約0.1~30重量%の量で、そして前記の整髪物質は約0.1~5重量%の濃度で使用される。

【0040】

調合によっては、本発明の染色剤は、弱い酸性、中性又はアルカリ性で反応可能である。好ましくは、本発明の染色剤は6.5~11.5のpH値を有し、この際、塩基性への調整は、アンモニアを用いて行なうことが好ましい。しかしながら、例えばモノエタノールアミンやトリエタノールアミンのような有機アミンを使用することもでき、あるいは、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムのような無機塩基も使用できる。酸性の領域にpHを調整するためには、無機又は有機の酸、例えばリン酸、酢酸、クエン酸又は酒石酸が挙げられる。

【0041】

毛髪を酸化染色するために使用する場合、前記の染色剤を、使用する直前に酸化剤と混合し、毛髪の量に応じて、毛髪染色処理を行うのに十分な量、一般的には約60~200gのこれら混合物を毛髪上に塗布する。

【0042】

毛髪染色を生じさせるための酸化剤としては、特に、過酸化水素又は、尿素、メラミン、ホウ酸ナトリウム又はカルボン酸ナトリウムによる付加化合物で、3~12%水溶液、好ましくは6%水溶液の形態のものを挙げるができるが、空気中の酸素も挙げられる。酸化剤としての6%過酸化水素溶液は、毛髪染色剤と酸化剤の重量割合が5:1~1:2の間、好ましくは1:1になるようにして使用される。大量の酸化剤は、特に毛髪染色剤中の染料濃度が高い場合、あるいは、同時に毛髪を強く漂白することを意図する場合に使用する。この混合物を、15~50で約10~45分間、好ましくは30分間、毛髪に作用させ、それから、毛髪を水で濯いで乾燥させる。場合によっては、このような濯ぎを行った後、引き続いて、シャンプーを用いて洗髪するか、あるいは、例えばクエン酸や酒石酸のような弱い有機酸を用いて、再び濯ぎを行う。引き続いて、この毛髪を乾燥させる。

【0043】

顕色物質として前記式(I)のp-アミノフェノール誘導体を含む本発明の毛髪染色剤は、特に光堅牢性、洗濯堅牢性及び摩擦堅牢性に関しての優れた染色堅牢性を有した毛髪染色を可能とする。この染色特性については、本発明の毛髪染色剤は、染色成分の性質及び調合に応じて、幅広い色彩の種々の染色色合いを示し、この染色色合いは、ブロンド色から茶色の色調、深紅色の色調、紫色から青色にかけての色調、及び黒色の色調に渡っている。この場合において、この染色色調は、その高い染色濃度と、損傷を受けた毛髪と損傷を受けていない毛髪との間の良好な染色釣合いの点で優れている。更に、本願明細書に記載の毛髪染色剤の、このように非常に良好な染色特性は、この薬剤が、白くなって化学的に損傷を受けていない毛髪を問題なく染色することができ、しかも良好な塗覆力を有した着色が可能であることを示している。

【0044】

以下の実施例は、本発明の対象を更に詳しく説明するためのものであって、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0045】

【実施例】

実施例1：前記式(I)の(p-アミノヒドロキシフェニル)アクリルアミド誘導体の合成(一般的な合成手法)

A. N-(3-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル)カルバミン酸 tert-ブチルエステルの合成

クロロホルム100ml中にN-(4-ヒドロキシフェニル)カルバミン酸 tert-ブチルエステル10g(47.8ミリモル)を含む懸濁液に、クロロホルム450ml中にN-ブロモスクシンイミド9.4g(52.8ミリモル)を含む溶液を、0℃にて2時間以内に滴下する。この反応混合物を、引き続いて更に15分間攪拌し、その後、水で2回(1回目は400ml、その後200ml)洗滌し、硫酸マグネシウムを用いて乾燥させ、濾過し、部分的に濃縮する。この残渣を、その後、攪拌しながらヘキサンと混合すると、沈殿物が生じる。この沈殿物を濾別し、ヘキサンを用いて洗滌する。

N-(3-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル)カルバミン酸 tert-ブチルエステル9.7g(理論値の70%)が得られる。

【0046】

B. N-(3-ブロモ-4-エトキシメトキシフェニル)カルバミン酸 tert-ブチルエステルの合成

60mlのテトラヒドロフラン中にN-(3-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル)カルバミン酸 tert-ブチルエステル5g(17.4ミリモル)を含む溶液に、水素化ナトリウム分散液(油中に55%)0.76g(17.4ミリモル)を0℃にて少しずつ加える。この混合物を、引き続いて0℃にて50分間攪拌し、その後、1.83g(19.4ミリモル)のクロロメチルエチルエーテルと混合する。この混合物を、0℃にて更に1時間攪拌し、その後、氷上に注ぎ入れ、酢酸エチルエステルを用いて抽出し、この有機相を飽和食塩水で洗滌し、Na₂SO₄にて乾燥させ、濾過した後、濃縮する。この残渣をシリカゲル上で、石油エーテル/酢酸エチルエステル(9:1)を用いて精製する。

N-(3-ブロモ-4-エトキシメトキシフェニル)カルバミン酸 tert-ブチルエステル4.8g(理論値の80%)が得られる。

¹H NMR(300MHz, CDCl₃): δ = 7.67(d, 1H); 7.16(dd, 1H); 7.07(d, 1H); 7.21-6.40(br, 1H); 5.23(s, 2H); 3.77(q, 2H); 1.51(s, 9H); 1.22(t, 3H)

【0047】

C. N-(4-エトキシメトキシ-3-ホルミルフェニル)カルバミン酸 tert-ブチルエステルの合成

工程Aからの(3-ブロモ-4-tert-ブトキシカルボニルアミノフェニル)カルバミン酸 tert-ブチルエステル3.3g(0.01モル)を、水を含まないテトラヒドロフラン100ml中にアルゴン下で溶解させる。その後、1.6モルのエーテル性メチルリチウム溶液17ml(=0.03モル)を徐々に添加する。この反応混合物を-20℃に冷却し、更に1.5モルのtert-ブチルリチウム溶液7ml(=0.01モル)を徐々に添加する。添加が終了した後、この溶液を更に前記の温度にて30分間攪拌する。引き続いて、1.2g(0.02モル)のジメチルホルムアミドを添加し、この反応混合物を-20℃で1時間攪拌する。ゆっくりと0℃まで加温した後、この反応混合物を10%燐酸塩緩衝溶液にて加水分解し、その後、酢酸エチルエステルに注ぎ入れる。その後、この水相を酢酸エチルエステルで抽出し、有機相を硫酸マグネシウムを用いて乾燥させる。前記の溶剤を、ロータリーエバポレータにより蒸発除去し、この残渣をヘキサンと混合する。このようにして得られた黄色の沈殿物を、引き続いて濾別し、ヘキサンを用いて洗滌し、乾燥させる。

N-(4-エトキシメトキシ-3-ホルミルフェニル)カルバミン酸 tert-ブ

チルエステル 2.0 g (理論値の70%) が得られる。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 10.43 (s, 1H); 7.73 (d, 1H); 7.61 (d, 1H); 7.20 (d, 1H); 6.45 (br, 1H); 5.31 (s, 2H); 3.75 (q, 2H); 1.51 (s, 9H); 1.23 (t, 3H)

【0048】

D.3 (5 tert ブトキシカルボニルアミノ 2 エトキシメトキシ フェニル) アクリル酸メチルエステルの合成

工程CからのN (4 エトキシメトキシ 2 ホルミルフェニル) カルバミン酸 tert. ブチルエステル 8.9 g (0.03モル) を、70 ml のテトラヒドロフランに溶解させ、11.9 g (0.036モル) のメトキシカルボニル メチレン トリフェニルホスホランと混合する。この反応混合物を室温にて3時間攪拌する。引き続き、この反応混合物を水の中に注ぎ入れ、酢酸エチルエステルで抽出し、この有機相を飽和食塩水で洗滌し、硫酸ナトリウムにて乾燥させ、濾過した後、濃縮する。

この未精製生成物のフラッシュクロマトグラフィーをシリカゲル上でヘキサン/酢酸エチルエステルを用いて行うと10.5 g (理論値の95%) が生じる。この純粋なE アイソマーは、ヘキサン/ジエチルエーテル(10:1) 中で前記混合物を懸濁させ、その後引き続き酢酸エチルエステル/ヘキサンから再結晶を行うことによって得られる。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.99 (d, 1H); 7.60 (br s, 1H); 7.26 (dd, 1H); 7.12 (d, 1H); 6.50 (d, 1H); 6.42 (br s, 1H); 5.25 (s, 2H); 3.79 (s, 3H); 3.73 (q, 2H); 1.51 (s, 9H); 1.21 (t, 3H)

【0049】

E.3 (5 tert ブトキシカルボニルアミノ 2 エトキシメトキシ フェニル) アクリル酸の合成

50 ml のテトラヒドロフラン、15 ml のメタノール及び30 ml の水の中に、工程Dからの3 (5 tert ブトキシカルボニルアミノ 2 エトキシメトキシ フェニル) アクリル酸メチルエステル 6.3 g (0.018モル) を含む溶液に、水酸化リチウム 一水和物 2.53 g (0.06モル) を0 にて添加する。この混合物を60 にて24時間攪拌する。この反応混合物を、引き続き燐酸塩緩衝溶液(pH 7.0) に注ぎ入れ、酢酸エチルエステルを用いて抽出し、この有機相を飽和食塩水で洗滌し、その後、硫酸ナトリウムにて乾燥させる。この有機相を、沈殿物の形成が部分的に起こるまで濃縮し、ヘキサンと混合する。この沈殿物を濾別し、50 ml のヘキサンにて後洗滌する。

3 (5 tert ブトキシカルボニルアミノ 2 エトキシメトキシ フェニル) アクリル酸 5.4 g (理論値の89%) が得られる。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ = 12.4 (br, 1H); 9.22 (br s, 1H); 7.81 (d, 1H); 7.73 (d, 1H); 7.42 (dd, 1H); 7.10 (d, 1H); 6.33 (d, 1H); 5.27 (s, 2H); 3.67 (q, 2H); 1.48 (s, 9H); 1.13 (t, 3H)

【0050】

F.3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) アクリルアミド誘導体の合成
0.07 g (0.185ミリモル) の3 (5 tert ブトキシカルボニルアミノ 2 エトキシメトキシ フェニル) アクリル酸と、0.037 g (0.24ミリモル) のN ヒドロキシベンゾトリアゾール 一水和物と、0.043 g (0.22ミリモル) のN (3 ジメチルアミノプロピル) N' エチル カルボジイミド 塩酸塩とから成る混合物を、ジクロロメタン中に入れ、相当するアミン(0.22ミリモル) 並びに0.047 g のN エチル ジイソプロピルアミンと混合し、室温で12時間振とうさせる。反応が終了した後、この反応混合物を、10 ml の酢酸エチルエステル中に注ぎ入れ、この有機相を、炭酸水素ナトリウムを用いて抽出し、その後、硫酸マグネシウムを用いて乾燥させる。前記の溶剤を、ロータリーエバポレータにより蒸発除去し、この残渣をシリカ

ゲル上で、適当な溶離剤（例えば石油エーテル／酢酸エチルエステル、又はジクロロメタン／メタノール）を用いて精製する。このようにして得られた生成物を、4 mlのエタノール中で50 に加熱する。引き続き、この塩酸塩を製造するには、2.9モルのエタノール性塩酸溶液1.5 mlを滴下する。この溶液を濃縮し、その後、残渣を乾燥させる。

【0051】

a. 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N エチル アクリルアミド塩酸塩
使用したアミン：エチルアミン

質量スペクトル： MH^+ 207 (100)

b. 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N (4 ヒドロキシフェニル) アクリルアミド塩酸塩 10

