



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 15 002 T2 2004.06.24

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 000 950 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 15 002.7

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 122 210.0

(96) Europäischer Anmeldetag: 06.11.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 17.05.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 25.02.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 24.06.2004

(51) Int Cl.⁷: C07F 7/08

C07F 7/21, C07C 255/41, A61K 7/42,
A61J 1/00

(30) Unionspriorität:

98121456 11.11.1998 EP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

DSM IP Assets B.V., Heerlen, NL

(72) Erfinder:

Bringhen, Alain, 1244 Choulex, CH; Huber, Ulrich,
8703 Erlenbach, CH

(74) Vertreter:

Lederer & Keller, 80538 München

(54) Bezeichnung: Indanylidenerbindungen

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

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

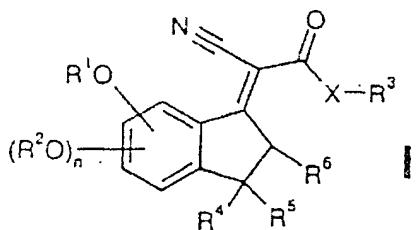
Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft neue Indanylidenderivatverbindungen, die Ultravioletstrahlung wirksam absorbieren, und Lichtschutzzusammensetzungen, die diese Indanylidenderivatverbindungen enthalten.

[0002] Lichtschutzzusammensetzungen mit Indanylidenderivatverbindungen werden in der Europäischen Patentsschrift EP 0823 418 A2 beschrieben. Diese Veröffentlichung bezieht sich speziell auf Cyano-(2,3-dihydroxy-1H-inden-1-yliden)essigsäureesterverbindungen. Diese Verbindungen haben keine ausreichende Löslichkeit in den Medien, die gewöhnlich in Kosmetika angewendet werden, insbesondere in Öl und Fetten. Weiterhin ist es wünschenswert, dass der aktive Inhaltsstoff auf der Oberfläche der Haut bleibt, statt in sie oder durch die Haut einzudringen.

[0003] Es wurde nun gefunden, dass Verbindungen mit einem Indanylidenderivatrest, der über einen Linker auf ein Silan, einen Oligosiloxan- oder Polysiloxananteil gepropft ist, das Problem des Eindringens überwinden und eine verbesserte Löslichkeit zeigen.

[0004] Erfindungsgemäß werden Verbindungen der allgemeinen Formel I



bereitgestellt, worin

X O oder NH bedeutet;

R¹ C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkyl, bei dem mindestens eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist, C₃-C₂₀-Alkenyl, C₃-C₂₀-Alkinyl oder eine Gruppe YS bedeutet;

R² C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkyl, bei dem mindestens eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist, C₃-C₂₀-Alkenyl, C₃-C₂₀-Alkinyl oder eine Gruppe YS bedeutet oder R¹ und R² zusammen mit benachbarten C-Atomen einen Dioxomethylenring bilden können;

R³ C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkyl, bei dem mindestens eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist, C₃-C₂₀-Alkenyl, C₃-C₂₀-Alkinyl oder eine Gruppe YS bedeutet;

R⁴, R⁵, R⁶ jeweils unabhängig H oder C₁-C₂₀-Alkyl bedeuten;

n 0, 1 oder 2 bedeutet;

Y eine Linkergruppe bedeutet;

S einen Silan-, Oligosiloxan- oder Polysiloxananteil bedeutet

mit dem Vorbehalt, dass mindestens einer der Reste R¹, R² oder R³ YS bedeutet.

[0005] Der Ausdruck "C₁-C₂₀-Alkyl" bedeutet im vorliegenden Zusammenhang geradkettige oder verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, sec.-Butyl, Isobutyl, Pentyl, Neopentyl, Hexyl, 2-Ethylhexyl, Octyl und dgl.

[0006] Der Ausdruck "C₂-C₂₀-Alkyl, worin mindestens eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist" bezieht sich in diesem Zusammenhang auf geradkettige oder verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 19 Kohlenstoffatomen mit mindestens einer Gruppe wie -(CH₂-O)-, -(CH₂-CH₂-O)-, -(CH₂-CH₂-CH₂--CH₂-O) und dgl.

[0007] Der Ausdruck "C₃-C₂₀-Alkenyl" bezieht sich in diesem Zusammenhang auf geradkettige oder verzweigte ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, die eine Doppelbindung enthalten, wie Propen-2-yl, Propen-3-yl, Buten-3-yl, Buten-4-yl, Penten-4-yl, Penten-5-yl und dgl.

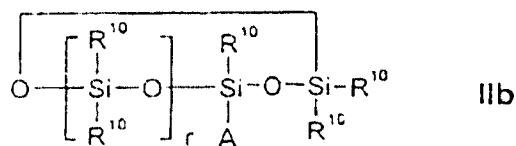
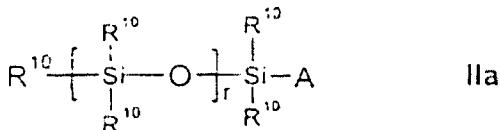
[0008] Der Ausdruck "C₃-C₂₀-Alkinyl" bezieht sich in diesem Zusammenhang auf geradkettige oder verzweigte ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, die eine Dreifachbindung enthalten, wie Propargyl und dgl.

[0009] Der Ausdruck "Linkergruppe" bezieht sich in diesem Zusammenhang auf eine zweiwertige C₃-C₁₂-Alkenyen- oder Alkenyenketten, die den Silan-, Oligosiloxan- oder Polysiloxananteil mit dem UV-absorbierenden chromophoren Rest verbindet. Der Ausdruck "zweiwertige C₃-C₁₂-Alkenyenketten" umfasst geradkettige oder verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffreste, wie 3-Propylen, 2-Propylen, 2-Methyl-3-propylen, 3-Butylen, 4-Butylen, 4-Pentylen, 5-Pentylen, 6-Hexylen und dgl. Der Ausdruck "zweiwertige C₃-C₁₂-Alkenyenketten" umfasst ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit einer oder mehreren Mehrfachbindungen, wie 2-Propen-2-ylen, 2-Propen-3-yl, 3-Buten-3-yl, 3-Buten-4-yl, 4-Penten-4-yl, 4-Penten-5-yl, (3-Methyl)penta-2,4-dien-4- oder -5-yl, 11-Dodecen-11-yl und dgl. Die Ketten können durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein, was Gruppen bildet, wie 2-Ethoxy-eth-2-yl, 4-Butyloxy-eth-2-yl, 3,6-Dioxa-8-octylen und dgl. Bevorzugte Linkergruppen sind: 3-Propylen, 4-Butylen, 2-Propen-2-yl, 2-Propen-3-yl oder 3-Buten-4-yl.

[0010] Der Ausdruck "Silan" bezieht sich in diesem Zusammenhang auf eine Gruppe $-\text{SiR}^7\text{R}^8\text{R}^9$, worin R^7 , R^8 und R^9 jeweils unabhängig $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$ oder Phenyl bedeuten.

[0011] "C₁-C₆-Alkyl"- und "C₁-C₆-Alkoxy"-Reste können geradkettig oder verzweigt sein, wie z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Thexyl, (1,1,2-Dimethylpropyl) bzw. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Iso-propoxy, n-Butoxy, tert.-Butoxy, Thexoxy. Bevorzugt sind Alkylsilangruppen, wie Trimethylsilan, Triethylsilan, Tripropylsilan, Triisopropylsilan, Dimethyl-tert.-butylsilan, Dimethylhexylsilan, Triphenylsilan, Dimethylphenylsilan und dgl.

[0012] Der Ausdruck "Oligosiloxan" bezieht sich in diesem Zusammenhang auf Gruppen der allgemeinen Formel $-\text{SiR}^{10}_m(\text{OSiR}^{10}_3)_n$, mit $m = 0, 1$ oder 2 ; $n = 3, 2$ oder 1 und $m + n = 3$, oder Gruppen der allgemeinen Formel IIa oder IIb



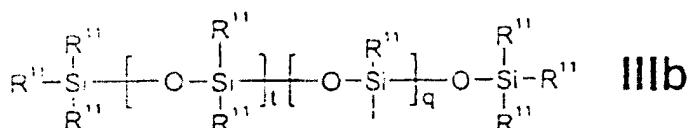
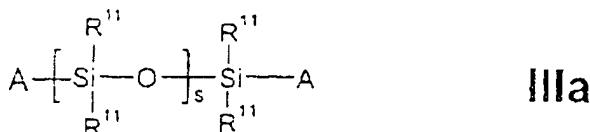
worin

A eine Bindung an den Linker Y bedeutet;

R^{10} C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl bedeutet;

r 1 bis 9 bedeutet.

[0013] Der Ausdruck "Polysiloxan" bezieht sich in diesem Zusammenhang auf Gruppen der allgemeinen Formeln IIIa oder IIIb,



worin

A eine Bindung an den Linker Y ist,

R^{11} C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl bedeutet;

s einen Wert von 4 bis 250 hat;

t einen Wert von 5 bis 250 hat;

q einen Wert von 1 bis 30 hat.

[0014] Die Reste R¹ und R² sind bevorzugt C₁-C₆-Alkyl, bevorzugter C₁-C₄-Alkyl, am meisten bevorzugt Methyl oder eine Gruppe YS.

[0015] Der Rest R³ ist bevorzugt C₁-C₆-Alkyl, bevorzugter C₁-C₄-Alkyl, am meisten bevorzugt Ethyl oder eine Gruppe YS.

[0016] Die Reste R⁴ und R⁵ sind bevorzugt C₁-C₆-Alkyl, bevorzugter C₁-C₄-Alkyl, am meisten bevorzugt Methyl.

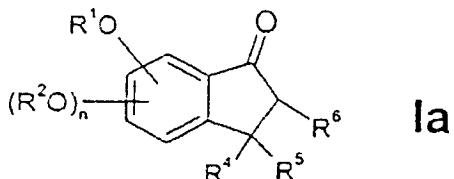
[0017] Der Rest R⁶ ist bevorzugt C₁-C₆-Alkyl, bevorzugter C₁-C₄-Alkyl, am meisten bevorzugt Methyl oder Wasserstoff.

