

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-516363

(P2015-516363A)

(43) 公表日 平成27年6月11日 (2015. 6. 11)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
A 6 1 K 8/49 (2006. 01)	A 6 1 K 8/49	4 C 0 3 1
A 6 1 Q 5/10 (2006. 01)	A 6 1 Q 5/10	4 C 0 8 3
A 6 1 K 8/38 (2006. 01)	A 6 1 K 8/38	
C 0 7 D 215/18 (2006. 01)	C 0 7 D 215/18	C S P
C 0 7 D 215/38 (2006. 01)	C 0 7 D 215/38	

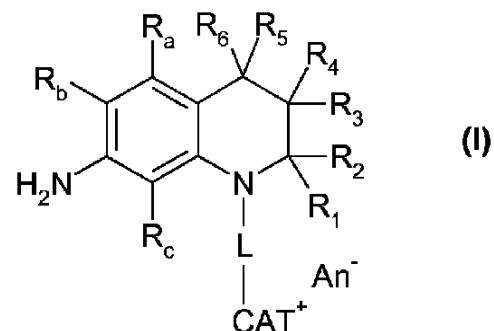
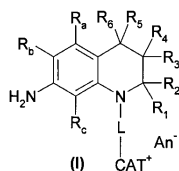
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願2014-546568 (P2014-546568)	(71) 出願人	391023932 ロレアル
(86) (22) 出願日	平成24年12月17日 (2012. 12. 17)		フランス国パリ, リュ ロワイヤル 1 4
(85) 翻訳文提出日	平成26年8月13日 (2014. 8. 13)	(74) 代理人	100108453
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/075809		弁理士 村山 靖彦
(87) 国際公開番号	W02013/087931	(74) 代理人	100064908
(87) 国際公開日	平成25年6月20日 (2013. 6. 20)		弁理士 志賀 正武
(31) 優先権主張番号	1161793	(74) 代理人	100089037
(32) 優先日	平成23年12月16日 (2011. 12. 16)		弁理士 渡邊 隆
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100110364
(31) 優先権主張番号	61/584, 969		弁理士 実広 信哉
(32) 優先日	平成24年1月10日 (2012. 1. 10)	(72) 発明者	アジズ・ファドリ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		フランス・F-77500・シェル・アレ ・デ・マライシェール・5
		F ターム (参考)	4C031 CA01 CA06 JA01
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カチオン性7-アミノ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン構造を有するカプラー、それを含む染色組成物、方法及び使用

(57) 【要約】

本発明は、毛髪等のケラチン繊維を染色するための式 (I) のカチオン性7-アミノ-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン誘導体である、特定の複素環式カプラーの使用に関する：



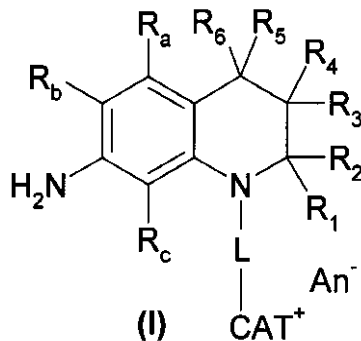
[式 (I) 中、 $R_1 \sim R_6$ 、 CAT^+ 、 An^- 及び $R_a \sim R_b$ は、本明細書に記載の通りである]。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ケラチン繊維を染色するための式(I)のカチオン性7-アミノ-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン誘導体;式(I)の化合物及び有機若しくは無機の酸若しくは塩基とのその塩、その光学若しくは幾何異性体及び/又はその水和物等の溶媒和物である特定の複素環カプラーの使用:

【化 1】



10

[式(I)中、

- ・ R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、同一でも異なってもよく、i) 水素原子又はハロゲン原子; ii) 任意選択により1個又は複数のヒドロキシル基、好ましくは単一のヒドロキシル基で置換された直鎖又は分枝鎖 $C_1 \sim C_6$ アルキル基; iii) カルボキシル基; iv) ($C_1 \sim C_6$)アルコキシカルボニル基- $C(=O)-O-R$ (式中、 R は直鎖又は分枝鎖 $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表す); 又はv) アルキルカルボニルオキシ基- $O-C(=O)-R$ (式中、 R は前に定義した通りである)を表し;

20

- ・ R_a 、 R_b 及び R_c は、同一でも異なってもよく、水素原子若しくはハロゲン原子、又は $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し;

- ・ L は、 $-N(R_d)-$ [式中、 R_d は、水素、及び $C_1 \sim C_6$ アルキル基、ヒドロキシ($C_1 \sim C_6$)アルキル基又はアミノ($C_1 \sim C_6$)アルキル基から選択される]、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 及び $-S(=O)_2-$ から選択される1個若しくは複数の二価の基又はそれらの組合せで任意選択により遮断された、飽和している又は不飽和の、直鎖又は分枝鎖 $C_1 \sim C_{30}$ の二価の炭化水素ベース鎖を表し;

30

- ・ CAT^+ は、カチオン性基を表し;

- ・ An^- は、1個又は複数のアニオン性対イオンを表し、同一でも異なってもよいアニオン性対イオンが、存在するカチオン電荷と同等の数だけ存在することにより、式(I)の分子の電気的中性が確保されると理解される]。

【請求項 2】

式(I)の化合物が、 R_1 基、 R_2 基、 R_3 基、 R_4 基、 R_5 基及び R_6 基を含み、これらの基が同一であり、水素原子又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し、優先的には、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 が水素原子を表す、請求項1に記載の使用。

【請求項 3】

式(I)の化合物が、水素原子を表す R_a 基、 R_b 基及び R_c 基を含む、請求項1又は2に記載の使用。

40

【請求項 4】

式(I)の化合物が、 L 基を含み、前記 L 基が、好ましくは、特に1個若しくは複数のヒドロキシル基で任意選択により置換され、及び/又は1個若しくは複数の、酸素等の非隣接のヘテロ原子又はアミノ- $N(R')$ -(式中、 R' は、水素原子又は $C_1 \sim C_6$ アルキル基を指す)で任意選択により遮断された、飽和している、直鎖又は分枝鎖の二価 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素ベース鎖を表す、請求項1から3のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 5】

CAT^+ が、

50

- 好ましくは、同一でも異なってもよく、好ましくは直鎖又は分枝鎖 $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル基から選択される1個又は複数の基で任意選択により置換された、単環式又は多環式の、飽和している又は不飽和の、芳香族又は非芳香族のカチオン性複素環式基;

- アンモニウム基 $R_7R_8R_9N^+$ -[式中、 R_7 、 R_8 及び R_9 は、同一でも異なってもよく、好ましくは1個又は複数のヒドロキシル基で任意選択により置換された直鎖又は分枝鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル基を表す];

- 環外にカチオン電荷を有するアリアル基

から選択されるカチオン性基である、請求項1から4のいずれか一項に記載の使用。

【請求項6】

10

CAT^+ が、好ましくは、同一でも異なってもよく、好ましくは直鎖又は分枝鎖 $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル基から選択される1個又は複数の基で任意選択により置換された、単環式又は二環式の、飽和している又は不飽和の、芳香族又は非芳香族のカチオン性複素環式基である、請求項1から5のいずれか一項に記載の使用。

【請求項7】

複素環式基が、1つ又は複数の環内カチオン電荷、好ましくは1つ又は2つの環内カチオン電荷を含む、例えば、好ましくは少なくとも1個のヘテロ原子上で1個又は2個の($C_1 \sim C_4$)アルキル基により置換されたピロリニウム、ピペリジニウム、モルホリニウム、ピペラジニウム、ピペラジンジウム及びイミダゾリウムである、請求項5又は6に記載の使用。

【請求項8】

20

CAT^+ が、アンモニウム基 $R_7R_8R_9N^+$ -(式中、 R_7 、 R_8 及び R_9 は、請求項5に定義した通りである)を表し、特にトリ(ヒドロキシ)($C_1 \sim C_4$)アルキルアンモニウム基、例えばトリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、ジメチルエチルアンモニウム、ジエチルメチルアンモニウム、ジイソプロピルメチルアンモニウム、ジエチルプロピルアンモニウム、2-ヒドロキシエチルジエチルアンモニウム、ジ- β -ヒドロキシエチルメチルアンモニウム、トリ- β -ヒドロキシエチルアンモニウム、ジメチルヒドロキシエチルアンモニウム又は2-ヒドロキシエチルジメチルアンモニウムを表す、請求項5に記載の使用。

【請求項9】

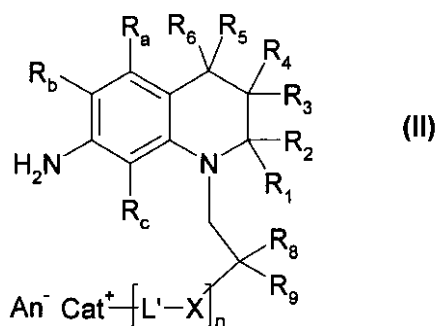
CAT^+ が、請求項8に定義したアンモニウム基 $R_7R_8R_9N^+$ -で置換されたアリアル基、例えばフェニルを表す、請求項5に記載の使用。

30

【請求項10】

式(I)の化合物が、以下の構造式(II)を有する、請求項1から9のいずれか一項に記載の使用:

【化2】



40

[式(II)中、

- R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 と CAT^+ と An^- は、請求項1から9のいずれか一項に記載の通りであり;

- R_8 及び R_9 は、独立に、水素原子、又は特にOHで任意選択により置換された、若しくは酸素原子により遮断された、直鎖若しくは分枝鎖 $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、好ましくは R_8 及び R_9 は、水素原子を表し;

50

- Xは、酸素原子又は-N(R')-基(式中、R'は水素原子又はC₁～C₄アルキル基を表す)を表し；
- L'は、1個又は複数のヒドロキシル基で任意選択により置換された、直鎖又は分枝鎖の、飽和している二価C₁～C₁₀炭化水素ベース鎖を表し、特に、L'は、1個又は複数のヒドロキシル基で任意選択により置換された、直鎖又は分枝鎖の、飽和しているC₁～C₆炭化水素ベース鎖を表し、より具体的には、L'は、直鎖の、飽和しているC₁～C₄炭化水素ベース鎖を表し；
- nは、0、1、2、3又は4であり、特に、nは0、1又は2であり、好ましくは、n=0又は1であり；

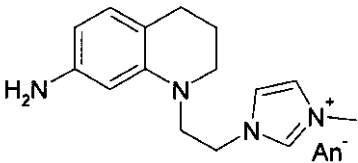
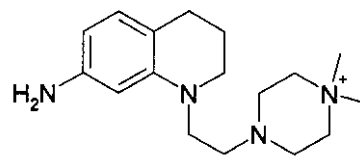
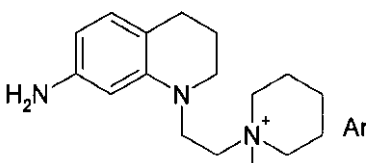
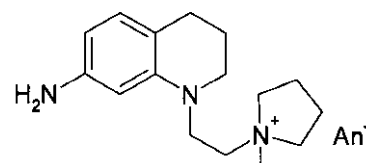
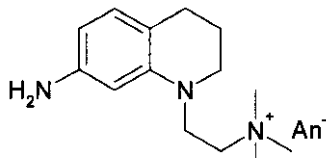
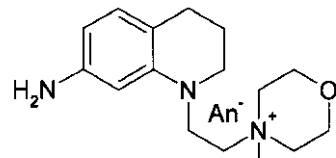
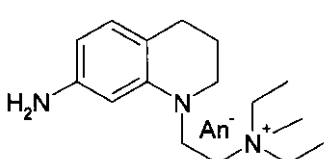
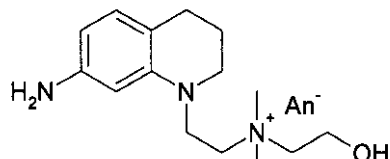
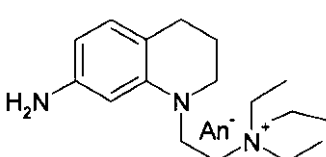
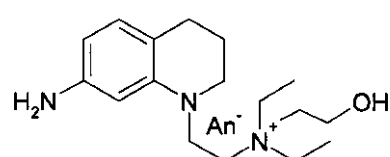
nが2以上のとき、L'基及びX基はそれぞれ同一又は異なることが理解される]。

10

【請求項 1 1】

前記式(I)の化合物が、以下の化合物：

【表 1 A】

 1-[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]-3-メチル-1H-イミダゾール-3-イウムの An⁻塩 1	 4-[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]-1,1-ジメチルピペラジン-1-イウムの An⁻塩 2
 1-[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]-1-メチルピペリジニウムの An⁻塩 3	 1-[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]-1-メチルピロリジニウムの An⁻塩 4
 2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)-N,N,N-トリメチルエタンアミニウムの An⁻塩 5	 4-[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]-4-メチルモルホリン-4-イウムの An⁻塩 6
 2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)-N,N-ジエチル-N-メチルエタンアミニウムの An⁻塩 7	 2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-N,N-ジメチルエタンアミニウムの An⁻塩 8
 2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)-N,N,N-トリエチルエタンアミニウムの An⁻塩 9	 2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)-N,N-ジエチル-N-(2-ヒドロキシエチル)エタンアミニウムの An⁻塩 10

10

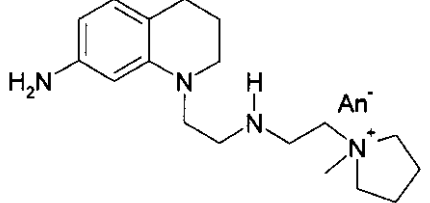
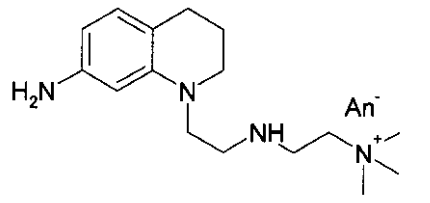
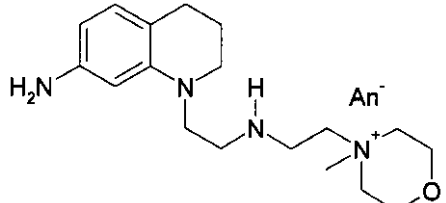
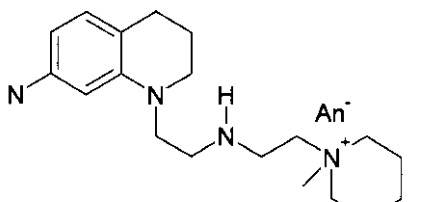
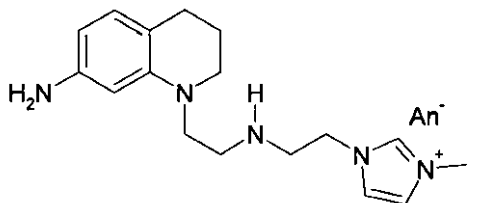
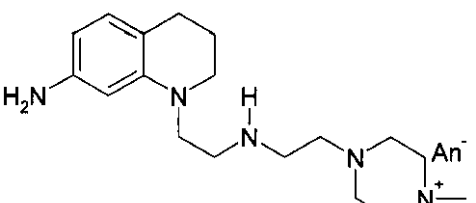
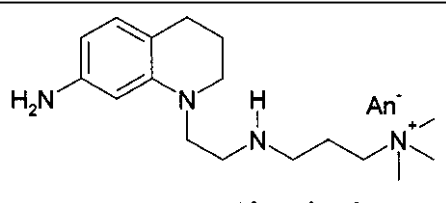
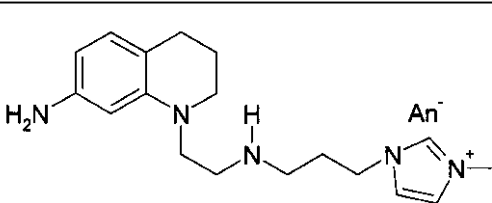
20

30

40

【表 1 B】

(つづき)

 1-(2-([2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]アミノ}エチル)-1-メチルピロリジニウムの An⁻塩 11	 2-([2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]アミノ}N,N,N-トリメチルエタンアミニウムの An⁻塩 12
 4-(2-([2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]アミノ}エチル)-4-メチルモルホリン-4-イウムの An⁻塩 13	 1-(2-([2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]アミノ}エチル)-1-メチルピペリジニウムの An⁻塩 14
 1-(2-([2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]アミノ}エチル)-3-メチル-1H-イミダゾール-3-イウムの An⁻塩 15	 4-(2-([2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]アミノ}エチル)-1,1-ジメチルピペラジン-1-イウムの An⁻塩 16
 3-([2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]アミノ}-N,N,N-トリメチルプロパン-1-アミニウムの An⁻塩 17	 1-(3-([2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]アミノ}プロピル)-3-メチル-1H-イミダゾール-3-イウムの An⁻塩 18

10

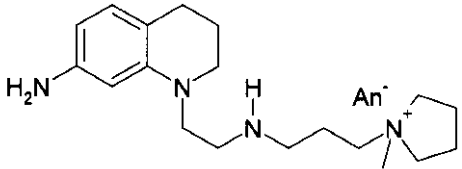
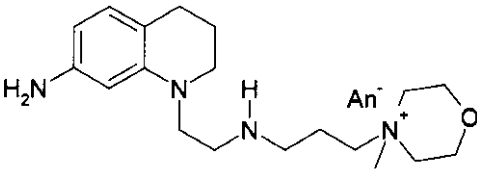
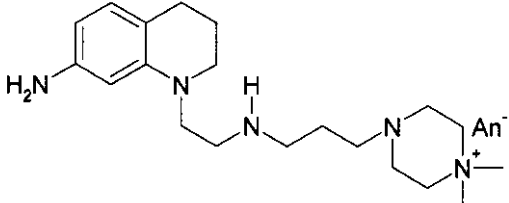
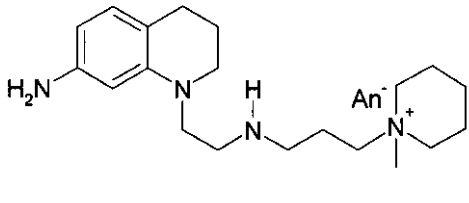
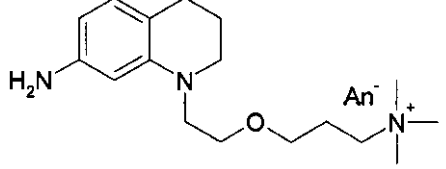
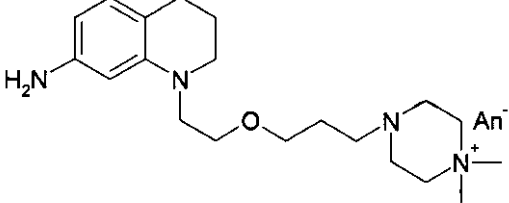
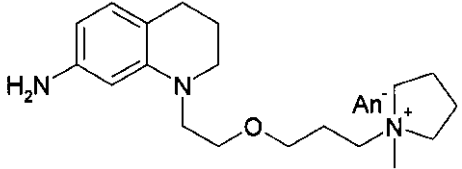
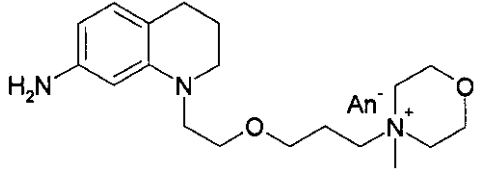
20

