

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Juni 2007 (14.06.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/065524 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 69/736 (2006.01) A61Q 19/08 (2006.01)
C07C 255/41 (2006.01) A61Q 17/04 (2006.01)
A61Q 19/04 (2006.01) A61K 8/37 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/010741

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. November 2006 (09.11.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 058 542.6
8. Dezember 2005 (08.12.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RUDOLPH, Thomas
[DE/DE]; Weiterstaedter Strasse 72, 64291 Darmstadt
(DE). BUCHHOLZ, Herwig [DE/DE]; Dielmannstrasse
33, 60599 Frankfurt (DE). PFLUECKER, Frank
[DE/DE]; Hartmuth-Pfeil-Weg 5, 64297 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

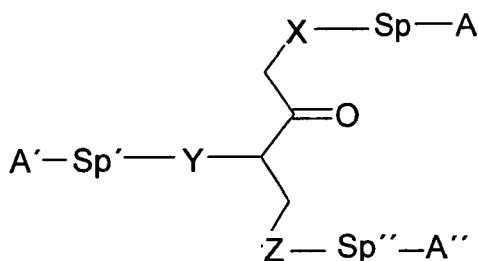
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: ERYTHRULOSE ESTERS AS UV FILTERS

(54) Bezeichnung: ERYTHRULOSEESTER ALS UV FILTER



(I)

(57) Abstract: The invention relates to compounds
of formula (I) in which X, Y and Z stand for O, NH
or N-alkyl, Sp, Sp' and Sp'' can be alike or different
and stand for -H, -(CH₂)_n-, -(CH₂)_n-C(=O)-(CH₂)_o- or
-(CH₂)_n-C(=O)-(CH₂)_o-X-(CH₂)_p-, n, o, p and q stand for a
whole number selected independently of one another from the
range beginning with 0 and ending with 40, and A, A' and A''
stand for a substituent which absorbs UV radiation and has a
conjugated π electron system of at least 4 π electrons, it being
possible for A, A' and A'' in turn to be substituted by one or
more groups -Sp-X-CH₂-C(=O)-CH₂-OH and to be alike or
different, and A, A' and A'' being absent from the positions at
which Sp, Sp' or Sp'' is H; preparations which comprise such
compounds; and their use.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Verbindungen nach Formel (I) worin X, Y und Z stehen für O, NH oder N-Alkyl, Sp, Sp', Sp'' können gleich oder verschieden sein und stehen für -H, -(CH₂)_n-, -(CH₂)_n-C(=O)-(CH₂)_o- oder -(CH₂)_n-C(=O)-(CH₂)_o-X-(CH₂)_p-, n, o, p, q stehen für eine ganze Zahl unabhängig voneinander ausgewählt aus dem Bereich beginnend mit 0 und endend mit 40 und A, A' und A'' stehen für einen Substituenten der UV-Strahlung absorbiert und ein konjugiertes π -Elektronensystem von mindestens 4 π -Elektronen aufweist, wobei A, A' und A'' wiederum mit einer oder mehreren Gruppen -Sp-X-CH₂-C(=O)-CH₂-OH substituiert und gleich oder verschieden sein können und wobei A, A' und A'' an den Positionen entfallen, an denen Sp, Sp' oder Sp'' gleich H, Zubereitungen, die solche Verbindungen enthalten sowie deren Verwendung.

WO 2007/065524 A1

Erythruloseester als UV Filter

Die Erfindung betrifft UV Filter, Zubereitungen, die solche UV Filter enthalten, entsprechende Verfahren zur Herstellung der UV Filter bzw. der diese enthaltenden Zubereitungen und deren Verwendung.

5

Insbesondere betrifft die Erfindung die Verwendung von Erythruloseestern als Lichtschutzfilter für kosmetische oder pharmazeutische Produkte sowie neue Erythruloseester, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung in kosmetischen Zubereitungen, insbesondere zum Schutz vor Sonnenstrahlung und in pharmazeutischen Zubereitungen.

10

Die menschliche Haut unterliegt gewissen Alterungsprozessen, die teilweise auf intrinsische Prozesse (chronoaging) und teilweise auf exogene Faktoren (environmental, z.B. photoaging) zurückzuführen sind.

15

Zusätzlich können vorübergehende oder auch andauernde Veränderungen des Hautbildes auftreten, wie Akne, fettige oder trockene Haut, Keratosen, Rosaceae, lichtempfindliche, entzündliche, erythematöse, allergische oder autoimmunreaktive Reaktionen wie Dermatosen und Photodermatosen.

20

Zu den exogenen Faktoren zählen insbesondere das Sonnenlicht oder künstliche Strahlungsquellen mit vergleichbarem Spektrum sowie Verbindungen, die durch die Strahlung entstehen können, wie undefinierte reaktive Photoprodukte, die auch radikalisch oder ionisch sein können. Zu diesen Faktoren zählen auch Zigarettenrauch und die darin enthaltenen reaktiven Verbindungen wie Ozon, freie Radikale, beispielsweise das Hydroxylradikal, Singulett-Sauerstoff und andere reaktive Sauerstoff- oder Stickstoffverbindungen, die die natürliche Physiologie oder Morphologie der Haut stören.

25

30

Durch den Einfluß dieser Faktoren kann es unter anderem zu direkten Schäden an der DNA der Hautzellen kommen sowie an den Kollagen-, Elastin- oder Glycosaminoglycanmolekülen der extrazellulären Matrix, die für die Festigkeit der Haut verantwortlich sind. Darüberhinaus kann es zu einer Beeinflussung der Signaltransduktionsketten kommen, an deren

35

- 2 -

Ende die Aktivierung matrixabbauender Enzyme steht. Wichtige Vertreter dieser Enzyme sind die Matrixmetalloproteinasen (MMPs, z.B. Kollagenasen, Gelatinasen, Stromelysine), deren Aktivität zusätzlich durch TIMPs (tissue inhibitor of matrix metalloproteinases) reguliert wird.

- 5 Die Folgen der o.g. Alterungsprozesse sind Verdünnung der Haut, schwächere Verzahnung von Epidermis und Dermis, Reduktion der Zellzahl sowie der versorgenden Blutgefäße. Dabei kommt es zur Ausbildung von feinen Linien und Falten, die Haut wird ledrig und es können Pigmentstörungen auftreten.

10

Die gleichen Faktoren wirken auch auf Haare, wo es ebenfalls zu einer Schädigung kommen kann. Die Haare werden spröde, weniger elastisch und glanzlos. Die Oberflächenstruktur der Haare ist geschädigt.

15

Es besteht daher Bedarf nach weiteren Verbindungen, die UV-Strahlung absorbieren und so in der Lage sind, die menschliche Haut zu schützen.

20

Es wurde jetzt gefunden, dass bestimmte Erythrulosederivate hierzu besser geeignet sind, da sie potentiell in der Lage sind, im Sinne einer Maillardreaktion Wasser aus dem Molekül zu eliminieren. Dadurch kann das Molekül im Gegensatz zu DHA-UV-Filterderivaten (siehe DE 102004039281.1) auf der Haut besser an Hautbestandteile binden. Die Eliminierung der chromophoren Gruppe ist hingegen erschwert.

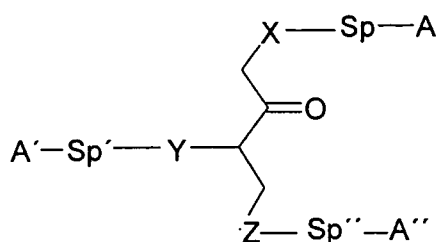
25

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher Verbindungen nach Formel I

30

35

- 3 -



I

worin

- X steht für O, NH oder N-Alkyl,
- Y steht für O, NH oder N-Alkyl
- Z steht für O, NH oder N-Alkyl
- Sp, Sp', Sp'' können gleich oder verschieden sein und stehen für -H, -(CH₂)_n-, -(CH₂)_n-C(=O)-(CH₂)_o- oder -(CH₂)_n-C(=O)-(CH₂)_o-X-(CH₂)_p-,
- n, o, p, q stehen für eine ganze Zahl unabhängig voneinander ausgewählt aus dem Bereich beginnend mit 0 und endend mit 40 und
- A, A' und A'' stehen für einen Substituenten der UV-Strahlung absorbiert und ein konjugiertes π-Elektronensystem von mindestens 4π-Elektronen aufweist, wobei A, A' und A'' wiederum mit einer oder mehreren Gruppen -Sp-X-CH₂-C(=O)-CH₂-OH substituiert und gleich oder verschieden sein können und wobei A, A' und A'' an den Positionen entfallen, an denen Sp, Sp' oder Sp'' gleich H sind.

Dabei können die Verbindungen nach Formel I bzw. die Derivate der Erythrulose in monomerer, dimerer oder isomerer Form (z.B. als D- oder L-Isomeres oder als Tetrose (als Threose oder Erythrose) bzw. als Gemisch dieser Formen vorliegen.

- 4 -

Zubereitungen, die mindestens eine Verbindung gemäß Formel I enthalten sind ein weiterer Erfindungsgegenstand.

Die Verwendung mindestens einer Verbindung gemäß Formel I oder einer Zubereitung die mindestens eine Verbindung gemäß Formel I enthält zur
5 Pflege, Konservierung oder Verbesserung des allgemeinen Zustands der Haut oder Haare sowie vorzugsweise zur Prophylaxe gegen zeit- und/oder lichtinduzierte Alterungsprozesse der menschlichen Haut oder menschlicher Haare, insbesondere zur Prophylaxe gegen trockene Haut, Faltenbildung und/oder Pigmentstörungen, und/oder zur Reduktion oder
10 Verhinderung schädigender Effekte von UV-Strahlen auf die Haut und zur Prophylaxe gegen oder Reduktion von Hautunebenheiten, wie Falten, feinen Linien, rauher Haut oder großporiger Haut sind entsprechend den vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung.

Die herkömmlichen Lichtschutzfilter weisen in der Regel eine geringe oder eine ungenügende Hauthaftung auf, was zu einer kürzeren Dauer der Schutzwirkung des Filters und insbesondere zur nahezu vollständigen Entfernung des Filters beim Baden führt.

Es erscheint somit weiter wünschenswert, Verbindungen zur Verfügung zu stellen, welche die menschliche Haut gegen UV-Strahlen lang schützen können.

Die vorliegende Erfindung löst dieses Problem mit den erfindungsgemäß bevorzugten Verbindungen, in denen X, Y und/oder Z für O stehen. Diese erfindungsmäßigen Verbindungen sind in der Lage mit der Haut chemisch zu verknüpfen.

Es ist bekannt, dass die α -Hydroxyketon-Derivate über eine vorzügliche Hauthaftung und in einigen Fällen über einen Selbstbräunungseffekt verfügen, wie z.B. andere Hydroxyketoverbindungen (Dihydroxyaceton).

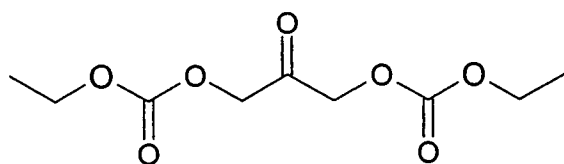
- 5 -

Aus der EP 0 758 314 B1 sind Maleimide und Maleinsäure Derivate bekannt, die mit in der Haut vorhandenen SH-Gruppierungen reagieren können.

5 Aus der US 6 613 341 B2 sind α,β -ungesättigte Ketone bekannt, die mit UV-Filtern bzw. Antioxidationsmitteln chemisch verknüpft sind.

Aus der EP 0 581 954 B1 sind α -Hydroxyketoalkyl-Derivate bekannt.

10 Aus der EP 796838 A1 sind DHA-Carbonate bekannt, die als Selbstbräunungsmittel in kosmetischen Formulierungen verwendet werden können.



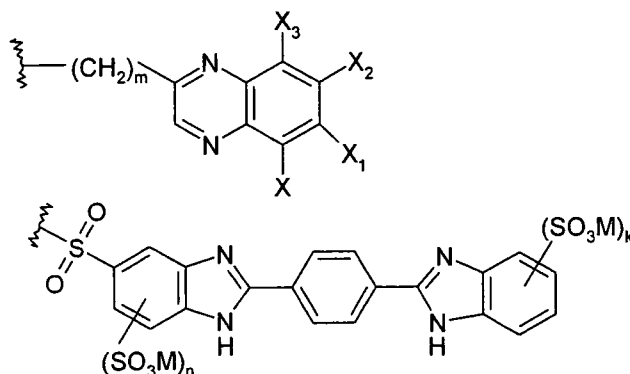
15

Aus der EP 710478 A1 und EP 709081 A1 sind DHA-Fettsäure-Ester bekannt, die zusammen mit Lipase als Selbstbräunungsmittel in Cremes verwendet werden können.

20

Aus DE 19720831 sind einige DHA-Ester bekannt, die als Selbstbräunungsmittel und Sunscreens verwendet werden können.

25 In bevorzugten Varianten der vorliegenden Erfindung stehen A, A' oder A'' für Strukturen, die aus üblichen UV-Filtern bekannt sind. Insbesondere bevorzugt ist es dabei erfindungsgemäß, wenn A, A' oder A'' für einen Rest stehen, ausgewählt aus der Gruppe mit folgenden Elementen:

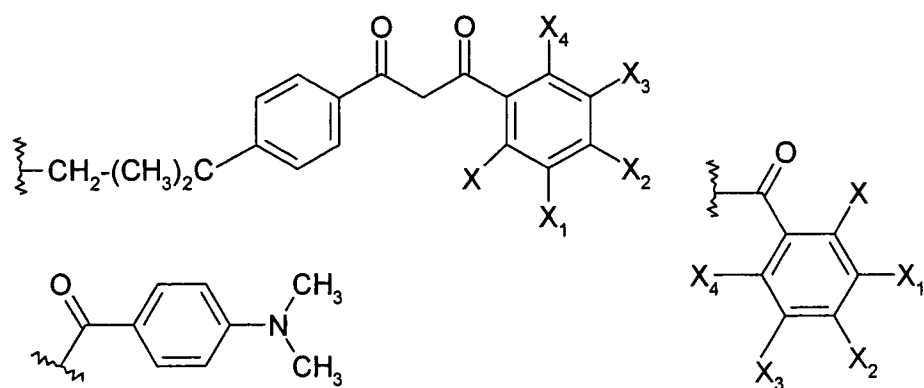


30

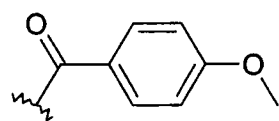
35

- 6 -

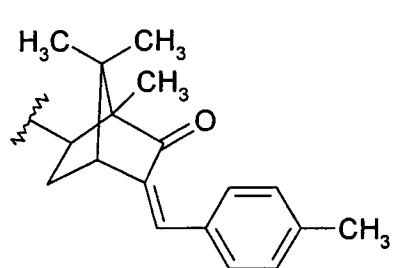
5



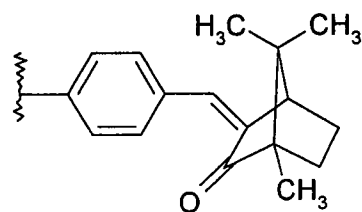
10



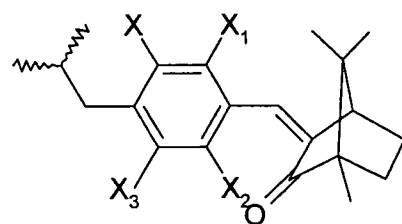
15



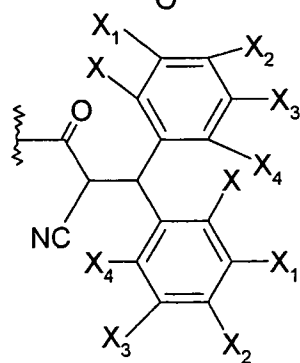
20



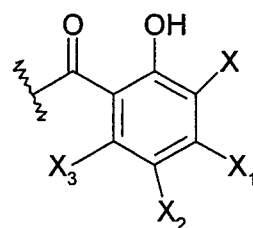
25



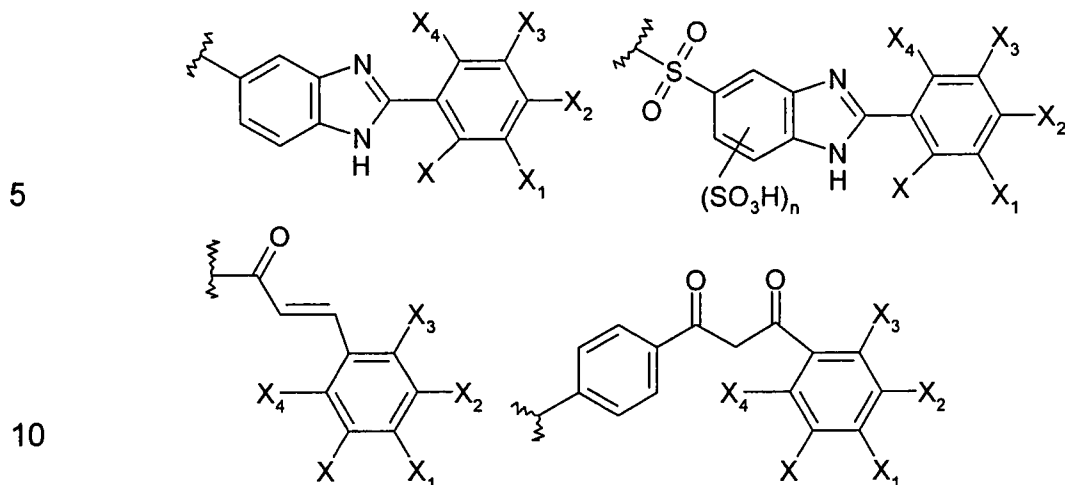
30



35



- 7 -



- 15 worin X, X₁, X₂, X₃ und X₄ jeweils unabhängig voneinander H, OH, CH₃COO, einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, insbesondere bevorzugt einen Alkoxyrest mit 1 bis 8 C-Atomen, insbesondere bevorzugt -O-C(CH₃)₃, -O-CH(CH₃)₂ oder -Ethylhexyloxy, oder einen Monoglykosidrest bedeuten, n 0, 1, 2 oder 3, m 0 oder 1, k 0, 1, 2, 3 oder 4 und M H, Na
- 20 oder K ist.

Außerdem bevorzugt ist eine Verbindung nach Formel I, in der Sp-A und/oder Sp'-A' und/oder Sp''-A'' für C=O steht.