[0018] Die Reste R¹⁰ und R¹¹ sind bevorzugt C₁-C₆-Alkyl, bevorzugter C₁-C₄-Alkyl, am meisten bevorzugt Methyl.

[0019] Der Wert für "n" ist bevorzugt 0 oder 1.

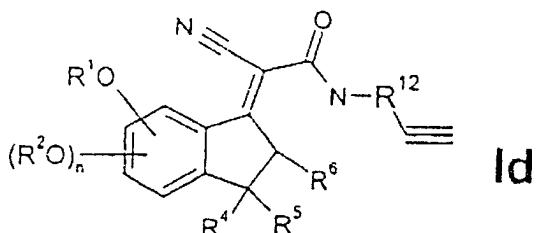
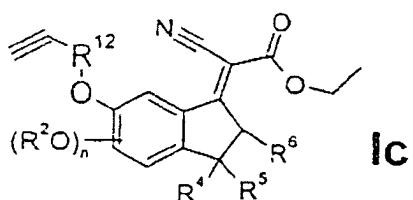
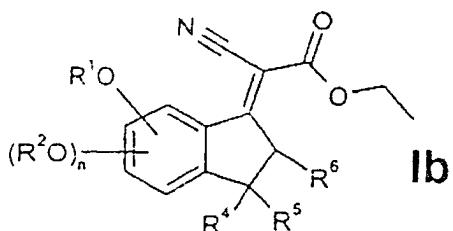
[0020] Der Wert für "r" ist bevorzugt 1 bis 3.

- [0021] Der Wert für "s" ist bevorzugt 5 bis 150.
 [0022] Der Wert für "q" ist bevorzugt 2 bis 10, bevorzugter ein statistischer Mittelwert von etwa 4.
 [0023] Der Wert für "t" ist bevorzugt 5 bis 150, bevorzugter ein statistischer Mittelwert von etwa 60.
 [0024] Jede Gruppe R¹, R² oder R³ kann YS bedeuten. Somit kann die Silan-, Oligosiloxan- oder Polysiloxaneinheit über Y an den Indanring oder an die Carboxy- oder Amidgruppe gebunden sein. Bevorzugt ist die Silan-, Oligosiloxan- oder Polysiloxaneinheit an die Carboxy- oder Amidgruppe gebunden (R³ = YS).
 [0025] Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können wie folgt hergestellt werden:
 [0026] In einer ersten Stufe werden Verbindungen der allgemeinen Formel Ia



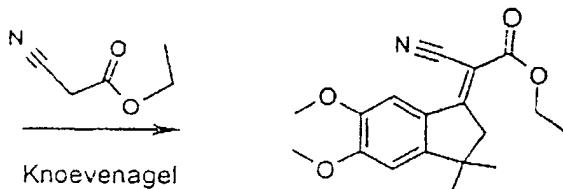
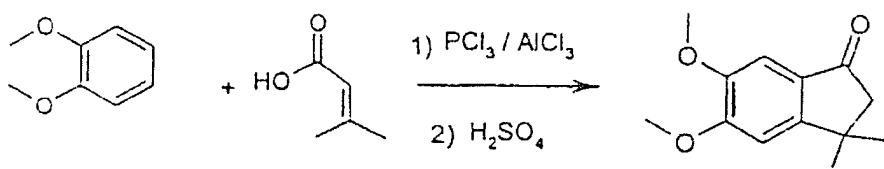
worin R¹, R², R⁴, R⁵, R⁶ und n wie oben definiert sind, mit bekannten Reaktionen aufgebaut (F. Camps, Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem. (1984), 39B(12), 1801-5), Tetrahedron Letters 27, 2941 (1973).

[0027] In einer zweiten Stufe werden Indanylidenderivative der allgemeinen Formeln Ib, Ic und Id

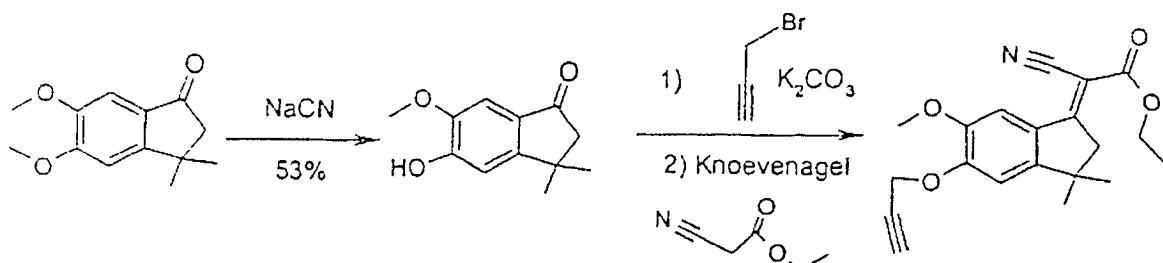


worin R¹, R², R⁴, R⁵, R⁶ und n wie oben definiert sind und R¹² eine zweiwertige C₃-C₁₂-Alkylen- oder Alkenylenkette ist, mit bekannten Reaktionen aufgebaut, wie der Knoevenagel-Reaktion. Wie oben angegeben, kann die zweiwertige C₃-C₁₂-Alkylen- oder Alkenylenkette durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein.

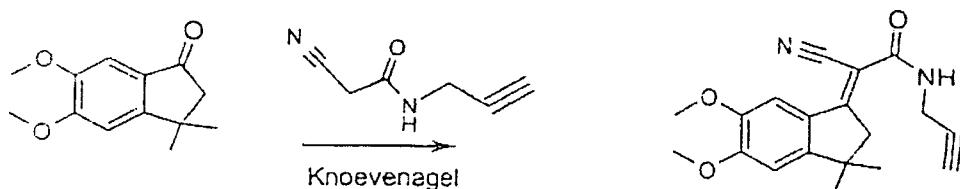
[0028] Ein Beispiel für den Aufbau einer Indanylidenderivat der allgemeinen Formel Ib ist unten angegeben für eine Verbindung, worin R¹ und R² Methyl sind, n 1 ist, R⁴ und R⁵ Methyl sind, R⁶ Wasserstoff ist und X Sauerstoff ist. Die entsprechenden Verbindungen, worin R¹, R², R⁴, R⁵, R⁶ und n wie oben definiert sind, können entsprechend hergestellt werden. Die Details sind in Beispiel 1 beschrieben.



[0029] Ein Beispiel für den Aufbau einer Indanylidenvverbindung der allgemeinen Formel Ic ist unten angegeben für eine Verbindung, worin R² Methyl ist, n 1 ist, R⁴ und R⁵ Methyl sind, R⁶ Wasserstoff ist und X Sauerstoff ist. Die entsprechenden Verbindungen, worin R², R⁴, R⁵, R⁶ und n wie oben definiert sind, können entsprechend hergestellt werden. Die Details sind in den Beispielen 11a und 11b beschrieben.

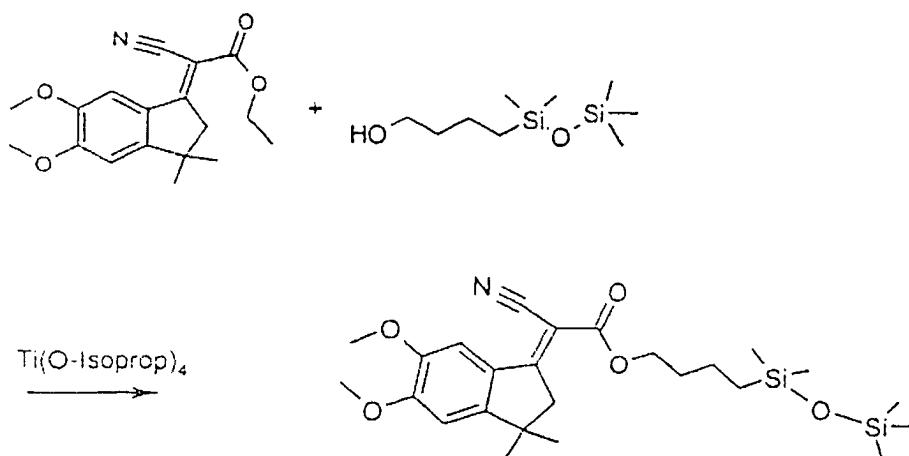


[0030] Ein Beispiel für den Aufbau einer Indanylidenvverbindung der allgemeinen Formel Id ist unten angegeben für eine Verbindung, worin R¹ und R² Methyl sind, n 1 ist, R⁴ und R⁵ Methyl sind, R⁶ Wasserstoff ist und X Stickstoff ist. Die entsprechenden Verbindungen, worin R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und n wie oben definiert sind, können entsprechend hergestellt werden. Die Details sind in den Beispielen 8a und 8b beschrieben.



[0031] In einer dritten Stufe werden die Indanylidenvverbindungen der allgemeinen Formeln Ib, Ic und Id mit der Gruppe YS mit bekannten Reaktionen entweder über eine Umesterungsreaktion oder Hydrosilylierungsreaktion verbunden.

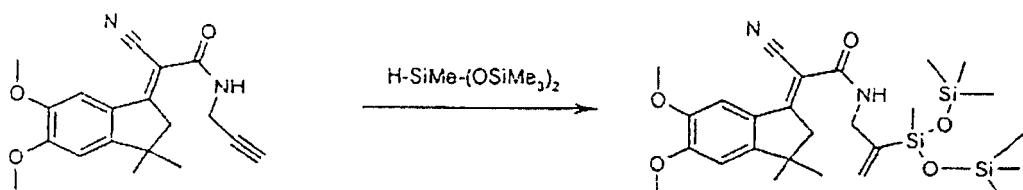
[0032] Ein Beispiel für eine Umesterungsreaktion ist unten angegeben für die Reaktion zwischen einer Verbindung der Formel Ib, worin X Sauerstoff ist, R¹ und R² Methyl sind, n 1 ist, R⁴ und R⁵ Methyl sind, R⁶ Wasserstoff ist, und einer Verbindung ZYS, worin Z Hydroxy ist, Y 4-Butyl ist und S ein Oligosiloxan der Formel IIa ist, worin R¹⁰ Methyl ist und r 1 ist. Die Details sind in Beispiel 2 beschrieben. Die entsprechenden Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin X Sauerstoff ist, z. B. die Beispiele 3 bis 7, können entsprechend hergestellt werden.