30

40

【表 1 C】

(つづき)

 1-(3-([2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]アミノ}プロピル)-1-メチルピロリジニウムの An⁻塩 19	 4-(3-([2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]アミノ}プロピル)-4-メチルモルホリン-4-イウムの An⁻塩 20
 4-(3-([2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]アミノ}プロピル)-1,1-ジメチルピペラジン-1-イウムの An⁻塩 21	 1-(3-([2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]アミノ}プロピル)-1-メチルピペリジニウムの An⁻塩 22
 3-[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エトキシ]-N,N,N-トリメチルプロパン-1-アミニウムの An⁻塩 23	 4-[3-[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エトキシ]プロピル]-1,1-ジメチルピペラジン-1-イウムの An⁻塩 24
 11-[3-[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エトキシ]プロピル]-1-メチルピロリジニウムの An⁻塩 25	 4-[3-[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エトキシ]プロピル]-4-メチルモルホリン-4-イウムの An⁻塩 26

10

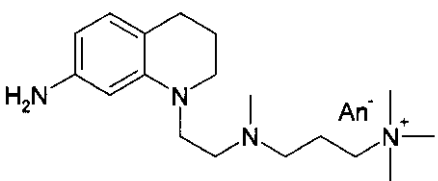
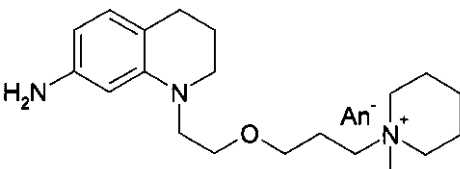
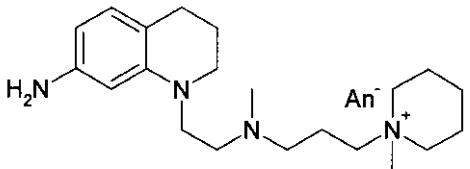
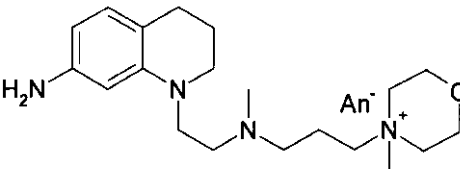
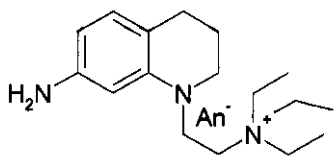
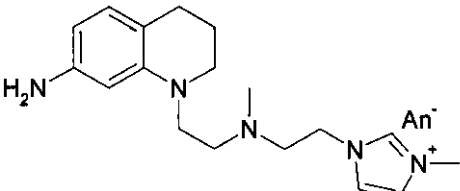
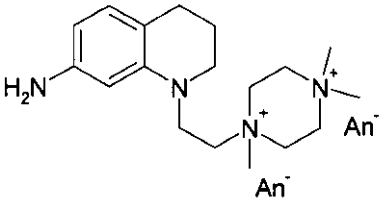
20

30

40

【表 1 D】

(つづき)

 3-[[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル](メチル)アミノ}-N,N,N-トリメチルプロパン-1-アミニウム の An⁻塩 27	 1-{3-[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エトキシ]プロピル}-1-メチルピペリジニウム の An⁻塩 28
 1-(3-[[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)-2-オキソエチル](メチル)アミノ}プロピル)-1-メチルピペリジニウム の An⁻塩 29	 4-(3-[[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル](メチル)アミノ}プロピル)-4-メチルモルホリン-4-イウム の An⁻塩 30
 2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)-N,N,N-トリエチルエタンアミニウム の An⁻塩 31	 1-(2-[[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)-2-オキソエチル(メチル)アミノ}エチル]-3-メチル-1H-イミダゾール-3-イウム の An⁻塩 32
 1-[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]-1,4,4-トリメチルピペラジニウム の An⁻塩 33	

(式中、An⁻は、同一でも異なってもよく、前に定義したアニオン性対イオンを表す)
化合物1~33並びに有機若しくは無機の酸若しくは塩基とのその塩、及び/又はその溶媒和物から選択される、請求項1から10のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 1 2】

少なくとも1種の酸化塩基及び少なくとも1種の酸化剤の存在下、所望の着色を発現させるのに十分な時間かけて、請求項1から11のいずれか一項に規定する少なくとも1種の式(I

10

20

30

40

50

)の化合物でケラチン繊維を処置することによって、前記繊維を染色する方法であって、前記酸化剤を前記式(I)の化合物及び前記酸化塩基の適用の前、それと同時に、又はその後で適用する、方法。

【請求項13】

請求項1から11のいずれか一項に規定する式(I)の化合物並びに有機若しくは無機の酸若しくは塩基とのその塩、その光学若しくは幾何異性体及び/又はその水和物等の溶媒和物。

【請求項14】

i)請求項1から11のいずれか一項に規定する少なくとも1種の式(I)の化合物;

ii)任意選択による少なくとも1種の酸化塩基;並びに

iii)任意選択による少なくとも1種の酸化剤

を含む、組成物。

【請求項15】

請求項14で定義した式(I)の化合物を、以下のスキーム(1)、(2)又は(3)に従って合成する方法であって:

7-ニトロ-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン(1)の従来のN置換反応からなる第1のステップが、以下の反応:

▽ 反応中間体(2)を得るための、カチオン性反応物 $Y'-L-CAT^+$ 、 An^- (式中、 An^- 、 Y' 、 L 及び CAT^+ は、本明細書において下に定義する通りである)との反応(スキーム(1)、経路i));

▽ 又は反応中間体(3)を得るための、非カチオン性反応物 $Precat-L-Y'$ (式中、 $Precat$ 、 Y' 及び L は、本明細書において下に定義する通りである)との反応(スキーム(1)、経路iii)):

▽ 又は反応中間体(5)を得るための、非カチオン性反応物 $X'-L-Y'$ (式中、 X' 、 Y' 及び L は、本明細書において下に定義する通りである)との反応(スキーム(1)、経路vii))のいずれか;

▽ 又は、より具体的には、第1のステップは、以下による7-ニトロ-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン(1)のN置換反応であり;

- 中間体(6)を得るために、反応物 $(A)X'-C(R_8)(R_9)-CH_2-Y$ (式中、 R_8 及び R_9 は、前述の通りであり、 X' 及び Y は同一でも異なってもよく、好ましくは異なっており、脱離基若しくは核脱離基、例えばハロゲン原子、例えば塩素、臭素若しくはヨウ素、又は保護ヒドロキシ基、例えばメシレート、トシレート若しくはトリフレート、好ましくはトシレートを表す)を使用する「アルキル化」(スキーム(2)、経路i));

或いは、

- 中間体(6')を得るために、反応物 $(B)Y-C(W)-C(R_8)(R_9)-X'$ [式中、 R_8 、 R_9 、 X' 及び Y は、前述の通りであり、 W は酸素若しくは硫黄原子又はNR基{式中、 R は水素原子又は直鎖若しくは分枝鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル基を表す}を表し、好ましくは W =酸素である]を使用する「アシル化」(スキーム(3)、経路i));

核脱離基 X' を含む中間体(5)、(6)及び(6')は、後続して:

・ 中間体(8)及び(8')をそれぞれ得るために、非カチオン性反応物 $Precat-H$ 又はアニオン性反応物 $Precat^-$ 、 M^+ 、例えば $Het-H$ 、 Het^- 、 M^+ 、 R_7R_8NH 又は $R_7R_8N^-$ 、 M^+ (式中、 Het は、複素環式基を表し、 R_7 及び R_8 は、本明細書において下に定義する通りであり、 M^+ はアルカリ金属又はアルカリ土類金属、例えば Na 、 K 又は Li を表し、 $Precat$ 、 L' 及び X は前述の通りである)との求核置換(スキーム(2)及び(3)、経路iii));

・ 中間体(7)及び(7')をそれぞれ得るために、カチオン性反応物 An^- 、 $CAT^+-[L'-X]_n-H$ 又は両性イオン反応物 CAT^+ 、 $-[L'-X]_n^-$ 、例えばアルコキシド $CAT^+-L'-O^-$ (式中、 CAT^+ 、 An^- 、 L' 及び X は前述の通りである)との求核置換(スキーム(2)及び(3)、経路ii));

・ 中間体(7)及び(7')をそれぞれ得るために、カチオン性反応物 An^- 、 $CAT^+-[L'-X]_n-H$ 又は両性イオン反応物 Cat^+ 、 $[L'-X]_n^-$ 、例えばアルコキシド $CAT^+-L'-O^-$ (式中、 CAT^+ 、 An^- 、 L' 及び X は前述の通りである)との求核置換(スキーム(2)及び(3)、経路ii));

・ 中間体(8)及び(8')をそれぞれ得るために、非カチオン性反応物 $Precat-[L'-X]_n-H$ 又

10

20

30

40

50

はアニオン性反応物Precat-[L'-X]_n⁻、M⁺、例えばアルコキシドPrecat-L'-O⁻、M⁺(式中、M⁺はアルカリ金属又はアルカリ土類金属、例えばNa、K又はLiを表し、Precat、L'及びXは前述の通りである)との求核置換(スキーム(2)及び(3)、経路iii))

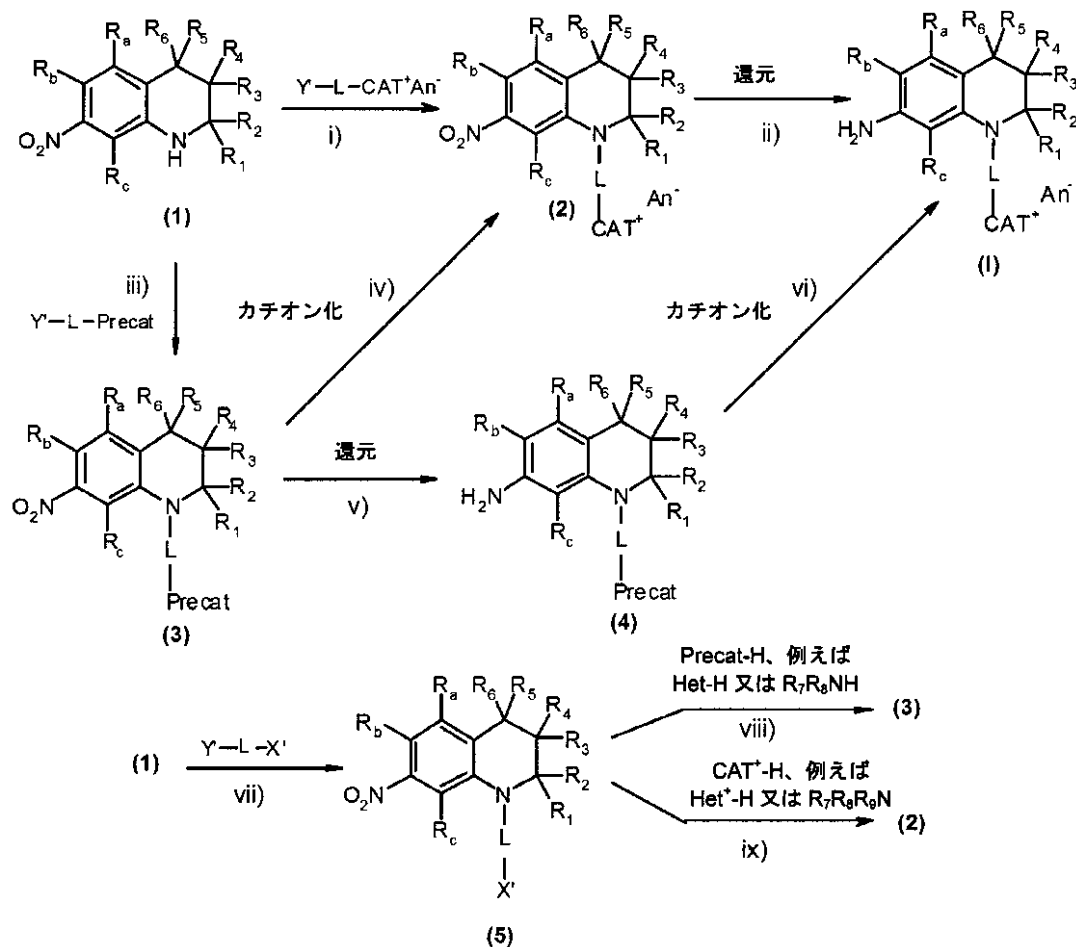
のいずれかを経ることができ、

次いで中間体(7')及び(8')を、従来の還元によって、好ましくはヒドロホウ素化によって、例えばBH₃で還元して、化合物(7)及び(8)をそれぞれ得てもよく(スキーム(3)、経路vii i)及び経路v))；

化合物(2)、(3)、(7)及び(8)を、従来の還元、好ましくは触媒還元によって、後続して還元して、式(I)、(4)、(9)又は(II)の化合物(後者は式(I)の化合物に属する)を得てもよく(スキーム(1)、経路ii)及びv)、スキーム(2)、経路v)及びvi)、スキーム(3)、経路vi)及びix))；

化合物(3)、(4)、(8)又は(9)を、好ましくは、複素環のヘテロ原子の、又はアミノ基R₇R₈N-の、タイプR'₉-X'の反応物[式中、X'は、Y'について前述した通りであり、R'₉は、好ましくは1個又は複数のヒドロキシル基で任意選択により置換された直鎖又は分枝鎖(C₁~C₆)アルキル基を表す]とのアルキル化によって、後続してカチオン化して、式(2)、(I)、(7)、(7')又は(II)の化合物(後者は式(I)の化合物に属する)を得てもよく(スキーム(1)、経路iv)及びvi)並びにスキーム(2)及び(3)、経路iv)及びvii))；

【化3】



スキーム(1)

[前に定義した式(I)並びに式(1)、(2)、(3)及び(4)において：

- CAT⁺、An⁻、L、R_a、R_b、R_c、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈及びR₉は、請求項1から9のいずれか一項に記載の通りであり；
- Y'は、核脱離基、例えばハロゲン、特に塩素、臭素若しくはヨウ素、又は保護ヒドロ

キシル基、例えばメシレート、トシレート、又はトリフレートを表し；

- Precatは、カチオン化可能な基を表し、特に、以下から選択され：

○ 好ましくは、同一でも異なっていてもよく、好ましくは直鎖又は分枝鎖 $C_1\sim C_4$ アルキル基又は $C_1\sim C_4$ ヒドロキシアルキル基から選択される1個又は複数の基で任意選択により置換された、単環式又は多環式の、飽和している又は不飽和の、芳香族又は非芳香族の複素環式基；

○ アミノ基 $R_7R_8N\{-$ 式中、 R_7 及び R_8 は、同一でも異なっていてもよく、好ましくは1個又は複数のヒドロキシ基で任意選択により置換された、直鎖又は分枝鎖($C_1\sim C_6$)アルキル基を表す $\}$ ；

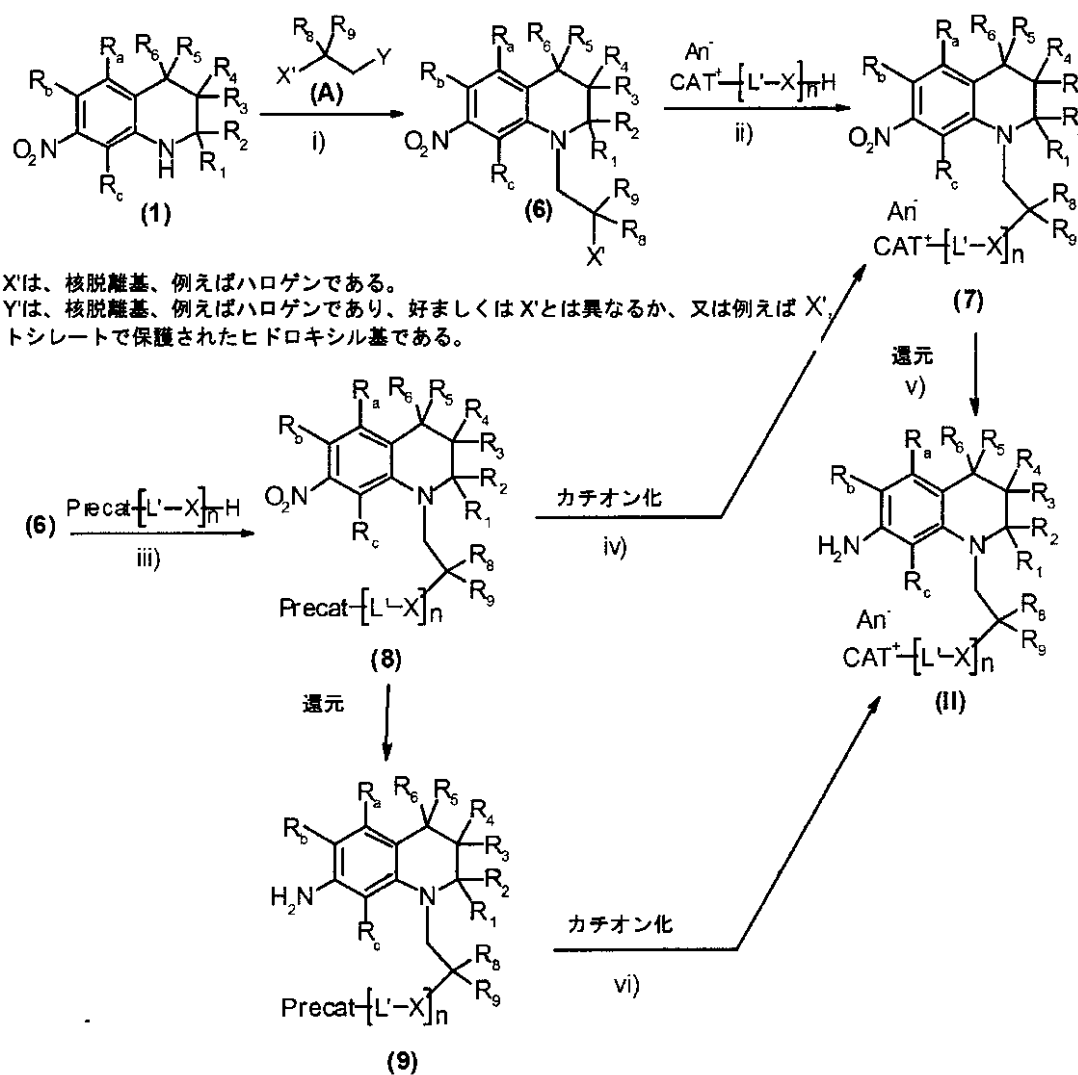
○ Precatは、複素環のヘテロ原子の、又はアミノ基 $R_7R_8N\{-$ の、タイプ R'_9-X' の反応物{ 10
式中、 X' は、 Y' について前述した通りであり、 R'_9 は、好ましくは1個又は複数のヒドロキシ基で任意選択により置換された、直鎖又は分枝鎖($C_1\sim C_6$)アルキル基を表す}とのアルキル化によって、カチオン化することが好ましく；