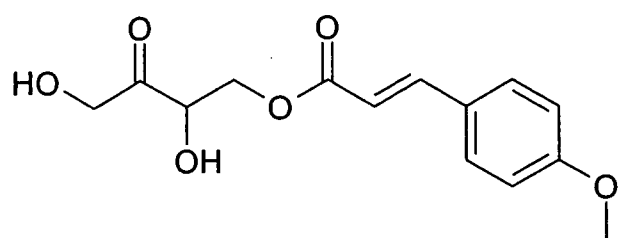
- 25 Noch bevorzugter ist eine Verbindung nach Formel I, in der es sich um einen 1,3,4-Tri-, 1,3-Di-, 1,4-Di-, 3,4-Di-, 1-Mono-, 3-Mono- oder 4-Monoester der Erythrose handelt. Noch mehr bevorzugt ist ein 1-Mono-, 3-Mono- oder 4-Monoester der Erythrose, wobei ein 4-Monoester der Erythrose am bevorzugtesten ist.

30

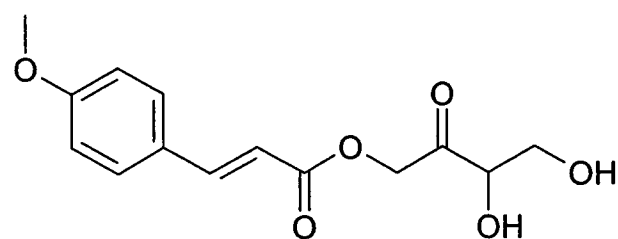
In einer Gruppe von bevorzugt als UV-Filter einzusetzenden Verbindungen nach Formel I handelt es sich insbesondere bevorzugt um eine Verbindung aus der folgenden Gruppe:

35

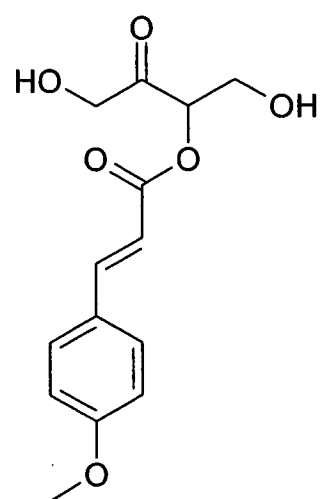
- 8 -



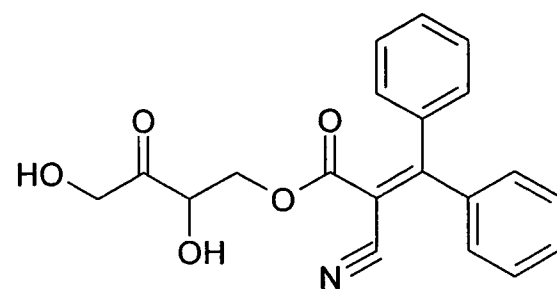
1a



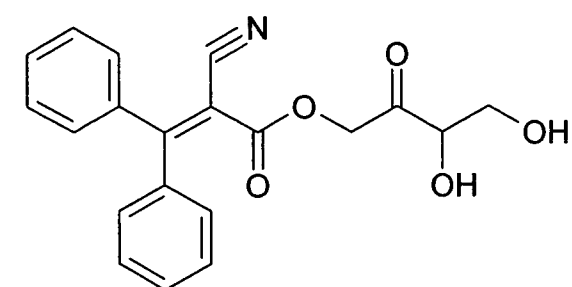
1b



1c



1d

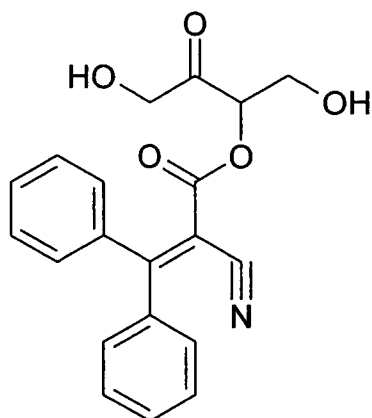


1e

- 9 -

If

5



10

Die erfindungsmäßigen Verbindungen können, je nach Heteroatom X, Y und Z und Chromophor „A, A' und A''“, nach verschiedenen Syntheseprinzipien dargestellt werden.

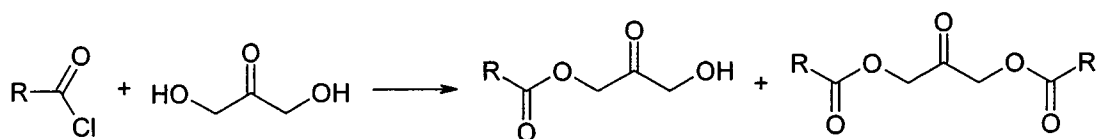
15

So ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Formel I wobei X, Y oder Z für O stehen, gekennzeichnet dadurch, dass Erythrose oder ein Erythrose-Derivat, bei dem eine Hydroxy-Gruppe mit einer Schutzfunktion versehen ist mit einem Säurechlorid $R-(CH_2)_m-(C=O)Cl$ umgesetzt wird, ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

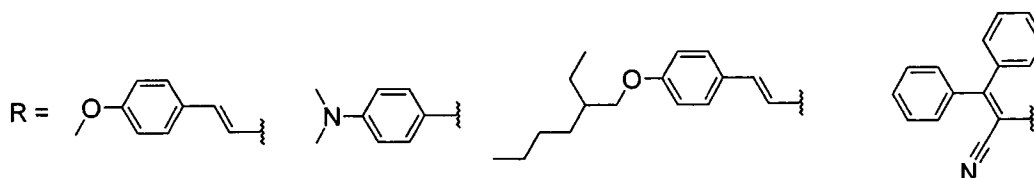
20

Die Umsetzung von Säurechloriden mit Erythrose ergibt jeweils eine Mischung von dem monosubstituierten Produkt und dem disubstituierten oder trisubstituierten.

25



30



35

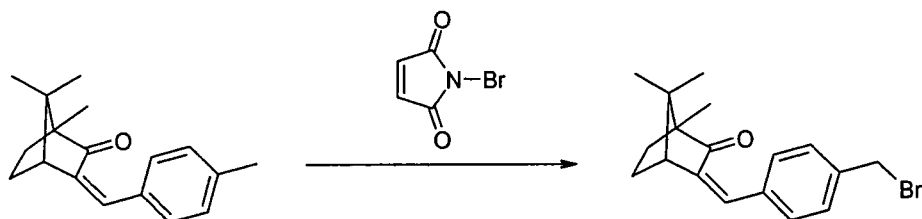
Die präparative Acylierung erfolgt in Lösungsmitteln, die gegenüber Säurechloriden inert sind (wie z. B. Pyridin, Dimethylformamid, Acetonitril und ionische Flüssigkeiten). Weiterhin ist es bevorzugt, die Umsetzung in

- 10 -

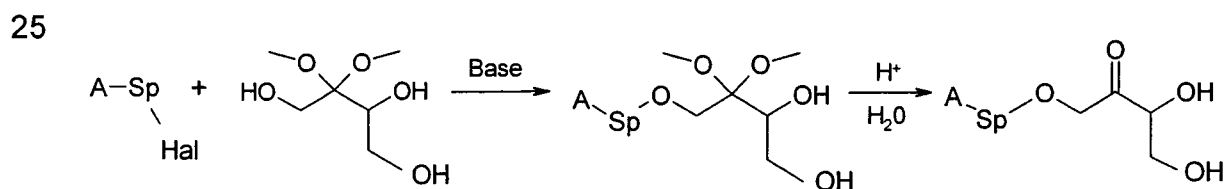
wässrig alkalischer Lösung durchzuführen. Dazu wird vorzugsweise nach dem sogenannten Schotten-Baumann-Verfahren gearbeitet, bei dem man z. B. die entsprechenden Säurechloride mit Erythrulose in Gegenwart von Natriumhydroxiden umsetzt.

- 5 Das Erythrulose-Molekül kann auch mit anderen elektrophilen Reagenzien gekoppelt werden.

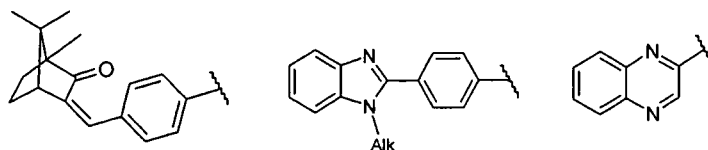
10 Zum Beispiel kann die Ar-CH₃-Gruppe in Methylbenzylidencampher in ein Alkylbromid überführt werden. Das Campherderivat wird durch N-Bromsuccinimid in Gegenwart von Initiatoren bromiert (C. Bouillon, C. Vayssie, in *Ger. Offen.*, (Oreal S. A., Fr.). Appl: DE 19780314. 78-2811041, 1978, p. 71. C. Bouillon, C. Vayssie, in *Fr. Demande*, (Oreal S. A., Fr.), Fr, Number 2421878, 1979, p. 31. C. Bouillon, C. Vayssie, (Oreal S. A., Fr.). Ca, Number 1113480, 1981, p. 61).



Die weitere Kupplung mit 2,2-Dimethoxy-1,3-propanediol liefert ein Zwischenprodukt, welches sich weiter problemlos zu der Verbindung nach Formel I hydrolisieren lässt.



30 A: Chromophor, z.B.
hier Sp = CH₂



35

Dementsprechend ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Formel I, wobei X steht für O, das dadurch gekennzeichnet ist, dass 2,2-Dimethoxy-1,3-propandiol mit einer Verbindung A-Sp-Hal, wobei Hal steht für Cl, Br oder I und die übrigen Reste der oben angegebenen Definition entsprechen, umgesetzt wird und die
5 Dimethoxyfunktion anschließend zum Keton hydrolysiert wird, Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindungen sind Zubereitungen enthaltend einen geeigneten Träger, dadurch
10 gekennzeichnet, dass die Zubereitung 0,001 bis 99 Gew.-% mindestens einer Verbindung nach Formel I oder deren topisch verträglicher Salze und/oder Derivate enthält. Dabei sind eine oder mehrere Verbindungen der Formel I vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 5
15 Gew.-% in der Zubereitung enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei der Zubereitung um eine Zubereitung zum Schutz von Körperzellen gegen oxidativen Stress, insbesondere zur Verringerung der
20 Hautalterung, dadurch gekennzeichnet, dass sie neben einer oder mehreren Verbindungen nach Formel I ein oder mehrere weitere Antioxidantien und/oder einen oder mehrere weitere UV-Filter enthält.

Es gibt viele aus der Fachliteratur bekannte und bewährte Substanzen, die
25 als Antioxidantien verwendet werden können, z.B. Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole, (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate,
30 Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze,
35 Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und

deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis $\mu\text{mol/kg}$), ferner (Metall-) Chelatoren, (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z.B. Zitronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Magnesium-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (z.B. Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordhydroguajarsäure, Trihydroxybutyrophenon, Quercitin, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO , ZnSO_4), Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid).

Mischungen von Antioxidantien sind ebenfalls zur Verwendung in den erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen geeignet. Bekannte und käufliche Mischungen sind beispielsweise Mischungen enthaltend als aktive Inhaltsstoffe Lecithin, L-(+)-Ascorbylpalmitat und Zitronensäure (z.B. (z.B. Oxynex[®] AP), natürliche Tocopherole, L-(+)-Ascorbylpalmitat, L-(+)-Ascorbinsäure und Zitronensäure (z.B. Oxynex[®] K LIQUID), Tocopherol-extrakte aus natürlichen Quellen, L-(+)-Ascorbylpalmitat, L-(+)-Ascorbinsäure und Zitronensäure (z.B. Oxynex[®] L LIQUID), DL- α -Tocopherol, L-(+)-Ascorbylpalmitat, Zitronensäure und Lecithin (z.B. Oxynex[®] LM) oder Butylhydroxytoluol (BHT), L-(+)-Ascorbylpalmitat und Zitronensäure (z.B. Oxynex[®] 2004). Derartige Antioxidantien werden mit Verbindungen der Formel I oder Formel II in solchen Zusammensetzungen üblicherweise in Verhältnissen im Bereich von 1000:1 bis 1:1000, bevorzugt in Mengen von 100:1 bis 1:100 eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können als weitere Inhaltsstoffe Vitamine enthalten. Bevorzugt sind Vitamine und Vitamin-Derivate aus-

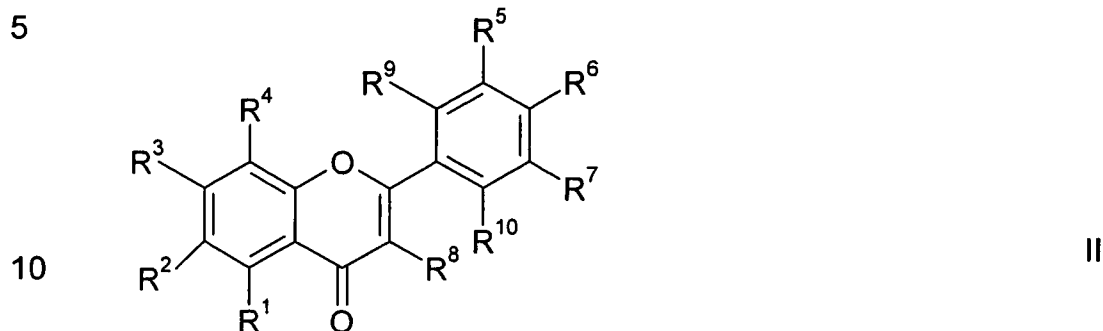
gewählt aus Vitamin A, Vitamin-A-Propionat, Vitamin-A-Palmitat, Vitamin-A-Acetat, Retinol, Vitamin B, Thiaminchloridhydrochlorid (Vitamin B₁), Riboflavin (Vitamin B₂), Nicotinsäureamid, Vitamin C (Ascorbinsäure), Vitamin D, Ergocalciferol (Vitamin D₂), Vitamin E, DL- α -Tocopherol, Tocopherol-E-Acetat, Tocopherolhydrogensuccinat, Vitamin K₁, Esculin (Vitamin P-Wirkstoff), Thiamin (Vitamin B₁), Nicotinsäure (Niacin), Pyridoxin, Pyridoxal, Pyridoxamin, (Vitamin B₆), Panthothensäure, Biotin, Folsäure und Cobalamin (Vitamin B₁₂) in den erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen enthalten, insbesondere bevorzugt Vitamin-A-Palmitat, Vitamin C und dessen Derivaten, DL- α -Tocopherol, Tocopherol-E-Acetat, Nicotinsäure, Pantothensäure und Biotin. Vitamine werden dabei mit Verbindungen der Formel I oder Formel II überlicherweise in Verhältnissen im Bereich von 1000:1 bis 1:1000, bevorzugt in Mengen von 100:1 bis 1:100 eingesetzt.

Unter den Phenolen mit antioxidativer Wirkung sind die teilweise als Naturstoffe vorkommenden Polyphenole für Anwendungen im pharmazeutischen, kosmetischen oder Ernährungsbereich besonders interessant. Beispielsweise weisen die hauptsächlich als Pflanzenfarbstoffe bekannten Flavonoide oder Bioflavonoide häufig ein antioxidantes Potential auf. Mit Effekten des Substitutionsmusters von Mono- und Dihydroxyflavonen beschäftigen sich K. Lemanska, H. Szymusiak, B. Tyrakowska, R. Zielinski, I.M.C.M. Rietjens; Current Topics in Biophysics 2000, 24(2), 101-108. Es wird dort beobachtet, dass Dihydroxyflavone mit einer OH-Gruppe benachbart zur Ketofunktion oder OH-Gruppen in 3'4'- oder 6,7- oder 7,8-Position antioxidative Eigenschaften aufweisen, während andere Mono- und Dihydroxyflavone teilweise keine antioxidativen Eigenschaften aufweisen.

Häufig wird Quercetin (Cyanidanol, Cyanidenolon 1522, Meletin, Sophoretin, Ericin, 3,3',4',5,7-Pentahydroxyflavon) als besonders wirksames Antioxidans genannt (z.B. C.A. Rice-Evans, N.J. Miller, G. Paganga, Trends in Plant Science 1997, 2(4), 152-159). K. Lemanska, H. Szymusiak, B. Tyrakowska, R. Zielinski, A.E.M.F. Soffers, I.M.C.M. Rietjens; Free Radical Biology&Medicine 2001, 31(7), 869-881 untersuchen die pH-Abhängigkeit der antioxidanten Wirkung von

Hydroxyflavonen. Über den gesamten pH-Bereich zeigt Quercetin die höchste Aktivität der untersuchten Strukturen.

Geeignete Antioxidantien sind weiter Verbindungen der Formel II



wobei R^1 bis R^{10} gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus

15

- H

- OR^{11}

20

- geradkettigen oder verzweigten C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppen,

- geradkettigen oder verzweigten C_3 - bis C_{20} -Alkenylgruppen,

25

- geradkettigen oder verzweigten C_1 - bis C_{20} -Hydroxyalkylgruppen, wobei die Hydroxygruppe an ein primäres oder sekundäres Kohlenstoffatom der Kette gebunden sein kann und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, und/oder

30

- C_3 - bis C_{10} -Cycloalkylgruppen und/oder C_3 - bis C_{12} -Cycloalkenylgruppen, wobei die Ringe jeweils auch durch $-(CH_2)_n$ -Gruppen mit $n = 1$ bis 3 überbrückt sein können,

- wobei alle OR^{11} unabhängig voneinander stehen für

35

- OH

- 15 -

- geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkyloxygruppen,
- geradkettigen oder verzweigten C₃- bis C₂₀-Alkenyloxygruppen,
- geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Hydroxyalkoxygruppen, wobei die Hydroxygruppe(n) an ein primäre oder sekundäre Kohlenstoffatome der Kette gebunden sein können und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, und/oder
- C₃- bis C₁₀-Cycloalkyloxygruppen und/oder C₃- bis C₁₂-Cycloalkenyloxygruppen, wobei die Ringe jeweils auch durch -(CH₂)_n-Gruppen mit n = 1 bis 3 überbrückt sein können und/oder,
- Mono- und/oder Oligoglycosylreste,

mit der Maßgabe, dass mindestens 4 Reste aus R¹ bis R⁷ stehen für OH und dass im Molekül mindestens 2 Paare benachbarter Gruppen -OH vorliegen,

- oder R², R⁵ und R⁶ für OH und die Reste R¹, R³, R⁴ und R⁷⁻¹⁰ für H stehen,

wie sie in der Deutschen Patentanmeldung DE-A-10244282 beschrieben sind.

Erfindungsgemäß bevorzugte Zubereitungen können neben den Verbindungen der Formel I auch weitere UV-Filter enthalten.

Bei Einsatz der als UV-A-Filter insbesondere bevorzugten Dibenzoylmethanderivate in Kombination mit den Verbindungen der Formel I ergibt sich ein zusätzlicher Vorteil: Die UV-empfindlichen Dibenzoylmethanderivate werden durch die Anwesenheit der Verbindungen der Formel I zusätzlich stabilisiert. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der Verbindungen gemäß Formel I zur Stabilisierung von Dibenzoylmethanderivaten in Zubereitungen.

Prinzipiell kommen alle UV-Filter für eine Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I in Frage. Besonders bevorzugt sind solche UV-Filter, deren physiologische Unbedenklichkeit bereits nachgewiesen ist. Sowohl für UVA wie auch UVB-Filter gibt es viele aus der Fachliteratur bekannte und bewährte Substanzen, z.B.

5

Benzylidenkampferderivate wie 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer (z.B. Eusolex® 6300), 3-Benzylidenkampfer (z.B. Mexoryl® SD), Polymere von N-((2 und 4)-[(2-oxoborn-3-yliden)methyl]benzyl)-acrylamid (z.B. Mexoryl® SW), N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)anilinium methylsulfat (z.B. Mexoryl® SK) oder (2-Oxoborn-3-yliden)toluol-4-sulfonsäure (z.B. Mexoryl® SL),

10

Benzoyl- oder Dibenzoylmethane wie 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion (z.B. Eusolex® 9020) oder 4-Isopropyldibenzoylmethan (z.B. Eusolex® 8020),

15

Benzophenone wie 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon (z.B. Eusolex® 4360) oder 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihr Natriumsalz (z.B. Uvinul® MS-40),

20

Methoxyzimtsäureester wie Methoxyzimtsäureoctylester (z.B. Eusolex® 2292), 4-Methoxyzimtsäureisopentylester, z.B. als Gemisch der Isomere (z.B. Neo Heliopan® E 1000),

25

Salicylatderivate wie 2-Ethylhexylsalicylat (z.B. Eusolex® OS), 4-Isopropylbenzylsalicylat (z.B. Megasol®) oder 3,3,5-Trimethylcyclohexylsalicylat (z.B. Eusolex® HMS),

30

4-Aminobenzoessäure und Derivate wie 4-Aminobenzoessäure, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester (z.B. Eusolex® 6007), ethoxylierter 4-Aminobenzoessäureethylester (z.B. Uvinul® P25),

35

Phenylbenzimidazolsulfonsäuren, wie 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure sowie ihre Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze (z.B. Eusolex® 232), 2,2-(1,4-Phenyl)-bisbenzimidazol-4,6-disulfonsäure bzw. deren

Salze (z.B. Neoheliopan® AP) oder 2,2-(1,4-Phenylen)-bisbenzimidazol-6-sulfonsäure;
und weitere Substanzen wie

- 5 - 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2-ethylhexylester (z.B. Eusolex® OCR),
- 3,3'-(1,4-Phenylendimethylen)-bis-(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo-[2.2.1]hept-1-ylmethansulfonsäure sowie ihre Salze (z.B. Mexoryl® SX) und
- 10 - 2,4,6-Trianiolino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin (z.B. Uvinul® T 150)
- 2-(4-Diethylamino-2-hydroxy-benzoyl)-benzoesäure hexylester (z.B. Uvinul®UVA Plus, Fa. BASF).

15 Die in der Liste aufgeführten Verbindungen sind nur als Beispiele aufzufassen. Selbstverständlich können auch andere UV-Filter verwendet werden.

20 Diese organischen UV-Filter werden in der Regel in einer Menge von 0,5 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 - 8 %, in kosmetische Formulierungen eingearbeitet.

Weitere geeignete organische UV-Filter sind z.B.

- 25 - 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-methyl-3-(1,3,3,3-tetramethyl-1-(trimethylsilyloxy)disiloxanyl)propyl)phenol (z.B. Silatrizole®),
- 4,4'-[(6-[4-((1,1-Dimethylethyl)aminocarbonyl)phenylamino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl)diimino]bis(benzoesäure-2-ethylhexylester) (z.B. Uvasorb® HEB),
- 30 - α -(Trimethylsilyl)- ω -[trimethylsilyl]oxy]poly[oxy(dimethyl [und ca. 6% methyl[2-[p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy]-1-methylenethyl] und ca. 1,5 % methyl[3-[p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy]-propenyl] und 0,1 bis 0,4% (methylhydrogen)silylen]] (n $\approx$ 60) (CAS-
- 35 Nr. 207 574-74-1)

- 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol) (CAS-Nr. 103 597-45-1)
- 2,2'-(1,4-Phenylen)bis-(1H-benzimidazol-4,6-disulfonsäure, Mononatriumsalz) (CAS-Nr. 180 898-37-7) und
- 5 - 2,4-bis-{[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxyl]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin (CAS-Nr. 103 597-45-, 187 393-00-6).
- 4,4'-[6-[4-((1,1-Dimethylethyl)aminocarbonyl)phenylamino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl]diimino]bis(benzoesäure-2-ethylhexylester) (z.B. Uvasorb® HEB),

10

Weitere geeignete UV-Filter sind auch Methoxyflavone entsprechend der älteren Deutschen Patentanmeldung DE-A-10232595.

15

Organische UV-Filter werden in der Regel in einer Menge von 0,5 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 - 15 %, in kosmetische Formulierungen eingearbeitet.

20

Als anorganische UV-Filter sind solche aus der Gruppe der Titandioxide wie z.B. gecoatetes Titandioxid (z.B. Eusolex® T-2000, Eusolex® T-AQUA, Eusolex® T-AVO), Zinkoxide (z.B. Sachtotec®), Eisenoxide oder auch Cerioxide denkbar. Diese anorganischen UV-Filter werden in der Regel in einer Menge von 0,5 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 - 10 %, in kosmetische Zubereitungen eingearbeitet.

25

Bevorzugte Verbindungen mit UV-filternden Eigenschaften sind 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-campfer, 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxy-phenyl)-pro-pan-1,3-dion, 4-Isopropylidibenzoylmethan, 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon, Methoxyzimtsäureoctylester, 3,3,5-Trimethyl-cyclo-hexyl-sali-cylat, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-ethyl-hexylester, 2-Cyano-3,3-di-phenyl-acrylsäure-2-ethylhexylester, 2-Phenyl-benzimidazol-5-sulfon-säure sowie ihre Kalium-, Natrium- und Triethanol-aminsalze.

30

35

Durch Kombination von einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I mit weiteren UV-Filtern kann die Schutzwirkung gegen schädliche Einwirkungen der UV-Strahlung optimiert werden.

Optimierte Zusammensetzungen können beispielsweise die Kombination von UVA mit UV-Filtern gemäß Formel I enthalten. Mit dieser Kombination ergibt sich ein Breitbandschutz, der durch Zusatz von anorganischen UV-Filtern, wie Titandioxid-Mikropartikeln noch ergänzt werden kann.

5

Alle genannten UV-Filter können auch in verkapselter Form eingesetzt werden. Dabei können auch die Verbindungen der Formeln I in verkapselter Form eingesetzt werden. Dabei ist es allerdings bevorzugt, die hauthaftenden Verbindungen der Formel I in unverkapselter Form einzusetzen. Insbesondere ist es von Vorteil organische UV-Filter in verkapselter Form einzusetzen. Im Einzelnen ergeben sich die folgenden Vorteile:

10

- Die Hydrophilie der Kapselwand kann unabhängig von der Löslichkeit des UV-Filters eingestellt werden. So können beispielsweise auch hydrophobe UV-Filter in rein wässrige Zubereitungen eingearbeitet werden. Zudem wird der häufig als unangenehm empfundene ölige Eindruck beim Auftragen der hydrophobe UV-Filter enthaltenden Zubereitung unterbunden.

15

20

- Bestimmte UV-Filter, insbesondere Dibenzoylmethanderivate, zeigen in kosmetischen Zubereitungen nur eine verminderte Photostabilität. Durch Verkapselung dieser Filter oder von Verbindungen, welche die Photostabilität dieser Filter beeinträchtigen, wie beispielsweise Zimtsäurederivate, kann die Photostabilität der gesamten Zubereitung erhöht werden.

25

- In der Literatur wird immer wieder die Hautpenetration durch organische UV-Filter und das damit verbundene Reizpotential beim direkten Auftragen auf die menschliche Haut diskutiert. Durch die hier vorgeschlagene Verkapselung der entsprechenden Substanzen wird dieser Effekt unterbunden.

30

- Allgemein können durch Verkapselung einzelner UV-Filter oder anderer Inhaltstoffe Zubereitungsprobleme, die durch Wechsel-

35

- 20 -

wirkung einzelner Zubereitungsbestandteile untereinander entstehen, wie Kristallisations-vorgänge, Ausfällungen und Agglomeratbildung vermieden werden, da die Wechselwirkung unterbunden wird.

5 Daher ist es erfindungsgemäß bevorzugt, wenn ein oder mehrere der oben genannten UV-Filter und/oder der Verbindungen nach Formel I in verkapselter Form vorliegen. Vorteilhaft ist es dabei, wenn die Kapseln so klein sind, dass sie mit dem bloßen Auge nicht beobachtet werden können. Zur Erzielung der o.g. Effekte ist es weiterhin erforderlich, dass die Kapseln hinreichend stabil sind und den verkapselten Wirkstoff (UV-
10 Filter) nicht oder nur in geringem Umfang an die Umgebung abgeben.

Geeignete Kapseln können Wände aus anorganischen oder organischen Polymeren aufweisen. Beispielsweise wird in US 6,242,099 B1 die Herstellung geeigneter Kapseln mit Wänden aus Chitin, Chitin-Derivaten
15 oder polyhydroxylierten Polyaminen beschrieben. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt einzusetzende Kapseln weisen Wände auf, die durch einen SolGel-Prozeß, wie er in den Anmeldungen WO 00/09652, WO 00/72806 und WO 00/71084 beschrieben ist, erhalten werden können. Bevorzugt sind hier wiederum Kapseln, deren Wände aus Kieselgel (Silica; undefiniertes Silicium-oxid-hydroxid) aufgebaut sind. Die Herstellung
20 entsprechender Kapseln ist dem Fachmann beispielsweise aus den zitierten Patentanmeldungen bekannt, deren Inhalt ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Anmeldung gehört.

25 Dabei sind die Kapseln in erfindungsgemäßen Zubereitungen vorzugsweise in solchen Mengen enthalten, die gewährleisten, dass die verkapselten UV-Filter in den oben angegebenen Mengen in der Zubereitung vorliegen.

30 Dabei kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn die Zubereitungen die Hautpenetration erleichternde Wirkstoffe, sogenannte „Penetrationsenhancer“ enthalten. Diese die Hautpenetration erleichternden Wirkstoffe können bewirken, dass die erfindungsgemäßen hauthaftenden UV Filter in tiefere Hautschichten vordringen, die erst nach beträchtlicher Zeit
35 abgestoßen werden und dadurch einen besonders langandauernden UV-

Schutz zu Verfügung stellen. Als geeignete Enhancer werden in der Literatur unterschiedliche Substanzen beschrieben, die in drei Klassen eingeteilt werden (Lambert WJ, Kudlar RJ, Hollard JM, Curry JT (1993) Int J Pharm, 45:181): Lösungsmittel mit H-Bindungsakzeptoren, einfache Fettsäuren und Alkohole und schwach oberflächenaktive Stoffe. Eine chemische Einteilung unterscheidet zwischen Alkoholen, Sulfoxiden, Fettsäuren, Fettsäure-estern, Polyolen, Tensiden, Terpenen und organischen Säuren (Kalbitz J., Neubert R., Wohlrab W. (1996) Modulation der Wirkstoffpenetration in die Haut. *Pharmazie*, 51:619-637). Ethanol und 1,2-Propandiol gehören dabei zu den erfindungsgemäß besonders bevorzugten die Hautpenetration erleichternden Wirkstoffen.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können darüber hinaus weitere übliche hautschonende oder hautpflegende Wirkstoffe enthalten. Dies können prinzipiell alle dem Fachmann bekannten Wirkstoffe sein.

Weiter kann es bevorzugt sein, wenn die erfindungsgemäße Zubereitung mindestens ein Repellent enthält, wobei das Repellent vorzugsweise ausgewählt ist aus N,N-Diethyl-3-methylbenzamid, 3-(Acetyl-butyl-amino)-propionsäure Ethylester, Dimethylphthalat, Butopyronoxyl, 2,3,4,5-bis-(2-Butylen)-tetrahydro-2-furaldehyd, N,N-Caprylsäurediethylamid, N,N-Diethylbenzamid, o-Chlor-N,N-diethylbenzamid, Dimethylcarbat, Di-n-propylisocinchomeronat, 2-Ethylhexan-1,3-diol, N-Octyl-bi-cycloheptendicarboximid, Piperonyl-butoxid, 1-(2-Methylpropyloxycarbonyl)-2-(hydroxyethyl)-piperidin oder Mischungen davon, wobei es insbesondere bevorzugt ausgewählt ist aus N,N-Diethyl-3-methylbenzamid, 3-(Acetyl-butyl-amino)-propionsäure-ethylester 1-(2-Methylpropyloxycarbonyl)-2-(hydroxyethyl)-piperidin oder Mischungen davon.

Bei den erfindungsgemäßen Zubereitungen, die Repellentien enthalten, handelt es sich dabei vorzugsweise um Insektenabwehrmittel. Insektenabwehrmittel werden in Form von Lösungen, Gelen, Stiften, Rollern, Pump-Sprays und Aerosol-Sprays angeboten, wobei Lösungen und Sprays den Hauptteil der im Handel erhältlichen Produkte bilden. Basis für diese beiden Produktformen sind meist alkoholische bzw. wässrig-

alkoholische Lösungen unter Zusatz fettender Substanzen und leichter Parfümierung.

Besonders bevorzugte Wirkstoffe sind beispielsweise auch sogenannte kompatible Solute. Es handelt sich dabei um Substanzen, die an der Osmoregulation von Pflanzen oder Mikroorganismen beteiligt sind und aus diesen Organismen isoliert werden können. Unter den Oberbegriff kompatible Solute werden dabei auch die in der Deutschen Patentanmeldung DE-A-10133202 beschriebenen Osmolyte gefasst. Geeignete Osmolyte sind beispielsweise die Polyole, Methylamin- Verbindungen und Aminosäuren sowie jeweils deren Vorstufen. Als Osmolyte werden im Sinne der Deutschen Patentanmeldung DE-A-10133202 insbesondere Substanzen aus der Gruppe der Polyole, wie beispielsweise myo-Inositol, Mannitol oder Sorbitol und/oder einer oder mehrere der nachfolgend genannten osmolytisch wirksamen Stoffe verstanden:

Taurin, Cholin, Betain, Phosphorylcholin, Glycerophosphorylcholine, Glutamin, Glycin, α -Alanin, Glutamat, Aspartat, Prolin, und Taurin. Vorstufen dieser Stoffe sind beispielsweise Glucose, Glucose-Polymere, Phosphatidylcholin, Phosphatidylinositol, anorganische Phosphate, Proteine, Peptide und Polyaminsäuren. Vorstufen sind z. B. Verbindungen, die durch metabolische Schritte in Osmolyte umgewandelt werden.

Vorzugsweise werden erfindungsgemäß als kompatible Solute Substanzen gewählt aus der Gruppe bestehend aus Pyrimidincarbonsäuren (wie Ectoin und Hydroxyectoin), Prolin, Betain, Glutamin, cyclisches Diphosphoglycerat, N.-Acetyloronithin, Trimethylamine-N-oxid Di-myo-inositol-phosphat (DIP), cyclisches 2,3-diphosphoglycerat (cDPG), 1,1- Diglycerin-Phosphat (DGP), β -Mannosylglycerat (Firoin), β - Mannosylglyceramid (Firoin-A) oder/und Di-mannosyl-di-inositolphosphat (DMIP) oder ein optisches Isomer, Derivat, z.B. eine Säure, ein Salz oder Ester dieser Verbindungen oder Kombinationen davon eingesetzt.

Dabei sind unter den Pyrimidincarbonsäuren insbesondere Ectoin ((S)-1,4,5,6-Tetrahydro-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure) und Hydroxyectoin ((S,S)-1,4,5,6-Tetrahydro-5-hydroxy-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure und

deren Derivate zu nennen. Diese Verbindungen stabilisieren Enzyme und andere Biomoleküle in wässrigen Lösungen und organischen Lösungsmitteln. Weiter stabilisieren sie insbesondere Enzyme gegen denaturierende Bedingungen, wie Salze, extreme pH-Werte, Tenside, Harnstoff, Guanidiniumchlorid und andere Verbindungen.

5

Ectoin und Ectoin-Derivate wie Hydroxyectoin können vorteilhaft in Arzneimitteln verwendet werden. Insbesondere kann Hydroxyectoin zur Herstellung eines Arzneimittels zur Behandlung von Hauterkrankungen eingesetzt werden. Andere Einsatzgebiete des Hydroxyectoins und anderer Ectoin-Derivate liegen typischerweise in Gebieten in denen z.B. Trehalose als Zusatzstoff verwendet wird. So können Ectoin-Derivate, wie Hydroxyectoin, als Schutzstoff in getrockneten Hefe- und Bakterienzellen Verwendung finden. Auch pharmazeutische Produkte wie nicht glykosylierte, pharmazeutische wirksame Peptide und Proteine z.B. t-PA können mit Ectoin oder seinen Derivaten geschützt werden.

10

15

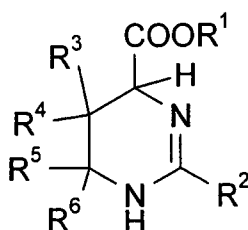
20

Unter den kosmetischen Anwendungen ist insbesondere die Verwendung von Ectoin und Ectoin-Derivaten zur Pflege von gealterter, trockener oder gereizter Haut zu nennen. So wird in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 671 161 insbesondere beschrieben, dass Ectoin und Hydroxyectoin in kosmetischen Zubereitungen wie Pudern, Seifen, tensidhaltigen Reinigungsprodukten, Lippenstiften, Rouge, Make-Ups, Pflegecremes und Sonnenschutzpräparaten eingesetzt werden.