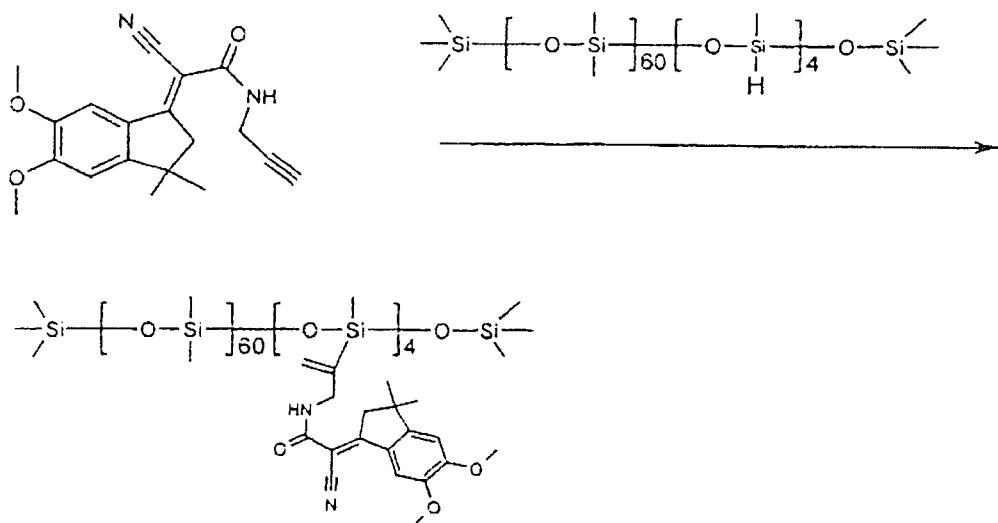
[0033] In der Hydrosilylierungsreaktion werden Verbindungen der allgemeinen Formeln Ic und Id mit einer SiH-haltigen Oligosiloxan- oder Polysiloxanverbindung umgesetzt entsprechend den Oligosiloxan- oder Polysiloxanresten, wie oben definiert.

[0034] Zwei Beispiele für eine Hydrosilylierungsreaktion sind unten angegeben für die Reaktion zwischen einer Verbindung der Formel Id und einem SiH-haltigen Oligosiloxan bzw. einer Polysiloxanverbindung. Die Details sind in den Beispielen 8, 9 und 10 beschrieben. Entsprechende Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin X Stickstoff ist und R³YS ist, können entsprechend hergestellt werden.

a) Hydrosilylierung gemäß Beispiel 8



b) Hydrosilylierung gemäß Beispiel 9



[0035] Die Beispiele 11 und 12 beschreiben die Hydrosilylierungsreaktion zwischen einer Verbindung der allgemeinen Formel Ic und einer SiH-haltigen Oligosiloxan- bzw. Polysiloxanverbindung. Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin X Stickstoff ist und R¹YS ist, können entsprechend hergestellt werden.

[0036] Die Herstellung von neuen Lichtschutzmitteln, insbesondere von Präparaten zum Hautschutz bzw. Sonnenschutzpräparate für Alltagskosmetika beinhaltet, dass eine Verbindung der Formel I in einen Kosmetikgrundstoff eingearbeitet wird, der für Lichtschutzmittel üblich ist. Falls erforderlich, können andere übliche UV-A- bzw. UV-B-Filter während dieser Einarbeitung kombiniert werden. Solche Kombinationen von UV-Filters können eine synergistische Wirkung zeigen. Die Herstellung solcher Lichtschutzmittel ist dem Fachmann auf diesem Gebiet wohl bekannt. Die Menge von Verbindungen der allgemeinen Formel I und anderer bekannter

UV-Filter ist nicht kritisch. Geeignete Mengen sind etwa 0,5 bis etwa 12%.

[0037] Geeignete UV-B-Filter, d. h. Substanzen mit Absorptionsmaxima zwischen etwa 290 und 320 nm sind z. B. die folgenden organischen Verbindungen, die zu den breitesten Substanzklassen gehören:

- p-Aminobenzoësäurederivate, wie Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Isobutyl-, Octyldimethyl-, Amyldimethyl-, ethoxyliertes Ethyl-, propoxyliertes Ethylglyceryl- oder Ethylglycosyl-p-aminobenzoat und dgl.;
- Acrylate, wie 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat (Octocrylen), Ethyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat und dgl.;
- Anilinderivate, wie Methylaniliniummethosulfat und dgl.;
- Anthranilsäurederivate, wie Menthylantranilat und dgl.;
- Benzophenonderivate, wie Benzophenon-1 bis Benzophenon-12 und dgl.;
- Campherderivate, wie Methylbenzylidencampher, 3-Benzylidencampher, Campherbenzalkoniummethosulfat, Polyacrylamidomethylbenzylidencampher, Sulfobenzylidencampher, Sulfomethylbenzylidencampher, Terephthalidencamphersulfonsäure und dgl.;
- Cinnamatderivate, wie Octylmethoxycinnamat oder Ethoxyethylmethoxycinnamat, Diethanolaminmethoxycinnamat, Isoamylmethoxycinnamat und dgl. ebenso wie Zimtsäurederivate, die an Siloxane gebunden sind;
- Gallensäure, wie Digallyltriolat und dgl.;
- Imidazolderivate, wie z. B. Phenylbenzimidazolsulfonsäure und deren Salze;
- Salicylatderivate, wie Isopropylbenzyl-, Benzyl-, Butyl-, Octyl-, Isooctyl- oder Homomenthylsalicylat und dgl.;
- Triazolderivate wie Drometriazol, Hydroxydibutylphenyl-, Hydroxydiamylphenyl-, Hydroxyoctylphenyl- oder Hydroxyphenylbenztriazol und dgl.;
- Triazonenderivate, wie Octyltriazon, Diocetylbutamidotriazon und dgl. und
- Pigmente, wie z. B. mikroteilchenförmiges TiO₂.

[0038] Die Formulierung kann weiterhin UV-A-Filter enthalten, wie

- Dibenzoylmethanderivate, wie 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan und dgl.;
- Pigmente, wie z. B. mikroteilchenförmiges ZnO.
- Triazinverbindungen, wie in den Europäischen Patentanmeldungen EP 0693483 A1, EP 0704437 A2, EP 0704444 A1 und EP 0780382 A1 beschrieben;
- Organosiloxanverbindungen, wie in den Europäischen Patentanmeldungen EP 0538431 B1, EP 0709080 A1 und EP 0358584 B1 beschrieben;
- Malonate, wie in der Europäischen Patentanmeldung EP 895776 A2 beschrieben.

[0039] Der Ausdruck "mikroteilchenförmig" bezieht sich auf eine Teilchengröße von etwa 5 nm bis etwa 200 nm, insbesondere etwa 15 nm bis etwa 100 nm.

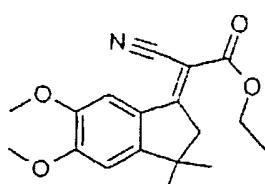
[0040] Als Kosmetikgrundstoff, der für Lichtschutzzusammensetzungen im Schutzbereich der vorliegenden Erfindung üblich ist, kann jedes übliche Präparat verwendet werden, das den kosmetischen Erfordernissen entspricht, z. B. Cremes, Lotionen, Emulsionen, Salben, Gele, Lösungen, Sprays, Stifte und Milch; siehe auch Sunscreens, Development, Evaluation and Regulatory Aspects, herausgeg. N. Y. Lowe, N. A. Shaath, Marcel Dekker, Inc. New York und Basel, 1990.

[0041] Im Hinblick auf ihre gute Lipophilie können die Verbindungen der allgemeinen Formel I gut in ölhaltige und fetthaltige Kosmetikpräparate eingearbeitet werden, wie z. B. in Kosmetikpräparate, die Dimethicone enthalten.

[0042] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung genauer, ohne ihren Schutzbereich in irgendeiner Art und Weise zu beschränken.

Beispiel 1

Cyano-(2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-3,3-dimethyl-1H-inden-1-yliden)essigsäureethylester

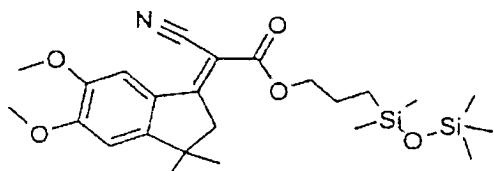


[0043] 122 g (0,55 Mol) 2,3-Dihydro-5,6-dimethoxy-3,3-dimethyl-1H-inden-1-on (CAS Nr. [4136-26-9], bezüglich der Herstellung siehe F. Camps, Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem. (1984), 39B (12), 1801-5), 63,3 g (0,56 Mol) Ethylcyanoacetat, 12 g (0,14 Mol) Piperidin, 12 g (0,1 Mol) Benzoësäure und 1000 ml Toluol wurden miteinander vermischt und 48 Stunden lang am Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf

Raumtemperatur gekühlt, mir verdünnter HCl, aq Na₂CO₃, Wasser gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Die Entfernung des Lösungsmittels und die Kristallisation aus EtOH ergaben 123,8 g eines gelben Feststoffs. (Schmelzpunkt 148–149°C). Ausbeute: 71%; E¹⁹⁶_{cm}: 790 (λ max.: 367 nm) in EtOH. Löslichkeit: 0,35% in Cétol LC.