・ Het-Hは、少なくとも1個のN-H基を含む前述の複素環式基を表し；

・ Het^+-H は、前述のカチオン性複素環式基を表す]

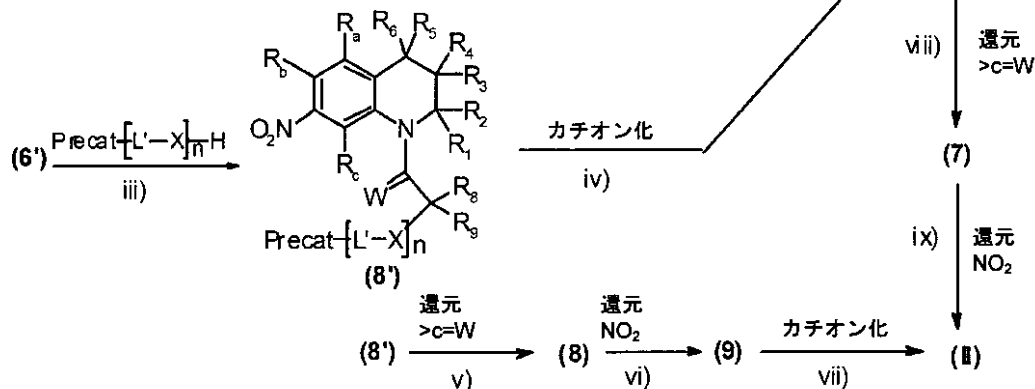
式(II)の化合物は、次のスキーム(2)及び(3)にしたがって合成することができる：

【化4】



スキーム(2)

10



スキーム(3)

- CAT⁺、An⁻、Precat、R_a、R_b、R_c、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈及びR₉は、前述の通りであり；

- X'及びY'は、同一でも異なってもよく、核脱離基、例えばハロゲン、特に塩素、臭素若しくはヨウ素、又は保護ヒドロキシ基、例えばメシレート、トシレート、又はトリフレートを表し

- Wは、酸素原子若しくは硫黄原子、又はイミノ基NR{式中、Rは水素原子又は直鎖若しくは分枝鎖(C₁~C₆)アルキル基を表す}を表す]、による方法。

【請求項 16】

請求項15に規定するスキーム(1)～(3)で定義される式(2)及び(7)の窒素化合物、並びに有機若しくは無機の酸若しくは塩基とのそれらの塩、それらの光学若しくは幾何異性体及び/又はそれらの水和物等の溶媒和物。

【請求項 17】

酸化剤を含まず請求項14に記載の組成物を含有する第1のコンパートメント、及び少なくとも1種の酸化剤を含有する第2のコンパートメントを含む、マルチコンパートメントデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

本出願の主題は、特定のカチオン性7-アミノ-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン誘導体、ケラチン繊維、特に毛髪等のヒトケラチン繊維を染色するためのその使用、このようなカチオン性7-アミノ-1,2,3,4-テトラヒドロキノリンを含む染色組成物、並びにこれらのテトラヒドロキノリンを使用する方法及びデバイスである。

【背景技術】

【0002】

一般に酸化塩基と呼ばれる酸化染色前駆体、例えばオルト-又はパラ-フェニレンジアミン類、オルト-又はパラ-アミノフェノール類及び複素環式化合物を含有する染色組成物で、ケラチン繊維、とりわけヒト毛髪を染色することは、公知の慣習である。これらの酸化塩基は、無色又は弱く着色した化合物であり、これは、酸化生成物と組み合わせた場合、酸化縮合のプロセスにより、着色された化合物を生成することができる。

【0003】

これらの酸化塩基によって得られる色調は、これらの酸化塩基をカプラー又は着色調整剤と組み合わせることによって変わり得、前記着色調整剤は、より具体的には芳香族メタ-ジアミノベンゼン類、メタ-アミノフェノール類、メタ-ジフェノール類、及びインドール化合物等の特定の複素環式化合物から選択されることも公知である。

10

【0004】

酸化塩基及びカプラーとして使用される分子は多様であるため、豊富な色幅を得ることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】 DE2941512

【特許文献2】 WO2003/068749

【特許文献3】 WO98/47868

20

【特許文献4】 WO2005/023807

【特許文献5】 US20080234237

【特許文献6】 WO00/06146

【特許文献7】 WO2008/025240

【特許文献8】 GB1026978

【特許文献9】 GB1153196

【特許文献10】 FR2801308

【特許文献11】 EP1792903

【特許文献12】 EP1792606

【特許文献13】 DE2359399

30

【特許文献14】 JP88-169571

【特許文献15】 JP05-63124

【特許文献16】 EP0770375

【特許文献17】 WO96/15765

【特許文献18】 EP0847271

【特許文献19】 EP0926149

【特許文献20】 EP1147109

【特許文献21】 DE3843892

【特許文献22】 DE4133957

【特許文献23】 WO94/08969

40

【特許文献24】 WO94/08970

【特許文献25】 FR-A-2733749

【特許文献26】 DE19543988

【特許文献27】 FR2866338

【特許文献28】 FR2927078

【特許文献29】 WO95/15144

【特許文献30】 WO95/01772

【特許文献31】 EP-714954

【特許文献32】 FR-2586913

【非特許文献】

50

【0006】

【非特許文献1】Advanced Organic Chemistry、3編、J. 1985年3月、Wiley Interscience

【非特許文献2】Reduction in Organic Chemistry、M. Hudlicky、1983年、Ellis Horwood Series Chemical Science

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

これらの酸化染料によって得られる「永久」染色は、更に、いくつかの要件を満たさなければならない。即ち、毒性の欠点があってはならず、色調を所望の強度で得ることを可能にするべきであり、外部の因子、例えば光、悪天候、洗浄、パーマ処理、発汗及び摩擦に対する良好な抵抗性を示すべきである。

10

【0008】

染料は、白髪を覆うことも必要とされ、可能な限り非選択性とし、即ち、一般に先端と根元で異なる感受性(即ち損傷)を持つ単一束のケラチン繊維に沿った着色に生じる差異を最小限に抑えなければならない。

【0009】

複素環式酸化塩基は、広範な色幅を得ることを可能にするが、該複素環式酸化塩基と通常のカプラーとの組合せは、均一性及び色度に欠けることがあり、しばしば相当数の選択性がある。

【0010】

20

特定の非カチオン性7-アミノ-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン誘導体は、ポリエステル染料として知られている(DE2941512)。他の誘導体は、その治療的適応のために使用されてきている(例えば、パニロイド受容体モジュレーター:W02003/068749;5HT_{1A}、5HT_{1B}、HT_{1D}受容体拮抗薬:W098/47868;カプサイシン受容体モジュレーター:W02005/023807、NO阻害剤:US20080234237、及びCCR5受容体作動薬又は拮抗薬:W000/06146を参照されたい)。

【0011】

染髪において、非カチオン性7-アミノ-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン誘導体をカプラーとして使用することは、公知の慣習である(W02008/025240)。それでも、これらのカプラーによって得られる着色は、必ずしも満足なものとは限らない。実際に、溶解性、色取り込み、色度、堅牢度、持続性(洗浄、悪天候、光)、及び/又は色の選択性(根元/先端の色の「均一性」)の面に関わらず、これらのカプラーは使用者に必ずしも満足感を与えるとは限らない。

30

【課題を解決するための手段】

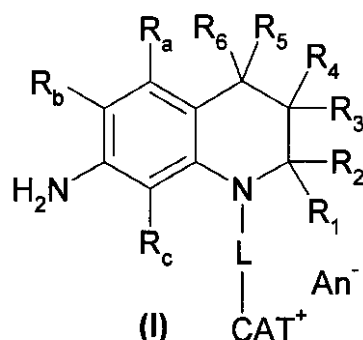
【0012】

これらの技術的問題は、毛髪等のケラチン繊維を染色するための式(I)のカチオン性7-アミノ-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン誘導体;式(I)の化合物及び有機若しくは無機の酸若しくは塩基とのその塩、その光学若しくは幾何異性体並びに/又はその水和物等の溶媒和物である、特定の複素環式カプラーを使用することによって解決された:

【0013】

【化1】

40



50

【0014】

[式(I)中、

・ R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、同一でも異なってもよく、水素又はハロゲン原子；任意選択により1個又は複数のヒドロキシル基、好ましくは単一のヒドロキシル基で置換された直鎖又は分枝鎖 $C_1\sim C_6$ アルキル基；カルボキシル基；($C_1\sim C_6$)アルコキシカルボニル基- $C(O)-O-R$ (式中、 R は直鎖又は分枝鎖 $C_1\sim C_6$ アルキル基を表す)；アルキルカルボニルオキシ基- $O-C(O)-R$ (式中、 R は前に定義した通りである)を表し；好ましくは R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、同一でも異なってもよく、水素原子又は $C_1\sim C_4$ アルキル基を表し；更により有利には、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、同一であり、水素原子を表し；

・ R_a 、 R_b 及び R_c は、同一でも異なってもよく、水素原子若しくはハロゲン原子、又は $C_1\sim C_6$ アルキル基を表し；好ましくは、 R_a 、 R_b 及び R_c は、同一であり、水素原子を表し；

・ L は、 $-N(R_d)-$ [式中、 R_d は、水素、及び $C_1\sim C_6$ アルキル基、ヒドロキシ($C_1\sim C_6$)アルキル基又はアミノ($C_1\sim C_6$)アルキル基から選択される]、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 及び $-S(O)_2-$ から選択される1個又は複数の二価の基又はそれらの組合せで任意選択により遮断された、飽和している又は不飽和の、直鎖又は分枝鎖 $C_1\sim C_{30}$ の二価の炭化水素ベース鎖を表し、好ましくは、 L は、特に1個若しくは複数のヒドロキシル基で任意選択により置換された、及び/又は1個若しくは複数の、酸素等の非隣接のヘテロ原子又は非隣接の二価のアミノ基 $-N(R')$ -(R' は、水素原子又は直鎖若しくは分枝鎖 $C_1\sim C_6$ アルキル基を指す)で任意選択により遮断された、好ましくは飽和している、直鎖又は分枝鎖の二価の $C_1\sim C_{20}$ 炭化水素ベース鎖を表し；

・ CAT^+ は、特に：

- 好ましくは、同一でも異なってもよく、好ましくは直鎖又は分枝鎖 $C_1\sim C_4$ アルキル基又は $C_1\sim C_4$ ヒドロキシアルキル基から選択される1個又は複数の基で任意選択により置換された、単環式又は多環式の、飽和している又は不飽和の、芳香族又は非芳香族のカチオン性複素環式基；

- アンモニウム基 $R_7R_8R_9N^+$ -[式中、 R_7 、 R_8 及び R_9 は、同一でも異なってもよく、好ましくは1個又は複数のヒドロキシル基で任意選択により置換された、直鎖又は分枝鎖($C_1\sim C_6$)アルキル基を表す]；

- 環外にカチオン電荷を有するアリール基；

から選択されるカチオン性基を表し、

・ An^- は、1個又は複数のアニオン性対イオンを表し、同一でも異なってもよいアニオン性対イオンが、存在するカチオン電荷と同等の数だけ存在することにより、式(I)の分子の電気的中性が確保されると理解される]。

【0015】

本発明の主題は、前述の式(I)の化合物を使用してケラチン繊維を染色する方法でもある。

【0016】

本発明の主題は、前述の式(I)の7-アミノ-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン誘導体である新規なカチオン性複素環式カプラーでもある。

【0017】

本発明の主題は、新規な式(I)の化合物を合成する方法、並びに前述の式(I)の化合物を含む化粧料組成物でもある。

【0018】

本発明の主題は、前述の式(I)の化合物を少なくとも1つ含むマルチコンパートメントキット又はデバイスでもある。

【発明の効果】

【0019】

本発明によるカプラーにより、酸化染色において広範囲の色が得られる。これらのカプラーは、とりわけ、酸化染色カプラーの無害性を改善しながら色の範囲を拡大することを可能にする。更に、これらのカチオン性7-アミノ-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン誘導体

は、様々な色調、特に暗色、自然色、自然な暗色、強い色調及び有色の色調の着色を得ることを可能にする。

【0020】

これらの着色はまた、選択性がやや少なく、持続性もあり；繊維が経験し得る様々な攻撃に対して優れた耐性を持つ。

【0021】

これらの複素環式カプラーは、更に高い溶解性を発揮し、これにより十分な色の取り込みを可能にする。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明の他の特徴、態様、主題及び利点は、以下の説明及び実施例を読むことにより、より明らかになろう。

【0023】

以下の記述において、別段の指定がない限り：

・ 特に「の間」及び「～から～までの範囲」という表現において、値の範囲の両端値は、その範囲内に含まれ；

・ 「少なくとも1つの」という表現は、「1つ又は複数の」という表現と等価であり；

・ 「カチオン性複素環」又は「カチオン性複素環式」の基は、好ましくは、5～14個の環員、及び0、S、N、又はSe等の1～5個のヘテロ原子を含み、少なくとも1個の環内又は環外カチオン電荷を含む環状基を意味し、より優先的には、前記複素環式基は、5～10個の環員、並びにN、O及びS、特にN及びOから選択される1～3個のヘテロ原子を含む単環又は二環であり、例えばイミダゾリウム、ピリジニウム、ピペラジニウム、ピロリジニウム、モルホリニウム、ピリミジニウム、チアゾリウム、ベンズイミダゾリウム、ベンゾチアゾリウム、オキサゾリウム、ベンゾトリアゾリウム、ピラゾリウム、トリアゾリウム、ベンゾオキサゾリウム、ピペリジニウムであり；

・ 「複素環」又は「複素環式」の基は、好ましくは、5～14個の環員、及び0、S、N、又はSe等の1～5個のヘテロ原子を含む非カチオン性環状基を意味し、より優先的には、前記複素環式基は、5～10個の環員、並びにN、O及びS、特にN及びOから選択される1～3個のヘテロ原子を含む単環又は二環であり、例えばイミダゾリル、ピリジニル、ピペラジニル、ピロリジニル、モルホリニル、ピリミジニル、チアゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、オキサゾリル、ベンゾトリアゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、ベンゾオキサゾリル、ピペリジニルであり；

・ 「複素環式」基は、以下から選択される、炭素原子に担持された少なくとも1個の置換基により置換されてもよい：

- 以下の基：ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_4$ (ポリ)ヒドロキシアルコキシ、アシルアミノ、アミノから選択される1個若しくは複数の基で任意選択により置換された、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基、(前記アミノは、2個の $C_1 \sim C_4$ アルキル基で置換され、前記2個の $C_1 \sim C_4$ アルキル基は同一でも異なってもよく、少なくとも1個のヒドロキシル基を任意選択により保有する、又はこれらの2個の基は、それらが結合している窒素原子と一緒にあって、飽和している若しくは不飽和の、任意選択により置換された、5員から7員の複素環、好ましくは5員若しくは6員の複素環を形成する可能性があり、この複素環は、窒素又は窒素以外の別のヘテロ原子を任意選択により含む)；

- ハロゲン原子；

- ヒドロキシル基；

- $C_1 \sim C_2$ アルコキシ基；

- (ポリ)ヒドロキシ($C_2 \sim C_4$)アルコキシ基；

- アミノ基；

- 任意選択により少なくとも以下を保有する、1個又は2個の同一の又は異なる $C_1 \sim C_6$ アルキル基で置換されたアミノ基：

i)1個のヒドロキシル基、

10

20

30

40

50

ii) 1個又は2個の任意選択により置換された $C_1 \sim C_3$ アルキル基で任意選択により置換された、1個のアミノ基(前記アルキル基は、それらが結合している窒素原子と一緒にあって、窒素又は窒素以外の少なくとも1個の他のヘテロ原子を任意選択により含む、飽和している又は不飽和の、任意選択により置換された5～7員の複素環を形成する可能性がある)、
 iii) 1個の第四級アンモニウム基 $-N^+R'R''R'''$ 、 M^- (式中、 R' 、 R'' 及び R''' は、同一でも異なってもよく、水素原子又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し、 M^- は、対応する有機酸、無機酸、又はハロゲン化物の対イオンを表す)、

- アシルアミノ基 $(-NR-C(O)R')$ (式中、 R 基は、水素原子、又は少なくとも1個のヒドロキシル基を任意選択により保有する $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、 R' 基は、 $C_1 \sim C_2$ アルキル基である);

- カルバモイル基 $((R)_2N-C(O)-)$ (式中、 R 基は、同一でも異なってもよく、水素原子、又は少なくとも1個のヒドロキシル基を任意選択により保有する $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表す);

- アルキルスルホニルアミノ基 $(R'-S(O)_2-N(R)-)$ (式中、 R 基は、水素原子、又は少なくとも1個のヒドロキシル基を任意選択により保有する $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し、 R' 基は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基又はフェニル基を表す);

- アミノスルホニル基 $((R)_2N-S(O)_2-)$ (式中、 R 基は、同一でも異なってもよく、水素原子、又は少なくとも1個のヒドロキシル基を任意選択により保有する $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表す);

- 酸形態又は塩化形態のカルボン酸基(好ましくはアルカリ金属、又は置換若しくは非置換アンモニウムを伴う);

- シアノ基;

- ニトロ基又はニトロソ基;

- ポリハロアルキル基、優先的にトリフルオロメチル;

- アルコキシカルボニル $(R-G-C(O)-)$ (式中、 R 基は、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基であり、 G は、酸素原子であるか、又は任意選択により少なくとも1個のヒドロキシル基をそれ自体が保有する $C_1 \sim C_4$ アルキル基で任意選択により置換されたアミノ基であり、前記アルキル基は、それらが結合している窒素原子と一緒にあって、飽和している又は不飽和の、任意選択により置換された5員から7員の複素環を形成する可能性があり、この複素環は、少なくとも1個の他の窒素又は窒素以外のヘテロ原子を任意選択により含む);

- 1個又は複数のオキソ基で置換されてもよい複素環式基の非芳香族部分;

・ 炭化水素ベース鎖は、1個若しくは複数の二重結合及び/又は1個若しくは複数の三重結合を含む場合、不飽和であり;

・ 「アリール」基は、6～22個の炭素原子を含有する、縮合又は非縮合単環式又は多環式炭素系基を表し、その少なくとも1個の環は芳香族であり、優先的には、アリール基は、フェニル、ビフェニル、ナフチル、インデニル、アントラセニル又はテトラヒドロナフチルであり;

・ 「カチオン性複素環式基」は、少なくとも1個の四級化された環内又は環外カチオン性基を含む、前に定義されている複素環式基であり;

・ 用語「カチオン性基 Cat^+ 」は、pHによって改変されないカチオン性基、即ちプロトン化基、例えばアルカリ媒体中では、もはやカチオン性でない $*-L-Cat^+-H$ でないカチオン性基を意味し;

・ 環が芳香族の場合、カチオン電荷が環内であるとき、カチオン性基はメソメリー効果によって電子非局在化系に含まれ、例えばピリジニウム基、イミダゾリウム基、ピラゾリウム基、インドリニウム基若しくはベンゾイミダゾリウム基であり;

或いは複素環の環員のヘテロ原子上にあり、例えばピペラジニウム、ピペリジニウム、モルホリニウム、ピロリニウム若しくはアゼパニウムであり、

【0024】

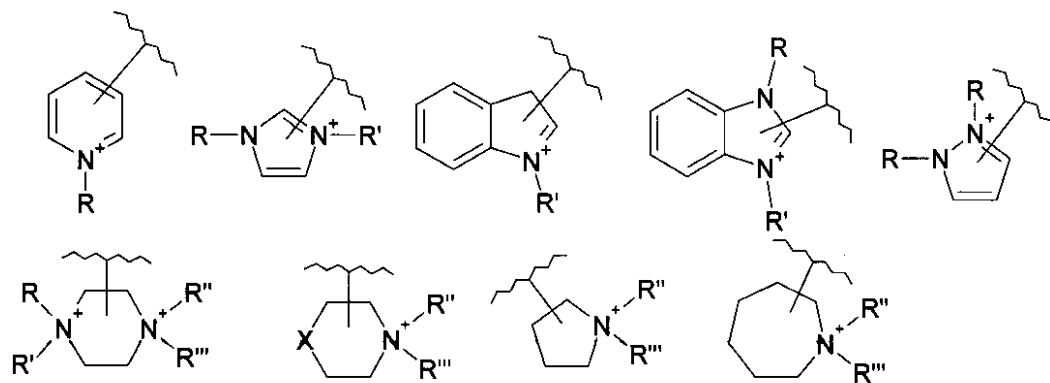
10

20

30

40

【化2】



10

【0025】

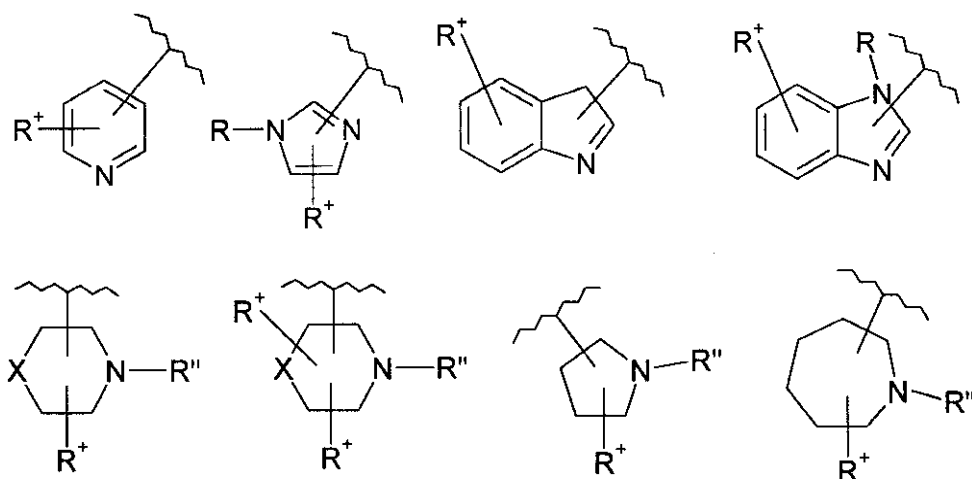
[式中、R、R'、R''及びR'''は、前に定義した複素環の置換基であり、特に(ヒドロキシ)($C_1 \sim C_8$)アルキル基、例えばメチルであり、Xは、O又はN(R)を表し、Rは、前述した通りである];

○ カチオン電荷が環外であるとき、電荷は環の外にあり、複素環の環員のヘテロ原子の1つには付いておらず、例えばアンモニウム R^+ 置換基、例えばトリ($C_1 \sim C_6$)(ヒドロキシ)アルキルアンモニウム、例えばヘテロアリーの外にあるメチルアンモニウム、例えばピリジニル、インドリル、イミダゾリル、ピペラジニル、ピペリジニル、モルホリニル、ピロリル及びアザパニルであり;

20

【0026】

【化3】



30

【0027】

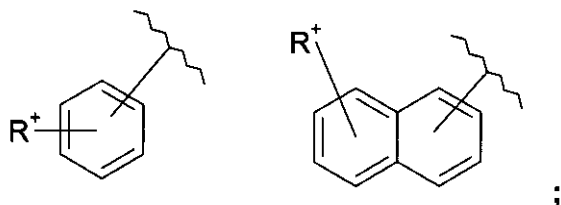
[式中、R及びR'は、前に定義した複素環の置換基であり、R⁺はアンモニウム基 $R_a R_b R_c N^+$ 、又はアンモニウム基 $R_a R_b R_c N^+$ -($C_1 \sim C_6$)アルキルアミノである。(式中、R_a、R_b及びR_cは、同一でも異なってもよく、水素原子、又は好ましくは1個若しくは複数のヒドロキシル基で任意選択により置換された直鎖若しくは分枝鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル基、例えばメチルを表す)];

40

ー 用語「環外電荷を伴うカチオン性アリール」は、四級化カチオン性基がその環の外にあるアリール環を意味し、特にR⁺がアンモニウム置換基、例えば $R_7 R_8 R_9 N^+$ -[式中、R₇、R₈及びR₉は、同一でも異なってもよく、好ましくは1個又は複数のヒドロキシル基で任意選択により置換された、直鎖又は分枝鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル基を表す]であり、フェニル又はナフチル等のアリール、好ましくはフェニルの外にあり;

【0028】

【化 4】



【0029】

前記カチオン性アリールは、前に定義した原子又は基で任意選択により置換することも可能であり；

— 「アルキル基」は、直鎖又は分枝鎖 $C_1 \sim C_{20}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_8$ 炭化水素ベースの基であり；

— 炭化水素ベース鎖は、不飽和であってよく、好ましくは、不飽和炭化水素ベースの二価の基であり、1～4個の共役又は非共役 $-C=C-$ 二重結合を含有できる「アルケニレン基」、特に1個又は2個の不飽和を含むアルケニレン基であり；

— 二価の $C_1 \sim C_{30}$ 炭化水素ベース鎖又はアルキル基に適用される「任意選択により置換された」という表現は、前記アルキル基又は炭化水素ベース鎖が、次の基から選択される1個又は複数の基で置換されてもよいことを示唆し：i)ヒドロキシ基、ii) $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、iii)アシルアミノ基、iv)1個又は2個の同一の又は異なる $C_1 \sim C_4$ アルキル基で任意選択により置換されたアミノ基(前記アルキル基は、これを保有する窒素原子と一緒に、窒素又は窒素以外の別のヘテロ原子を任意選択により含む5員～7員複素環を形成することができる)、又はv)第四級アンモニウム基 $-N^+R'R''R'''$ 、 M^- (式中、 R' 、 R'' 及び R''' は、同一でも異なってもよく、水素原子若しくは $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し、或いは $-N^+R'R''R'''$ は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基で任意選択により置換されたイミダゾリウム等のヘテロアリールを形成し、 M^- は、対応する有機酸若しくは無機酸又はハロゲン化物の対イオンを表す)；

— 「アルコキシ基」は、アルキル-オキシ基であり、この場合、アルキル基は直鎖又は分枝鎖 $C_1 \sim C_{16}$ 、優先的には $C_1 \sim C_8$ 炭化水素ベースの基であり；

— アルコキシ基が任意選択により置換される場合、これは、アルキル基が上記で定義した通り任意選択により置換されることを示唆し；

— 「アニオン性対イオン」は、式(I)の化合物のカチオン電荷と結びつくアニオン又はアニオン基である。

【0030】

式(I)の化合物

本発明は、前述の一般式(I)のカチオン性7-アミノ-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン誘導体、並びに有機若しくは無機の酸若しくは塩基とのその塩、その光学若しくは幾何異性体及び/又はその水和物等の溶媒和物に関する。

【0031】

本発明の好ましい一実施形態によれば、式(I)の化合物は、 CAT^+ 基が、好ましくは、同一でも異なってもよく、好ましくは直鎖又は分枝鎖 $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル基から選択される1個又は複数の基で任意選択により置換された、単環式又は二環式の、飽和している又は不飽和の、芳香族又は非芳香族のカチオン性複素環式基を表すものである。複素環式基は、より具体的には、1個又は複数の環内カチオン電荷、好ましくは1個又は2個の環内カチオン電荷を含む。

【0032】

一変形形態によれば、 CAT^+ 基は、飽和カチオン性複素環式基、例えばピロリニウム、ペリジニウム、モルホリニウム、ピペラジニウム又はピペラジンジウム(piperazinedium)であり、好ましくは少なくとも1個のヘテロ原子上で、1個又は2個の($C_1 \sim C_4$)アルキル基により置換される。別の一変形形態によれば、 CAT^+ 基は、不飽和カチオン性、好ましくは

芳香族複素環式基、例えばイミダゾリウムであり、好ましくは少なくとも1個のヘテロ原子上で、1個又は2個の(C₁~C₄)アルキル基により置換される。

【0033】

本発明の別の好ましい実施形態によれば、式(I)の化合物は、CAT⁺基が、R₇R₈R₉N⁺-を表し、特にトリ(ヒドロキシ)(C₁~C₄)アルキルアンモニウム基、例えばトリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、ジメチルエチルアンモニウム、ジエチルメチルアンモニウム、ジイソプロピルメチルアンモニウム、ジエチルプロピルアンモニウム、2-ヒドロキシエチルジエチルアンモニウム、ジ-β-ヒドロキシエチルメチルアンモニウム、トリ-β-ヒドロキシエチルアンモニウム、ジメチルヒドロキシエチルアンモニウム又は2-ヒドロキシエチルジメチルアンモニウムであるものである。

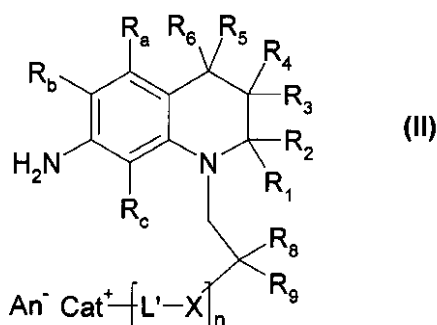
10

【0034】

本発明の特定の一実施形態によれば、式(I)の化合物は以下の構造式(II)を有する：

【0035】

【化5】



20

【0036】

[式(II)中、

- R_a、R_b、R_c、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅及びR₆とCAT⁺とAn⁻は、前述と同じ意味を持ち；
- R₈及びR₉は、独立に、水素原子、又は特にOHで任意選択により置換された、若しくは酸素原子により遮断された、C₁~C₆アルキル基を表し、好ましくはR₈及びR₉は、水素原子を表し；
- Xは、酸素原子又は-N(R')-基(式中、R'は水素原子又はC₁~C₄アルキル基を表し、好ましくは、R'はH又はCH₃を表す)を表し；
- L'は、1個又は複数のヒドロキシル基で任意選択により置換された、直鎖又は分枝鎖の、飽和している二価C₁~C₁₀炭化水素ベース鎖を表し、好ましくは、L'は、1個又は複数のヒドロキシル基で任意選択により置換された、直鎖又は分枝鎖の、飽和しているC₁~C₆炭化水素ベース鎖、より具体的には、L'は、直鎖の、飽和しているC₁~C₄炭化水素ベース鎖を表し；
- nは、0、1、2、3又は4であり、特にnは、0、1又は2であり、好ましくは、n=0又は1であり、nが2以上の場合、X-L'基はそれぞれ同一又は異なることが理解される。

30

【0037】

式(I)の化合物は、有機又は無機の酸又は塩基の塩の形態であってもよい。

【0038】

用語「有機酸又は無機酸の塩」は、より具体的には、本明細書の以下に記述の酸性化剤、例えばi)塩酸HCl、ii)臭化水素酸HBr、iii)硫酸H₂SO₄、iv)アルキルスルホン酸Alk-S(O)₂OH、例えばメチルスルホン酸及びエチルスルホン酸、v)アリールスルホン酸Ar-S(O)₂OH、例えばベンゼンスルホン酸及びトルエンスルホン酸、vi)クエン酸、vii)コハク酸、viii)酒石酸、ix)乳酸、x)アルコキシスルフィン酸Alk-O-S(O)OH、例えばメトキシスルフィン酸及びエトキシスルフィン酸、xi)アリールオキシスルフィン酸、例えばトルエンオキシスルフィン酸及びフェノキシスルフィン酸、xii)リン酸H₃PO₄、xiii)酢酸CH₃C(O)OH、xiv)トリフル酸CF₃SO₃H、並びにxv)テトラフルオロホウ酸HBF₄に由来する塩等の美容上許

40

50

容される酸との付加塩から選択されるものを意味する。より具体的には、式(I)の化合物は、HCl、HBr、 H_2SO_4 若しくは H_3PO_4 等の無機強酸、又は有機酸、例えば酢酸、乳酸、酒石酸、クエン酸、コハク酸、ベンゼンスルホン酸、パラ-トルエンスルホン酸、ギ酸若しくはメタンスルホン酸で任意選択により塩化される。

【0039】

用語「有機塩基又は無機塩基の塩」は、より具体的には、以下に定義の塩基性化剤、例えば水酸化ナトリウム若しくは水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アミン又はアルカノールアミン等の美容上許容される塩基との付加塩から選択されるものを意味する。

【0040】

特に、アニオン性対イオンは、i)塩素又は臭素等のハロゲン化物、ii)硝酸塩、iii)スルホネート、例えば $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルキルスルホネート: $\text{Alk-S(0)}_2\text{O}^-$ 、例えばメチルスルホネート又はメシレート、及びエチルスルホネート、iv)アリールスルホネート: $\text{Ar-S(0)}_2\text{O}^-$ 、例えばベンゼンスルホネート及びトルエンスルホネート又はトシレート、v)クエン酸塩、vi)コハク酸塩、vii)酒石酸塩、viii)乳酸塩、ix)アルキル亜硫酸塩: Alk-O-S(0)O^- 、例えばメチル亜硫酸塩及びエチル亜硫酸塩、x)アリール亜硫酸塩: Ar-O-S(0)O^- 、例えばベンゼン亜硫酸塩及びトルエン亜硫酸塩、xi)アルキル硫酸塩: $\text{Alk-O-S(0)}_2\text{O}^-$ 、例えばメチル硫酸塩及びエチル硫酸塩、xii)アリール硫酸塩: $\text{Ar-O-S(0)}_2\text{O}^-$ 、xiii)リン酸塩、xiv)酢酸塩、xv)トリフレート、及びxvi)テトラフルオロホウ酸塩等のホウ酸塩から選択される。

【0041】

より具体的には、 An^- は、塩素、臭素、フッ素又はヨウ素等のハロゲン化物;水酸化物;硫酸塩;硫酸水素塩;直鎖又は分枝鎖 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルキル硫酸、例えばメチル硫酸又はエチル硫酸イオン;炭酸塩及び炭酸水素塩;カルボン酸塩、例えばギ酸塩、酢酸塩、クエン酸塩、酒石酸塩、シュウ酸塩;直鎖又は分枝鎖 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルキルスルホン酸、例えばメチルスルホン酸イオン;アリールスルホン酸(アリール部分、好ましくは、フェニルは、1個又は複数の $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキル基で任意選択により置換される)、例えば4-トルイルスルホン酸;アルキルスルホニル、例えばメシレートから選択されるアニオン性対イオン又はアニオン性対イオンの混合物を表す。

【0042】

式(I)の化合物は、溶媒和物の形態、例えば、水和物又はエタノール若しくはイソプロパノール等の直鎖若しくは分枝鎖のアルコールの溶媒和物とすることもできる。

【0043】

本発明の文脈において、用語「式(I)の誘導体」は、メソメリー型、互変異性型又は光学異性型、全ての形態を意味するものと理解される。

【0044】

好ましくは、ケラチン繊維を染色するために使用される一般式(I)のカチオン性7-アミノ-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン誘導体は、以下の化合物:

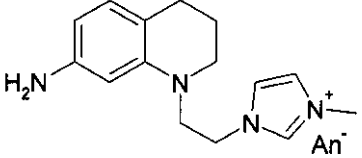
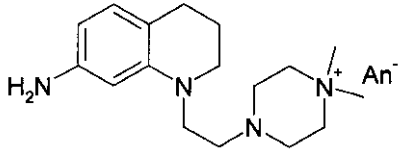
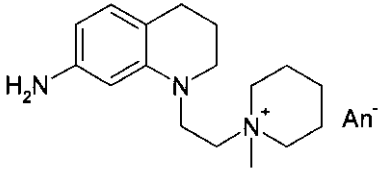
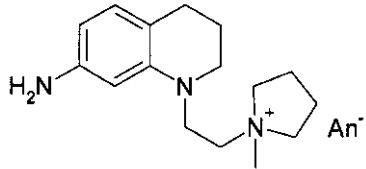
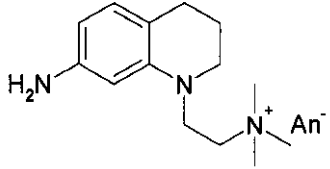
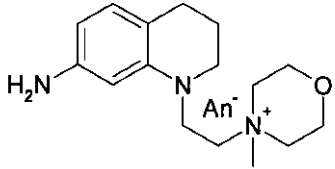
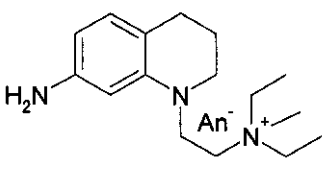
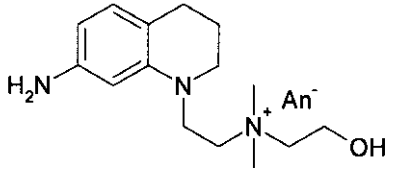
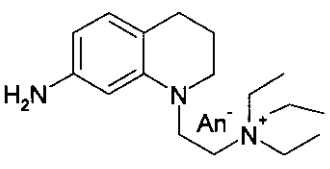
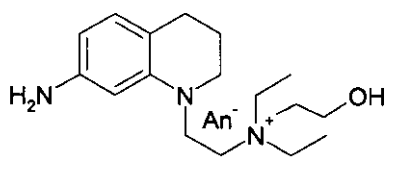
【0045】

10

20

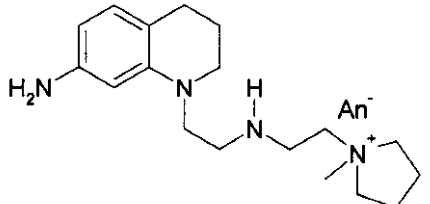
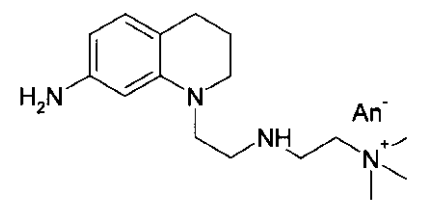
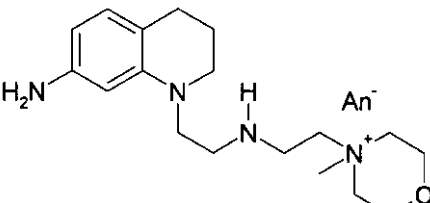
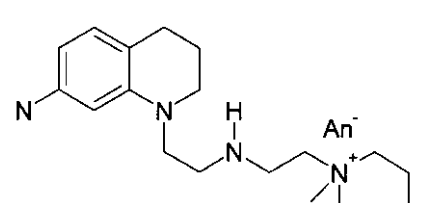
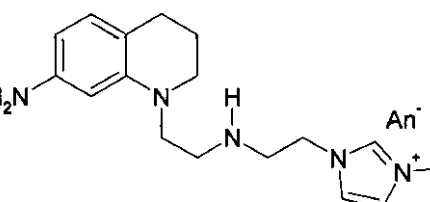
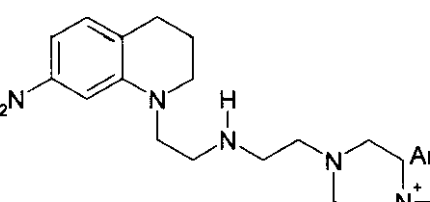
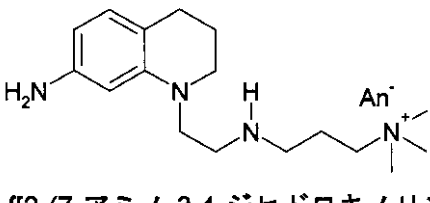
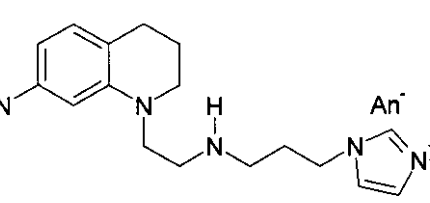
30

【表 1 A】

 1-[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]-3-メチル-1H-イミダゾール-3-イウムの An⁻塩 1	 4-[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]-1,1-ジメチルピペラジン-1-イウムの An⁻塩 2
 1-[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]-1-メチルピペリジニウムの An⁻塩 3	 1-[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]-1-メチルピロリジニウムの An⁻塩 4
 2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)-N,N,N-トリメチルエタンアミニウムの An⁻塩 5	 4-[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]-4-メチルモルホリン-4-イウムの An⁻塩 6
 2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)-N,N-ジエチル-N-メチルエタンアミニウムの An⁻塩 7	 2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-N,N-ジメチルエタンアミニウムの An⁻塩 8
 2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)-N,N,N-トリエチルエタンアミニウムの An⁻塩 9	 2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)-N,N-ジエチル-N-(2-ヒドロキシエチル)エタンアミニウムの An⁻塩 10

【表 1 B】

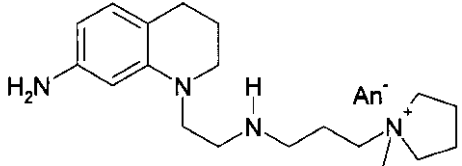
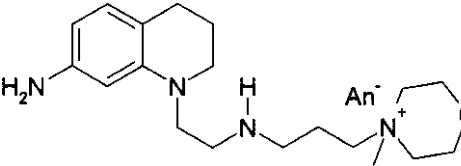
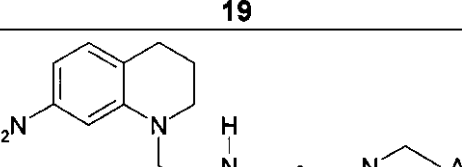
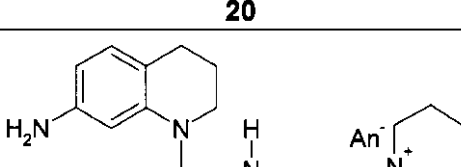
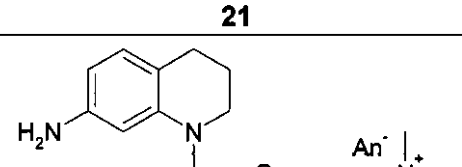
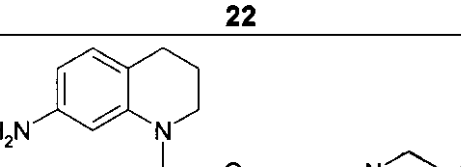
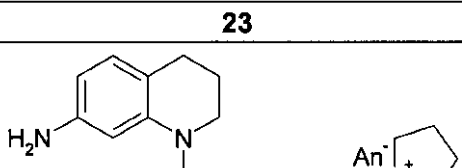
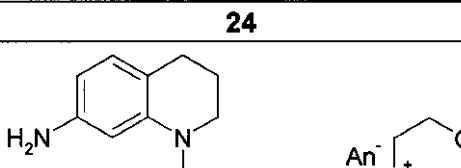
(つづき)

 1-(2-([2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]アミノ}エチル)-1-メチルピロリジニウムの An⁻塩 11	 2-([2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]アミノ}N,N,N-トリメチルエタンアミニウムの An⁻塩 12
 4-(2-([2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]アミノ}エチル)-4-メチルモルホリン-4-イウムの An⁻塩 13	 1-(2-([2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]アミノ}エチル)-1-メチルピペリジニウムの An⁻塩 14
 1-(2-([2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]アミノ}エチル)-3-メチル-1H-イミダゾール-3-イウムの An⁻塩 15	 4-(2-([2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]アミノ}エチル)-1,1-ジメチルピペラジン-1-イウムの An⁻塩 16
 3-([2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]アミノ}-N,N,N-トリメチルプロパン-1-アミニウムの An⁻塩 17	 1-(3-([2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]アミノ}プロピル)-3-メチル-1H-イミダゾール-3-イウムの An⁻塩 18

【 0 0 4 7 】

【表 1 C】

(つづき)

 1-(3-[[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]アミノ}プロピル)-1-メチルピロリジニウムの An⁻塩 19	 4-(3-[[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]アミノ}プロピル)-4-メチルモルホリン-4-イウムの An⁻塩 20
 4-(3-[[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]アミノ}プロピル)-1,1-ジメチルピペラジン-1-イウムの An⁻塩 21	 1-(3-[[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]アミノ}プロピル)-1-メチルピペリジニウムの An⁻塩 22
 3-[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エトキシ]-N,N,N-トリメチルプロパン-1-アミニウムの An⁻塩 23	 4-{3-[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エトキシ]プロピル}-1,1-ジメチルピペラジン-1-イウムの An⁻塩 24
 11-{3-[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エトキシ]プロピル}-1-メチルピロリジニウムの An⁻塩 25	 4-{3-[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エトキシ]プロピル}-4-メチルモルホリン-4-イウムの An⁻塩 26

10

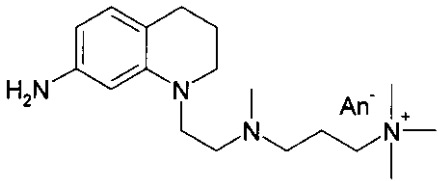
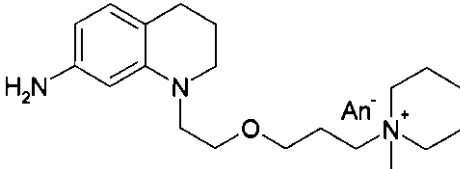
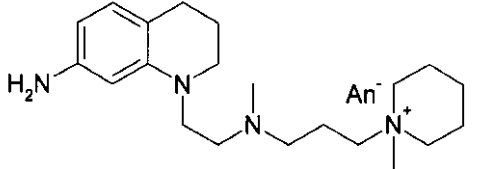
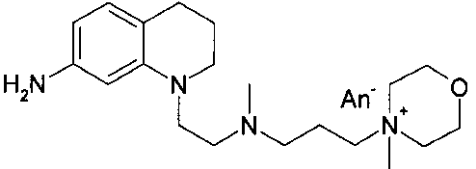
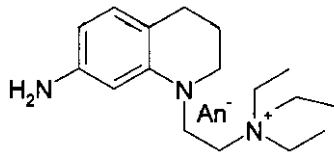
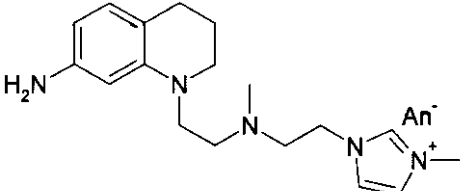
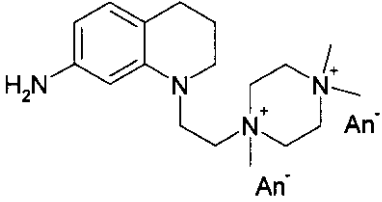
20

30

40

【表 1 D】

(つづき)

 3-[[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル](メチル)アミノ}-N,N,N-トリメチルプロパン-1-アミニウムの An⁻塩 27	 1-{3-[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エトキシ]プロピル}-1-メチルピペリジニウムの An⁻塩 28
 1-(3-[[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)-2-オキソエチル](メチル)アミノ}プロピル)-1-メチルピペリジニウムの An⁻塩 29	 4-(3-[[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル](メチル)アミノ}プロピル)-4-メチルモルホリン-4-イウムの An⁻塩 30
 2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)-N,N,N-トリエチルエタンアミニウムの An⁻塩 31	 1-(2-[[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)-2-オキソエチル](メチル)アミノ}エチル)-3-メチル-1H-イミダゾール-3-イウムの An⁻塩 32
 1-[2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エチル]-1,4,4-トリメチルピペラジニウムの An⁻塩 33	

【0049】

(式中、An⁻は、同一でも異なってもよく、前に定義したアニオン性対イオンを表す) 化合物1~33並びに有機若しくは無機の酸若しくは塩基とのそれらの塩、及び/又はそれらの溶媒和物から選択される。

【0050】

特定の一実施形態によれば、式(I)の化合物の合成は、次のスキーム(1)、(2)又は(3)に

10

20

30

40

50

したがって実施することができる:

第1のステップは、以下の反応による7-ニトロ-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン(1)の従来のN置換反応からなる:

▽ 反応中間体(2)を得るための、カチオン性反応物 $Y'-L-CAT^+$ 、 An^- (式中、 An^- 、 Y' 、 L 及び CAT^+ は、本明細書において下に定義する通りである)との反応(スキーム(1)、経路i));

▽ 又は反応中間体(3)を得るための、非カチオン性反応物 $Precat-L-Y'$ (式中、 $Precat$ 、 Y' 及び L は、本明細書において下に定義する通りである)との反応(スキーム(1)、経路iii)):

▽ 又は反応中間体(5)を得るための、非カチオン性反応物 $X'-L-Y'$ (式中、 X' 、 Y' 及び L は、本明細書において下に定義する通りである)との反応(スキーム(1)、経路vii))のいずれか;

▽ 又は、より具体的には、第1のステップは、以下による7-ニトロ-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン(1)のN置換反応であり;

- 中間体(6)を得るために、反応物 $(A)X'-C(R_8)(R_9)-CH_2-Y$ (式中、 R_8 及び R_9 は、前述の通りであり、 X' 及び Y は同一でも異なってもよく、好ましくは異なっており、脱離基若しくは核脱離基、例えばハロゲン原子、例えば塩素、臭素若しくはヨウ素、又は保護ヒドロキシル基、例えばメシレート、トシレート若しくはトリフレート、好ましくはトシレートを表す)を使用する「アルキル化」(スキーム(2)、経路i));

或いは、

- 中間体(6')を得るために、反応物 $(B)Y-C(W)-C(R_8)(R_9)-X'$ [式中、 R_8 、 R_9 、 X' 及び Y は、前述の通りであり、 W は酸素若しくは硫黄原子又はNR基{式中、 R は水素原子又は直鎖若しくは分枝鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル基を表す}を表し、好ましくは W =酸素である}]を使用する「アシル化」(スキーム(3)、経路i));

核脱離基 X' を含む中間体(5)、(6)及び(6')は、後続して:

・ 中間体(8)及び(8')をそれぞれ得るために、非カチオン性反応物 $Precat-H$ 又はアニオン性反応物 $Precat^-$ 、 M^+ 、例えば $Het-H$ 、 Het^- 、 M^+ 、 R_7R_8NH 又は $R_7R_8N^-$ 、 M^+ (式中、 Het は、複素環式基を表し、 R_7 及び R_8 は、本明細書において下に定義する通りであり、 M^+ はアルカリ金属又はアルカリ土類金属、例えば Na 、 K 又は Li を表し、 $Precat$ 、 L' 及び X は前述の通りである)との求核置換(スキーム(2)及び(3)、経路iii));

・ 中間体(7)及び(7')をそれぞれ得るために、カチオン性反応物 An^- 、 $CAT^+-[L'-X]_n-H$ 又は両性イオン反応物 $CAT^+-[L'-X]_n^-$ 、例えばアルコキシド $CAT^+-L'-O^-$ (式中、 CAT^+ 、 An^- 、 L' 及び X は前述の通りである)との求核置換(スキーム(2)及び(3)、経路ii));

・ 中間体(7)及び(7')をそれぞれ得るために、カチオン性反応物 An^- 、 $CAT^+-[L'-X]_n-H$ 又は両性イオン反応物 $Cat^+-[L'-X]_n^-$ 、例えばアルコキシド $CAT^+-L'-O^-$ (式中、 CAT^+ 、 An^- 、 L' 及び X は前述の通りである)との求核置換(スキーム(2)及び(3)、経路ii));

・ 中間体(8)及び(8')をそれぞれ得るために、非カチオン性反応物 $Precat-[L'-X]_n-H$ 又はアニオン性反応物 $Precat-[L'-X]_n^-$ 、 M^+ 、例えばアルコキシド $Precat-L'-O^-$ 、 M^+ (式中、 M^+ はアルカリ金属又はアルカリ土類金属、例えば Na 、 K 又は Li を表し、 $Precat$ 、 L' 及び X は前述の通りである)との求核置換(スキーム(2)及び(3)、経路iii))

のいずれかを経ることができ、

次いで中間体(7')及び(8')を、従来の還元によって、好ましくはヒドロホウ素化によって、例えば BH_3 で還元して、化合物(7)及び(8)をそれぞれ得てもよく(スキーム(3)、経路vii i)及び経路v));

化合物(2)、(3)、(7)及び(8)を、従来の還元、好ましくは触媒還元によって、後続して還元して、式(I)、(4)、(9)又は(II)の化合物(後者は式(I)の化合物に属する)を得てもよく(スキーム(1)、経路ii)及びv)、スキーム(2)、経路v)及びvi)、スキーム(3)、経路vi)及びix));

化合物(3)、(4)、(8)又は(9)を、好ましくは、複素環のヘテロ原子の、又はアミノ基 R_7R_8N- の、タイプ R'_9-X' の反応物[式中、 X' は、 Y' について前述した通りであり、 R'_9 は、好ましくは1個又は複数のヒドロキシル基で任意選択により置換された直鎖又は分枝鎖($C_1 \sim C_6$)]

