

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 150503 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 1480/81

(22) Indleveringsdag: 01 apr 1981

(41) Alm. tilgængelig: 03 nov 1981

(44) Fremlagt: 16 mar 1987

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 02 maj 1980 DE 3016881

(51) Int.Cl.: C 07 C 93/14
C 07 C 101/453
A 61 K 7/13

(71) Ansøger: *HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; Duesseldorf-Holthausen, DE.

(72) Opfinder: Guenther *Konrad; DE, Norbert *Maak; DE, Edgar *Lieske; DE.

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

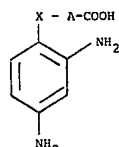
(54) m-phenylendiaminderivater og hårfarvemidler
indeholdende disse

(57) Sammendrag:

Koblingsforbindelserne er vandopløselige, lagringsstabile
samt toksikologisk og dermatologisk ufarlige.

1480-81

m-phenylendiaminderivater med formelen I



(I)

hvor X betyder et oxygenatom eller ikke er til stede, men
dens A står for en alkylengruppe med 1 - 4 carbonatomer,
eller ammonium-, alkali- eller jordalkalisalte deraf opnås
ved omsætning af 2,4-dinitrophenylforbindelser med hydrogen
i nærværelse af hydrogeneringskatalysatorer. En kombination
af de omhandlede koblingsmidler og sædvanlige fremkalder-
forbindelser anvendes i hårfarvemidler i en mængde på 0,2 -
5 vægt%, fortrinsvis 1 - 3 vægt%. De opnåede lys-, vaske-
og gnideegte farvninger går fra røde til mørkebrune farve-
toner.

DK 150503 B

Oxidationsfarvestoffer, som dannes ved oxidativ kobling af en fremkalderkomponent med en koblingskomponent, spiller som følge af deres intensive farvenuancer og deres meget gode ægthedsegenskaber en fremtrædende rolle ved farvning af hår. Som fremkalderforbindelser anvendes sædvanligvis nitrogenbaser, såsom p-phenylendiaminderivater, diaminopyridiner, 4-aminopyrazolonderivater eller heterocykliske hydrazoner. Som koblingskomponenter anvendes m-phenylendiaminderivater, phenoler, naphtholer, resorcinolderivater og pyrazoloner.

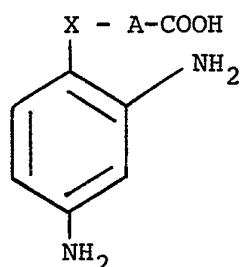
Det forlanges af brugbare komponenter til oxidationshårfarvestoffer, at de ved den oxidative kobling med de dertil beregnede koblings- eller fremkalderforbindelser danner de ønskede farvenuancer med tilstrækkelig intensitet. De skal endvidere have en tilstrækkelig til meget god påføringsevne på menneskehår. Derudover skal de i toksikologisk og dermatologisk henseende være ufarlige.

Ved søgningen efter brugbare oxidationsfarvestoffer forelå den opgave at finde frem til egnede komponenter, der opfylder de ovennævnte forudsætninger på optimal måde.

Det viste sig, at man når frem til oxidationshårfarvestoffer, som opfylder de stillede krav i særlig høj grad, når man som koblingskomponenter benytter de nedenfor beskrevne hidtil ukendte forbindelser i kombination med sædvanlige fremkalderforbindelser.

Opfindelsen angår m-phenylendiaminderivater, der er ejendommelige ved, at de har formlen I

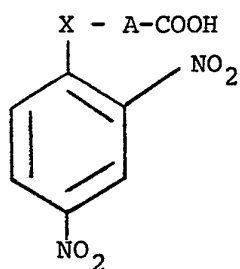
2



(I)

- 5 hvori X betyder et oxygenatom eller ikke er til stede, medens A står for en alkylengruppe med 1 - 4 carbonatomer, eller deres ammonium-, alkalimetall- eller jordalkalimetalsalte.