Beispiel 2

Cyano-(2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-3,3-dimethyl-1H-inden-1-yliden)essigsäure-3-(1,1,3,3,3-pentamethyldisiloxanyl)propylester



a) 3-(1,1,3,3,3-Pentamethyldisiloxanyl)propanol

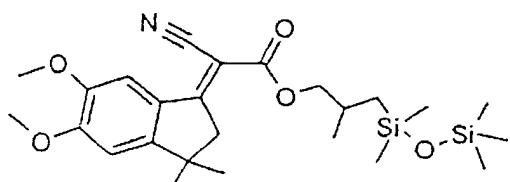
[0044] Ein 50-ml-Reaktionskolben wurde mit 13,6 ml (200 mmol) Allylalkohol und einer katalytischen Menge Divinyltetramethyldisiloxanplatinkomplex unter Inertatmosphäre beschickt und auf 60°C erhitzt. 19,5 ml (100 mmol) Pentamethyldisiloxan wurden langsam über einen Tropftrichter zugegeben. Die exotherme Reaktionsmischung wurde über Nacht bei 75°C gerührt und anschließend bei 105 bis 107°C/40 bis 41 mbar über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute 18,3 g (88,5% der Theorie) einer klaren Flüssigkeit.

b) Umesterung

[0045] Ein 25-ml-Reaktionskolben, der mit einer Destillationsbrücke ausgestattet war und an Vakuum angelassen war, wurde mit 2 g (6,3 mmol) Cyano-(2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-3,3-dimethyl-1H-inden-1-yliden)essigsäureethylester (siehe Beispiel 1), 1,37 g (6,6 mmol) 3-(1,1,3,3,3-Pentamethyldisiloxanyl)propanol (siehe oben) und 3 mg Tetraisopropylorthotitanat beschickt. Die Mischung wurde bei einem Vakuum von 360 mbar unter Rühren 11 Stunden lang auf 115 bis 120°C erhitzt. Überschüssiger silylierter Alkohol wurde bei 100°C/0,2 mbar entfernt und das restliche Produkt wurde über SiO₂ in Hexan : Ethylacetat (9 : 1 bis 8 : 2) chromatographiert, was 1,2 g (41%) eines flüssigen Honigs lieferte (Schmelzpunkt ca. 25°C), UV 364 nm (ε = 26.093), der eine ausgezeichnete Löslichkeit in kosmetischen Lösungsmitteln zeigte, wie >20% in Cétol LC (Cocoscaprylat/ Caprat) und mit Crodamol DA (Diisopropyladipat) mischbar war. Das Produkt zeigte in hoher Verdünnung einer Ethanollösung eine ausgezeichnete Fotostabilität unter Verwendung einer Hg-Lampe mit 150 W von Heraeus mit Pyrex-Filter.

Beispiel 3

Cyano-(2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-3,3-dimethyl-1H-inden-1-yliden)essigsäure-3-(1,1,3,3,3-pentamethyldisiloxanyl)-2-methylpropylester



a) 3-(1,1,3,3,3-Pentamethyldisiloxanyl)-2-methylpropanol

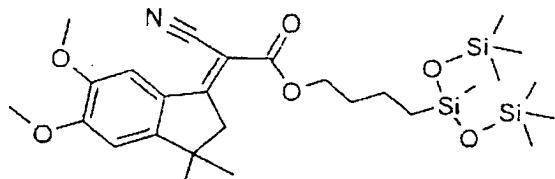
[0046] Die Reaktion von Beispiel 2a wurde wiederholt unter Verwendung von 2-Methylallylalkohol anstelle von Allylalkohol. Nach Destillation bei 105°C/40 × 10² Pa wurden 81% eines klaren flüssigen Produktes erhalten.

b) Umesterung

[0047] Die Reaktion von Beispiel 2b wurde wiederholt unter Verwendung von 3-(1,1,3,3,3-Pentamethyldisiloxanyl)-2-methylpropanol (siehe oben) anstelle von 3-(1,1,3,3,3-Pentamethyldisiloxanyl)propanol. Nach 15 Stunden Reaktionszeit wurde das Produkt eingeengt und wie oben chromatographiert, was 57% eines flüssigen Materials lieferte. UV 364 nm (ε = 25.200), mit der gleichen Löslichkeit und den gleichen Fotostabilitätseigenschaften, wie in Beispiel 2b beschrieben.

Beispiel 4

Cyano-(2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-3,3-dimethyl-1H-inden-1-yliden)essigsäure-4-(1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl)butylester



a) 4-(1,3,3,3-Tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl)butanol

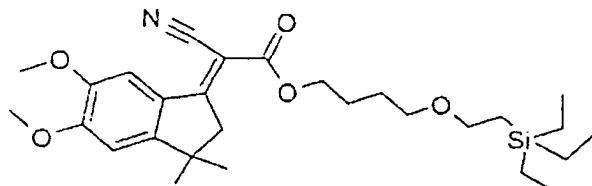
[0048] Die Reaktion von Beispiel 2a wurde wiederholt unter Verwendung von 1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxan anstelle von 1,1,3,3,3-Pentamethylsiloxan und 3-Butenol anstelle von Allylalkohol. Nach Destillation bei 78°C/0,1 × 10² Pa wurden 83% eines klaren flüssigen Produktes erhalten.

b) Umesterung

[0049] Ein 25-ml-Reaktionskolben, der mir einer Destillationsbrücke ausgestattet war und an Vakuum angelassen war, wurde mit 1,67 g (5,3 mmol) Cyano-(2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-3,3-dimethyl-1H-inden-1-yliden)essigsäureethylester (siehe Beispiel 1), 1,64 g (5,6 mmol) 4-(1,3,3,3-Tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl)butanol (siehe oben) und 3 mg Tetraisopropylorthotitanat beschickt. Die Mischung wurde in einem Vakuum von 270 mbar unter Rühren 9 Stunden lang auf 125°C erhitzt. Überschüssiger silylierter Alkohol wurde bei 0,2 mbar entfernt und das Restprodukt wurde über SiO₂ in Hexan : Ethylacetat (9 : 1 bis 7 : 3) chromatographiert, was 2,3 g (78%) einer Flüssigkeit lieferte, UV 364 nm (ϵ = 25.800) und 376 nm (ϵ = 25.180). Das Produkt war mit Cétol LC und Crodamol DA mischbar und zeigte eine ausgezeichnete Fotostabilität in hoher Verdünnung einer Ethanolösung unter Verwendung einer Hg-Lampe mit 150 W von Heraeus mit Pyrex-Filter.

Beispiel 5

Cyano-(2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-3,3-dimethyl-1H-inden-1-yliden)essigsäure-4-(2-triethylsilanyloxy)butylester



a) 4-(2-Triethylsilanyloxy)butanol

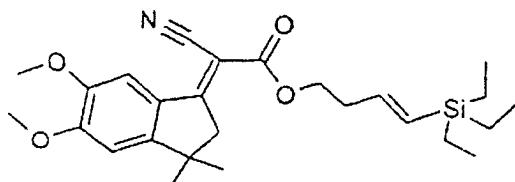
[0050] Ein 50-ml-Reaktionskolben wurde mit 11,6 ml (100 mmol) 1,4-Butandiolmonovinylether und einer katalytischen Menge Divinyltetramethylsiloxanplatinkomplex unter Inertatmosphäre beschickt und auf 60°C erhitzt. 10,4 g (90 mmol) Triethylsilan wurden langsam über einen Tropftrichter zugegeben. Die exotherme Reaktionsmischung wurde bei 75°C 18 Stunden lang gerührt und anschließend bei 105 bis 107°C/0,2 mbar über eine 10 cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute 15,2 g (66% der Theorie) einer klaren Flüssigkeit. Reinheit: 98,7% gemäß Gaschromatographie.

b) Umesterung

[0051] Die Reaktion von Beispiel 2b wurde wiederholt unter Verwendung von 4-(2-Triethylsilanyloxy)butanol (siehe oben) anstelle von 3-(1,1,3,3,3-Pentamethylsiloxanyl)propanol. Nach 8 Stunden Reaktionszeit wurde das Produkt eingeeckt und chromatographiert wie oben, was 70% eines flüssigen Materials lieferte. UV 364 nm (ϵ = 27.126), mit der gleichen Löslichkeit und den gleichen Fotostabilitätseigenschaften, wie in Beispiel 2b beschrieben.

Beispiel 6

Cyano-(2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-3,3-dimethyl-1H-inden-1-yliden)essigsäure-4-triethylsilylbut-3-enylester



a) 4-Triethylsilyl-1-but-3-enol

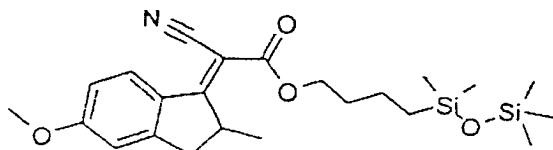
[0052] Ein 50-ml-Reaktionskolben wurde mit 1-Butin-3-ol und einer katalytischen Menge Bis-(1,5-cyclooctadien)-di-Rh(I)-dichlorid und Triphenylphosphin unter Inertatmosphäre beschickt. Triethylsilan wurde langsam über einen Tropftrichter zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 72 Stunden lang gerührt und dann an einem Rotationsverdampfer eingeengt. Das Produkt wurde durch SiO_2 in Hexan : Ethylacetat (95 : 5 bis 70 : 3) chromatographiert, was 86% einer gelben Flüssigkeit lieferte. Reinheit gemäß Gaschromatographie: 96% trans- und 3,4% cis-Produkt.

b) Umesterung

[0053] Die Reaktion von Beispiel 2b wurde wiederholt unter Verwendung von 4-Triethylsilyl-1-but-3-enol (siehe oben) anstelle von 3-(1,1,3,3,3-Pentamethyldisiloxanyl)propanol. Nach 9 Stunden Reaktionszeit wurde das Produkt eingeengt und wie oben chromatographiert, was 65% eines halbkristallinen Materials lieferte. UV 368 nm ($\epsilon = 26.748$), mit der gleichen Löslichkeit und den gleichen Fotostabilitätseigenschaften, wie in Beispiel 2b beschrieben.