25

Dabei wird vorzugsweise eine Tetrahydropyrimidincarbonsäure gemäß der unten stehenden Formel III eingesetzt,

30



III

35

worin R¹ ein Rest H oder C1-8-Alkyl, R² ein Rest H oder C1-4-Alkyl und R³, R⁴, R⁵ sowie R⁶ jeweils unabhängig voneinander ein Rest aus der Gruppe

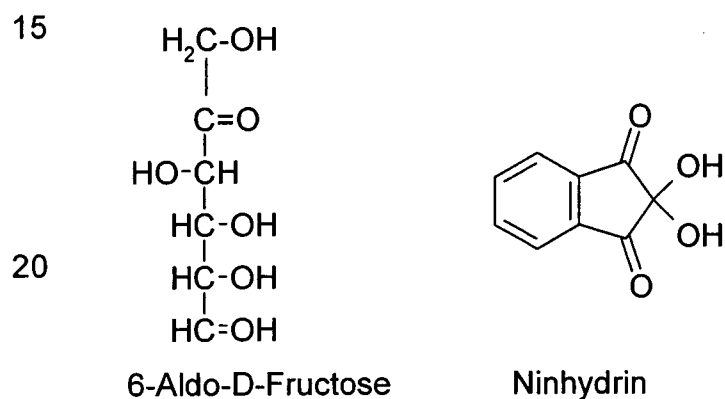
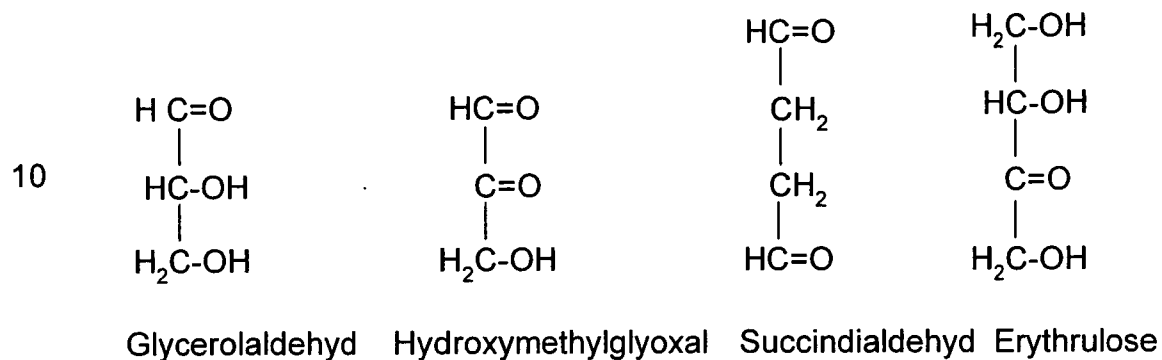
H, OH, NH₂ und C1-4-Alkyl sind. Bevorzugt werden Pyrimidincarbonsäuren eingesetzt, bei denen R² eine Methyl- oder eine Ethylgruppe ist und R¹ bzw. R⁵ und R⁶ H sind. Insbesondere bevorzugt werden die Pyrimidincarbonsäuren Ectoin ((S)-1,4,5,6-Tetrahydro-2-methyl-4-pyrimidin-carbonsäure) und Hydroxyectoin ((S, S)-1,4,5,6-Tetrahydro-5-hydroxy-2-methyl-4-pyrimidin-carbonsäure) eingesetzt. Dabei enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen derartige Pyrimidincarbonsäuren vorzugsweise in Mengen bis zu 15 Gew.-%. Vorzugsweise werden die Pyrimidincarbonsäuren dabei in Verhältnissen von 100:1 bis 1:100 zu den Verbindungen der Formel I eingesetzt, wobei Verhältnisse im Bereich 1:10 bis 10:1 besonders bevorzugt sind.

Erfindungsgemäß insbesondere bevorzugt ist es dabei, wenn die kompatiblen Solute ausgewählt sind aus Di-myo-inositol-phosphat (DIP), cyclisches 2,3-Diphosphoglycerat (cDPG), 1,1- Diglycerin-Phosphat (DGP), β-Mannosylglycerat (Firoin), β-Mannosylglyceramid (Firoin-A) oder/und Di-mannosyl-di-inositolphosphat (DMIP), Ectoin, Hydroxyectoin oder Mischungen davon.

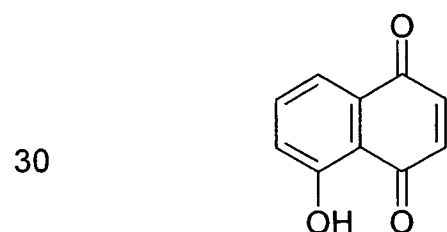
Unter den ebenfalls bevorzugt eingesetzten Aryloximen wird vorzugsweise 2-Hydroxy-5-methylauropheonoxim, welches auch als HMLO, LPO oder F5 bezeichnet wird, eingesetzt. Seine Eignung zum Einsatz in kosmetischen Mitteln ist beispielsweise aus der Deutschen Offenlegungsschrift DE-A-41 16 123 bekannt. Zubereitungen, die 2-Hydroxy-5-methylauropheonoxim enthalten, sind demnach zur Behandlung von Hauterkrankungen, die mit Entzündungen einhergehen, geeignet. Es ist bekannt, dass derartige Zubereitungen z.B. zur Therapie der Psoriasis, unterschiedlicher Ekzemformen, irritativer und toxischer Dermatitis, UV-Dermatitis sowie weiterer allergischer und/oder entzündlicher Erkrankungen der Haut und der Hautanhangsgebilde verwendet werden können. Erfindungsgemäße Zubereitungen, die neben der Verbindung der Formel I zusätzlich eine Aryloxim, vorzugsweise 2-Hydroxy-5-methylauropheonoxim enthalten, zeigen überraschende anti-inflammatorische Eignung. Dabei enthalten die Zubereitungen vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-% des Aryloxims, wobei es insbesondere bevorzugt ist, wenn die Zubereitung 0,05 bis 5 Gew.-% Aryloxim enthält.

In einer weiteren ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die erfindungsgemäße Zubereitung mindestens einen Selbstbräuner.

5 Als vorteilhafte Selbstbräuner können unter anderem eingesetzt werden:



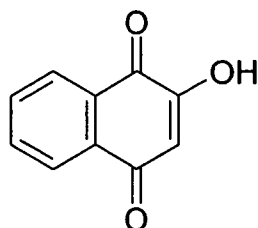
25 Ferner ist das 5-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Juglon) zu nennen, das aus den Schalen frischer Walnüsse extrahiert wird



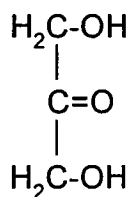
5-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Juglon)

- 26 -

sowie das in den Henna-Blättern vorkommende 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Lawson).



2-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Lawson)



1,3-Dihydroxyacetone (DHA)

Ferner können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch Farbstoffe und Farbpigmente enthalten. Die Farbstoffe und -pigmente können aus der entsprechenden Positivliste der Kosmetikverordnung bzw. der EG-Liste kosmetischer Färbemittel ausgewählt werden. In den meisten Fällen sind sie mit den für Lebensmittel zugelassenen Farbstoffen identisch. Vorteilhafte Farbpigmente sind beispielsweise Titandioxid, Glimmer, Eisenoxide (z. B. Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{FeO}(\text{OH})$) und/oder Zinnoxid. Vorteilhafte Farbstoffe sind beispielsweise Carmin, Berliner Blau, Chromoxidgrün, Ultramarinblau und/oder Manganviolett. Es ist insbesondere vorteilhaft, die Farbstoffe und/oder Farbpigmente aus der folgenden Liste zu wählen. Die Colour Index Nummern (CIN) sind dem Rowe Colour Index, 3. Auflage, Society of Dyers and Colourists, Bradford, England, 1971 entnommen.

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
Pigment Green	10006	grün

	Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
5	Acid Green 1	10020	grün
	2,4-Dinitrohydroxynaphthalin-7-sulfonsäure	10316	gelb
	Pigment Yellow 1	11680	gelb
	Pigment Yellow 3	11710	gelb
10	Pigment Orange 1	11725	orange
	2,4-Dihydroxyazobenzol	11920	orange
	Solvent Red 3	12010	rot
	1-(2'-Chlor-4'-nitro-1'-phenylazo)-2-hydroxynaphthalin	12085	rot
	Pigment Red 3	12120	rot
	Ceresrot; Sudanrot; Fettrot G	12150	rot
	Pigment Red 112	12370	rot
15	Pigment Red 7	12420	rot
	Pigment Brown 1	12480	braun
	4-(2'-Methoxy-5'-sulfonsäurediethylamid-1'-phenylazo)-3-hydroxy-5"-chloro-2",4"-dimethoxy-2-naphthoesäureanilid	12490	rot
	Disperse Yellow 16	12700	gelb
20	1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-4-amino-benzol-5-sulfonsäure	13015	gelb
	2,4-Dihydroxy-azobenzol-4'-sulfonsäure	14270	orange
	2-(2,4-Dimethylphenylazo-5-sulfonsäure)-1-hydroxynaphthalin-4-sulfonsäure	14700	rot
	2-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-1-naphthol-4-sulfonsäure	14720	rot
25	2-(6-Sulfo-2,4-xylylazo)-1-naphthol-5-sulfonsäure	14815	rot
	1-(4'-Sulfophenylazo)-2-hydroxynaphthalin	15510	orange
	1-(2-Sulfosäure-4-chlor-5-carbonsäure-1-phenylazo)-2-hydroxynaphthalin	15525	rot
	1-(3-Methyl-phenylazo-4-sulfonsäure)-2-hydroxynaphthalin	15580	rot
30	1-(4',(8')-Sulfosäurenaphthylazo)-2-hydroxynaphthalin	15620	rot
	2-Hydroxy-1,2'-azonaphthalin-1'-sulfonsäure	15630	rot
	3-Hydroxy-4-phenylazo-2-naphthalincarbonsäure	15800	rot
35			

	Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
5	1-(2-Sulfo-4-methyl-1-phenylazo)-2-naphthalincarbonsäure	15850	rot
	1-(2-Sulfo-4-methyl-5-chlor-1-phenylazo)-2-hydroxy-naphthalin-3-carbonsäure	15865	rot
	1-(2-Sulfo-1-naphthylazo)-2-hydroxynaphthalin-3-carbonsäure	15880	rot
	1-(3-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfonsäure	15980	orange
10	1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfonsäure	15985	gelb
	Allura Red	16035	rot
	1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure	16185	rot
	Acid Orange 10	16230	orange
15	1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-6,8-disulfonsäure	16255	rot
	1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6,8-trisulfonsäure	16290	rot
	8-Amino-2-phenylazo-1-naphthol-3,6-dinsulfonsäure	17200	rot
	Acid Red 1	18050	rot
20	Acid Red 155	18130	rot
	Acid Yellow 121	18690	gelb
	Acid Red 180	18736	rot
	Acid Yellow 11	18820	gelb
25	Acid Yellow 17	18965	gelb
	4-(4-Sulfo-1-phenylazo)-1-(4-sulfophenyl)-5-hydroxy-pyrazolon-3-carbonsäure	19140	gelb
	Pigment Yellow 16	20040	gelb
	2,6-(4'-Sulfo-2",4"-dimethyl)-bis-phenylazo)1,3-dihydroxybenzol	20170	orange
30	Acid Black 1	20470	schwarz
	Pigment Yellow 13	21100	gelb
	Pigment Yellow 83	21108	gelb
	Solvent Yellow	21230	gelb
35	Acid Red 163	24790	rot

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
Acid Red 73	27290	rot
2-[4'-(4"-Sulfo-1"-phenylazo)-7'-sulfo-1'-naphthylazo]-1-hydroxy-7-aminonaphthalin-3,6-disulfonsäure	27755	schwarz
4-[4"-Sulfo-1"-phenylazo)-7'-sulfo-1'-naphthylazo]-1-hydroxy-8-acetyl-aminonaphthalin-3,5-disulfonsäure	28440	schwarz
Direct Orange 34, 39, 44, 46, 60	40215	orange
Food Yellow	40800	orange
trans- β -Apo-8'-Carotinaldehyd (C ₃₀)	40820	orange
trans-Apo-8'-Carotinsäure (C ₃₀)-ethylester	40850	orange
Canthaxanthin	40850	orange
Acid Blue 1	42045	blau

	Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
	2,4-Disulfo-5-hydroxy-4'-4''-bis-(diethylamino)triphenyl-carbinol	42051	blau
5	4-[(4-N-Ethyl-p-sulfobenzylamino)-phenyl-(4-hydroxy-2-sulfophenyl)-(methylen)-1-(N-ethyl-N-p-sulfobenzyl)-2,5-cyclohexadienimin]	42053	grün
	Acid Blue 7	42080	blau
10	(N-Ethyl-p-sulfobenzyl-amino)-phenyl-(2-sulfophenyl)-methylen-(N-ethyl-N-p-sulfo-benzyl) $\Delta^{2,5}$ -cyclohexadienimin	42090	blau
	Acid Green 9	42100	grün
	Diethyl-di-sulfobenzyl-di-4-amino-2-chlor-di-2-methyl-fuchsonimmonium salz	42170	grün
15	Basic Violet 14	42510	violet
	Basic Violet 2	42520	violet
	2'-Methyl-4'-(N-ethyl-N-m-sulfobenzyl)-amino-4''-(N-diethyl)-amino-2-methyl-N-ethyl-N-m-sulfobenzyl-fuchsonimmonium salz	42735	blau
20	4'-(N-Dimethyl)-amino-4''-(N-phenyl)-aminonaphtho-N-dimethylfuchsonimmonium salz	44045	blau
	2-Hydroxy-3,6-disulfo-4,4'-bis-dimethylaminonaphthofuchsonimmonium salz	44090	grün
25	Acid Red 52	45100	rot
	3-(2'-Methylphenylamino)-6-(2'-methyl-4'-sulfophenylamino)-9-(2''-carboxyphenyl)-xanthenium salz	45190	violet
	Acid Red 50	45220	rot
30	Phenyl-2-oxyfluoron-2-carbonsäure	45350	gelb
	4,5-Dibromfluorescein	45370	orange
	2,4,5,7-Tetrabromfluorescein	45380	rot
	Solvent Dye	45396	orange
	Acid Red 98	45405	rot
35	3',4',5',6'-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein	45410	rot

	Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
	4,5-Diodfluorescein	45425	rot
	2,4,5,7-Tetraiodfluorescein	45430	rot
5	Chinophthalon	47000	gelb
	Chinophthalon-disulfonsäure	47005	gelb
	Acid Violet 50	50325	violett
	Acid Black 2	50420	schwarz
	Pigment Violet 23	51319	violett
10	1,2-Dioxyanthrachinon, Calcium-Aluminiumkomplex	58000	rot
	3-Oxypyren-5,8,10-trisulfonsäure	59040	grün
	1-Hydroxy-4-N-phenyl-aminoanthrachinon	60724	violett
	1-Hydroxy-4-(4'-methylphenylamino)-anthrachinon	60725	violett
15	Acid Violet 23	60730	violett
	1,4-Di(4'-methyl-phenylamino)-anthrachinon	61565	grün
	1,4-Bis-(o-sulfo-p-toluidino)-anthrachinon	61570	grün
	Acid Blue 80	61585	blau
	Acid Blue 62	62045	blau
20	N,N'-Dihydro-1,2,1',2'-anthrachinonazin	69800	blau
	Vat Blue 6; Pigment Blue 64	69825	blau
	Vat Orange 7	71105	orange
	Indigo	73000	blau
25	Indigo-disulfonsäure	73015	blau
	4,4'-Dimethyl-6,6'-dichlorthioindigo	73360	rot
	5,5'Dichlor-7,7'-dimethylthioindigo	73385	violett
	Quinacridone Violet 19	73900	violett
30	Pigment Red 122	73915	rot
	Pigment Blue 16	74100	blau
	Phthalocyanine	74160	blau
	Direct Blue 86	74180	blau
35	Chlorierte Phthalocyanine	74260	grün

	Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
5	Natural Yellow 6, 19; Natural Red 1	75100	gelb
	Bixin, Nor-Bixin	75120	orange
	Lycopin	75125	gelb
	trans-alpha-, beta- bzw. gamma-Carotin	75130	orange
	Keto- und/oder Hydroxylderivate des Carotins	75135	gelb
10	Guanin oder Perlglanzmittel	75170	weiß
	1,7-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)1,6-heptadien-3,5-dion	75300	gelb
	Komplexsalz (Na, Al, Ca) der Karminsäure	75470	rot
	Chlorophyll a und b; Kupferverbindungen der Chlorophylle und Chlorophylline	75810	grün
	Aluminium	77000	weiß
15	Tonerdehydrat	77002	weiß
	Wasserhaltige Aluminiumsilikate	77004	weiß
	Ultramarin	77007	blau
	Pigment Red 101 und 102	77015	rot
	Bariumsulfat	77120	weiß
20	Bismutoxychlorid und seine Gemische mit Glimmer	77163	weiß
	Calciumcarbonat	77220	weiß
	Calciumsulfat	77231	weiß
	Kohlenstoff	77266	schwarz
	Pigment Black 9	77267	schwarz
25	Carbo medicinalis vegetabilis	77268	schwarz
		:1	
	Chromoxid	77288	grün
	Chromoxid, wasserhaltig	77278	grün
	Pigment Blue 28, Pigment Green 14	77346	grün
30	Pigment Metal 2	77400	braun
	Gold	77480	braun
	Eisenoxide und -hydroxide	77489	orange
35			

	Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
	Eisenoxid	77491	rot
	Eisenoxidhydrat	77492	gelb
5	Eisenoxid	77499	schwarz
	Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyanoferrat	77510	blau
	Pigment White 18	77713	weiß
	Manganammoniumdiphosphat	77742	violett
10	Manganphosphat; $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7 H_2O$	77745	rot
	Silber	77820	weiß
	Titandioxid und seine Gemische mit Glimmer	77891	weiß
	Zinkoxid	77947	weiß
15	6,7-Dimethyl-9-(1'-D-ribityl)-isoalloxazin, Lactoflavin		gelb
	Zuckerkulör		braun
	Capsanthin, Capsorubin		orange
	Betanin		rot
	Benzopyryliumsalzen, Anthocyane		rot
20	Aluminium-, Zink-, Magnesium- und Calciumstearat		weiß
	Bromthymolblau		blau

Es kann ferner günstig sein, als Farbstoff eine oder mehrerer Substanzen aus der folgenden Gruppe zu wählen:

2,4-Dihydroxyazobenzol, 1-(2'-Chlor-4'-nitro-1'phenylazo)-2-hydroxynaphthalin, Ceresrot, 2-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-1-naphthol-4-sulfonsäure, Calciumsalz der 2-Hydroxy-1,2'-azonaphthalin-1'-sulfonsäure, Calcium- und Barium salze der 1-(2-Sulfo-4-methyl-1-phenylazo)-2-naphthylcarbon-säure, Calciumsalz der 1-(2-Sulfo-1-naphthylazo)-2-hydroxynaphthalin-3-carbonsäure, Aluminiumsalz der 1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfonsäure, Aluminiumsalz der 1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure, 1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-6,8-disulfonsäure, Aluminiumsalz der 4-(4-Sulfo-1-phenylazo)-2-(4-sulfophenyl)-5-

- 34 -

(big blank)pyrazolon-3-carbonsäure, Aluminium- und Zirkoniumsalze von 4,5-Dibrom-fluorescein, Aluminium- und Zirkoniumsalze von 2,4,5,7-Tetrabromfluorescein, 3',4',5',6'-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein und sein Aluminiumsalz, Aluminiumsalz von 2,4,5,7-Tetraiodfluorescein, Aluminiumsalz der Chinophthalon-disulfonsäure, Aluminiumsalz der Indigo-disulfonsäure, rotes und schwarzes Eisenoxid (CIN: 77 491 (rot) und 77 499 (schwarz)), Eisenoxidhydrat (CIN: 77492), Manganammoniumdiphosphat und Titandioxid.

Ferner vorteilhaft sind öllösliche Naturfarbstoffe, wie z. B. Paprikaextrakt, β -Carotin oder Cochenille..

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner Gelcrèmes mit einem Gehalt an Perlglanzpigmenten. Bevorzugt sind insbesondere die im folgenden aufgelisteten Arten von Perlglanzpigmenten:

1. Natürliche Perlglanzpigmente, wie z. B.
 1. "Fischsilber" (Guanin/Hypoxanthin-Mischkristalle aus Fischschuppen) und
 2. "Perlmutter" (vermahlene Muschelschalen)
2. Monokristalline Perlglanzpigmente wie z. B. Bismuthoxychlorid (BiOCl)
3. Schicht-Substrat Pigmente: z. B. Glimmer / Metalloxid

Basis für Perlglanzpigmente sind beispielsweise pulverförmige Pigmente oder Ricinusöldispersionen von Bismutoxychlorid und/oder Titandioxid sowie Bismutoxychlorid und/oder Titandioxid auf Glimmer. Insbesondere vorteilhaft ist z. B. das unter der CIN 77163 aufgelistete Glanzpigment.

Vorteilhaft sind ferner beispielsweise die folgenden Perlglanzpigmentarten auf Basis von Glimmer/Metalloxid:

5

10

15

Gruppe	Belegung/Schichtdicke	Farbe
Silberweiße Perlglanzpigmente	TiO ₂ : 40-60 nm	silber
Interferenzpigmente	TiO ₂ : 60-80 nm	gelb
	TiO ₂ : 80-100 nm	rot
	TiO ₂ : 100-140 nm	blau
	TiO ₂ : 120-160 nm	grün
Farbglanzpigmente	Fe ₂ O ₃	bronze
	Fe ₂ O ₃	kupfer
	Fe ₂ O ₃	rot
	Fe ₂ O ₃	rotviolett
	Fe ₂ O ₃	rotgrün
	Fe ₂ O ₃	schwarz
Kombinationspigmente	TiO ₂ / Fe ₂ O ₃	Goldtöne
	TiO ₂ / Cr ₂ O ₃	grün
	TiO ₂ / Berliner Blau	tiefblau

20

Besonders bevorzugt sind z. B. die von der Firma Merck unter den Handelsnamen Timiron, Colorona oder Dichrona erhältlichen Perlglanzpigmente.

25

Die Liste der genannten Perlglanzpigmente soll selbstverständlich nicht limitierend sein. Im Sinne der vorliegenden Erfindung vorteilhafte Perlglanzpigmente sind auf zahlreichen, an sich bekannten Wegen erhältlich. Beispielsweise lassen sich auch andere Substrate außer Glimmer mit weiteren Metalloxiden beschichten, wie z. B. Silica und dergleichen mehr. Vorteilhaft sind z. B. mit TiO₂ und Fe₂O₃ beschichtete SiO₂-Partikel ("Ronasphären"), die von der Firma Merck vertrieben werden und sich besonders für die optische Reduktion feiner Fältchen eignen.

30

35

Es kann darüber hinaus von Vorteil sein, gänzlich auf ein Substrat wie Glimmer zu verzichten. Besonders bevorzugt sind Perlglanzpigmente, welche unter der Verwendung von SiO₂ hergestellt werden. Solche Pigmente, die auch zusätzlich gonichromatische Effekte haben können,

sind z. B. unter dem Handelsnamen Sicopearl Fantastico bei der Firma BASF erhältlich.

Weiterhin vorteilhaft können Pigmente der Firma Engelhard / Mearl auf Basis von Calcium Natrium Borosilikat, die mit Titandioxid beschichtet sind, eingesetzt werden. Diese sind unter dem Namen Reflecks erhältlich. Sie weisen durch ihre Partikelgröße von 40-80 µm zusätzlich zu der Farbe einen Glitzereffekt auf.

Besonders vorteilhaft sind ferner auch Effektpigmente, welche unter der Handelsbezeichnung Metasomes Standard / Glitter in verschiedenen Farben (yellow, red, green, blue) von der Firma Flora Tech erhältlich sind. Die Glitterpartikel liegen hierbei in Gemischen mit verschiedenen Hilfs- und Farbstoffen (wie beispielsweise den Farbstoffen mit den Colour Index (CI) Nummern 19140, 77007, 77289, 77491) vor.

Die Farbstoffe und Pigmente können sowohl einzeln als auch im Gemisch vorliegen sowie gegenseitig miteinander beschichtet sein, wobei durch unterschiedliche Beschichtungsdicken im allgemeinen verschiedene Farbeffekte hervorgerufen werden. Die Gesamtmenge der Farbstoffe und farbgebenden Pigmente wird vorteilhaft aus dem Bereich von z. B. 0,1 Gew.% bis 30 Gew.%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.%, insbesondere von 1,0 bis 10 Gew.% gewählt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Alle Verbindungen oder Komponenten, die in den Zubereitungen verwendet werden können, sind entweder bekannt und käuflich erwerbbar oder können nach bekannten Verfahren synthetisiert werden.

Eine oder mehrere Verbindungen der Formel I können in der üblichen Weise in kosmetische oder dermatologische Zubereitungen eingearbeitet werden. Geeignet sind Zubereitungen für eine äußerliche Anwendung, beispielsweise als Creme, Lotion, Gel, oder als Lösung, die auf die Haut aufgesprüht werden kann. Für eine innerliche Anwendung

sind Darreichungsformeln wie Kapseln, Dragees, Pulver, Tabletten oder Lösungen geeignet.

Als Anwendungsform der erfindungsgemäßen Zubereitungen seien z.B. genannt: Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, PIT-Emulsionen, Pasten, Salben, Gele, Cremes, Lotionen, Puder, Seifen, tensidhaltige Reinigungspräparate, Öle, Aerosole und Sprays. Weitere Anwendungsformen sind z.B. Sticks, Shampoos und Duschbäder. Der Zubereitung können beliebige übliche Trägerstoffe, Hilfsstoffe und gegebenenfalls weitere Wirkstoffe zugesetzt werden.

Vorzuziehende Hilfsstoffe stammen aus der Gruppe der Konservierungsstoffe, Antioxidantien, Stabilisatoren, Lösungsvermittler, Vitamine, Färbemittel, Geruchsverbesserer.

Salben, Pasten, Cremes und Gele können die üblichen Trägerstoffe enthalten, z.B. tierische und pflanzliche Fette, Wachse, Paraffine, Stärke, Traganth, Cellulosederivate, Polyethylenglykole, Silicone, Bentonite, Kieselsäure, Talkum und Zinkoxid oder Gemische dieser Stoffe.

Puder und Sprays können die üblichen Trägerstoffe enthalten, z.B. Milchezucker, Talkum, Kieselsäure, Aluminiumhydroxid, Calciumsilikat und Polyamid-Pulver oder Gemische dieser Stoffe. Sprays können zusätzlich die üblichen Treibmittel, z.B. Chlorfluorkohlenwasserstoffe, Propan/Butan oder Dimethylether, enthalten.

Lösungen und Emulsionen können die üblichen Trägerstoffe wie Lösungsmittel, Lösungsvermittler und Emulgatoren, z.B. Wasser, Ethanol, Isopropanol, Ethylcarbonat, Ethylacetat, Benzylalkohol, Benzylbenzoat, Propylenglykol, 1,3-Butylglykol, Öle, insbesondere Baumwollsaatöl, Erdnussöl, Maiskeimöl, Olivenöl, Rizinusöl und Sesamöl, Glycerinfettsäureester, Polyethylenglykole und Fettsäureester des Sorbitans oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

Suspensionen können die üblichen Trägerstoffe wie flüssige Verdünnungsmittel, z.B. Wasser, Ethanol oder Propylenglykol, Suspendiermittel,

z.B. ethoxylierte Isostearylalkohole, Polyoxyethylensorbitester und Polyoxyethylensorbitanester, mikrokristalline Cellulose, Aluminiummetahydroxid, Bentonit, Agar-Agar und Traganth oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

5 Seifen können die üblichen Trägerstoffe wie Alkalisalze von Fettsäuren, Salze von Fettsäurehalbestern, Fettsäureeiweißhydrolysaten, Isothionate, Lanolin, Fettalkohol, Pflanzenöle, Pflanzenextrakte, Glycerin, Zucker oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

10 Tensidhaltige Reinigungsprodukte können die üblichen Trägerstoffe wie Salze von Fettalkoholsulfaten, Fettalkoholethersulfaten, Sulfobernsteinsäurehalbestern, Fettsäureeiweißhydrolysaten, Isothionate, Imidazoliniumderivate, Methyltaurate, Sarkosinate, Fettsäureamidethersulfate, Alkylamidobetaine, Fettalkohole, Fettsäureglyceride, Fettsäurediethanolamide,
15 pflanzliche und synthetische Öle, Lanolinderivate, ethoxylierte Glycerinfettsäureester oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

 Gesichts- und Körperöle können die üblichen Trägerstoffe wie synthetische Öle wie Fettsäureester, Fettalkohole, Silikonöle, natürliche
20 Öle wie Pflanzenöle und ölige Pflanzenauszüge, Paraffinöle, Lanolinöle oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

 Weitere typische kosmetische Anwendungsformen sind auch Lippenstifte, Lippenpflegestifte, Mascara, Eyeliner, Lidschatten, Rouge, Puder-,
25 Emulsions- und Wachs-Make up sowie Sonnenschutz-, Prä-Sun- und After-Sun-Präparate.

 Zu den bevorzugten erfindungsgemäßen Zubereitungsformen gehören insbesondere Emulsionen.

30 Erfindungsgemäße Emulsionen sind vorteilhaft und enthalten z. B. die genannten Fette, Öle, Wachse und anderen Fettkörper, sowie Wasser und einen Emulgator, wie er üblicherweise für einen solchen Typ der Zubereitung verwendet wird.

35

Die Lipidphase kann vorteilhaft gewählt werden aus folgender Substanzgruppe:

- Mineralöle, Mineralwachse
- 5 - Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, ferner natürliche Öle wie z. B. Rizinusöl;
- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z.B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von
- 10 Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;
- Silikonöle wie Dimethylpolysiloxane, Diethylpolysiloxane, Diphenylpolysiloxane sowie Mischformen daraus.

Die Ölphase der Emulsionen, Oleogele bzw. Hydrodispersionen oder

15 Lipodispersionen im Sinne der vorliegenden Erfindung wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen mit einer Kettenlänge von

20 3 bis 30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen mit einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe

25 Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexaldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylerucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z. B. Jojobaöl.

30 Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silikonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride,

35 namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter,

5 verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnussöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

10 Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen. Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als alleinige Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen.

15 Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoeicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylether.

20 Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat und Isotridecylisononanoat sowie Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, 2-Ethylhexylisostearat und Isotridecylisononanoat.

Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Squalan und Squalen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

25 Vorteilhaft kann auch die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden.

30 Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfindungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

35

Besonders vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Iso-tridecylisononanoat, aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.

Die wässrige Phase der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls vorteilhaft Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole niedriger C-Zahl, z. B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z.B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, jeweils einzeln oder in Kombination.

Insbesondere werden Gemische der vorstehend genannten Lösemittel verwendet. Bei alkoholischen Lösemitteln kann Wasser ein weiterer Bestandteil sein.

Erfindungsgemäße Emulsionen sind vorteilhaft und enthalten z. B. die genannten Fette, Öle, Wachse und anderen Fettkörper, sowie Wasser und einen Emulgator, wie er üblicherweise für einen solchen Typ der Formulierung verwendet wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen hydrophile Tenside.

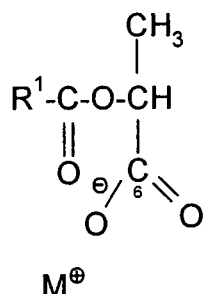
Die hydrophilen Tenside werden bevorzugt gewählt aus der Gruppe der Alkylglucoside, der Acyllactylate, der Betaine sowie der Cocoamphoacetate.

Erfindungsgemäß besonders vorteilhaft verwendete Alkylglycoside werden gewählt aus der Gruppe Octylglucopyranosid, Nonylglucopyranosid, Decyl-

glucopyranosid, Undecylglucopyranosid, Dodecylglucopyranosid, Tetradecylglucopyranosid und Hexadecylglucopyranosid.

Es ist ebenfalls von Vorteil, natürliche oder synthetische Roh- und Hilfsstoffe bzw. Gemische einzusetzen, welche sich durch einen wirksamen Gehalt an den erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffen auszeichnen, beispielsweise Plantaren® 1200 (Henkel KGaA), Oramix® NS 10 (Seppic).

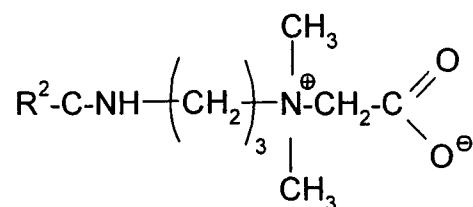
Die Acyllactylate werden ihrerseits vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Substanzen, welche sich durch die Strukturformel



auszeichnen, wobei R^1 einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet und M^+ aus der Gruppe der Alkali- ionen sowie der Gruppe der mit einer oder mehreren Alkyl- und/oder mit einer oder mehreren Hydroxyalkylresten substituierten Ammoniumionen gewählt wird bzw. dem halben Äquivalent eines Erdalkalions entspricht.

Vorteilhaft ist beispielsweise Natriumisostearylactylat, beispielsweise das Produkt Pathionic® ISL von der Gesellschaft American Ingredients Company.

Die Betaine werden vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Substanzen, welche sich durch die Strukturformel



auszeichnen, wobei R^2 einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet.

5 Insbesondere vorteilhaft bedeutet R^2 einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen.

Vorteilhaft ist beispielsweise Capramidopropylbetain, beispielsweise das Produkt Tego[®] Betain 810 von der Gesellschaft Th. Goldschmidt AG.

10 Als erfindungsgemäß vorteilhaftes Cocoamphoacetat wird beispielsweise Natriumcocoamphoacetat gewählt, wie es unter der Bezeichnung Miranol[®] Ultra C32 von der Gesellschaft Miranol Chemical Corp. erhältlich ist.

15 Die erfindungsgemäßen Zubereitungen sind vorteilhaft dadurch gekennzeichnet, dass das oder die hydrophilen Tenside in Konzentrationen von 0,01-20 Gew.-% bevorzugt 0,05-10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1-5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorliegt oder vorliegen.

20 Zu Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

25 Erfindungsgemäße kosmetische und dermatologische Zubereitungen können in verschiedenen Formen vorliegen. So können sie z. B. eine Lösung, eine wasserfreie Zubereitung, eine Emulsion oder Mikroemulsion vom Typ Wasser-in-Öl (W/O) oder vom Typ Öl-in-Wasser (O/W), eine multiple Emulsion, beispielsweise vom Typ Wasser-in-Öl-in-Wasser (W/O/W), ein Gel, einen festen Stift, eine Salbe oder auch ein Aerosol darstellen. Es ist auch vorteilhaft, Ectoine in verkapselter Form darzureichen,
30 z. B. in Kollagenmatrices und anderen üblichen Verkapselungsmaterialien, z. B. als Celluloseverkapselungen, in Gelatine, Wachsmatrices oder liposomal verkapselt. Insbesondere Wachsmatrices wie sie in der DE-OS 43 08 282 beschrieben werden, haben sich als günstig
35 herausgestellt. Bevorzugt werden Emulsionen. O/W-Emulsionen werden

besonders bevorzugt. Emulsionen, W/O-Emulsionen und O/W-Emulsionen sind in üblicher Weise erhältlich.

5 Als Emulgatoren können beispielsweise die bekannten W/O- und O/W-Emulgatoren verwendet werden. Es ist vorteilhaft, weitere übliche Co-emulgatoren in den erfindungsgemäßen bevorzugten O/W-Emulsionen zu verwenden.

10 Erfindungsgemäß vorteilhaft werden als Co-Emulgatoren beispielsweise O/W-Emulgatoren gewählt, vornehmlich aus der Gruppe der Substanzen mit HLB-Werten von 11-16, ganz besonders vorteilhaft mit HLB-Werten von 14,5-15,5, sofern die O/W-Emulgatoren gesättigte Reste R und R' aufweisen. Weisen die O/W-Emulgatoren ungesättigte Reste R und/oder R' auf, oder liegen Isoalkylderivate vor, so kann der bevorzugte HLB-Wert solcher Emulgatoren auch niedriger oder darüber liegen.

15 Es ist von Vorteil, die Fettalkoholethoxylate aus der Gruppe der ethoxylierten Stearylalkhole, Cetylalkhole, Cetylstearylalkhole (Cetearylalkhole) zu wählen. Insbesondere bevorzugt sind: Polyethylenglycol(13)stearylether (Steareth-13), Polyethylenglycol(14)stearylether (Steareth-14), Polyethylenglycol(15)stearylether (Steareth-15), Polyethylenglycol(16)stearylether (Steareth-16), Polyethylenglycol(17)stearylether (Steareth-17), Polyethylenglycol(18)stearylether (Steareth-18), Polyethylenglycol(19)stearylether (Steareth-19), Polyethylenglycol(20)stearylether (Steareth-20), Polyethylenglycol(12)isostearylether (Isosteareth-12), Polyethylenglycol(13)isostearylether (Isosteareth-13), Polyethylenglycol(14)isostearylether (Isosteareth-14), Polyethylenglycol(15)isostearylether (Isosteareth-15), Polyethylenglycol(16)isostearylether (Isosteareth-16), Polyethylenglycol(17)isostearylether (Isosteareth-17), Polyethylenglycol(18)isostearylether (Isosteareth-18), Polyethylenglycol(19)isostearylether (Isosteareth-19), Polyethylenglycol(20)isostearylether (Isosteareth-20), Polyethylenglycol(13)cetylether (Ceteth-13), Polyethylenglycol(14)cetylether (Ceteth-14), Polyethylenglycol(15)cetylether (Ceteth-15), Polyethylenglycol(16)cetylether (Ceteth-16), Polyethylenglycol(17)cetylether (Ceteth-17), Polyethylenglycol(18)cetylether (Ceteth-18), Polyethylenglycol(19)cetylether (Ceteth-19),

20
25
30
35

Polyethylen-glycol(20)cetylether (Ceteth-20), Polyethylen-
 glycol(13)isocetylether (Isoceteth-13), Polyethylenglycol(14)isocetylether
 (Isoceteth-14), Polyethylenglycol(15)isocetylether (Isoceteth-15),
 Polyethylenglycol(16)isocetylether (Isoceteth-16), Polyethylenglycol(17)-
 isocetylether (Isoceteth-17), Polyethylenglycol(18)isocetylether (Isoceteth-
 5 18), Polyethylenglycol(19)isocetylether (Isoceteth-19), Polyethylen-
 glycol(20)isocetylether (Isoceteth-20), Polyethylenglycol(12)oleylether
 (Oleth-12), Polyethylenglycol(13)oleylether (Oleth-13), Polyethylen-
 glycol(14)oleylether (Oleth-14), Polyethylenglycol(15)oleylether (Oleth-15),
 Polyethylenglycol(12)laurylether (Laureth-12), Polyethylenglycol(12)-
 10 isolaurylether (Isolaureth-12), Polyethylenglycol(13)cetylstearylether
 (Cetareth-13), Polyethylenglycol(14)cetylstearylether (Cetareth-14),
 Polyethylenglycol(15)cetylstearylether (Cetareth-15), Polyethylen-
 glycol(16)cetylstearylether (Cetareth-16), Polyethylenglycol(17)-
 cetylstearylether (Cetareth-17), Polyethylenglycol(18)cetylstearylether
 15 (Cetareth-18), Polyethylenglycol(19)cetylstearylether (Cetareth-19),
 Polyethylenglycol(20)cetylstearylether (Cetareth-20).

Es ist ferner von Vorteil, die Fettsäureethoxylate ausfolgender Gruppe zu wählen:

20 Polyethylenglycol(20)stearat, Polyethylenglycol(21)stearat,
 Polyethylenglycol(22)stearat, Polyethylenglycol(23)stearat,
 Polyethylenglycol(24)stearat, Polyethylenglycol(25)stearat,
 Polyethylenglycol(12)isostearat, Polyethylenglycol(13)isostearat,
 25 Polyethylenglycol(14)isostearat, Polyethylenglycol(15)isostearat,
 Polyethylenglycol(16)isostearat, Polyethylenglycol(17)isostearat,
 Polyethylenglycol(18)isostearat, Polyethylenglycol(19)isostearat,
 Polyethylenglycol(20)isostearat, Polyethylenglycol(21)isostearat,
 Polyethylenglycol(22)isostearat, Polyethylenglycol(23)isostearat,
 30 Polyethylenglycol(24)isostearat, Polyethylenglycol(25)isostearat,
 Polyethylenglycol(12)oleat, Polyethylenglycol(13)oleat,
 Polyethylenglycol(14)oleat, Polyethylenglycol(15)oleat,
 Polyethylenglycol(16)oleat, Polyethylenglycol(17)oleat,
 Polyethylenglycol(18)oleat, Polyethylenglycol(19)oleat,
 35 Polyethylenglycol(20)oleat,

Als ethoxylierte Alkylethercarbonsäure bzw. deren Salz kann vorteilhaft das Natriumlaureth-11-carboxylat verwendet werden. Als Alkylethersulfat kann Natrium Laureth-4-sulfat vorteilhaft verwendet werden. Als ethoxyl-

5 sterylether verwendet werden. Auch Polyethylenglycol(25)sojasterol hat sich bewährt. Als ethoxylierte Triglyceride können vorteilhaft die Polyethylenglycol(60) Evening Primrose Glyceride verwendet werden (Evening Primrose = Nachtkerze).

10 Weiterhin ist von Vorteil, die Polyethylenglycolglycerinfettsäureester aus der Gruppe Polyethylenglycol(20)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(21)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(22)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(23)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(6)glycerylcaprat/caprinat, Polyethylenglycol-

15 (20)glyceryloleat, Polyethylenglycol(20)glycerylisostearat, Polyethylenglycol(18)glyceryloleatcocoat zu wählen.

Es ist ebenfalls günstig, die Sorbitanester aus der Gruppe Polyethylenglycol(20)sorbitanmonolaurat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonostearat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonoisostearat, Polyethylenglycol(20)sorbi-

20 tanmonopalmitat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonooleat zu wählen.

Als fakultative, dennoch erfindungsgemäß gegebenenfalls vorteilhafte W/O-Emulgatoren können eingesetzt werden:

25 Fettalkohole mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, Monoglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atome, Diglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Monoglycerinether gesättigter und/oder unge-

30 sättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkohole einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Diglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkhole einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Propylenglycol-

35 ester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweig-

ter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen sowie Sorbitanester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen.

5 Insbesondere vorteilhafte W/O-Emulgatoren sind Glycerylmonostearat, Glycerylmonoisostearat, Glycerylmonomyristat, Glycerylmonooleat, Diglycerylmonostearat, Diglycerylmonoisostearat, Propylenglycolmonostearat, Propylenglycolmonoisostearat, Propylenglycolmonocaprylat, Propylenglycolmonolaurat, Sorbitanmonoisostearat, Sorbitanmonolaurat,
10 Sorbitanmonocaprylat, Sorbitanmonoisooleat, Saccharosedistearat, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachidylalkohol, Behenylalkohol, Isobehenylalkohol, Selachylalkohol, Chimylalkohol, Polyethylenglycol(2)stearylether (Steareth-2), Glycerylmonolaurat, Glycerylmonocaprinat, Glycerylmonocaprylat.

15 Erfindungsgemäß bevorzugte Zubereitungen eignen sich besonders zum Schutz menschlicher Haut gegen Alterungsprozesse sowie vor oxidativem Stress, d.h. gegen Schädigungen durch Radikale, wie sie z.B. durch Sonneneinstrahlung, Wärme oder andere Einflüsse erzeugt werden. Dabei
20 liegt sie in verschiedenen, für diese Anwendung üblicherweise verwendeten Darreichungsformen vor. So kann sie insbesondere als Lotion oder Emulsion, wie als Creme oder Milch (O/W, W/O, O/W/O, W/O/W), in Form ölig-alkoholischer, ölig-wässriger oder wässrig-alkoholischer Gele bzw. Lösungen, als feste Stifte vorliegen oder als
25 Aerosol konfektioniert sein.

Die Zubereitung kann kosmetische Adjuvantien enthalten, welche in dieser Art von Zubereitungen üblicherweise verwendet werden, wie z.B. Verdickungsmittel, weichmachende Mittel, Befeuchtungsmittel, grenzflächenaktive Mittel, Emulgatoren, Konservierungsmittel, Mittel gegen
30 Schaumbildung, Parfums, Wachse, Lanolin, Treibmittel, Farbstoffe und/oder Pigmente, welche das Mittel selbst oder die Haut färben, und andere in der Kosmetik gewöhnlich verwendete Ingredienzien.

35

Man kann als Dispersions- bzw. Solubilisierungsmittel ein Öl, Wachs oder sonstigen Fettkörper, einen niedrigen Monoalkohol oder ein niedriges Polyol oder Mischungen davon verwenden. Zu den besonders bevorzugten Monoalkoholen oder Polyolen zählen Ethanol, i-Propanol, Propylenglykol, Glycerin und Sorbit.

5

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist eine Emulsion, welche als Schutzcreme oder -Milch vorliegt und außer der oder den Verbindungen der Formel I beispielsweise Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester, insbesondere Triglyceride von Fettsäuren, Lanolin, natürliche und synthetische Öle oder Wachse und Emulgatoren in Anwesenheit von Wasser enthält.

10

Weitere bevorzugte Ausführungsformen stellen ölige Lotionen auf Basis von natürlichen oder synthetischen Ölen und Wachsen, Lanolin, Fettsäureestern, insbesondere Triglyceriden von Fettsäuren, oder ölig-alkoholische Lotionen auf Basis eines Niedrigalkohols, wie Ethanol, oder eines Glycerols, wie Propylenglykol, und/oder eines Polyols, wie Glycerin, und Ölen, Wachsen und Fettsäureestern, wie Triglyceriden von Fettsäuren, dar.

15

Die erfindungsgemäße Zubereitung kann auch als alkoholisches Gel vorliegen, welches einen oder mehrere Niedrigalkohole oder -polyole, wie Ethanol, Propylenglykol oder Glycerin, und ein Verdickungsmittel, wie Kieselerde umfaßt. Die ölig-alkoholischen Gele enthalten außerdem natürliches oder synthetisches Öl oder Wachs.

20

25

Die festen Stifte bestehen aus natürlichen oder synthetischen Wachsen und Ölen, Fettalkoholen, Fettsäuren, Fettsäureestern, Lanolin und anderen Fettkörpern.

30

Ist eine Zubereitung als Aerosol konfektioniert, verwendet man in der Regel die üblichen Treibmittel, wie Alkane, Fluoralkane und Chlorfluoralkane.

35

Die kosmetische Zubereitung kann auch zum Schutz der Haare gegen fotochemische Schäden verwendet werden, um Veränderungen von

Farbnuancen, ein Entfärben oder Schäden mechanischer Art zu verhindern. In diesem Fall erfolgt geeignet eine Konfektionierung als Shampoo, Lotion, Gel oder Emulsion zum Ausspülen, wobei die jeweilige Zubereitung vor oder nach dem Shamponieren, vor oder nach dem Färben oder Entfärben bzw. vor oder nach der Dauerwelle aufgetragen wird. Es
5 kann auch eine Zubereitung als Lotion oder Gel zum Frisieren und Behandeln, als Lotion oder Gel zum Bürsten oder Legen einer Wasserwelle, als Haarlack, Dauerwellenmittel, Färbe- oder Entfärbemittel der Haare gewählt werden. Die Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften kann außer der oder den Verbindungen der Formel I verschiedene, in
10 diesem Mitteltyp verwendete Adjuvantien enthalten, wie grenzflächenaktive Mittel, Verdickungsmittel, Polymere, weichmachende Mittel, Konservierungsmittel, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel, Silikonderivate, Öle, Wachse, Antifettmittel, Farbstoffe und/oder Pigmente, die das Mittel selbst oder die Haare färben oder
15 andere für die Haarpflege üblicherweise verwendete Ingredienzien.

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind ein Verfahren zur Herstellung einer Zubereitung, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass
20 mindestens eine Verbindung der Formel I mit Resten wie oben beschrieben mit einem kosmetisch oder dermatologisch oder für Nahrungsmittel oder Haushaltsprodukte geeigneten Träger vermischt wird, und die Verwendung einer Verbindung der Formel I zur Herstellung einer Zubereitung.

25 Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können dabei mit Hilfe von Techniken hergestellt werden, die dem Fachmann wohl bekannt sind.

Das Vermischen kann ein Lösen, Emulgieren oder Dispergieren der Verbindung gemäß Formel I in dem Träger zur Folge haben.

30 Es wurde auch festgestellt, dass Verbindungen der Formel I stabilisierend auf die Zubereitung wirken können. Bei der Verwendung in entsprechenden Produkten bleiben diese daher auch länger stabil und verändern ihr Aussehen nicht. Insbesondere bleibt auch bei längerdauern-
35 der Anwendung bzw. längerer Lagerung die Wirksamkeit der Inhaltsstoffe,

z.B. Vitamine, erhalten. Dies ist unter anderem besonders vorteilhaft bei Zusammensetzungen zum Schutz der Haut gegen die Einwirkung von UV-Strahlen, da diese Kosmetika besonders hohen Belastungen durch die UV-Strahlung ausgesetzt sind.

5 Die positiven Wirkungen von Verbindungen der Formel I ergeben deren besondere Eignung zur Verwendung in kosmetischen oder pharmazeutischen Zubereitungen.

10 Ebenso positiv sind die Eigenschaften von Verbindungen mit der Formel I zu werten für eine Verwendung in Nahrungsmitteln oder als Nahrungsergänzungsmittel oder als „functional food“. Die weiteren zu Nahrungsmitteln ausgeführten Erläuterungen gelten sinngemäß auch für Nahrungsergänzungsmittel und für „functional food“.

15 Die Nahrungsmittel, die nach der vorliegenden Erfindung mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel I angereichert werden können, umfassen alle Materialien, die für den Verzehr durch Tiere oder für den Verzehr durch Menschen geeignet sind, beispielsweise Vitamine und Provitamine davon, Fette, Mineralien oder Aminosäuren“. (Die Nahrungs-
20 mittel können fest sein aber auch flüssig, also als Getränk vorliegen). Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind dementsprechend die Verwendung einer Verbindung nach Formel I als Nahrungsmittelzusatz für die human- oder Tierernährung sowie Zubereitungen, die
25 Nahrungsmittel oder Nahrungsergänzungsmittel sind und entsprechende Träger enthalten.

Nahrungsmittel, die nach der vorliegenden Erfindung mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel I angereichert werden können, sind beispielsweise auch Nahrungsmittel, die aus einer einzigen natürlichen
30 Quelle stammen, wie z.B. Zucker, ungesüßter Saft, Nektar oder Püree von einer einzigen Pflanzenspezies, wie z.B. ungesüßter Apfelsaft (z.B. auch eine Mischung verschiedener Sorten Apfelsaft), Grapefruitsaft, Orangensaft, Apfelkompott, Aprikosennektar, Tomatensaft, Tomatensoße, Tomatenpüree usw. Weitere Beispiele für Nahrungsmittel, die nach der
35 vorliegenden Erfindung mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel

I angereichert werden können, sind Korn oder Getreide einer einzigen Pflanzenspezies und Materialien, die aus derartigen Pflanzenspezies hergestellt werden, wie z.B. Getreidesirup, Roggenmehl, Weizenmehl oder Haferkleie. Auch Mischungen von derartigen Nahrungsmitteln sind geeignet, um nach der vorliegenden Erfindung mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel I angereichert zu werden, beispielsweise Multivitaminpräparate, Mineralstoffmischungen oder gezuckerter Saft. Als weitere Beispiele für Nahrungsmittel, die nach der vorliegenden Erfindung mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel I angereichert werden können, seien Nahrungsmittelzubereitungen, beispielsweise zubereitete Cerealien, Gebäck, Mischgetränke, speziell für Kinder zubereitete Nahrungsmittel, wie Joghurt, Diät-Nahrungsmittel, kalorienarme Nahrungsmittel oder Tierfutter, genannt.

Die Nahrungsmittel, die nach der vorliegenden Erfindung mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel I angereichert werden können, umfassen somit alle genießbaren Kombinationen von Kohlehydraten, Lipiden, Proteinen, anorganischen Elementen, Spurenelementen, Vitaminen, Wasser oder aktiven Metaboliten von Pflanzen und Tieren.

Die Nahrungsmittel, die nach der vorliegenden Erfindung mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel I angereichert werden können, werden vorzugsweise oral angewendet, z.B. in Form von Speisen, Pillen, Tabletten, Kapseln, Pulver, Sirup, Lösungen oder Suspensionen.

Die mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel I angereicherten erfindungsgemäßen Nahrungsmittel können mit Hilfe von Techniken hergestellt werden, die dem Fachmann wohl bekannt sind.

Desweiteren besitzen Verbindungen der Formel I nur eine schwach ausgeprägte Eigenfarbe. Die schwach ausgeprägte Eigenfarbe ist z.B. dann von großem Vorteil, wenn in den Produkten eine Eigenfarbe der Inhaltsstoffe aus ästhetischen Gründen unerwünscht ist.

Der Anteil der Verbindungen der Formel I in der Zubereitung beträgt vorzugsweise von 0,01 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,05 bis

10 Gew.% und insbesondere bevorzugt von 0,1 bis 5 Gew.% bezogen auf die gesamte Zubereitung. Ganz außerordentlich bevorzugt beträgt der Anteil der Verbindungen der Formel I in der Zubereitung von 0,1 bis 2 Gew.% bezogen auf die gesamte Zubereitung.

5 Besonders bevorzugt ist die Verwendung einer Verbindung nach Formel I als hautbindender UV-Filter.

Außerdem bevorzugt ist die Verwendung einer Verbindung nach Formel I als hautbräunender Wirkstoff.

10

Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, dass ein Fachmann die obige Beschreibung in weitestem Umfang nutzen kann.

15

20

25

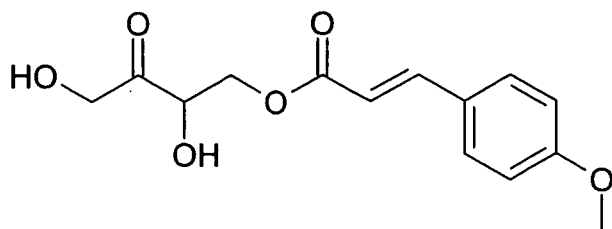
30

35

Beispiele

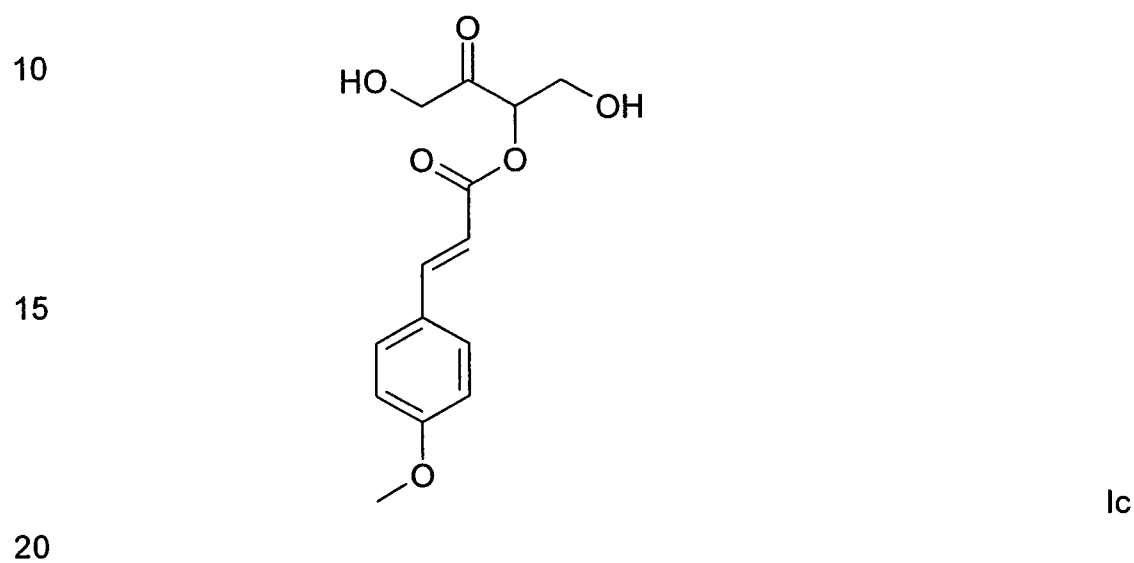
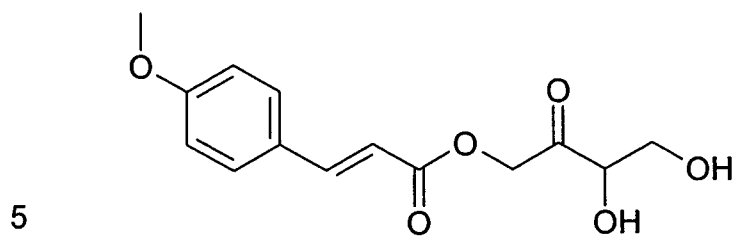
5 Beispiel 1: Umsetzung von Erythrulose mit (E)-(4-Methoxy)-zimtsäurechlorid

In einem Dreihalskolben wird zu einer Lösung von Erythrulose (9,16 g 76,3 mmol, 3 Äq.) in abs. Pyridin (250 mL) eine Lösung von (E)-(4-Methoxy)-zimtsäurechlorid (5,00g, 25,4 mmol) in abs. Dichlormethan (75 mL) bei 0-5°C langsam unter Rühren zugetropft. Anschließend wird 1 h bei 10°C und dann 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel abdestilliert und das zurückbleibende Rohprodukt in Wasser (100 mL) aufgenommen und mit Essigsäure-ethylester (3×100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (2×50 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Essigsäure-ethylesters i. Vak. zurückbleibende Rohprodukt wird aus Ethanol (20 mL) umkristallisiert. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und mit Ethanol (5 mL) gewaschen. Es handelt sich beim Produkt um ein Gemisch der 3 Mono-Ester (E)-3-(4-Methoxy-phenyl)-acrylic acid 3,4-dihydroxy-2-oxo-butyl ester, (E)-3-(4-Methoxy-phenyl)-acrylic acid 3,4-dihydroxy-2-oxo-butyl ester und (E)-3-(4-Methoxy-phenyl)-acrylic acid 3-hydroxy-1-hydroxymethyl-2-oxo-propyl ester.



1a

- 54 -



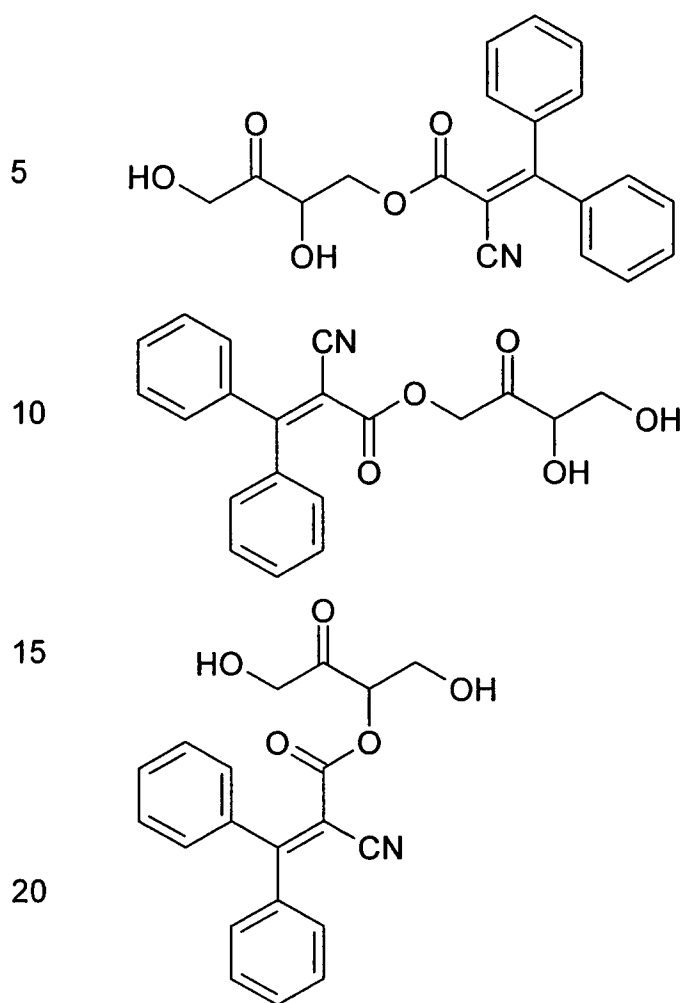
25 **Beispiel 2: 2-Cyano-3,3-diphenyl-acrylic acid 2,4-dihydroxy-3-oxo-butyl ester**

wird entsprechend der Arbeitsvorschrift gemäß Beispiel 1 aus 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäurechlorid erhalten.

30

35

- 55 -



25

Beispiel 3: Lotion (W/O) zum Auftragen auf die Haut

		<u>Gew. %</u>
30	A Polyglyceryl-2-dipolyhydroxystearat	5,0
	Bienenwachs	0,5
	Zinkstearat	0,5
	Hexyllaurat	9,0
	Cetylisononanoat	6,0
35	Shea Butter	0,5

- 56 -

	DL- α -Tocopherolacetat	1,0
	Produkt aus einem der Beispiele 1-2	0,5
B	Glycerin	5,0
	Magnesiumsulfat-Heptahydrat	1,0
5	Konservierungsmittel	q.s.
	Wasser, demineralisiert	ad 100

Herstellung

10 Phase A wird auf 75°C und Phase B auf 80°C erwärmt. Unter Rühren wird Phase B langsam zu Phase A gegeben. Nach dem Homogenisieren wird unter Rühren abgekühlt. Bei einer Temperatur von 40°C werden Parfümstoffe zugegeben.

15 Als Konservierungsmittel werden verwendet:

0,05 % Propyl-4-hydroxybenzoat

0,15 % Methyl-4-hydroxybenzoat

20 **Beispiel 4: Lotion (W/O) zum Auftragen auf die Haut**

		<u>Gew. %</u>
25	A Polyglyceryl-2-dipolyhydroxystearat	5,0
	Bienenwachs	0,5
	Zinkstearat	0,5
	Hexyllaurat	9,0
	Cetylisononanoat	6,0
30	Shea Butter	0,5
	DL- α -Tocopherolacetat	1,0
	B Produkt aus einem der Beispiele 1-2	1,0
	Glycerin	5,0
35	Magnesiumsulfat-Heptahydrat	1,0
	Konservierungsmittel	q.s.

- 57 -

Wasser, demineralisiert

ad 100

Herstellung

5 Phase A wird auf 75°C und Phase B auf 80°C erwärmt. Unter Rühren wird Phase B langsam zu Phase A gegeben. Nach dem Homogenisieren wird unter Rühren abgekühlt. Bei einer Temperatur von 40°C werden Parfümstoffe zugegeben.

10 Als Konservierungsmittel werden verwendet:

0,05 % Propyl-4-hydroxybenzoat

0,15 % Methyl-4-hydroxybenzoat

15 **Beispiel 5: Lotion (W/O) zum Auftragen auf die Haut:**

		<u>Gew.%</u>
20	A Produkt aus einem der Beispiele 1-2	1,0
	Polyglyceryl-2-Dipolyhydroxystearat	5,0
	Bienenwachs	0,5
	Zinkstearat	0,5
	Hexyllaurat	9,0
	Cetylisononanoat	6,0
	Shea Butter	0,5
25	DL- α -Tocopherolacetat	1,0
	5,7-Dihydroxy-2-methyl-chromen-4-on	1,0
30	B Glycerin	5,0
	Magnesiumsulfat-Heptahydrat	1,0
	Konservierungsmittel	q.s.
	Wasser, demineralisiert	ad 100

35

- 58 -

Herstellung

Phase A wird auf 75°C und Phase B auf 80°C erwärmt. Unter Rühren wird Phase B langsam zu Phase A gegeben. Nach dem Homogenisieren wird unter Rühren abgekühlt. Bei einer Temperatur von 40°C werden

5

Als Konservierungsmittel werden verwendet:

0,05 % Propyl-4-hydroxybenzoat

10

0,15 % Methyl-4-hydroxybenzoat

Beispiel 6: Creme (O/W) enthaltend Ectoin

15

Gew. %

20	A	Paraffin, dünnflüssig	(1)	8,0
		Isopropylmyristat	(1)	4,0
		Mirasil CM5	(2)	3,0
		Stearinsäure	(1)	3,0
		Arlacel 165 V	(3)	5,0
		Produkt aus einem der Beispiele 1-2		1,0
25	B	Glycerin (87%)	(1)	3,0
		Germaben II	(4)	0,5
		Wasser, demineralisiert		ad 100
	C	RonaCare™ Ectoin	(1)	1,0

Herstellung

30

Zunächst werden die Phasen A und B getrennt auf 75°C erwärmt. Danach wird Phase A unter Rühren langsam zu Phase B gegeben und solange gerührt, bis eine homogene Mischung entsteht. Nach Homogenisierung der Emulsion wird unter Rühren auf 30°C abgekühlt. Anschließend wird

35

- 59 -

auf 35°C erwärmt, die Phase C zugegeben und bis zur Homogenität gerührt.

Bezugsquellen

- 5 (1) Merck KGaA
 (2) Rhodia
 (3) Uniqema
 (4) ISP

10 **Beispiel 7: Topische Zusammensetzung als W/O-Emulsion**

			<u>Gew.%</u>
	A	Isolan PDI	(2) 3,0
		Paraffinöl, fl.	(1) 17,0
15		Isopropylmyristat	5,0
		Bienenwachs	0,2
		Cutina HR	(2) 0,3
		Produkt aus einem der Beispiele 1-2	1,0
20	B	Wasser, demineralisiert	ad 100
		Glycerin (87%)	4,0
		Magnesiumsulfat	1,0
		Germaben II-E	(3) 1,0
25	C	RonaCare™ LPO	(1) 2,0

Herstellung

- 30 Die Phasen A und B werden auf 75°C erwärmt. Phase B wird unter Rühren zu Phase A gegeben. Anschließend wird das Gemisch bei 9000upm 2 Min. mit dem Turrax homogenisiert. Das erhaltene Gemisch wird auf 30 bis 35°C abgekühlt, und C wird eingerührt.

35

Bezugsquellen

- (1) Merck KGaA
- (2) Goldschmidt AG
- (3) ISP

5

Beispiel 8: Zubereitungen

10 Im folgenden werden beispielhaft Rezepturen für kosmetische Zubereitungen angegeben, die Verbindungen ausgewählt aus den Beispielen 1 und 2 enthalten. Die Bezeichnung der Verbindungen erfolgt dabei entsprechend den Angaben in der Beschreibung. Im übrigen sind die INCI-Bezeichnungen der handelsüblichen Verbindungen angegeben.

15 UV-Pearl , OMC steht für die Zubereitung mit der INCI-Bezeichnung:

Water (for EU: Aqua), Ethylhexyl Methoxycinnamate, Silica, PVP, Chlorphenesin, BHT; diese Zubereitung ist im Handel unter der Bezeichnung Eusolex®UV Pearl™OMC von der Merck KGaA, Darmstadt erhältlich.

20

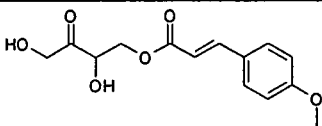
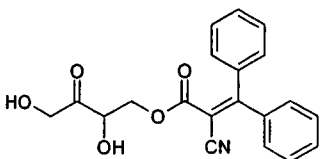
Die anderen in den Tabellen angegebenen UV-Pearl sind jeweils analog zusammengesetzt, wobei OMC gegen die angegebenen UV-Filter ausgetauscht wurde.

25

30

35

Tabelle 1 W/O-Emulsionen (Zahlen in Gew.-%)

	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10
5										
	Titanium dioxide	2	5							3
		5	3	2	1	2			1	1
10										
						1	2	1		
	Zinc oxide							5	2	
	UV-Pearl, OMC	30	15	15	15	15	15	15	15	15
	Polyglyceryl-3-Dimerate	3	3	3	3	3	3	3	3	3
15										
	Cera Alba	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	Hydrogenated Castor Oil	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Paraffinum Liquidum	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	Caprylic/Capric Triglyceride	7	7	7	7	7	7	7	7	7
20										
	Hexyl Laurate	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	PVP/Eicosene Copolymer	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Propylene Glycol	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	Magnesium Sulfate	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
	Tocopherol	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Tocopheryl Acetate	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
25										
	Cyclomethicone	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Propylparabene	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	Methylparabene	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
	Water	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

30

35

Tabelle 1 (Fortsetzung)

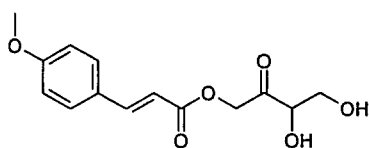
		1-11	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16	1-17	1-18
5	Titanium dioxide	3		2		3		2	5
	Benzylidene malonate polysiloxane		1	0,5					
	Methylene Bis-Benztriazolyl Tetramethylbutylphenol	1	1	0,5					
10		5	3	2	5	1	3	7	2
	Polyglyceryl-3-Dimerate	3	3	3	3				
	Cera Alba	0,3	0,3	0,3	0,3	2	2	2	2
15	Hydrogenated Castor Oil	0,2	0,2	0,2	0,2				
	Paraffinium Liquidum	7	7	7	7				
	Caprylic/Capric Triglyceride	7	7	7	7				
	Hexyl Laurate	4	4	4	4				
	PVP/Eicosene Copolymer	2	2	2	2				
	Propylene Glycol	4	4	4	4				
	Magnesium Sulfate	0,6	0,6	0,6	0,6				
20	Tocopherol	0,5	0,5	0,5	0,5				
	Tocopheryl Acetate	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	1	1
	Cyclomethicone	0,5	0,5	0,5	0,5				
	Propylparabene	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	Methylparabene	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
25	Dicocoyl Pentyerythrityl Citrate (and) Sorbitan Sesquioleate (and) Cera Alba (and) Aluminium Stearate					6	6	6	6
	PEG-7 Hydrogenated Castor Oil					1	1	1	1
	Zinc Stearate					2	2	2	2
	Oleyl Erucate					6	6	6	6
	Decyl Oleate					6	6	6	6
30	Dimethicone					5	5	5	5
	Tromethamine					1	1	1	1
	Glycerin					5	5	5	5
	Allantoin					0,2	0,2	0,2	0,2
	Water	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Tabelle 1 (Fortsetzung)

- 64 -

	1-19	1-20	1-21	1-22	1-23	1-24	1-25	1-26	1-27	1-28	1-29
Magnesium Sulfate	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Tocopherol	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Tocopheryl Acetate	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Cyclomethicone	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Propylparabene	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Methylparabene	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Water	ad 100										

5

10

15

20

25

30

35

Tabelle 2: O/W-Emulsionen, Zahlen in Gew.-%

[illegible]

[illegible][illegible]

[illegible]

Tabelle 3: Gele, Zahlen in Gew.-%

[illegible]

- 68 -

5

10

15

Butylmethoxydibenzoylmethane		1								
Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid			4							
Prunus Dulcis	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Tocopheryl Acetate	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Caprylic/Capric Triglyceride	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Octyldodecanol	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Decyl Oleate	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
PEG-8 (and) Tocopherol (and) Ascorbyl Palmitate (and) Ascorbic Acid (and) Citric Acid	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Sorbitol	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Polyacrylamide (and) C13-14 Isoparaffin (and) Laureth-7	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Propylparabene	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Methylparabene	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Tromethamine			1,8							
Water	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

20

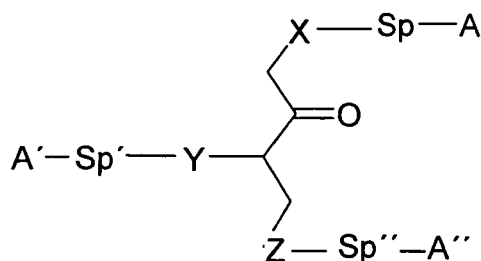
25

30

35

Patentansprüche

1. Verbindung nach Formel I



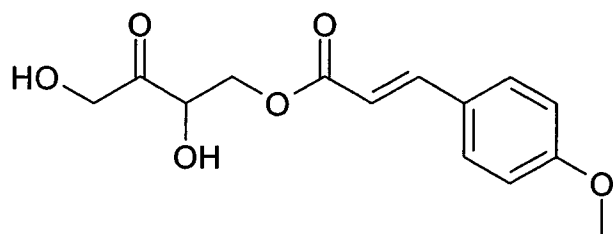
I

worin

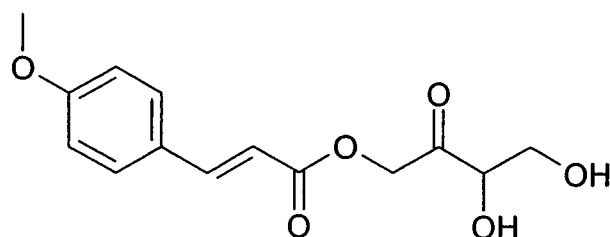
- X steht für O, NH oder N-Alkyl,
- Y steht für O, NH oder N-Alkyl
- Z steht für O, NH oder N-Alkyl
- Sp, Sp', Sp'' können gleich oder verschieden sein und stehen für -H, -(CH₂)_n-, -(CH₂)_n-C(=O)-(CH₂)_o- oder -(CH₂)_n-C(=O)-(CH₂)_o-X-(CH₂)_p-,
- n, o, p, q stehen für eine ganze Zahl unabhängig voneinander ausgewählt aus dem Bereich beginnend mit 0 und endend mit 40 und
- A, A' und A'' stehen für einen Substituenten der UV-Strahlung absorbiert und ein konjugiertes π-Elektronensystem von mindestens 4π-Elektronen aufweist, wobei A, A' und A'' wiederum mit einer oder mehreren Gruppen -Sp-X-CH₂-C(=O)-CH₂-OH substituiert und gleich oder verschieden sein können und wobei A, A' und A'' an den Positionen entfallen, an denen Sp, Sp' oder Sp'' gleich H sind.

- 70 -

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X, Y und/oder Z für O stehen.
3. Verbindung nach Anspruch 1 und /oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Sp-A und/oder Sp'-A' und/oder Sp''-A'' für C=O stehen.
- 5
4. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen 1,3,4-Tri-, 1,3-Di-, 1,4-Di-, 3,4-Di-, 1-Mono-, 3-Mono- oder 4-Monoester der Erythrulose handelt.
- 10
5. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen 1-Mono-, 3-Mono- oder 4-Monoester der Erythrulose handelt.
- 15
6. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen 4-Monoester der Erythrulose handelt.
7. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine Verbindung aus der folgenden Gruppe handelt:
- 20

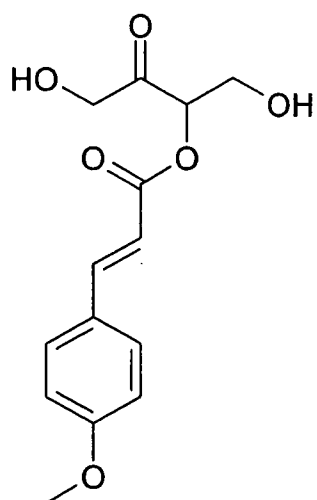


1a

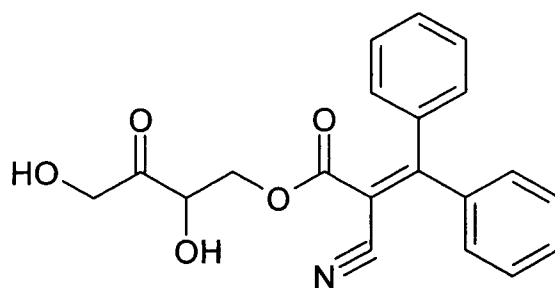


1b

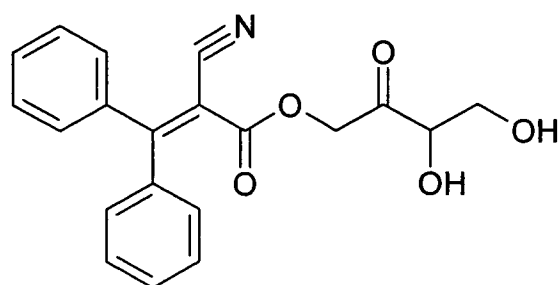
- 71 -



Ic



Id



Ie

8. Zubereitung enthaltend einen Träger, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung 0.001 bis 99 Gew.% mindestens eine Verbindung nach der Formel I gemäß Anspruch 1 bis 7 oder deren topisch verträglichen Salze und/oder Derivate enthält.
9. Zubereitung enthaltend einen Träger, dadurch gekennzeichnet, dass die eine oder die mehreren Verbindungen der Formel I in Mengen von 0.01 bis 20 Gew.% vorzugsweise 0.05 bis 10 Gew.% und insbesondere bevorzugt 0.1 bis 5 Gew.% in der Zubereitung enthalten sind.

10. Zubereitung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung eine oder mehrere Antioxidantien und/oder einen oder mehrere weitere UV-Filter und/oder einen oder mehrere Selbstbräuner enthält.
- 5 11. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Formel I mit Resten nach mindestens einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei X, Y und Z stehen für O, dadurch gekennzeichnet, dass Erythrulose oder ein Erythrulose-Derivat bei dem eine Hydroxygruppe mit einer Schutzfunktion versehen ist mit einem Säurechlorid
- 10 $R-(CH_2)_m-(C=O)Cl$ umgesetzt wird.
12. Verwendung einer Verbindung gemäß Formel I oder einer Zubereitung nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 10 zur Prophylaxe gegen zeit- und/oder lichtinduzierte Alterungsprozesse
- 15 der menschlichen Haut oder menschlicher Haare, insbesondere zur Prophylaxe gegen trockene Haut, Faltenbildung und/oder Pigmentstörungen, und/oder zur Pigmentierungskontrolle und/oder zur Reduktion oder Verhinderung schädigender Effekte von UV-Strahlen auf die Haut.
- 20 13. Verwendung einer Verbindung gemäß Formel I oder einer Zubereitung nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 10 zur Prophylaxe gegen oder Reduktion von Hautunebenheiten, wie Falten, feinen Linien, rauer oder großporiger Haut.
- 25 14. Verwendung zur Herstellung einer Zubereitung nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Verbindung der Formel I mit Resten wie oben beschrieben mit einem kosmetisch oder dermatologisch oder für
- 30 Nahrungsmittel oder Haushaltsprodukte geeigneten Träger vermischt wird.
15. Verwendung mindestens einer Verbindung gemäß Formel I oder einer Zubereitung nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 10 zur
- 35

Pflege, Konservierung oder Verbesserung des allgemeinen
Zustandes der Haut oder Haare.

16. Verwendung einer Verbindung nach Formel I gemäß einem der
Ansprüche 1 bis 7 als UV-Filter und/oder als hautbindender UV-Filter.

5

17. Verwendung einer Verbindung nach Formel I gemäß einem der
Ansprüche 1 bis 7 als hautbräunender Wirkstoff.

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/010741

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C69/736 C07C255/41 A61Q19/04 A61Q19/08 A61Q17/04 A61K8/37		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61Q A61K C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	A.E. WROBLEWSKI: "Synthesis of 1,3-di-O-benzyl-D-glycero-tetralose" CARBOHYDRATE RESEARCH, vol. 131, 1984, pages 325-330, XP002418101 compounds 9,11	1,2,4
X	US 2003/228268 A1 (CANDAU DIDIER [FR]) 11 December 2003 (2003-12-11) paragraph [0009]	1,2,17
A	the whole document ----- -/--	3-16
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. * & * document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 6 February 2007		Date of mailing of the international search report 28/02/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Österle, Carmen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/010741

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CARDA M ET AL: "Stereoselective indium-mediated allylation of erythrulose derivatives in aqueous media" TETRAHEDRON: ASYMMETRY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 9, no. 7, 9 April 1998 (1998-04-09), pages 1117-1120, XP004116310 ISSN: 0957-4166 compounds 6,8,12	1,2,4
X	US 5 695 969 A (GRABNER ROY W [US] ET AL) 9 December 1997 (1997-12-09) claim 11	1,2,4-6
X	GB 2 413 763 A (LIFESTYLE BEAUTY LTD [GB]) 9 November 2005 (2005-11-09) cited in the application page 2, line 21 - line 23; claims tables 1,7	1,2, 8-10, 12-15,17
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; STAACK, ROLAND F. ET AL: "Studies on the metabolism and the toxicological analysis of the nootropic drug fipexide in rat urine using gas chromatography-mass spectrometry" XP002418107 retrieved from STN accession no. RN:705262-12-0 Database accession no. 2004:307071 abstract & JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY, B: ANALYTICAL TECHNOLOGIES IN THE BIOMEDICAL AND LIFE SCIENCES , 804(2), 337-343 CODEN: JCBAAI; ISSN: 1570-0232, 2004,	1,2
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MESTER, L. ET AL: "Correlation between steric structure and chiroptical properties of 1-desoxy-2-keto sugar derivatives of serotonin" XP002418108 retrieved from STN accession no. RN:72328-42-8 Database accession no. 1980:42269 abstract & JOURNAL OF CARBOHYDRATES, NUCLEOSIDES, NUCLEOTIDES , 6(3), 247-54 CODEN: JCNAF; ISSN: 0094-0585, 1979,	1,2
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/010741

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KENT, P. W. ET AL: "Fluoro carbohydrates. VIII. Formation of halo derivatives from aliphatic diazo compounds" XP002418110 retrieved from STN accession no. RN:101357-78-2;16409-92-0 Database accession no. 1964:469378 abstract & JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY , (AUG.), 2493-7 CODEN: JCSOA9; ISSN: 0368-1769, 1964,	1-4
P,X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; NGUYEN, SON ET AL: "Facile biomimetic syntheses of the azaspiracid spiroaminal" XP002418109 retrieved from STN accession no. RN:896729-91-2 Database accession no. 2006:428118 abstract & TETRAHEDRON , 62(22), 5338-5346 CODEN: TETRAB; ISSN: 0040-4020, 2006,	1-4
A	EP 0 758 314 B1 (VANGUARD MEDICA LTD [GB]) 15 September 1999 (1999-09-15) cited in the application the whole document	1-17
A	US 6 613 341 B2 (MOTLEY CURITS BOBBY [US] ET AL MOTLEY CURTIS BOBBY [US] ET AL) 2 September 2003 (2003-09-02) cited in the application the whole document	1-17
A	EP 0 581 954 B1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 24 July 1996 (1996-07-24) cited in the application the whole document	1-17
A	EP 0 796 838 A1 (OREAL [FR]) 24 September 1997 (1997-09-24) cited in the application the whole document	1-17

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-3 (in part), 4-7, 8-17 (in part)

Compounds of formula (I) wherein X, Y and Z = 0, preparation containing said compounds and use thereof.

2. Claims 1-3 (in part), 8-17 (in part)

Compounds of formula (I) wherein X, Y and Z = NH or N-alkyl, preparation containing said compounds and use thereof.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/010741

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003228268	A1	11-12-2003	NONE
US 5695969	A	09-12-1997	AT 206763 T 15-10-2001
		CA 2091668 A1 17-09-1993	
		DE 69330905 D1 15-11-2001	
		DE 69330905 T2 08-08-2002	
		DK 624652 T3 12-11-2001	
		EP 0624652 A1 17-11-1994	
		ES 2164653 T3 01-03-2002	
		JP 6038780 A 15-02-1994	
		PT 624652 T 28-03-2002	
		US 5401645 A 28-03-1995	
GB 2413763	A	09-11-2005	NONE
EP 0758314	B1	15-09-1999	AT 184592 T 15-10-1999
		AU 698618 B2 05-11-1998	
		AU 2413695 A 29-11-1995	
		BR 9507624 A 07-10-1997	
		CA 2189337 A1 16-11-1995	
		CN 1149866 A 14-05-1997	
		DE 69512229 D1 21-10-1999	
		DE 69512229 T2 20-04-2000	
		DK 758314 T3 27-03-2000	
		EP 0758314 A1 19-02-1997	
		ES 2137511 T3 16-12-1999	
		FI 964444 A 03-01-1997	
		WO 9530646 A1 16-11-1995	
		GR 3032104 T3 31-03-2000	
		JP 10502338 T 03-03-1998	
		NO 964675 A 06-01-1997	
		NZ 285132 A 29-06-1999	
		RU 2162838 C2 10-02-2001	
		US 5877204 A 02-03-1999	
		ZA 9503655 A 05-11-1996	
US 6613341	B2	02-09-2003	US 2003044437 A1 06-03-2003
EP 0581954	B1	24-07-1996	WO 9316026 A1 19-08-1993
		EP 0581954 A1 09-02-1994	
		ES 2092321 T3 16-11-1996	
		JP 3570716 B2 29-09-2004	
		JP 6509810 T 02-11-1994	
		US 5600007 A 04-02-1997	
EP 0796838	A1	24-09-1997	DE 69700003 D1 14-05-1998
		DE 69700003 T2 06-08-1998	
		FR 2746100 A1 19-09-1997	
		US 5972313 A 26-10-1999	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/010741

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07C69/736 C07C255/41 A61Q19/04 A61Q19/08 A61Q17/04 A61K8/37		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) A61Q A61K C07C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	A.E. WROBLEWSKI: "Synthesis of 1,3-di-O-benzyl-D-glycero-tetralose" CARBOHYDRATE RESEARCH, Bd. 131, 1984, Seiten 325-330, XP002418101 Verbindungen 9,11	1,2,4
X	US 2003/228268 A1 (CANDAU DIDIER [FR]) 11. Dezember 2003 (2003-12-11) Absatz [0009]	1,2,17
A	das ganze Dokument	3-16
----- -/-		
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 6. Februar 2007		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 28/02/2007
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5318 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Österle, Carmen

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CARDA M ET AL: "Stereoselective indium-mediated allylation of erythrulose derivatives in aqueous media" TETRAHEDRON: ASYMMETRY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 9, Nr. 7, 9. April 1998 (1998-04-09), Seiten 1117-1120, XP004116310 ISSN: 0957-4166 Verbindungen 6,8,12 -----	1,2,4
X	US 5 695 969 A (GRABNER ROY W [US] ET AL) 9. Dezember 1997 (1997-12-09) Anspruch 11 -----	1,2,4-6
X	GB 2 413 763 A (LIFESTYLE BEAUTY LTD [GB]) 9. November 2005 (2005-11-09) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 21 - Zeile 23; Ansprüche Tabellen 1,7 -----	1,2, 8-10, 12-15,17
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; STAACK, ROLAND F. ET AL: "Studies on the metabolism and the toxicological analysis of the nootropic drug fipexide in rat urine using gas chromatography-mass spectrometry" XP002418107 gefunden im STN accession no. RN:705262-12-0 Database accession no. 2004:307071 Zusammenfassung & JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY, B: ANALYTICAL TECHNOLOGIES IN THE BIOMEDICAL AND LIFE SCIENCES , 804(2), 337-343 CODEN: JCBAAI; ISSN: 1570-0232, 2004, -----	1,2
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MESTER, L. ET AL: "Correlation between steric structure and chiroptical properties of 1-desoxy-2-keto sugar derivatives of serotonin" XP002418108 gefunden im STN accession no. RN:72328-42-8 Database accession no. 1980:42269 Zusammenfassung & JOURNAL OF CARBOHYDRATES, NUCLEOSIDES, NUCLEOTIDES , 6(3), 247-54 CODEN: JCNNAF; ISSN: 0094-0585, 1979, ----- -/--	1,2

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KENT, P. W. ET AL: "Fluoro carbohydrates. VIII. Formation of halo derivatives from aliphatic diazo compounds" XP002418110 gefunden im STN accession no. RN:101357-78-2;16409-92-0 Database accession no. 1964:469378 Zusammenfassung & JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY , (AUG.), 2493-7 CODEN: JCSOA9; ISSN: 0368-1769, 1964,	1-4
P,X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; NGUYEN, SON ET AL: "Facile biomimetic syntheses of the azaspiracid spiroaminal" XP002418109 gefunden im STN accession no. RN:896729-91-2 Database accession no. 2006:428118 Zusammenfassung & TETRAHEDRON , 62(22), 5338-5346 CODEN: TETRAB; ISSN: 0040-4020, 2006,	1-4
A	EP 0 758 314 B1 (VANGUARD MEDICA LTD [GB]) 15. September 1999 (1999-09-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-17
A	US 6 613 341 B2 (MOTLEY CURITS BOBBY [US] ET AL MOTLEY CURTIS BOBBY [US] ET AL) 2. September 2003 (2003-09-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-17
A	EP 0 581 954 B1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 24. Juli 1996 (1996-07-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-17
A	EP 0 796 838 A1 (OREAL [FR]) 24. September 1997 (1997-09-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-17

Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☒ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-3 (Teil), 4-7, 8-17 (Teil)

Verbindungen der Formel I, wobei X, Y und Z = O, Zubereitung enthaltend diese Verbindungen und deren Verwendung

2. Ansprüche: 1-3 (Teil), 8-17 (Teil)

Verbindungen der Formel I, wobei X, Y und Z = NH oder N-Alkyl, Zubereitung enthaltend diese Verbindungen und deren Verwendung

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/010741

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2003228268	A1	11-12-2003	KEINE		
US 5695969	A	09-12-1997	AT	206763 T	15-10-2001
			CA	2091668 A1	17-09-1993
			DE	69330905 D1	15-11-2001
			DE	69330905 T2	08-08-2002
			DK	624652 T3	12-11-2001
			EP	0624652 A1	17-11-1994
			ES	2164653 T3	01-03-2002
			JP	6038780 A	15-02-1994
			PT	624652 T	28-03-2002
			US	5401645 A	28-03-1995
GB 2413763	A	09-11-2005	KEINE		
EP 0758314	B1	15-09-1999	AT	184592 T	15-10-1999
			AU	698618 B2	05-11-1998
			AU	2413695 A	29-11-1995
			BR	9507624 A	07-10-1997
			CA	2189337 A1	16-11-1995
			CN	1149866 A	14-05-1997
			DE	69512229 D1	21-10-1999
			DE	69512229 T2	20-04-2000
			DK	758314 T3	27-03-2000
			EP	0758314 A1	19-02-1997
			ES	2137511 T3	16-12-1999
			FI	964444 A	03-01-1997
			WO	9530646 A1	16-11-1995
			GR	3032104 T3	31-03-2000
			JP	10502338 T	03-03-1998
			NO	964675 A	06-01-1997
			NZ	285132 A	29-06-1999
			RU	2162838 C2	10-02-2001
			US	5877204 A	02-03-1999
			ZA	9503655 A	05-11-1996
US 6613341	B2	02-09-2003	US	2003044437 A1	06-03-2003
EP 0581954	B1	24-07-1996	WO	9316026 A1	19-08-1993
			EP	0581954 A1	09-02-1994
			ES	2092321 T3	16-11-1996
			JP	3570716 B2	29-09-2004
			JP	6509810 T	02-11-1994
			US	5600007 A	04-02-1997
EP 0796838	A1	24-09-1997	DE	69700003 D1	14-05-1998
			DE	69700003 T2	06-08-1998
			FR	2746100 A1	19-09-1997
			US	5972313 A	26-10-1999