使用したアミン：4 ヒドロキシ ベンズアルデヒド

質量スペクトル： MH^+ 271 (100)

c. 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N (4 アミノフェニル) アクリルアミド塩酸塩

使用したアミン：4 アミノ フェニル カルバミン酸 tert ブチルエステル

質量スペクトル： MH^+ 270 (100)

d. N [4 アミノ 2 (2 ヒドロキシエチル) 2 H ピラゾール 3 イル] 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) アクリルアミド塩酸塩

使用したアミン：4, 5 ジアミノ 1 - (2 ヒドロキシエチル) ピラゾール 20

質量スペクトル： MH^+ 269 (100)

e. N アリル 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) アクリルアミド塩酸塩
使用したアミン：アリルアミン

質量スペクトル： MH^+ 304 (100)

f. 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N シクロプロピル アクリルアミド塩酸塩

使用したアミン：シクロプロピルアミン

質量スペクトル： MH^+ 219 (100)

g. N (2 アミノエチル) 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) アクリルアミド塩酸塩 30

使用したアミン：エチレンジアミン

質量スペクトル： MH^+ 222 (100)

h. 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N (4 アミノ 2 (3) メチルフェニル) アクリルアミド塩酸塩

使用したアミン：(4 アミノ 2 メチルフェニル) カルバミン酸 tert ブチルエステル及び(4 アミノ 3 メチルフェニル) カルバミン酸 tert ブチルエステル

質量スペクトル： MH^+ 284 (100)

i. 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N イソプロピル アクリルアミド塩酸塩 40

使用したアミン：イソプロピルアミン

質量スペクトル： MH^+ 221 (100)

j. 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N プロピル アクリルアミド塩酸塩

使用したアミン：プロピルアミン

質量スペクトル： MH^+ 221 (100)

k. 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) 1 ピロリドン 1 イル プロペノン塩酸塩

使用したアミン：ピロリジン

質量スペクトル： MH^+ 233 (100)

l . 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N (2 メトキシエチル) アクリルアミド塩酸塩

使用したアミン : 2 メトキシエチルアミン

質量スペクトル : MH^+ 237 (100)

m . 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) 1 モルフォリン 4 イル プロペノン塩酸塩

使用したアミン : モルフォリン

質量スペクトル : MH^+ 249 (100)

n . 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N (1 ヒドロキシメチルプロピル) アクリルアミド塩酸塩

使用したアミン : 2 アミノ 1 ブタノール

質量スペクトル : MH^+ 251 (100)

o . 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N フラン 2 イル メチル アクリルアミド塩酸塩

使用したアミン : フルフリルアミン

質量スペクトル : MH^+ 259 (100)

p . 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N メトキシ N メチル アクリルアミド塩酸塩

使用したアミン : N , O ジメチルヒドロキシアミン塩酸塩

質量スペクトル : MH^+ 223 (100)

q . 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) 1 (4 メチル ピペラジン 1 イル) プロペノン塩酸塩

使用したアミン : 4 メチル ピペラジン

質量スペクトル : MH^+ 262 (100)

r . 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) 1 (4 ヒドロキシ ピペリジン 1 イル) プロペノン塩酸塩

使用したアミン : 4 ヒドロキシ ピペリジン

質量スペクトル : MH^+ 263 (100)

s . N (2 アセチルアミノエチル) 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) アクリルアミド塩酸塩

使用したアミン : N アセチルエチレンジアミン

質量スペクトル : MH^+ 264 (100)

t . 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N (2 モルフォリン 4 イル エチル) アクリルアミド塩酸塩

使用したアミン : 4 (2 エチルアミノ) モルフォリン

質量スペクトル : MH^+ 292 (100)

u . 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N [3 (2 オキソ ピロリジン 1 イル) プロピル] アクリルアミド塩酸塩

使用したアミン : 1 (3 アミノプロピル) 2 ピロリドン

質量スペクトル : MH^+ 304 (100)

v . 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N (2 ヒドロキシ 1 メチル エチル) アクリルアミド塩酸塩

使用したアミン : 2 アミノ プロパノール

質量スペクトル : MH^+ 237 (100)

w . 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N [2 (5 ニトロ ピリジン 2 イルアミノ) エチル] アクリルアミド塩酸塩

使用したアミン : 2 アミノ 5 ニトロ ピリジン

質量スペクトル : MH^+ 344 (100)

x . 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N (3 イミダゾール 1 イル プロピル) アクリルアミド塩酸塩

10

20

30

40

50

- 使用したアミン：1 (3 アミノプロピル) イミダゾール
 質量スペクトル：MH⁺ 287 (100)
 y. 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N (テトラヒドロフラン 2 イ
 ル メチル) アクリルアミド塩酸塩
- 使用したアミン：テトラヒドロフルフリルアミン
 質量スペクトル：MH⁺ 263 (100)
 z. N {4 アミノ 2 (3) (2 ヒドロキシエチル) フェニル} 3 (5
 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) アクリルアミド塩酸塩
- 使用したアミン：(4 アミノ 2 (2 ヒドロキシエチル) フェニル) カルバミ
 ン酸 tert. ブチルエステル及び(4 アミノ 3 (2 ヒドロキシエチル) フ
 ェニル) カルバミン酸 tert. ブチルエステル 10
- 質量スペクトル：MH⁺ 314 (100)
 【0052】
- aa. 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N {4 [ビス (2 ヒドロ
 キシエチル) アミノ] フェニル} アクリルアミド塩酸塩
- 使用したアミン：4 ビス (2 ヒドロキシエチル) アミノ アニリン
 質量スペクトル：MH⁺ 358 (100)
- ab. 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N (3 アミノフェニル) ア
 クリルアミド塩酸塩
- 使用したアミン：(3 アミノフェニル) カルバミン酸 tert. ブチルエステル 20
- 質量スペクトル：MH⁺ 270 (100)
- ac. N {5 アミノ 2 (4) (2 ヒドロキシエトキシ) フェニル} 3 (5
 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) アクリルアミド塩酸塩
- 使用したアミン：{3 アミノ 4 (2 ヒドロキシエトキシ) フェニル} カルバ
 ミン酸 tert. ブチルエステル及び、{3 アミノ 6 (2 ヒドロキシエトキシ
) フェニル} カルバミン酸 tert. ブチルエステル
- 質量スペクトル：MH⁺ 330 (100)
- ad. 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N {2 クロロ 4 (2 ヒ
 ドロキシエチルアミノ) 5 ニトロ フェニル} アクリルアミド塩酸塩
- 使用したアミン：2 クロロ 4 (2 ヒドロキシエチル) アミノ 5 ニトロ アニ
 リン 30
- 質量スペクトル：MH⁺ 393 (100)
- ae. 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N ベンゾ [1, 3] ジオキソール
 5 イル アクリルアミド塩酸塩
- 使用したアミン：ベンゾ [1, 3] ジオキソール 5 イルアミン
- 質量スペクトル：MH⁺ 299 (100)
- af. 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N (2 ヒドロキシエチル)
 N メチル アクリルアミド塩酸塩
- 使用したアミン：2 メチルアミノ エタノール
- 質量スペクトル：MH⁺ 237 (100) 40
- ag. 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N エチル N (2 ヒドロキ
 シエチル) アクリルアミド塩酸塩
- 使用したアミン：2 エチルアミノ エタノール
- 質量スペクトル：MH⁺ 251 (80)
- ah. 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) 1 (2 ヒドロキシメチル ピ
 ロリジン 1 イル) プロペノン塩酸塩
- 使用したアミン：プロリノール
- 質量スペクトル：MH⁺ 263 (100)
- ai. 1 {3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) アクリロイル} ピロリジ
 ン 2 カルボン酸アミド塩酸塩 50

使用したアミン：プロリンアミド

質量スペクトル：MH⁺ 276 (100)

aj. 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) 1 (3 ヒドロキシ ピペリジン 1 イル) プロベノン塩酸塩

使用したアミン：3 ヒドロキシ ピペリジン

質量スペクトル：MH⁺ 263 (100)

ak. 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N (2 ヒドロキシ 1 ヒドロキシメチルエチル) アクリルアミド塩酸塩

使用したアミン：3 アミノ 1, 2 プロパンジオール

質量スペクトル：MH⁺ 253 (100)

al. 2 [3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) アクリロイルアミノ] 3
メチル 酪酸塩酸塩

使用したアミン：アミノ イソバレリアン酸

質量スペクトル：MH⁺ 279 (100)

am. 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N (1 カルバモイル 2 ヒドロキシエチル) アクリルアミド塩酸塩

使用したアミン：2 アミノ 3 ヒドロキシ プロピオンアミド

質量スペクトル：MH⁺ 266 (100)

an. 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N (3 ヒドロキシ 4 メチル フェニル) アクリルアミド塩酸塩

使用したアミン：5 アミノ 2 メチル フェノール

質量スペクトル：MH⁺ 285 (100)

ao. 3 (5 アミノ 2 ヒドロキシフェニル) N (2 ヒドロキシ 5 ニトロ フェニル) アクリルアミド塩酸塩

使用したアミン：2 アミノ 4 ニトロ フェノール

質量スペクトル：MH⁺ 316 (100)

【0053】

実施例 2 ~ 39：毛髪染色剤

以下の組成の毛髪染色溶液を調合する。

表 1 に記載される式 (I) の顕色物質 1.25 ミリモル

表 1 に記載されるカップラー物質 1.25 ミリモル

オレイン酸カリウム (8 パーセント水溶液) 1.0 g

アンモニア (22 パーセント水溶液) 1.0 g

エタノール 1.0 g

アスコルビン酸 0.3 g

添加して 100.0 g となる水

【0054】

上記の染色溶液 30 g を、使用する直前に、6% の過酸化水素溶液 30 g と混合する。引き続き、この混合物を、白くなった毛髪上に塗布する。40 にて 30 分間の作用時間の後、この毛髪を水で濯ぎ、一般的なシャンプーを用いて洗浄し、乾燥させる。このようにして得られた色が、表 1 に要約されている。

【0055】

【表 1】

10

20

30

40

表 1 :

実施例 No.	前記式 (I) の 顕色物質	カップラー物質		
		II. 1,3-ジアミノ-4- (2-ヒドロキシ- エトキシ)-ベンゼン- スルフェート	III. 5-アミノ-2- メチルフェノール	IV. 1-ナフトール
2.	実施例 1a に記載	赤味がかった 茶色	赤味がかった オレンジ色	紫色
3.	実施例 1b に記載	赤味がかった 茶色	赤味がかった オレンジ色	紫色
4.	実施例 1c に記載	赤味がかった 茶色	赤味がかった オレンジ色	紫色
5.	実施例 1d に記載	赤味がかった 茶色	赤味がかった オレンジ色	明るい紫色
6.	実施例 1e に記載	赤味がかった 茶色	赤味がかった オレンジ色	明るい紫色
7.	実施例 1f に記載	赤味がかった 茶色	赤味がかった オレンジ色	明るい紫色
8.	実施例 1g に記載	赤味がかった 茶色	赤味がかった オレンジ色	明るい紫色
9.	実施例 1h に記載	赤味がかった 茶色	赤味がかった オレンジ色	明るい紫色
10.	実施例 1i に記載	赤味がかった 茶色	赤味がかった オレンジ色	明るい紫色
11.	実施例 1j に記載	赤味がかった 茶色	赤味がかった オレンジ色	明るい紫色
12.	実施例 1k に記載	赤味がかった 茶色	赤味がかった オレンジ色	明るい紫色