Beispiel 7

Cyano-(2,3-dihydro-5-methoxy-2-methyl-1H-inden-1-yliden)essigsäure-4-(1,1,3,3,3-pentamethyldisiloxanyl)butylester



a) 4-(1,1,3,3,3-Pentamethyldisiloxanyl)butanol

[0054] Ein 50-ml-Reaktionskolben wurde mit 10,3 ml 3-Buten-1-ol und einer katalytischen Menge Divinyltetramethyldisiloxanplatinkomplex unter Inertatmosphäre beschickt und auf 60°C erhitzt. 19,5 ml Pentamethyldisiloxan wurden langsam über einen Tropftrichter zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei 75 bis 80°C 3 Stunden lang gerührt und anschließend bei 110 bis 115°C/38 × 10² Pa über eine 10-cm-Kolonne destilliert. Ausbeute: 18,9 g (86% der Theorie) einer klaren Flüssigkeit.

b) 2,3-Dihydro-5-methoxy-2-methyl-1H-inden-1-on

[0055] 5-Methoxyindanon wurde mit wässrigem Formaldehyd in Gegenwart von Eisenpentacarbonyl und KOH in Ethanol gemäß G. Cainelli et al., Tetrahedron Letters 27, 2491 (1973) behandelt. Nach Chromatographie (Hexan : Ethylacetat = 7 : 3) über SiO_2 wurde eine Ausbeute von 44% an weißen Kristallen erhalten (Schmelzpunkt 73–76°C).

c) Cyano-(2,3-dihydro-5-methoxy-2-methyl-1H-inden-1-yliden)essigsäure-2-ethylhexylester

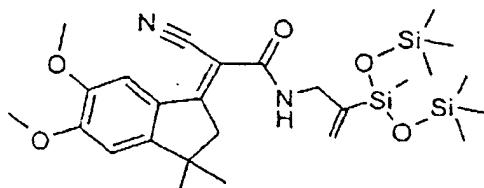
[0056] Das obige 2,3-Dihydro-5-methoxy-2-methyl-1H-inden-1-on (5,2 g) wurde mit 5,9 g 2-Ethylhexylcyanoacetat in Gegenwart von katalytischen Mengen an Pyrrolidin und Benzoesäure in 100 ml Toluol umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde 30 Stunden lang bei gleichzeitiger Abtrennung von Wasser am Rückfluss erhitzt. Dann wurde die kalte Reaktionsmischung mit Wasser gewaschen, eingeengt und in Toluol, das 2% Propanol enthielt, über SiO_2 chromatographiert, was 2,6 g einer gelben Flüssigkeit lieferte. UV 347 nm ($\epsilon = 33.450$), MS: 355 (M^+), 243 (100%), 226, 198.

d) Umesterung

[0057] Die Reaktion von Beispiel 2b wurde wiederholt unter Verwendung von 4-(1,1,3,3,3-Pentamethyldisiloxanyl)butanol (siehe oben) anstelle von 3-(1,1,3,3,3-Pentamethyldisiloxanyl)propanol und mit dem obigen Cyano(2,3-dihydro-5-methoxy-2-methyl-1H-inden-1-yliden)essigsäure-2-ethylhexylester anstelle des Produkts von Beispiel 1. Nach 9 Stunden Reaktionszeit wurde das Produkt eingeengt und dann wiederum 5 Stunden lang wie oben mit frischem 3-(1,1,3,3,3-Pentamethyldisiloxanyl)propanol versetzt. Dann wurde die Mischung eingeengt und wie vorher chromatographiert, was 30% eines flüssigen Materials lieferte. UV 347 nm ($\epsilon = 32.500$) mit der gleichen Löslichkeit und den gleichen Fotostabilitätseigenschaften, wie in Beispiel 2b beschrieben.

Beispiel 8

Cyano-(2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-3,3-dimethyl-1H-inden-1-yliden)essigsäure-2-(1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl)prop-2-enylamid



a) 2-Cyano-N-prop-2-inylacetamid

[0058] Eine Mischung von 15,4 ml (240 mmol) Propargylamin und 17,1 ml (160 mmol) Ethylcyanoacetat wurde 7 Stunden lang auf 40°C in einem Reaktionskolben erhitzt. Das gebildete kristalline Material wurde weitere 17 Stunden lang auf 70°C erhitzt. Dann wurde das abgekühlte rötliche Produkt im Hochvakuum getrocknet, was 18,4 g (94%) eines roten Pulvers lieferte, Schmelzpunkt 100–103°C.

b) 2-Cyano-2-(5,6-dimethoxy-3,3-dimethylindan-1-yliden)-N-prop-2-inylacetamid

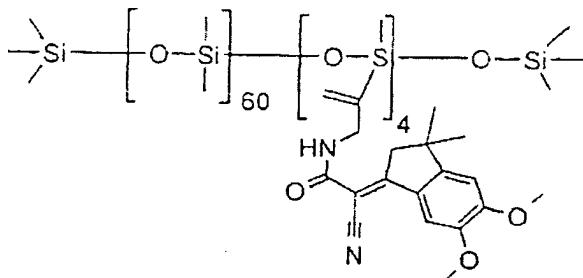
[0059] In einem 50-ml-Reaktionskolben, der mit einer Wasserabtrennvorrichtung und einem Rückflusskühler ausgestattet war, wurden 2,2 g 2,3-Dihydro-5,6-dimethoxy-3,3-dimethyl-1H-inden-1-on (siehe Beispiel 1) und 1,2 g 2-Cyano-N-prop-2-inylacetamid (siehe oben), katalytische Mengen an Pyrrolidin und Benzoesäure in 20 ml Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 Stunden lang bei gleichzeitiger Abtrennung von Wasser am Rückfluss erhitzt. Dann wurde das Produkt in der kalten Reaktionsmischung abfiltriert und in Ethylacetat umkristallisiert, was 1,13 g weiße Kristalle lieferte, Schmelzpunkt 202–205°C. UV 362 nm ($\epsilon = 24.992$). Löslichkeit: 0,04% in Cetiol LC.

c) Hydrosilylierungsreaktion

[0060] Das obige 2-Cyano-2-(5,6-dimethoxy-3,3-dimethylindan-1-yliden)-N-prop-2-inylacetamid (320 mg), 220 mg 1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxan und eine katalytische Menge Divinyltetramethyldisiloxanplatinkomplex in 10 ml Toluol wurden in einen Dreihalsreaktionskolben unter Inertatmosphäre gegeben und 48 Stunden lang bei 95°C gerührt. Die Produktlösung wird mit einer Mischung aus Wasser/Methanol = 1 : 10 gewaschen und eingeengt, was 550 mg (100%) einer gelben Flüssigkeit liefert. UV 360 nm ($\epsilon = 22.069$), MS: 546 (M^+), 531, 299, 270, 269 (100%). NMR zeigt eine Mischung des vicinalen und geminalen Hydrosilylierungsproduktes von 1 : 2. Das Produkt war mit CETIOL LC und CRODAMOL DA mischbar und zeigte die gleichen Fotostabilitätseigenschaften, wie in Beispiel 2b beschrieben.

Beispiel 9

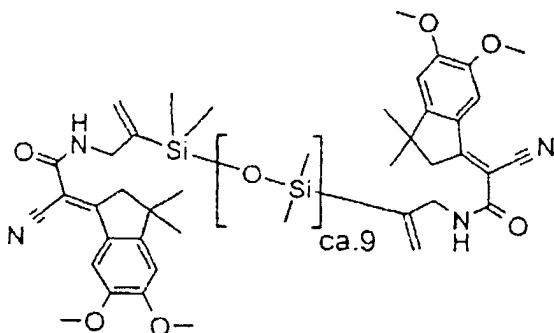
[0061] Polysiloxan, das in seinem statistischen Mittelwert der folgenden Formel entspricht:



[0062] 2-Cyano-2-(5,6-dimethoxy-3,3-dimethylindan-1-yliden)-N-prop-2-inylacetamid (320 mg), 1180 mg Polysiloxan Ae-151 von Wacker-Chemie GmbH und eine katalytische Menge Divinyltetramethyldisiloxanplatinkomplex in 10 ml Toluol wurden in einen Dreihalsreaktionskolben unter Inertatmosphäre gebracht und 48 Stunden lang auf 95°C erhitzt. Die Produktlösung wurde mit einer Mischung aus Wasser/Methanol = 1 : 10 gewaschen und eingeengt, was 1500 mg (100%) einer gelben Flüssigkeit lieferte. UV 360 nm ($E = 210,6$). Das Produkt war mit CETIOL LC und CRODAMOL DA mischbar und zeigte die gleichen Fotostabilitätseigenschaften, wie in Beispiel 2b beschrieben.

Beispiel 10

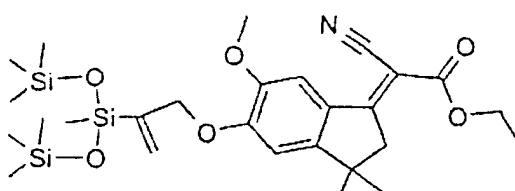
α -(Dimethyl-[2N-[2-cyano-2-(5,6-dimethoxy-3,3-dimethylindan-1-yliden)acetamid]-1-methylenethyl]- ω -(dimethyl-[2N-[2-cyano-2-(5,6-dimethoxy-3,3-dimethylindan-1-yliden)acetamid]-1-methylenethyl]poly(oxy(dimethyl)siloxan), $n \sim 9$



[0063] 2-Cyano-2-(5,6-dimethoxy-3,3-dimethylindan-1-yliden)-N-prop-2-inylacetamid (320 mg), 340 mg Polysiloxan VP-1085 von Wacker-Chemie GmbH und eine katalytische Menge Pt auf Aktivkohle 5% in 10 ml Toluol wurden in einen Dreihalsreaktionskolben unter Inertatmosphäre gegeben und 44 Stunden lang auf 105°C erhitzt. Die Produktlösung wurde durch Celite filtriert, mit einer Mischung aus Wasser/Methanol = 1 : 10 gewaschen und eingeengt, was 560 mg (85%) einer gelben Flüssigkeit lieferte. UV 360 nm ($E = 329$). Das Produkt war mit CETIOL LC und CRODAMOL DA mischbar und zeigte die gleichen Fotostabilitätseigenschaften, wie in Beispiel 2b beschrieben.

Beispiel 11

Cyano-(6-methoxy-3,3-dimethyl-5-[2-((1,3,3,3-tetramethyl-1[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl)allyloxy]indan-1-yliden)essigsäureethylester



a) 6-Methoxy-3,3-dimethyl-5-hydroxyindan-1-on

[0064] In einem Dreihalsreaktionskolben, der mit einem Rückflusskühler ausgestattet war, wurde eine Mischung von 5 g 2,3-Dihydro-5,6-dimethoxy-3,3-dimethyl-1H-inden-1-on (siehe Beispiel 1) und 5,5 g Natriumcyanid in 44,5 ml Dimethylformamid bei 100°C 40 Stunden lang gerührt. Dann wurde die Mischung auf eine wässrige NaH_2PO_4 -Lösung gegossen und viermal mit Ethylacetat extrahiert, über Na_2CO_3 getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wurde in Methylchlorid, das 1% Methanol enthielt, chromatographiert, was 2,5 g weiße Kristalle lieferte. Schmelzpunkt 105–107°C. MS: 206 (M^+), 191 (100%), 163, 131, 103.

b) 6-Methoxy-3,3-dimethyl-5-prop-2-inyloxyindan-1-on

[0065] 6-Methoxy-3,3-dimethyl-5-hydroxyindan-1-on (2,2 g), 1,5 g Propargylbromid und 3,7 g K_2CO_3 in 9 ml 1-Methylpyrrolidon wurden in einen 25-ml-Reaktionskolben gegeben und 1 Stunde lang gerührt. Dann wurde eine weitere Stunde lang bei 100°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde zwischen Wasser und Ethylacetat aufgeteilt. Die organische Phase wurde mit NaOH-Lösung und NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt, was 2,7 g einer gelben Flüssigkeit lieferte. UV 310 nm ($\epsilon = 18.734$), MS: 244 (M^+), 229, 105 (100%).

c) Cyano-(6-methoxy-3,3-dimethyl-5-prop-2-inyloxyindan-1-yliden)essigsäureethylester

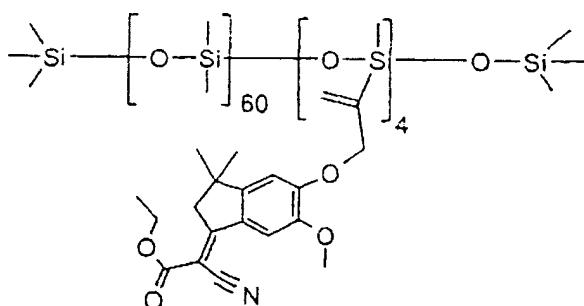
[0066] Das obige 6-Methoxy-3,3-dimethyl-5-prop-2-inyloxyindan-1-on (2,44 g) wurde mit 1,13 g Ethylcyanoacetat in Gegenwart von 0,1 Äquivalenten Pyrrolidin und Benzoësäure in 20 ml Xylol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 30 Stunden lang bei gleichzeitiger Entfernung von Wasser am Rückfluss erhitzt. Dann wurde die kalte Reaktionsmischung mit Wasser gewaschen, eingeengt und in Hexan/Ethylacetat durch SiO_2 chromatographiert, was 0,7 g gelbe Kristalle lieferte. Schmelzpunkt 132–136°C. UV 362 nm ($\epsilon = 23.222$), MS: 339 (M^+), 324, 300 (100%).

d) Hydrosilylierungsreaktion

[0067] Cyano-(6-methoxy-3,3-dimethyl-5-prop-2-inyloxyindan-1-yliden)essigsäureethylester (500 mg), 330 mg 1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxan und eine katalytische Menge Divinyltetramethylidisiloxanplatinkomplex in 15 ml Toluol wurden in einen Dreihalsreaktionskolben unter Inertatmosphäre gegeben und 24 Stunden lang auf 78°C erhitzt. Die Produktlösung wurde eingeengt und durch SiO_2 in Hexan/Ethylacetat = 9 : 1 filtriert und wiederum eingeengt, was 590 mg (71%) einer gelben Flüssigkeit lieferte. UV 367 nm ($\epsilon = 23.515$), MS: 561 (M^+), 546, 509 (100%). NMR zeigt eine Mischung des vicinalen und geminalen Hydrosilylierungsproduktes von 2 : 1. Das Produkt war mit CETIOL LC und CRODAMOL DA mischbar und zeigte die gleichen Fotostabilitäts-eigenschaften, wie in Beispiel 2b beschrieben.

Beispiel 12

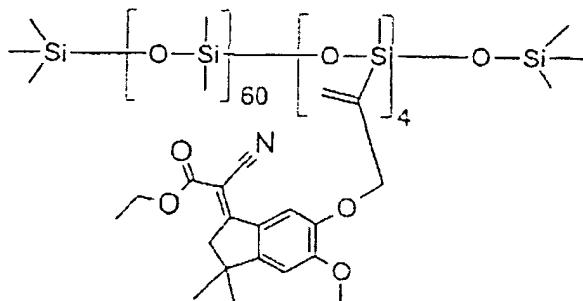
[0068] Polysiloxan, das in seinem statistischen Mittelwert der folgenden Formel entspricht:



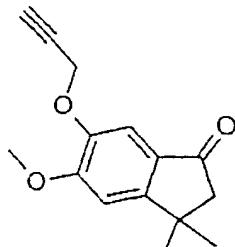
[0069] Cyano-(6-methoxy-3,3-dimethyl-5-prop-2-inyloxyindan-1-yliden)essigsäureethylester (280 mg), 770 mg Polysiloxan Ae-151 von Wacker-Chemie GmbH und eine katalytische Menge Divinyltetramethylidisiloxanplatinkomplex in 10 ml Toluol wurden in einen Dreihalsreaktionskolben unter Inertatmosphäre gegeben und 20 Stunden lang auf 80°C erhitzt. Die Produktlösung wurde mit einer Mischung aus Wasser/Methanol = 1 : 10 gewaschen, eingeengt und durch SiO_2 filtriert, was 1100 mg (100%) einer gelben Flüssigkeit lieferte. UV 366 nm ($\epsilon = 26.172/E = 180,5$). NMR zeigt sowohl vicinales als auch geminales Hydrosilylierungsprodukt. Das Produkt war mit CETIOL LC und CRODAMOL DA mischbar und zeigte die gleichen Fotostabilitätseigenschaften, wie in Beispiel 2b beschrieben.

Beispiel 13

[0070] Polysiloxan, dessen statistischer Mittelwert der folgenden Formel entspricht:



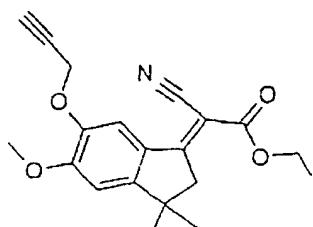
[0071] In einer ersten Stufe wurde 5-Methoxy-3,3-dimethyl-6-prop-2-inyloxyindan-1-on wie folgt hergestellt:



[0072] 45,8 g 5-Methoxy-3,3-dimethyl-6-hydroxyindan-1-on (CAS Nr. [98910-58-8], 24,4 g Propargylchlorid und 8,9 g NaH in 300 ml DMF wurden 1 Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt und dann 20 Stunden lang auf 50°C erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde zwischen Wasser und Toluol verteilt. Die organische Phase wurde mit Na₂CO₃ und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeengt, was 41,7 g einer braunen Flüssigkeit lieferte.

¹H-NMR (200 MHz): 1,41 (s, 6H), 2,52–2,58 (m, 3H), 3,99 (s, 3H), 4,79 (d, J = 2 Hz, 2H), 6,89 (s, 1H), 7,27 (s, 1H).

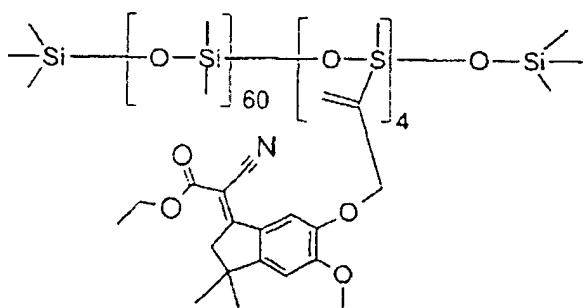
[0073] Um Cyano-(5-methoxy-3,3-dimethyl-6-prop-2-inyloxyindan-1-yliden)essigsäureethylester herzustellen



wurden 41,7 g des obigen 5-Methoxy-3,3-dimethyl-6-prop-2-inyloxyindan-1-ons mit 21,49 g Ethylcyanoacetat in Gegenwart von 16 g Piperidin und 16 g Benzoesäure in 1300 ml Cyclohexan versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 Stunden lang bei gleichzeitiger Abtrennung von Wasser am Rückfluss erhitzt. Dann wurde die kalte Reaktionsmischung mit Wasser, HCl 1%, Na₂CO₃ und Wasser gewaschen. Die Reaktionsmischung wurde eingeengt und aus EtOH umkristallisiert, was 24,3 g gelbe Kristalle lieferte.

¹H-NMR (200 MHz): 1,33 (s, 6H), 1,38 (t, J = 7 Hz, 3H), 2,57 (t, J = 2 Hz, 1H), 3,37 (s, 3H), 3,99 (s, 3H), 4,31 (q, J = 7 Hz, 2H), 4,83 (d, J = 2 Hz, 2H), 6,80 (s, 1H), 8,26 (s, 1H).

α -(Trimethylsilyl)- ω -(trimethylsilyloxy)poly(oxy(dimethyl)- und ca. 7,5% Methyl-(6-[1-cyanoethoxyacetyl-(5-methoxy-3,3-dimethylindan-1-yliden]-1-methyleneth-2-oxy)silen)



[0074] 16,13 g des obigen Cyano-(5-methoxy-3,3-dimethyl-6-prop-2-inyloxyindan-1-yliden)essigsäureethyl-

esters, 54,95 g Polysiloxan Ae-151 von Wacker-Chemie GmbH und eine katalytische Menge Pt/C (Heraeus Typ k-0101) in 75 ml Toluol wurden 28 Stunden lang auf 110°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und dann mit einer Mischung von Wasser/Methanol = 1 : 5 gewaschen, eingeengt, was 67,8 g einer gelben Flüssigkeit ergab. UV 368 nm ($E = 150$). Die NMR zeigt sowohl vicinales als auch geminales Hydrosilylierungsprodukt. Das Produkt war mir CETIOL LC und CRODAMOL DA mischbar und zeigte die gleichen Fotostabilitätseigenschaften, wie in Beispiel 2b beschrieben.

Löslichkeit

[0075] Die Verbindungen der allgemeinen Formel I sind ausgezeichnet löslich in kosmetischen Lösungsmitteln. Die Verbindungen der Beispiele 2 bis 12 sind mit CRODAMOL DA mischbar. Die Löslichkeit in CETIOL LC ist >20% für die Verbindungen der Beispiele 2, 3, 5 und 6. Die Beispiele 4 und 8 bis 12 sind mit CETIOL LC mischbar.

[0076] Die folgende Tabelle 1 zeigt Löslichkeitsdaten von Indanylidenderivaten, die in der Europäischen Patentanmeldung EP 0823418 A2 offenbart werden und von Verbindungen der vorliegenden Erfindung.

Tabelle 1

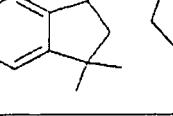
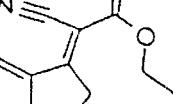
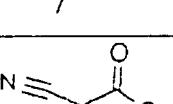
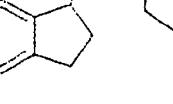
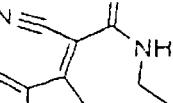
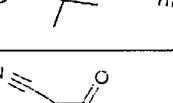
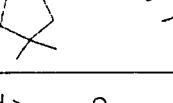
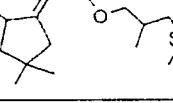
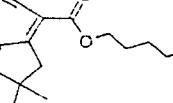
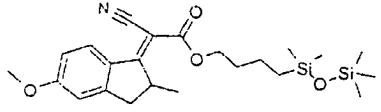
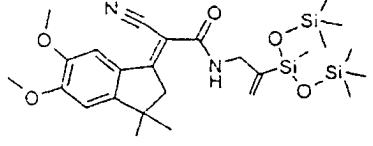
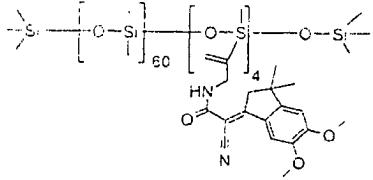
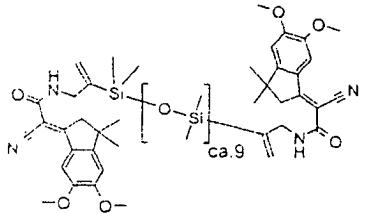
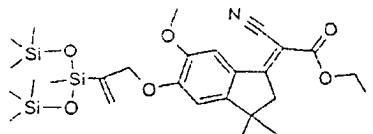
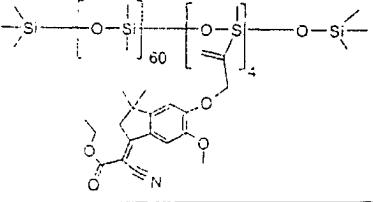
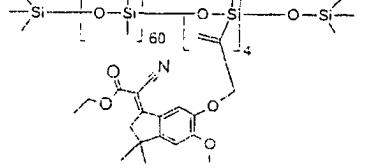
Verbindung	Löslichkeit in CETIOL LC	Löslichkeit in CRODAMOL DA
	0,35%	1,71%
	0,10%	0,60%
	0,09%	---
	0,04%	---
	>20%	mischbar
	>20%	mischbar
	mischbar	mischbar
	>20%	mischbar
	>20%	mischbar

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verbindung	Löslichkeit in CETIOL LC	Löslichkeit in CRODAMOL DA
	mischbar	mischbar
	mischbar	mischbar
	mischbar	mischbar
	mischbar	mischbar
	mischbar	mischbar
	mischbar	mischbar
	mischbar	mischbar

[0077] Die folgenden Beispiele 14 bis 16 erläutern Lichtschutzmittel, die erfindungsgemäß bereitgestellt werden.

[0078] In diesen Beispielen haben die ausgewählten Markennamen die folgende Bedeutung:

AMPHISOL DEA:	Diethanolamincetylphosphat, verkauft unter dem Markennamen AMPHISOL DEA von Givaudan Roure S.A, F-95101 Argenteuil-Paris.
CARBOPOL 934:	Carbomer, verkauft unter dem Markennamen CARBOPOL 934 von B. F. Goodrich Company, Brecksville, OH 44141, USA.
CERAPHYL 375:	Isostearylneopentanoat, verkauft unter dem Markennamen CERAPHYL 375 von ISP Global Technologies Deutschland GmbH, Frechen, Deutschland.
CERAPHYL 847:	Octyldodecylstearylstearat, verkauft unter dem Markennamen CERAPHYL 847 von ISP.
CETIOL LC:	Cocoscaprlylat/Caprat, verkauft unter dem Markennamen CETIOL LC von Henkel KgA, Düsseldorf, Deutschland.
CRODAMOL DA:	Diisopropyladipat, verkauft unter dem Markennamen CRODAMOL DA von Croda.
DERMOL 185:	Isostearylneopentanoat, verkauft unter dem Markennamen DERMOL 185 von Bernel.
EDETA BD:	Dinatrium-EDTA, verkauft unter dem Markennamen EDETA BD von BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland.
ESTOL GTEH 3609:	Trioctanoin, verkauft unter dem Markennamen ESTOL GTEH 3609 von Unichema Chemie GmbH, Emmerich, Deutschland.
ESTOL GMM 3650:	Glycerylmyristat, verkauft unter dem Markennamen ESTOL GMM 3650 von Unichema.
GANEX V-220:	PVP/Eicosene-Copolymer, verkauft unter dem Markennamen GANEX V-220 von ISP.
NIPAGIN M:	Methylparaben, verkauft unter dem Markennamen NIPAGIN M von Nipa Lab. Ltd., Pontypridd Mid Glam, Wales/GB.
PARSOL MCX:	Octylmethoxycinnamat, verkauft unter dem Markennamen PARSOL MCX von F. Hoffmann-la Roche Ltd., CH-4070 Basel.
PARSOL 1789:	4-t-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan, verkauft unter dem Markennamen PARSOL 1789 von Roche.
PARSOL 5000:	4-Methylbenzylidencampher, verkauft unter dem Markennamen PARSOL 5000 von Roche.
PHENONIP:	Phenoxyethanol & Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylparaben, verkauft unter dem Markennamen PHENONIP von Nipa.
T-COTE 031:	Titandioxid & Dimethicone, verkauft unter dem Markennamen T-COTE 031 von Sunsmart, Wainscott-NY 11975, USA.

Beispiel 14

Herstellung einer O/W-Breitbandsonnenschutzlotion mit 2% des in Beispiel 2 beschriebenen Produkts.

% G/G	Inhaltsstoff	Chemischer Name/INCI-Name
<u>Teil A</u>		
2,0	PARSOL MCX	Octylmethoxycinnamat/Octyl methoxycinnamate
2,0	Produkt von Beispiel 2	
3,0	PARSOL 1789	4-t-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan/ 4-t-Butyl-4'-methoxy-dibenzoyl-methane
12,0	CETIOL LC	Cocoscaprylat/Caprat/Coco-caprylate/caprate
4,0	DERMOL 185	Isostearylneopentanoat/Isostearyl neopentanoate
0,25	Diethylenglycolmonostearat	PEG-2-Stearat/PEG-2-stearate
1,0	Cetylalkohol	Cetylalkohol/Cetylalcohol
0,25	MPOB/PPOB	Methylpropylparaben/Methyl-propylparabene
0,1	EDTA BD	EDTA-Natriumsalz/EDTA-sodium salt
1,0	AMPHISOL DEA	Diethanolamin-cetylphosphat/Diethanolamine cetylphosphate
<u>Teil B</u>		
20,0	Permulen TR-1 (+%)	Acrylat-C ₁₀ -C ₃₀ -alkylacrylat/Acrylate C10-C30 Alkylacrylate
48,6	Deionisiertes Wasser	Deionisiertes Wasser/Deionized Water
5,0	Propylenglycol	1,2-Propandiol/1,2-Propanediol
0,8	KOH (10%)	Kaliumhydroxid/Potassium hydroxyde

[0079] Teil A wurde in einem Reaktor auf 85°C erhitzt. Teil B wurde langsam innerhalb von 10 Minuten erhitzt und anschließend KOH zugegeben, und die Emulsion gekühlt und entgast.

Beispiel 15

Herstellung einer anionischen O/W-Breitbandsonnenschutzlotion mit 4% des in Beispiel 8 beschriebenen Produkts.