10

20

30

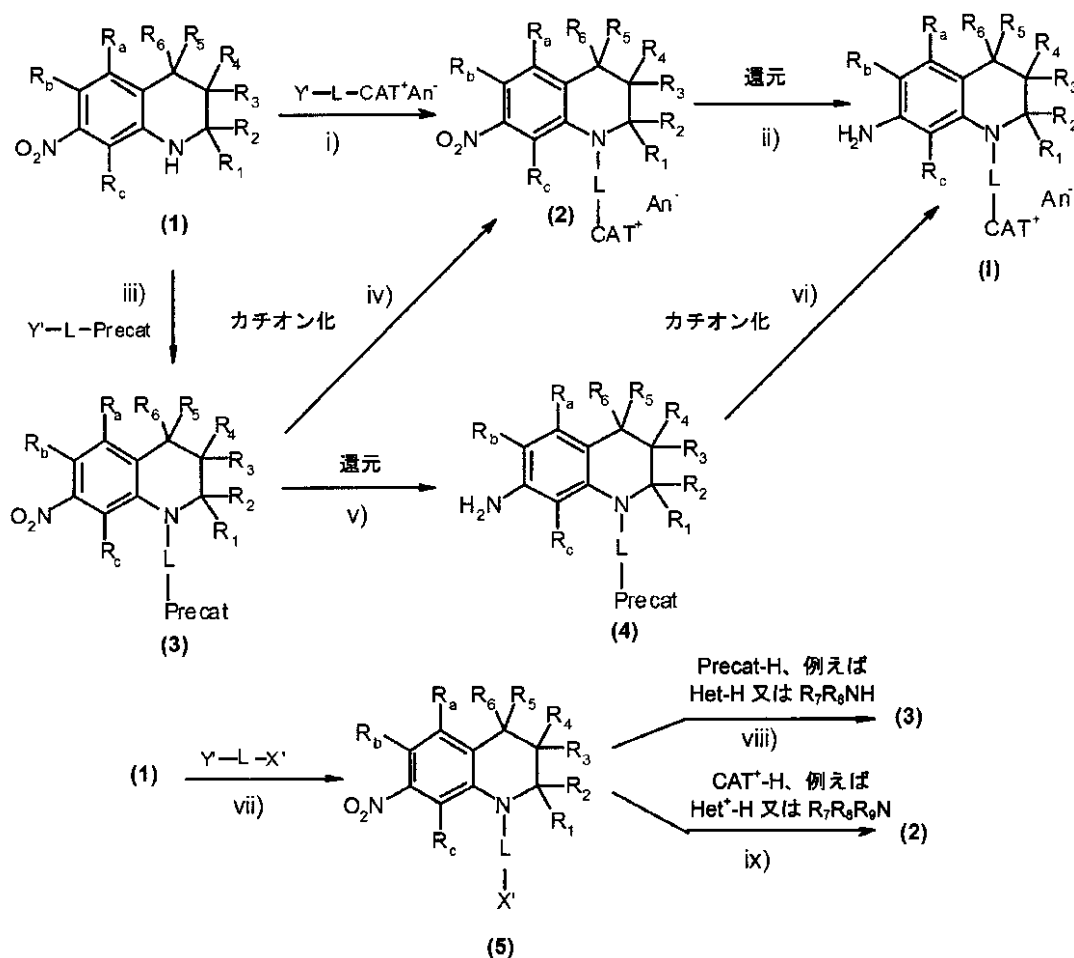
40

50

)アルキル基を表す]とのアルキル化によって、後続してカチオン化して、式(2)、(I)、(7)、(7')又は(II)の化合物(後者は式(I)の化合物に属する)を得てもよく(スキーム(1)、経路iv)及びvi)並びにスキーム(2)及び(3)、経路iv)及びvii));

【0051】

【化6】



スキーム(1)

【0052】

[前に定義した式(I)並びに式(1)、(2)、(3)及び(4)において:

- CAT⁺、An⁻、L、R_a、R_b、R_c、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈及びR₉は、前述の通りであり;

- Y'は、核脱離基、例えばハロゲン、特に塩素、臭素若しくはヨウ素、又は保護ヒドロキシル基、例えばメシレート、トシレート、又はトリフレートを表し;

- Precatは、カチオン化可能な基を表し、即ちカチオン化後にCAT⁺基を与えるカチオン化可能な基であり;

特に、Precatは、以下から選択され:

○ - 好ましくは、同一でも異なってもよく、好ましくは直鎖又は分枝鎖C₁~C₄アルキル基又はC₁~C₄ヒドロキシルアルキル基から選択される1個又は複数の基で任意選択により置換された、単環式又は多環式の、飽和している又は不飽和の、芳香族又は非芳香族の複素環式基;

○ アミノ基R₇R₈N-{式中、R₇及びR₈は、同一でも異なってもよく、好ましくは1個又は複数のヒドロキシル基で任意選択により置換された、直鎖又は分枝鎖(C₁~C₆)アルキル基を表す};

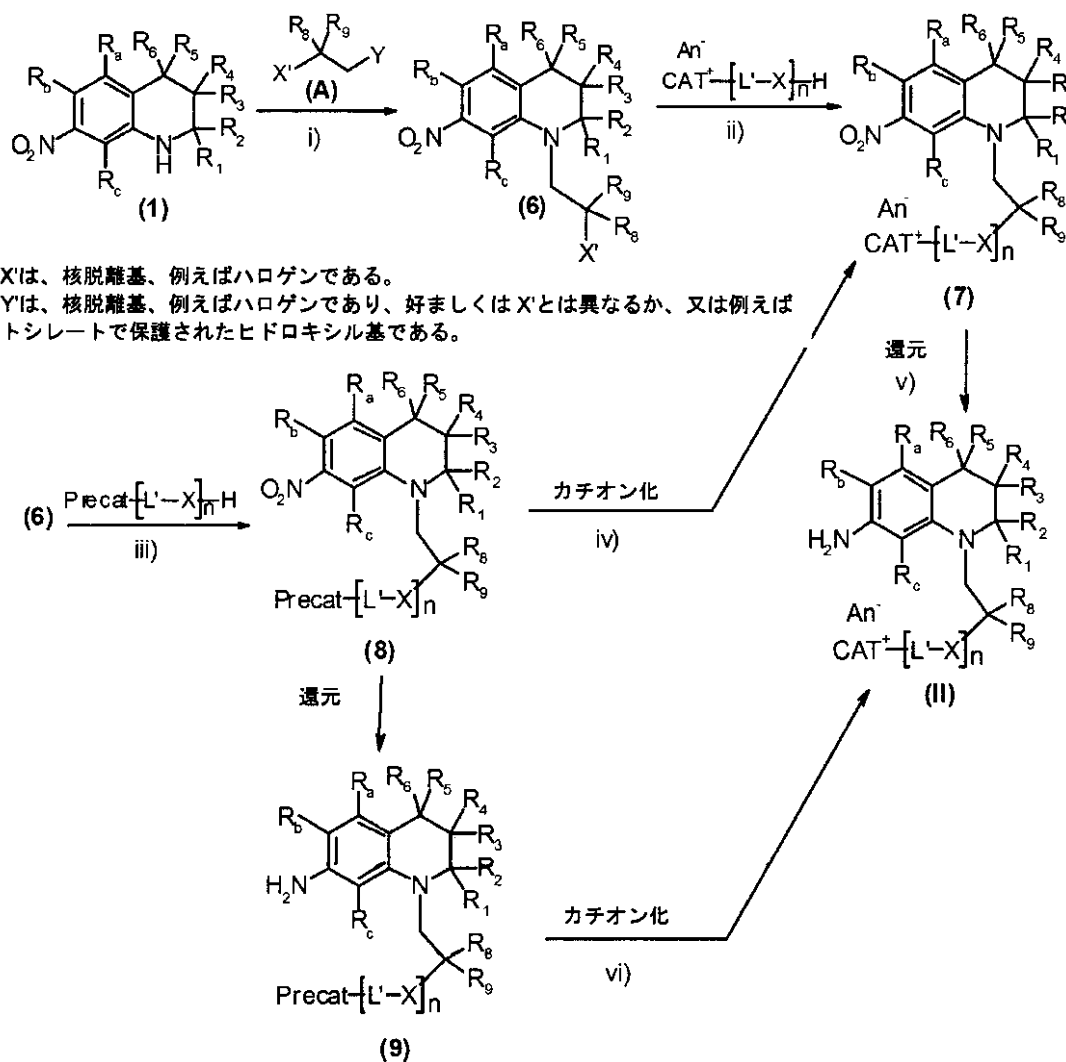
○ Precatは、複素環のヘテロ原子の、又はアミノ基 R_7R_8N- の、タイプ R'_9-X' の反応物{式中、 X' は、 Y' について前述した通りであり、 R'_9 は、好ましくは1個又は複数のヒドロキシル基で任意選択により置換された、直鎖又は分枝鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル基を表す}とのアルキル化によって、カチオン化することが好ましく;

- Het-Hは、少なくとも1個のN-H基を含む前述の複素環式基を表し;
- Het^+-H は、前述のカチオン性複素環式基を表す]

式(II)の化合物は、次のスキーム(2)及び(3)にしたがって合成することができる:

【0053】

【化7】



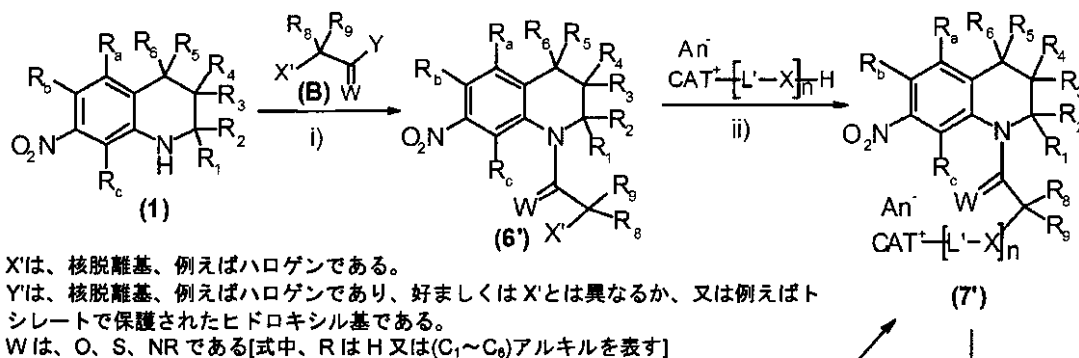
X' は、核脱離基、例えばハロゲンである。

Y' は、核脱離基、例えばハロゲンであり、好ましくは X' とは異なるか、又は例えばトシレートで保護されたヒドロキシル基である。

スキーム(2)

【0054】

【化 8】



スキーム(3)

【0055】

[スキーム(2)及び(3)において、式(II)及び(1)は前述の通りであり、式(6)、(6')、(7)、(7')、(8)、(8')、及び(9)において:

- CAT^+ 、 An^- 、 $Precat$ 、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び R_9 は、前述の通りであり;
- n 、 L' 及び X は、前述の通りであり;
- X' 及び Y は、同一でも異なってもよく、核脱離基、例えばハロゲン、特に塩素、臭素若しくはヨウ素、又は保護ヒドロキシル基、例えばメシレート、トシレート、又はトリフレートを表し
- W は、酸素原子若しくは硫黄原子、又はイミノ基NR{式中、Rは水素原子又は直鎖若しくは分枝鎖(C₁~C₆)アルキル基を表す}を表す]

【0056】

特に、第1のステップは、従来の条件下における、例えば、アルコール、酢酸アルキル、THF、ジオキサン等のタイプの極性溶媒中、0℃~100℃の温度でのハロゲン化ハロアセチル又は誘導体(A)との反応による、7-ニトロ-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン(1)のアシル化反応又はアルキル化反応である。ハロアセチルの性質に応じて、化合物(7)又は(10)が得られ、化合物(A)との反応により中間体(2)が算出される。

【0057】

スキーム(1)、(2)及び(3)のカルボニル、チオカルボニル又はイミノカルボニル $>C=W$ 官能基の還元ステップは、当業者に公知の従来の条件下で;例えばヒドロホウ素化によって、例えば極性又は非極性溶媒、例えばTHF、グリム、ジオキサン又はジエチルエーテル中、 BH_3 で実施することができる。

【0058】

反応スキーム(1)~(3)のニトロ基の還元は、当業者に公知の従来の条件下で、好ましくは触媒還元によって、例えば、 Pd/C 、 $Pd(II)/C$ 、 Ni/Ra 等の存在下、不均一触媒作用による水素化反応を実施することによって、或いは金属、例えば亜鉛、鉄、スズ等の還元反応を実施することによって行われる(Advanced Organic Chemistry, 3編, J. 1985年3月, Wil

10

20

30

40

50

ey Interscience及びReduction in Organic Chemistry、M. Hudlicky、1983年、Ellis Horwood Series Chemical Scienceを参照されたい)。

【0059】

カチオン化は、非プロトン性極性溶媒、例えばTHF又はアセトニトリル又はジオキサン又は酢酸エチル中、好ましくは15分～24時間、15℃から溶媒の還流温度までの範囲の温度で、少なくとも1種の当量のハロゲン化アルキル又はアルキル硫酸塩、例えばメチル硫酸塩、又はアルキルカーボネートと反応させてカチオン性窒素化合物を得ることによって実施する。

【0060】

本発明の主題はまた、上のスキーム(1)～(3)で定義した式(2)、(7)及び(7')の窒素反応中間体(式中、 $R_a \sim R_c$ 、 $R_1 \sim R_6$ 、W、n、 CAT^+ 、 An^- 、L、L'、及びXは、前述の通りである)でもある。

10

【0061】

組成物

本出願は、染色に適当な媒体中で、前述の一般式(I)のカチオン性7-アミノ-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン誘導体を少なくとも1種含む、特に毛髪等のケラチン繊維を染色するための化粧品染色組成物にも関する。

【0062】

好ましくは、一般式(I)のカチオン性7-アミノ-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン誘導体の濃度は、組成物の総質量に対して、0.0001質量%～20質量%であり、好ましくは0.005質量%～6質量%の範囲である。

20

【0063】

染色に適当な媒体は、一般に、水又は水と少なくとも1種の有機溶媒、例えば、エタノール及びイソプロパノール等の分枝鎖若しくは非分枝鎖の $C_1 \sim C_4$ 低級アルコール;2-ブトキシエタノール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル及びモノメチルエーテル並びにグリセロール等のポリオール及びポリオールエーテル、並びにベンジルアルコール又はフェノキシエタノール等の芳香族アルコール、並びにこれらの混合物との混合物を含む。

【0064】

有利には、化粧品組成物は、酸化防止剤、浸透剤、金属イオン封鎖剤、芳香剤、緩衝剤、分散剤、界面活性剤、コンディショニング剤、塗膜形成剤、ポリマー、セラミド、防腐剤、光沢剤又は乳白剤、ビタミン又はプロビタミンからなる群から選択される少なくとも1種の化粧品アジュバントを含む。

30

【0065】

上記のアジュバントは、一般に、組成物の総質量に対してそれぞれ0.01質量%～20質量%の範囲の量で存在する。

【0066】

組成物は、少なくとも1種の酸化塩基も含む。これらの塩基は、特に、パラ-フェニレンジアミン類、ビス-フェニルアルキレンジアミン、パラ-アミノフェノール類、オルト-アミノフェノール類及び複素環式塩基、並びにそれらの付加塩から選択してもよい。

40

【0067】

パラ-フェニレンジアミン類のうち、例として、より具体的には、パラ-フェニレンジアミン、パラ-トルエンジアミン、2-クロロ-パラ-フェニレンジアミン、2,3-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジプロピル-パラ-フェニレンジアミン、4-アミノ-N,N-ジエチル 3-メチルアニリン、N,N-ビス-(β -ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、4-N,N-ビス-(β -ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルアニリン、4-N,N-ビス-(β -ヒドロキシエチル)アミノ-2-クロロアニリン、2- β -ヒドロキシエチル-パラ-フェニレンジアミン、2-フルオロ-パラ-フェニレンジアミン、2-イソプロピル

50

パラ-フェニレンジアミン、N-(β -ヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミン、2-ヒドロキシメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジメチル-3-メチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-(エチル- β -ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、N-(β , γ -ジヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミン、N-(4'-アミノフェニル)-パラ-フェニレンジアミン、N-フェニル-パラ-フェニレンジアミン、2- β -ヒドロキシエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、2- β -アセチルアミノエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、N-(β -メトキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、4-アミノフェニルピロリジン、2-チエニル-パラ-フェニレンジアミン、2- β -ヒドロキシエチルアミノ-5-アミノトルエン、3-ヒドロキシ-1-(4'-アミノフェニル)ピロリジン、6-(4-アミノフェニルアミノ)ヘキサン-1-オール、N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-N-[3-(1H-イミダゾール-1-イル)プロピル]アミン、N-(4-アミノフェニル)-N-[3-(1H-イミダゾール-1-イル)プロピル]アミン及び酸とのそれらの付加塩を挙げることができる。

10

【0068】

上記のパラ-フェニレンジアミン類のうち、パラ-フェニレンジアミン、パラ-トルエンジアミン、2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン、2- β -ヒドロキシエチル-パラ-フェニレンジアミン、2- β -ヒドロキシエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、2,3-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ビス-(β -ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、2-クロロ-パラ-フェニレンジアミン、2- β -アセチルアミノエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、2-[{2-[(4-アミノフェニル)アミノ]エチル}(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール及び酸とのそれらの付加塩が特に好ましい。

20

【0069】

ビスフェニルアルキレンジアミンのうち、例として、N,N'-ビス(β -ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)-1,3-ジアミノプロパノール、N,N'-ビス(β -ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)エチレンジアミン、N,N'-ビス(4-アミノフェニル)テトラ-メチレンジアミン、N,N'-ビス(β -ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N,N'-ビス(4-メチルアミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N,N'-ビス(エチル)-N,N'-ビス(4'-アミノ-3'-メチルフェニル)エチレンジアミン及び1,8-ビス(2,5-ジアミノフェノキシ)-3,6-ジオキサオクタン、及び酸とのそれらの付加塩を挙げることができる。

30

【0070】

パラ-アミノフェノール類のうち、例として、パラ-アミノフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール、4-アミノ-3-フルオロフェノール、4-アミノ-2-クロロフェノール、4-アミノ-3-クロロフェノール、4-アミノ-3-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メチルフェノール、4-アミノ-2-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メトキシメチルフェノール、4-アミノ-2-アミノメチルフェノール、4-アミノ-2-(β -ヒドロキシエチルアミノメチル)フェノール、4-アミノ-2-フルオロフェノール、4-アミノ-2,6-ジクロロフェノール、4-アミノ-6-[(5'-アミノ-2'-ヒドロキシ-3'-メチル)フェニル]メチル]-2-メチルフェノール、ビス[(5'-アミノ-2'-ヒドロキシ)フェニル]メタン及び酸とのそれらの付加塩を挙げることができる。

40

【0071】

オルト-アミノフェノール類のうち、例として、2-アミノフェノール、2-アミノ-5-メチルフェノール、2-アミノ-6-メチルフェノール及び5-アセトアミド-2-アミノフェノール、並びに酸とのそれらの付加塩を挙げることができる。

【0072】

複素環式塩基のうち、例として、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体及びピラゾール誘導体を挙げることができる。

【0073】

ピリジン誘導体のうち、例えば、特許GB1026978及びGB1153196に記載されている化合物、例えば、2,5-ジアミノピリジン、2-(4-メトキシフェニル)アミノ-3-アミノピリジン、3

50

,4-ジアミノピリジン及び酸とのそれらの付加塩が挙げられる。

【0074】

本発明で使用される他のピリジン酸化塩基は、例えば、特許出願FR2801308に記載の3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン酸化塩基又はその付加塩である。例として、ピラゾロ[1,5-a]ピリド-3-イルアミン、2-(アセチルアミノ)ピラゾロ[1,5-a]ピリド-3-イルアミン、2-(モルホリン-4-イル)ピラゾロ[1,5-a]ピリド-3-イルアミン、3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-2-カルボン酸、2-メトキシピラゾロ[1,5-a]ピリド-3-イルアミノ、(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリド-7-イル)メタノール、2-(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリド-5-イル)エタノール、2-(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリド-7-イル)エタノール、(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリド-2-イル)メタノール、3,6-ジアミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン、3,4-ジアミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン、ピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3,7-ジアミン、7-(モルホリン-4-イル)ピラゾロ[1,5-a]ピリド-3-イルアミン、ピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3,5-ジアミン、5-(モルホリン-4-イル)ピラゾロ[1,5-a]ピリド-3-イルアミン、2-[(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリド-5-イル)(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール、2-[(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリド-7-イル)(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール、3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-5-オール、3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-4-オール、3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-6-オール、3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-7-オール及び酸とのそれらの付加塩を挙げることができる。

10

【0075】

本発明で使用されるピリジン塩基のうち、特許出願EP1792903及びEP1792606に記載の化合物並びにそれらの付加塩を挙げることができる。

20

【0076】

ピリミジン誘導体のうち、例えば、特許DE2359399、JP88-169571、JP05-63124及びEP0770375、又は特許出願W096/15765に記載されている化合物、例えば、2,4,5,6-テトラアミノピリミジン、4-ヒドロキシ-2,5,6-トリアミノピリミジン、2-ヒドロキシ-4,5,6-トリアミノピリミジン、2,4-ジヒドロキシ-5,6-ジアミノピリミジン、2,5,6-トリアミノピリミジン及びそれらの付加塩、並びにそれらの互変異性型(互変異性平衡が存在するとき)を挙げることができる。

【0077】

ピラゾロピリミジン誘導体のうち、例えば、特許出願EP0847271、EP0926149及びEP1147109に記載の化合物並びにそれらの付加塩を挙げることができる。

30

【0078】

ピラゾール誘導体のうち、挙げることができるのは、特許DE3843892、DE4133957並びに特許出願W094/08969、W094/08970、FR-A-2733749及びDE19543988に記載の化合物、例えば4,5-ジアミノ-1-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-(β -ヒドロキシエチル)ピラゾール、3,4-ジアミノピラゾール、4,5-ジアミノ-1-(4'-クロロベンジル)ピラゾール、4,5-ジアミノ-1,3-ジメチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-メチル-1-フェニルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-メチル-3-フェニルピラゾール、4-アミノ-1,3-ジメチル-5-ヒドラジノピラゾール、1-ベンジル-4,5-ジアミノ-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-tert-ブチル-1-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-tert-ブチル-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-(β -ヒドロキシエチル)-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-エチル-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-エチル-3-(4'-メトキシフェニル)ピラゾール、4,5-ジアミノ-1-エチル-3-ヒドロキシメチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-ヒドロキシメチル-1-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-ヒドロキシメチル-1-イソプロピルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-メチル-1-イソプロピルピラゾール、4-アミノ-5-(2'-アミノエチル)アミノ-1,3-ジメチルピラゾール、3,4,5-トリアミノピラゾール、1-メチル-3,4,5-トリアミノピラゾール、3,5-ジアミノ-1-メチル-4-メチルアミノピラゾール、3,5-ジアミノ-4-(β -ヒドロキシエチル)アミノ-1-メチルピラゾール、及びそれらの付加塩である。

40

【0079】

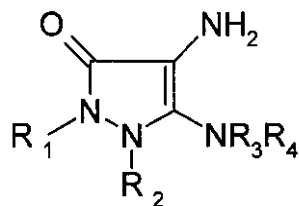
酸化塩基として、式(III)のジアミノ-N,N-ジヒドロピラゾロン誘導体又はそれらの付加

50

塩若しくは溶媒和物のうちの1つも挙げることができる：

【0080】

【化9】



(III)

10

【0081】

[式(III)中、

- ・ R₁、R₂、R₃及びR₄は、同一であっても異なってもよく、以下を表し：
 - OR₅基、-NR₆R₇基、カルボキシ基、スルホン基、カルボキサミド基-C(=O)-NR₆R₇、スルホンアミド基-S(=O)₂-NR₆R₇、ヘテロアリール、アリール{(C₁~C₄)アルキル基、ヒドロキシル、C₁~C₂アルコキシ、アミノ又は(ジ)(C₁~C₂)アルキルアミノで任意選択により置換される}からなる群から選択される1個又は複数の基で任意選択により置換された直鎖又は分枝鎖C₁~C₆アルキル基；
 - 1種若しくは複数の(C₁~C₄)アルキル、ヒドロキシル、C₁~C₂アルコキシ、アミノ又は(ジ)(C₁~C₂)アルキルアミノで任意選択により置換されたアリール基；
 - (C₁~C₄)アルキル及び(C₁~C₂)アルコキシから選択される1個又は複数の基で任意選択により置換された5員又は6員のヘテロアリール基；
- ・ R₃及びR₄は、水素原子を表すこともでき；
- ・ R₅、R₆及びR₇は、同一であっても異なってもよく、水素原子；ヒドロキシル、C₁~C₂アルコキシ、カルボキサミド-C(=O)-NR₈R₉、スルホニル-S(=O)₂-R₈、アリール{(C₁~C₄)アルキル基、ヒドロキシル、C₁~C₂アルコキシ、アミノ、(ジ)(C₁~C₂)アルキルアミノで任意選択により置換される}からなる群から選択される1個又は複数の基で任意選択により置換された直鎖又は分枝鎖C₁~C₄アルキル基；(C₁~C₄)アルキル、ヒドロキシル、C₁~C₂アルコキシ、アミノ又は(ジ)(C₁~C₂)アルキルアミノで任意選択により置換されたアリールを表し；
- ・ R₆及びR₇は、同一であっても異なってもよく、カルボキサミド基-C(=O)-NR₈R₉；スルホニル-S(=O)₂-R₈を表してもよく；
- ・ R₈及びR₉は、同一であっても異なってもよく、水素原子；又は1個若しくは複数のヒドロキシル若しくはC₁~C₂アルコキシで任意選択により置換された直鎖若しくは分枝鎖C₁~C₄アルキル基を表し；
- ・ 一方でR₁及びR₂が、他方でR₃及びR₄が、それらが結合する窒素原子と、ハロゲン原子、アミノ基、(ジ)(C₁~C₄)アルキルアミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシ基、カルボキサミド基及び(C₁~C₂)アルコキシ基、並びにC₁~C₄アルキル基{1個若しくは複数のヒドロキシル基、アミノ基、(ジ)アルキルアミノ基、アルコキシ基、カルボキシ基又はスルホニル基で任意選択により置換される}からなる群から選択される1個又は複数の基で任意選択により置換された、5~7員を含有する、飽和又は不飽和の複素環を形成することができる；
- ・ R₃及びR₄もまた、それらと結合する窒素原子と共に、炭素原子を、任意選択により置換された酸素原子又は窒素原子と置き換えることができる、5-又は7-員の複素環も形成することができる。]

20

30

40

【0082】

これらのジアミノ-N,N-ジヒドロピラズロン誘導体は、特に出願FR2866338に記載されており、特に好ましい1つの誘導体は2,3-ジアミノ-6,7-ジヒドロ-1H,5H-ピラズロ[1,2-a]ピラゾール-1-オンジメタンスルホネートである。

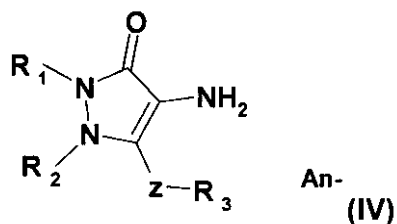
【0083】

50

酸化塩基として、式(IV)のジアミノ-N,N-ジヒドロピラズロン誘導体又はそれらの付加塩若しくは溶媒和物のうちの1つも挙げることができる：

【0084】

【化10】



10

【0085】

[式(IV)中、

・ zは、独立に以下を表し：

- 共有単結合、

- 酸素原子及び-N(R₆)-基から選択される二価の基{式中、R₆は水素原子又はC₁~C₆アルキル基を表す、又はR₆はR₃と一緒にあって、これらを保有する窒素原子と、N、O、S、-S(O)₂-及び-C(O)-から選択される1個又は複数の他のヘテロ原子又は基を任意選択により含有する置換又は非置換、飽和又は不飽和、芳香族又は非芳香族の5~8員の複素環を形成し、前記複素環は、カチオン性である、及び/又はカチオン性基で置換される可能性がある}

20

・ 二価の基-N⁺(R₇)(R₈)-{式中、R₇及びR₈は、独立に、C₁~C₆アルキル基を表し；前記アルキル基はOH又はアルコキシ:-O(C₁~C₆)アルキルで置換されてもよい}、

・ R₃は、以下を表し：

- 水素原子

- 任意選択により置換されたC₁~C₁₀アルキル基であって、O、N、Si、S、-S(O)-及び-S(O)₂-から選択されるヘテロ原子又は基で遮断され得る前記アルキル基、

- カチオン性基で置換及び/又は遮断される、C₁~C₁₀アルキル基、

- ハロゲン、

- -SO₃H基、

30

- N、O、S、-S(O)₂-及び-C(O)-から選択される1個又は複数のヘテロ原子又は基を任意選択により含有する、置換又は非置換、飽和、不飽和又は芳香族の5~8員環であって、カチオン性である及び/又はカチオン性基で置換される可能性がある前記環、

・ R₁及びR₂は、同一であっても異なってもよく、以下を表し：

- OR₅基、NR₉R₁₀基、カルボキシ基、スルホン基、カルボキサミド基-C(O)-NR₉R₁₀、スルホンアミド基-S(O)₂-NR₉R₁₀、ヘテロアリール、アリール{(C₁~C₄)アルキル基、ヒドロキシル基、C₁~C₂アルコキシ基、アミノ基、又は(ジ)(C₁~C₂)アルキルアミノ基で任意選択により置換される}から選択される1個又は複数の基で任意選択により置換された直鎖又は分枝鎖C₁~C₆アルキル基；

- 1個又は複数の(C₁~C₄)アルキル、ヒドロキシル、C₁~C₂アルコキシ、アミノ又は(ジ)(C₁~C₂)アルキルアミノで任意選択により置換されたアリール基；

40

- OH若しくは-Oアルキルで一置換若しくは多置換された(C₁~C₄)アルキル、又は(C₁~C₂)アルコキシから選択される1個又は複数の基で任意選択により置換された、5又は6員のヘテロアリール基；

R₁及びR₂は、それらと結合する窒素原子と、ハロゲン原子、アミノ基、(ジ)(C₁~C₄)アルキルアミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシ基、カルボキサミド基及び(C₁~C₂)アルコキシ基、並びにC₁~C₄アルキル基{1個若しくは複数のヒドロキシル基、アミノ基、(ジ)アルキルアミノ基、アルコキシ基、カルボキシ基又はスルホン基で任意選択により置換される}からなる群から選択される1個又は複数の基で任意選択により置換された、5~7員を含有する、飽和又は不飽和の複素環を形成することができ、

50

An-は、Z基及びR₃基のうち少なくとも一方がカチオン性基を表す条件下で、アニオン又はアニオンの基を表し、式(IV)の化合物の電気的中性を確保することができる。これらのジアミノ-N,N-ジヒドロピラゾロン誘導体は、特許出願FR2927078に記載されている。

【0086】

一般に、酸化塩基の濃度は、組成物の総質量に対して0.0001質量%~20質量%、好ましくは0.005質量%~6質量%の範囲である。

【0087】

本発明による組成物は、好ましくは、一般式(I)のカチオン性7-アミノ-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン誘導体以外の追加の酸化カプラーを少なくとも1種含有する。

【0088】

これらの酸化カプラーの中で、特に挙げることができるのは、メタ-フェニレンジアミン類、メタ-アミノフェノール類、メタ-ジフェノール類、ナフタレンカプラー及び複素環式カプラー、並びにそれらの付加塩である。

【0089】

例として、2-メチル-5-アミノフェノール、5-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルフェノール、6-クロロ-2-メチル-5-アミノフェノール、3-アミノフェノール、1,3-ジヒドロキシベンゼン(又はレソルシノール)、1,3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、4-クロロ-1,3-ジヒドロキシベンゼン、2,4-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン、2-アミノ-4-(β-ヒドロキシエチルアミノ)-1-メトキシベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン、1,3-ビス-(2,4-ジアミノフェノキシ)プロパン、3-ウレイドアニリン、3-ウレイド-1-ジメチルアミノベンゼン、セサモール、1-β-ヒドロキシエチルアミノ-3,4-メチレンジオキシベンゼン、α-ナフトール、2-メチル-1-ナフトール、6-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシ-N-メチルインドール、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン、6-ヒドロキシベンゾモルホリン、3,5-ジアミノ-2,6-ジメトキシピリジン、1-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-3,4-メチレンジオキシベンゼン、2,6-ビス(β-ヒドロキシエチルアミノ)トルエン及びそれらの付加塩を挙げることができる。

【0090】

一般に、酸化カプラーの濃度は、組成物の総質量に対して0.0001質量%~20質量%、好ましくは0.005質量%~6質量%の範囲である。

【0091】

一般に、酸化塩基及びカプラーに使用できる、酸との付加塩は、塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、クエン酸塩、コハク酸塩、酒石酸塩、乳酸塩、トシレート、ベンゼンスルホネート、リン酸塩及び酢酸塩から特に選択される。

【0092】

本発明の染色組成物は、特に、中性、酸性若しくはカチオン性のニトロベンゼン染料、中性、酸性若しくはカチオン性のアゾ直接染料、中性、酸性若しくはカチオン性キノン、特にアントラキノン、直接染料、アジン直接染料、メチン、アゾメチン、トリアリールメタン及びインドアミン直接染料並びに天然直接染料から選択され得る1種又は複数の直接染料を更に含んでよい。本発明の組成物は、好ましくは、カチオン性直接染料及び天然直接染料から選択される少なくとも1種の染料を含む。

【0093】

本発明に従って使用することができるカチオン性直接染料の中でも、特許出願W095/15144、W095/01772及びEP-714954に記載のカチオン性アゾ直接染料を挙げることができる。

【0094】

これらの化合物のうち、以下の染料を特に挙げることができる：

- ハロゲン化(塩化)1,3-ジメチル-2-[[4-(ジメチルアミノ)フェニル]アゾ]-1H-イミダゾリウム、
- ハロゲン化(塩化)1,3-ジメチル-2-[(4-アミノフェニル)アゾ]-1H-イミダゾリウム、
- 1-メチル-4-[(メチルフェニルヒドラゾノ)メチル]ピリジニウム塩(硫酸メチル)。

【0095】

本発明に従って使用できる天然直接染料の中でも、ローソン、ジュグロン、アリザリン、プルプリン、カルミン酸、ケルメス酸、プルプロガリン、プロトカテクアルデヒド、インジゴ、イサチン、クルクミン、スピヌロシン及びアピゲニジンを挙げることができる。これらの天然染料を含有する抽出物又は浸出液、とりわけヘナ系抽出物又は湿布剤を使用することもできる。

【0096】

直接染料は、好ましくは、組成物の総質量の約0.001質量%～20質量%、更により優先的には約0.005質量%～10質量%を占める。

【0097】

当然ながら、当業者であれば、アジュバント、追加の酸化染色前駆体及び直接染料を、本発明の酸化染色組成物に本質的に付随する有利な特性に、意図した追加によって悪影響を及ぼさない、又は実質的に及ぼさないように選択することを徹底するであろう。

【0098】

本発明による染色組成物のpHは、一般に、約3から12の間であり、好ましくは約5から11の間である。pHは、ケラチン繊維の染色において通常使用される酸性化剤又は塩基性化剤によって、或いは標準的な緩衝系を使用して、所望の値に調整することができる。

【0099】

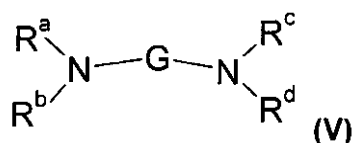
酸性化剤のうち、式(I)の化合物を塩化して有機酸又は無機酸の塩を得るために既に記載したもの、例として、塩酸、オルトリン酸、硫酸、カルボン酸、例えば酢酸、酒石酸、クエン酸又は乳酸、及びスルホン酸等のジカルボン酸以外の無機酸又は有機酸を挙げることができる。

【0100】

塩基性化剤のうち、式(I)の化合物を塩化して有機塩基又は無機塩基の塩を得るために既に記載したもの、例として、アンモニア水、アルカリ金属炭酸塩、アルカノールアミン、例えばモノ-、ジ-及びトリエタノールアミン、並びにそれらの誘導体、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム並びに式(V)の化合物を挙げることができる：

【0101】

【化11】



【0102】

[式(V)中、

- Gは、O若しくはN等の1個若しくは複数のヘテロ原子で任意選択により遮断される、及び/又はヒドロキシル基で任意選択により置換された直鎖若しくは分枝鎖(C₁～C₆)アルキレン基であり、特にGはプロピレン基を表し、
- R^a、R^b、R^c及びR^dは同一でも異なってもよく、水素原子、又はC₁～C₄アルキル基若しくはヒドロキシC₁～C₄アルキル基を表す]。

【0103】

本発明の化粧料組成物は、液体、クリーム、ゲル等の種々の形態、又は、ケラチン繊維、とりわけヒト毛髪の染色を実施するのに適当な任意の他の形態とすることができる。

【0104】

本出願の主題は、酸化剤を組成物の前、組成物と同時に、組成物の後に適用し、前記酸化剤の存在下、所望の着色を発現させるのに十分な時間かけて、前記組成物をケラチン繊維に適用する、前記繊維を染色する方法でもある。

【0105】

色は、酸性、中性又はアルカリ性のpHで発現させることができ、酸化剤は、まさに使用するときには本発明の組成物に添加してもよいし、酸化剤は、酸化剤を含む酸化組成物とし

10

20

30

40

50

て出発して使用してもよく、酸化剤は、本発明の組成物と同時に又は連続的に適用される。

【0106】

特定の一実施形態において、本発明の組成物は、好ましくは使用するとき、染色に適切な媒体中に少なくとも1種の酸化剤を含有する組成物と混合され、この酸化剤は、着色を発現するのに十分な量で存在する。

【0107】

特定の本実施形態において、本発明の組成物と少なくとも1種の酸化剤との混合物である、そのまま使用できる組成物が利用可能である。結果として得られる混合物を、後続して、所望の着色を発現させるのに十分な時間、ケラチン繊維に適用する。約3～50分、好ましくは約5～30分の放置時間の後、ケラチン繊維をすすぎ、シャンプーで洗浄し、再度すすいで乾燥させる。

10

【0108】

ケラチン繊維の酸化染色に従来から使用されている酸化剤は、例えば、過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属臭素酸塩、過酸基塩、例えば過ホウ酸塩及び過硫酸塩、過酸並びにオキシダーゼ酵素であり、オキシダーゼ酵素の中では、過酸化酵素、2つの電子の酸化還元酵素、例えばウリカーゼ、及び4つの電子の酸素添加酵素、例えばラッカーゼを挙げることができる。過酸化水素が特に好ましい。

【0109】

酸化組成物は、毛髪を染色するための組成物中に従来から使用されている、上記で定義した通りの種々のアジュバントを含有することもできる。

20

【0110】

酸化剤を含有する酸化組成物のpHは、染色組成物と混合した後に、ケラチン繊維に適用される、結果として得られた組成物のpHが、好ましくは約3～12の間、更により優先的には5～11の間の範囲になるようにする。pHは、ケラチン繊維の染色において通常使用されている、上記で定義した通りの酸性化剤又は塩基性化剤によって、所望の値に調整することができる。

【0111】

最終的にケラチン繊維に適用される、そのまま使用できる組成物は、種々の形態、例えば液体、クリーム若しくはゲルの形態、又は、ケラチン繊維、とりわけヒト毛髪の染色を実施するのに適当な任意の他の形態とすることができる。

30

【0112】

本出願は、そのまま使用できる組成物を、所望の着色を発現させるのに十分な時間、ケラチン繊維に適用する、前記繊維を染色する方法を更に提供する。

【0113】

所望の着色を発現させるのに十分な時間は、一般に、約3～50分、好ましくは約5～30分の放置時間に相当する。

【0114】

本発明は、第1のコンパートメントが上記の染色組成物を含有し、第2のコンパートメントが酸化組成物を含有する、染色キット又はマルチコンパートメントデバイスを更に提供する。このデバイスは、本出願人名義の特許FR-2586913に記載のデバイス等、所望の混合物を毛髪に送達させることを可能にする手段を備えることができる。

40

【0115】

このデバイスを使用して、本発明の染色組成物を上記の酸化剤と混合する工程、及び結果として得られる混合物を、所望の着色を発現させるのに十分な時間、ケラチン繊維に適用する工程を含む方法に基づいて、ケラチン繊維を染色することが可能である。

【0116】

着色の評価は、視覚的に行うことができる、又は分光比色計(例えば、Minolta CM3600d、光源D65、角度10°、SCI値)で、L*、a*、b*の測色測定値を読み取ることができる。このL*、a*、b*系において、L*は色の強度を表し、a*は緑/赤色軸を示し、b*は青/黄色軸を

50

示す。

【0117】

Lの値が低いほど、色は濃い、又は色の強度が高い。

【0118】

a*の値が高いほど、色調が赤く、b*の値が高いほど、色調が黄色である。

【0119】

着色された自然な白髪の間、未処置(対照)と処置又は着色後との間での色合いの変化は、次式の ΔE^* によって定義され、これはケラチン繊維への色の取り込み率に相当する：

【0120】

【数1】

$$\Delta E^* = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

【0121】

この式において、L*、a*及びb*は、90%の白髪を含む地毛を染色した後に測定した値を表し、L₀*、a₀*及びb₀*は、90%の白髪を含む未処置の地毛について測定した値を表す。

【0122】

ΔE の値が高いほど、対照の束と染色した束との間の色の違いが大きく、色の取り込み率が高い。

【0123】

CIEにおける色度L*、a*、b*表色系を、次式に従って計算する：

【0124】

【数2】

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$$

【0125】

C*の値が高いほど、色度が高い。

【0126】

下記の実施例は、本発明を例証するために記載するものであるが、決して限定的なものではない。

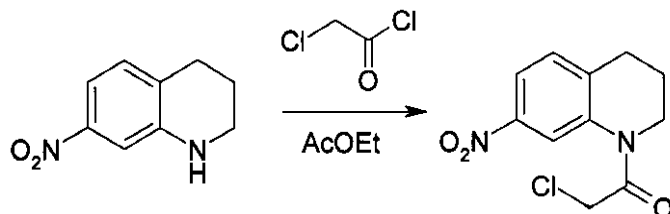
【0127】

(実施例)

a) 1-(クロロアセチル)-7-ニトロ-1,2,3,4-テトラヒドロキノリンの合成

【0128】

【化12】



【0129】

1.78gの7-ニトロ-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン(0.01mol)を15mlの酢酸エチルに溶解する。この溶液を、15mlの酢酸エチルと0.80mlの塩化クロロアセチルの混合液中に混ぜる。即座に白色の析出物が形成し、攪拌を30℃で2時間続ける(反応を薄層クロマトグラフィー(90/10酢酸エチル/ヘプタン)でモニタリングする)。2時間後、反応が未完了なため、0.2当量の塩化クロロアセチルを添加し、温度を60℃まで上げ、形成した固形物を溶解させ

10

20

30

40

50

る。反応が終了したら、混合物を冷却し、溶媒を蒸発により除去する。予想化合物に相当する2.46gのベージュ色の生成物を回収する。

【0130】

分光学的及び分光測定データは、予想化合物の構造と一致する。

【0131】

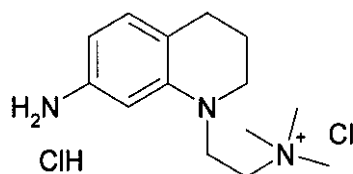
(実施例1)

2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)-N,N,N-トリメチルエタンアンモニウムクロリドヒドロクロリド

【0132】

【化13】

10



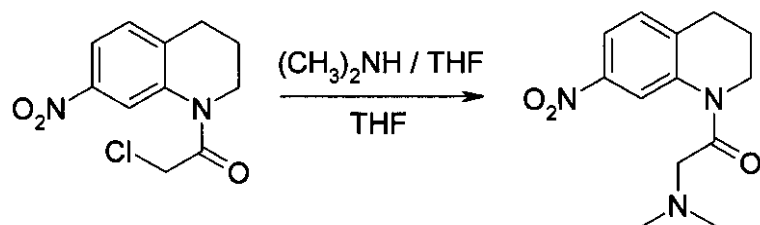
【0133】

b) 2-(ジメチルアミノ-1-(7-ニトロ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エタノンの合成

【0134】

【化14】

20



【0135】

2-クロロ-1-(7-ニトロ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エタノン(1g、3.9mmol)を、10mlの乾燥THF中に溶解し、THF(7.8mmol)中1Mのジメチルアミン溶液7.8mlを添加した。この反応混合液を周囲温度で24時間攪拌した。溶媒を減圧下で除去し、残渣をジエチルエーテルから結晶化して予想化合物2-(ジメチルアミノ)-1-(7-ニトロ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エタノンを茶色の固形物(m.p. 130~132°C)の形態で得た。

30

【0136】

分光学的及び分光測定データは、予想化合物の構造と一致する。

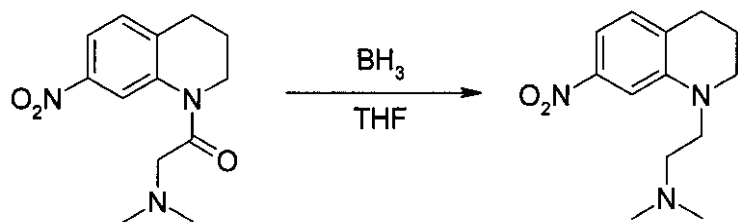
【0137】

c) N,N-ジメチル-2-(7-ニトロ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エタナミンの合成

【0138】

【化15】

40



【0139】

窒素雰囲気下、1.2g(4.6mmol)の2-(ジメチルアミノ)-1-(7-ニトロ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エタノンを、20mlの乾燥THFに溶解した。溶液を0°Cで攪拌し、25mlのTHF中1.0MのBH₃溶液を添加した。温度を放置して周囲温度に戻し、反応混合液を周囲温度で5

50

時間攪拌させたままにしておく。反応混合液を、5mlの3N HClで注意深く(滴下)酸性化し(激しい発泡及びガスの放出)、次いで0.5時間還流させた。周囲温度まで冷却した後、媒体を1.0NのNaOH水溶液でアルカリ化する。次いで、媒体を酢酸エチルで数回抽出する。有機相を合わせ、 Na_2SO_4 で乾燥させた。濾過した後、溶媒を蒸発により除去した。少量のジエチルエーテルを添加することにより、結晶化をもたらした。

【0140】

形成された固形物を吸引により乾燥し、乾燥剤の存在下、一定の質量が得られるまで真空中で乾燥した後、予想されるN,N-ジメチル-2-(7-ニトロ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エタンアミンを、オレンジ色の粉末形態(m.p. 126~128°C)で単離した。

【0141】

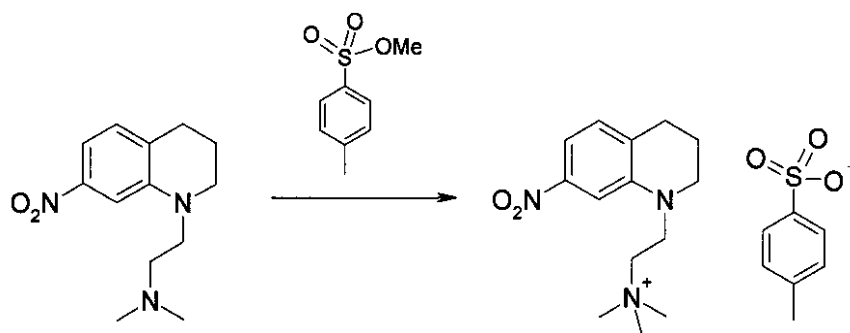
分光学的及び分光測定データは、予想化合物の構造と一致する。

【0142】

d) N,N,N-トリメチル-2-(7-ニトロ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エタンアモニウム(ethanamonium)-4-メチルベンゼンスルホネートの合成

【0143】

【化16】



【0144】

N,N-ジメチル-2-(7-ニトロ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エタンアミン1g(4mmol)及びメチルトシレート3ml(20mmol)を、密封した管に導入し、この管を140°Cで30分間加熱する。冷却後、媒体をジクロロメタンに取り込み、カラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン-メタノール勾配)によって精製する。こうして黄色の固体形態のN,N,N-トリメチル-2-(7-ニトロ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エタンアモニウム-4-メチルベンゼンスルホネート(融点145~147°C)を単離する。

【0145】

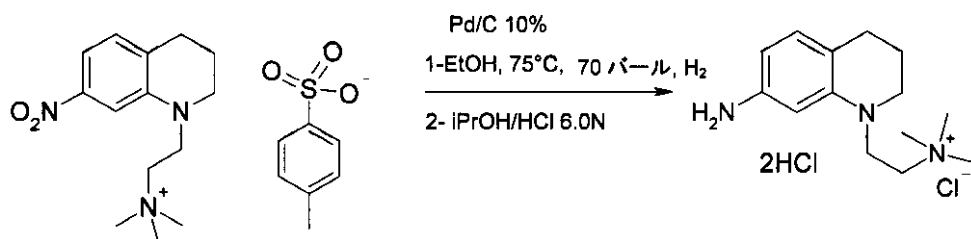
分光学的及び分光測定データは、予想化合物の構造と一致する。

【0146】

e) 2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)-N,N,N-トリメチルエタンアミニウムクロリド塩酸塩の合成

【0147】

【化17】



【0148】

還元ステップを、水素化系を利用して実施する。N,N,N-トリメチル-2-(7-ニトロ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)エタンアモニウム4-メチルベンゼンスルホネート3g(6.88mmol)を78.5mlのエタノールに溶かした溶液を、Pd/C 10%-型触媒の90×4mmカートリッジを備えた系に導入する。

【0149】

以下の条件下で還元を実施する：ポンプ流速1.4ml/min、温度80℃、圧力70バール及び水素流速125ml/min。

【0150】

系を離れる際、還元生成物を100mlの6N iPrOH/HClに捕獲させて塩酸塩を形成し、次いで橙色の油が得られるまで真空下で蒸発させることによって溶媒を除去し、この得られる油を50mlのイソプロパノールに取り込み、次いで溶液を再度約30mlまで濃縮した後、氷浴を利用して0℃まで冷却する。ガラス棒を用いて結晶化を開始させる。次いで、形成した白色の固体を焼結ガラス漏斗上で吸引乾燥し、不活性(アルゴン)雰囲気下で10mlのイソプロパノール及び2×20mlのジイソプロピルエーテルで洗浄し、次いで30mlのジイソプロピルエーテルに取り込み、不活性雰囲気下(アルゴンの存在下)で吸引乾燥し、次いでデシケーター中、乾燥剤の存在下、45℃の真空下で、一定質量の予想生成物に相当する白色の固体が得られるまで乾燥する。

【0151】

(染色の実施例)

次の染色組成物を調製する：

【0152】

【表2】

実施例	(A)	(B)	(C)
2-(7-アミノ-3,4-ジヒドロキノリン-1(2H)-イル)-N,N,N-トリメチルエタンアモニウムクロリドヒドロクロリド(実施例1)	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol
2,3-ジアミノ-6,7-ジヒドロ-1H,5H-ピラゾロ[1,2-a]ピラゾール-1-オンジメタンズルホネート	10 ⁻³ mol		
塩酸 2-[(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリド-2-イル)オキシ]エタノール		10 ⁻³ mol	
塩酸 4-(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリド-2-イル)-1,1-ジメチルピペラジン-1-イウムクロリド			10 ⁻³ mol
染料担体(1)	(*)	(*)	(*)
脱塩水 qs	100 g	100 g	100 g
観察された色調	有色の明るいブロンズ色	明るい紫色	有色の明るいターコイズブルー色

(*):染料担体(1) pH 9.5

【0153】

【表 3】

96°エチルアルコール	20.8 g
35%メタ重亜硫酸ナトリウム水溶液	0.23 g AM
40%水溶液としたジエチレントリアミンペンタ酢酸の5ナトリウム塩	0.48 g AM
60%水溶液とした C ₈ ~C ₁₀ アルキルポリグルコシド	3.6 g AM
ベンジルアルコール	2.0 g
8 単位のエチレンオキシドを含有するポリエチレングリコール	3.0 g
NH ₄ Cl	4.32 g
20% NH ₃ を含有するアンモニア水	2.94 g

10

【0154】

使用するとき、各組成物を20体積の水性過酸化水素溶液(6質量%)と同等の質量で混合する。最終pH9.5が得られる。

【0155】

得られた各混合物を、白髪を90%含有する白髪混じりの髪の毛に適用する。30分の放置時間の後、髪をすすぎ、標準的なシャンプーで洗浄し、再度すすぎ、次いで乾燥する。

20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/075809

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07D215/38 C07D401/06 C07D401/12 A61K8/40 A61Q5/10
ADD.

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)

C07D A61K A61Q

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, EMBASE, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/110627 A1 (OREAL [FR]; FADLI AZIZ [FR]) 15 September 2011 (2011-09-15) pages 28, 31; compounds 11, 15 claims 1, 9, 11, 12, 14, 15 -----	1-17
A	BILSKI P J ET AL: "Quenching and generation of singlet oxygen by hydroethidine and related chromophores", CHEMICAL PHYSICS LETTERS, ELSEVIER BV, NL, vol. 475, no. 1-3, 16 June 2009 (2009-06-16), pages 116-119, XP026153034, ISSN: 0009-2614, DOI: 10.1016/J.CPLETT.2009.05.032 [retrieved on 2009-05-18] figure 1; compound MitoSOX ----- -/-	1-17

☒ 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 application or patent 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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 January 2013

Date of mailing of the international search report

18/01/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Moriggi, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/075809

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	W0 2011/107501 A1 (OREAL [FR]; FADLI AZIZ [FR]) 9 September 2011 (2011-09-09) claims 1, 9, 11, 12, 14, 15 -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/075809

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011110627 A1	15-09-2011	FR 2957346 A1 WO 2011110627 A1	16-09-2011 15-09-2011
WO 2011107501 A1	09-09-2011	EP 2542525 A1 FR 2957080 A1 WO 2011107501 A1	09-01-2013 09-09-2011 09-09-2011

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, 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, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

Fターム(参考) 4C083 AB082 AB272 AB352 AB411 AB412 AC102 AC152 AC522 AC851 AC852
AD042