10

20

30

【 0 0 5 6 】

【 表 2 】

13.	実施例1l に記載	赤味がかった 茶色	赤味がかった レンゾ色	明るい紫色
14.	実施例1m に記載	赤味がかった 茶色	赤味がかった レンゾ色	明るい紫色
15.	実施例1n に記載	赤味がかった 茶色	赤味がかった レンゾ色	明るい紫色
16.	実施例1o に記載	赤味がかった 茶色	赤味がかった レンゾ色	明るい紫色
17.	実施例1p に記載	赤味がかった 茶色	赤味がかった レンゾ色	明るい紫色
18.	実施例1q に記載	赤味がかった 茶色	赤味がかった レンゾ色	明るい紫色
19.	実施例1r に記載	赤味がかった 茶色	茶色	明るい紫色
20.	実施例1s に記載	赤味がかった 茶色	赤味がかった 茶色	明るい紫色
21.	実施例1t に記載	赤味がかった 茶色	赤味がかった レンゾ色	明るい紫色
22.	実施例1u に記載	赤味がかった 茶色	赤味がかった レンゾ色	明るい紫色
23.	実施例1v に記載	赤味がかった 茶色	赤味がかった レンゾ色	明るい紫色
24.	実施例1x に記載	赤味がかった 茶色	明るい赤味が かったレンゾ色	明るい紫色
25.	実施例1y に記載	赤味がかった 茶色	明るい赤味が かったレンゾ色	明るい紫色
26.	実施例1z に記載	赤味がかった 茶色	明るい赤味が かったレンゾ色	明るい紫色

10

20

30

【 0 0 5 7 】

【 表 3 】

27.	実施例1aa に記載	赤味がかった 茶色	赤色	明るい紫色
28.	実施例1ab に記載	赤味がかった 茶色	明るい赤味が かったレヅ色	明るい紫色
29.	実施例1ac に記載	赤味がかった 茶色	明るい赤味が かったレヅ色	明るい紫色
30.	実施例1ae に記載	赤味がかった 茶色	明るい赤味が かったレヅ色	明るい紫色
31.	実施例1af に記載	赤味がかった 茶色	明るい赤味が かったレヅ色	明るい紫色
32.	実施例1ag に記載	赤味がかった 茶色	明るい赤味が かったレヅ色	明るい紫色
33.	実施例1ah に記載	赤味がかった 茶色	明るい赤味が かったレヅ色	明るい紫色
34.	実施例1ai に記載	赤味がかった 茶色	明るい赤味が かったレヅ色	明るい紫色
35.	実施例1aj に記載	赤味がかった 茶色	明るい赤味が かったレヅ色	明るい紫色
36.	実施例1ak に記載	赤味がかった 茶色	明るい赤味が かったレヅ色	明るい紫色
37.	実施例1al に記載	赤味がかった 茶色	明るい赤味が かったレヅ色	明るい紫色
38.	実施例1am に記載	赤味がかった 茶色	明るい赤味が かったレヅ色	明るい紫色
39.	実施例1an に記載	赤味がかった 茶色	明るい赤味が かったレヅ色	明るい紫色

10

20

30

【0058】

実施例40～71：毛髪染色剤

以下の組成の毛髪染色溶液を調合する。

表3に記載される式(I)の顕色物質E1又はE2 X g

表3に記載される顕色物質E3～E10 U g

表4に記載されるカップラー物質K11～K36 Y g

表2に記載される直接染料D1～D3 Z g

オレイン酸カリウム(8パーセント水溶液) 10.0 g

アンモニア(22パーセント水溶液) 10.0 g

エタノール 10.0 g

アスコルビン酸 0.3 g

添加して100.0 gとなる水

40

【0059】

上記の染色溶液30gを、使用する直前に、6%の過酸化水素溶液30gと混合する。引き続き、この混合物を、白くなった毛髪上に塗布する。40にて30分間の作用時間の後、この毛髪を水で濯ぎ、一般的なシャンプーを用いて洗浄し、乾燥させる。この染色結果は、表5にまとめられている。

【0060】

実施例72～77：毛髪染色剤

50

以下の組成であるクリーム状染色キャリアー物質を製造する。

表 3 に記載される式 (I) の顕色物質 E 1	X g	
表 3 に記載される顕色物質 E 3 ~ E 1 0	U g	
表 4 に記載されるカップラー物質 K 1 1 ~ K 3 6	Y g	
表 2 に記載される直接染料 D 1 ~ D 3	Z g	
セチルアルコール	1 5 . 0 g	
アスコルビン酸	0 . 3 g	
ナトリウムラウリルアルコールジグリコール		
エーテルスルフェート、2 8 パーセント水溶液	3 . 5 g	
アンモニア、2 2 パーセント水溶液	3 . 0 g	10
亜硫酸ナトリウム、無水	0 . 3 g	
添加して 1 0 0 . 0 g となる水		

【 0 0 6 1 】

上記の染色クリーム 3 0 g を、使用する直前に、6 % の過酸化水素溶液 3 0 g と混合する。引き続いて、この混合物を毛髪上に塗布する。3 0 分間の作用時間の後、この毛髪を水で濯ぎ、一般的なシャンプーを用いて洗浄し、乾燥させる。この染色結果が、以下の表 6 に要約されている。

【 0 0 6 2 】

【 表 4 】

表 2 :

直 接 染 料	
D 1	2, 6 - ジアミノ - 3 - ((ピリジン - 3 - イル) アゾ) ピリジン
D 2	6 - クロロ - 2 - エチルアミノ - 4 - ニトロ - フェノール
D 3	2 - アミノ - 6 - クロロ - 4 - ニトロ - フェノール

【 0 0 6 3 】

【 表 5 】

表 3 :

顕色物質	
E 1	3 - (5 - アミノ - 2 - ヒドロキシ - フェニル) - N - エチル - アクリルアミド塩酸塩
E 2	3 - (5 - アミノ - 2 - ヒドロキシ - フェニル) - N - (4 - アミノ - フェニル) - アクリルアミド塩酸塩
E 3	2, 5 - ジアミノ - フェニルエタノール - スルフェート
E 4	3 - メチル - 4 - アミノ - フェノール
E 5	4 - アミノ - 2 - アミノメチル - フェノール - 二塩酸塩
E 6	4 - アミノ - フェノール
E 7	N, N - ビス (2' - ヒドロキシエチル) - p - フェニレンジアミン - スルフェート
E 8	4, 5 - ジアミノ - 1 - (2' - ヒドロキシエチル) - ピラゾール - スルフェート
E 9	2, 5 - ジアミノトルエン - スルフェート
E 10	1, 4 - ジアミノベンゼン

10

20

【 0 0 6 4 】

【 表 6 】

表4 :

カップラー物質	
K 1 1	1, 3 - ジアミノベンゼン
K 1 2	2 - アミノ - 4 - (2' - ヒドロキシエチル) アミノ - アニソール - スルフェート
K 1 3	1, 3 - ジアミノ - 4 - (2' - ヒドロキシエトキシ) ベンゼン - スルフェート
K 1 4	2, 4 - ジアミノ - 5 - フルオロ - トルエン - スルフェート
K 1 6	3, 5 - ジアミノ - 2, 6 - ジメトキシ - ピリジン*二塩酸塩
K 1 7	2, 4 - ジアミノ - 5 - エトキシ - トルエン - スルフェート
K 1 8	N - (3 - ジメチルアミノ) フェニル尿素
K 1 9	1, 3 - ビス(2, 4 - ジアミノフェノキシ) プロパン - 四塩酸塩
K 2 1	3 - アミノ - フェノール
K 2 2	5 - アミノ - 2 - メチル - フェノール
K 2 3	3 - アミノ - 2 - クロロ - 6 - メチル - フェノール
K 2 4	5 - アミノ - 4 - フルオロ - 2 - メチル - フェノール - スルフェート
K 2 5	1 - ナフトール
K 2 6	1 - アセトキシ - 2 - メチル - ナフタリン
K 3 1	1, 3 - ジヒドロキシ - ベンゼン
K 3 2	2 - メチル - 1, 3 - ジヒドロキシ - ベンゼン
K 3 3	1 - クロロ - 2, 4 - ジヒドロキシ - ベンゼン
K 3 4	4 - (2' - ヒドロキシエチル) アミノ - 1, 2 - メチレンジオキシベンゼン - 塩酸塩
K 3 5	3, 4 - メチレンジオキシ - フェノール
K 3 6	2 - アミノ - 5 - メチル - フェノール

10

20

30

【 0 0 6 5 】

【 表 7 】

表5：毛髪染色剤

実施例No.	4 0	4 1	4 2	4 3	4 4	4 5
染料	(gで表した染料量)					
E 1	0.096	0.24	0.30	0.04	0.01	0.70
E 9					0.096	1.80
E 1 0				0.90		
K 1 1						0.05
K 1 2					0.01	
K 1 8						0.03
K 2 1					0.02	0.06
K 2 2	0.08	0.20	0.25	0.056		0.42
K 2 4				0.05		0.11
K 2 5					0.03	
K 3 1				0.20		0.80
K 3 2		0.03	0.05	0.316		
K 3 5	0.018					
K 3 6		0.03	0.05	0.01		
K 2 6						
D 1				0.01		
D 3	0.04	0.06	0.025			
色調	明るい ブロンズ- 銅金色	銅金色	明るい 銅色	紫茶色	銀- ブロンズ色	濃い マカニ- 色

10

20

30

【 0 0 6 6 】

【 表 8 】

表5 (続き)

実施例	46	47	48	49	50	51
染料	(gで表した染料量)					
E1	0.01	0.60	1.00	0.20	0.80	0.60
E10	2.00			1.90		
E3		0.05				
E7			0.06			
E8			1.00			
E9					1.00	0.70
K12			1.10			
K13	0.07					0.80
K16						1.00
K17			1.10			
K18				1.25		
K21	0.40			0.28		
K22	0.08	0.40				
K24		0.10				
K25					0.80	
K31	0.80					
K32		0.03				
K33					0.75	
K36		0.03				
D1		0.25				
D3		0.15				
色調	黒い 茶色	オレンジ色	青味が かった 紫色	青味が かった 赤色	ピンク色	緑色

10

20

30

【0067】

【表9】

表5 (続き)

実施例	5 2	5 3	5 4	5 5
染料	(gで表した染料量)			
E 1	0.01	0.01	0.05	0.60
E 3	1.40	4.50		
E 5				0.25
E 6			0.10	
E 8		0.80	0.50	0.01
E 9	2.50			
K 1 2	0.60			
K 1 3	0.20			0.80
K 1 4		0.25		
K 1 6	0.01			
K 1 8				1.25
K 1 9	0.80			
K 2 1	0.30			0.28
K 2 2		5.00		
K 2 5		0.40		
K 2 3			0.60	
K 3 1	1.10			
K 3 2				0.33
K 3 6			0.19	
D 2			0.50	
色調	黒色	赤紫色	赤味がかつたオレンジ色	温かみのある黄色

10

20

30

【 0 0 6 8 】

【 表 1 0 】

表5 (続き)

実施例	56	57	58	59	60	61
染料	(gで表した染料量)					
E2	0.096	0.24	0.30	0.04	0.01	0.70
E10				0.90		
E9					0.096	1.80
K12					0.01	
K18						0.03
K21					0.02	0.06
K22	0.08	0.20	0.25	0.056		0.58
K25					0.03	
K31				0.20		0.80
K32		0.03	0.05	0.316		
K35	0.018					
K36		0.03	0.05	0.01		
K26						
D1				0.01		
D3	0.04	0.06	0.025			
色調	明るい ブロンズ～ 銅金色	銅金色	明るい 銅色	紫茶色	銀 - ブロンズ色	濃い マカニ 色

10

20

30

【0069】

【表11】

表5 (続き)

実施例	6 2	6 3	6 4	6 5	6 6	6 7
染料	(gで表した染料量)					
E 2	0.01	0.60	1.00	0.20	0.80	0.60
E 1 0	2.00			1.90		
E 3		0.05				
E 8			1.00			
E 9					1.00	0.70
K 1 2			1.10			
K 1 3	0.07					0.80
K 1 6						1.00
K 1 7			1.10			
K 1 8				1.25		
K 2 1	0.40			0.28		
K 2 2	0.08	0.50				
K 2 5					0.80	
K 3 1	0.80					
K 3 2		0.03				
K 3 3					0.75	
K 3 6		0.03				
D 1		0.25				
D 3		0.15				
色調	黒い 茶色	オレンジ色	青味が かった 紫色	青味が かった 赤色	ピンク色	緑色

10

20

30

【 0 0 7 0 】

【 表 1 2 】

表5 (続き)

実施例	68	69	70	71		
染料	(gで表した染料量)					
E 2	0.01	0.01	0.05	0.60		
E 3	1.40	4.50				
E 5				0.25		
E 6			0.10			
E 8		0.80	0.50	0.01		
E 9	2.70					
K 1 2	0.60					
K 1 3	0.20			0.80		
K 1 4		0.25				
K 1 6	0.01					
K 1 8				1.25		
K 1 9	0.80					
K 2 1	0.30			0.28		
K 2 2		5.00				
K 2 5		0.40				
K 2 3			0.60			
K 3 1	1.10					
K 3 2				0.33		
K 3 4	0.20					
K 3 6			0.19			
D 2			0.50			
色調	黒色	赤紫色	赤味が かった れんげ色	温かい 黄色		

10

20

30

【 0 0 7 1 】

【 表 1 3 】

表6：毛髪染色剤

実施例	7 2	7 3	7 4	7 5	7 6	7 7
染料	(gで表した染料量)					
E 1	0.10	0.20	0.01	2.00	0.50	0.70
E 4						1.60
E 8				0.25	0.80	0.20
E 9	3.20	1.71	0.02			1.80
K 1 3	0.23	0.10			1.30	
K 1 4	0.20					
K 1 6			0.015			
K 2 1	0.40	0.80			0.02	
K 2 2	0.08		0.25	1.80		4.50
K 2 3		0.20			0.03	
K 3 1	1.05	0.135	0.02	0.25		0.80
K 2 5						0.55
K 2 6			0.03			
K 1 9					1.70	
K 3 6		0.27				
D 2		0.01				
色調	濃い茶色	チョコレートに似た茶色	銀-ブロンズ色	オレンジ色	青紫色	赤紫色

10

20

30

【0072】

本願明細書中にて示されている百分率はいずれも、特にとこわりのない限り、重量パーセントを意味している。

【国際公開パンフレット】

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Oktober 2002 (10.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/079144 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C07C 237/20,
A61K 7/13, D06P 1/32, C07D 295/18, 295/12, 231/38,
507/52, 211/46, 207/27, 213/75, 233/61, 307/22, 317/66,
207/08, 207/16, 211/42

(74) Gemeinsamer Vertreter: WELLA AKTIENGE-
SELLSCHAFT; RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12126

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AF, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, GR, HT, HU, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Oktober 2001 (19.10.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZW),
curasisches Patent (AM, AZ, BY, EG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Angaben zur Priorität:
101 15 994.3 30. März 2001 (30.03.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CHASSOT, Lau-
rent [CH/CH]; La Chapellenie, CH-1724 Praroman
(CH). BRAUN, Hans-Jürgen [DE/CH]; Kapellacker 19,
CH-3182 Überstorf (CH).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.



WO 02/079144 A1

(54) Title: (P-AMINO-HYDROXYPHENYL)-ACRYLAMIDE DERIVATIVES AND DYES CONTAINING SAID COM-
POUNDS

(54) Bezeichnung: (P-AMINO-HYDROXYPHENYL)-ACRYLAMID-DERIVATE UND DIESEI VERBINDUNGEN ENTHAL-
TENDE FÄRBE MITTEL

(57) Abstract: The invention relates to the (p-amino-hydroxyphenyl)-acrylamide derivatives of general formula (I), or the physio-
logically acceptable, water-soluble salts thereof, and to oxidative dyes for keratin fibers containing said compounds.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind (p-Amino-hydroxyphenyl)-acrylamid-Derivate der allgemeinen Formel (I)
oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze, Formel (I), sowie diese Verbindungen enthaltende Oxidationsfärbemittel
für Keratinfasern.

WO 02/079144

PCT/EP01/12126

1

Beschreibung

(p-Amino-hydroxyphenyl)-acrylamid-Derivate und diese Verbindungen enthaltende Färbemittel

Die Erfindung betrifft neue (p-Amino-hydroxyphenyl)-acrylamid-Derivate sowie diese Verbindungen enthaltende Mittel zum Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren.

Auf dem Gebiet der Färbung von Keratinfasern, insbesondere der Haarfärbung, haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels. Als Entwicklersubstanzen werden hierbei insbesondere 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, p-Aminophenol, 1,4-Diaminobenzol und 4,5-Diaminopyrazol-1-(2-hydroxyethyl) eingesetzt, während als Kupplersubstanzen beispielsweise Resorcin, 2-Methyl-resorcin, 1-Naphthol, 3-Aminophenol, m-Phenylen-diamin, 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisol, 1,3-Diamino-4-(2'-hydroxyethoxy)benzol und 2,4-Diamino-5-fluor-toluol zu nennen sind.

An Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare verwendet werden, werden neben der Färbung in der gewünschten Intensität zahlreiche zusätzliche Anforderungen gestellt. So müssen die Farbstoffe in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die erzielten Haarfärbungen eine gute Lichtechtheit, Dauerwellechtheit, Säureechtheit und Reibeechtheit aufweisen. Auf jeden Fall aber müssen solche Färbungen ohne Einwirkung von Licht, Reibung und chemischen

WO 02/079144

PCT/EP01/12126

2

Mitteln über einen Zeitraum von mindestens 4 bis 6 Wochen stabil bleiben. Außerdem ist es erforderlich, dass durch Kombination geeigneter Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann.

Zur Erzielung natürlicher und besonders modischer Nuancen im Rotbereich wird vor allem p-Aminophenol, allein oder im Gemisch mit anderen Entwicklersubstanzen, in Kombination mit geeigneten Kupplersubstanzen eingesetzt. Es wurde bereits versucht, die Eigenschaften von p-Aminophenolen durch die Einführung von Substituenten zu verbessern. In diesem Zusammenhang sei auf die DE-OS 196 07 751 verwiesen, in der Färbemittel beschrieben werden, welche als Entwicklersubstanzen spezielle, substituierte p-Aminophenol-Derivate, beispielsweise 5-Amino-2-hydroxyzimtsäure, enthalten.

Mit den derzeit bekannten Färbemitteln ist es jedoch nicht möglich, die an ein Färbemittel gestellten Anforderungen in allen Punkten zu erfüllen. Es bestand daher weiterhin ein Bedürfnis nach neuen Entwicklersubstanzen, welche die vorgenannten Anforderung in besonderem Masse erfüllen.

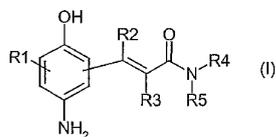
Hierzu wurde nun überraschenderweise gefunden, daß neue (p-Amino-hydroxyphenyl)-acrylamid-Derivate gemäß der allgemeinen Formel (I) die an Entwicklersubstanzen gestellten Anforderungen in besonders hohem Masse erfüllen. So werden bei Verwendung dieser Entwicklersubstanzen mit den meisten bekannten Kupplersubstanzen farbstarke Farbnuancen erhalten, die außerordentlich lichtecht und waschecht sind.

WO 02/079144

PCT/EP01/12126

3

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher (p-Amino-hydroxy-phenyl)-acrylamid-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze,



worin

R1 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom (F, Cl, Br, J), einer C₁-C₄-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe oder einer C₁-C₄-Alkoxygruppe ist;

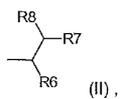
R2 und **R3** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C₁-C₆-Alkylgruppe sind;

R4 und **R5** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer C₁-C₂-Alkoxygruppe, einer C₁-C₆-Alkylgruppe, einer ungesättigten C₃-C₆-Alkylgruppe, einer C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer C₃-C₄-Dihydroxyalkylgruppe, einer C₂-C₄-Aminoalkylgruppe, einer C₂-C₄-Dimethylaminoalkylgruppe, einer C₂-C₄-Acetylaminoalkylgruppe, einer C₂-C₄-Methoxyalkylgruppe, einer C₂-C₄-Ethoxyalkylgruppe, einer C₁-C₄-Cyanoalkylgruppe, einer C₁-C₄-Carboxyalkylgruppe, einer C₁-C₄-Aminocarbonylalkylgruppe, einer Pyridylmethylgruppe, einer Furfurylgruppe, einer Thienylmethylgruppe, einer hydrierten Furfurylgruppe, einer substituierten Pyridylgruppe, einem Rest der Formel (II)

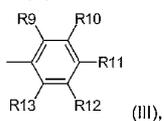
WO 02/079144

PCT/EP01/12126

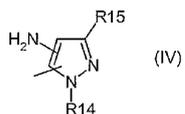
4



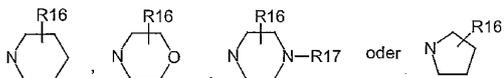
einem Rest der Formel (III)



oder einem Rest der Formel (IV)



sind, oder R4 und R5 gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen Ring der Formel



bilden;

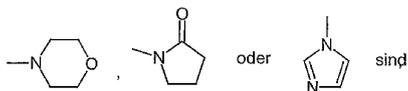
R6 gleich Wasserstoff, einer Carboxygruppe oder einer Aminocarbonylgruppe ist;

R7 und R8 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Aminocarbonylgruppe, einer Methylthiomethylgruppe, einem mit einer Phenylgruppe oder einer Hydroxygruppe substituierten Phenylrest oder einem Rest der Formel

WO 02/079144

PCT/EP01/12126

5



R9, R10, R11, R12 und **R13** unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom (F, Cl, Br, J), eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkoxygruppe, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkylaminogruppe, eine Dialkylaminogruppe, eine Di(C₁-C₄-hydroxyalkyl)aminogruppe, eine (C₂-C₄-Dihydroxyalkyl)aminogruppe, eine (C₁-C₄-Hydroxyalkyl)-C₁-C₄-alkylaminogruppe, eine Trifluormethanogruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH₃-Gruppe, eine -C(O)CF₃-Gruppe, eine -Si(CH₃)₃-Gruppe, eine C₁-C₂-Hydroxyalkylgruppe oder eine C₂-C₄-Dihydroxyalkylgruppe darstellen, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R9 bis R13 eine -O-CH₂-O-Brücke bilden;

R14 gleich einer C₁-C₄-Alkylgruppe einer Benzylgruppe oder einer C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppe ist;

R15 gleich Wasserstoff oder einer C₁-C₆-Alkylgruppe ist;

R16 gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Carboxygruppe, einer Aminocarbonylgruppe oder einer Hydroxymethylgruppe ist; und

R17 gleich Wasserstoff oder einer C₁-C₆-Alkylgruppe ist.

Als geeignete Verbindungen der Formel (I) können beispielweise die folgenden Verbindungen genannt werden: 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-cyclopropyl-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-propyl-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-1-pyrrolidin-1-yl-propenon, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(2-methoxyethyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-1-morpholin-4-yl-propenon, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(1-

hydroxymethylpropyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-furan-2-ylmethyl-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-methoxy-N-methyl-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-1-(4-methyl-piperazin-1-yl)-propenon, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-1-(4-hydroxy-piperidin-1-yl)-propenon, N-(2-Acetylaminoethyl)-3-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(2-morpholin-4-yl-ethyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-[3-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-propyl]-acrylamid, N-Allyl-3-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-1-methylethyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-[2-(5-nitro-pyridin-2-ylamino)-ethyl]-acrylamid, N-(2-Aminoethyl)-3-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(3-imidazol-1-yl-propyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(tetrahydrofuran-2-ylmethyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(4-aminophenyl)-acrylamid, N-[4-Amino-2(3)-(2-hydroxyethyl)-phenyl]-3-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-{4-[bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-phenyl}-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(3-aminophenyl)-acrylamid, N-[5-Amino-2(4)-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-3-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-[2-chloro-4-(2-hydroxyethylamino)-5-nitro-phenyl]-acrylamid, N-[4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-2H-pyrazol-3-yl]-3-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-benzo[1,3]dioxol-5-yl-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(2-hydroxyethyl)-N-methyl-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-1-(2-hydroxymethyl-pyrrolidin-1-yl)-propenon, 1-[3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-acryloyl]-pyrrolidin-2-carbonsäureamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-1-(3-hydroxy-piperidin-1-yl)-propenon, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-1-hydroxymethylethyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-ethyl-acrylamid,

7

2-[3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-acryloylamino]-3-methyl-buttersäure, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(4-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(1-carbamoyl-2-hydroxyethyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(4-amino-2(3)-methyl-phenyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(3-hydroxy-4-methylphenyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-5-nitro-phenyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-acrylsäure, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-cyclopropyl-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-propyl-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(2-methoxyethyl)-1-pyrrolidin-1-yl-propenon, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(2-methoxyethyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-1-morpholin-4-yl-propenon, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(1-hydroxymethylpropyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-furan-2-ylmethyl-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-methoxy-N-methyl-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-1-(4-methyl-piperazin-1-yl)-propenon, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-1-(4-hydroxy-piperidin-1-yl)-propenon, N-(2-Acetylaminoethyl)-3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(2-morpholin-4-yl-ethyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-[3-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-propyl]-acrylamid, N-Allyl-3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-1-methylethyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-[2-(5-nitro-pyridin-2-ylamino)-ethyl]-acrylamid, N-(2-Aminoethyl)-3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(3-imidazol-1-yl-propyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(tetrahydrofuran-2-ylmethyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(4-aminophenyl)-acrylamid, N-[4-Amino-2(3)-(2-hydroxyethyl)-phenyl]-3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-[4-bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-phenyl]-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(3-aminophenyl)-acrylamid, N-[5-Amino-2-(4)-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-3-(2-Amino-5-

hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-[2-chloro-4-(2-hydroxyethylamino)-5-nitro-phenyl]-acrylamid, N-[4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-2H-pyrazol-3-yl]-3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-benzo[1,3]dioxol-5-yl-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(2-hydroxyethyl)-N-methyl-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-1-(2-hydroxymethyl-pyrrolidin-1-yl)-propenon, 1-[3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-acryloyl]-pyrrolidin-2-carbonsäureamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-1-(3-hydroxy-piperidin-1-yl)-propenon, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-1-hydroxymethylethyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-ethyl-acrylamid, 2-[3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-acryloylamino]-3-methyl-buttersäure, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(4-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(1-carbamoyl-2-hydroxyethyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(4-amino-2(3)-methylphenyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(3-hydroxy-4-methylphenyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-5-nitro-phenyl)-acrylamid und 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-acrylsäure sowie deren physiologisch verträgliche Salze.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei denen (i) eine, mehrere oder alle Restgruppen **R1**, **R2** und **R3** gleich Wasserstoff sind und/oder (ii) **R4** gleich einer C₁-C₂-Alkylgruppe, einer Methoxygruppe oder einer C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppe ist und **R5** gleich einer C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppe ist und/oder (iii) **R4** und **R5** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer C₁-C₄-Alkylgruppe, einer ungesättigten C₁-C₆-Alkylgruppe einer C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer C₃-C₄-Dihydroxyalkylgruppe, einem Furfurylrest, einem substituierten Phenylrest der Formel (III) oder einem substituierten Pyrazolrest der Formel (IV) sind und/oder

(iv) **R4** gleich Wasserstoff und **R5** gleich einer C₁-C₄- Alkylgruppe, einer ungesättigten C₃-C₆-Alkylgruppe, einer C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer C₃-C₄-Dihydroxyalkylgruppe, einem Furfurylrest, einem substituierten Phenylrest der Formel (III) oder einem substituierten Pyrazolyrest der Formel (IV) ist.

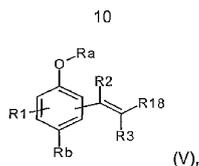
Besonders bevorzugt sind die folgenden Verbindungen der Formel (I): 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-ethyl-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-ethyl-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(4-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(4-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(4-aminophenyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(4-aminophenyl)-acrylamid, N-[4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-2H-pyrazol-3-yl]-3-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-acrylamid und N-[4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-2H-pyrazol-3-yl]-3-(2-amino-5-hydroxyphenyl)-acrylamid sowie deren physiologisch verträgliche Salze.

Die Verbindungen der Formel (I) können sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie zum Beispiel Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure oder Zitronensäure, eingesetzt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Aminophenol-Derivate der Formel (I) kann unter Verwendung von literaturbekannten Syntheseverfahren erfolgen. Die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden: Durch eine Aminolyse eines substituierten Benzols der Formel (V)

WO 02/079144

PCT/EP01/12126



mit einem Amin der Formel NHR_4R_5 und anschließende Abspaltung der Schutzgruppe und/oder Reduktion der Nitrogruppe,

worin **Ra** für eine geeignete Schutzgruppe, wie sie zum Beispiel in *Organic Synthesis*, Kapitel 3, „Protection for Phenols“, Seite 143 ff., Wiley Interscience, 1991 beschrieben wird, steht; **Rb** die Bedeutung NHR_a oder NO_2 hat, **R18** eine Carbonsäure-Gruppe, eine Carbonsäurechlorid-Gruppe, eine Carbonsäureester-Gruppe oder eine Carbonsäureanhydrid-Gruppe darstellt, und die Reste **R1**, **R2**, **R3**, **R4** und **R5** die in Formel (I) angegebene Bedeutung haben.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sind insbesondere als Entwicklersubstanzen in Oxidationsfärbemitteln für Keratinfasern verwendbar und ermöglichen eine breite Palette verschiedener Farbtönen, welche sich von blonden über braune, purpurne bis hin zu violetten Farbtönen erstrecken.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern, wie zum Beispiel Haaren, Pelzen, Federn oder Wolle, insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welche als Entwicklersubstanz mindestens ein (p-Amino-hydroxyphenyl)-acrylamid-Derivat der Formel (I) enthalten.

Das Aminophenol-Derivat der Formel (I) ist in dem erfindungsgemäßen Färbemittel in einer Menge von etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten, wobei eine Menge von etwa 0,01 bis 5,0 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent bevorzugt ist.

Als Kupplersubstanzen kommen vorzugsweise N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)-amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2-methoxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol,

3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 5-Amino-2-methoxy-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion in Betracht.

Obwohl die vorteilhaften Eigenschaften der hier beschriebenen Aminophenol-Derivate der Formel (I) es nahelegen, diese als alleinige Entwicklersubstanz zu verwenden, ist es selbstverständlich auch möglich, die p-Aminophenol-Derivate der Formel (I) gemeinsam mit bekannten Entwicklersubstanzen, wie zum Beispiel 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethylalkohol, 1-(2,5-Diaminophenyl)-ethylalkohol, N,N-Bis-(2'-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol, 4-Aminophenol

WO 02/079144

PCT/EP01/12126

13

und dessen Derivaten, wie zum Beispiel 4-Amino-3-methylphenol, Pyrazolderivaten, wie zum Beispiel 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-benzyl-pyrazol und 4,5-Diamino-1-(4-methylbenzyl)-pyrazol, oder Tetraaminopyrimidinen, einzusetzen.

Die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel jeweils einzeln oder im Gemisch miteinander enthalten sein, wobei die Gesamtmenge an Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel (bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels) jeweils etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,01 bis 5 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent, beträgt.

Die Gesamtmenge der in dem hier beschriebenen Färbemittel enthaltenen Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination beträgt vorzugsweise etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, wobei eine Menge von etwa 0,02 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,2 bis 6,0 Gewichtsprozent besonders bevorzugt ist. Die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen werden im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt; es ist jedoch nicht nachteilig, wenn die Entwicklersubstanzen diesbezüglich in einem gewissen Überschuß oder Unterschluß vorhanden sind.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich andere Farbkomponenten, beispielsweise 6-Amino-2-methylphenol und 2-Amino-5-methylphenol, sowie ferner übliche direktziehende Farbstoffe, zum Beispiel Triphenylmethanfarbstoffe wie 4-[(4'-aminophenyl)-(4'-imino-2",5"-cyclohexadien-1"-yliden)-methyl]-2-methylaminobenzol-monohydrochlorid

(C.I. 42 510) und 4-[(4'-amino-3'-methyl-phenyl)-(4"-imino-3"-methyl-2",5"cylohexadien-1"-yliden)-methyl]-2-methyl-aminobenzol monohydrochlorid (C.I. 42 520), aromatische Nitrofarbstoffe wie 4-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrotoluol, 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Amino-5-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol, 2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol, 4-Chlor-N-(2-hydroxyethyl)-2-nitroanilin, 5-Chlor-2-hydroxy-4-nitroanilin, 2-Amino-4-chlor-6-nitrophenol und 1-[(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, Azofarbstoffe wie 6-[(4'-Aminophenyl)azo]-5hydroxy-naphthalin-1-sulfonsäure-Natriumsalz (C.I. 14 805) und Dispersionsfarbstoffe wie beispielsweise 1,4-Diaminoanthrachinon und 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon, enthalten. Die Färbemittel können diese Farbkomponenten in einer Menge von etwa 0,1 bis 4 Gewichtsprozent enthalten.

Selbstverständlich können die Kupplersubstanzen und Entwickler-substanzen sowie die anderen Farbkomponenten, sofern es Basen sind, auch in Form der physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, beziehungsweise - sofern sie aromatische OH-Gruppen besitzen - in Form der Salze mit Basen, zum Beispiel als Alkaliphenolate, eingesetzt werden.

Darüber hinaus können in den Färbemitteln, falls diese zur Färbung von Haaren verwendet werden sollen, noch weitere übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöle, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein.

Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide und oxethylierte Fettsäureester ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 30 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

Je nach Zusammensetzung kann das erfindungsgemäße Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weist es

einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5 auf, wobei die basische Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak erfolgt. Es können aber auch organische Amine, zum Beispiel Monoethanolamin und Triethanolamin, oder auch anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid Verwendung finden. Für eine pH-Einstellung im sauren Bereich kommen anorganische oder organische Säuren, zum Beispiel Phosphorsäure, Essigsäure Zitronensäure oder Weinsäure, in Betracht.

Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebene Färbemittel unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbbehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm, dieses Gemisches auf das Haar auf.

Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 3- bis 12prozentigen, vorzugsweise 6prozentigen, wässrigen Lösung, aber auch Luftsauerstoff in Betracht. Wird eine 6prozentige Wasserstoffperoxid-Lösung als Oxidationsmittel verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel 5:1 bis 1:2, vorzugsweise jedoch 1:1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haares beabsichtigt ist, verwendet. Man läßt das Gemisch bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem

WO 02/079144

PCT/EP01/12126

17

Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel mit einem Gehalt an p-Aminophenol-Derivaten der Formel (I) als Entwicklersubstanz ermöglichen Haarfärbungen mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibechtheit anbetrifft. Hinsichtlich der färberischen Eigenschaften bieten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel je nach Art und Zusammensetzung der Farbkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbnuancen, welche sich von blonden über braune, purpurne, violette bis hin zu blauen und schwarzen Farbtönen erstreckt. Hierbei zeichnen sich die Farbtöne durch ihre besondere Farbintensität und einen guten Farbausgleich zwischen geschädigtem und ungeschädigtem Haar aus. Die sehr guten färberischen Eigenschaften der Haarfärbemittel gemäß der vorliegenden Anmeldung zeigen sich weiterhin darin, dass diese Mittel eine Anfärbung von ergrauten, chemisch nicht vorgeschädigten Haaren problemlos und mit guter Deckkraft ermöglichen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1: Synthese von (p-Amino-hydroxyphenyl)-acrylamid-Derivaten der Formel (I) (Allgemeine Synthesevorschrift)

A. Synthese von N-(3-Brom-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäure-tert.butylester

Zu einer Suspension von 10 g (47,8 mmol) N-(4-Hydroxyphenyl)-carbaminsäure-tert.butylester in 100 ml Chloroform tropft man innerhalb von 2 Stunden bei 0 °C eine Lösung von 9,4 g (52,8 mmol) N-Brom-succinimid in 450 ml Chloroform. Die Reaktionsmischung wird anschließend weitere 15 Minuten lang gerührt, sodann zweimal mit Wasser (zuerst 400 ml, dann 200 ml) gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und teilweise eingeeengt. Der Rückstand wird sodann unter Rühren mit Hexan versetzt, wobei sich ein Niederschlag bildet. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Hexan gewaschen. Es werden 9,7 g (70 % der Theorie) N-(3-Brom-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäure-tert.butylester erhalten.

B. Synthese von N-(3-Brom-4-ethoxymethoxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester

Zu einer Lösung von 5 g (17,4 mmol) N-(3-Brom-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäure-tert.butylester in 60 ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C portionsweise 0,76 g (17,4 mmol) einer Natriumhydrid-Dispersion (55% in Öl) gegeben. Das Gemisch wird anschließend 50 Minuten lang bei 0 °C gerührt und sodann mit 1,83 g (19,4 mmol) Chlormethylethylether versetzt. Das Gemisch wird eine weitere Stunde lang bei 0°C gerührt und sodann auf Eis gegossen, mit Essigsäureethylester extrahiert und die

organische Phase mit einer gesättigten wässrigen Kochsalz-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und nach Filtration eingeeengt. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt.

Es werden 4,8 g (80 % der Theorie) N-(3-Brom-4-ethoxymethoxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7,67 (d, 1H); 7,16 (dd, 1H); 7,07 (d, 1H); 7,21 6,40 (br, 1H); 5,23 (s, 2H); 3,77 (q, 2H); 1,51 (s, 9H); 1,22 (t, 3H)

C. Synthese von N-(4-ethoxymethoxy-3-formylphenyl)-carbaminsäure-tert.butylester

3,3 g (0,01 mol) (3-Brom-4-tert-butoxycarbonylamino-phenyl)-carbaminsäure tert.butylester aus Stufe **A** werden unter Argon in 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Schrittweise werden sodann 17 ml (= 0,03 mol) einer 1,6 molaren etherischen Methylolithiumlösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, und schrittweise mit 7 ml (= 0,01 mol) einer 1,5 molaren tert.-Butyllithiumlösung versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung noch 30 Minuten lang bei der angegebenen Temperatur gerührt. Anschließend werden 1,2 g (0,02 mol) Dimethylformamid zugegeben und die Reaktionsmischung wird sodann eine Stunde lang bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach langsamer Erwärmung auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ wird die Reaktionsmischung mit einer 10%igen Phosphatpufferlösung hydrolysiert und dann auf Essigsäureethylester gegossen. Die wässrige Phase wird sodann mit Essigsäureethylester extrahiert und die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mit Hexan versetzt. Der erhaltene gelbe Niederschlag wird anschließend abfiltriert, mit Hexan gewaschen und getrocknet.

WO 02/079144

PCT/EP01/12126

20

Es werden 2,0 g (70 % der Theorie) N-(4-ethoxymethoxy-3-formylphenyl)-carbaminsäure-tert.butylester erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 10,43 (s, 1H); 7,73 (d, 1H); 7,61 (d, 1H); 7,20 (d, 1H); 6,45 (br, 1H); 5,31 (s, 2H); 3,75 (q, 2H); 1,51 (s, 9H); 1,23 (t, 3H)

D. Synthese von 3-(5-tert-butoxycarbonylamino-2-ethoxymethoxy-phenyl)-acrylsäuremethylester

8,9 g (0,03 mol) von N-(4-ethoxymethoxy-2-formylphenyl)-carbaminsäure-tert.butylester aus Stufe C werden in 70 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 11,9 g (0,036 mol) Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran versetzt. Die Reaktionsmischung wird 3 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegossen, mit Essigsäureethylester extrahiert und die organische Phase mit einer gesättigten wässrigen Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration eingeengt.

Die Flash-Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester ergibt 10,5 g (95 % der Theorie).

Das reine E-Isomer wird durch Suspendieren des Gemisches in Hexan/Diethylether (10:1) und nachfolgende Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Hexan gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7,99 (d, 1H); 7,60 (br s, 1H); 7,26 (dd, 1H); 7,12 (d, 1H); 6,50 (d, 1H); 6,42 (br s, 1H); 5,25 (s, 2H); 3,79 (s, -3H); 3,73 (q, 2H); 1,51 (s, 9H); 1,21 (t, 3H)

E. Synthese von 3-(5-tert-butoxycarbonylamino-2-ethoxymethoxy-phenyl)-acrylsäure

Zu einer Lösung von 6,3 g (0,018 mol) des 3-(5-tert-butoxycarbonylamino-2-ethoxymethoxy-phenyl)-acrylsäuremethylesters aus Stufe D in 50 ml Tetrahydrofuran, 15 ml Methanol und 30 ml Wasser werden bei 0 °C 2,53 g (0,06 mol) Lithiumhydroxid-Monohydrat zugegeben. Das Gemisch wird 24 Stunden lang bei 60 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf eine Phosphatpufferlösung (pH 7,0) gegossen, mit Essigsäureethylester extrahiert und die organische Phase mit einer gesättigten wässrigen Kochsalzlösung gewaschen und sodann über Natriumsulfat getrocknet. Die organische Phase wird bis zur einsetzenden Niederschlagsbildung partiell eingeeengt und mit Hexan versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit 50 ml Hexan nachgewaschen. Es werden 5,4 g (89% der Theorie) 3-(5-tert-butoxycarbonylamino-2-ethoxymethoxy-phenyl)-acrylsäure erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-D₆): δ = 12,4 (br, 1H); 9,22 (br s, 1H); 7,81 (d, 1H); 7,73 (d, 1H); 7,42 (dd, 1H); 7,10 (d, 1H); 6,33 (d, 1H); 5,27 (s, 2H); 3,67 (q, 2H); 1,48 (s, 9H); 1,13 (t, 3H)

F. Synthese von 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-acrylamid Derivaten

Eine Mischung von 0,07g (0,185 mmol) von 3-(5-tert-butoxycarbonylamino-2-ethoxymethoxy-phenyl)-acrylsäure, 0,037g (0,24 mmol) N-Hydroxybenzotriazol-Hydrat und 0,043 g (0,22 mmol) N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethyl-carbodiimid-Hydrochlorid wird in Dichlormethan vorgelegt, mit dem entsprechenden Amin (0,22 mmol) sowie mit 0,047 g N-Ethyl-diisopropylamin versetzt und 12 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 10 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit

Natriumhydrogencarbonat extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit einem geeigneten Eluiermittel (z.B. Petrolether/Essigsäureethylester oder Dichlormethan/Methanol) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 4 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt. Anschließend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 1,5 ml einer 2,9-molaren ethanolische Salzsäurelösung zugetropft. Die Lösung wird eingeeengt und sodann der Rückstand wird getrocknet.

a. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-ethyl-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Ethylamin

Massenspektrum: MH⁺ 207 (100)

b. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(4-hydroxyphenyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Hydroxy-benzaldehyd

Massenspektrum: MH⁺ 271 (100)

c. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(4-aminophenyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Amino-phenyl-carbaminsäure tert-butylester

Massenspektrum: MH⁺ 270 (100)

d. N-[4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-2H-pyrazol-3-yl]-3-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol

Massenspektrum: MH⁺ 269 (100)

e. N-Allyl-3-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Allylamin

Massenspektrum: MH⁺ 304 (100)

f. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-cyclopropyl-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Cyclopropylamin

WO 02/079144

PCT/EP01/12126

23

Massenspektrum: MH⁺ 219 (100)g. N-(2-Aminoethyl)-3-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Ethylendiamin

Massenspektrum: MH⁺ 222 (100)h. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(4-amino-2(3)-methyl-phenyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: (4-Amino-2-methylphenyl)-carbaminsäure-tert.butylester und (4-Amino-3-methylphenyl)-carbaminsäure-tert.butylester

Massenspektrum: MH⁺ 284 (100)i. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-isopropyl-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Isopropylamin

Massenspektrum: MH⁺ 221 (100)j. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-propyl-acrylamid Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Propylamin

Masspektrum: MH⁺ 221 (100)k. 3-(5-Amino-2-hydroxy-phenyl)-1-pyrrolidin-1-yl-propenon- Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Pyrrolidin

Massenspektrum: MH⁺ 233 (100)l. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(2-methoxyethyl)-acrylamid- Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Methoxyethylamin

Massenspektrum: MH⁺ 237 (100)m. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-1-morpholin-4-yl-propenon-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Morpholin

Massenspektrum: MH⁺ 249 (100)n. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(1-hydroxymethylpropyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Amino-1-butanol

Massenspektrum: MH⁺ 251 (100)

WO 02/079144

PCT/EP01/12126

24

o. 3-(5-Amino-2-hydroxy-phenyl)-N-furan-2-yl-methyl-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Furfurylamin

Massenspektrum: MH⁺ 259 (100)

p. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-methoxy-N-methyl-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: N,O-Dimethylhydroxylamin-Hydrochlorid

Massenspektrum: MH⁺ 223 (100)

q. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-1-(4-methyl-piperazin-1-yl)-propenon-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Methyl-piperazin

Massenspektrum: MH⁺ 262 (100)

r. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-1-(4-hydroxy-piperidin-1-yl)-propenon-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Hydroxy-piperidin

Massenspektrum: MH⁺ 263 (100)

s. N-(2-Acetylaminoethyl)-3-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: N-Acetylethylendiamin

Massenspektrum: MH⁺ 264 (100)

t. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(2-morpholin-4-yl-ethyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-(2-Ethylamino)-morpholin

Massenspektrum: MH⁺ 292 (100)

u. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-[3-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-propyl]-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 1-(3-aminopropyl)-2-pyrrolidon

Massenspektrum: MH⁺ 304 (100)

WO 02/079144

PCT/EP01/12126

25

v. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-1-methylethyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Amino-propanol

Massenspektrum: MH⁺ 237 (100)

w. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-[2-(5-nitro-pyridin-2-ylamino)-ethyl]-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Amino-5-nitro-pyridin

Massenspektrum: MH⁺ 344 (100)

x. 3-(5-Amino-2-hydroxy-phenyl)-N-(3-imidazol-1-yl-propyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 1-(3-Aminopropyl)-imidazol

Massenspektrum: MH⁺ 287 (100)

y. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(tetrahydrofuran-2-yl-methyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Tetrahydrofurfurylamin

Massenspektrum: MH⁺ 263 (100)

z. N-[4-Amino-2(3)-(2-hydroxyethyl)-phenyl]-3-(5-amino-2-hydroxy-phenyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: (4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester und (4-Amino-3-(2-hydroxyethyl)-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester

Massenspektrum: MH⁺ 314 (100)

aa. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(4-[bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-phenyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Bis-(2-hydroxyethyl)-amino-anilin

Massenspektrum: MH⁺ 358 (100)

ab. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(3-aminophenyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: (3-Aminophenyl)-carbaminsäure-tert.butylester

Massenspektrum: MH⁺ 270 (100)

ac. N-[5-Amino-2(4)-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-3-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: [3-Amino-4-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-carbaminsäure-tert.butylester und [3-Amino-6-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-carbaminsäure-tert.butyl-ester

Massenspektrum: MH⁺ 330 (100)

ad. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-[2-chlor-4-(2-hydroxyethylamino)-5-nitro-phenyl]-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Chlor-4-(2-hydroxyethyl)amino-5-nitro-anilin

Massenspektrum: MH⁺ 393 (100)

ae. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-benzo[1,3]dioxol-5-yl-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Benzo[1,3]dioxol-5-ylamin

Massenspektrum: MH⁺ 299 (100)

af. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(2-hydroxyethyl)-N-methyl-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Methylamino-ethanol

Massenspektrum: MH⁺ 237 (100)

ag. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Ethylamino-ethanol

Massenspektrum: MH⁺ 251 (80)

WO 02/079144

PCT/EP01/12126

27

ah. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-1-(2-hydroxymethyl-pyrrolidin-1-yl)-propenon-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Prolinol

Massenspektrum: MH⁺ 263 (100)

ai. 1-[3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-acryloyl]-pyrrolidine-2-carbonsäureamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Prolinamid

Massenspektrum: MH⁺ 276 (100)

aj. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-1-(3-hydroxy-piperidin-1-yl)-propenon-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 3-Hydroxy-piperidin

Massenspektrum: MH⁺ 263 (100)

ak. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-1-hydroxymethylethyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 3-Amino-1,2-propandiol

Massenspektrum: MH⁺ 253 (100)

al. 2-[3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-acryloylamino]-3-methyl-buttersäure-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: α -Amino-isovaleriansäure

Massenspektrum: MH⁺ 279 (100)

am. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(1-carbamoyl-2-hydroxyethyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Amino-3-hydroxy-propionamid

Massenspektrum: MH⁺ 266 (100)

an. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(3-hydroxy-4-methyl-phenyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 5-Amino-2-methyl-phenol

Massenspektrum: MH⁺ 285 (100)

WO 02/079144

PCT/EP01/12126

28

ao. 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-5-nitro-phenyl)-acrylamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Amino-4-nitro-phenol

Massenspektrum: MH⁺ 316 (100)

Beispiele 2 bis 39: Haarfärbemittel

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

1,25 mmol	Entwicklersubstanz der Formel (I) gemäß Tabelle 1
1,25 mmol	Kupplersubstanz gemäß Tabelle 1
1,0 g	Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung)
1,0 g	Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)
1,0 g	Ethanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0 g	Wasser

30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1:

Beispiel Nr.	Entwickler- substanz der Formel (I)	Kupplersubstanz		
		II. 1,3-Diamino-4- (2-hydroxy- ethoxy)-benzol- sulfat	III. 5-Amino-2- methyl-phenol	IV. 1-Naphтол
2.	Gemäß Beispiel 1a	rotbraun	rotorange	violett
3.	gemäß Beispiel 1b	rotbraun	rotorange	violett
4.	gemäß Beispiel 1c	rotbraun	rotorange	violett
5.	gemäß Beispiel 1d	rotbraun	rotorange	hellviolett
6.	gemäß Beispiel 1e	rotbraun	rotorange	hellviolett
7.	gemäß Beispiel 1f	rotbraun	rotorange	hellviolett
8.	gemäß Beispiel 1g	rotbraun	rotorange	hellviolett
9.	gemäß Beispiel 1h	rotbraun	rotorange	hellviolett
10.	gemäß Beispiel 1i	rotbraun	rotorange	hellviolett
11.	gemäß Beispiel 1j	rotbraun	rotorange	hellviolett

12.	gemäß Beispiel 1k	rotbraun	rotorange	hellviolett
13.	gemäß Beispiel 1l	rotbraun	rotorange	hellviolett
14.	gemäß Beispiel 1m	rotbraun	rotorange	hellviolett
15.	gemäß Beispiel 1n	rotbraun	rotorange	hellviolett
16.	gemäß Beispiel 1o	rotbraun	rotorange	hellviolett
17.	gemäß Beispiel 1p	rotbraun	rotorange	hellviolett
18.	gemäß Beispiel 1q	rotbraun	rotorange	hellviolett
19.	gemäß Beispiel 1r	rotbraun	braun	hellviolett
20.	gemäß Beispiel 1s	rotbraun	rotbraun	hellviolett
21.	gemäß Beispiel 1t	rotbraun	rotorange	hellviolett
22.	gemäß Beispiel 1u	rotbraun	rotorange	hellviolett
23.	gemäß Beispiel 1v	rotbraun	rotorange	hellviolett
24.	gemäß Beispiel 1x	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett

25.	gemäß Beispiel 1y	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett
26.	gemäß Beispiel 1z	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett
27.	gemäß Beispiel 1aa	rotbraun	rot	hellviolett
28.	gemäß Beispiel 1ab	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett
29.	gemäß Beispiel 1ac	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett
30.	gemäß Beispiel 1ae	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett
31.	gemäß Beispiel 1af	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett
32.	gemäß Beispiel 1ag	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett
33.	gemäß Beispiel 1ah	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett
34.	gemäß Beispiel 1ai	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett
35.	gemäß Beispiel 1aj	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett
36.	gemäß Beispiel 1ak	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett
37.	gemäß Beispiel 1al	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett

38.	gemäß Beispiel 1am	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett
39.	gemäß Beispiel 1an	rotbraun	hell-rotorange	hellviolett

Beispiele 40 bis 71: Haarfärbemittel

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	Entwicklersubstanz E1 oder E2 der Formel (I) gemäss Tabelle 3
U g	Entwicklersubstanz E3 bis E10 gemäss Tabelle 3
Y g	Kupplersubstanz K11 bis K36 gemäss Tabelle 4
Z g	direktziehender Farbstoff D1 bis D3 gemäss Tabelle 2
10,0 g	Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung)
10,0 g	Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)
10,0 g	Ethanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0 g	Wasser

30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo

gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Beispiele 72 bis 77 Haarfärbemittel

Es werden cremeförmige Farbträgermassen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	Entwicklersubstanz E1 der Formel (I) gemäss Tabelle 3
U g	Entwicklersubstanz E3 bis E10 gemäss Tabelle 3
Y g	Kupplersubstanz K11 bis K36 gemäss Tabelle 4
Z g	direktziehender Farbstoff D1 bis D3 gemäss Tabelle 2
15,0 g	Cetylalkohol
0,3 g	Ascorbinsäure
3,5 g	Natriumlaurylalkoholdiglycoethersulfat, 28%ige wässrige Lösung
3,0 g	Ammoniak, 22%ige wässrige Lösung
0,3 g	Natriumsulfit, wasserfrei
ad 100 g	Wasser

30 g der vorstehenden Färbecreme werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf das Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 2:

Direktziehende Farbstoffe	
D1	2,6-Diamino-3-((pyridin-3-yl)azo)pyridin
D2	6-Chlor-2-ethylamino-4-nitro-phenol
D3	2-Amino-6-chlor-4-nitro-phenol

Tabelle 3:

Entwicklersubstanzen	
E1	3-(5-Amino-2-hydroxy-phenyl)-N-ethyl-acrylamid Hydrochlorid
E2	3-(5-Amino-2-hydroxy-phenyl)-N-(4-amino-phenyl)- acrylamid Hydrochlorid
E3	2,5-Diamino-phenylethanol-sulfat
E4	3-Methyl-4-amino-phenol
E5	4-Amino-2-aminomethyl-phenol-dihydrochlorid
E6	4-Amino-phenol
E7	N,N-Bis(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin-sulfat
E8	4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol-sulfat
E9	2,5-Diaminotoluol-sulfat
E10	1,4-Diaminobenzol

Tabelle 4:

Kupplersubstanzen	
K11	1,3-Diaminobenzol
K12	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisol-sulfat
K13	1,3-Diamino-4-(2'-Hydroxyethoxy)benzol-sulfat
K14	2,4-Diamino-5-fluor-toluol-sulfat
K16	3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin-dihydrochlorid
K17	2,4-Diamino-5-ethoxy-toluol-sulfat
K18	N-(3-Dimethylamino)phenylharnstoff
K19	1,3-Bis(2,4-Diaminophenoxy)propan-tetrahydrochlorid
K21	3-Amino-phenol
K22	5-Amino-2-methyl-phenol
K23	3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol
K24	5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol-sulfat
K25	1-Naphthol
K26	1-Acetoxy-2-methyl-naphthalin
K31	1,3-Dihydroxy-benzol
K32	2-Methyl-1,3-dihydroxy-benzol
K33	1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol
K34	4-(2'-Hydroxyethyl)amino-1,2-methylenedioxybenzol-hydrochlorid
K35	3,4-Methylenedioxy-phenol
K36	2-Amino-5-methyl-phenol

Tabelle 5: Haarfärbemittel

Beispiel	40	41	42	43	44	45
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E1	0,096	0,24	0,30	0,04	0,01	0,70
E9					0,096	1,80
E10				0,90		
K11						0,05
K12					0,01	
K18						0,03
K21					0,02	0,06
K22	0,08	0,20	0,25	0,056		0,42
K24				0,05		0,11
K25					0,03	
K31				0,20		0,80
K32		0,03	0,05	0,316		
K35	0,018					
K36		0,03	0,05	0,01		
K26						
D1				0,01		
D3	0,04	0,06	0,025			
Farbton	hellblond- kupfer- gold	kupfer- gold	hellkupfer- farben	purpur- braun	silber- blond	dunkel- mahagoni

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Beispiel	46	47	48	49	50	51
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E1	0,01	0,60	1,00	0,20	0,80	0,60
E10	2,00			1,90		
E3		0,05				
E7			0,06			
E8			1,00			
E9					1,00	0,70
K12			1,10			
K13	0,07					0,80
K16						1,00
K17			1,10			
K18				1,25		
K21	0,40			0,28		
K22	0,08	0,40				
K24		0,10				
K25					0,80	
K31	0,80					
K32		0,03				
K33					0,75	
K36		0,03				
D1		0,25				
D3		0,15				
Farbton	schwarz- braun	orange	blau- violett	blaurot	pink- farben	bordeaux- farben

WO 02/079144

PCT/EP01/12126

38

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Beispiel	52	53	54	55
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)			
E1	0,01	0,01	0,05	0,60
E3	1,40	4,50		
E5				0,25
E6			0,10	
E8		0,80	0,50	0,01
E9	2,50			
K12	0,60			
K13	0,20			0,80
K14		0,25		
K16	0,01			
K18				1,25
K19	0,80			
K21	0,30			0,28
K22		5,00		
K25		0,40		
K23			0,60	
K31	1,10			
K32				0,33
K36			0,19	
D2			0,50	
Farbton	schwarz	rotviolett	rotorange	warmes Gelb

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Beispiel	56	57	58	59	60	61
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E2	0,096	0,24	0,30	0,04	0,01	0,70
E10				0,90		
E9					0,096	1,80
K12					0,01	
K18						0,03
K21					0,02	0,06
K22	0,08	0,20	0,25	0,056		0,58
K25					0,03	
K31				0,20		0,80
K32		0,03	0,05	0,316		
K35	0,018					
K36		0,03	0,05	0,01		
K26						
D1				0,01		
D3	0,04	0,06	0,025			
Farbton	hellblond bis kupfer- gold	kupfer- gold	hellkupfer- farben	purpur- braun	silber- blond	dunkel- mahagoni

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Beispiel	62	63	64	65	66	67
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E2	0,01	0,60	1,00	0,20	0,80	0,60
E10	2,00			1,90		
E3		0,05				
E8			1,00			
E9					1,00	0,70
K12			1,10			
K13	0,07					0,80
K16						1,00
K17			1,10			
K18				1,25		
K21	0,40			0,28		
K22	0,08	0,50				
K25					0,80	
K31	0,80					
K32		0,03				
K33					0,75	
K36		0,03				
D1		0,25				
D3		0,15				
Farbton	schwarz -braun	orange	blau- violett	blaurot	pink- farben	bordeaux -farben

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Beispiel	68	69	70	71		
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E2	0,01	0,01	0,05	0,60		
E3	1,40	4,50				
E5				0,25		
E6			0,10			
E8		0,80	0,50	0,01		
E9	2,70					
K12	0,60					
K13	0,20			0,80		
K14		0,25				
K16	0,01					
K18				1,25		
K19	0,80					
K21	0,30			0,28		
K22		5,00				
K25		0,40				
K23			0,60			
K31	1,10					
K32				0,33		
K34	0,20					
K36			0,19			
D2			0,50			
Farbton	schwarz	rotviolett	rotorange	warmes Gelb		

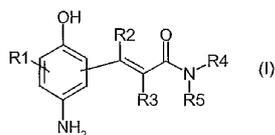
Tabelle 6: Haarfärbemittel

Beispiel	72	73	74	75	76	77
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E1	0,10	0,20	0,01	2,00	0,50	0,70
E4						1,60
E8				0,25	0,80	0,20
E9	3,20	1,71	0,02			1,80
K13	0,23	0,10			1,30	
K14	0,20					
K16			0,015			
K21	0,40	0,80			0,02	
K22	0,08		0,25	1,80		4,50
K23		0,20			0,03	
K31	1,05	0,135	0,02	0,25		0,80
K25						0,55
K26			0,03			
K19					1,70	
K36		0,27				
D2		0,01				
Farbton	dunkel- braun	schoko- braun	silber- blond	orange- farben	blau- violett	rotviolett

Alle in der vorliegenden Anmeldung enthaltenen Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprozent dar.

Patentansprüche

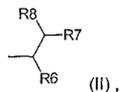
1. (p-Amino-hydroxyphenyl)-acrylamid-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze,



worin

- R1** gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C₁-C₄-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe oder einer C₁-C₄-Alkoxygruppe ist;
R2 und **R3** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C₁-C₆-Alkylgruppe sind;
R4 und **R5** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer C₁-C₂-Alkoxygruppe, einer C₁-C₆-Alkylgruppe, einer ungesättigten C₃-C₆-Alkylgruppe, einer C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer C₃-C₄-Dihydroxyalkylgruppe, einer C₂-C₄-Aminoalkylgruppe, einer C₂-C₄-Dimethylaminoalkylgruppe, einer C₂-C₄-Acetylaminoalkylgruppe, einer C₂-C₄-Methoxyalkylgruppe, einer C₂-C₄-Ethoxyalkylgruppe, einer C₁-C₄-Cyanoalkylgruppe, einer C₁-C₄-Carboxyalkylgruppe, einer C₁-C₄-Aminocarbonylalkylgruppe, einer Pyridylmethylgruppe, einer Furfurylgruppe, einer Thienylmethylgruppe, einer hydrierten Furfurylgruppe, einer substituierten Pyridylgruppe, einem Rest der Formel

(II)

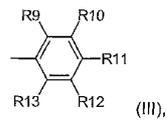


WO 02/079144

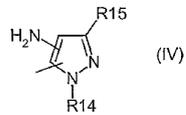
PCT/EP01/12126

44

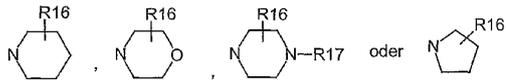
einem Rest der Formel (III)



oder einem Rest der Formel (IV)



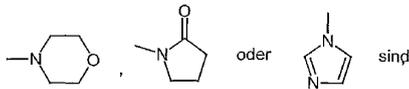
sind, oder R4 und R5 gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen Ring der Formel



bilden;

R6 gleich Wasserstoff, einer Carboxygruppe oder einer Aminocarbonylgruppe ist;

R7 und **R8** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Aminocarbonylgruppe, einer Methylthiomethylgruppe, einem mit einer Phenylgruppe oder einer Hydroxygruppe substituierten Phenylrest oder einem Rest der Formel



R9, **R10**, **R11**, **R12** und **R13** unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkoxygruppe, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine

C₁-C₄-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkylaminogruppe, eine Dialkylaminogruppe, eine Di(C₁-C₄-hydroxyalkyl)aminogruppe, eine (C₂-C₄-Dihydroxyalkyl)aminogruppe, eine (C₁-C₄-Hydroxyalkyl)-C₁-C₄-alkylaminogruppe, eine Trifluormethan-gruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH₃-Gruppe, eine -C(O)CF₃-Gruppe, eine -Si(CH₃)₃-Gruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe oder eine C₃-C₄-Dihydroxyalkylgruppe darstellen, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R₉ bis R₁₃ eine -O-CH₂-O-Brücke bilden;

R14 gleich einer C₁-C₄-Alkylgruppe einer Benzylgruppe oder einer C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppe ist;

R15 gleich Wasserstoff oder einer C₁-C₆-Alkylgruppe ist;

R16 gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Carboxygruppe, einer Aminocarbonylgruppe oder einer Hydroxymethylgruppe ist; und

R17 gleich Wasserstoff oder einer C₁-C₆-Alkylgruppe ist;

2. p-Aminophenol-Derivat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) eine, mehrere oder alle Restgruppen **R1**, **R2** und **R3** gleich Wasserstoff sind.

3. p-Aminophenol-Derivat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) **R4** gleich einer C₁-C₂-Alkylgruppe, einer Methoxygruppe oder einer C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppe ist und **R5** gleich einer C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppe ist.

4. p-Aminophenol-Derivat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) **R4** und **R5** unabhängig

voneinander gleich Wasserstoff, einer C₁-C₄-Alkylgruppe, einer ungesättigten C₁-C₆-Alkylgruppe einer C₂-C₅-Hydroxyalkylgruppe, einer C₃-C₄-Dihydroxyalkylgruppe, einem Furfurylrest, einem substituierten Phenylrest der Formel (III) oder einem substituierten Pyrazolylrest der Formel (IV) sind.

5. p-Aminophenol-Derivat nach Anspruch 1, 2 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) **R4** gleich Wasserstoff ist und **R5** gleich einer C₁-C₄-Alkylgruppe, einer ungesättigten C₃-C₆-Alkylgruppe, einer C₂-C₅-Hydroxyalkylgruppe, einer C₃-C₄-Dihydroxyalkylgruppe, einem Furfurylrest, einem substituierten Phenylrest der Formel (III) oder einem substituierten Pyrazolylrest der Formel (IV) ist.

6. p-Aminophenol-Derivat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-ethyl-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-ethyl-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(4-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(4-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(5-Amino-2-hydroxyphenyl)-N-(4-aminophenyl)-acrylamid, 3-(2-Amino-5-hydroxyphenyl)-N-(4-aminophenyl)-acrylamid, N-[4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-2H-pyrazol-3-yl]-3-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-acrylamid und N-[4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-2H-pyrazol-3-yl]-3-(2-amino-5-hydroxyphenyl)-acrylamid sowie deren physiologisch verträglichen Salzen.

7. Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, dadurch gekenn-

zeichnet, dass es als Entwicklersubstanz mindestens ein p-Aminophenol-Derivat der Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 6 enthält.

8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es das p-Aminophenol-Derivat der Formel (I) in einer Menge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthält.

9. Mittel nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupplersubstanz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2-methoxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-

phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 5-Amino-2-methoxy-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylenedioxy-phenol, 3,4-Methylenedioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylenedioxy-benzol, 3,4-Diaminobenzoessäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich zu den Verbindungen der Formel (I) noch weitere bekannte enthält, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Diamino-benzol, 1,4-Diamino-2-methyl-benzol, 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-3,5-diethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-

dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-diaminobenzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-2-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-3-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(pyridin-3-yl)benzol, 2,5-Diamino-biphenyl, 1,4-Diamino-2-methoxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-amino-methyl-benzol, 1,4-Diamino-2-hydroxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2-(2-(Acetylamino)ethoxy)-1,4-diamino-benzol, 4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethylamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin, 4-Dipropylamino-anilin, 4-[Ethyl(2-hydroxyethyl)-amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)-amino]-2-methyl-anilin, 4-[(2-Methoxyethyl)amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxy-propyl)amino]-anilin, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-(1-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,4-Bis[(4-Aminophenyl)amino]-butan, 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-3-fluor-phenol, 4-Methyl-amino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluor-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diamino-pyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidin, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methylphenyl)methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorphenyl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol, 2-Amino-5-methyl-phenol und 1,2,4-Trihydroxy-benzol.

WO 02/079144

PCT/EP01/12126

50

11. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen, bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels, jeweils in einer Gesamtmenge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten sind.

12. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält.

13. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 01/12126
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	C07C237/20 A61K7/13 C07D231/38 C07D307/52 C07D233/61 C07D307/22	D06P1/32 C07D295/18 C07D211/46 C07D207/27 C07D317/66 C07D207/08
C07D295/12 C07D213/75 C07D207/16		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07C C07D A61K D06P		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 07 751 A (HENKEL KGAA) 4 September 1997 (1997-09-04) cited in the application page 7, line 40 - line 45; claims -----	1, 7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
E earlier document but published on or after the international filing date		*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see specification)		*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*Z* document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 18 January 2002		Date of mailing of the international search report 01/02/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-8016		Authorized officer Sánchez García, J.M.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 01/12126
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07D211/42		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents:		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone ** document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *A* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
18 January 2002		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P. B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Sánchez García, J.M.	

Form PCT/ISA(210) (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 01/12126

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
DE 19607751	A	04-09-1997	DE 19607751 A1	04-09-1997
			AU 716438 B2	24-02-2000
			AU 1791897 A	16-09-1997
			BR 9707886 A	27-07-1999
			CA 2248261 A1	04-09-1997
			CZ 9802746 A3	17-03-1999
			NO 9731886 A1	04-09-1997
			EP 0883598 A1	16-12-1998
			JP 2000506836 T	06-06-2000
			NO 982772 A	16-06-1998
			PL 327541 A1	21-12-1998
			SK 116598 A3	11-02-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PCT/EP 01/12126
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7	C07C237/20 A61K7/13 D06P1/32 C07D295/18 C07D295/12 C07D231/38 C07D307/52 C07D211/46 C07D207/27 C07D213/75 C07D233/61 C07D307/22 C07D317/66 C07D207/08 C07D207/16	
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfgebiet (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07C C07D A61K D06P		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfgebiet gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 07 751 A (HENKEL KGAA) 4. September 1997 (1997-09-04) in der Anmeldung erwähnt Seite 7, Zeile 40 - Zeile 45; Ansprüche -----	1,7
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung bestätigt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist ** Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist ** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindereischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden ** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindereischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *R* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
18. Januar 2002		01/02/2002
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2250 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-8016		Bevollmächtigter Bediensteter Sánchez García, J.M.

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1999)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PCT/EP 01/12126
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C07D211/42		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebereich genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgelagert) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist ** Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindereischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden **Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindereischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Abschließendes Datum des Internationalen Recherchenberichts	
18. Januar 2002		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.O. 5810 Patentlaan 2 NL - 2200 PH 's-Hertogenbosch Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Sánchez García, J.M.	

Formblatt PCT/ISA210 (Ball 2) (Juli 1993)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/12126

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
DE 19607751	A	04-09-1997	DE 19607751 A1	04-09-1997
			AU 716438 B2	24-02-2000
			AU 1791897 A	16-09-1997
			BR 9707886 A	27-07-1999
			CA 2248261 A1	04-09-1997
			CZ 9802746 A3	17-03-1999
			NO 9731886 A1	04-09-1997
			EP 0883598 A1	16-12-1998
			JP 2000506836 T	06-06-2000
			NO 982772 A	16-06-1998
			PL 327541 A1	21-12-1998
			SK 116598 A3	11-02-1999

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 D 211/42	C 0 7 D 211/42	4 H 0 0 6
C 0 7 D 213/74	C 0 7 D 213/74	4 H 0 5 7
C 0 7 D 231/38	C 0 7 D 231/38	Z
C 0 7 D 233/61	C 0 7 D 233/61	1 0 3
C 0 7 D 295/12	C 0 7 D 295/12	Z
C 0 7 D 295/18	C 0 7 D 295/18	A
C 0 7 D 307/14	C 0 7 D 295/18	Z
C 0 7 D 307/52	C 0 7 D 307/14	
C 0 7 D 317/66	C 0 7 D 307/52	
D 0 6 P 3/08	C 0 7 D 317/66	
	D 0 6 P 3/08	

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72) 発明者 ブラウン, ハンス ユルゲン

スイス国、ツェーハー 3 1 8 2 イーベルストルフ、カペラッケル 1 9

Fターム(参考) 4C037 CA17 HA27

4C054 AA02 CC04 DD01 EE24 FF01

4C055 AA01 BA02 BA52 BB10 CA02 CA51 DA01

4C069 AA05 BB15

4C083 AB082 AC102 AC242 AC472 AC552 AC641 AC642 AC782 AC851 AC852

AD642 BB21 CC36 DD06 DD23 EE01 EE06 EE10 EE26

4H006 AA01 AA03 AB99 BJ50 BM30 BM72 BN10 BN30 BS10 BU26

BU46 BV21 BV34

4H057 AA01 BA09 BA21 DA01 DA21

【要約の続き】

又は、この生理学的に温和な水溶性塩、並びにこれら化合物を含有するケラチン繊維用酸化染色剤である。