% G/G	Inhaltsstoff	Chemischer Name/INCI-Name
<u>Teil A</u>		
3,0	PARSOL MCX	Octylmethoxycinnamat/Octyl methoxycinnamate
4,0	Produkt von Beispiel 8	
3,0	PARSOL 5000	4-Methylbenzylidencamphor/4-Methylbenzylidene camphor
4,0	PARSOL 1789	4-t-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan/t-t-Butyl-4'-methoxy-dibenzoyl-methane
2,0	Glycerylmonostearat	Glycerylstearat/Glyceryl stearate
2,0	Cetylalkohol extra	Cetylalkohol/Cetyl alcohol
2,0	GANEX V-220	PVP/Eicosene-Copolymer/PVP/Eicosene copolymer
4,0	CERAPHYL 375	Isostearylneopentanoat/Isostearyl neopentanoate
4,0	CERAPHYL 847	OctyldodecylstearoylstearatOctyldodecyl stearoyl stearate
2,0	AMPHISOL K	Kaliumcetylphosphat/Potassium cetylphosphate
0,1	EDETA BD	Dinatrium-EDTA/Disodium EDTA
0,6	PHENONIP	Phenoxyethanol & Methyl-, Ethyl-, Propyl- & Butylparaben/Phenoxyethanol & Methyl-, Ethyl-, Propyl- & Butyl-paraben

Teil B

11,2	Deionisiertes Wasser	Deionisiertes Wasser/Deionized Water
50,0	CARBOPOL 934 1% Lösung	Carbomer
5,0	Propylenglycol	1,2-Propandiol/1,2-Propanediol
0,2	NIPAGIN M	Methylparaben
3,0	KOH (10%)	Kaliumhydroxid/Potassium hydroxyde
q.s.	Parfümöl	Duftstoff

[0080] Teil A wurde in einem Reaktor auf 85°C erhitzt. Als er homogen war, wurde Teil B und anschließend vorerwärmtes KOH (75°C) zugegeben, die Emulsion gekühlt und entgast.

Beispiel 16

Herstellung einer O/W-Breitbandsonnenschutzcreme mit Pigmenten mit geringer Hautpenetrationsqualität und mit 4% des in Beispiel 9 beschriebenen Produkts.

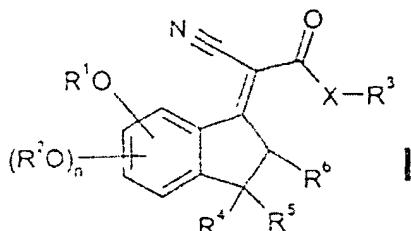
% G/G	Inhaltsstoff	Chemischer Name/INCI-Name
<u>Teil A</u>		
8,0	Polysiloxan A, beschrieben in EP 0709080 A1	Mit Polysiloxan gepropftes Benzalmalonat UV-B-Sonnenschutz
4,0	Produkt von Beispiel 9	
6,0	T-COTE 031	Titandioxid & Dimethicon/Titanium Dioxide & Dimethicone
10,0	ESTOL GTEH 3609	Trioctanoin
1,0	Cetylalkohol	Cetylalkohol/Cetyl Alcohol
4,0	ESTOL GMM 3650	Glycerylmyristat/Glyceryl Myristate
0,05	Butyliertes Hydroxytoluol	BHT
0,1	EDETA BD	Dinatrium-EDTA/Disodium EDTA
0,6	PHENONIP	Phenoxyethanol & Methylparaben & Ethylpara- ben & Propylparaben & Butylparaben
2,0	AMPHISOL K	Kaliumcetylphosphat/Potassium Cetyl Phosphate
<u>Teil B</u>		
50,8	Deionisiertes Wasser	Deionisiertes Wasser/Deionized Water
10,0	Carbopol 980 1% Lösung	Carbomer 980
3,0	Glycerin	Glycerin
<u>Teil C</u>		
0,5	KOH 10% Lösung	Kaliumhydroxid/Potassium Hydroxide
<u>Teil D</u>		
q.s.	Parfümöl	Duftstoff

Verfahren

[0081] Die Inhaltsstoffe von Teil A wurden unter Rühren auf 85°C erhitzt. Nach 30-sekündigem Mischen mit einer Turbine mit 8.000 U/min wurden die Inhaltsstoffe von Teil B und Teil C zu der homogenen Mischung zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren auf 75°C erhitzt. Nach Abkühlen auf 40°C wurden die Inhaltsstoffe von Teil D zugegeben. Der Wasserverlust wurde kompensiert und die Mischung unter Rühren auf Raumtemperatur gekühlt und anschließend 30 Sekunden lang mit einer Turbine mit 8.000 U/min gemischt.

Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel I



worin

X O oder NH bedeutet;

R^1 C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkyl, bei dem mindestens eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist, C_3-C_{20} -Alkenyl, C_3-C_{20} -Alkinyl oder eine Gruppe YS bedeutet;

R^2 C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkyl, bei dem mindestens eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist, C_3-C_{20} -Alkenyl, C_3-C_{20} -Alkinyl oder eine Gruppe YS bedeutet oder R^1 und R^2 zusammen mit benachbarten C-Atomen einen Dioxomethylenring bilden können;

R^3 C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkyl, bei dem mindestens eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist, C_3-C_{20} -Alkenyl, C_3-C_{20} -Alkinyl oder eine Gruppe YS bedeutet;

R^4 , R^5 , R^6 jeweils unabhängig H oder C_1-C_{20} -Alkyl bedeuten;

n 0, 1 oder 2 bedeutet;

Y eine Linkergruppe bedeutet;

S einen Silan-, Oligosiloxan- oder Polysiloxananteil bedeutet

mit dem Vorbehalt, dass mindestens einer der Reste R^1 , R^2 oder R^3 YS bedeutet.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, wobei R^2 C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkyl, bei dem mindestens eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist, C_3-C_{20} -Alkenyl, C_3-C_{20} -Alkinyl bedeutet oder R^1 und R^2 zusammen mit benachbarten C-Atomen einen Dioxomethylenring bilden.

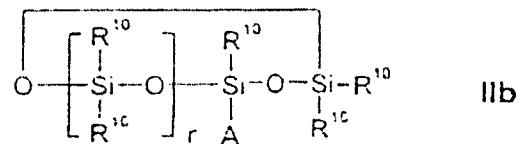
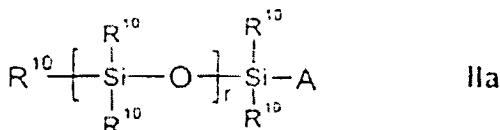
3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei die Linkergruppe eine divalente C_3-C_{12} -Alkylen- oder Alkenylenkette bedeutet, die den Silan-, Oligosiloxan- oder Polysiloxananteil mit dem UV-absorbierenden chromophoren Rest verbindet.

4. Verbindungen nach Anspruch 3, wobei die Linkergruppe 3-Propylen, 2-Propylen, 2-Methyl-3-propylen, 3-Butylen, 4-Butylen, 4-Pentylen, 5-Pentylen, 6-Hexylen, 2-Propen-2-ylen, 2-Propen-3-ylen, 3-Buten-3-ylen, 3-Buten-4-ylen, 4-Penten-4-ylen, 4-Penten-5-ylen, (3-Methyl)penta-2,4-dien-4- oder -5-ylen, 11-Do-decen-11-ylen, 2-Ethoxy-eth-2-ylen, 4-Butyloxy-eth-2-ylen oder 3,6-Dioxa-8-octylen bedeutet.

5. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei S eine Gruppe der allgemeinen Formel $-SiR^7R^8R^9$ bedeutet, worin R^7 , R^8 und R^9 jeweils unabhängig C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkoxy oder Phenyl bedeuten.

6. Verbindungen nach Anspruch 5, wobei S Trimethylsilan, Triethylsilan, Tripropylsilan, Triisopropylsilan, Dimethyl-tert.-butylsilan, Dimethylhexylsilan, Triphenylsilan, Dimethylphenylsilan bedeutet.

7. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei S eine Gruppe der allgemeinen Formel $-SiR^{10}_m(OSiR^{10}_3)_n$ bedeutet, mit $m = 0, 1$ oder 2 ; $n = 3, 2$ oder 1 und $m + n = 3$ oder Gruppen der allgemeinen Formel IIa oder IIb



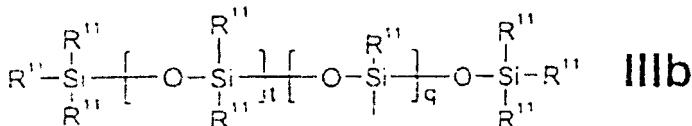
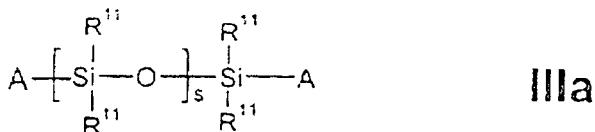
worin

A eine Bindung zu dem Linker Y bedeutet;

R^{10} C_1-C_6 -Alkyl oder Phenyl bedeutet;

r 1 bis 9 bedeutet.

8. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin S eine Polysiloxangruppe der allgemeinen Formel IIa oder IIb bedeutet



worin

A eine Bindung zu dem Linker Y ist;

R^{11} $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl oder Phenyl bedeutet;

s einen Wert von 4 bis 250 hat;

t einen Wert von 5 bis 250 hat;

q einen Wert von 1 bis 30 hat.

9. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei R^1 und R^2 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, bevorzugter Methyl, oder eine Gruppe YS bedeuten.

10. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei R^3 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, bevorzugter Ethyl, oder eine Gruppe YS bedeuten.

11. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei R^4 und R^5 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, bevorzugter Methyl bedeuten.

12. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei R^6 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, bevorzugter Methyl, oder Wasserstoff bedeutet.

13. Verbindungen nach einem der Ansprüche 7 und 9 bis 12, wobei R^{10} $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, bevorzugter Methyl bedeuten.

14. Verbindungen nach einem der Ansprüche 7 und 9 bis 13, wobei r 1 bis 3 ist.

15. Verbindungen nach einem der Ansprüche 8 bis 12, wobei R^{11} $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, bevorzugter Methyl bedeutet.

16. Verbindungen nach einem der Ansprüche 8 bis 12 und 15, wobei s 5 bis 150 ist.

17. Verbindungen nach einem der Ansprüche 8 bis 12, 15 und 16, wobei t 5 bis 150, bevorzugt ein statistischer Mittelwert von etwa 60 ist.

18. Verbindungen nach einem der Ansprüche 8 bis 12 und 15 bis 17, wobei q 2 bis 10, bevorzugt ein statistischer Mittelwert von etwa 4 ist.

19. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 18, wobei n 0 oder 1 ist.

20. Lichtschutzzusammensetzung enthaltend eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 19.

21. Lichtschutzzusammensetzung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich übliche UV-A- und/oder UV-B-Schutzmittel enthält.

22. Verwendung einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 19 als Absorber für Ultraviolettlicht.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen