

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3800580号
(P3800580)

(45) 発行日 平成18年7月26日(2006.7.26)

(24) 登録日 平成18年5月12日(2006.5.12)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 B 57/00 (2006.01)

C O 9 B 57/00

N

A 6 1 K 8/00 (2006.01)

C O 9 B 57/00

P

C O 7 D 207/335 (2006.01)

C O 9 B 57/00

V

C O 7 D 307/52 (2006.01)

A 6 1 K 8/00

C O 7 D 333/18 (2006.01)

C O 7 D 207/335

請求項の数 15 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-76869
 (22) 出願日 平成11年3月19日(1999.3.19)
 (65) 公開番号 特開平11-323165
 (43) 公開日 平成11年11月26日(1999.11.26)
 審査請求日 平成14年7月15日(2002.7.15)
 (31) 優先権主張番号 19812058.3
 (32) 優先日 平成10年3月19日(1998.3.19)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 591011627
 ウエラ アクチエンゲゼルシャフト
 W E L L A A K T I E N G E S E L L S
 C H A F T
 ドイツ連邦共和国、ダルムシュタット、ペ
 ルリーネル アレー 65
 (74) 代理人 100068032
 弁理士 武石 靖彦
 (74) 代理人 100080333
 弁理士 村田 紀子
 (72) 発明者 ローレン シャソット
 スイス国、1724 プラロマン、ラ シ
 ャペルニー(番地なし)

最終頁に続く

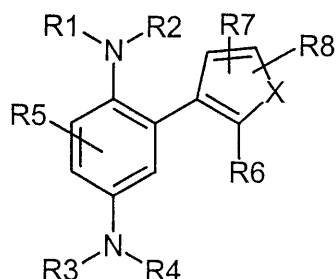
(54) 【発明の名称】 新規なジアミノベンゼン誘導体、およびこの化合物を含む染色剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(I)のp-ジアミノベンゼン誘導体、またはこれらの生理学的に温和な水溶性塩。

【化1】



(I)

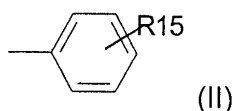
10

〔上式において、Xは、酸素、硫黄、セレンまたはN-R9であり、R1、R2、R3およびR4は、それぞれ水素、C₁-C₆-アルキル基、C₁-C₄-ヒドロキシアルキル基、C₂-C₄-ジヒドロキシアルキル基、またはC₁-C₄-アルコキシ-(C₁-C₂)-アルキル基を示すか、あるいはR1およびR2、またはR3およびR4が、4員環～8員環の脂肪族環を形成し、この際、残基R1～R4の少なくとも2つは、水素を示し、R5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

20

キル基、または $C_1 - C_4$ -アルコキシ基であり、 R_6 は、それぞれ水素、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、 $C_1 - C_4$ -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、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、 $-C(O)H$ -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、 $C_3 - C_4$ -ジヒドロキシアルキル基、 $-CH=CHR_{10}$ -基、 $p=1, 2, 3$ または4の $-(CH_2)_p-CO_2R_{11}$ -基または $-(CH_2)_p-R_{12}$ -基、 $-C(R_{13})=NR_{14}$ -基、または $C(R_{16})H-NR_{17}R_{18}$ -基であり、 R_7 および R_8 は、それぞれ水素、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、 $C_1 - C_6$ -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、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、 $-C(O)H$ -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、 $C_3 - C_4$ -ジヒドロキシアルキル基、 $-CH=CHR_{10}$ -基、 $p=1, 2, 3$ または4の $-(CH_2)_p-CO_2R_{11}$ -基または $-(CH_2)_p-R_{12}$ -基、 $-C(R_{13})=NR_{14}$ -基、または $C(R_{16})H-NR_{17}R_{18}$ -基であり、 R_9 は、水素、 $C_1 - C_6$ -アルキル基、 $C_1 - C_4$ -ヒドロキシアルキル基、フェニル基、またはアセチル基であり、 R_{10} は、水素、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、 $-CO_2R_{11}$ -基、または $-C(O)CH_3$ -基であり、 R_{11} 、 R_{13} および R_{16} は、それぞれ水素または $C_1 - C_4$ -アルキル基であり、 R_{12} は、アミノ基またはニトリル基であり、 R_{14} 、 R_{17} および R_{18} は、それぞれ水素、ヒドロキシ基、 $C_1 - C_4$ -アルキル基、 $C_1 - C_4$ -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、または下記式(I I)の残基

【化2】



であり、しかも、 R_{15} は、水素、アミノ基、またはヒドロキシ基である、又は、

$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = H$ であり、 $X = S$ であり、しかも R_8 がチエニル環の4-位に存在し、 $R_8 = CH_3 - (CH_2)_4 - NH - CH_2 -$ である]

【請求項2】

前記式(I)において、残基 $R_5 \sim R_8$ の1以上が、水素であることを特徴とする請求項1に記載のp-ジアミノベンゼン誘導体。

【請求項3】

前記式(I)において、残基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 が、水素であることを特徴とする請求項1または2に記載のp-ジアミノベンゼン誘導体。

【請求項4】

前記式(I)において、 R_7 が水素であり、しかも、 R_6 が、水素、 $-C(O)H$ 、 $-C(O)CH_3$ 、 $C_1 - C_4$ -アルキル、または $C_1 - C_4$ -ヒドロキシアルキルであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のp-ジアミノベンゼン誘導体。

【請求項5】

前記式(I)において、残基 R_7 および R_6 が水素であることを特徴とする請求項4に記載のp-ジアミノベンゼン誘導体。

【請求項6】

2, 5-ジアミノ-1-(5-クロロ-3-チエニル)ベンゼン、2, 5-ジアミノ-1-(3-フリル)ベンゼン、2, 5-ジアミノ-1-(2-アセチル-3-チエニル)ベンゼン、2, 5-ジアミノ-1-(ピロール-3-イル)ベンゼン、2, 5-ジアミノ-1-(2-ホルミル-3-チエニル)ベンゼン、2, 5-ジアミノ-1-(4-ホルミ

10

20

30

40

50

ル - 3 - チエニル) - ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ホルミル - 3 - フリル) ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - ホルミル - 3 - フリル) ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (5 - メチル - 3 - チエニル) ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (5 - メチル - 3 - チエニル) ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (3 - フリル) ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - ホルミル - 3 - チエニル) ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (2 - ヒドロキシエチル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (4 - ヒドロキシ - ブチル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (N - メチル - N - フェニル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - ジエチルアミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (1 - (2 - ヒドロキシエチル) プロピルアミノメチル) - 3 - チエニル) - ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - プロピルアミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - ペンチルアミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (ジブチル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - イソプロピルアミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (フェニル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン、および 2, 5 - ジアミノ - 1 - (3 - チエニル) ベンゼンから選択され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 - ジアミノベンゼン誘導体。

10

【請求項 7】

顕色物質 - カップリング物質 - コンビネーションを基本とするケラチン繊維の酸化染色のための薬剤であって、顕色物質として請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の一般式 (I) のジアミノベンゼン誘導体を少なくとも含むことを特徴とする薬剤。

20

【請求項 8】

前記式 (I) のジアミノベンゼン誘導体が、0.005 ～ 20.0 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】

前記カップリング物質が、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、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 - トルオール、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]

30

40

50

- アセトアミド、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、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、5 - アミノ - 4 - クロロ - 2 - メチル - フェノー
 ル、1 - ナフトール、1, 5 - ジヒドロキシ - ナフタリン、1, 7 - ジヒドロキシ - ナフ
 タリン、2, 3 - ジヒドロキシ - ナフタリン、2, 7 - ジヒドロキシ - ナフタリン、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 - 10
 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 - ベンゾジオキソール、6 - ブロム - 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 (2H) - ベンゾキサジン、6 - アミノ - 3, 4 - ジヒドロ
 - 1, 4 (2H) - 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、および 2, 3 20
 - インドリンジオンから選ばれたものであることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の
 薬剤。

【請求項 10】

前記式(I) の 1, 4 - ジアミノベンゼン誘導体以外に、さらに、少なくとも 1 種類のさら
 に別の顕色物質を含み、該顕色物質が、1, 4 - ジアミノベンゼン、2, 5 - ジアミノト
 ルオール、2, 5 - ジアミノフェニルエチルアルコール、4 - アミノフェノールおよびそ
 れらの誘導体、4, 5 - ジアミノピラゾール誘導体、およびテトラアミノピリミジン類か
 ら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】

前記顕色物質とカップリング物質が、前記酸化染色剤の総量に対して、それぞれ 0.00 30
 5 ~ 20 重量% 量にて含有さ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】

さらに、少なくとも 1 種類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】

6.8 ~ 11.5 の pH 値を有してい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。

【請求項 14】

水性または水 - アルコール性の溶液、クリーム、ゲル、またはエマルジョンの形態である 40
 ことを特徴とする請求項 7 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の薬剤。

【請求項 15】

毛髪染色剤であることを特徴とする請求項 7 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の薬剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な p - ジアミノベンゼン誘導体およびこの化合物を含むケラチン繊維を染
 色するための薬剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ケラチン繊維の染色、特に毛髪染色の分野では、酸化染料は、非常に重要なものになっている。この場合、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リング物質と反応することによって発色が生じる。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 - アミノフェノール及び 1, 4 - ジアミノベンゼンが添加され、カップリング物質としては、例えばレゾルシン、4 - クロロレゾルシン、1 - ナフトール、3 - アミノフェノール、及び、m - フェニレンジアミンの誘導体が挙げられる。

【0003】

人間の毛髪を染色するのに使用される酸化染料には、所望の濃度で発色することの他に、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。

10

【0004】

しかしながら、今日までに提案されている染色剤を用いては、前述の必要条件を全ての点で満たすことができない。

【0005】

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。

20

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

ここに、驚くべきことに、顕色物質としての一般式(I) で表される新規な p - ジアミノベンゼン誘導体が、提出された必要条件を非常に満足させ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、公知のカップリング物質と共に使用することで、非常に優れた光堅牢性及び洗濯堅牢性の濃い染色色合いが得られる。

【0007】

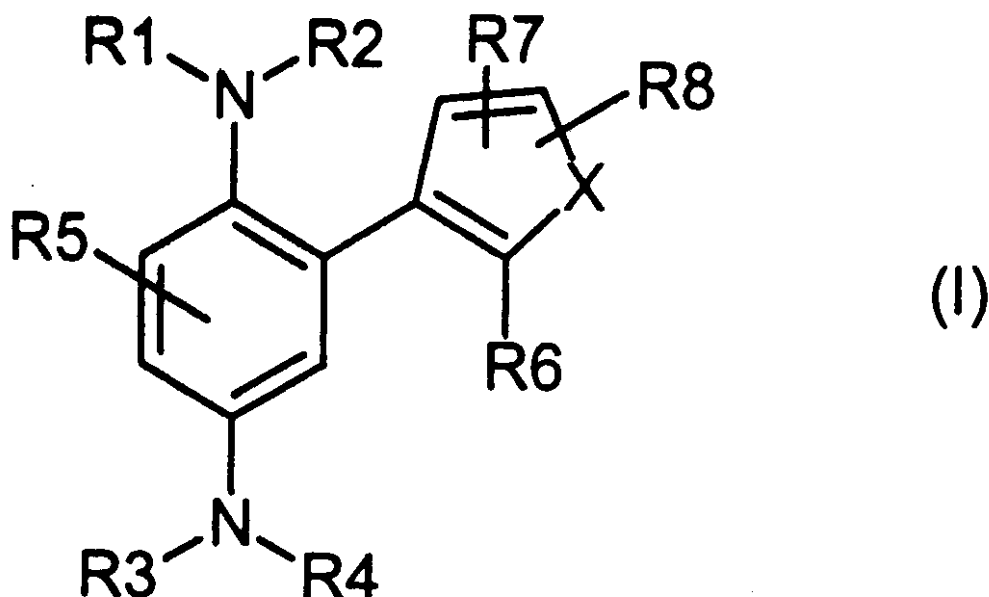
【課題を解決するための手段】

それゆえ、本発明の対象は、下記式(I) の p - ジアミノベンゼン誘導体またはその生体適合性を有する水溶性塩に関する。

30

【0008】

【化3】



10

【0009】

20

〔上式において、

Xは、酸素、硫黄、セレンまたはN - R 9であり、

R 1、R 2、R 3およびR 4は、それぞれ水素、C₁ - C₆ - アルキル基、C₁ - C₄ - ヒドロキシアルキル基、C₂ - C₄ - ジヒドロキシアルキル基、またはC₁ - C₄ - アルコキシ - (C₁ - C₂) - アルキル基を示すか、あるいはR 1およびR 2、またはR 3およびR 4が、4員環～8員環の脂肪族環を形成し、この際、残基R 1～R 4の少なくとも2つは、水素を示し、

R 5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、またはC₁ - C₄ - アルコキシ基であり、

R 6は、それぞれ水素、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、C₁ - C₄ - 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、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、- 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、C₃ - C₄ - ジヒドロキシアルキル基、- CH=CHR 10 - 基、p = 1、2、3または4の - (CH₂)_p - CO₂ R 11 - 基または - (CH₂)_p - R 12 - 基、- C (R 13) =NR 14 - 基、またはC (R 16) H - NR 17 R 18 - 基であり、

30

R 7およびR 8は、それぞれ水素、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、C₁ - C₄ - 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、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、- 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、C₃ - C₄ - ジヒドロキシアルキル基、- CH=CHR 10 - 基、p = 1、2、3または4の - (CH₂)_p - CO₂ R 11 - 基または - (CH₂)_p - R 12 - 基、- C (R 13) =NR 14 - 基、またはC (R 16) H - NR 17 R 18 - 基であり、R 9は、水素、C₁ - C₆ - アルキル基、C₁ - C₄ - ヒドロキシアルキル基、フェニル基、またはアセチル基であり、

40

R 10は、水素、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、- CO₂ R 11 - 基、または- C (O) CH₃ - 基であり、

R 11、R 13およびR 16は、それぞれ水素またはC₁ - C₄ - アルキル基であり、

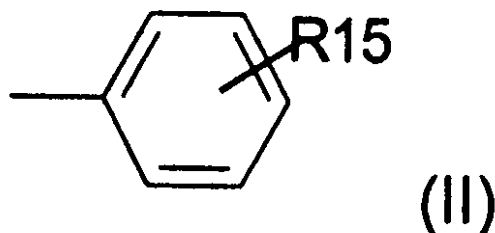
R 12は、アミノ基またはニトリル基であり、

50

R 1 4、R 1 7およびR 1 8は、それぞれ水素、ヒドロキシ基、C₁ - C₄ - アルキル基、C₁ - C₄ - ヒドロキシアルキル基、C₃ - C₄ - ジヒドロキシアルキル基、または下記式(II)の残基

【0010】

【化4】



10

【0011】

であり、しかも、

R 1 5は、水素、アミノ基、またはヒドロキシ基である]

【0012】

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。2, 5 - ジアミノ - (3 - チエニル) ベンゼン、2 - アミノ - 5 - メチルアミノ - (3 - チエニル) ベンゼン、5 - アミノ - 2 - メチルアミノ - (3 - チエニル) ベンゼン、2 - アミノ - 5 - ジメチルアミノ - (3 - チエニル) ベンゼン、2 - アミノ - 5 - (2 - ヒドロキシエチル) アミノ - (3 - チエニル) ベンゼン、5 - アミノ - 2 - (2 - ヒドロキシエチル) アミノ - (3 - チエニル) ベンゼン、2 - アミノ - 5 - ジ (2 - ヒドロキシエチル) アミノ - (3 - チエニル) ベンゼン、5 - アミノ - 2 - ジ (2 - ヒドロキシエチル) アミノ - (3 - チエニル) ベンゼン、2 - アミノ - 5 - (2 - ヒドロキシエチル) メチルアミノ - (3 - チエニル) ベンゼン、5 - アミノ - 2 - (2 - ヒドロキシエチル) - メチルアミノ - (3 - チエニル) ベンゼン、2 - アミノ - 5 - (2, 3 - ジヒドロキシプロピル) アミノ - (3 - チエニル) ベンゼン、5 - アミノ - 2 - (2, 3 - ジヒドロキシプロピル) アミノ - (3 - チエニル) ベンゼン、2 - アミノ - 5 - ジ (2, 3 - ジヒドロキシプロピル) アミノ - (3 - チエニル) ベンゼン、5 - アミノ - 2 - ジ (2, 3 - ジヒドロキシプロピル) アミノ - (3 - チエニル) ベンゼン、2 - アミノ - 5 - (2, 3 - ジヒドロキシプロピル) メチルアミノ - (3 - チエニル) ベンゼン、5 - アミノ - 2 - (2, 3 - ジヒドロキシプロピル) - メチルアミノ - (3 - チエニル) ベンゼン、2 - アミノ - 5 - (2 - メトキシエチル) アミノ - (3 - チエニル) ベンゼン、5 - アミノ - 2 - (2 - メトキシエチル) アミノ - (3 - チエニル) ベンゼン、2 - アミノ - 5 - ジ (2 - メトキシエチル) アミノ - (3 - チエニル) ベンゼン、5 - アミノ - 2 - ジ (2 - メトキシエチル) アミノ - (3 - チエニル) ベンゼン、2 - アミノ - 5 - (2 - メトキシエチル) - メチルアミノ - (3 - チエニル) ベンゼン、5 - アミノ - 2 - (2 - メトキシエチル) メチルアミノ - (3 - チエニル) ベンゼン、2 - アミノ - 5 - メチルアミノ - (3 - フリル) ベンゼン、5 - アミノ - 2 - メチルアミノ - (3 - フリル) ベンゼン、2 - アミノ - 5 - ジメチルアミノ - (3 - フリル) ベンゼン、5 - アミノ - 2 - ジメチルアミノ - (3 - フリル) ベンゼン、2 - アミノ - 5 - (2 - ヒドロキシエチル) アミノ - (3 - フリル) ベンゼン、5 - アミノ - 2 - (2 - ヒドロキシエチル) アミノ - (3 - フリル) ベンゼン、2 - アミノ - 5 - ジ (2 - ヒドロキシエチル) アミノ - (3 - フリル) ベンゼン、5 - アミノ - 2 - ジ (2 - ヒドロキシエチル) メチルアミノ - (3 - フリル) ベンゼン、5 - アミノ - 2 - (2 - ヒドロキシエチル) - メチルアミノ - (3 - フリル) ベンゼン、2 - アミノ - 5 - (2, 3 - ジヒドロキシプロピル) アミノ - (3 - フリル) ベンゼン、5 - アミノ - 2 - (2, 3 - ジヒドロキシプロピル) アミノ -

20

30

40

50

50

[illegible]

50

[illegible]

50

チレン - 3 - フリル) ベンゼン、5 - アミノ - 2 - ジ (2 - ヒドロキシエチル) アミノ - (2 - (2 - ヒドロキシエチル (イミノ)) メチレン - 3 - フリル) ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - (4 - (2 - ヒドロキシエチル (イミノ)) メチレン - 3 - チエニル) - ベンゼン、2 - アミノ - 5 - ジ (2 - ヒドロキシエチル) アミノ - (4 - (2 - ヒドロキシエチル (イミノ)) - メチレン - 3 - チエニル) ベンゼン、5 - アミノ - 2 - ジ (2 - ヒドロキシエチル) アミノ - (4 - (2 - ヒドロキシエチル (イミノ)) メチレン - 3 - チエニル) - ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - (4 - (2 - ヒドロキシエチル - (イミノ)) メチレン - 3 - フリル) ベンゼン、2 - アミノ - 5 - ジ (2 - ヒドロキシエチル) アミノ - (4 - (2 - ヒドロキシエチル (イミノ)) メチレン - 3 - フリル) ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - (5 - (2 - ヒドロキシエチル (イミノ)) メチレン - 3 - チエニル) - ベンゼン、2 - アミノ - 5 - ジ (2 - ヒドロキシエチル) アミノ - (5 - (2 - ヒドロキシエチル (イミノ)) - メチレン - 3 - チエニル) ベンゼン、5 - アミノ - 2 - ジ (2 - ヒドロキシエチル) アミノ - (5 - (2 - ヒドロキシエチル - (イミノ)) メチレン - 3 - チエニル) ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - (5 - (2 - ヒドロキシエチル - (イミノ)) メチレン - 3 - フリル) ベンゼン、2 - アミノ - 5 - ジ (2 - ヒドロキシエチル) アミノ - (5 - (2 - ヒドロキシエチル (イミノ)) メチレン - 3 - フリル) ベンゼン、および 5 - アミノ - 2 - ジ (2 - ヒドロキシエチル) アミノ - (5 - (2 - ヒドロキシエチル (イミノ)) メチレン - 3 - フリル) ベンゼン。

10

20

【0013】

前記式(I) の化合物としては、(i) 残基 R 5、R 6、R 7 および R 8 の 1 つ以上が水素であること、および/または、(ii) R 1、R 2、R 3 および R 4 が同様に水素を示すこと、および/または、(iii) R 7 が水素であり、しかも R 6 が水素、- C (O) H、- C (O) C H₃、C₁ - C₄ - アルキルまたは C₁ - C₄ - ヒドロキシアルキル (特に R 6 = R 7 = 水素) であることが好ましい。

【0014】

特に、以下の化合物が挙げられる。2, 5 - ジアミノ - 1 - (5 - クロロ - 3 - チエニル) ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (3 - フリル) ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - アセチル - 3 - チエニル) ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (ピロール - 3 - イル) ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ホルミル - 3 - チエニル) ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - ホルミル - 3 - チエニル) - ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ホルミル - 3 - フリル) ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - ホルミル - 3 - フリル) ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (5 - メチル - 3 - チエニル) ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (5 - メチル - 3 - チエニル) ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (3 - フリル) ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - ホルミル - 3 - チエニル) ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (2 - ヒドロキシエチル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (4 - ヒドロキシ - ブチル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (N - メチル - N - フェニル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - ジエチルアミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (1 - (2 - ヒドロキシエチル) プロピルアミノメチル) - 3 - チエニル) - ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - プロピルアミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - ペンチルアミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (ジブチル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - イソプロピルアミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン、2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (フェニル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン、および 2, 5 - ジアミノ - 1 - (3 - チエニル) ベンゼン。ここで、2, 5 - ジアミノ - 1 - (3 - チエニル) ベンゼンが特に好ましい。

30

40

【0015】

50

前記式(I)の化合物は、フリーな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。

【0016】

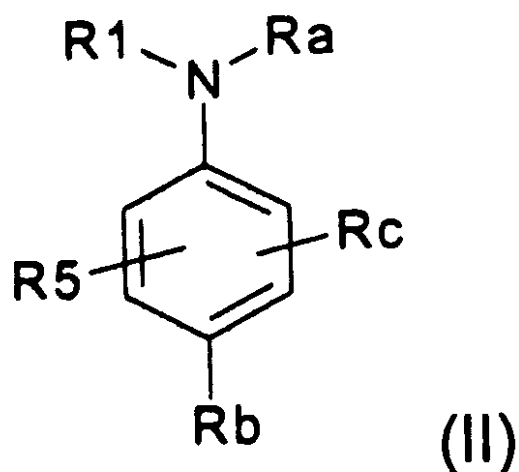
式(I)の本発明のジアミノベンゼン誘導体の製造は、周知の合成方法を使用することによって実施される。本発明の化合物の合成は、例えば、次のようにして実施される。

方法a) テトラキス(トリフェニルホスフェン)パラジウム(0)による式(III)のヘテロアリル化合物を有する式(II)の置換ベンゼンの触媒カップリング。

【0017】

【化5】

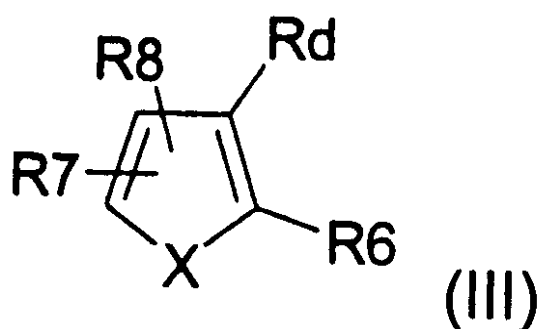
10



20

【0018】

【化6】



30

【0019】

40

ここで、Raは、Organic Synthesis、7章、ウィリーインターサイエンス1991の「保護基」の章に記載されているような保護基を意味する。

Rbは、NR1RaまたはNO₂を意味する。

Rcがハロゲンを意味し、RdがB(OH)₂を意味するか、またはRcがB(OH)₂を意味し、Rdがハロゲンを意味する。

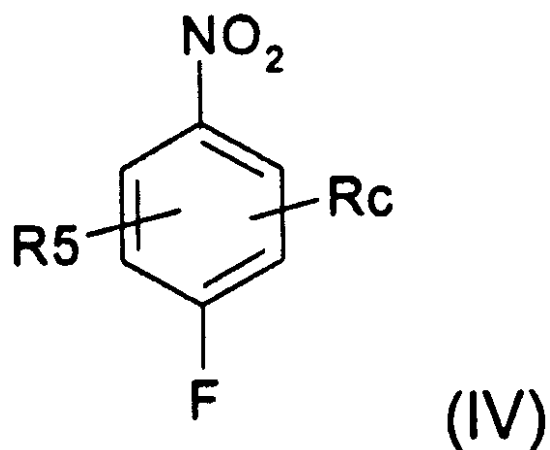
X、R1、R5、R6、R7およびR8は、式(I)に記載の意味を有し、保護基の後の水解または保護基の水解とニトロ基の還元を意味する。

方法b) テトラキス(トリフェニルホスフェン)パラジウム(0)による式(III)のヘテロアリル化合物を有する式(IV)の置換ベンゼンをカップリングする方法。

【0020】

50

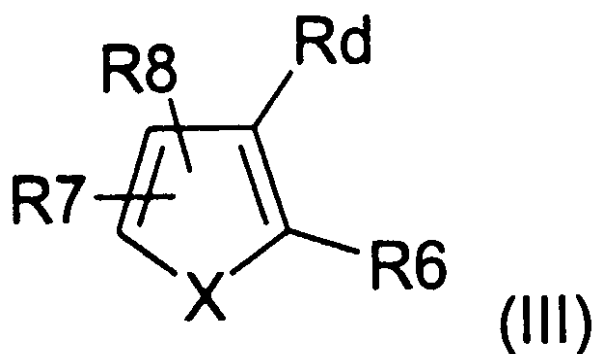
【化 7】



10

【 0 0 2 1 】

【化 8】



20

【 0 0 2 2 】

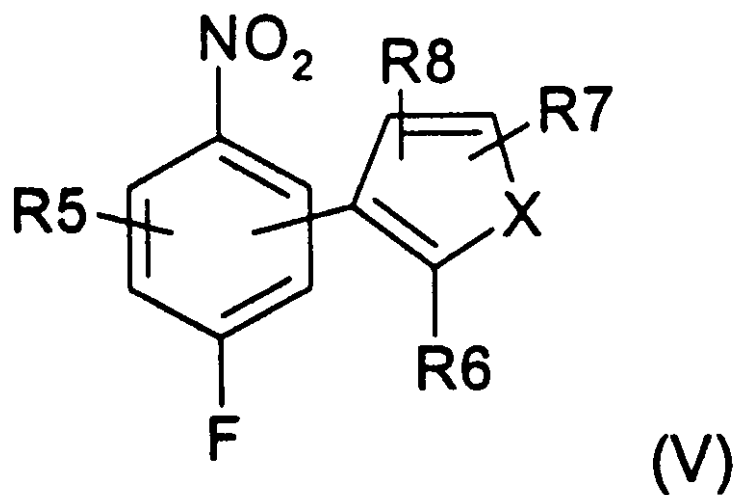
ここで、R c はハロゲンを意味し、R d は B (OH) ₂ を意味するか、もしくは R c は B (OH) ₂ を意味し、R d はハロゲンを意味する。

30

X、R 5、R 6、R 7 および R 8 は、式 (I) に記載の意味を有し、引続き置換によって H N R 1 R 2 のアミンを有する式 (V) の置換ベンゼンを生成する。

【 0 0 2 3 】

【化 9】



40

【 0 0 2 4 】

50

ここで、R 1、R 2 は、式(I) に記載の意味を有し、ニトロ基の還元を意味する。

【0025】

本発明の式(I) のジアミノベンゼン誘導体は、水によく溶け、高い染色強度を有する染色が可能であり、光堅牢度、洗濯堅牢度および摩擦堅牢度に対する顕著な退色性を有する。式(I) の化合物はさらに、後述の染料の構成の場合に顕著な貯蔵安定性を有する。

【0026】

本発明のさらなる構成は、顕色物質として少なくとも式(I) のジアミノベンゼン誘導体を含む顕色物質 - カップリング物質のコンビネーションを主剤とする、例えば、髪、毛皮、羽毛またはウール、特に人間の髪などのケラチン繊維の酸化染色のための薬剤である。

【0027】

前記式(I) のジアミノベンゼン誘導体は、本発明の染料中に、約 0.005 ~ 20 重量% の量で含有されており、特に、約 0.01 ~ 5.0 重量% の量が好ましく、さらに 0.1 ~ 2.5 重量% の量が好ましい。

【0028】

カップリング物質としては、特に、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、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 - トルオール、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] - 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、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、5 - アミノ - 4 - クロロ - 2 - メチル - フェノール、1 - ナフトール、1, 5 - ジヒドロキシ - ナフタリン、1, 7 - ジヒドロキシ - ナフタリン、2, 3 - ジヒドロキシ - ナフタリン、2, 7 - ジヒドロキシ - ナフタリン、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

10

20

30

40

50

- 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 - ベンゾジオキソール、6 - ブロム - 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 (2H) - ベンゾキサジン、6 - アミノ - 3, 4 - ジヒドロ - 1, 4 (2H) - 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、および 2, 3 - インドリンジオンが挙げられる。

【0029】

ここに記載されている前記式(I) のジアミノベンゼン誘導体の好ましい性質は、これらを単独の顕色物質として使用する場合に得られるが、もちろん、この式(I) のジアミノベンゼン誘導体は、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, 5 - ジアミノフェニルエチルアルコール、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、4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - ピラゾールまた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。

【0030】

前記のカップリング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して含まれており、この際、本発明の染料におけるカップリング物質と顕色物質の（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 ~ 5.0 重量%で、特に好ましくは 0.1 ~ 2.5 重量%である。

【0031】

ここに記載されている染色剤中に含有される顕色物質 - カップリング物質の配合物の総量は、特に約 0.01 ~ 20 重量%であり、特に、約 0.02 ~ 10 重量%の量が好ましく、さらに 0.2 ~ 6.0 重量%が好ましい。前記の顕色物質及びカップリング物質は、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ではない。

【0032】

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. 42 510) 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 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 - ニトロトルオール、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. 14805) 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、上記の染色成分を約 0.1 ~ 4.0 重量%の量で含有することができる。

【0033】

もちろん、前記のカップリング物質及び顕色物質、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

10

20

30

40

50

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。

【0034】

さらに、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、更なる一般的な化粧品添加物、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、増粘剤及び保護剤を含んでもよい。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。

10

【0035】

溶液、クリーム、エマルジョン又はゲルにおける通常の添加物には、例えば、水、低級脂肪族アルコール、例えばエタノール、プロパノール及びイソプロパノール、グリセリン、又は1, 2-プロピレングリコールのようなグリコール類等の溶剤、更には、脂肪族アルコール硫酸塩、オキシエチル化脂肪族アルコール硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、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、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界面活性物質の類から選ばれた湿潤剤又は乳化剤、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増粘剤、並びに

20

カチオン性樹脂、ラノリン誘導体、コレステリン、パントテン酸及びベタインのような他の保護剤が挙げられる。ここに挙げられた成分は、このような目的において一般的な量で使用され、例えば湿潤剤及び乳化剤は約0.5~30重量%の濃度で、増粘剤は約0.1~25重量%の量で、保護剤は約0.1~5.0重量%の濃度で使用される。

30

【0036】

調合によっては、本発明の染色剤は、弱酸性、中性又はアルカリ性で反応することがある。特に、これは6.8~11.5のpH値を示し、特にアンモニアを用いた塩基性への調整が行なわれる。しかし、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、また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ことがわかっている。酸性の領域のpHに調整するためには、無機又は

【0037】

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に塗布する。

【0038】

毛髪染色を行う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ことができるが、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、

40

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。

【0039】

顕色物質として前記式(I)のジアミノベンゼン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する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

50

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、深紅色の、紫色から青色にかけての、及び黒色の染色色調に渡っている。この場合において、この染色色調は、その格別の染色濃度によって優れている。更に、本願発明の毛髪染色剤の、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。

【0040】

次の実施例は本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるわけではない。

【0041】

【発明の実施の形態】

10

実施例1：2，5 - ジアミノ - 1 - (3 - チエニル) - ベンゼンの合成
(一般的な合成手法)

A. 2，5 - tert. - ブチロキシカルボニルアミノ - ブロモベンゼンの合成

15.65 g (0.07モル) のブロモ - p - フェレンジアミン - 塩酸塩と、32.7 g (0.15モル) のジ - tert. - ブチル - ジカーボネートとを、250 ml の2 N - 水酸化ナトリウムと250 ml のトリフルオロトルエンとからなる混合物中に溶解させ、45℃に加熱する。この反応混合物を3日間攪拌する。更に、総量で30 g (0.14モル) のジ - tert. - ブチル - ジカーボネートを徐々に添加する。引き続いて、この有機層を分離し、更に水相を、100 ml のジクロロメタンを用いて2回抽出する。このようにして一つにした抽出物を蒸発乾燥させ、この残渣を200 ml のヘキサン中に添加する。この沈殿を濾別し、50 ml のヘキサンを用いて後洗浄する。

20

130℃の融点を有する2，5 - tert. - ブチロキシカルボニルアミノ - ブロモベンゼンが18.6 g (理論の82%) 得られる。

【0042】

B. 2，5 - ジアミノ - 1 - (3 - チエニル) - ベンゼン類の合成

工程Aからの2，5 - tert. - ブチロキシカルボニルアミノ - ブロモベンゼン3.3 g (0.01モル) と、相当するホウ酸0.013モルとを、アルゴン下で70 ml の1，2 - ジメトキシエタン中に溶解させた。引き続いて、0.5 g のテトラキス - (トリフェニルホスフィン) - パラジウム (0.0005モル) と13 ml の2 N - 炭酸カリウム溶液を添加し、この反応混合物を80℃に加熱する。反応が終了した後、この反応混合物を、100 ml の酢酸エチルエステル中に注ぎ入れ、この有機相を、希釈した苛性ソーダ溶液を用いて抽出し、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、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。このようにして得られた生成物を、40 ml のエタノール中で50℃に加熱する。

30

引き続いて、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15 ml を滴下する。この沈殿を濾別し、10 ml のエタノールを用いて2回洗浄し、その後、乾燥させる。

【0043】

2，5 - ジアミノ - 1 - (3 - チエニル) ベンゼン - 二塩酸塩

40

使用したホウ酸：チオフェン - 3 - ホウ酸

収量：2.0 g (理論値の75%)

融点：245℃ (無色の結晶)

CHN - 分析：

(C ₁₀ H ₁₂ N ₂ Cl ₂ S)	% C	% H	% N
計算値：	45.64	4.60	10.64
実測値：	45.55	4.66	10.64

【0044】

C. N, N' - ビス (tert - ブトキシカルボニル) - 2，5 - ジアミノ - 1 - フェニルホウ酸の合成

50

N, N' - ビス (tert - ブトキシカルボニル) - 2, 5 - ジアミノ - 1 - フェニルホウ酸は、N, N' - ビス (tert - ブトキシカルボニル) - 2, 5 - ジアミノ - 1 - ブロモベンゼンを tert - ブチルリチウムとトリメチルボレートとで変換することによって調製される。このような製造方法の実験手法は、J. M. Tour および J. J. S: Lamba による J. Am. Chem. Soc. 1994 年、116、第 11723 頁に記載されている。

【0045】

D. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (3 - チエニル) - ベンゼンおよび 2, 5 - ジアミノ - 1 - (3 - フリル) - ベンゼンの合成

工程 C からの 2, 5 - tert. - ブチロキシカルボニルアミノ - 1 - フェニルホウ酸 0. 035 g (0. 0001 モル) と、相当するブロモ誘導体 0. 00015 モルとを、アルゴン下で 10 ml の 1, 2 - ジメトキシエタン中に溶解させる。引き続いて、0. 005 g のテトラキス - (トリフェニルホスフィン) - パラジウム (0. 000005 モル) と 0. 13 ml の 2 N - 炭酸カリウム溶液とを添加し、この反応混合物を 80 °C に加熱する。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、この有機相を希釈した苛性ソーダ溶液を用いて抽出し、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、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。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 °C に加熱する。

引き続いて、この塩酸塩を得るために、2. 9 モルのエタノール性塩酸溶液 1. 5 ml を滴下する。この沈殿を濾別し、1 ml のエタノールを用いて 2 回洗浄し、その後、乾燥させる。

【0046】

a. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (5 - メチル - 3 - チエニル) ベンゼン - 二塩酸塩

使用したブロモ誘導体：3 - ブロモ - 4 - メチルチオフェン

収量：0. 025 g (理論値の 90%)

質量スペクトル M^+ 205 (100)

【0047】

b. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - クロロ - 3 - チエニル) ベンゼン - 二塩酸塩

使用したブロモ誘導体：3 - ブロモ - 2 - クロロチオフェン

収量：0. 025 g (理論値の 84%)

質量スペクトル M^+ 225 (100)

【0048】

c. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (4 - ニトロプロペニル) - 3 - チエニル) ベンゼン - 二塩酸塩

使用したブロモ誘導体：3 - ブロモ - 5 - (2 - ニトロプロペニル) チオフェン

収量：0. 025 g (理論値の 70%)

質量スペクトル MH^+ 276 (100)

【0049】

d. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (3 - フリル) ベンゼン - 二塩酸塩

使用したブロモ誘導体：3 - ブロモ - フラン

収量：0. 025 g (理論値の 90%)

質量スペクトル MH^+ 175 (100)

【0050】

e. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - ホルミル - 3 - チエニル) ベンゼン - 二塩酸塩

使用したブロモ誘導体：3 - ブロモ - 5 - ホルミルチオフェン

収量：0. 025 g (理論値の 71%)

質量スペクトル MH^+ 219 (100)

【0051】

E. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - アミノメチル 3 - チエニル) - ベンゼンの合成

工程 D. e からの 2, 5 - tert. - ブチロキシカルボニルアミノ - 1 - (4 - (4 - ホル

10

20

30

40

50

ミル - 3 - チエニル) ベンゼン 0.030 g (0.0001 モル) と、対応するアミン 0.00015 モルとを、メタノール中に溶解して、 NaBH_4 で還元した。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、希釈した苛性ソーダ溶液を用いて抽出し、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、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。得られた生成物を 4 ml のエタノール中で 50 °C に温める。

引き続いて、この塩酸塩を得るために、2.9 モルのエタノール性塩酸溶液 1.5 ml を滴下する。この沈殿を濾別し、1 ml のエタノールを用いて 2 回洗浄し、その後、乾燥させる。

10

【0052】

a. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (2 - ヒドロキシエチル) アミノメチル - 3 - チエニル) ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：エタノールアミン収量：0.025 g (理論値の 67%) 質量スペクトル $\text{M}^+ 264$ (100)

【0053】

b. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - ピロリジノメチル - 3 - チエニル) ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：ピロリジン収量：0.025 g (理論値の 65%) 質量スペクトル $\text{MH}^+ 274$ (100)

【0054】

c. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (ジメチルアミノエチル) アミノメチル - 3 - チエニル) ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：ジメチルアミノエチルアミン収量：0.025 g (理論値の 57%) 質量スペクトル $\text{M}^+ 291$ (100)

20

【0055】

d. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (2 - メトキシ - 5 - クロロ - フェニル) アミノメチル - 3 - チエニル) ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：2 - メトキシ - 5 - クロロアニリン収量：0.025 g (理論値の 53%) 質量スペクトル $\text{MH}^+ 360$ (100)

【0056】

e. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (3 - エトキシプロピル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：3 - エトキシプロピルアミン収量：0.025 g (理論値の 60%) 質量スペクトル $\text{MH}^+ 306$ (100)

30

【0057】

f. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (メトキシエチル) アミノメチル - 3 - チエニル) ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：メトキシエチルアミン収量：0.025 g (理論値の 64%) 質量スペクトル $\text{MH}^+ 278$ (100)

【0058】

g. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (3, 4 - ジメトキシ - フェニル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：3, 4 - ジメトキシアニリン収量：0.025 g (理論値の 54%) 質量スペクトル $\text{MH}^+ 356$ (100)

【0059】

h. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (4 - トリフルオロメチル - ベンジル) アミノメチル - 3 - チエニル) ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：4 - トリフルオロメチル - ベンジルアミン収量：0.025 g (理論値の 54%) 質量スペクトル $\text{MH}^+ 378$ (100)

40

【0060】

i. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (3 - メトキシ - フェニル) アミノメチル - 3 - チエニル) ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：3 - メトキシアニリン収量：0.025 g (理論値の 57%) 質量スペクトル $\text{MH}^+ 326$ (100)

【0061】

j. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (O, N - ジメチル - ヒドロキシルアミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：O, N - ジメチルヒドロキシルアミン収量：0.025 g (理論値の 67%) 質量スペクトル $\text{MH}^+ 264$ (100)

50

【0062】

k. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (2, 4 - ジメトキシ - 5 - クロロ - フェニル) アミノメチル - 3 - チエニル) ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：2, 4 - ジメトキシ - 5 - クロロアニリン収量：0. 025 g (理論値の50%) 質量スペクトルMH⁺390 (100)

【0063】

l. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (4 - フェノキシ - フェニル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：4 - フェノキシルアニリン収量：0. 025 g (理論値の50%) 質量スペクトルMH⁺388 (100)

【0064】

m. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (2 - ジフェニル) アミノメチル - 3 - チエニル) ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：2 - ジフェニルアミン収量：0. 025 g (理論値の52%) 質量スペクトルMH⁺372 (100)

【0065】

n. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (3, 4 - ジメトキシベンジル) アミノメチル - 3 - チエニル) ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：3, 4 - ジメトキシベンジルアミン収量：0. 025 g (理論値の52%) 質量スペクトルMH⁺370 (100)

【0066】

o. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (4 - メトキシフェニル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：4 - メトキシアニリン収量：0. 025 g (理論値の50%) 質量スペクトルMH⁺326 (100)

【0067】

p. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (4 - ヒドロキシ - ブチル) アミノメチル - 3 - チエニル) ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：4 - ヒドロキシ - ブチルアミン収量：0. 025 g (理論値の62%) 質量スペクトルMH⁺292 (100)

【0068】

q. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (2 - メトキシ - 3 - フルオロ - フェニル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：4 - メトキシ - 3 - フルオロ - アニリン収量：0. 025 g (理論値の55%) 質量スペクトルMH⁺344 (100)

【0069】

r. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (4 - (1 - フェニル - エチル) アミノメチル - 3 - チエニル) ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：1 - フェニル - エチルアミン収量：0. 025 g (理論値の58%) 質量スペクトルMH⁺324 (100)

【0070】

s. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (2 - フリル) アミノメチル - 3 - チエニル) ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：2 - フリルアミン収量：0. 025 g (理論値の61%) 質量スペクトルMH⁺300 (100)

【0071】

t. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (2 - ピリジル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：2 - アミノピリジン収量：0. 025 g (理論値の56%) 質量スペクトルMH⁺297 (100)

【0072】

u. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - モルフォリノメチル - 3 - チエニル) ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：モルフォリン収量：0. 025 g (理論値の63%) 質量スペクトルMH⁺290 (100)

【0073】

v. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - 4 - ベンジル - ピペラジノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：4 - ベンジル - ピペラジン収量：0. 025 g (理論値の47%) 質量スペクトルMH⁺379 (100)

10

20

30

40

50

【0074】

w. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (3 - カルボキサミド - フェニル) アミノメチル - 3 - チエニル) ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：3 - アミノ - ベンザミド収量：0. 025 g (理論値の56%) 質量スペクトルMH⁺339 (100)

【0075】

x. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (N - メチル - N - フェニル) アミノメチル - 3 - チエニル) ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：N - メチル - N - フェニルアミン収量：0. 025 g (理論値の59%) 質量スペクトルMH⁺310 (100)

【0076】

y. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - ジエチルアミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：ジエチルアミン収量：0. 025 g (理論値の65%) 質量スペクトルMH⁺276 (100)

10

【0077】

z. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (ピリジン - 4 イル - メチル) アミノメチル - 3 - チエニル) ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：4 - アミノメチル - ピリジン収量：0. 025 g (理論値の55%) 質量スペクトルMH⁺311 (100)

【0078】

a'. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (3, 5 - ジメトキシ - ベンジル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：3, 5 - ジメトキシ - ベンジルアミン収量：0. 025 g (理論値の52%) 質量スペクトルMH⁺370 (100)

20

【0079】

b'. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (4 - モノフォリノ - フェニル) アミノメチル - 3 - チエニル) ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：4 - モノフォリノアニリン収量：0. 025 g (理論値の47%) 質量スペクトルMH⁺381 (100)

【0080】

c'. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (1 - (2 - ヒドロキシエチル) プロピルアミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：1 - (2 - ヒドロキシエチル) プロピルアミン収量：0. 025 g (理論値の62%) 質量スペクトルMH⁺292 (100)

【0081】

d'. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - シクロプロピルアミノメチル - 3 - チエニル) ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：シクロプロピルアミン収量：0. 025 g (理論値の68%) 質量スペクトルMH⁺260 (100)

30

【0082】

e'. N - (2 - { [4 - (2, 5 - ジアミノ - フェニル) - チオフェン - 2 - イルメチル] - アミノ} - エチル) - アセトアミド - 二塩酸塩使用したアミン：2 - アミノエチルアセトアミド収量：0. 025 g (理論値の60%) 質量スペクトルMH⁺305 (100)

【0083】

f'. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - シクロヘキシルアミノメチル - 3 - チエニル) ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：シクロヘキシルアミン収量：0. 025 g (理論値の60%) 質量スペクトルMH⁺302 (100)

40

【0084】

g'. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - プロピルアミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：プロピルアミン収量：0. 025 g (理論値の67%) 質量スペクトルMH⁺262 (100)

【0085】

h'. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (o - トルイル) アミノメチル - 3 - チエニル) ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン：2 - メチルアニリン収量：0. 025 g (理論値の59%) 質量スペクトルMH⁺310 (100)

50

【0086】

i'. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (N - メチル - N - シクロヘキシル) アミノメチル - 3 - チェニル) - ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン: N - メチル - N - シクロヘキシルアミン収量: 0.025 g (理論値の59%) 質量スペクトルMH⁺316 (100)

【0087】

j'. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (2, 6 - ジメチル - モノフォリノ) メチル - 3 - チェニル) - ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン: 2, 6 - ジメチル - モノフォリン収量: 0.025 g (理論値の58%) 質量スペクトルMH⁺318 (100)

【0088】

k'. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (3, 5 - ジメチル - ピペリジノ) メチル - 3 - チェニル) - ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン: 3, 5 - ジメチル - ピペリジン収量: 0.025 g (理論値の59%) 質量スペクトルMH⁺340 (100)

10

【0089】

i'. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (3 - (1 - ヒドロキシエチル) フェニル) アミノメチル - 3 - チェニル) - ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン: 3 - (1 - ヒドロキシエチル) アニリン収量: 0.025 g (理論値の55%) 質量スペクトルMH⁺340 (100)

【0090】

m'. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (3, 4 - ジメチル - フェニル) アミノメチル - 3 - チェニル) - ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン: 3, 4 - ジメチル - アニリン収量: 0.025 g (理論値の58%) 質量スペクトルMH⁺324 (100)

20

【0091】

n'. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (3 - メチルメルカプト - フェニル) アミノメチル - 3 - チェニル) - ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン: 3 - メチルメルカプトアニリン収量: 0.025 g (理論値の55%) 質量スペクトルMH⁺342 (100)

【0092】

o'. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (4 - ジフェニル) アミノメチル - 3 - チェニル) - ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン: 4 - アミノ - ビフェニル収量: 0.025 g (理論値の52%) 質量スペクトルMH⁺372 (100)

【0093】

p'. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (4 - イソプロピル - フェニル) アミノメチル - 3 - チェニル) - ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン: 4 - イソプロピル - アニリン収量: 0.025 g (理論値の56%) 質量スペクトルMH⁺338 (100)

30

【0094】

q'. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - ペンチルアミノメチル - 3 - チェニル) - ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン: ペンチルアミン収量: 0.025 g (理論値の63%) 質量スペクトルMH⁺290 (100)

【0095】

r'. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (ジブチル) アミノメチル - 3 - チェニル) - ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン: ジブチルアミン収量: 0.025 g (理論値の57%) 質量スペクトルMH⁺332 (100)

40

【0096】

s'. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - イソプロピルアミノメチル - 3 - チェニル) - ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン: イソプロピルアミン収量: 0.025 g (理論値の67%) 質量スペクトルMH⁺262 (100)

【0097】

t'. 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (N - シクロプロピルメチル - N - プロピル) アミノメチル - 3 - チェニル) - ベンゼン - 二塩酸塩使用したアミン: N - シクロプロピルメチル - プロピルアミン収量: 0.025 g (理論値の59%) 質量スペクトルMH⁺316 (100)

50

【0098】

u' . 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (4 - ヒドロキシ) ピペリジノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン - 二塩酸塩

使用したアミン：4 - ヒドロキシ - ピペリジン

収量：0.025 g (理論値の60%)

質量スペクトルMH⁺ 304 (100)

【0099】

v' . 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (フルオレニル) アミノメチル - 3 - チエニル) ベンゼン - 二塩酸塩

使用したアミン：2 - アミノ - フルオレン

10

収量：0.025 g (理論値の51%)

質量スペクトルMH⁺ 384 (100)

【0100】

w' . 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (4 - ジメチルアミノ - フェニル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン - 二塩酸塩

使用したアミン：4 - ジメチルアミノ - アニリン

収量：0.025 g (理論値の52%)

質量スペクトルMH⁺ 339 (100)

【0101】

x' . 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (3, 5 - ジメチル - フェニル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン - 二塩酸塩

20

使用したアミン：3, 5 - ジメチル - アニリン

収量：0.025 g (理論値の58%)

質量スペクトルMH⁺ 324 (100)

【0102】

y' . 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (4 - メトキシ - ベンジル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン - 二塩酸塩

使用したアミン：4 - メトキシ - ベンジルアミン

収量：0.025 g (理論値の55%)

質量スペクトルMH⁺ 340 (100)

30

【0103】

z' . 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (インダニル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン - 二塩酸塩

使用したアミン：1 - アミノ - インダン

収量：0.025 g (理論値の56%)

質量スペクトルMH⁺ 336 (100)

【0104】

a'' . 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (3 - フルオロ - ベンジル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン - 二塩酸塩

使用したアミン：3 - フルオロ - ベンジルアミン

40

収量：0.025 g (理論値の57%)

質量スペクトルMH⁺ 328 (100)

【0105】

b'' . 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (ベンジル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン - 二塩酸塩

使用したアミン：ベンジルアミン

収量：0.025 g (理論値の60%)

質量スペクトルMH⁺ 310 (100)

【0106】

c'' . 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (4 - メチル - ピペラジノ) アミノメチル - 3 - チ

50

エニル) - ベンゼン - 二塩酸塩

使用したアミン：4 - メチルピペラジン

収量：0. 0 2 5 g (理論値の56%)

質量スペクトルMH⁺ 303 (100)

【0107】

d". 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (4 - tert - ブチル - フェニル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン - 二塩酸塩

使用したアミン：4 - tert - ブチルアリン

収量：0. 0 2 5 g (理論値の54%)

質量スペクトルMH⁺ 352 (100)

【0108】

e". 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (2 - クロロ - ベンジル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン - 二塩酸塩

使用したアミン：2 - クロロ - ベンジルアミン

収量：0. 0 2 5 g (理論値の55%)

質量スペクトルMH⁺ 344 (100)

【0109】

f". 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (ナフト - 1 - イル - メチル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン - 二塩酸塩

使用したアミン：1 - アミノメチルナフタレン

収量：0. 0 2 5 g (理論値の53%)

質量スペクトルMH⁺ 360 (100)

【0110】

g". 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (フェニル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン - 二塩酸塩

使用したアミン：アニリン

収量：0. 0 2 5 g (理論値の62%)

質量スペクトルMH⁺ 296 (100)

【0111】

h". 2, 5 - ジアミノ - 1 - (4 - (4 - クロロ - フェニル) アミノメチル - 3 - チエニル) - ベンゼン - 二塩酸塩

使用したアミン：4 - クロロ - アニリン

収量：0. 0 2 5 g (理論値の57%)

質量スペクトルMH⁺ 330 (100)

【0112】

i". 4 - { [4 - (2, 5 - ジアミノ - フェニル) - チオフェン - 2 - イルメチル] - アミノ} - 安息香酸 - メチル - エステル - 二塩酸塩

使用したアミン：4 - アミノ - 安息香酸 - メチルエステル

収量：0. 0 2 5 g (理論値の54%)

質量スペクトルMH⁺ 354 (100)

【0113】

実施例2：2 - N - 置換 - 2 - アミノ - 5 - アミノ - 1 - (3 - チエニル) - ベンゼンの合成 (一般的な合成手法)

A. 2 - フルオロ - 5 - ニトロ - 1 - (3 - チエニル) - ベンゼンの合成

1. 75 g (0. 01モル) の1 - クロロ - 2 - フルオロ - 5 - ニトロベンゼンと、0. 013モルのチオフェン - 3 - ホウ酸とを、アルゴン下で70 mlの1, 2 - ジメトキシエタン中に溶解させる。引き続いて、0. 5 gのテトラキス - (トリフェニルホスフィン) - パラジウム (0. 0005モル) と13 mlの2 N - 炭酸カリウム溶液とを添加し、この反応混合物を80℃に加熱する。反応が終了した後、この反応混合物を、100 mlの酢酸エチルエステル中に注ぎ入れ、この有機相を、希釈した苛性ソーダ溶液を用いて抽

10

20

30

40

50

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、ヘキサン／酢酸エチルエステル（20：1）を用いて精製する。

65℃の融点を有する2-フルオロ-5-ニトロ-1-(3-チエニル)-ベンゼンが1.24 g（理論値の56%）得られる。

【0114】

B. 2-N-置換2-アミノ-5-アミノ-1-(3-チエニル)-ベンゼン類の合成
工程Aからの2-フルオロ-5-ニトロ-1-(3-チエニル)-ベンゼン0.56 g（0.0025モル）と、相当するアミン5 mlとを、5 mlのエタノール中に溶解させる。引き続いて、この反応混合物を80℃に加熱する。反応が終了した後、この反応混合物を、50 gの水の中に注ぎ入れ、酢酸エチルエステルを用いて抽出を行い、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、ジクロロメタン／エタノール（50：1）を用いて精製する。このようにして得られた生成物を、30 mlのエタノール中に溶解させ、100 mgのパラジウム-活性炭-触媒（10%）を添加して50℃にて水素添加する。必要量の水素を吸収させた後、触媒を濾別し、ロータリーエバポレータにより溶剤を蒸発除去する。引き続いて、この塩酸塩を得るために、2.9モルのエタノール性塩酸溶液5 mlを滴下する。この沈殿を濾別し、10 mlのエタノールを用いて2回洗浄し、その後、乾燥させる。

【0115】

a. 2-ジメチルアミノ-5-アミノ-1-(3-チエニル)-ベンゼン-二塩酸塩

使用したアミン：ジメチルアミン

収量：0.27 g（理論値の36%）

融点：232℃（分解）（無色の結晶）

CHN-分析：

(C ₁₂ H ₁₆ N ₂ Cl ₂ S)	% C	% H	% N
計算値：	49.48	5.54	9.61
実測値：	48.77	5.84	9.46

【0116】

b. 2-ピロリジノ-5-アミノ-1-(3-チエニル)-ベンゼン-二塩酸塩

使用したアミン：ピロリジン

収量：0.55 g（理論値の69%）

融点：205℃（分解）（無色の結晶）

CHN-分析：

(C ₁₄ H ₁₈ N ₂ Cl ₂ S)	% C	% H	% N
計算値：	52.99	5.72	8.83
実測値：	52.00	5.77	8.60

【0117】

c. 2-ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ-5-アミノ-1-(3-チエニル)-ベンゼン-二塩酸塩

使用したアミン：ジエタノールアミン

収量：0.14 g（理論値の16%）

融点：208℃（分解）（無色の結晶）

CHN-分析：

(C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₂ Cl ₂ S)	% C	% H	% N
計算値：	47.86	5.74	7.97
実測値：	47.33	5.74	7.90

【0118】

d. 2-(2-ヒドロキシエチル)アミノ-5-アミノ-1-(3-チエニル)-ベンゼン-二塩酸塩

10

20

30

40

50

使用したアミン：エタノールアミン

収量：0.5 g (理論値の42%)

融点：208℃ (分解) (無色の結晶)

CHN - 分析：

(C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O C l ₂ S)	% C	% H	% N
計算値：	46.91	5.25	9.12
実測値：	46.45	5.43	9.13

【0119】

e. 2 - (2 - メトキシエチル) アミノ - 5 - アミノ - 1 - (3 - チエニル) - ベンゼン - 二塩酸塩

10

使用したアミン：2 - メトキシエチルアミン

収量：0.50 g (理論値の42%)

融点：208℃ (分解) (無色の結晶)

CHN - 分析：

(C ₁₃ H ₁₈ C l ₂ N ₂ O S)	% C	% H	% N
計算値：	48.60	5.65	8.72
実測値：	48.24	6.43	8.38

【0120】

f. 2 - (2, 3 - ジヒドロキシプロピル) アミノ - 5 - アミノ - 1 - (3 - チエニル) - ベンゼン - 二塩酸塩

20

使用したアミン：2, 3 - ジヒドロキシプロピルアミン

収量：0.35 g (理論値の30%)

融点：208℃ (分解) (無色の結晶)

CHN - 分析：

(C ₁₃ H ₁₈ C l ₂ N ₂ O ₂ S)	% C	% H	% N
計算値：	46.3	5.38	8.31
実測値：	44.08	6.07	8.00

【0121】

実施例3：2, 5 - ジアミノ - 4 - メチル - 1 - (3 - チエニル) - ベンゼンの合成

1. 87 g (0.01モル) の5 - クロロ - 2 - メチル - 4 - ニトロアニリンと、0.013モルのチオフェン - 3 - ホウ酸とを、アルゴン下で70 ml の1, 2 - ジメトキシエタン中に溶解させる。引き続いて、0.5 g のテトラキス - (トリフェニルホスフィン) - パラジウム (0.0005モル) と13 ml の2 N - 炭酸カリウム溶液とを添加し、この反応混合物を80℃に加熱する。反応が終了した後、この反応混合物を、100 ml の酢酸エチルエステル中に注ぎ入れ、この有機相を、希釈した苛性ソーダ溶液を用いて抽出し、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、ヘキサン／酢酸エチルエステル (20 : 1) を用いて精製する。このようにして得られた生成物を、30 ml のエタノール中に溶解させ、100 mg のパラジウム - 活性炭 - 触媒 (10%) を添加して50℃にて水素添加する。必要量の水素を吸収させた後、触媒を濾別し、ロータリーエバポレータにより溶剤を蒸発除去する。

30

40

引き続いて、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5 ml を滴下する。この沈殿を濾別し、10 ml のエタノールを用いて2回洗浄し、その後、乾燥させる。

収量：2.1 g (理論値の76%)

CHN - 分析：

(C ₁₁ H ₁₄ C l ₂ N ₂ S)	% C	% H	% N
計算値：	47.66	5.09	10.11
実測値：	48.18	5.57	9.62

【0122】

50

実施例 4 : 2, 5 - ジアミノ - 4 - メトキシ - 1 - (3 - チエニル) - ベンゼンの合成
 1. 87 g (0.01 モル) の 5 - クロロ - 2 - メトキシ - 4 - ニトロアニリンと、0.013 モルのチオフェン - 3 - ホウ酸とを、アルゴン下で 70 ml の 1, 2 - ジメトキシエタン中に溶解させる。引き続いて、0.5 g のテトラキス - (トリフェニルホスフィン) - パラジウム (0.0005 モル) と 13 ml の 2 N - 炭酸カリウム溶液とを添加し、この反応混合物を 80 °C に加熱する。反応が終了した後、この反応混合物を、100 ml の酢酸エチルエステル中に注ぎ入れ、この有機相を、希釈した苛性ソーダ溶液を用いて抽出し、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、ヘキサン／酢酸エチルエステル (20 : 1) を用いて精製する。このようにして得られた生成物を、30 ml のエタノール中に溶解させ、100 mg のパラジウム - 活性炭 - 触媒 (10 %) を添加して 50 °C にて水素添加する。必要量の水素を吸収させた後、触媒を濾別し、ロータリーエバポレータにより溶剤を蒸発除去する。

10

引き続いて、この塩酸塩を得るために、2.9 モルのエタノール性塩酸溶液 5 ml を滴下する。この沈殿を濾別し、10 ml のエタノールを用いて 2 回洗浄し、その後、乾燥させる。

収量 : 1.8 g (理論値の 62 %)

CHN - 分析 :

(C ₁₁ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ OS)	% C	% H	% N
計算値 :	45.06	4.81	9.55
実測値 :	44.98	4.86	9.50

20

【0123】

実施例 5 ~ 71 : 毛髪染色剤

以下の組成の毛髪染色溶液を調合する。

0.0125 モル	表 1 に記載される顕色物質
0.0125 モル	表 1 に記載されるカップリング物質
10.0 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	イソプロパノール
0.3 g	アスコルビン酸
100.0 g となる量の水	

30

【0124】

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。引き続いて、この混合物を、白くなった毛髪上に塗布する。40 °C にて 30 分間の作用時間の後、この毛髪を水で濯ぎ、シャンプーを用いて洗浄し、乾燥させる。表 1 には、このようにして得られた色調が要約されている。

【0125】

【表 1】

表 1 :

実施例	前記式(I) の 顕色物質	カップリング物質	得られる色調
6	2,5-ジアミノ-1-(3- チエニル)ベンゼン*2HCl	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	濃い藍色
7	2,5-ジアミノ-1-(3- チエニル)ベンゼン*2HCl	1,3-ジヒドロキシ- ベンゼン	濃いブドウ色
8	2,5-ジアミノ-1-(3- チエニル)ベンゼン*2HCl	1-クロロ-2,4- ジヒドロキシ-ベンゼン	濃いブドウ色
9	2-ジ(2-ヒドロキシエチル)- アミノ-5-アミノ-1-(3- チエニル)ベンゼン*2HCl	1,3-ジヒドロキシ- ベンゼン	ブドウ色
10	2-ヒロリジノ-5-アミノ- 1-(3-チエニル)ベンゼン *2HCl	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	青色
11	2-(2-ヒドロキシエチル)アミノ- 5-アミノ-1-(3-チエニル)- ベンゼン*2HCl	1,3-ジヒドロキシ- ベンゼン	ブドウ色
12	2-(2-メトキシエチル)アミノ- 5-アミノ-1-(3-チエニル)- ベンゼン*2HCl	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	青色
13	2-(2,3-ジヒドロキシプロピル)- アミノ-5-アミノ-1-(3- チエニル)-ベンゼン*2HCl	1,3-ジヒドロキシ- ベンゼン	ブドウ色

【0126】

実施例 14～21：毛髪染色剤

以下の組成の毛髪染色溶液を調合する。

- 0.0000125モル 表2に記載される式(I)の顕色物質
 0.0000125モル 表2に記載されるカップリング物質
 0.01g オレイン酸カリウム(8パーセント水溶液)
 0.01g アンモニア(22パーセント水溶液)
 0.01g エタノール
 0.003g アスコルビン酸
 1.0gとなる量の水

【0127】

上記の染色溶液1gを、使用する直前に、6%の過酸化水素溶液1gと混合する。引き続いて、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

10

20

30

40

50

、この毛髪を水で濯ぎ、市販の通常の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調が、表 2 に要約されている。

【0128】

【表 2】

表 2 :

実施例	前記式(I) の 顕色物質	カップリング物質	得られる色調
14	2,5-ジアミノ-1-(5-メチル-3-チエニル)-ベンゼン*2HCl	1,3-ジアミノ-4-(2-ヒドロキシエトキシ)-ベンゼン-アミノ-アニソールスルフェート	濃い藍色
15	2,5-ジアミノ-1-(5-メチル-3-チエニル)-ベンゼン*2HCl	レゾルシン	濃いブドウ色
16	2,5-ジアミノ-1-(2-クロロ-3-チエニル)-ベンゼン*2HCl	レゾルシン	濃いブドウ色
17	2,5-ジアミノ-1-(3-フリルベンゼン*2HCl	1,3-ジアミノ-4-(2-ヒドロキシエトキシ)-ベンゼン-アミノ-アニソールスルフェート	濃い藍色
18	2,5-ジアミノ-1-(3-フリル)ベンゼン*2HCl	レゾルシン	濃いブドウ色
19	2,5-ジアミノ-1-(4-(2-ヒドロキシエチル)アミノメチル-3-チエニル)-ベンゼン*2HCl	1,3-ジアミノ-4-(2-ヒドロキシエトキシ)-ベンゼン-アミノ-アニソールスルフェート	青色
20	2,5-ジアミノ-1-(4-プロピルアミノメチル-3-チエニル)-ベンゼン*2HCl	レゾルシン	ブドウ色
21	2,5-ジアミノ-1-(4-(フェニル)アミノメチル-3-チエニル)-ベンゼン*2HCl	レゾルシン	ブドウ色

【0129】

実施例 22 : 毛髪染色剤

以下の組成の毛髪染色溶液を調合する。

0.160 g	2, 5 - ジアミノ - 1 - (3 - チエニル) ベンゼン * 2 HCl
0.160 g	1, 4 - ジアミノ - 2 - (2 - ヒドロキシエチル) ベンゼン * スルフェート
0.137 g	1, 3 - ジヒドロキシ - ベンゼン
0.100 g	1, 3 - ジヒドロキシ - 2 - メチルベンゼン
0.100 g	2 - アミノ - 5 - メチル - フェノール

10.000 g オレイン酸カリウム（８パーセント水溶液）
 10.000 g アンモニア（２２パーセント水溶液）
 10.000 g イソプロパノール
 0.300 g アスコルビン酸
 100.000 g となる量の水

【０１３０】

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、市販の通常のシャンプーを用いて洗浄し、乾燥させる。この毛髪は、ブロンド色を有している。

10

【０１３１】

実施例２３：毛髪染色剤

以下の組成の毛髪染色溶液を調合する。

0.320 g 2, 5 - ジアミノ - 1 - (3 - チエニル) ベンゼン＊２HCl
 0.300 g 5 - アミノ - 2 - メチルフェノール
 0.600 g 4 - アミノ - 3 - メチルフェノール
 0.600 g 4 - アミノ - フェノール
 0.100 g α - ナフトール
 0.200 g 2 - クロロ - 6 - (エチルアミノ) - 4 - ニトロフェノール
 10.000 g オレイン酸カリウム（８パーセント水溶液）
 10.000 g アンモニア（２２パーセント水溶液）
 10.000 g イソプロパノール
 0.300 g アスコルビン酸
 100.000 g となる量の水

20

【０１３２】

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、市販の通常のシャンプーを用いて洗浄し、乾燥させる。この毛髪は、赤色を有している。

【０１３３】

30

実施例２４：毛髪染色剤

以下の組成の毛髪染色溶液を調合する。

0.320 g 2, 5 - ジアミノ - 1 - (3 - チエニル) ベンゼン＊２HCl
 0.040 g 5 - アミノ - 2 - メチルフェノール
 0.090 g 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
 0.030 g 3 - アミノフェノール
 0.030 g 1, 3 - ジヒドロキシ - ベンゼン
 0.040 g 1, 3 - ジヒドロキシ - 2 - メチルベンゼン
 0.100 g 4 - アミノ - 5 - メチルフェノール
 0.200 g 2 - アミノ - 3 - メチルフェノール
 0.100 g 2 - アミノ - 6 - メチルフェノール - 塩酸塩
 0.010 g 4 - クロロ - N - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - ニトロアニリン
 0.020 g 2 - アミノ - 4, 6 - ジニトロフェノール
 0.100 g 2 - クロロ - 6 - (エチルアミノ) - 4 - ニトロフェノール
 10.000 g オレイン酸カリウム（８パーセント水溶液）
 10.000 g アンモニア（２２パーセント水溶液）
 10.000 g イソプロパノール
 0.300 g アスコルビン酸
 100.000 g となる量の水

40

50

【0134】

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 °C にて 30 分間の作用時間の後、この毛髪を水で濯ぎ、市販の通常のシャンプーを用いて洗浄し、乾燥させる。この毛髪は、茶色を有している。

【0135】

実施例 25：毛髪染色剤

以下の組成の毛髪染色溶液を調合する。

0.320 g	2, 5 - ジアミノ - 1 - (3 - チエニル) ベンゼン* 2 HCl	
0.040 g	5 - アミノ - 2 - メチルフェノール	10
0.050 g	1, 3 - ジアミノ - 4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - ベンゼン	
0.030 g	3 - アミノフェノール	
0.030 g	1, 3 - ジヒドロキシ - ベンゼン	
0.040 g	1, 3 - ジヒドロキシ - 2 - メチルベンゼン	
0.100 g	4 - アミノ - 5 - メチルフェノール	
0.200 g	2 - アミノ - 3 - メチルフェノール	
0.100 g	2 - アミノ - 6 - メチルフェノール - 塩酸塩	
0.010 g	4 - クロロ - N - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - ニトロアニリン	
0.020 g	2 - アミノ - 4, 6 - ジニトロフェノール	
0.100 g	2 - クロロ - 6 - (エチルアミノ) - 4 - ニトロフェノール	20
10.000 g	アンモニア (22 パーセント水溶液)	
10.000 g	イソプロパノール	
0.300 g	アスコルビン酸	
100.000 g	となる量の水	

【0136】

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 °C にて 30 分間の作用時間の後、この毛髪を水で濯ぎ、市販の通常のシャンプーを用いて洗浄し、乾燥させる。この毛髪は、茶色を有している。

【0137】

実施例 26：毛髪染色剤

以下の組成の毛髪染色溶液を調合する。

0.220 g	2, 5 - ジアミノ - 1 - (3 - チエニル) ベンゼン* 2 HCl	
0.100 g	1, 4 - ジアミノ - 2 - (2 - ヒドロキシエチル) ベンゼン* スルフェート	
0.020 g	5 - アミノ - 2 - メチルフェノール	
0.010 g	1, 3 - ジアミノ - 4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - ベンゼン	
0.004 g	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	
0.020 g	1, 3 - ジヒドロキシ - ベンゼン	
0.040 g	1, 3 - ジヒドロキシ - 2 - メチルベンゼン	40
0.008 g	4 - アミノ - 3 - メチルフェノール	
10.000 g	オレイン酸カリウム (8 パーセント水溶液)	
10.000 g	アンモニア (22 パーセント水溶液)	
10.000 g	イソプロパノール	
0.300 g	アスコルビン酸	
100.000 g	となる量の水	

【0138】

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 °C にて 30 分間の作用時間の後、この毛髪を水で濯ぎ、市販の通常のシャンプーを用いて洗浄し、乾燥させる。この

毛髪は、茶色を有している。

【0139】

実施例27：毛髪染色剤

以下の組成の毛髪染色溶液を調合する。

0.220 g	2, 5 - ジアミノ - 1 - (3 - チエニル) ベンゼン* 2 HCl
0.100 g	4 - ジ - (2 - ヒドロキシエチル) アミノ - アニリン - スルフェート
0.020 g	5 - アミノ - 2 - メチルフェノール
0.010 g	1, 3 - ジアミノ - 4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - ベンゼン
0.015 g	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
0.020 g	1, 3 - ジヒドロキシ - ベンゼン
0.040 g	1, 3 - ジヒドロキシ - 2 - メチルベンゼン
0.008 g	4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1 H - ピラゾール - スルフェート
10.000 g	オレイン酸カリウム (8 パーセント水溶液)
10.000 g	アンモニア (22 パーセント水溶液)
10.000 g	イソプロパノール
0.300 g	アスコルビン酸
100.000 g	となる量の水

10

【0140】

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 °C にて 30 分間の作用時間の後、この毛髪を水で濯ぎ、市販の通常のシャンプーを用いて洗浄し、乾燥させる。この毛髪は、茶色を有している。

20

【0141】

実施例28：毛髪染色剤

以下の組成の毛髪染色溶液を調合する。

0.320 g	2, 5 - ジアミノ - 1 - (3 - チエニル) ベンゼン* 2 HCl
0.020 g	5 - アミノ - 2 - メチルフェノール
0.010 g	1, 3 - ジアミノ - 4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - ベンゼン
0.015 g	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
0.020 g	1, 3 - ジヒドロキシ - ベンゼン
0.040 g	1, 3 - ジヒドロキシ - 2 - メチルベンゼン
0.008 g	4 - アミノ - 2 - (アミノメチル) フェノール - 二塩酸塩
10.000 g	オレイン酸カリウム (8 パーセント水溶液)
10.000 g	アンモニア (22 パーセント水溶液)
10.000 g	イソプロパノール
0.300 g	アスコルビン酸
100.000 g	となる量の水

30

40

【0142】

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 °C にて 30 分間の作用時間の後、この毛髪を水で濯ぎ、市販の通常のシャンプーを用いて洗浄し、乾燥させる。この毛髪は、茶色を有している。

【0143】

示されている重量はいずれも、特に示されていない限り、重量パーセントを意味している。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 7 D 333/20 (2006.01)

C 0 7 D 307/52

C 0 7 D 333/28 (2006.01)

C 0 7 D 333/18

C 0 7 D 345/00 (2006.01)

C 0 7 D 333/20

C 0 7 D 409/12 (2006.01)

C 0 7 D 333/28

C 0 7 D 345/00

C 0 7 D 409/12

(72)発明者 ハンス - ユルゲン ブラウン

スイス国、3 1 8 2 イーベルストルフ、カペラッケル 1 0 デー

審査官 富永 保

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)