10 Forbindelserne ifølge opfindelsen kan fremstilles ved, at man på i og for sig kendt måde omsætter forbindelser med formelen II



(II)

15

hvor X og A har den for formelen I angivne betydning, med hydrogen i nærværelse af en katalysator.

- 20 Opfindelsen angår endvidere hårfarvemidler på basis af oxidationsfarvestoffer og sædvanlige fremkalderforbindelser, hvilke midler er ejendommelige ved et indhold af forbindelser med formelen I og/eller ammonium-, alkalimetall- eller jordalkalimetalsalte deraf som koblingskomponenter.
- 25 Ved deres anvendelse som koblingskomponenter resulterer forbindelserne ifølge opfindelsen med formelen I sammen med de i almindelighed til oxidationshårfarvning benyttede fremkalderforbindelser i meget intensive farvetoner i det blå og violette område og frembyder således en væsentlig
- 30 berigelse af de oxidative hårfarvningsmuligheder. Derudover udmærker m-phenylendiaminderivaterne ifølge opfindelsen sig ved meget gode ægthedsegenskaber af de der-

med opnåede farvninger, ved god opløselighed i vand, god lagringsbestandighed samt ved toksikologisk og dermatologisk ufarlighed.

5 Hårfarvemidler på basis af oxidationsfarvestoffer med et indhold af m-phenylendiaminderivater med formlen I og/eller ammonium-, alkali- og jordalkalisalte deraf samt de i oxidationshårfarvemidler sædvanlige fremkalderforbindelser repræsenterer følgende særlig værdifulde præparater på oxidationshårfarvemidlernes område.

10 De som udgangsmateriale for fremstillingen af m-phenylen=diaminderivaterne med formlen I benyttede 2,4-dinitro=phenylforbindelser repræsenterer en kendt forbindelsesklasse. De kan fremstilles ifølge eller i analogi med fra litteraturen kendte fremgangsmåder. I denne sammenhæng henvises til Gazz. Chim.Ital. 22 I (1892), side 242, 15 Ber. 13 (1880), side 1680, Ber. 40 (1907), side 1596, Ber. 42 (1909), side 1310 og J.Med.Chem. 11 (1968), side 424.

20 Reduktionen af forbindelserne med formlen II med hydrogen foregår i nærværelse af hydrogeneringskatalysatorer, såsom eksempelvis palladium, der er udfældet på aktivt carbon, i almindelighed uden varmetilførsel udefra.

25 Som eksempler på m-phenylendiaminderivater ifølge opfindelsen kan nævnes 2,4-diaminophenyleddikesyre, 2,4-diaminophenoxyeddikesyre, 3-(2,4-diaminophenyl)-propionsyre, 3-(2,4-diaminophenoxy)-propionsyre, 2-(2,4-diaminophenyl)-smørsyre, 4-(2,4-diaminophenyl)-smørsyre og 4-(2,4-diaminophenoxy)-smørsyre.

30 Som eksempler på fremkalderkomponenter, som kan benyttes i hårfarvemidlerne ifølge opfindelsen, kan nævnes primære aromatiske aminer med en yderligere i p-stilling tilstedeværende funktionel gruppe, såsom p-phenylendiamin, p-

- toluylendiamin, p-aminophenol, N-methyl-p-phenylendiamin, N,N-dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-diethyl-methyl-p-phenylendiamin, N-ethyl-N-hydroxyethyl-p-phenylendiamin, chlor-p-phenylendiamin, N,N-bis-hydroxyethylamino-p-phenylendiamin, methoxy-p-phenylendiamin, 2-chlor- og 2,6-dichlor-p-phenylendiamin, 2-chlor-6-brom-p-phenylendiamin, 2-chlor-6-methyl-p-phenylendiamin, 6-methoxy-3-methyl-p-phenylendiamin og andre forbindelser af den nævnte art, der yderligere indeholder en eller flere funktionelle grupper, såsom OH-grupper, NH₂-grupper, NHR-grupper eller NR₂-grupper, idet R betegner en alkyl- eller hydroxyalkylgruppe med 1 - 4 carbonatomer, samt endvidere diaminopyridinderivater, heterocykliske hydrazonderivater, såsom 1-methyl-pyrrolidon-(2)-hydrazon, 4-aminopyrazolonderivater, såsom 4-amino-1-phenyl-3-carbamoylpyrazolon-5 og N-butyl-N-sulfobutyl-p-phenylen-diamin, tetraaminopyrimidiner, såsom 2,4,5,6-tetraamino-pyrimidin, 2-methylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 4,5-diamino-2,6-bismethylaminopyrimidin, 2,5-diamino-4-diethylamino-6-methylaminopyrimidin, 2,4,5-triamino-6-dimethylaminopyrimidin, 2,4,5-triamino-6-piperidino-pyrimidin, 2,4,5-triamino-6-anilinopyrimidin, 2,4,5-triamino-6-morpholinopyrimidin og 2,4,5-triamino-6-β-hydroxyethylaminopyrimidin.
- I hårfarvemidlerne ifølge opfindelsen anvendes fremkalderkomponenterne i almindelighed i ca. molære mængder, regnet i forhold til de benyttede koblingsforbindelser. Selv om den molære anvendelse har vist sig hensigtsmæssigt, er det imidlertid ikke nogen ulempe, når koblingskomponenten anvendes i et vist overskud eller underskud.

Det er endvidere ikke nødvendigt, at fremkalderkomponenten og koblingsforbindelsen foreligger som enhedsprodukter, idet såvel fremkalderkomponenten som koblingsmidlet kan foreligge som blandinger af de pågældende ovenfor nævnte forbindelser.

Derudover kan hårfarvemidlerne ifølge opfindelsen indeholde andre kendte og sædvanlige koblingsmidler samt også eventuelt sædvanlige farvestoffer til direkte påføring i blanding, såfremt disse er nødvendige til opnåelse af visse farvenuancer.

Den oxidative kobling, d.v.s. fremkaldelsen af farvningen, kan principielt ligesom i tilfælde af andre oxidationshårfarvestoffer også foregå ved hjælp af luftens oxygen. Hensigtsmæssigt anvendes imidlertid kemiske oxidationsmidler. Som sådanne kommer især hydrogenperoxid eller dettes tillejningsprodukter til urinstof, melamin samt natriumperborat samt blandinger af sådanne hydrogenperoxidtillejningsforbindelser med kaliumperoxid=disulfat i betragtning.

Hårfarvemidlerne ifølge opfindelsen bliver med henblik på anvendelsen indarbejdet i passende kosmetiske præparater, såsom cremer, emulsioner, geler eller simple opløsninger og umiddelbart før anvendelsen på håret tilsat et af de nævnte oxidationsmidler. Sådanne farvningspræparaters koncentration af koblingsmiddel/fremkalderkombination andrager 0,2 - 5 vægt%, fortrinsvis 1 - 3 vægt%. Til fremstilling af cremer, emulsioner eller geler blandes farvestofkomponenterne med de til sådanne præparater sædvanlige yderligere bestanddele. Som sådanne yderligere bestanddele kan eksempelvis nævnes befugtnings- eller emulgeringsmidler af anionisk eller ikke-ionisk type, såsom alkylbenzensulfonat, fedtalkoholsulfater, alkylsulfonater, fedtsyrealkanolamider, tillejningsprodukter af ethylenoxid til fedtalkoholer, fortykkelsemidler, såsom methylcellulose, stivelse, højere fedtalkoholer, paraffinolie, fedtsyrer, og endvidere parfumeolier og hårplejemidler, såsom pantothen-syre og cholesterol. De nævnte tilsætningsstoffer anvendes i de til disse formål sædvanlige mængder, såsom eksempelvis befugtnings- og emulgeringsmidler i koncentrationer på 0,5 - 30 vægt% og fortykkel-

sesmidler i koncentrationer fra 0,1 til 25 vægt%, regnet i forhold til det samlede præparat.

5 Anvendelsen af hårfarvemidlerne ifølge opfindelsen kan, uafhængigt af om der er tale om en opløsning, en emulsion, en creme eller en gel, foregå i svagt surt, neutralt eller især alkalisk miljø ved en pH-værdi fra 8 til 10. Anvendelsestemperaturen ligger i området fra 15 til 40°C. Efter en indvirkningstid på ca. 30 minutter fjernes hårfarvemidlet fra håret, som skal farves, ved
10 hjælp af skylning. Herefter bliver håret eftervasket med en mild shampoo og tørret.

Med hårfarvemidlerne ifølge opfindelsen kan der ved anvendelse af forskellige fremkalderkomponenter og koblingsmidler dækkes et bredt spektrum af røde til mørke-
15 brune toner. De opnåede farvninger har gode lys-, vaske- og gnideægthedsegenskaber og kan med reduktionsmidler let fjernes igen.

De efterfølgende eksempler skal belyse opfindelsen nærmere, uden at den begrænses dertil.

20 EKSEMPLER.

Først beskrives fremstillingen af de i de følgende eksempler til de forskellige farvninger som koblingskomponenter benyttede natriumsalte af 2,4-diaminophenyleddikesyre (K 1) og af 2,4-diaminophenoxyeddikesyre (K 2) ifølge opfindelsen.

25 A) Natriumsalt af 2,4-diaminophenyleddikesyre (K 1).

5 g 2,4-dinitrophenyleddikesyre blev opløst i en opløsning af 1,9 g natriumhydrogencarbonat i 200 ml vand og ved stuetemperatur reduceret med hydrogen i nærværelse af 0,3 g palladium/carbon. Efter afsluttet hydrogenoptagelse
30 blev katalysatoren frafiltreret, og filtratet blev ind-

dampet i en rotationsfordamper ved en badtemperatur på maksimalt 30°C. Der opnåedes 3,5 g 2,4-diaminophenyl=eddikesyrenatriumsalt.

Analyse: $C_8H_9N_2Na + 1,5 H_2O$.

5 Beregnet: 5,62% H; 10,69% Na.

Fundet: 5,30% H; 10,70% Na.

IR-spektrum (KBr): Carbonylbånd ved 1.620 og 1.423 cm^{-1} .

B) Natriumsalt af 2,4-diaminophenoxyeddikesyre (K 2).

10 5 g 2,4-dinitrophenoxyeddikesyre blev opløst i en opløsning af 1,8 g natriumhydrogencarbonat i 200 ml vand og reduceret med hydrogen i nærværelse af 0,3 palladium/carbon. Efter afsluttet hydrogenoptagelse blev katalysatoren frafiltret. Ved hjælp af inddampning af filtratet i en rotationsfordamper ved en badtemperatur på maksimalt 30°C opnåedes
15 2,5 g 2,4-diaminophenoxyeddikesyrenatriumsalt.

Analyse: $C_8H_9N_2O_3Na + 1,5 H_2O$.

Beregnet: 41,56% C; 5,23% H; 12,11% N; 31,14% O.

Fundet: 41,80% C; 4,94% H; 12,00% N; 31,40% O.

IR-spektrum (KBr): Carbonylbånd ved 1.620 og 1.423 cm^{-1} .

20 Som fremkalderkomponenter benyttedes følgende forbindelser:

E 1: Tetraaminopyrimidinsulfat.

E 2: p-toluylendiammoniumsulfat.

E 3: N-methyl-p-phenyldiammoniumsulfat.

E 4: N-ethyl-N-hydroxyethyl-p-phenyldiammoniumsulfat.

25 E 5: [N-(2-[N-ethyl-N-(4-amino-3-methylphenyl)-amino]-ethyl)-methansulfonamid-sesquisulfat (monohydrat)].

E 6: N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl)-1,4-phenyldiaminsulfat (monohydrat).

Hårfarvemidlerne ifølge opfindelsen blev benyttet i form af en creme-emulsion. Herved blev der i en emulsion af

10 vægtdele fedtalkoholer med kædelængden $C_{12}-C_{18}$,

5 10 vægtdele fedtalkoholsulfat (natriumsalt)
med kædelængden $C_{12}-C_{18}$ og

75 vægtdele vand

indarbejdet 0,01 mol af de i de efterfølgende tabeller
anførte fremkalderforbindelser og koblingsmidler. Der-
10 efter blev emulsionens pH-værdi indstillet på 9,5 ved
hjælp af ammoniak, og emulsionen blev bragt op på 100
vægtdele med vand. Den oxidative kobling blev gennemført
med en 1% hydrogenperoxidopløsning som oxidationsmid-
del, idet der til 100 vægtdele af emulsionen blev benyt-
tet 10 vægtdele hydrogenperoxidopløsning. Farvecremen
15 med det tilsatte oxidationsmiddel blev påført på 90% gråt,
ikke særligt forbehandlet menneskehår og efterladt der i
30 minutter. Efter afslutning af farveprocessen blev
håret vasket med et sædvanligt hårvaskemiddel og derpå
tørret. De derved opnåede farvninger fremgår af den ef-
20 terfølgende tabel 1.

TABEL 1.

	Eksempel	a) Koblings- middel	b) Fremkalder	Med 1% H ₂ O ₂ -opløsning opnået farvenuance
	1	K 1	E 1	Olivengul
	2	K 1	E 2	Sortblå
5	3	K 1	E 3	Turkis
	4	K 2	E 4	Violetsort
	5	K 2	E 5	Blåsort
	6	K 2	E 6	Blåsort
	7	K 2	E 1	Mørkegrøn
10	8	K 2	E 2	Mørk violet

C) Natriumsalt af 3-(2,4-diaminophenyl)-propionsyre.

Fremstilling af 3-(2,4-dinitrophenyl)-propionsyre.

12 g 3-phenylpropionsyre blev opløst i 48 ml koncentreret svovlsyre. Til denne opløsning tildryppedes en blanding af 24 ml koncentreret svovlsyre og 12 ml salpetersyre med massefylden 1,52 under omrøring, hvorunder temperaturen blev holdt under 30°C. Efter at der i 3 timer ved stuetemperatur var blevet efteromrørt, blev der udhældt på is, frasuget, vasket med vand og tørret i vakuum ved 50°C. Der opnåedes 10,6 g 3-(2,4-dinitrophenyl)-propionsyre med smeltepunkt 113 - 117°C.

Fremstilling af natriumsaltet af 3-(2,4-diaminophenyl)-propionsyre.

3-(2,4-dinitrophenyl)-propionsyren blev ved hjælp af natriumcarbonat overført til natriumsaltet og reduceret i vandig opløsning svarende til angivelserne under A. Ud fra 5 g 3-(2,4-dinitrophenyl)-propionsyre opnåedes 3,5 g 3-(2,4-diaminophenyl)-propionsyrenatriumsalt.

Analyse: $C_8H_{11}N_2O_2Na + 2 H_2O$.

Beregnet: 45,38% C; 11,76% N.

Fundet: 45,40% C; 12,10% N.

IR-spektrum: Carboxylatbånd ved 1.560 og 1.405 cm^{-1} .

5 D) Natriumsalt af 2-(2,4-diaminophenoxy)-propionsyre.

Fremstilling af 2-(2,4-dinitrophenoxy)-propionsyre.

Til 40 ml til $-5^{\circ}C$ kølet salpetersyre med massefylden 1,52 blev der portionsvis tilsat 9,96 g 2-phenoxypropionsyre ved denne temperatur. Efter afsluttet tilsætning blev
10 der yderligere efteromrørt i 10 minutter ved $-5^{\circ}C$ og derpå oparbejdet svarende til angivelserne under C. Der opnåedes 14 g 2-(2,4-dinitrophenoxy)-propionsyre med smeltepunkt 167 - $171^{\circ}C$.

15 Fremstilling af natriumsaltet af 2-(2,4-diaminophenoxy)-propionsyre.

2-(2,4-dinitrophenoxy)-propionsyren blev ved hjælp af natriumhydrogencarbonat overført til natriumsaltet og i vandig opløsning reduceret og isoleret svarende til angivelserne under A. Ud fra 5 g 2-(2,4-dinitrophenoxy)-propionsyre
20 opnåedes 2,4 g natriumsalt af 2-(2,4-diaminophenoxy)-propionsyren.

Analyse: $C_9H_{11}N_2O_3Na + 2 H_2O$.

Beregnet: C = 42,52%; H = 5,91%.

Fundet: C = 42,40%; H = 5,90%.

25 IR-spektrum: Carboxylatbånd ved 1.600 og 1.412 cm^{-1} .

E) Natriumsalt af 2-(2,4-diaminophenoxy)-smørsyre.

Fremstilling af 2-(2,4-dinitrophenoxy)-smørsyre.

Syntesen foregik analogt med angivelserne under D, hvorved
der ud fra 10,8 g 2-phenoxy-smørsyre opnåedes 12,8 g 2-
5 (2,4-dinitrophenoxy) - smørsyre med smeltepunkt 120 - 123°C.

Fremstilling af natriumsaltet af 2-(2,4-diaminophenoxy)-
smørsyre.

Med henblik på overføring til natriumsaltet blev 5,3 g
2-(2,4-dinitrophenoxy)-smørsyre reduceret og oparbejdet
10 svarende til angivelserne under D. Der opnåedes 3,3 g
natriumsalt af 2-(2,4-diaminophenoxy)-smørsyre.

Analyse: $C_{10}H_{13}N_2O_3Na + 2 H_2O$.

Beregnet: C = 44,78%; N = 10,45%.

Fundet: C = 44,70%; N = 10,00%.

15 IR-spektrum: Carboxylatbånd ved 1.600 og 1.412 cm^{-1} .

Farvningerne med produkterne C, D og E som koblingskomponen-
ter og E 1 (tetraaminopyrimidinsulft) og E 2 (p-toluylen=
diammoniumsulfat) som fremkaldermidler førte til følgende
resultater.

20

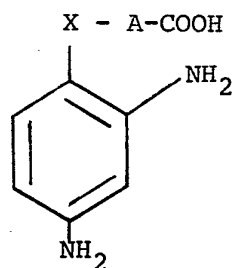
TABEL 2.

Eksempel	a) Koblings- middel	b) Fremkalder	Med 1% H ₂ O ₂ -opløsning opnået farvenuance
9	C	E 1	Oliven
10	C	E 2	Blågrå
11	D	E 1	Gråturkis
12	D	E 2	Blågrå
13	E	E 1	Gråturkis
14	E	E 2	Blågrå

25

P a t e n t k r a v .

1. m-phenylendiaminderivater, k e n d e t e g n e t ved, at de har formlen I



(I)

5 hvori X betyder et oxygenatom eller ikke er til stede, medens A står for en alkylengruppe med 1 - 4 carbonatomer, eller deres ammonium-, alkalimetall- eller jordalkalimetalsalt.

2. Hårfarvemidler på basis af oxidationsfarvestoffer og sædvanlige fremkalderforbindelser, k e n d e t e g n e t ved et indhold af forbindelser med formlen I ifølge krav 1 og/eller ammonium-, alkalimetall-, eller jordalkalimetall-salte deraf som koblingskomponenter.

3. Hårfarvemidler ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved et indhold af fremkalder- og koblingsmiddelkombination i en mængde på 0,2 - 5 vægt%, fortrinsvis 1 - 3 vægt%, regnet i forhold til det samlede hårfarvemiddel.

Fremdragne publikationer:
