



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105073723 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201480019360. 4

(22) 申请日 2014. 03. 28

(30) 优先权数据

1352888 2013. 03. 29 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 09. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2014/050739 2014. 03. 28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/155016 FR 2014. 10. 02

(71) 申请人 莱雅公司

地址 法国巴黎

(72) 发明人 H. 戴维 A. 卡维扎 A. 尤德林-利

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 黄念 杨思捷

(51) Int. Cl.

C07D 311/94(2006. 01)

A61K 8/49(2006. 01)

A61Q 5/06(2006. 01)

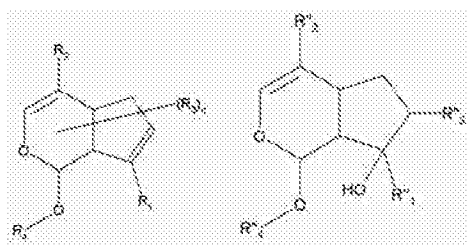
权利要求书9页 说明书56页

(54) 发明名称

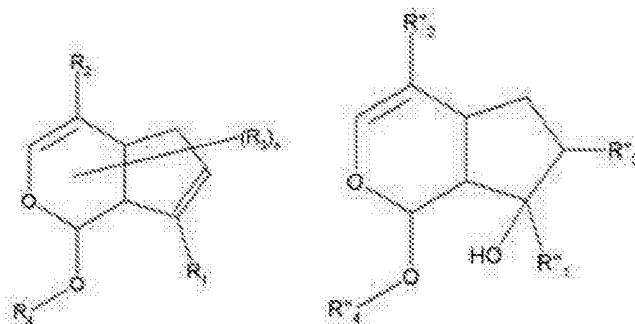
衍生自被护或未被护的环烯醚萜的化合物、包含它的组合物、作为角蛋白纤维的染料的用途和装置

(57) 摘要

本发明涉及以下式 (I) 和 (II) 的化合物：



1. 以下式 (I) 和 (II) 的化合物, 它们的有机酸盐或无机酸盐, 它们的溶剂化物, 它们的光学异构体、几何异构体、它们的异构体, 互变异构体, 如果它们存在的话:



式 (I) 和 (II), 其中:

R_1 和 R'_1 彼此独立地表示选自以下的基团：

$$-\text{CH}_3;$$
$$-\text{CH}_2\text{OZ} ;$$
$$-\text{CHO} \ ;$$

-COOR₁₀, R₁₀表示氢原子、C₁-C₁₂烷基；

-CONR₁₁R₁₂, 其中 R₁₁和 R₁₂, 是相同的或不同的, 表示氢原子、基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢;

-CH₂NR₁₃R₁₄, 其中 R₁₃和 R₁₄彼此独立地表示氢原子或基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢;

-COR₁₅, 其中 R₁₅表示 C₁-C₁₂烷基,

R_2 和 R'_2 彼此独立地表示选自以下的基团：

氢原子；

甲基；

$$-\text{CH}_2\text{OZ} ;$$

-COR₂₀, 其中 R₂₀表示 C₁-C₁₂烷基,

$-\text{COOR}_{21}$, R_{21} 表示氢原子；

-CONR₂₂R₂₃, 其中 R₂₂, R₂₃, 是相同的或不同的, 表示氢原子、基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢;

-CH₂NR₂₄R₂₅, 其中 R₂₄和 R₂₅彼此独立地表示氢原子或基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢;

-C(OH)R₂₆R₂₇, 其中 R₂₆, R₂₇, 是相同的或不同的, 表示线性或支化的 C₁-C₁₂ 烷基, 未被取代的苯基, 或未被取代的苄基;

R_3 和 R'_3 彼此独立地表示基团 $-OZ$, 甲基; $-NR_{31}R_{32}$ 基团, 其中 R_{31} 和 R_{32} 彼此独立地表示氢原子或基团 W , 该两个基团的至少一个不是氢; C_1-C_{12} 烷基硫代基; R'_3 还可以表示氢原子;

R_4 和 R'_4 彼此独立地表示选自以下的基团：

氢原子,

C₁-C₁₂烷基,

-COOR₄₁, 其中 R₄₁表示 C₁-C₁₂烷基;

-CONR₄₂R₄₃, 其中 R₄₂, R₄₃, 是相同的或不同的, 表示氢原子、基团 W;

-Si(R₄₄)₃, 其中 R₄₄表示 C₁-C₄烷基;

Z 表示氢原子、C₁-C₂烷基、磺基, (C₁-C₂) 烷基磺酸根, 苯基磺酸根或 (C₁-C₂) 烷基-苯基磺酸根, -CORz 基团, 其中 Rz 表示 C₁-C₁₂烷基, 糖结构;

W 表示线性、支化和 / 或环状的, 饱和或不饱和的, 芳族或非芳族 C₁-C₄₀烃基团, 可以包含 1-5 个碳-碳双键; 其任选地被取代; 和 / 或任选地被插入有一个或多个杂原子和 / 或被插入有一个或多个包含至少一个杂原子 (优选地选自氧、氮、硫、C=O、C=S、P=O、SO、SO₂ 或它们的组合) 和 / 或硅的基团; 烃基团不包含硝基、亚硝基、过氧基或重氮官能团; 所述基团 (R₁₁, R₁₂), (R₁₃, R₁₄), (R₂₂, R₂₃), (R₂₄, R₂₅), (R₃₁, R₃₂) 和 (R₄₂, R₄₃) 可以任选地与跟它们每个连接的氮原子一起形成具有 5 或 7 个环单元的杂环, 其是饱和或不饱和的, 任选地被取代, 任选地包含其它与氮相同或不同的杂原子;

n 为从 0 至 5; 更特别地从 0 至 3, 优选地从 0 至 2 变化的整数;

从式 (I) 排除:

* 当 R₄表示 (C₁-C₄) 烷基羰基, 单-或双-(C₁-C₄) 烷基氨基羰基时, 这时 R₂不表示 (C₁-C₂) 烷氧基羰基, 羟基羰基, 羟甲基 (-CH₂OH);

** 当 R₄表示氢原子和 R₁表示 -CH₃、-CH₂OH 时, 这时 R₂不表示 H、-CH₃、-COOH、-COOCH₃。

2. 根据前述权利要求的化合物, 特征在于 R₁和 R'₁彼此独立地表示:

*-CH₃,

*-CHO,

*-CH₂OZ, Z 表示氢原子, C₁-C₂烷基, 磺基, (C₁-C₂) 烷基磺酸根, 苯基磺酸根或 (C₁-C₂) 烷基-苯基磺酸根, 基团 CORz, 其中 Rz 表示 C₁-C₆烷基, 糖结构;

*-COOR₁₀, R₁₀表示氢原子, C₁-C₁₀烷基;

*-CH₂NR₁₃R₁₄, 其中 R₁₃和 R₁₄彼此独立地表示氢原子或基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢;

*-CONR₁₁R₁₂, 其中 R₁₁和 R₁₂彼此独立地表示氢原子或基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢。

3. 根据前述权利要求任一项的化合物, 特征在于 R₂和 R'₂彼此独立地表示:

* -CH₃

*-CH₂OZ, 其中 Z 表示氢, C₁-C₂烷基, -CORz, 其中 Rz 表示 C₁-C₆烷基,

*-COOR₂₁, R₂₁表示氢原子;

*-CONR₂₂R₂₃, R₂₂, R₂₃是相同的或不同的, 表示氢原子、基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢;

*-CH₂NR₂₄R₂₅, 其中 R₂₄和 R₂₅彼此独立地表示氢原子或基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢;

*-C(OH)R₂₆R₂₇, 其中 R₂₆, R₂₇是相同的或不同的, 表示线性或支化的 C₁-C₁₂烷基, 未被取代的苯基, 或未被取代的苄基。

4. 根据前述权利要求任一项的化合物, 特征在于 R₃表示羟基, 甲氧基, 乙氧基, -NR₃₁R₃₂基团, 其中 R₃₁和 R₃₂彼此独立地表示氢原子或基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢。

5. 根据前述权利要求任一项的化合物, 特征在于 R'₃表示氢原子, 羟基, 甲氧基, 乙氧

基, $-\text{NR}_{31}\text{R}_{32}$ 基团, 其中 R_{31} 和 R_{32} 彼此独立地表示氢原子或基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢, 十二烷基硫代基。

6. 根据前述权利要求任一项的化合物, 特征在于 R_4 和 R'_4 彼此独立地表示选自以下的基团:

氢原子,

C_1 - C_{12} 烷基,

$-\text{COOR}_{41}$, 其中 R_{41} 表示 C_1 - C_6 烷基;

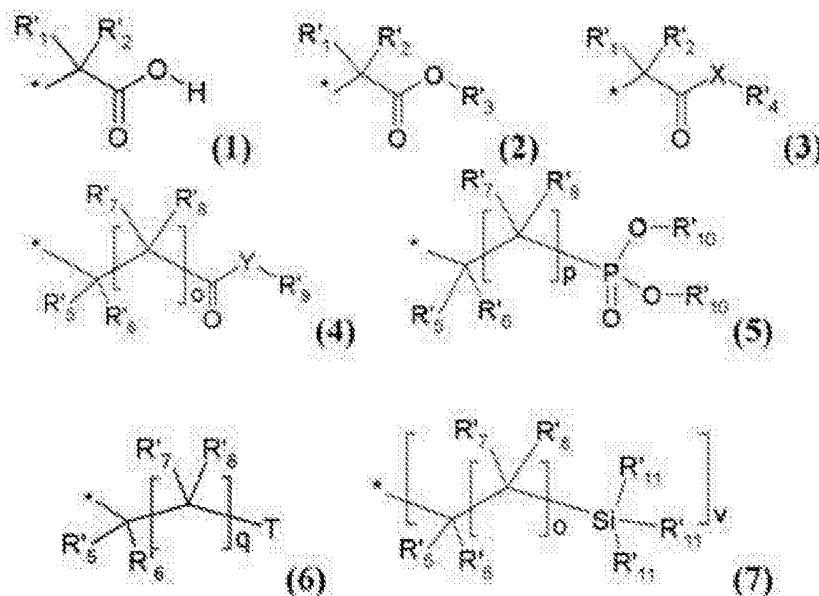
$-\text{CONR}_{42}\text{R}_{43}$, 其中 R_{42} , R_{43} , 是相同的或不同的, 表示氢原子、基团 W;

$-\text{Si}(\text{R}_{44})_3$, 其中 R_{44} 表示 C_1 - C_4 烷基。

7. 根据前述权利要求任一项的化合物, 特征在于该糖结构包含一个或两个呈环化形式的糖类型单元, 该糖类型单元选自戊糖、己糖或二糖苷。

8. 根据前一项权利要求的化合物, 特征在于该糖结构选自戊糖, 如以下糖的环化形式: 核酮糖、木酮糖、阿拉伯糖、来苏糖、核糖、木糖, 脱氧核糖; 选自己糖, 如以下糖的环化形式: 果糖、阿洛酮糖、山梨糖、塔格糖、阿洛糖、阿卓糖、半乳糖、葡萄糖、古罗糖、艾杜糖、甘露糖、岩藻糖、墨角藻糖、pneumose、奎诺糖、鼠李糖; 选自二糖苷, 如: 纤维二糖、龙胆二糖、菊粉二糖、异麦芽糖、异麦芽酮糖、曲二糖、乳糖、乳酮糖、昆布多糖、麦白糖、麦芽糖、麦芽酮糖、蜜二糖、黑曲霉糖、刺槐糖、芸香糖、蔗糖、槐糖、海藻糖、海藻酮糖、松二糖; 优选麦芽糖、葡萄糖、鼠李糖。

9. 根据前述权利要求任一项的化合物, 特征在于基团 W 选自 C_1 - C_{14} 烷基, 其任选地被一个或两个羟基, 被一个或两个氨基取代, 该氨基任选地被苄基甲氧基羰基或以下基团之一取代,



在式中:

R'_1 表示:

° 氢原子

° 线性或支化的 C_1 - C_6 烷基, 其优选地被一个或多个羟基、羟基羰基、硫羟基、(C_1 - C_4) 烷基硫代基、酰氨基、氨基、胍基团取代、苯基, 其任选地被一个或多个羟基取代、吡啶基, 其任

选地被一个或多个羟基取代、咪唑基、吡咯啉基,其任选地被 C_1-C_2 烷基取代;或未被取代的苯基,

R'_2 表示氢或 C_1-C_4 烷基,

R'_3 表示:

° 线性或支化的、饱和或不饱和的 C_1-C_{18} 烃基团,并任选地包含 1-5 个共轭或非共轭的碳-碳双键,任选地如前面指出地被取代,任选地被插入有一个或多个杂原子和/或一个或多个包含至少一个杂原子,优选地选自氧、氮、硫、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 SO 、 SO_2 或它们组合的杂原子的基团;该烷基不包含硝基、亚硝基、过氧基或重氮官能团;

° 未被取代的苄基;

* 使基团 W 与分子连接的键;

R'_1 和 R'_3 可以形成具有 5 个环单元的饱和碳环;

R'_4 表示:

* 氢原子

* C_1-C_6 烷基,其任选地被一个或多个羟基、硫羟基、(C_1-C_4) 烷基硫代基、酰氨基、氨基取代、苯基,其任选地被一个或多个羟基取代、吡啶基,其任选地被一个或多个羟基取代、咪唑基、吡咯啉基,其任选地被 C_1-C_2 烷基取代;

R'_1 和 R'_4 可以形成具有 5、6、7 个环单元的饱和碳环;

在其中 X 表示氮原子和 R'_4 表示如前面定义的烷基和更特别地选自以下的氨基酸和/或它们的相应甲酯或乙酯的残基的情况下:丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸酯、半胱氨酸、谷氨酸酯、谷氨酰胺、甘氨酸、组氨酸、赖氨酸;甲硫氨酸、苯基丙氨酸、脯氨酸、吡咯赖氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸,那么式 (3) 化合物表示二肽,寡肽;

R'_5 , R'_6 , R'_7 , R'_8 , 彼此独立地表示:

* 氢原子

* 线性、支化和/或环状,饱和和/或不饱和的 C_1-C_{20} 烃基团,其可以包含 1-5 个碳-碳双键,任选地是芳族的,任选地如前面指出地被取代,任选地被插入有一个或多个杂原子和/或一个或多个包含至少一个杂原子,优选地选自氧、氮、硫、 CO 、 $C=S$ 、 SO 、 SO_2 或它们的组合的杂原子的基团,任选地携带至少一个羟基或 C_1-C_2 烷氧基,所述烷基 R'_5 和 R'_6 或 R'_7 和 R'_8 可以任选地与跟它们每个连接的碳原子一起形成饱和或不饱和的具有 5 或 7 个环单元的杂环,该杂环任选地如前面指出地被取代,任选地是芳族的,任选地包含其它与氮相同或不同的杂原子;该烷基不包含硝基、亚硝基、过氧基或重氮官能团;更特别地是任选地被取代的 C_1-C_{10} 烷基;和优选地,线性或支化的 C_1-C_8 烷基,其任选地被至少一个羟基,优选地 1-2 个羟基,羟基羰基,脲基, (C_1-C_4) 烷氧基羰基取代;未被取代的苯基;

在式 (6) 的情况下,基团 R'_5 , R'_6 , R'_7 , R'_8 , 还彼此独立地可以表示羟基、(C_1-C_4) 烷氧基羰基、甲醛基、(C_1-C_3) 烷氧基,

R'_5 和 R'_6 可以与跟它们连接的碳原子一起形成具有 5 或 6 个环单元的饱和杂环;

R'_9 表示:

* 氢原子

* 线性或支化的,饱和或不饱和的 C_1-C_{18} 烃基团,并任选地包含 1-5 个共轭或非共

轭的碳-碳双键,任选地如前面指出被取代,任选地被插入有一个或多个杂原子和/或一个或多个包含至少一个杂原子,优选地选自氧、氮、硫、CO、C=S、SO、SO₂或它们组合的杂原子的基团;该烷基不包含硝基、亚硝基、过氧基或重氮官能团;更特别地 R'₉表示氢,线性或支化的任选地被取代的 C₁-C₁₀烷基;和优选地,氢,任选地被至少一个羟基,优选地 1-2 个羟基取代的线性或支化的 C₁-C₄烷基;

R'₁₀表示:

* 氢原子

* 线性或支化的 C₁-C₈烷基,其任选地如前面指出地被取代,任选地被插入有一个或多个杂原子和/或一个或多个包含至少一个杂原子,优选地选自氧、氮、硫、CO、C=S、SO、SO₂或它们组合的杂原子的基团,任选地携带至少一个羟基或 C₁-C₂烷氧基;该烷基不包含硝基、亚硝基、过氧基或重氮官能团,

R'₁₁表示

* 线性 C₁-C₄烷基

* 线性 C₁-C₄烷氧基

X 表示硫原子或氮原子;氨基;

Y 表示氮原子,氧原子或硫原子;氨基;

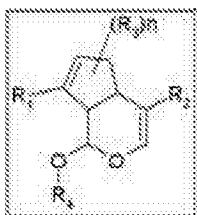
T 表示氧原子、SH 或 OH 基团,任选地被羟基取代的亚甲基;当 T 表示氧原子时,这时 R₁₁或 R₁₂,R₁₃或 R₁₄,R₂₂或 R₂₃,R₂₄或 R₂₅,R₄₂或 R₄₃形成具有 5 或 6 个环单元的环,该环任选地被一个或多个羟(甲)基,优选地 1-4 个羟(甲)基取代;

p 为 0 至 7 的整数;

q 为 1 至 18 的整数

o 为 0 至 5 的整数。

10. 根据前述权利要求任一项的化合物,特征在于式 (I) 化合物选自以下化合物,它们的光学异构体,几何异构体,它们的互变异构体,它们的对映异构体,如果它们存在的话,它们的盐,它们的溶剂化物,和它们的混合物:

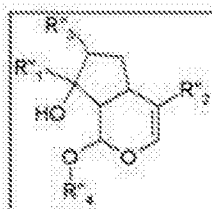


优选的式 (I) 化合物,其中 n 等于 0 或 1,优选 n 等于 0;

R_1	R_2	R_3	R_4
HOCH_2-	HOC(O)- , CH_3- , H	HO-	CH_3CH_2- , $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{2-}$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{3-}$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{4-}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si-}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)-}$, $(\text{CH}_3)_3\text{COC(O)-}$, $\text{CH}_3\text{CHCH}_2-$
HOCH_2-	HOC(O)- , $-\text{CH}_2\text{OH}$	HO-	CH_3CH_2- , $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{2-}$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{3-}$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{4-}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si-}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)-}$, $(\text{CH}_3)_3\text{COC(O)-}$, $\text{CH}_3\text{CHCH}_2-$
HC(O)-	HOC(O)- , HOCH_2- , CH_3-	HO-	H-, CH_3CH_2- , $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{2-}$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{3-}$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{4-}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si-}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)-}$, $(\text{CH}_3)_3\text{COC(O)-}$, $(\text{CH}_3)_2\text{NC(O)-}$, $\text{CH}_3\text{CHCH}_2-$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)-}$, HOC(O)- , $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{NHC(O)-}$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{NHCH}_2-$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{NHCH}_2-$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{NHCH}_2-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_2-$, $\text{CH}_3\text{NHCH}_2-$, $\text{CH}_3\text{OC(O)CH(CH}_3\text{)N}$ HC(O)-	HOC(O)- , HOCH_2- , CH_3-	HO-	H-, CH_3CH_2- , $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{2-}$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{3-}$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{4-}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si-}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)-}$, $(\text{CH}_3)_3\text{COC(O)-}$, $(\text{CH}_3)_2\text{NC(O)-}$, $\text{CH}_3\text{CHCH}_2-$
HOCH_2-	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHC(O)-}$, $\text{HO}[\text{CH}_2]_2\text{NHC(O)-}$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_2\text{NHC(O)-}$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{NHC(O)-}$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{NHC(O)-}$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{NHC(O)-}$, $\text{FmocNH}[\text{CH}_2]_5\text{NHC(O)-}$, $\text{NH}_2[\text{CH}_2]_5\text{NHC(O)-}$, $-\text{CH(O)-}$, $-\text{C(OH)(CH}_3)_2$, $-\text{C(OH)(C}_6\text{H}_5)_2$, $-\text{C(OH)(CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $-\text{C(O)N(C}_6\text{H}_5)_2$, $-\text{C(O)NHCH(CH}_3\text{)C(O)OCH}_3$, $-\text{C(O)NH(CH}_2\text{)}_{15}\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$	HO-	H-, CH_3CH_2- , $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{2-}$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{3-}$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{4-}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si-}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)-}$, $(\text{CH}_3)_3\text{COC(O)-}$, $(\text{CH}_3)_2\text{NC(O)-}$, $\text{CH}_3\text{CHCH}_2-$

	$-\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OCO}[\text{CH}_2]_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OCO}[\text{CH}_2]_3\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OCO}[\text{CH}_2]_4\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OCO}[\text{CH}_2]_5\text{CH}_3$		
--	---	--	--

11. 根据前述权利要求任一项的化合物, 特征在于式 (II) 的化合物选自以下化合物, 它们的光学异构体, 几何异构体, 它们的互变异构体, 它们的对映异构体, 如果它们存在的话, 它们的盐, 它们的溶剂化物, 和它们的混合物:



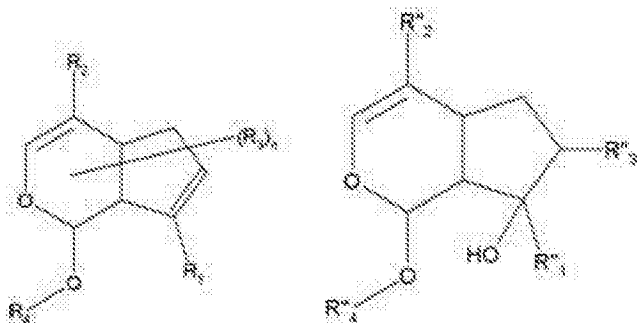
式 (II) 化合物

R^1	R^2	R^3	R^4
HOCH ₂ -	HOC(O)-, CH ₂ -, H-, -CH ₂ OH	HO-, CH ₃ [CH ₂] ₅ NH-, CH ₃ [CH ₂] ₄ NH-, CH ₃ [CH ₂] ₃ NH-, CH ₃ [CH ₂] ₂ NH-, CH ₃ CH ₂ NH-, CH ₃ NH-, C ₁₂ H ₂₅ S-, -NHCH(CH ₃)C(O)OCH ₃ , CH ₂ CH ₂ O-	H-, CH ₃ CH ₂ -, CH ₃ [CH ₂] ₂ -, CH ₃ [CH ₂] ₃ -, CH ₃ [CH ₂] ₄ -, (CH ₃) ₃ Si-, CH ₂ CH ₂ OC(O)-, (CH ₃) ₃ COC(O)-, (CH ₃) ₂ NC(O)-, CH ₂ CHCH ₂ -
HOCH ₂ -	CH ₃ CH ₂ NHC(O)-, HO[CH ₂] ₂ NHC(O)-, CH ₃ [CH ₂] ₂ NHC(O)-, CH ₃ [CH ₂] ₃ NHC(O)-, CH ₃ [CH ₂] ₄ NHC(O)-, CH ₃ [CH ₂] ₅ NHC(O)-, FmocNH[CH ₂] ₆ NHC(O)-, NH ₂ [CH ₂] ₆ NHC(O)-, -CH(O)-, -C(OH)(CH ₃) ₂ -, -C(OH)(C ₂ H ₅) ₂ -, C(OH)(CH ₂ C ₆ H ₅) ₂ -, -C(O)N(C ₂ H ₅)-, -C(O)NHCH(CH ₃)C(O)OCH ₃ -, -C(O)NH(CH ₂) ₁₃ CH ₃ -, CH ₂ OCOCH ₃ -, -CH ₂ OCOCH ₂ CH ₃ -, CH ₂ OCO[CH ₂] ₂ CH ₃ -, CH ₂ OCO[CH ₂] ₃ CH ₃ -, CH ₂ OCO[CH ₂] ₄ CH ₃ -, CH ₂ OCO[CH ₂] ₅ CH ₃ -	H-, HO-	H-, CH ₃ CH ₂ -, CH ₃ [CH ₂] ₂ -, CH ₃ [CH ₂] ₃ -, CH ₃ [CH ₂] ₄ -, (CH ₃) ₃ Si-, CH ₂ CH ₂ OC(O)-, (CH ₃) ₃ COC(O)-, (CH ₃) ₂ NC(O)-, CH ₂ CHCH ₂ -

12. 组合物, 其在化妆可接受的介质中包含一种或多种如在前述权利要求任一项中定义的式 (I) 和 / 或 (II) 化合物。

13. 根据前一项权利要求的组合物, 特征在于式 (I) 和 / 或 (II) 化合物的含量为 0.001-10% 重量, 相对于组合物重量。

14. 用于角蛋白纤维, 尤其人类的角蛋白纤维的染色方法, 其中施用一种组合物, 该组合物包含一种或多种式 (I) 和 / 或 (II) 化合物, 它们的有机酸或无机酸盐, 和它们的溶剂化物, 它们的光学异构体, 几何异构体, 它们的异构体, 它们的对映异构体, 它们的互变异构体, 如果它们存在的话:



式 (I) 和 (II), 其中:

R_1 和 R'_1 彼此独立地表示选自以下的基团：

$$-\text{CH}_3;$$
$$-\text{CH}_2\text{OZ} ;$$
$$-\text{CHO} \ ;$$

$-\text{COOR}_{10}$, R_{10} 表示氢原子, C_1-C_{12} 烷基;

-CONR₁₁R₁₂, 其中 R₁₁ 和 R₁₂, 是相同的或不同的, 表示氢原子、基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢;

-CH₂NR₁₃R₁₄, 其中 R₁₃和 R₁₄彼此独立地表示氢原子或基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢;

-COR₁₅, 其中 R₁₅表示 C₁-C₁₂烷基,

R_0 和 R' , 彼此独立地表示选自以下的基团:

氢原子；

甲基；

$$-\text{CH}_2\text{OZ} ;$$

-COR₂₀, 其中 R₂₀表示 C₁-C₁₂烷基,

$-\text{COOR}_{21}$, R_{21} 表示氢原子, C_1-C_{12} 烷基;

-CONR₂₂R₂₃, 其中 R₂₂, R₂₃ 是相同的或不同的, 表示氢原子、基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢;

-CH₂NR₂₄R₂₅, 其中 R₂₄ 和 R₂₅ 彼此独立地表示氢原子或基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢;

$-\text{C}(\text{OH})\text{R}_{26}\text{R}_{27}$, 其中 $\text{R}_{26}, \text{R}_{27}$, 是相同的或不同的, 表示线性或支化的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基, 未被取代的苯基, 或未被取代的苄基;

R_3 和 R'_3 彼此独立地表示 $-OZ$ 基团, 甲基; $-NR_{31}R_{32}$ 基团, 其中 R_{31} 和 R_{32} 彼此独立地表示氢原子或基团 W , 该两个基团的至少一个不是氢; C_1-C_{12} 烷基硫代基; R'_3 还可以表示氢原子;

R_4 和 R'_4 彼此独立地表示选自以下的基团：

氢原子,

C_1 - C_{12} 烷基,

糖;

$-\text{COR}_{40}$, 其中 R_{40} 表示 C_1 - C_{12} 烷基;

$-\text{COOR}_{41}$, 其中 R_{41} 表示 C_1 - C_{12} 烷基;

$-\text{CONR}_{42}\text{R}_{43}$, 其中 R_{42} , R_{43} , 是相同的或不同的, 表示氢原子、基团 W;

$-\text{Si}(\text{R}_{44})_3$, 其中 R_{44} 表示 C_1 - C_4 烷基;

Z 表示氢原子、 C_1 - C_2 烷基、磺基、(C_1 - C_2) 烷基磺酸根、苯基磺酸根或 (C_1 - C_2) 烷基-苯基磺酸根、 $-\text{CORz}$ 基团, 其中 Rz 表示 C_1 - C_{12} 烷基, 糖结构;

W 表示线性、支化和 / 或环状, 饱和或不饱和的, 芳族或非芳族 C_1 - C_{40} 烃基团, 其可以包含 1-5 个碳-碳双键; 任选地被取代; 和 / 或任选地被插入有一个或多个杂原子和 / 或被插入有一个或多个包含至少一个杂原子 (优选地选自氧、氮、硫、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{P}=\text{O}$ 、 SO 、 SO_2 或它们的组合) 和 / 或硅的基团; 烃基团不包含硝基、亚硝基、过氧基或重氮官能团; 所述基团 (R_{11} , R_{12}), (R_{13} , R_{14}), (R_{22} , R_{23}), (R_{24} , R_{25}), (R_{31} , R_{32}) 和 (R_{42} , R_{43}), 可以任选地与跟它们每个连接的氮原子一起形成具有 5 或 7 个环单元的杂环, 该杂环是饱和或不饱和的, 任选地被取代的, 任选地包含其它与氮相同或不同的杂原子;

n 为从 0 至 5; 更特别地从 0 至 3, 优选地从 0 至 2 变化的整数;

从式 (I) 排除:

* 当 R_4 表示糖结构, (C_1 - C_4) 烷基羰基, 单-或双- (C_1 - C_4) 烷基氨基羰基时, 这时 R_2 不表示 (C_1 - C_2) 烷氧基羰基, 羟基羰基, 羟甲基 ($-\text{CH}_2\text{OH}$), 当 R_4 表示糖时, R_2 还不表示氢原子;

** 当 R_4 表示氢原子和 R_1 表示 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 时, 这时 R_2 不表示 H 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 。

15. 根据前一项权利要求的染色方法, 特征在于在第二组合物存在时施用该组合物, 该第二组合物包含至少一种选自以下的成分: 胺、醛化合物或亚胺化合物、亲核化合物、亲核羰基化合物、盐, 是单独的或组合的。

16. 根据权利要求 14 或 15 任一项的染色方法, 特征在于该组合物和第二组合物同时或连续地进行施用并且不进行中间冲洗, 优选同时进行施用。

17. 根据权利要求 14-16 任一项的染色方法, 特征在于该组合物、必要时的第二组合物在包含至少一种不同于空气氧的氧化剂的第三组合物存在时进行施用; 一方面该组合物、必要时的第二组合物和另一方面第三组合物可以同时或连续地进行施用而不进行中间冲洗, 优选地连续地进行。

衍生自被护或未被护的环烯醚萜的化合物、包含它的组合物、作为角蛋白纤维的染料的用途和装置

[0001] 本发明涉及衍生自被护或未被护的环烯醚萜的新型化合物,以及包含它们的组合物和它们作为角蛋白纤维,特别是人类的角蛋白纤维,如头发的染料的用途。

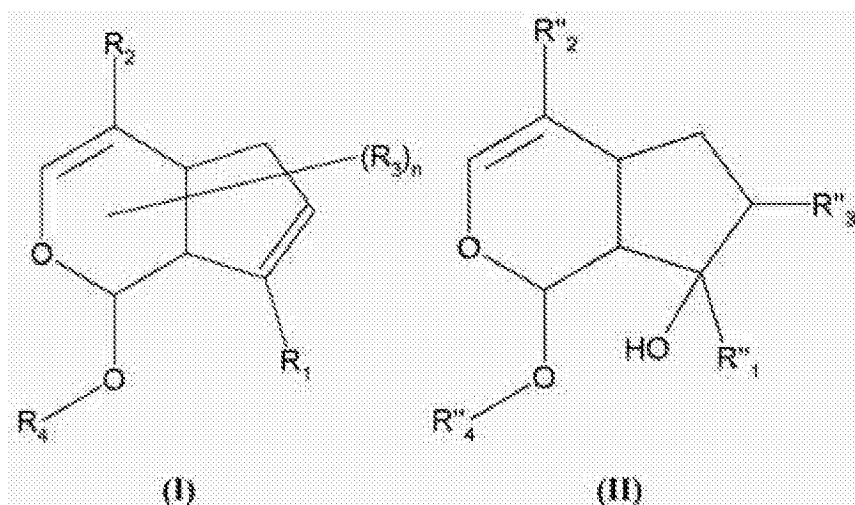
[0002] 在过去的几年中,对于可作为毛发染料的天然化合物观察到越来越大的益处。

[0003] 例如,在申请 EP440494 中,描述了一种毛发染色方法,其使用包含至少一种葡萄糖基化或非葡萄糖基化(又称为糖苷配基)的(断)环烯醚萜类化合物的组合物,该化合物从植物,如茜草科、大戟科、败酱科、山茱萸科、龙胆科、忍冬科、木犀科、杜鹃花科、马钱科植物等中提取。

[0004] 这些染料,当它们与角蛋白质接触时,与它们(特别地头发)的自由胺官能团反应并产生蓝色。为了调节由这些化合物获得的颜色,已知的是,使它们与附加的胺,如,例如芳香胺、氨基酸反应。产生的颜色这时朝向深蓝色,暗蓝色和绿色变化。

[0005] 然而,一直在研究由来自自然物种的允许扩大所获得的染色的范围的化合物。

[0006] 本发明目的是以下式 (I) 和 / 或 (II) 的化合物,它们的有机酸盐或无机酸盐,它们的溶剂化物,它们的光学异构体、几何异构体、互变异构体、对映异构体,如果它们存在的话:



式 (I) 和 (II), 其中:

R_1 和 R'_1 彼此独立地表示选自以下的基团:

$-\text{CH}_3$;

$-\text{CH}_2\text{OZ}$;

$-\text{CHO}$;

$-\text{COOR}_{10}$, R_{10} 表示氢原子、 C_1 - C_{12} 烷基;

$-\text{CONR}_{11}\text{R}_{12}$, 其中 R_{11} 和 R_{12} , 是相同的或不同的, 表示氢原子、基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢原子;

$-\text{CH}_2\text{NR}_{13}\text{R}_{14}$, 其中 R_{13} 和 R_{14} 彼此独立地表示氢原子或基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢原子;

$-\text{COR}_{15}$, 其中 R_{15} 表示 C_1 - C_{12} 烷基,

R_2 和 R'_2 彼此独立地表示选自以下的基团:

氢原子;

甲基;

$-\text{CH}_2\text{OZ}$;

$-\text{COR}_{20}$, 其中 R_{20} 表示 C_1 - C_{12} 烷基,

$-\text{COOR}_{21}$, R_{21} 表示氢原子;

$-\text{CONR}_{22}\text{R}_{23}$, 其中 R_{22} , R_{23} , 是相同的或不同的, 表示氢原子、基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢原子;

$-\text{CH}_2\text{NR}_{24}\text{R}_{25}$, 其中 R_{24} 和 R_{25} 彼此独立地表示氢原子或基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢原子;

$-\text{C}(\text{OH})\text{R}_{26}\text{R}_{27}$, 其中 R_{26} , R_{27} , 是相同的或不同的, 表示线性或支化的 C_1 - C_{12} 烷基, 未被取代的苯基, 或未被取代的苄基;

R_3 和 R'_3 彼此独立地表示基团 $-\text{OZ}$, 甲基; $-\text{NR}_{31}\text{R}_{32}$ 基团, 其中 R_{31} 和 R_{32} 彼此独立地表示氢原子或基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢原子; C_1 - C_{12} 烷基硫代基; R'_3 还可以表示氢原子;

R_4 和 R'_4 彼此独立地表示选自以下的基团:

氢原子,

C_1 - C_{12} 烷基,

$-\text{COOR}_{41}$, 其中 R_{41} 表示 C_1 - C_{12} 烷基;

$-\text{CONR}_{42}\text{R}_{43}$, 其中 R_{42} , R_{43} , 是相同的或不同的, 表示氢原子、基团 W;

$-\text{Si}(\text{R}_{44})_3$, 其中 R_{44} 表示 C_1 - C_4 烷基;

Z 表示氢原子、 C_1 - C_2 烷基、磺基, (C_1 - C_2) 烷基磺酸根, 苯基磺酸根或 (C_1 - C_2) 烷基-苯基磺酸根, $-\text{COR}_z$ 基团, 其中 R_z 表示 C_1 - C_{12} 烷基, 糖结构 (motifs sucres);

W 表示线性、支化和 / 或环状的, 饱和或不饱和的, 芳族或非芳族 C_1 - C_{40} 烃基团, 可以包含 1-5 个碳-碳双键; 其任选地被取代; 和 / 或任选地被插入有一个或多个杂原子和 / 或被插入有一个或多个包含至少一个杂原子 (优选地选自氧、氮、硫、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{P}=\text{O}$ 、 SO 、 SO_2 或它们的组合) 和 / 或硅的基团; 烃基团不包含硝基、亚硝基、过氧基或重氮官能团; 所述基团 (R_{11} , R_{12}), (R_{13} , R_{14}), (R_{22} , R_{23}), (R_{24} , R_{25}), (R_{31} , R_{32}) 和 (R_{42} , R_{43}) 可以任选地与跟它们每个连接的氮原子一起形成具有 5 或 7 个环单元的杂环, 该杂环是饱和或不饱和的, 任选地被取代, 任选地包含其它与氮相同或不同的杂原子;

n 为从 0 至 5; 更特别地从 0 至 3, 优选地从 0 至 2 变化的整数;

从式 (I) 排除:

* 当 R_4 表示 (C_1 - C_4) 烷基羰基, 单-或双- (C_1 - C_4) 烷基氨基羰基时, 这时 R_2 不表示 (C_1 - C_2) 烷氧基羰基, 羟基羰基, 羟甲基 ($-\text{CH}_2\text{OH}$);

** 当 R_4 表示氢原子和 R_1 表示 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 时, R_2 这时不表示 H 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 。

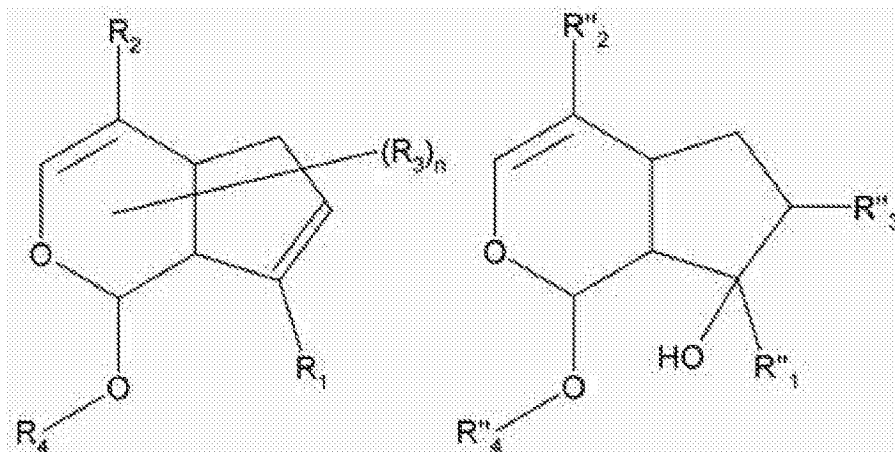
[0007] 本发明的其它目的由在化妆可接受的介质中包含如前面所定义的式 (I) 和 / 或 (II) 化合物的组合物表示。

[0008] 本发明的其它目的是角蛋白纤维的染色方法, 其中施用根据本发明的包含至少一

种如上所定义的式 (I) 和 / 或 (II) 化合物的组合物。

[0009] 本发明的最后目的涉及前述化合物作为角蛋白纤维, 尤其人类的角蛋白纤维, 如头发的染料的用途。

[0010] 本发明的其它目的是角蛋白纤维, 尤其人类的角蛋白纤维的染色方法, 其中施用一种组合物, 该组合物包含一种或多种以下式 (I) 和 / 或 (II) 化合物, 它们的有机酸或无机酸盐, 和它们的溶剂化物, 它们的光学异构体, 几何异构体, 它们的异构体, 它们的互变异构体, 如果它们存在的话:



式 (I) 和 (II), 其中:

R_1 和 R'_1 彼此独立地表示选自以下的基团:

$-\text{CH}_3$;

$-\text{CH}_2\text{OZ}$;

$-\text{CHO}$;

$-\text{COOR}_{10}$, R_{10} 表示氢原子, C_1 - C_{12} 烷基;

$-\text{CONR}_{11}\text{R}_{12}$, 其中 R_{11} 和 R_{12} , 是相同的或不同的, 表示氢原子、基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢原子;

$-\text{CH}_2\text{NR}_{13}\text{R}_{14}$, 其中 R_{13} 和 R_{14} 彼此独立地表示氢原子或基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢原子;

$-\text{COR}_{15}$, 其中 R_{15} 表示 C_1 - C_{12} 烷基,

R_2 和 R'_2 彼此独立地表示选自以下的基团:

氢原子;

甲基;

$-\text{CH}_2\text{OZ}$;

$-\text{COR}_{20}$, 其中 R_{20} 表示 C_1 - C_{12} 烷基,

$-\text{COOR}_{21}$, R_{21} 表示氢原子, C_1 - C_{12} 烷基;

$-\text{CONR}_{22}\text{R}_{23}$, 其中 R_{22} , R_{23} 相同的或不同的, 表示氢原子、基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢原子;

$-\text{CH}_2\text{NR}_{24}\text{R}_{25}$, 其中 R_{24} 和 R_{25} 彼此独立地表示氢原子或基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢原子;

$-\text{C}(\text{OH})\text{R}_{26}\text{R}_{27}$, 其中 R_{26} , R_{27} , 是相同的或不同的, 表示线性或支化的 C_1 - C_{12} 烷基, 未被取代

的苯基,或未被取代的苄基。

[0011] R_3 和 R'_3 彼此独立地表示 $-OZ$ 基团,甲基; $-NR_{31}R_{32}$ 基团,其中 R_{31} 和 R_{32} 彼此独立地表示氢原子或基团 W ,该两个基团的至少一个不是氢原子; C_1-C_{12} 烷基硫代基; R'_3 还可以表示氢原子;

R_4 和 R'_4 彼此独立地表示选自以下的基团:

氢原子,

C_1-C_{12} 烷基,

糖结构;

$-COR_{40}$,其中 R_{40} 表示 C_1-C_{12} 烷基;

$-COOR_{41}$,其中 R_{41} 表示 C_1-C_{12} 烷基;

$-CONR_{42}R_{43}$,其中 R_{42} , R_{43} ,是相同的或不同的,表示氢原子、基团 W ;

$-Si(R_{44})_3$,其中 R_{44} 表示 C_1-C_4 烷基;

Z 表示氢原子、 C_1-C_2 烷基、磺基、(C_1-C_2) 烷基磺酸根、苯基磺酸根或(C_1-C_2) 烷基-苯基磺酸根、 $-COR_z$ 基团,其中 R_z 表示 C_1-C_{12} 烷基,糖结构;

W 表示线性、支化和/或环状的,饱和或不饱和的,芳族或非芳族 C_1-C_{40} 烃基团,其可以包含1-5个碳-碳双键;任选地被取代;和/或任选地被插入有一个或多个杂原子和/或一个或多个包含至少一个杂原子(优选地选自氧、氮、硫、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $P=O$ 、 SO 、 SO_2 或它们的组合)和/或硅的基团;烃基团不包含硝基、亚硝基、过氧基或重氮官能团;所述基团(R_{11} , R_{12}), (R_{13} , R_{14}), (R_{22} , R_{23}), (R_{24} , R_{25}), (R_{31} , R_{32})和(R_{42} , R_{43}),可以任选地与跟它们每个连接的氮原子一起形成具有5或7个环单元的杂环,该杂环是饱和或不饱和的,任选地被取代的,任选地包含其它与氮相同或不同的杂原子;

n 为从0至5;更特别地从0至3,优选地从0至2变化的整数;

从式(I)排除:

*当 R_4 表示糖结构, (C_1-C_4) 烷基羰基,单-或双- (C_1-C_4) 烷基氨基羰基时,这时 R_2 不表示(C_1-C_2) 烷氧基羰基,羟基羰基,羟甲基($-CH_2OH$),当 R_4 表示糖时, R_2 还不表示氢原子;

**当 R_4 表示氢原子和 R_1 表示 $-CH_3$ 、 $-CH_2OH$ 时,这时 R_2 不表示 H 、 $-CH_3$ 、 $-COOH$ 、 $-COOCH_3$ 。

[0012] 本发明的其他特点和优点在阅读以下说明书和实施例时将更清楚显示。

[0013] 注意的是,除非另有规定,否则在说明书中给出的数值范围的端值被包括在这些范围中。

[0014] 通过根据本发明的方法处理的人类的角蛋白纤维优选地是头发。

[0015] 在下文中,“至少一个(种)”、“一个(种)或多个(种)”被认为是同义的。

[0016] 除非更准确的指示,否则烷基,链烯基是线性或支化的。

[0017] 注意的是,当烃基被取代时,所述一个或多个取代基选自以下:

- 羧基,呈酸或盐化形式,
- 羟基、 C_1-C_4 烷氧基, (C_1-C_8) 烷氧基羰基,
- (C_1-C_4) 烷基磺酸根, (C_1-C_8) 烷基磷酸根,
- 三 (C_1-C_4) 烷基甲硅烷基,三 (C_1-C_4) 烷氧基硅烷基,
- 氨基,单-或双- (C_1-C_4) 烷基氨基,三 (C_1-C_4) 烷基铵,
- 硫羟基, (C_1-C_4) 烷基硫代基,

- 氨基磺酰基, 单 - 或双 - (C₁-C₄) 烷基氨基磺酰基,
- 氨基羰基, 单 - 或双 - (C₁-C₄) 烷基氨基羰基,
- (C₁-C₄) 烷基羰基氨基,
- 胍基,
- 脲基 (N(R)₂-CO-NR' -), 其中基团 R 和 R', 彼此独立地, 表示氢原子, C₁-C₄ 烷基, (C₁-C₄)

烷基磺酰氨基;

- 苯基, 吡啶基, pyrrolinyle, 咪唑基, 其任选地被一个或多个 C₁-C₂ 烷基、羟基取代。

[0018] 优选地, 作为取代基存在的基团选自呈酸或盐化形式的羧基; 羟基; C₁-C₄ 烷氧基; (C₁-C₈) 烷氧基羰基; 硫羟基; (C₁-C₄) 烷基硫代基; 氨基; 单 - 和双 - (C₁-C₄) 烷基氨基; 氨基羰基; 单 - 和双 - (C₁-C₂) 烷基氨基羰基; (C₁-C₄) 烷基羰基氨基; 苯基, 吡啶基, pyrrolinyle, 咪唑基, 其任选地被一个或多个 C₁-C₂ 烷基、羟基取代。

[0019] 一般地, 本发明的式 (I) 和 / 或 (II) 化合物的加成盐特别选自与酸的加成盐, 如盐酸盐、氢溴酸盐、硫酸盐、柠檬酸盐、琥珀酸盐、酒石酸盐、乳酸盐、对甲苯磺酸盐、苯磺酸盐、十二烷基苯磺酸盐、磷酸盐和乙酸盐, 优选盐酸盐、柠檬酸盐、琥珀酸盐、酒石酸盐、磷酸盐、乳酸盐。

[0020] 溶剂化物更特别地表示这种化合物的水合物和 / 或式 (I) 和 / 或 (II) 化合物与线性或支化 C₁-C₄ 醇 (如甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇) 的缔合。

[0021] 式 (I) 和 / 或 (II) 的化合物

式 (I) 和 (II) 的化合物因此分别被基团 R₁, R₂, R₄O-, 和任选地一个或多个基团 R₃; 基团 R'₁, R'₂, R'₃, R'₄O-, 羟基取代。

[0022] 根据一种实施方案, 式 (I) 和 (II) 的化合物使得 R₁ 和 R'₁ 彼此独立地表示:

*-CH₃,

*-CHO,

*-CH₂OZ, Z 表示氢原子, C₁-C₂ 烷基, 磺基, (C₁-C₂) 烷基磺酸根, 苯基磺酸根或 (C₁-C₂) 烷基 - 苯基磺酸根, 基团 COR_Z, 其中 R_Z 表示 C₁-C₆ 烷基, 糖结构;

*-COOR₁₀, R₁₀ 表示氢原子, C₁-C₁₀ 烷基;

*-CH₂NR₁₃R₁₄, 其中 R₁₃ 和 R₁₄ 彼此独立地表示氢原子或基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢原子;

*-CONR₁₁R₁₂, 其中 R₁₁ 和 R₁₂ 彼此独立地表示氢原子或基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢原子。

[0023] 关于 R₂ 和 R'₂, 后者更有利地彼此独立地表示:

*-CH₃

*-CH₂OZ, 其中 Z 表示氢, C₁-C₂ 烷基, -COR_Z, 其中 R_Z 表示 C₁-C₆ 烷基,

*-COOR₂₁, R₂₁ 表示氢原子, C₁-C₆ 烷基;

*-CONR₂₂R₂₃, R₂₂, R₂₃, 是相同的或不同的, 表示氢原子、基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢原子。

[0024] *-CH₂NR₂₄R₂₅, 其中 R₂₄ 和 R₂₅ 彼此独立地表示氢原子或基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢原子;

*-C(OH)R₂₆R₂₇, 其中 R₂₆, R₂₇, 是相同的或不同的, 表示线性或支化的 C₁-C₁₂ 烷基, 未被取

代的苯基,或未被取代的苄基。

[0025] 关于来自式 (I) 的 R_3 , 这种基团更特别地表示羟基, 甲氧基, 乙氧基, $-NR_{31}R_{32}$ 基团, 其中 R_{31} 和 R_{32} 彼此独立地表示氢原子或基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢原子。

[0026] 关于来自式 (II) 的 R'_3 , 这种基团更特别地表示氢原子, 羟基, 甲氧基, 乙氧基, $-NR_{31}R_{32}$ 基团, 其中 R_{31} 和 R_{32} 彼此独立地表示氢原子或基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢原子, 十二烷基硫代基。

[0027] R_4 和 R'_4 彼此独立地表示选自以下的基团:

氢原子,

烷基 C_1-C_{12} ,

糖结构,

$-COR_{40}$, 其中 R_{40} 表示 C_1-C_6 烷基;

$-COOR_{41}$, 其中 R_{41} 表示 C_1-C_6 烷基;

$-CONR_{42}R_{43}$, 其中 R_{42} , R_{43} , 是相同的或不同的, 表示氢原子、基团 W;

$-Si(R_{44})_3$, 其中 R_{44} 表示 C_1-C_4 烷基。

[0028] 根据一种实施方案, 式 (I) 和 (II) 的化合物使得:

$-R_2$ 和 R'_2 , 彼此独立地表示:

*-CH₃

*-CH₂OZ, 其中 Z 表示氢, C_1-C_2 烷基, $-COR_z$, 其中 R_z 表示 C_1-C_6 烷基,

*-COOR₂₁, R_{21} 表示氢原子;

*-CONR₂₂R₂₃, 其中 R_{22} , R_{23} , 是相同的或不同的, 表示氢原子、基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢原子。

[0029] *-CH₂NR₂₄R₂₅, 其中 R_{24} 和 R_{25} 彼此独立地表示氢原子或基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢原子;

*-C(OH)R₂₆R₂₇, 其中 R_{26} , R_{27} , 是相同的或不同的, 表示线性或支化的 C_1-C_{12} 烷基, 未被取代的苯基, 或未被取代的苄基, 和

$-R_4$ 和 R'_4 彼此独立地表示选自以下的基团:

氢原子,

C_1-C_{12} 烷基,

$-COOR_{41}$, 其中 R_{41} 表示 C_1-C_6 烷基;

$-CONR_{42}R_{43}$, 其中 R_{42} , R_{43} , 是相同的或不同的, 表示氢原子、基团 W;

$-Si(R_{44})_3$, 其中 R_{44} 表示 C_1-C_4 烷基,

其中 R_1 , R'_1 , R_3 和 R'_3 如上所定义。

[0030] 在本发明的意义, 在式 (I) 和 / 或 (II) 中的一个或多个糖结构彼此独立地表示来自糖的基团, 其呈环化形式, 包含一个或两个相同或不同的选自戊糖、己糖的糖单元 (unités sucre)。

[0031] 更特别地, 戊糖选自以下糖的环化形式: 核酮糖、木酮糖、阿拉伯糖、来苏糖、核糖、木糖, 或脱氧核糖。

[0032] 关于己糖, 后者可以有利地选自以下糖的环化形式: 果糖、阿洛酮糖、山梨糖、塔格糖、阿洛糖、阿卓糖、半乳糖、葡萄糖、古罗糖、艾杜糖、甘露糖、岩藻糖、墨角藻糖、pneumose、

奎诺糖、鼠李糖。

[0033] 关于包括两个环化单元的糖结构,可以提到以下二糖苷 (diholosides):纤维二糖、龙胆二糖、菊粉二糖、异麦芽糖、异麦芽酮糖、曲二糖、乳糖、乳酮糖、昆布多糖、麦白糖、麦芽糖、麦芽酮糖、蜜二糖、黑曲霉糖、刺槐糖、芸香糖、蔗糖、槐糖、海藻糖、海藻酮糖、松二糖。

[0034] 优选地式 (I) 和 / 或 (II) 的糖结构彼此独立地选自阿洛糖、阿卓糖、半乳糖、葡萄糖、古罗糖、艾杜糖、甘露糖、塔罗糖、木糖、果糖、鼠李糖,优选葡萄糖。

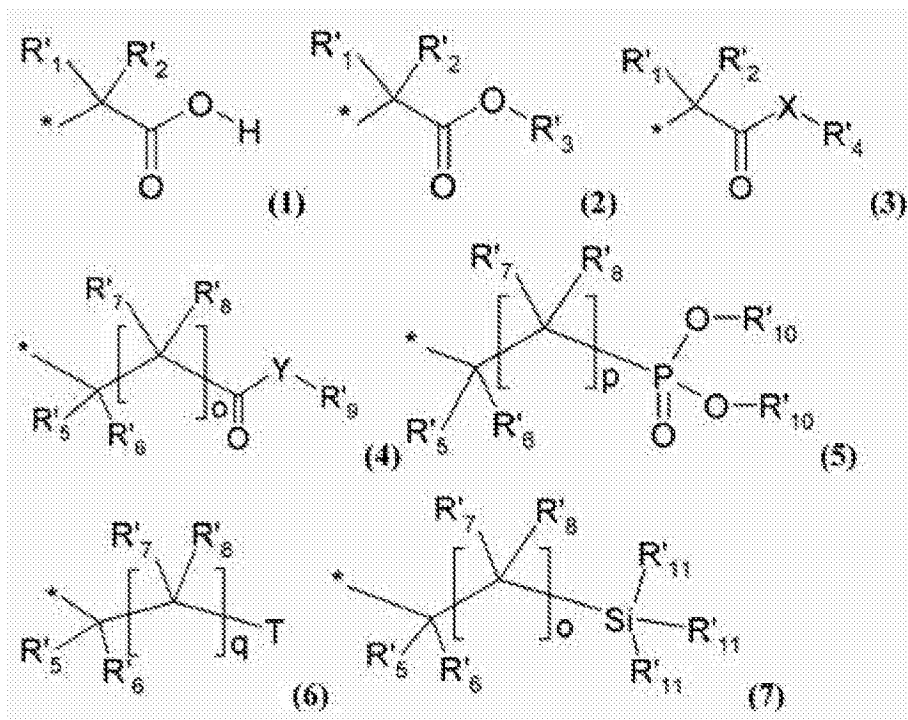
[0035] 至于醛糖衍生物,优选脱氧衍生物,如鼠李糖,以及二糖苷,特别是麦芽糖。

[0036] 根据本发明的一个更特别的实施方案,式 (I) 和 / 或 (II) 的糖结构彼此独立地选自来自葡萄糖、鼠李糖、麦芽糖,优选地来自葡萄糖的基团。

[0037] 如上面所指出,基团 W 表示线性、支化和 / 或环状的饱和和 / 或不饱和的,芳族或非芳族 C_1-C_{40} 烃基团,其可以包含 1-5 个碳-碳双键,其任选地被取代,和 / 或任选地被插入有一个或多个杂原子和 / 或一个或多个包含至少一个杂原子或包含至少一个杂原子的基团 (优选地选自氧、氮、硫、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $P=O$ 、 SO 、 SO_2 或它们的组合) 和 / 或硅的基团;

所述基团 (R_{11}, R_{12}) , (R_{13}, R_{14}) , (R_{22}, R_{23}) , (R_{24}, R_{25}) , (R_{31}, R_{32}) 和 (R_{42}, R_{43}) 可以任选地与跟它们每个连接的氮原子一起形成饱和或不饱和的具有 5 或 7 个环单元的杂环,其任选地被取代,任选地包含其它与氮相同或不同的杂原子;烃基团不包含硝基、亚硝基、过氧基或重氮官能团。

[0038] 关于基团 W, 后者更特别地表示 C_1-C_{14} 烷基,任选地被一个或两个羟基,被一个或两个氨基 (其任选地被苄基甲氧基羰基或以下基团之一取代) 取代,



在式中:

R'_1 表示:

°氢原子

°线性或支化的 C_1-C_6 烷基,优选地被一个或多个羟基、羟基羰基、硫羟基、 (C_1-C_4) 烷基

硫代基、酰氨基、氨基、胍基取代, 苯基 (任选地被一个或多个羟基取代)、吡啶基 (任选地被一个或多个羟基取代)、咪唑基、吡咯啉基 (任选地被 C_1 - C_2 烷基取代) ; 或未被取代的苯基,

R'_2 表示氢或 C_1 - C_4 烷基,

R'_3 表示 :

◦ 线性或支化的、饱和或不饱和的 C_1 - C_{18} 烃基团, 并任选地包含 1-5 个共轭或非共轭碳-碳双键, 任选地如前面指出地被取代, 任选地被插入有一个或多个杂原子和 / 或一个或多个包含至少一个杂原子, 优选地选自氧、氮、硫、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 SO 、 SO_2 或它们组合的杂原子的基团 ; 该烷基不包含硝基、亚硝基、过氧基或重氮官能团 ;

◦ 未被取代的苄基 ;

* 使基团 W 与分子连接的键。

[0039] 优选地 R'_3 表示线性或支化的任选地被取代的 C_1 - C_{10} 烷基 ; 苄基 ; 和更优选地, 线性或支化的 C_1 - C_4 烷基, 任选地被至少一个羟基, 优选地 1-2 个羟基取代 ; 苄基 ;

R'_1 和 R'_3 可以形成具有 5 个环单元的饱和碳环 ;

R'_4 表示 :

* 氢原子

* C_1 - C_6 烷基 (任选地被一个或多个羟基、硫羟基、(C_1 - C_4) 烷基硫代基、酰氨基、氨基取代)、苯基 (任选地被一个或多个羟基取代)、吡啶基 (任选地被一个或多个羟基取代)、咪唑基、吡咯啉基 (任选地被 C_1 - C_2 烷基取代) ;

R'_1 和 R'_4 可以形成具有 5、6、7 个环单元的饱和碳环。

[0040] 在其中 X 表示氮原子和 R'_4 表示如前面定义的烷基和更特别地选自以下的氨基酸和 / 或它们的相应甲酯或乙酯的残基的情况下 : 丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸酯、半胱氨酸、谷氨酸酯、谷氨酰胺、甘氨酸、组氨酸、赖氨酸 ; 甲硫氨酸、苯基丙氨酸、脯氨酸、吡咯赖氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸, 那么式 (3) 化合物表示二肽, 寡肽。

[0041] R'_5 , R'_6 , R'_7 , R'_8 , 彼此独立地表示 :

* 氢原子

* 线性、支化和 / 或环状的, 饱和和 / 或不饱和的 C_1 - C_{20} 烃基团, 其可以包含 1-5 个碳-碳双键, 任选地是芳族的, 任选地如前面指出地被取代, 任选地被插入有一个或多个杂原子和 / 或一个或多个包含至少一个杂原子, 优选地选自氧、氮、硫、 CO 、 $C=S$ 、 SO 、 SO_2 或它们的组合的杂原子的基团, 任选地携带至少一个羟基或 C_1 - C_2 烷氧基, 所述烷基 R'_5 和 R'_6 或 R'_7 和 R'_8 可以任选地与跟它们每个连接的碳原子一起形成饱和或不饱和的具有 5 或 7 个环单元的杂环, 该杂环任选地如前面指出地被取代, 任选地是芳族的, 任选地包含其它与氮相同或不同的杂原子 ; 该烷基不包含硝基、亚硝基、过氧基或重氮官能团 ; 更特别地 C_1 - C_{10} 烷基, 其任选地被取代 ; 和优选地, 线性或支化的 C_1 - C_8 烷基, 任选地被至少一个羟基, 优选地 1-2 个羟基, 羟基羰基, 脲基, (C_1 - C_4) 烷氧基羰基取代 ; 未被取代的苄基 ;

在式 (6) 的情况下, 基团 R'_5 , R'_6 , R'_7 , R'_8 , 还彼此独立地可以表示羟基、(C_1 - C_4) 烷氧基羰基、醛基、(C_1 - C_3) 烷氧基,

R'_5 和 R'_6 可以与跟它们连接的碳原子一起形成具有 5 或 6 个环单元的饱和杂环 ;

R'₉表示：

* 氢原子

* 线性或支化的，饱和或不饱和的 C₁-C₁₈烃基团，并任选地包含 1-5 个共轭或非共轭的碳-碳双键，任选地如前面指出被取代，任选地被插入有一个或多个杂原子和 / 或一个或多个包含至少一个杂原子，优选地选自氧、氮、硫、CO、C=S、SO、SO₂或它们组合的杂原子的基团；该烷基不包含硝基、亚硝基、过氧基或重氮官能团；更特别地 R'₉表示氢，线性或支化的任选地被取代的 C₁-C₁₀烷基；和优选地，氢，线性或支化的 C₁-C₄烷基，其任选地被至少一个羟基，优选地 1-2 个羟基取代；

R'₁₀表示：

* 氢原子

* 线性或支化的 C₁-C₈烷基，其任选地如前面指出地被取代，任选地被插入有一个或多个杂原子和 / 或一个或多个包含至少一个杂原子，优选地选自氧、氮、硫、CO、C=S、SO、SO₂或它们组合的杂原子的基团，任选地携带至少一个羟基或 C₁-C₂烷氧基；该烷基不包含硝基、亚硝基、过氧基或重氮官能团，

R'₁₁表示

* 线性 C₁-C₄烷基

* 线性 C₁-C₄烷氧基

X 表示硫原子；或氮原子；氨基 (-NH-)；

Y 表示氮原子，氧原子或硫原子；氨基 (-NH-)；

T 表示氧原子、SH 或 OH 基团，任选地被羟基取代的亚甲基；当 T 表示氧原子时，这时 R₁₁或 R₁₂，R₁₃或 R₁₄，R₂₂或 R₂₃，R₂₄或 R₂₅，R₄₂或 R₄₃与 T 一起形成具有 5 或 6 个环单元的环，该环任选地被一个或多个羟（甲）基，优选地 1-4 个羟（甲）基取代；

p 为 0 至 7 的整数；

q 为 1 至 18 的整数

o 为 0 至 5 的整数。

[0042] 更特别地，式 (1) 的基团来自氨基酸和以下衍生物，它们的对映异构体（如果它们存在的话），它们的盐，它们的溶剂化物：天冬酰胺、半胱氨酸、谷氨酰胺、组氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、苯基丙氨酸、脯氨酸、吡咯赖氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、和它们的加成盐。

[0043] 根据一种其它变型，式 (1) 的基团来自 2-氨基-2-甲基丙酸；α-甲基-DL-苯基丙氨酸；D, L-α-(羟基甲基)丙氨酸；D, L-α-甲基-间-酪氨酸；α-甲基-D, L-色氨酸；D, L-α-甲基组氨酸二盐酸盐；L-2-甲基丝氨酸；(S)-2-甲基半胱氨酸二盐酸盐；(S)-2-甲基-2-吡咯烷甲酸。

[0044] 作为式 (2) 的基团的更特定的实例，可以提到来自氨基酸酯和 / 或以下衍生物的那些，它们的对映异构体（如果它们存在的话），它们的盐，它们的溶剂化物：甲氧基酪氨酸，乙基哌啶-2-甲酸盐（酯）；D, L-苯基丙氨酸甲酯；L-胱氨酸二甲酯二盐酸盐；L-亮氨酸甲酯；2-氨基-3-甲基-丁酸甲酯；L-苯基丙氨酸乙酯盐酸盐；L-谷氨酸二乙酯盐酸盐；(S) 乙基-2-氨基-3-甲基丁酸酯盐酸盐；D, L-丝氨酸甲酯盐酸盐；酪氨酸甲酯盐酸盐；L-半胱氨酸乙酯盐酸盐；L-组氨酸甲酯盐酸盐；(S) 吡咯烷-2-甲酸甲酯盐酸盐；

2-氨基乙酸甲酯氢溴酸盐;乙基甘氨酸;H-DL-丙氨酸乙酯盐酸盐;DL-酪氨酸乙酯盐酸盐;甲基-2-(苯基氨基)乙酸酯;乙基谷氨酸酯;DL-天门冬氨酸 α , β -叔丁基二酯盐酸盐;L- α -氨基异己酸乙酯盐酸盐;苄基氨基甲酸乙酯对甲苯磺酸盐;DL-丙氨酸甲酯盐酸盐;5-羟基-DL-色氨酸甲酯盐酸盐;DL-苏氨酸甲酯盐酸盐;DL-脯氨酸叔丁酸酯;DL-苯基丙氨酸甲酯盐酸盐。

[0045] 关于式(3)的基团,更特别地可以提到来自酰胺的基团和来自氨基酸和/或衍生物的硫代酯,它们的对映异构体(如果它们存在的话),它们的盐,它们的溶剂化物,如:3-氨基-二氢噻吩-2-酮盐酸盐;DL-高半胱氨酸硫代内酯;DL-亮氨酸-DL-丙氨酸,天冬甜素;(S)-吡咯烷-2-甲酰胺;[N-(乙酰氨基)]2-氨基乙烷磺酸;DL-丙氨酸-DL-苯基丙氨酸;2-(2-氨基乙酰氨基)-3-(4-羟基苯基)丙酸;2-(2-氨基乙酰氨基)乙酸;(R)-3-氨基环己亚胺-2-酮;甘氨酸酰胺;L-亮氨酸酰胺;2-氨基丙二酰胺;2-(2-氨基-3-甲基丁酰氨基)-丙酸;L-酪氨酸-L-丙氨酸;L-缬氨酸-L-苯基丙氨酸;肌氨酸-L-苯基丙氨酸;L-酪氨酸- β -丙氨酸;氨基乙酰-L-脯氨酸;氨基乙酰-DL-缬氨酸;2-氨基丙二酰胺;L-甲硫基丁酰胺;2-氨基-3-甲基丁酰胺;D-丙氨酸酰胺;L-酪氨酸酰胺氢溴酸盐;天门冬氨酸酰胺;L-精氨酸酰胺二盐酸盐;赖氨酸酰胺;苏氨酸;异亮氨酸酰胺;组氨酸酰胺;DL-丙氨酸酰胺;2-氨基-3-(4-羟基-苯基)-丙酰胺;DL-色氨酸酰胺;N-羟基-L-精氨酸乙酸盐(H-ARG-NH₂2AcOH);天门冬氨酸酰胺; α , γ -L-谷氨酸二酰胺;D-苯基丙氨酸酰胺;D-亮氨酸酰胺;L-谷氨酸 α -酰胺;L-蛋氨酸酰胺;L-胱氨酸双酰胺;甘氨酸酰胺乙酸盐;D-赖氨酸酰胺;甘氨酸酰胺;L-异谷氨酸酰胺 γ -甲酯;D-精氨酸酰胺;(S)吡咯烷-2-甲酰胺;脯氨酸组胺。

[0046] 关于式(4)的基团,可以提到来自以下氨基化合物的那些,它们的对映异构体(如果它们存在的话),它们的盐,它们的溶剂化物:L-2-氨基己酸酰胺;L-苯基丙氨酸酰胺;(S)(+)氨基琥珀酸;(R)-2-(甲基氨基)琥珀酸;哌啶甲酸乙酯;甲酸-3-哌啶;3-苯基- β -丙氨酸;乙基-3-氨基丁酸酯;2-羧基乙胺;DL- β -氨基己二酸; β -丙氨酸乙酯;3-氨基-3-脲基-N-丁酸乙酯;(S)-氨基琥珀酸二甲酯; β -L-丙氨酸甲酯;4-羧基乙氧基哌啶;4-氨基丁酸;DL- β -氨基己二酸;4-(甲基氨基)丁酸盐;乙基- γ -氨基丁酸酯;六氢烟酰胺;4-甲酰胺哌啶;3-氨基甲酰基-2,2,5,5-四甲基吡咯烷。

[0047] 关于式(5)的基团,可以提到来自以下酸的那些,它们的对映异构体(如果它们存在的话),它们的盐,它们的溶剂化物:(1-氨基乙基)膦酸、(氨基甲基)膦酸、(1-氨基乙基-1-环己基)膦酸、(1-氨基丙基)膦酸、(1-氨基丁基)膦酸、亚氨基-双(甲基膦酸)、(1-氨基-2-甲基丙基)膦酸、(1-氨基-2-苯基乙基)膦酸、(1-氨基-1-甲基乙基)膦酸、(1-氨基-3-甲基丁基)膦酸、1-氨基-苄基膦酸、1-氨基己基膦酸、二乙基(氨基乙基)膦酸(特别地草酸盐)、四乙基(氨基亚甲基)双膦酸(特别地它的盐)、(1-氨基-2,2-二甲基丙基)膦酸、N-甲基氨基甲基膦酸、(1-氨基戊基)膦酸、(1-氨基-2-甲基丁基)膦酸、(1-氨基辛基)膦酸、(1-氨基-1-甲基丙基)膦酸、(1-氨基-1,2-二甲基丙基)膦酸、(1-氨基-1,3-二甲基丁基)膦酸、(1-氨基-1-甲基丁基)膦酸、(1-氨基-1-环戊基)膦酸、(1-氨基-羟基羰基)丙基膦酸、(1-氨基-1-甲基乙基)膦酸、1-氨基-2-甲基-丁基膦酸、1-膦酰基-2-苯基乙胺、(氨基甲基)膦酸、3-氨基丙基膦酸、2-氨基-2-甲基-4-膦酰基丁酸和它们的乙酯、(二乙基(3-氨基丙基)膦酸(特别地草酸盐)、3-(N-羟基氨基)丙基膦酸、2-氨基-2-甲基-4-膦酰基丁酸、(3-氨基丙基)膦酸二乙酯、2-氨

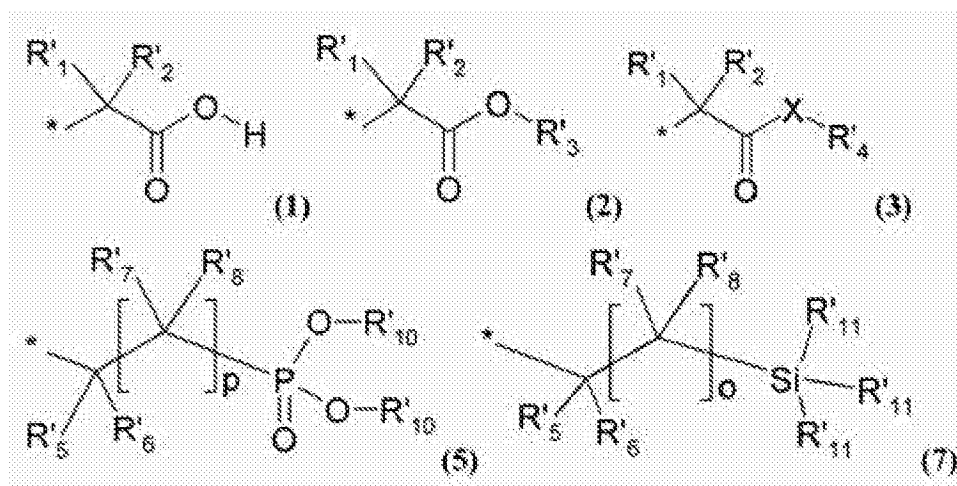
基-4-膦酰基丁酸、2-氨基乙基膦酸、2-氨基-3-膦酰基丙酸、(2-氨基乙基)膦酸二乙酯、二乙基(2-氨基乙基)膦酸、(2-((2-吡咯烷基羰基)氨基)乙基)膦酸、(2-氨基-1-甲基-2-苯基)乙基膦酸二乙酯、(2-氨基-2-苯基)乙基膦酸二乙酯、或它们的混合物。

[0048] 根据本发明的一种其它变型,式(6)的基团可以是 β -氨基醇,其来自二十种酯化或非酯化的氨基酸之一的酸或酯官能团还原为醇的还原反应。

[0049] 作为化合物(6)的实例,可以提到以下化合物,它们的对映异构体(如果它们存在的话),它们的盐,它们的溶剂化物:异丙醇胺、异丙胺、甲基乙醇胺、甲基葡萄糖胺、硬脂胺、缓血酸胺、盐酸异丙嗪、1,3-二甲基戊胺、异辛胺、亚精胺、茶氨酸、辛戊胺、2-氨基-1-苯基-丙烷-1,3-二醇、1,3-二羟基-2-氨基-2-甲基丙烷、2-氨基-2-(羟基甲基)丙烷-1,3-二醇 tris、2-氨基-1,3-二羟基-2-乙基丙烷、2-氨基-3-甲基丁-1-醇、2-氨基-2-甲基丙-1-醇、苯基甘氨酸、醇 2-氨基丙基、2-羟基乙胺、2-氨基己-1-醇、1-氨基-1-环戊烷甲醇、组氨酸、2-氨基-3-(3-吡啶基)丙醇、3-(4-羟基苯基)-2-氨基-1-丙醇、 β -氨基异丁醇、2-氨基-1-丙醇、2-氨基-1,3-丙二醇、2-氨基-4-甲基-1-戊醇、1-丁醇-2-氨基-3-甲基、 β -氨基苯丙醇、2-氨基丙-1-醇、2-氨基-1-丁醇、2-氨基-4-甲基戊-1-醇、3-氨基丙烷硫醇、2-氨基-4-巯基丁酸乙基酯、6-羟基己胺、 β -D-半乳吡喃糖基胺、B-D-吡喃葡萄糖基胺、1-氨基-2,5-脱水-D-甘露醇、1-氨基-1-脱氧-D-果糖、D-葡萄糖胺、2-吡咯烷甲醇、1-氨基-2,3-二羟基丙烷、3-丙醇胺、3-[(2-羟基乙基)氨基]丙-1-醇、双- β -氢乙胺、双(3-羟基丙基)胺、N-2'-氨基乙基-N-丙醇胺、4-氨基-N-丁基醇、甲基 3-氨基-3-脱氧-A-D-吡喃甘露糖苷、N-丁基-4-羟基丁胺、4-氨基-4-(3-羟基丙基)-1,7-庚烷二醇、1-己胺、1-辛胺、1-壬胺、1-癸胺、月桂胺、1-四癸胺、1-十六烷胺、3-氨基-2-羟基丙酸、3-氨基-2-羟基-4-苯基丁酸、4-氨基-3-羟基丁酸、4-羟基-2-吡咯烷甲酸乙酯和它们的混合物。

[0050] 式(7)的基团特别地来自以下化合物,它们的对映异构体(如果它们存在的话),它们的盐,它们的溶剂化物:氨基丙基三乙氧基硅烷,(氨基甲基)三甲基硅烷,2-(三甲基甲硅烷基)乙胺,3-(三甲基甲硅烷基)丙-1-胺,4-(三乙氧基甲硅烷基)丁-1-胺,N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]乙二胺,3-(三甲氧基甲硅烷基)丙胺,3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙胺,(3-甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷,和它们的混合物。

[0051] 根据本发明的有利变型,基团W更特别地表示 C_1 - C_{14} 烷基,任选地被一个或两个羟基或以下基团之一取代,



更优选地,式(I)和/或(II)的化合物使得 R_1 和 R'_1 彼此独立地表示:

*-CH₃,

*-CHO,

*-CH₂OH,

*-CH₂OCH₃,

*-CH₂OSO₂CH₃、-CH₂OSO₂PhCH₃、(Ph= 苯基)

*-COOH、-COOCH₃、-COOCH₂CH₃、-COO(CH₂)₅CH₃、-COO(CH₂)₉CH₃

*-CH₂NR₁₃R₁₄,其中 R_{13} 和 R_{14} 彼此独立地表示氢原子或基团W,该两个基团的至少一个不是氢原子;

*-CONR₁₁R₁₂,其中 R_{11} 和 R_{12} 彼此独立地表示氢,基团W;该两个基团的至少一个不是氢原子。

[0052] 关于 R_2 和 R'_2 ,后者更有利地彼此独立地表示:

*-CH₃

*-CH₂OH

*-COOH、-COOCH₃、-COOCH₂CH₃

*-C(OH)(CH₃)₂、-C(OH)(CH₂CH₃)₂、-C(OH)(CH₂Ph)₂

*-CONR₂₂R₂₃,其中 R_{22} 、 R_{23} ,是相同的或不同的,表示氢原子、基团W,该两个基团的至少一个不是氢原子。

[0053] *-CH₂NR₂₄R₂₅,其中 R_{24} 和 R_{25} 彼此独立地表示氢原子或基团W,该两个基团的至少一个不是氢原子;

*-CH₂OCOCH₃、-CH₂OCOCH₂CH₃、-CH₂OCOCH₂CH₂CH₃、

-CH₂OCOCH₂CH₂CH₂CH₃、-CH₂OCOCH₂CH₂CH₂CH₂CH₃、

-CH₂OCOCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃。

[0054] 关于 R_3 ,这种基团更特别地表示羟基。

[0055] 关于 R'_3 ,这种基团更特别地表示氢、羟基、乙氧基、十二烷基硫代基、甲氨基、乙氨基、丙氨基、丁氨基、戊氨基、己氨基、2-甲基丙酸酯氨基。

[0056] n为0至5的值,优选地为0或1的值。

[0057] 显然,当n等于零时,所述一个或多个环的碳原子携带所要求数目的氢原子。

[0058] 关于 R_4 或 R'_4 ,其表示优选地选自以下的基团:

* H、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基,

* 葡萄糖单元,

* -COCH₃、-COCH₂CH₃、-COCH₂CH₂CH₃、-COCH₂CH₂CH₂CH₃、

-COCH₂CH₂CH₂CH₂CH₃、-COCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃; -COC(CH₃)₃;

* -COOCH₃、-COOCH₂CH₃、-COOCH₂CH₂CH₃、-COOCH₂CH₂CH₂CH₃、

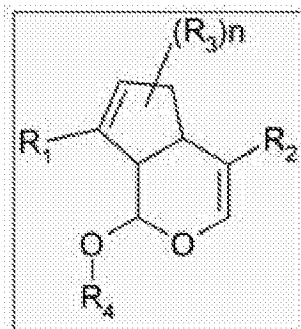
-COOCH₂CH₂CH₂CH₂CH₃,

-CONR₄₂R₄₃,其中 R_{42} 、 R_{43} ,是相同的或不同的,表示氢原子、基团W;

-Si(R₄₄)₃,其中 R_{44} 表示C₁-C₄烷基。

[0059] 式(I)和/或(II)的化合物可以选自以下化合物,它们的光学异构体,几何异构体,它们的互变异构体,它们的对映异构体(如果它们存在的话),它们的盐,它们的溶剂化

物,和它们的混合物:

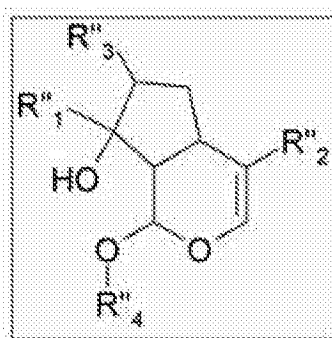


[0060] 优选的式 (I) 化合物,其中 n 等于 0 或 1

R_1	R_2	R_3	R_4
HOCH_2-	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})-, \text{HOC}(\text{O})-,$ CH_3-, H	$\text{HO}-$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-,$ $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{2-},$ $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{3-},$ $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{4-},$ $\text{CH}_3\text{CO}-,$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-,$ $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_2\text{C}(\text{O})-,$ $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{C}(\text{O})-,$ $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-,$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})-,$ $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})-,$ $\text{CH}_3\text{CHCH}_2-,$ $\beta\text{-d-葡萄糖}$
HOCH_2-	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})-, \text{HOC}(\text{O})-,$ $-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{HO}-$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-,$ $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{2-},$ $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{3-},$ $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{4-},$ $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-,$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})-,$ $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})-,$ $\text{CH}_3\text{CHCH}_2-$
$\text{HC}(\text{O})-$	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})-, \text{HOC}(\text{O})-,$ $\text{HOCH}_2-,$ CH_3-	$\text{HO}-$	$\text{H-}, \text{CH}_3\text{CH}_2-,$ $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{2-},$ $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{3-},$ $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{4-},$ $\text{CH}_3\text{CO}-,$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-,$ $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_2\text{C}(\text{O})-,$ $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{C}(\text{O})-,$ $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-,$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})-,$ $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})-,$ $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})-,$ $\text{CH}_3\text{CHCH}_2-,$ $\beta\text{-d-葡萄糖}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})-, \text{HOC}(\text{O})-,$ $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{NHC}(\text{O})-,$ $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_6\text{NHCH}_2-,$ $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{NHCH}_2-$	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})-, \text{HOC}(\text{O})-,$ $\text{HOCH}_2-,$ CH_3-	$\text{HO}-$	$\text{H-}, \text{CH}_3\text{CH}_2-,$ $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{2-},$ $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{3-},$ $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{4-},$

$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{NHCH}-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}-$, $\text{CH}_3\text{NHCH}-$, $\text{CH}_3\text{OC(O)CH(CH}_3\text{)NHC(O)-}$			$\text{CH}_3\text{CO}-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)-}$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_2\text{C(O)-}$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{C(O)-}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)-}$, $(\text{CH}_3)_3\text{COC(O)-}$, $(\text{CH}_3)_2\text{NC(O)-}$, $\text{CH}_3\text{CHCH}_2-$, $\beta\text{-d-葡萄糖}$
HOCH_2-	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHC(O)-}$, $\text{HO}[\text{CH}_2]_2\text{NHC(O)-}$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_2\text{NHC(O)-}$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{NHC(O)-}$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{NHC(O)-}$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{NHC(O)-}$, $\text{FmocNH}[\text{CH}_2]_6\text{NHC(O)-}$, $\text{NH}_2[\text{CH}_2]_6\text{NHC(O)-}$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_2\text{OC(O)-}$, $-\text{CH(O)}$, $-\text{C(OH)(CH}_3)_2$, $-\text{C(OH)(C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{C(OH)(CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $-\text{C(O)N(C}_6\text{H}_5)_2$, $-\text{C(O)NHCH(CH}_3\text{)C(O)OCH}_3$, $-\text{C(O)NH(CH}_2\text{)}_{13}\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OCO}[\text{CH}_2]_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OCO}[\text{CH}_2]_3\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OCO}[\text{CH}_2]_4\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{OCO}[\text{CH}_2]_5\text{CH}_3$	$\text{HO}-$	H- , CH_3CH_2- , $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_2-$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3-$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4-$, $\text{CH}_3\text{CO}-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)-}$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_2\text{C(O)-}$, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{C(O)-}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)-}$, $(\text{CH}_3)_3\text{COC(O)-}$, $(\text{CH}_3)_2\text{NC(O)-}$, $\text{CH}_3\text{CHCH}_2-$, $\beta\text{-d-葡萄糖}$

[0061] 优选地 n 等于 0。

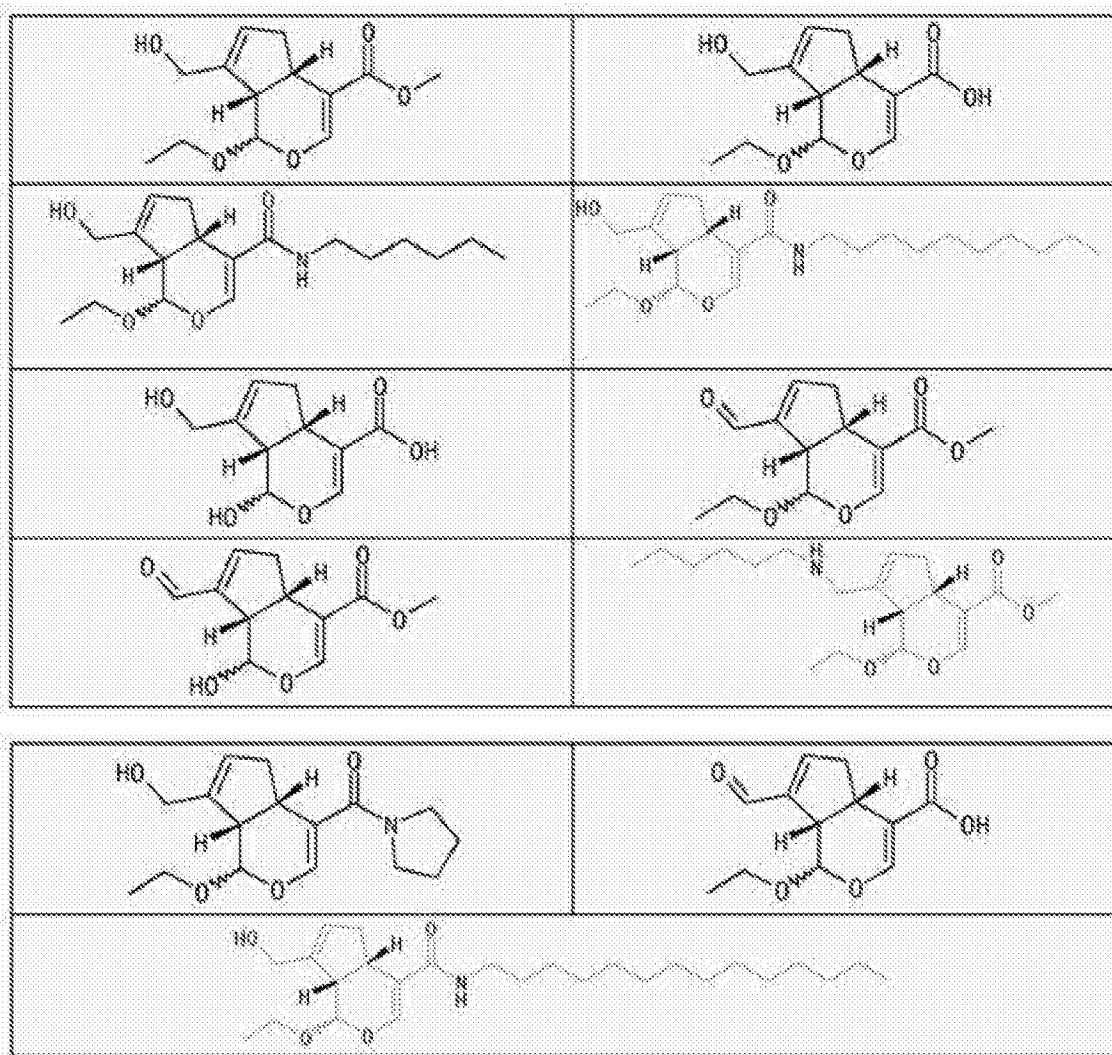


[0062] 优选的式 (II) 化合物

R''_1	R''_2	R''_3	R''_4
$HOCH_2-$	$CH_3OC(O)-$, $HOC(O)-$, CH_3- , $H-$, $-CH_2OH$	$HO-$, $CH_3[CH_2]_3NH-$, $CH_3[CH_2]_4NH-$, $CH_3[CH_2]_5NH-$, $CH_3[CH_2]_6NH-$, CH_3CH_2NH- , CH_3NH- , $C_{12}H_{25}S-$, $-NHCH(CH_3)C(O)OCH_3$, CH_3CH_2O-	$H-$, CH_3CH_2- , $CH_3[CH_2]_2-$, $CH_3[CH_2]_3-$, $CH_3[CH_2]_4-$, CH_3CO- , $CH_3CH_2C(O)-$, $CH_3[CH_2]_2C(O)-$, $CH_3[CH_2]_3C(O)-$, $(CH_3)_3Si-$, $CH_3CH_2OC(O)-$

		H	$(CH_3)_3COC(O)-$, $(CH_3)_2NC(O)-$, CH_2CHCH_2- , β -d- 葡萄糖
$HOCH_2-$	$CH_3CH_2NHC(O)-$, $HO[CH_2]_2NHC(O)-$, $CH_3[CH_2]_2NHC(O)-$, $CH_3[CH_2]_3NHC(O)-$, $CH_3[CH_2]_4NHC(O)-$, $CH_3[CH_2]_5NHC(O)-$, $FmocNH[CH_2]_6NHC(O)-$, $NH_2[CH_2]_6NHC(O)-$, $CH_3[CH_2]_2OC(O)-$, $-CH(O)-$, $-C(OH)(CH_3)_2$, $-C(OH)(C_6H_5)_2$, $C(OH)(CH_2C_6H_5)_2$, $-C(O)N(C_4H_9)-$, $-C(O)NHCH(CH_3)C(O)OCH_3$, $-C(O)NH(CH_2)_{13}CH_3$, $-CH_2OCOCH_3$, $-CH_2OCOCH_2CH_3$, $CH_2OCO[CH_2]_2CH_3$, $CH_2OCO[CH_2]_3CH_3$, $CH_2OCO[CH_2]_4CH_3$, $CH_2OCO[CH_2]_5CH_3$	$H-$, $HO-$	$H-$, CH_3CH_2- , $CH_3[CH_2]_2-$, $CH_3[CH_2]_3-$, $CH_3[CH_2]_4-$, CH_3CO- , $CH_3CH_2C(O)-$, $CH_3[CH_2]_2C(O)-$, $CH_3[CH_2]_3C(O)-$, $(CH_3)_3Si-$, $CH_3CH_2OC(O)-$, $(CH_3)_3COC(O)-$, $(CH_3)_2NC(O)-$, CH_2CHCH_2- , β -d- 葡萄糖

[0063] 作为特别合适的化合物,可以提到以下化合物,以及它们的互变异构体,它们的对映异构体(如果它们存在的话),它们的盐,它们的溶剂化物,和它们的混合物:



[0064] 本发明的其它目的由组合物表示,该组合物在化妆可接受的介质中包含一种或多种如前面所定义的式 (I) 和 / 或 (II) 化合物。

[0065] 该组合物的式 (I) 和 / 或 (II) 化合物的含量更特别地为 0.001 至 20% 重量,相对于组合物重量。

[0066] 附加染料

该组合物可以任选地包含至少一种与式 (I) 和 / 或 (II) 化合物不同的附加染料。

[0067] 在这些附加染料中,可以提到天然的或合成的直接染料,氧化染料与任选地与显色剂结合的氧化显色碱,以及它们的组合。

[0068] 这些直接染料可以例如选自:中性、酸性或阳离子苯硝基化直接染料 (colorants directs nitrés benzéniques),中性、酸性或阳离子偶氮直接染料,四氮杂五次甲基染料,醌类染料,特别是中性、酸性或阳离子蒽醌染料、吡嗪直接染料、三芳基甲烷直接染料,靛胺直接染料和天然直接染料。

[0069] 在这些天然直接染料中,可以提到指甲花醌、胡桃醌、茜素、紫精、胭脂红酸、胭脂酮酸、红紫椴精、没食子蒽醌、靛蓝、姜黄素、小刺青霉素、芹菜定、叶绿素、叶绿酸、苝红素、苏木因、巴西木素、氧化巴西木素、红花染料 (例如如红花素)、类黄酮 (例如桑色素、芹菜定、檀香)、花色素类 (芹菜定类型)、类胡萝卜素、丹宁、高粱红、和胭脂虫红、或它们的混合物。还可以使用包含这些天然染料的提取物或熬出物,尤其基于指甲花的药膏或提取物。

[0070] 合成或天然来源的直接染料的含量,当组合物包含它们时,更特别地为 0.001-10% 重量,相对于组合物重量。

[0071] 在氧化显色碱中,可以提到对-苯二胺,双-苯基亚烷基二胺,对-氨基苯酚,双-对-氨基苯酚、邻-氨基苯酚、杂环碱和它们的加成盐,它们的溶剂化物。

[0072] 在这些显色剂中,尤其可以提到间-亚苯基二胺,间-氨基苯酚,间-二苯酚、萘显色剂,杂环显色剂和它们的加成盐,它们的溶剂化物。

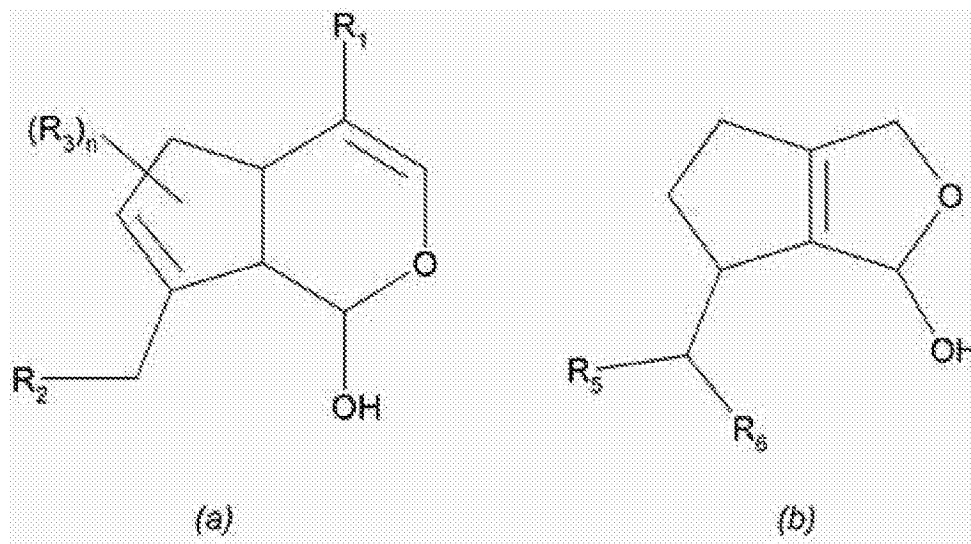
[0073] 任选地存在于染色组合物中的一种或多种氧化显色碱通常每种以组合物总重量的 0.001-10% 重量,优选地 0.005-6% 重量的量存在。

[0074] 所述一种或多种显色剂,如果它们存在,每种通常以组合物总重量的 0.0001-10% 重量,优选地 0.005-6% 重量的量存在。

[0075] 任选化合物

该组合物还可以包含任选的化合物,如,上面定义的非糖基化或糖基化的环烯醚萜衍生物,这些化合物是单独的或为混合的:

i)以下式 (a) 和 / 或式 (b) 的非糖基化环烯醚萜,它们的光学或几何异构体,它们的无机或有机酸盐,它们的溶剂化物:



式 (a) 和 / 或 (b), 其中:

- R_1 表示氢原子, 甲基, 羟甲基, 醛基团; 基团 $-CO_2R_4$, 其中 R_4 表示氢原子或 C_1-C_2 烷基; $-CH_2-$ 葡萄糖基团;

- R_2 表示氢原子, 羟基, 葡萄糖基;

- R_3 , 是相同的或不同的, 表示氢原子, 羟基, (C_1-C_4) 烷氧基团; 羟基的数目不超过 2;

- n 为 1 至 5 的整数;

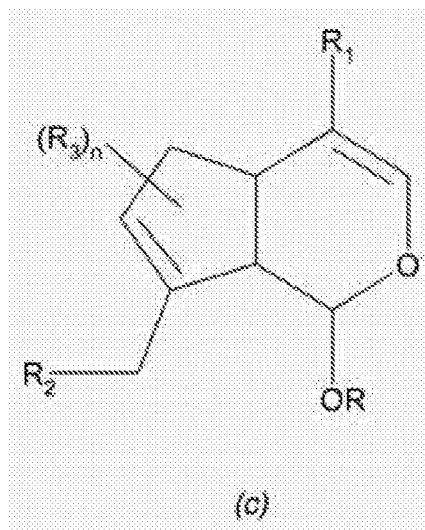
- R_5 表示基团 $-CO_2R'_6$, 其中 R'_6 表示氢原子, C_1-C_2 烷基, 碱金属阳离子, 铵基团;

- R_6 表示氢, $-CO_2R'_6$ 基团, 其中 R'_6 表示氢原子, C_1-C_2 烷基, 碱金属阳离子, 铵基团;

或包含所述式 (a) 和 / 或式 (b) 化合物的植物提取物, 选自以下植物的提取物: 阿拉伯婆婆纳 (*Veronica persica*); 柴龙树 (*Apodytes dimidiata*); 香楠 (*Randia canthioides*); 达仑木 (*Tarenna attenuata*);

ii)以下式 (c) 的非糖基化环烯醚萜,它们的光学或几何异构体,它们的无机或有机酸

的盐,它们的溶剂化物:



式 (c), 其中:

- R_1 表示羟甲基,基团 $-CO_2R_4$, 其中 R_4 表示氢原子或 C_1-C_2 烷基;糖基团;
- R_2 表示氢原子,羟基,糖基团;
- R_3 ,是相同的或不同的,表示氢原子,羟基, (C_1-C_4) 烷氧基;羟基的数目不大于 2;
- R 表示糖基团;
- n 为 1 至 5 的整数;
- 糖基团是来自醛糖或醛糖衍生物的衍生物;
- 所述一种或多种式 (c) 的化合物已预先或同时地经受染色方法,该步骤在于用氢原子代替基团 R ;
- 所述一种或多种式 (c) 化合物任选地已经受其在于借助于酶实施的用氢原子代替基团 R 的预先步骤;

或包含所述式 (c) 化合物的植物提取物,其选自以下植物的提取物:六道木 (*Abelia grandiflora*), *Adenorandia kalbreyeri*, *Adina polycephala*, 野菰薄变种 (*Aeginetia indica* var. *Gracilis*), *Asperu* sp, *Asystasia bel*, 桃叶珊瑚 (*Aucuba japonica*), 海欖雌 (*Avicennia marina*), *Bartsia trixago*, 美洲醉鱼草 (*Buddleja Americana*), 皱叶醉鱼草 (*Buddleja crispa*), 日本醉鱼草 (*Buddleja japonica*), *Canthium schimperianum*, *Castilleja wightii*, *Chaenorhinum minus*, *Clerodendrum serratum*, *Coprosma* sp, *Cornus officinalis*, *Craibiodendron henryi*, *Cremaspora triflora*, *Crucianel* sp, *Daphniphyllum calycinum*, *Daphniphyllum humile*, *Daphniphyllum macropodum*, *Eremostachys gbra*, *Escallonia* sp, *Eucommia ulmoides*, *Feretia apodanthera*, *Galium humifusum*, *Galium verum*, *Gardenia jasminoïdes*, *Garrya elliptica*, *Globuria dumulosa*, *Hedyotis corymbosa*, *Hygrophil difformis*, *Ixeris chinensis*, *miastrum galeobdolon* (*mium galeobdolon*), *miophlomis rotata* (*Phlomis rotata*), *Leonotis nepetaefolia*, *Linaria* sp, *Morinda coreia*, *Mussaenda pubescens*, *Nepeta cilicia*, *Nepeta nuda* ssp. *Albiflora*, *Odeontites verna*, *Oldenndia corymbosa*, *Paederia scandens*, *Pedicuris chinensis*, *Pedicuris condensata*, *Pedicuris dolichocymba*, *Penstemon confertus*, *Penstemon deutus*, *Penstemon richardsonii*,

Penstemon serratus, *Pithecoctenium crucigerum*, *Pntago alpina*, *Pntago carinata*, *Pntago gopus*, *Pntago nceota*, *Pntago subuta*, *Premna barbata*, *Randia dumetorum*, *Rhododendron toucheae*, *Rothmannia withfieldii*, *Rubia peregrina*, *Rubia tinctorum*, *Saprosma scortechinii*, *Scrophuria korainensis*, *Scrophuria lepidota*, *Scrophuria ningpoensis*, *Scyphiphora hydrophylcea*, *Swida controversa*, *Syringa vulgaris*, *Tarennia kotoensis*, *Tecoma heptaphyl*, *Thevetia gaumeri*, *Thevetia peruviana*, *Verbascum xum*, 龙葵毛(*Verbascum nigrum*), *Verbascum phlomoides*, *Verbascum salviifolium*, *Verbascum sinuatum*, 毛蕊花属(*Verbascum thapsus*), *Verbascum undutum*, *Veronica derwentiana*, 牡荆属(*Vitex nigrum*), *Wendndia formosana*, 优选 *Gardenia jasminoïdes*

和它们的混合物。

[0076] 路易斯酸

根据一种实施方案,根据本发明的组合物包含至少一种路易斯酸,特别地选自硼卤化物,铝卤化物。

[0077] 路易斯酸可以相对于该组合物的总重量以 0.001-10%,优选地 0.01-5% 重量的含量存在。

[0078] 盐

包含所述一种或多种式 (I) 和 / 或 (II) 的化合物的组合物可以任选地包含一种或多种盐。

[0079] 当它们存在时,后者通常选自有机盐和 / 或无机盐,以及它们的组合。

[0080] 特别地,构成这些盐的阴离子可以可以同样好地是无机的(氯离子、碳酸根、碳酸氢根、硫酸根、硫酸氢根、氢氧根、硅酸根、磷酸根、磷酸氢根...)或有机的(天冬酸根、甲酸根、乙酸根、乳酸根、柠檬酸根、葡萄糖酸根、琥珀酸酯、苹果酸根、富马酸根、乳清酸根...).

[0081] 构成这些盐的阳离子,与上述阴离子结合,可以同样好地来自碱金属(优选地锂、钠、钾),碱土金属(优选镁、钙),过渡金属(钪、钛、钒、锰、钼、铁、钴、镍、铜、锌、银、金)。其它阳离子还可以形成盐,如铵。

[0082] 优选地,构成这些盐并与前述阴离子结合的阳离子选自碱金属(锂、钠、钾),碱土金属(镁、钙),铵,以及以下过渡金属:锰、钼、铁、铜、锌、银和金。

[0083] 当它们存在时,它们的含量相对于组合物重量占 0.001-40% 重量,和更优选地相对于组合物重量的 0.001-20% 重量。

[0084] 其它成分

化妆可接受的介质通常至少包含水或水和至少一种有机溶剂的混合物。作为有机溶剂,例如可以提到 C₁-C₄低级烷醇,如乙醇和异丙醇;多醇,如 1,3-丙二醇或 1,6-己二醇和多醇醚,如 2-丁氧基乙醇,丙二醇,丙二醇单甲基醚,二乙二醇单乙基醚和单甲基醚,以及芳族醇,如苯甲醇或苯氧乙醇,和它们的混合物。

[0085] 所述溶剂,当它们存在时,优选地以相对于组合物重量的 1-99% 重量,和更优选地相对于组合物重量的 5-95% 重量的比例存在。

[0086] 在根据本发明的方法中使用的组合物还可以包含各种通常用在用于头发染色的组合物中的助剂,如阴离子、阳离子、非离子、两性、两性离子表面活性剂或它们的混合物,

阴离子、阳离子、非离子、两性、两性离子聚合物或它们的混合物,无机或有机增稠剂,和特别地阴离子、阳离子、非离子和两性聚合物缔合性增稠剂、抗氧化剂、渗透剂、螯合剂、香料、缓冲剂、分散剂、调理剂,如例如改性或非改性的、挥发性或非挥发性硅酮、如氨基硅酮,成膜剂、神经酰胺、防腐剂、乳浊剂、导电聚合物。

[0087] 特别地,使用的组合物可以包含至少一种附加化合物,其选自二羟基丙酮,维生素 C, 氧化维生素 C, 原儿茶醛 (protocatéchaldehyde), 靛红, 苏木精和它们的混合物。

[0088] 上述助剂通常以相对于组合物重量 0.01 ~ 20 重量 % 的量存在。

[0089] 当然,本领域技术人员可以选择这种或这些任选的补充化合物使得根据本发明的染色组合物内在有关的有利性质不被或基本上不被所设想的一种或多种添加所损害。

[0090] 该组合物的 pH 通常为大约 3-14, 和优选地大约 4-11, 更优选地大约 6-11 和更优选地 7-9.5。它可以借助于在角蛋白纤维的染色中通常使用的酸化剂或碱化剂或借助于传统缓冲体系被调节至希望的值。

[0091] 在酸化剂中,作为实例,可以提到无机酸或有机酸,如盐酸,正磷酸,羧酸,如乙酸、酒石酸、柠檬酸、乳酸、磺酸。

[0092] 在碱化剂中,作为实例,可以提到氨、碱性碳酸盐、胺,其将在下文进行详述。

[0093] 该组合物可以以各种形式存在,如以液体、霜、凝胶、在使用前待混合以获得糊剂、浸剂的粉末的形式或其它适合进行角蛋白纤维,特别是头发的染色的形式。

[0094] 染色方法

根据本发明的方法因此在于将上述组合物施用在角蛋白纤维上。

[0095] 基团 R_4 , R'_4 的去保护

注意的是,如果所述一种或多种式 (I) 和 / 或 (II) 的化合物用不同于糖的保护基团 R_4 或 R'_4 进行保护,有利地后者预先地或与染色方法同时地经受其在于用氢原子代替基团 R_4 或 R'_4 的步骤。

[0096] 这种反应可以通过本领域技术人员已知的任何方式进行实施,特别它可以通过酸试剂或碱试剂进行实施,酸性试剂例如选自柠檬酸、酒石酸、乳酸、苯甲酸、抗坏血酸,碱性试剂选自例如氢氧化钠、伯或仲胺。

[0097] 因此,在其中该操作与染色方法同时发生的情况下,正好在将其施用在纤维上之前将碱试剂或酸试剂添加到该组合物中。

[0098] 在其中该操作在施用在纤维上之前发生的情况下,更特别地将碱试剂或酸试剂添加到式 (I) 和 / 或 (II) 的化合物的水溶液中。

[0099] 该操作通常在 20 ~ 70°C 的温度下和在 1 分钟到 5 小时的时间段中发生。

[0100] 可以直接在根据本发明的染色方法中使用反应产物,或提取该得到的化合物,例如通过使用溶剂,如乙酸乙酯进行。

[0101] 去糖基化

注意的是,如果所述一种或多种式 (I) 和 / 或 (II) 的化合物进行了糖基化,后者有利地预先地或与染色方法同时地经受其在于用氢原子代替基团 R_4 或 R'_4 的步骤。

[0102] 这种反应可以通过本领域技术人员已知的任何方式进行实施和尤其它可以借助于酶进行实施,该酶例如选自异构酶 (isomerase), β -葡萄糖苷酶,例如来自甜杏仁的那些 (EC3.2.1.21)。

[0103] 因此,在其中该操作与染色方法同时地发生的情况下,正好在将组合物施用在纤维上之前将酶加入到组合物中。

[0104] 在其中该操作在施用在纤维上之前地发生的情况下,更特别地将该酶加入到式 (I) 和 / 或 (II) 化合物的进行缓冲的水溶液中 (例如乙酸盐, 5.5-6 的 pH)。

[0105] 优选地,式 (I) 和 / 或 (II) 的化合物的浓度为 10-30mM。

[0106] 如果酶存在的话,在染料组合物中使用的酶的浓度为相对于所述组合物总重量的 0.005% ~ 40% 重量,优选相对于所述组合物总重量的 0.05% ~ 10% 重量。

[0107] 该操作通常在 20 ~ 45°C 的温度下和在 1 小时到 5 小时的时间段期间发生。

[0108] 可以在根据本发明的染色方法中直接使用该反应产物,或提取该获得的化合物,例如通过使用溶剂如乙酸乙酯进行。

[0109] 第二组合物

根据本发明的一种特定变型,在至少一种第二组合物存在时施用该组合物,该第二组合物包含至少一种选自以下的成分:胺、醛化合物或亚胺化合物、亲核化合物、亲核羰基化合物、盐,单独的或它们的组合。

[0110] 根据第一种实施方案,根据本发明的组合物在包含一种或多种前述成分的第二组合物之后连续进行施用并且不进行中间冲洗。

[0111] 根据优选的第二种实施方案,根据本发明的组合物在施用在纤维上之前与包含至少一种或多种所述成分的至少一种组合物进行混合。

[0112] 因此,注意的是,在本发明中使用的组合物可获自多种组合物的即时混合。

[0113] 如前面指出地,第二组合物包含至少一种选自以下的成分:胺、醛或亚胺化合物、亲核化合物、亲核羰基化合物、盐,单独或组合的。

[0114] 胺

根据本发明的这种实施方案,所述一种或多种胺或选自伯胺,仲胺或它们的加成盐,氨,羟胺,或它们的混合物。

[0115] 通常地,在本发明的范围中可使用的这些胺基化合物的加成盐尤其选自与酸的加成盐,如盐酸盐、氢溴酸盐、硫酸盐、柠檬酸盐、琥珀酸盐、酒石酸盐、乳酸盐、对甲苯磺酸盐、苯磺酸盐、十二烷基苯磺酸盐、磷酸盐和乙酸盐,优选盐酸盐、柠檬酸盐、琥珀酸盐、酒石酸盐、磷酸盐、乳酸盐。

[0116] 特别地,在本发明的范围内可使用的所述一种或多种伯胺或仲胺选自将在下面详述的式 (III) 的胺,胺基化聚合物,嘌呤碱,以及它们的加成盐,和它们的组合。

[0117] 特别地,式 (III) 为以下:



式 (III),其中 R'_7 , R'_8 ,彼此独立地表示:

- 氢原子

- 线性、支化和 / 或环状、饱和和 / 或不饱和的、芳族或非芳族 C_1 - C_{20} 烃基团,可以包含 1-5 个碳-碳双键和 / 或任选地被取代,任选地被插入有一个或多个杂原子和 / 或被插入有一个或多个包含至少一个杂原子或含至少一个杂原子的基团 (优选地选自氧、氮、硫、 $C=O$ 、 $P=O$ 、 $C=S$ 、 SO 、 SO_2 或它们的组合) 的基团和 / 或硅;所述烃基团 R'_7 和 R'_8 可以任选地与跟它们每个连接的氮原子一起形成具有 5 或 7 个环单元的杂环,其是饱和或不饱和的,任选地

被取代的,任选地是芳族,任选地与具有 6 个环单元的芳族或杂芳族环稠合,任选地包含与氮相同或不同的其它杂原子;该烃基团不包含硝基、亚硝基、过氧基或重氮官能团。

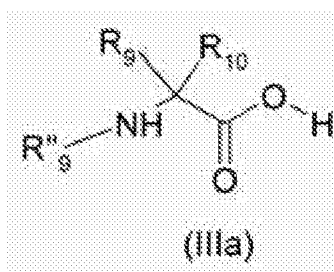
[0118] 式 (III) 的化合物有利地不是在角蛋白纤维的染色中使用的氧化显色碱也不是氧化显色剂。

[0119] 优选地,作为取代基存在的基团,如果它们存在,选自呈酸或盐化形式的羧酸基;羟基; C_1-C_4 烷氧基, (C_1-C_8) 烷氧基羰基;巯基; (C_1-C_4) 烷基硫代基;氨基;单-和双- (C_1-C_4) 烷基氨基;氨基羰基;单-和双- (C_1-C_2) 烷基氨基羰基; (C_1-C_4) 烷基羰基氨基;苯基,吡啶基、吡咯基,咪唑基,任选地被一个或多个 C_1-C_2 烷基、羟基取代。

[0120] 特别地,所述一种或多种式 (III) 的胺,是相同的或不同的,包含 1-5 个伯胺和/或仲胺官能团;所述一种或多种胺不包含 N-N 链。同样,所述一种或多种式 (III) 的胺不包含多于两个彼此连接的杂原子。

[0121] 优选地,所述一种或多种胺是式 (III) 的化合物,更特别地选自在下面的式 (IIIa)-(IIIi), (IIIi') 的化合物,以及它们的加成盐,它们的溶剂化物:

。通式 (IIIa) 的氨基酸和/或衍生物:



在式 (IIIa) 中:

- R_9 表示氢原子、线性或支化的 C_1-C_6 烷基(优选地被一个或多个羟基、羟基羰基、硫羟基、 (C_1-C_4) 烷基硫代基、酰氨基、氨基、胍基取代)、苯基(任选地被一个或多个羟基取代)、吡啶基(任选地被一个或多个羟基取代),咪唑基、吡咯基(任选地被 C_1-C_2 烷基取代);或未被取代的苯基,

- R'' 表示氢、 C_1-C_4 烷基、或未被取代的苯基,

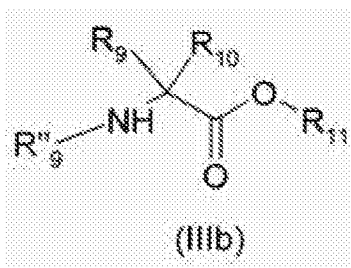
- R_{10} 表示氢或 C_1-C_4 烷基,

- R'' 和 R_9 可以与跟它们连接的氮原子一起形成具有 5 或 6 个环单元的饱和杂环。

[0122] 作为式 (IIIa) 的化合物的实例,尤其可以提到以下化合物,它们的盐,它们的水合物,它们的光学或几何异构体,它们的对映异构体:天门冬酰胺、半胱氨酸、谷氨酰胺、组氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、苯基丙氨酸、脯氨酸、吡咯赖氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸,和它们的加成盐。

[0123] 根据一种其它变型,式 (IIIa) 的化合物有利地选自以下化合物,它们的盐,它们的水合物,它们的光学或几何异构体,它们的对映异构体:2-氨基-2-甲基丙酸; α -甲基-DL-苯基丙氨酸;D, L- α -(羟基甲基)丙氨酸;D, L- α -甲基-间-酪氨酸; α -甲基-D, L-色氨酸;D, L- α -甲基组氨酸二盐酸盐;L-2-甲基丝氨酸;(S)-2-甲基半胱氨酸;(S)-2-甲基-2-吡咯烷甲酸。

[0124] 。来自通式 (IIIb) 的氨基酸和/或衍生物的酯:



式 (IIIb), 其中:

-R₉表示氢原子、线性或支化的 C₁-C₆烷基, 优选地被一个或多个羟基、羟基羰基、(C₁-C₄) 烷氧基羰基、硫羟基、(C₁-C₄) 烷基硫代基、酰氨基、氨基、胍基取代、苯基 (任选地被一个或多个羟基取代)、吡啶基 (任选地被一个或多个羟基取代)、咪唑基、吡咯啉基 (任选地被 C₁-C₂烷基取代); 或未被取代的苯基,

-R'₉表示氢、C₁-C₄烷基、或未被取代的苯基

-R₁₀表示氢或 C₁-C₄烷基,

-R'₉和 R₉可以与跟它们连接的氮原子一起形成具有 5 或 6 个环单元的饱和杂环。

[0125] -R₁₁表示:

- 线性或支化的, 饱和或不饱和的并任选地包含 1-5 个共轭或非共轭的碳-碳双键的 C₁-C₁₈烃基团, 其任选地如前面指出地被取代, 任选地被插入有一个或多个杂原子和 / 或被插入有一个或多个包含至少一个杂原子, 优选地选自氧、氮、硫、C=O、C=S、SO、SO₂或它们组合的杂原子的基团; 该烷基不包含硝基、亚硝基、过氧基或重氮官能团;

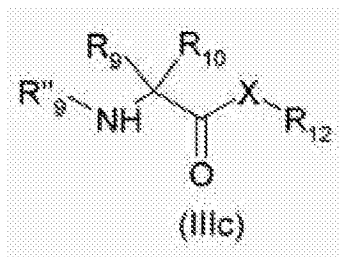
- 未被取代的苄基。

[0126] 根据一种特定的变型, R₉和 R₁₁可以任选地形成具有 5 个环单元的饱和碳环。

[0127] 优选地 R₁₁表示线性或支化的任选地被取代的 C₁-C₁₀烷基; 苄基; 和更优选地, 线性或支化的 C₁-C₄烷基, 其任选地被至少一个羟基, 优选地 1-2 个羟基取代; 苄基。

[0128] 作为式 (IIIb) 的实例, 可以提到以下化合物, 它们的盐, 它们的水合物, 它们的光学或几何异构体, 它们的对映异构体: 甲氧基酪氨酸, 乙基哌啶-2-羧酸盐; D, L 苯基丙氨酸甲酯; L- 胱氨酸二甲酯; L- 亮氨酸甲酯; 2- 氨基-3- 甲基- 丁酸甲酯; L- 苯基丙氨酸乙酯; L- 谷氨酸二乙酯; 乙基-2- 氨基-3- 甲基丁酸酯; D, L- 丝氨酸甲酯; 酪氨酸甲酯; L- 半胱氨酸乙酯; L- 组氨酸甲酯; (S) 吡咯烷-2- 甲酸甲酯; 2- 氨基乙酸甲酯; 乙基甘氨酸; H-DL- 丙氨酸乙酯; DL 酪氨酸乙酯; 甲基-2-(苯基氨基) 乙酸酯; 谷氨酸乙酯; DL 天门冬氨酸 α, β 叔丁基二酯; L- α- 氨基异己酸乙酯; 苄基甘氨酸酯对甲苯磺酸盐; DL 丙氨酸甲酯; 5- 羟基-DL- 色氨酸甲酯; DL- 苏氨酸甲酯; DL 脯氨酸叔丁酯; DL 苯基丙氨酸甲酯。

[0129] 。来自通式 (IIIc) 的氨基酸和 / 或 衍生物的酰胺和 硫代酸酯:



式 (IIIc), 其中:

-R₉表示氢原子, 线性或支化的 C₁-C₆烷基 (优选地被一个或多个羟基, (C₁-C₄) 烷氧基

羰基, 羟基羰基, 硫羟基, (C₁-C₄) 烷基硫代基, 酰氨基, 氨基, 胍基取代), 苯基 (任选地被一个或多个羟基取代), 吡啶基 (任选地被一个或多个羟基取代), 咪唑基、吡咯啉基 (任选地被 C₁-C₂ 烷基取代);

-R'₉ 表示氢或 C₁-C₄ 烷基, 任选地被羟基磺酰基取代;

-R₁₀ 表示氢或 C₁-C₄ 烷基;

-R'₉ 和 R₉ 可以与跟它们连接的氮原子一起形成具有 5 个环单元的饱和杂环;

-R₁₂ 表示:

* 氢原子

*C₁-C₆ 烷基 (优选地被一个或多个羟基、硫羟基、(C₁-C₄) 烷基硫代基、酰氨基、氨基取代)、苯基 (任选地被一个或多个羟基取代)、吡啶基 (任选地被一个或多个羟基取代)、咪唑基、吡咯啉基 (任选地被 C₁-C₂ 烷基取代);

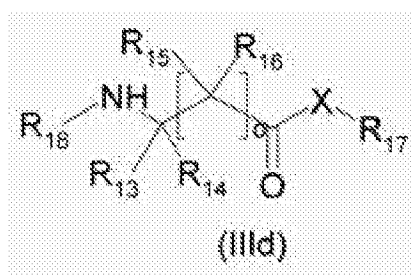
-X 表示硫原子或氮原子。

[0130] 根据一种特定的变型, R₉ 和 R₁₂ 可以任选地形成具有 5、6、7 个环单元的饱和碳环。

[0131] 在其中 X 表示氮原子的情况下, R₁₂ 表示如前面定义的烷基, 特别地氨基酸残基和/或它们的相应的甲酯或乙酯, 选自丙氨酸、精氨酸、天门冬酰胺、天冬氨酸酯 (aspartate)、半胱氨酸、谷氨酸酯、谷氨酰胺、甘氨酸、组氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、苯基丙氨酸、脯氨酸、吡咯赖氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、式 (IIIc) 的化合物表示二肽、寡肽。

[0132] 作为式 (IIIc) 的化合物的实例, 可以提到以下化合物, 它们的盐, 它们的水合物, 它们的光学或几何异构体, 它们的对映异构体: 3-氨基-二氢噻吩-2-酮; DL 高半胱氨酸硫代内酯; DL-亮氨酸-DL-丙氨酸, 天冬甜素; (S)-吡咯烷-2-甲酰胺; [N-(乙酰氨基)]-2-氨基乙烷磺酸; DL-丙氨酸-DL-苯基丙氨酸; 2-(2-氨基乙酰氨基)-3-(4-羟基苯基) 丙酸; 2-(2-氨基乙酰氨基)-乙酸; (R)-3-氨基环己亚胺-2-酮; 甘氨酸酰胺; L-亮氨酸酰胺; 2-氨基丙二酰胺; 2-(2-氨基-3-甲基丁酰氨基)-丙酸; L-酪氨酸-L-丙氨酸; L-缬氨酸-L-苯基丙氨酸; 肌氨酸-L-苯基丙氨酸; L-酪氨酸-β-丙氨酸; 氨基乙酰-L-脯氨酸; 氨基乙酰-DL-缬氨酸; 2-氨基丙二酰胺; L-蛋氨酸酰胺; 2-氨基-3-甲基丁酰胺; D-丙氨酸酰胺; L-酪氨酸酰胺; 天门冬氨酸酰胺; L-酪氨酸酰胺; L-精氨酸酰胺; 赖氨酸酰胺; 苏氨酸酰胺; 异亮氨酸酰胺; 组氨酸酰胺; DL 丙氨酸酰胺; 2-氨基-3-(4-羟基-苯基)-丙酰胺; DL-色氨酸酰胺; N-羟基-L-精氨酸乙酸盐 (H-ARG-NH₂ 2AcOH); 天门冬酰胺酰胺; α, γ-L-谷氨酸二酰胺盐酸盐; D-苯基丙氨酸酰胺; D-亮氨酸酰胺; L-谷氨酸 α-酰胺; L-蛋氨酸酰胺; L-胱氨酸双酰胺; 甘氨酸酰胺乙酸盐; D-赖氨酸酰胺; 甘氨酸酰胺; L-异谷氨酸酰胺 γ-甲酯; D-精氨酸酰胺; (S) 吡咯烷-2-甲酰胺; 脯氨酸组胺, 或它们的混合物。

[0133] 。通式 (IIIId) 的胺基化合物:



式 (IIIId), 其中 :

$-R_{13}$, R_{14} , R_{15} , R_{16} 彼此独立地表示 :

* 氢原子

* 线性、支化和 / 或环状的, 饱和和 / 或不饱和的 C_1-C_{20} 烃基团, 可以包含 1-5 个碳-碳双键, 任选地是芳族的, 任选地如前面指出地被取代, 任选地被插入有一个或多个杂原子和 / 或被插入有一个或多个包含至少一个杂原子, 优选地选自氧、氮、硫、CO、C=S、SO、SO₂或它们组合的杂原子的基团, 任选地携带至少一个基团羟基或 C_1-C_2 烷氧基, 所述烷基 R_{13} 和 R_{14} 或 R_{14} 和 R_{15} 或 R_{15} 和 R_{16} 可以任选地与跟它们每个连接的碳原子一起形成具有 5 或 7 个环单元的饱和或不饱和的杂环, 任选地如前面指出地被取代, 任选地是芳族的, 任选地包含与氮相同或不同的其它杂原子; 该烷基不包含硝基、亚硝基、过氧基或重氮官能团; 更特别地 C_1-C_{10} 烷基, 任选地是被取代的; 和优选地, 线性或支化的 C_1-C_8 烷基, 任选地被至少一个羟基, 优选地 1-2 个羟基取代, 羟基羰基, 脲基, (C_1-C_4) 烷氧基羰基; 未被取代的苯基;

$-X$ 表示氮原子、氧原子或硫原子,

$-R_{17}$ 表示 :

* 氢原子

* 线性或支化的, 饱和或不饱和 C_1-C_{18} 烃基团, 任选地包含 1-5 个共轭或非共轭的碳-碳双键, 任选地如前面指出地被取代, 任选地被插入有一个或多个杂原子和 / 或被插入有一个或多个包含至少一个杂原子, 优选地选自氧、氮、硫、CO、C=S、SO、SO₂或它们组合的杂原子的基团; 该烷基不包含硝基、亚硝基、过氧基或重氮官能团; 更特别地 R_{17} 表示氢, 线性或支化的任选地被取代的 C_1-C_{10} 烷基; 和优选地, 氢, 线性或支化的 C_1-C_4 烷基, 其任选地被至少一个羟基, 优选地 1-2 个羟基取代;

$-R_{18}$ 表示 :

* 氢原子

* 线性或支化的 C_1-C_8 烷基, 任选地如前面指出被取代, 任选地被插入有一个或多个杂原子和 / 或被插入有一个或多个包含至少一个杂原子, 优选地选自氧、氮、硫、CO、C=S、SO、SO₂或它们组合的杂原子的基团, 任选地携带至少一个基团羟基或 C_1-C_2 烷氧基; 该烷基不包含硝基、亚硝基、过氧基或重氮官能团,

$-o$ 为 0 至 5 的整数。

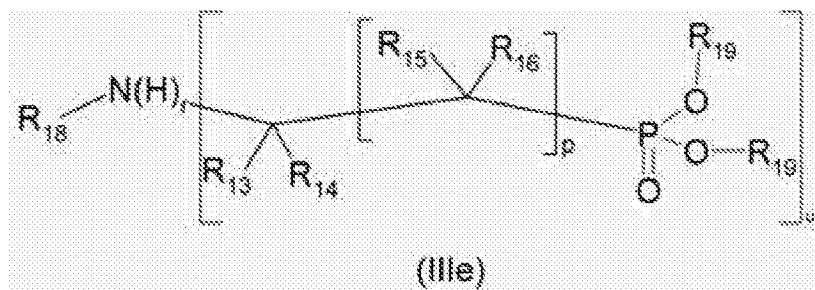
[0134] 根据本发明的一种其它变型, 基团 R_{16} 和 R_{17} 可以任选地与跟它们每个连接的碳原子 (对于 R_{16}) 和 X 原子 (对于基团 R_{17}) 一起形成具有 5 或 6 个环单元的饱和或不饱和杂环, 任选地如前面指出地被取代, 任选地是芳族的, 任选地包含与氮相同或不同的其它杂原子。

[0135] 根据本发明的一种其它变型, 基团 R_{18} 和 R_{15} 可以任选地与跟它们每个连接的氮原子 (对于 R_{18}) 和碳原子 (对于基团 R_{15}) 一起形成具有 5 或 6 个环单元的饱和或不饱和的杂环, 任选地如前面指出地被取代, 任选地是芳族的, 任选地包含与氮相同或不同的其它杂原子。

[0136] 作为式 (IIIId) 的化合物的实例, 可以提到以下化合物, 它们的盐, 它们的水合物, 它们的光学或几何异构体, 它们的对映异构体, 如果它们存在的话: L-2-氨基己酸酰胺; L-苯基丙氨酸酰胺; (S) (+) 氨基琥珀酸; (R)-2-(甲基氨基) 琥珀酸; 3-哌啶甲酸乙

酯;3-哌啶甲酸;3-苯基-β-丙氨酸;3-氨基丁酸乙基酯;2-羧乙基胺;DLβ-氨基己二酸;β-丙氨酸乙酯;3-氨基-3-脒基-N-丁酸乙酯;(S)-氨基琥珀酸二甲酯;βL-丙氨酸甲酯;4-羧基乙氧基哌啶;4-氨基丁酸;DL-β-氨基己二酸;4-(甲基氨基)丁酸;乙基-γ-氨基丁酸酯;六氢烟酰胺;4-甲酰胺哌啶;3-氨基甲酰基-2,2,5,5-四甲基吡咯烷;或它们的混合物。

[0137] 通式 (IIIe) 的胺基化合物:



式 (IIIe), 其中:

-R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ 和 R₁₈ 具有与前面相同的含义。

[0138] -R₁₉ 表示:

* 氢原子

* 线性或支化的 C₁-C₈ 烷基, 其任选地如前面指出地被取代, 任选地被插入有一个或多个杂原子和 / 或被插入有一个或多个包含至少一个杂原子, 优选地选自氧、氮、硫、CO、C=S、SO、SO₂ 或它们组合的杂原子的基团, 任选地携带至少一个羟基或 C₁-C₂ 烷基基; 该烷基不包含硝基、亚硝基、过氧基或重氮官能团,

-p 为 0 至 7 的整数。

[0139] -u 是等于 1 或 2 的整数。当 u 等于 2 时, 这时基团 R₁₈ 表示氢;

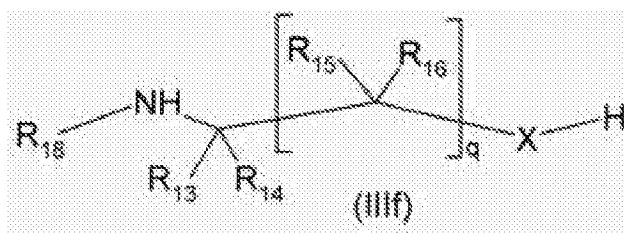
-r 等于 0 或 1, 理解的是当 u 等于 1 时, 这时 r 等于 1 和当 u 等于 2 时, 这时 r 等于 0;

根据本发明的一种其它变型, 基团 R₁₃ 和 R₁₄ 可以任选地与跟这些取代基连接的碳原子 (对于 R₁₃ 和 R₁₄) 一起形成具有 5 或 6 个环单元的饱和杂环。

[0140] 作为 (IIIe) 化合物的实例, 可以提到以下酸, 它们的光学异构体, 几何异构体, 它们的对映异构体 (如果它们存在的话), 以及它们的盐, 它们的水合物: (1-氨基乙基) 膦酸, (氨基甲基) 膦酸, (1-氨基乙基-1-环己基)-膦酸, (1-氨基丙基) 膦酸, (1-氨基丁基)-膦酸, 亚氨基-双(甲基膦酸), (1-氨基-2-甲基丙基)-膦酸, (1-氨基-2-苯基乙基) 膦酸, (1-氨基-1-甲基乙基)-膦酸, (1-氨基-3-甲基丁基) 膦酸, 1-氨基-苄基膦酸, 1-氨基己基膦酸, 二乙基(氨基乙基)膦酸 (特别地草酸盐), 四乙基(氨基亚甲基)双膦酸 (特别地它的盐), (1-氨基-2,2-二甲基丙基) 膦酸, N-甲基氨基甲基膦酸, (1-氨基戊基) 膦酸, (1-氨基-2-甲基丁基) 膦酸, (1-氨基辛基) 膦酸, (1-氨基-1-甲基丙基) 膦酸, (1-氨基-1,2-二甲基丙基) 膦酸, (1-氨基-1,3-二甲基丁基) 膦酸, (1-氨基-1-甲基丁基)-膦酸, (1-氨基-1-环戊基) 膦酸, (1-氨基-羟基羰基)-丙基膦酸, (1-氨基-1-甲基乙基) 膦酸, 1-氨基-2-甲基-丁基膦酸, 1-膦酰基-2-苯基乙胺, (氨基甲基) 膦酸, 3-氨基丙基膦酸, 2-氨基-2-甲基-4-膦酰基丁酸和它们的乙酯 (二乙基(3-氨基丙基)膦酸 (特别地草酸盐), 3-(N-羟基氨基)丙基膦酸, 2-氨基-2-甲基-4-膦酰基丁酸, (3-氨基丙基)膦酸二乙酯, 2-氨基-4-膦酰基丁酸, 2-氨基乙基膦酸, 2-氨

基-3-磷酸基丙酸, (2-氨基乙基) 磷酸二乙酯, (2-氨基乙基) 磷酸二乙基, (2-((2-吡咯烷基-羰基) 氨基) 乙基) 磷酸, (2-氨基-1-甲基-2-苯基) 乙基磷酸二乙酯, (2-氨基-2-苯基) 乙基磷酸二乙酯, 或它们的混合物。

[0141] 。通式 (III f) 的胺基化合物:



式 (III f), 其中:

-R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆和 R₁₈具有与前面相同的含义; 而且, 基团 R₁₃, R₁₄, R₁₅和 R₁₆还彼此独立地可以表示羟基、(C₁-C₄) 烷氧基羰基、甲醛、(C₁-C₃) 烷氧基;

-q 是 1-18 的整数, 包括端值;

-X 表示氧原子或硫原子, 亚甲基, 任选地被羟基取代;

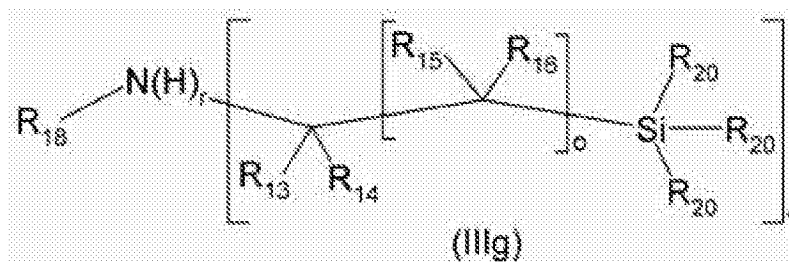
-理解的是, 当 X 表示氧原子时, 这时 R₁₈形成具有 5 或 6 个环单元的环, 任选地被一个或多个羟基 (甲基), 优选地 1-4 个羟基 (甲基) 取代。

[0142] 根据本发明的一种其它变型, 基团 R₁₆和 R₁₈或 R₁₃和 R₁₈可以任选地与跟它们每个连接的碳原子 (对于 R₁₆或对于 R₁₃) 和氮原子 (对于基团 R₁₈) 一起形成具有 5 或 6 个环单元的饱和或不饱和杂环, 任选地如前面指出地被取代, 任选地是芳族的, 任选地包含与氮相同或不同的其它杂原子。

[0143] 根据本发明的一种其它变型, 式 (III f) 的胺可以是来自二十种酯化或非酯化的氨基酸之一的酸或酯官能团转化为醇的还原的 β-氨基酸。

[0144] 作为 (III f) 化合物的实例, 可以提到以下化合物, 它们的光学异构体, 几何异构体, 它们的对映异构体 (如果它们存在的话), 以及它们的盐, 它们的水合物: 异丙醇胺、异丙胺、甲基乙醇胺、甲基葡萄糖胺、硬脂胺、缓血酸胺、异丙胺、1, 3-二甲基戊胺、异辛胺、亚精胺、茶氨酸、辛戊胺、2-氨基-1-苯基-丙烷-1, 3-二醇、1, 3-二羟基-2-氨基-2-甲基丙烷、2-氨基-2-(羟基甲基) 丙烷-1, 3-二醇 tris、2-氨基-1, 3-二羟基-2-乙基丙烷、2-氨基-3-甲基丁-1-醇、2-氨基-2-甲基丙-1-醇、苯基甘氨酸、2-氨基丙基醇、2-羟基乙胺、2-氨基己-1-醇、1-氨基-1-环戊烷甲醇、组氨酸、2-氨基-3-(3-吡啶基) 丙醇、3-(4-羟基苯基)-2-氨基-1-丙醇、β-氨基异丁醇、2-氨基-1-丙醇、2-氨基-1, 3-丙二醇、2-氨基-4-甲基-1-戊醇、1-丁醇-2-氨基-3-甲基、β-氨基苯丙醇、2-氨基丙-1-醇、2-氨基-1-丁醇、2-氨基-4-甲基戊-1-醇、3-氨基丙烷硫醇、2-氨基-4-巯基丁酸乙基酯、6-羟基己胺、β-D-半乳吡喃糖基胺、β-D-吡喃葡萄糖基胺、1-氨基-2, 5-脱水-D-甘露醇、1-氨基-1-脱氧-D-果糖、D-葡萄糖胺、2-吡咯烷甲醇、1-氨基-2, 3-二羟基丙烷、3-丙醇胺、3-[(2-羟基乙基) 氨基] 丙-1-醇、双-β-氢乙胺、双(3-羟基丙基) 胺、N-2'-氨基乙基-N-丙醇胺、4-氨基-N-丁基醇、甲基 3-氨基-3-脱氧-A-D-吡喃甘露糖苷、N-丁基-4-羟基丁胺、4-氨基-4-(3-羟基丙基)-1, 7-庚烷二醇、1-己胺、1-辛胺、1-壬胺、1-癸胺、月桂胺、1-四癸胺、1-十六烷胺、3-氨基-2-羟基丙酸、3-氨基-2-羟基-4-苯基丁酸、4-氨基-3-羟基丁酸、4-羟基-2-吡咯烷甲酸乙基酯和它们的混合物。

[0145] 。通式 (IIIg) 的胺基化合物：



式 (IIIg), 其中：

$-R_{13}$, R_{14} , R_{15} , R_{16} 和 R_{18} 具有与前面相同的含义。

[0146] $-R_{20}$ 表示

* 线性 C_1-C_4 烷基

* 线性 C_1-C_4 烷氧基

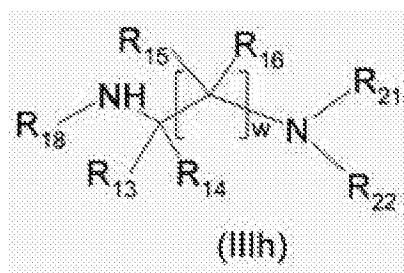
$-v$ 为 0 至 5 的整数。

[0147] $-v$ 是等于 1 或 2 整数。当 v 等于 2 时, 这时 R_{18} 表示氢；

$-r$ 等于 0 或 1, 理解的是, 当 v 等于 1 时, 这时 r 等于 1 和当 v 等于 2 时, 这时 r 等于 0。

[0148] 作为 (IIIg) 化合物的实例, 可以提到氨基丙基三乙氧基硅烷, (氨基甲基) 三甲基硅烷, 2-(三甲基甲硅烷基) 乙胺, 3-(三甲基甲硅烷基) 丙-1-胺, 4-(三乙氧基甲硅烷基)-丁-1-胺, N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)-丙基] 乙二胺, 3-(三甲氧基甲硅烷基) 丙胺, 3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙胺, (3-甲基氨基丙基) 三甲氧基硅烷, 和它们的混合物。

[0149] 。通式 (IIIh) 的胺基化合物：



式 (IIIh), 其中：

$-R_{13}$, R_{14} , R_{15} , R_{16} 和 R_{18} 具有与前面相同的含义。同时, 基团 R_{13} , R_{14} , R_{15} 和 R_{16} 还彼此独立地可以表示羟基, (C_1-C_4) 烷氧基羰基, 甲醛基团, (C_1-C_3) 烷氧基；

$-R_{21}$ 和 R_{22} 彼此独立地表示：

* 氢原子,

* 线性、支化和 / 或环状的, 饱和和 / 或不饱和的 C_1-C_{20} 烃基团, 可以包含 1-5 个碳-碳双键, 任选地如前面指出地被取代, 任选地被插入有一个或多个杂原子和 / 或被插入有一个或多个包含至少一个杂原子, 优选地选自氧、氮、硫、CO、C=S、S₂O、SO₂ 或它们组合的杂原子的基团, 任选地携带至少一个羟基或 C_1-C_2 烷氧基, 更特别地 C_1-C_{10} 烷基, 任选地是被取代的; 和优选地, 线性或支化的 C_1-C_4 烷基, 其任选地被至少一个羟基, 优选地 1-2 个羟基取代；

$-R_{21}$ 和 R_{22} 可以任选地与跟它们连接的氮原子一起形成具有 5 或 7 个环单元的饱和或不饱和的杂环, 任选地如前面指出地被取代, 任选地是芳族的, 任选地包含其它与氮相同或

不同的杂原子；该烷基不包含硝基、亚硝基、过氧基或重氮官能团，

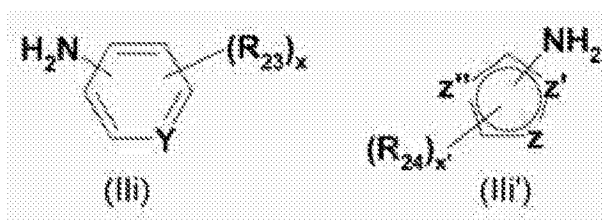
-w 为 1 至 10 的整数。

[0150] 根据本发明的一种其它变型，烷基 R_{16} 和 R_{21} 可以任选地与跟它们每个连接的碳原子（对于 R_{16} ）和氮原子（对于基团 R_{21} ）一起形成具有 5 或 6 个环单元的饱和或不饱和的杂环，其任选地如前面指出地被取代，任选地是芳族的，任选地包含其它与氮相同或不同的杂原子。

[0151] 根据本发明的一种其它变型，烷基 R_{18} 和 R_{21} 可以任选地与跟它们每个连接的第一氮原子（对于 R_{18} ）和后者氮原子（对于基团 R_{21} ）形成包含 5-14 个环单元的饱和或不饱和的杂环，其任选地如前面指出地被取代，任选地是芳族的，任选地包含与氮相同或不同的其它杂原子。

[0152] 在式 (IIIh) 的化合物中，可以提到下面的特定胺，它们的光学异构体，几何异构体，它们的对映异构体（如果它们存在的话），以及它们的盐，它们的水合物：肝胺，N-[3-氨基丙基]-1,4-丁烷-二胺，1,4-丁烷二胺，4-(乙基氨基)-N-丁胺，2-[3-(2-羟基-1,1-双-羟基甲基-乙基氨基)-丙基氨基]-2-羟基甲基-丙烷-1,3-二醇，1,4,8,11-四氮杂环十四烷，1,4-二氮杂环庚烷，1,3-二氨基-2-羟基丙烷，N,N'-双(2-氨基乙基)丙烷-1,3-二胺，3-甲基氨基丙胺，1,3-双氨基丙烷，N,N'-二甲基三亚甲基二胺，2,2-二甲基三亚甲基二胺，2,2-二甲基-1,3-二氨基丙烷，N-(2-羟基乙基)-1,3-二氨基丙烷，N-(2-羟基乙基)-1,3-二氨基丙烷，半胱胺，1,5-二氨基戊烷，1,6-二氨基己烷，月桂氨基丙胺，2-甲基庚胺，(2-(N-甲基)庚胺)，乙二胺，N,N-双(2-羟基乙基)乙二胺，3-氨基-丙氨酸，哌嗪-2-甲酸， β -N-甲基氨基-丙氨酸，哌嗪-2-甲酸甲酯，3-氨基-脯氨酸乙酯，2,4-二氨基-N-丁酸，N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]乙二胺或它们的混合物。

[0153] 。通式 (IIIi) 和 / 或 (IIIi') 的胺基化合物：



式 (IIIi) 和 / 或 (IIIi')，其中：

$-R_{23}$ 和 R_{24} 彼此独立地表示：

* C_1-C_6 烷基，任选地被取代的，任选地被插入有一个或多个杂原子和 / 或被插入有一个或多个包含至少一个杂原子，优选地选自氧、氮、硫、CO、SO、 SO_2 或它们组合的杂原子的基团；该烷基不包含硝基、亚硝基、过氧基或重氮官能团；

* 烷基羰基 ($R-CO-$)，其中 R 表示 C_1-C_4 烷基。

[0154] * 烷基磺酰基 (RSO_2-)，其中 R 表示 C_1-C_4 烷基。

[0155] * (双-)(烷基)氨基磺酰基 ($(R)_2N-SO_2-$)，其中基团 R 独立地表示氢， C_1-C_4 烷基。

[0156] * (双-)(烷基)氨基羰基 ($(R)_2N-CO-$)，其中基团 R 独立地表示氢， C_1-C_4 烷基，

* 卤素原子，优选地选自溴、氯或氟。

[0157] * C_1-C_4 烷氧基；

* (多) 羟基 C_2-C_4 烷氧基；

- * 羟基羰基 ($\text{HO}-\text{CO}-$)
- * 烷氧基羰基 ($\text{RO}-\text{CO}-$), 其中 R 表示 C_1-C_4 烷基,
- * 烷基羰基氨基 ($\text{RCO}-\text{NR}'-$), 其中基团 R 表示 C_1-C_4 烷基和基团 R' 表示氢原子或 C_1-C_4 烷基;
- * 烷基磺酰基 (RSO_2-), 其中基团 R 表示 C_1-C_4 烷基;
- Y 表示碳原子或氮原子
- z, z', z'' 彼此独立地表示碳原子, 氮原子或用氢取代的氮原子,
- x 为 0 至 2 的整数; 当 x 低于 2 时, 所述一个或多个未被取代的碳原子携带氢原子
- x' 是等于 0 或 1 的整数; 当 x' 低于 1 时, 所述一个或多个未被取代的碳原子携带氢原子。

[0158] 在式 (IIIi) 和 / 或 (IIIi') 的化合物中, 特别地可以提到在下面列出的化合物, 它们的光学异构体, 几何异构体, 它们的对映异构体 (如果它们存在的话), 以及它们的盐, 它们的水合物: α -吡啶胺, 2-氨基-3-羟基吡啶, 2-氨基-烟酸, 2-氨基-3-甲基吡啶, 6-甲氧基-3-吡啶胺, 3-氨基吡啶, 3-氨基-4-吡啶基胺, 2,5-氨基吡啶, γ -吡啶基胺, 2,3-二甲基-吡啶-4-胺, 氨基(4-)水杨酸, 对-氨基苯甲酸甲基酯, 对氨基苯甲酸乙酯, 氨基苯甲酸, 4-氨基-M-茴香酸, 4-氨基-3-羟基-苯甲酸, 3,4-二氨基苯甲酸甲酯, 甲基4-氨基-3-甲氧基苯甲酸, 2-氨基茴香醚-4-甲酸, 3-氨基-4-羟基安息香酸, 3-氨基苯甲酸乙酯, 1-氨基-3-羧基苯, 2-氨基苯甲酸甲酯, 氨基酸乙酯、1H-吡唑-3-基胺, 3-氨基-4-乙氧甲酰-1H-吡唑, 5-氨基-1-乙基-吡唑, 1H-苯并咪唑基-2-胺, 2-咪唑基胺, 1-甲基-苯并咪唑基-2-胺, 和它们的混合物。

[0159] 可以还使用以下呈盐或非盐形式的胺: 月桂酰乙二胺、章胺、油胺、棕榈胺、2-(2-氨基乙氧基)-乙醇、2-氨基-4,5-二甲基噻唑、氨己嘧啶、美加明、苯环丙胺、氨苯喋啶、甲基[2-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基氨基)-乙基氨基]、双(三乙氧基甲硅烷基-丙胺、N1-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)己烷-1,6-二胺、二亚乙基三氨基-丙基三甲氧基硅烷、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)乙二胺、N-(3-三甲氧基甲硅烷基乙基)乙二胺。

[0160] 根据本发明的一种其它变型, 所述一种或多种胺选自胺基化聚合物, 以及它们的加成盐。“胺基化聚合物”理解为具有一个或多个伯胺或仲胺官能团的大分子, 其包含至少 5 个通过共价键成链的重复单元。

[0161] 胺基化聚合物可以通过以下进行合成:

- 通过自由基反应 (聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯基...),
- 通过缩合反应 (聚酯、聚醚、聚酰胺、聚氨酯、聚二甲基硅氧烷, 多肽...)
- 通过开环反应 (聚酯...).

[0162] 它可以是天然来源的, 化学改性的或非化学改性的, 如, 例如寡糖, 多糖 (纤维素、右旋糖苷、壳多糖、瓜尔胶和它们的胺基化或硫羟基化衍生物。

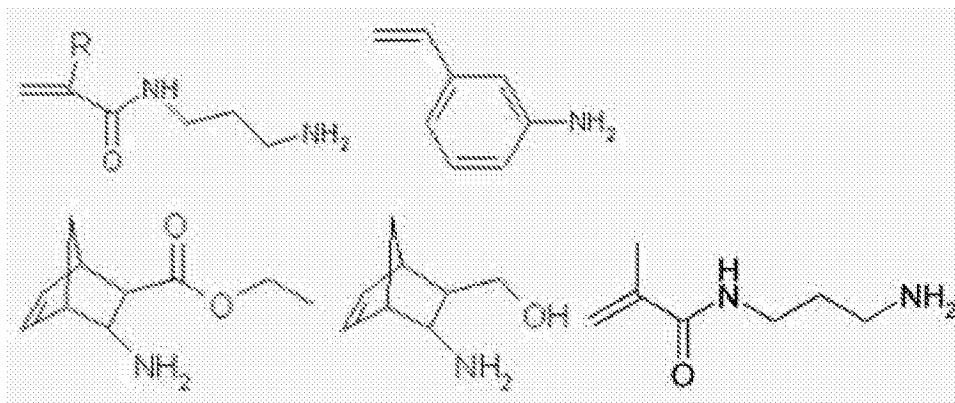
[0163] 聚合物可以呈任何类型的拓扑学形式: 直链、支化、星形或超支化 (如, 例如树状聚合物), 嵌段的、无规的或交替的链。

[0164] 化学基团可以天然地在聚合链上、在链端处存在, 沿着主链或次链接枝, 在星形或超支化聚合物的分枝上接枝。

[0165] 更特别地优选:

- 1/ 聚氨基酸,其除了基团 NH_2 外,还具有自由 OH 或 SH 或 COOH 基团,例如聚赖氨酸,
- 2/ 天然或改性的寡糖、多糖,其具有 NH_2 和任选的 SH 官能团
- 3/ 胺基化硅酮

4/ 具有 NH_2 或 SH 官能团的合成聚合物,特别地用胺官能团取代的乙烯基的聚乙烯和以下由销售的单体,以及它们的无机或有机酸的盐获得的聚合物:



特别地选自聚赖氨酸;壳聚糖;聚乙氧基化胺,如羧基 PEG8 胺,羧基 PEG12 胺,羧基 PEG24 胺;或它们的组合。

[0166] 根据本发明的一种其它变型,所述一种或多种胺选自嘌呤碱、特别地选自腺嘌呤、鸟嘌呤、腺苷、鸟苷 G、胸腺嘧啶、胸苷 T、尿嘧啶、尿苷 U、胞核嘧啶、胞苷 C、它们的加成盐,和它们的组合。

[0167] 使多种这些变型结合而不脱离本发明的范围。

[0168] 优选地,如果该组合物在一种或多种胺存在时进行使用,后者选自氨水,式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc)、(IIIe)、(IIIf)、(IIIg) (特别地当 R_{20} 表示线性 C_1 - C_4 烷氧基时)、(IIIi') 化合物,或它们的混合物。

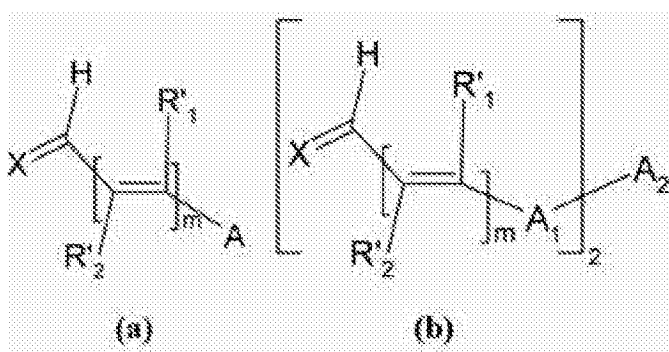
[0169] 更优选地,使用式 (IIIb) 化合物的甲酯、乙酯,氨基酸 (IIIa) (IIIe), (IIIf) (IIIg) 和胺基化聚合物,如聚赖氨酸和具有官能团胺的寡糖。

[0170] 根据一种更有利的实施方案,可以提到式 (IIIa), (IIIb) (甲基酯,乙基酯), (IIIf) (IIIg) 的化合物和胺基化聚合物,如聚赖氨酸。

[0171] 如果该组合物在一种或多种伯胺或仲胺,氨水,羟基胺存在时进行使用,它们的含量在组合物中占 0.001 和 65% 重量;和优选地 0.001 和 30% 重量,相对于组合物重量。

[0172] 醛化合物或亚胺化合物

根据本发明的其它实施方案,该组合物在至少一种选自以下的化合物存在时进行使用:以下式 (a) 和 (b) 的化合物,它们的光学或几何异构体,它们的有机酸或无机酸盐,它们的溶剂化物,以及包含至少一个醛或亚胺官能团的氧化寡糖或多糖:



式 (a) 和 (b), 其中:

- m 是等于 0 或 1 的整数。

[0173] • X 表示氧原子, NR'_{11} , 其中 R'_{11} 表示氢原子, C_1-C_{10} 烷基;

- 当 X 表示氧原子时, 所述化合物还可以呈以下形式:

- 呈具有 5 或 6 个环单元的环状缩醛形式或由附加单伯醇 (R'_3OH) 或具有 C_2-C_3 烷基链的对称 1, 3 或 1, 2 二醇的缩合产生的非环状缩醛形式, 其中 R'_3 表示 C_1-C_5 烷基,

- 呈由在 A 或 A_1 上存在的羟基的缩合产生的半缩醛形式, 当 A 或 A_1 表示烷基时和当 n 等于 0 时;

- 基团 R'_1 和 R'_2 , 彼此独立地表示氢原子, 未被取代的线性 C_1-C_6 烷基;

- 单价 A 和二价 A_1 基团表示选自以下的基团:

*羟基羰基 ($-CO-OH$),

* C_6 芳基, 任选地被至少以下基团取代:

- 羟基,

- C_1-C_4 烷基,

- 芳基-乙烯基, 芳基是 C_6 芳基并任选地至少被 C_1-C_2 烷基, C_1-C_2 烷氧基取代,

- 基团 $-CO-OR'_4$ 或 $-O-COR'_4$, 其中 R'_4 表示 C_1-C_2 烷基, 苯基;

- 基团 $-COOH$, 呈酸或盐化形式,

- 基团 $-OR'_5$, 其中 R'_5 表示 C_1-C_8 烷基, 任选地被至少一个羟基取代, 铵基团 $-N^+R'_6$, 其中 R'_6 , 是相同的或不同的, 表示 C_1-C_2 烷基, 基团 $-SiR'_7$, 其中 R'_7 , 是相同的或不同的, 表示 C_1-C_2 烷基; 苄基 ($-CH_2-C_6H_5$),

- 根据一种特定的变型, 位于 C_6 芳基的邻位的两个基团 $-OR'_5$ 借助于两个基团 R'_5 可以形成具有 5 或 6 个环单元的杂环,

- 基团 $-N(R'_8)_2$, 其中 R'_8 , 是相同的或不同的, 表示 C_1-C_6 烷基, 其任选地被羟基, 呈酸或盐化形式的羧基 ($-COOH$), 呈酸或盐化形式的磺基 ($-SO_3H$) 取代; 基团 R'_8 可以任选地与携带它们的氮原子一起形成具有 5 或 6 个环单元的饱和或不饱和的杂环, 任选包含其它选自 O 、 N 、 NR'_9 的杂原子, 其中 R'_9 表示 C_1-C_2 烷基; 杂环任选地被羟基取代,

- 基团 $-COR'_{10}$, 其中 R'_{10} 表示与具有 6 个环单元的烃环稠合的 C_6 芳基, 任选地至少被 C_1-C_2 烷基取代,

- $-SR'_{11}$, 其中 R'_{11} 表示 C_1-C_2 烷基,

- 卤素原子, 其优选地选自氯、溴,

- 基团 $-O-SO_2-C_6H_5$

- 基团 $-SO_3H$

- 阳离子或非阳离子的具有 5 或 6 个环单元的不饱和杂环,其包含一个或两个选自 O、N、NR'₁₂的杂原子,其中 R'₁₂表示 C₁-C₂烷基,任选地与具有 5 或 6 个环单元的饱和或不饱和、芳族或非芳族环稠合,杂原子之一可以任选地被包括在该两个环中;杂环或稠合环可以被至少一个 C₁-C₂烷氧基取代,

- 所述芳基任选地与具有 5 或 6 个环单元的杂环基团稠合,该杂环包含一个或两个选自 O、N、NR'₁₃的杂原子,其中 R'₁₃表示 C₁-C₄烷基,该杂环任选地与 C₆芳基稠合,

- 所述芳基任选地与 C₆芳基稠合,任选地被至少一个 C₁-C₂烷氧基取代;

***具有 5 或 6 个环单元的杂环基团**,其是阳离子或非阳离子的,不饱和或不饱和的,芳族或非芳族的,包含一个或两个相同的或不同的杂原子,优选地选自 O、N、NR'₁₄,其中 R'₁₄表示氢原子、C₁-C₆烷基或 C₆芳基,任选地被基团 (R'₁₅)₂NCO- 或 (R'₁₅)CO-NH- 取代,其中 R'₁₅,是相同的或不同的,表示 C₁-C₂烷基;

- 所述杂环基团任选地与具有 6 个环单元的芳基稠合,该芳基本身任选地被至少一个 C₁-C₂烷基, C₁-C₄烷氧基;苯氧基取代;

- 所述杂环基团任选地至少被以下基团取代:

◦ 羟基,

◦ C₁-C₂烷基,任选地被羟基取代,

◦ 氨基 -N(R'₁₆)₂, 其中 R'₁₆, 是相同的或不同的,表示任选地被羟基取代的 C₁-C₄烷基,基团 R'₁₆可以任选地与携带它们的氮原子一起形成具有 5 或 6 个环单元的饱和或不饱和的杂环,任选地包含其它选自 O、N、NR'₁₇的杂原子,其中 R'₁₇表示 C₁-C₂烷基,

◦ C₆芳基任选地被至少一个基团 -COOH、R'₁₈CONH- 取代,其中 R'₁₈表示 C₁-C₂烷基;所述 C₆芳基任选地与杂环基团的氮原子连接;

当芳基不被前述基团取代时,碳原子用氢原子取代;

*** 线性或支化的 C₁-C₁₀烷基, 或 C₂-C₁₀链烯基**,其包含一个或多个它们之间共轭或非共轭的碳-碳不饱和;所述烷基或链烯基任选地被至少一个羟基取代;

• 二价基团 A₂表示借助于碳原子、氧原子或氮原子连接两个基团 A₁的线性 C₁-C₁₀亚烷基链;

• 式 (i) 和 (ii) 的化合物必要时包含化妆可接受的阴离子 An 或阴离子的混合物,阴离子提供所述式的电中性。

[0174] 根据一种本发明的第一种变型,所述一种或多种式 (a) 和 (b) 的化合物使得 X 表示氧原子。

[0175] 化合物 (a) 和 (b) 还可以呈具有 5 或 6 个环单元的环状缩醛形式或由附加单伯醇 (R'₃OH) 或具有 C₂-C₃烷基链的对称 1,3 或 1,2 二醇的缩合产生的非环状缩醛形式,其中 R'₃表示 C₁-C₅烷基。

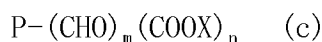
[0176] 这些化合物还可以呈由在 A 或 A₁上存在的羟基的缩合产生的半缩醛形式,当 A 或 A₁表示烷基时和当 n 等于 0 时。

[0177] 注意的是,式 (a) 和 (b) 的电中性必要时借助于有机或无机阴离子或阴离子混合物进行验证,该阴离子允许使所述化合物的一个或多个电荷平衡,例如选自卤离子,如氯离子、溴离子、氟离子、碘离子;氢氧根;硫酸根;硫酸氢根;烷基硫酸根,其中线性或支化的烷基部分是 C₁-C₆烷基,如甲基硫酸根或乙基硫酸根离子;碳酸根和碳酸氢根;羧酸盐,如甲酸

盐、乙酸盐、柠檬酸盐、酒石酸盐、草酸盐；烷基磺酸根，其中线性或支化的烷基部分是 C_1-C_6 烷基，如甲基磺酸根离子；芳基磺酸根，其中芳基部分，优选地苯基，任选地被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代，如例如 4- 甲苯酰磺酸根；烷基磺酰基，如甲磺酸根。

[0178] 所述非离子或阴离子的氧化寡糖或多糖包含一个或多个醛基和任选的一个或多个阴离子基团。这些阴离子基团优选地是羧基或羧酸根。

[0179] 所使用的非离子或阴离子的氧化寡糖或多糖可以用以下式 (c) 表示：



其中：

P 表示由包含至少 5 个碳原子，优选地至少 6 碳原子和更特别地 6 碳原子的单糖构成的寡糖或多糖链，

X 选自氢原子，来自碱金属（如钠，钾）或碱土金属的离子，氨，有机胺，如单乙醇胺，二乙醇胺，三乙醇胺和氨基-3 丙二醇-1, 2 和碱性氨基酸，如赖氨酸、精氨酸、肌氨酸、鸟氨酸、瓜氨酸，

$m+n$ 大于或等于 1，

m 使得寡糖或多糖被一个或多个醛基团的取代度 ($DS(CHO)$) 在 0.001-2，优选地 0.005-1.5 的范围内。

[0180] n 使得寡糖或多糖被一个或多个羧基的取代度 ($DS(COOX)$) 在 0 至 2，优选地 0.001-1.5 的范围内。

[0181] 根据本发明的寡糖或多糖的取代度 $DS(CHO)$ 或 $DS(COOX)$ ，理解为在氧化为醛基或羧基的碳数目（对于所有重复单元）和构成多糖的基本单糖数目（甚至通过预氧化打开）之间的比率。

[0182] 当某些碳原子，例如在 6 个碳原子的糖结构的 C2、C3 或 C6 位的碳原子氧化时可以获得所述基团 CHO 和 COOX；优选地，氧化可以发生 C2 和 C3 位，更特别地 0.01%-75% 数目，和优选地 0.1%-50% 数目的环可以已经被打开。

[0183] 寡糖链或多糖链，由表示 P，优选地选自菊糖、纤维素、淀粉、果胶、瓜尔胶、黄原胶、普鲁兰胶、海藻酸胶、琼脂、卡拉胶（carrageenane）、结冷胶、阿拉伯胶、木糖、黄耆胶及其衍生物。

[0184] “衍生物”理解为通过所提到的化合物的化学改性获得的化合物。它可以是所述化合物的酯，酰胺，醚。

[0185] 氧化可以根据在本领域中已知方法进行，例如根据在 FR2842200 中，在文件 FR2854161 中或在 E. Fredon 等的文章“Hydrophobic films from maize bran hemicelluloses” Carbohydrate Polymers 49, 2002, 第 1-12 页中描述的方法。其它氧化方法描述在文章“water soluble oxidized starches by peroxide reaction extrusion” Industril Crops and Products 75 (1997) 45-52 - R. E. Wing, J. L. Willet 中。这些氧化方法是实施简单的，是有效的，不产生有毒的或难以除去的副产物。

[0186] 过氧化物可以是碱金属或碱土金属的过碳酸盐或过硼酸盐，烷基过氧化物，过乙酸或过氧化氢。过氧化物在反应介质中的量通常为 0.05-1 摩尔当量（每个寡糖或多糖的葡萄糖单元）。

[0187] 可以使用单一酞菁或酞菁混合物，例如酞菁 Co 和酞菁 Fe 的混合物作为催化剂。催

化剂的量取决于希望的取代度。通常低量的,例如对应于 0.003-0.016 摩尔当量(对于 100 个寡糖或多糖的葡萄糖单元)的量是合适的。

[0188] 该方法还可以通过使粉状寡糖或多糖与溶解在少量水中的催化剂和与过氧化物接触进行实施。这种方法用«半-干法»进行表示。

[0189] 更优选地,寡糖或多糖通过以下物质的氧化获得:菊粉、纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素、淀粉、淀粉乙酸酯、羟基乙基-淀粉、羟丙基淀粉、瓜尔胶、羧甲基瓜尔胶、羧甲基羟基丙基瓜尔胶、羟乙基瓜尔胶、羟基-丙基瓜尔胶、木糖或黄原胶、卡拉胶、或它们的混合物。

[0190] 在本发明中更特别优选的寡糖或多糖是对应于式(c)的那些,其中 P 表示由菊粉和淀粉产生的聚合链;m 使得寡糖或多糖被一个或多个醛基团取代的取代度(DS(CHO))在 0.005-2.5 范围内;n 使得寡糖或多糖被一个或多个羧基取代的取代度(DS(COOX))在 0.001-2 范围内。

[0191] 优选地,组合物包含至少一种式(a)的化合物。

[0192] 有利地,式(a)使得:

*m 等于 0 或 1

*基团 R'_1 和 R'_2 ,彼此独立地表示氢原子,未被取代的线性 C_1-C_6 烷基;

*X 表示氧原子

A 表示:

*线性或支化的 C_5-C_{10} 烷基,任选地被至少一个羟基取代;

*包含碳-碳双键的 C_2-C_8 链烯基;

*羟基羧基(-COOH)

* C_6 芳基,任选地被至少以下基团取代:

◦ 羟基,

◦ C_1-C_4 烷基,

◦ 基团 $-CO-OR'_4$ 或 $-O-COR'_4$,其中 R'_4 表示 C_1-C_2 烷基,

◦ 基团 $-OR'_5$,其中 R'_5 表示 C_1-C_6 烷基,

◦ 芳基-乙烯基,芳基为 C_6 芳基并任选地至少被至少一个 C_1-C_2 烷基, C_1-C_2 烷氧基取代,

◦ 阳离子或非阳离子的具有 5 或 6 个环单元的不饱和杂环,包含一个或两个选自 O、N、 NR'_{12} 的杂原子,其中 R'_{12} 表示 C_1-C_2 烷基,任选地与具有 5 或 6 个环单元的芳族或非芳族、饱和或不饱和环稠合,杂原子之一任选地可以分别包括在两个环中;杂环或稠合环可以被至少一个 C_1-C_2 烷氧基取代

-所述芳基任选地与具有 5 或 6 个环单元的杂环基团稠合,该杂环包含一个或两个选自 O、N、 NR'_{13} 的杂原子,其中 R'_{13} 表示 C_1-C_4 烷基;

*具有 5 或 6 个环单元的杂环基团,其为阳离子或非阳离子的,不饱和或不饱和的,芳族或非芳族的,包含一个或两个相同的或不同的杂原子,杂原子优选地选自 O、N、 NR'_{14} ,其中 R'_{14} 表示氢原子, C_1-C_6 烷基,或 C_6 芳基,任选地被基团 $(R'_{15})_2NCO-$ 或 $(R'_{15})CO-NH-$ 取代,其中 R'_{15} 表示 C_1-C_2 烷基;

-所述杂环基团任选地与具有 6 个环单元的芳基稠合,该芳基本身任选地被至少一个

C₁-C₂烷基, C₁-C₄烷氧基取代;

- 所述杂环基团任选地被至少以下基团取代:

◦ 羟基,

◦ C₁-C₂烷基, 任选地被羟基取代;

◦ 氨基 -N(R'₁₆)₂基团, 其中 R'₁₆ 是相同的或不同的, 表示 C₁-C₄烷基, 任选地被羟基取代, 基团 R'₁₆ 可以任选地与携带它们的氮原子一起形成具有 5 或 6 个环单元的饱和或不饱和的杂环, 任选地包含其它选自 O、N、NR'₁₇ 的杂原子, 其中 R'₁₇ 表示 C₁-C₂烷基,

* 式 (a) 化合物必要时包含化妆可接受的阴离子 An 或阴离子混合物, 其提供该式的电中性;

* 所述一种或多种式 (a) 化合物可以如前所述地呈缩醛或半缩醛形式,。

[0193] 作为优选的化合物 (a) 的实例, 可以提到以下化合物, 它们的异构体, 它们的盐, 它们的溶剂化物, 这些化合物是单独的或为混合物: 2, 4, 6 三羟基苯甲醛, 2, 3, 4- 三羟基苯甲醛, 2, 4, 5- 三羟基苯甲醛, 2, 4- 二羟基苯甲醛, 3, 4- 二羟基- 苯甲醛, 香草醛, 乙基- 香草醛, 4- 甲酰基-1- 甲基喹啉鎓 4- 甲基苯磺酸盐, 羟基乙酸, 4- 甲酰基苯甲酸甲基酯, 苯甲醛, 3- 苯基丙-2- 烯醛, 2- 羟基-5-(羟基甲基)-2- 甲基吡啶 4- 甲酰, 4- 甲酰基-1- 甲基吡啶鎓, 1-(4- 甲酰基苯基)-6- 甲氧基-1- 甲基咪唑并 [1, 2-a] 吡啶-1- 鎓, 8- 甲基-6-(吗啉-4- 基) 喹啉-3- 甲酰, N-[4-(3- 甲酰基-5, 5 二甲基-4, 5- 二氢-1H-吡啶-1- 基) 苯基] 乙酰胺; 6- 脱氧己糖, D- 吡喃甘露糖, D- 葡萄糖, D- 半乳糖, D- 果糖, 1, 3- 苯并二恶茂-5- 甲酰, D- 来苏糖 (D-lyxopyranose), 3, 7- 二甲基辛-2, 6- 二烯醛, D- 核糖, 4-[-2-(4- 甲氧基-2, 3, 6- 三甲基苯基) 乙烯基] 苯甲醛, 甲基-4[-2- 甲基-3- 氧丙-1- 烯-1- 基] 苯甲酸酯, 4- 甲酰基-2- 甲氧基苯基乙酸酯, 1H- 吡啶-3- 甲酰, 1- 丁基-1H- 吡啶-3- 甲酰, 2- 羟基-3, 4- 二甲氧基 6- 甲基苯甲醛。

[0194] 更特别地, 当它们存在时, 式 (a)、(b) 化合物的含量, 或包含至少一个醛或亚胺官能团的氧化寡- 或多- 糖的含量为 0.001% 和 30% 重量, 相对于组合物重量。

[0195] 作为优选的氧化寡- 或多- 糖的实例, 可以提到以下化合物:

- 氧化淀粉 (Rn 9047-50-1), 以下面商品名已知的淀粉: Caldas 10; Caldas 5; Caldas 5H; Caldas 5S; Caldas C5; Caldas C5GP; Caldas C5GT; Caldas No.5; DAS 100; Dialdehyde starch; Dialdehydo starch; Formamyl; Periodate starch; Polyaldehyde starch; Starch dialdehyde; Sumstar; Sumstar 150; Sumstar 190;

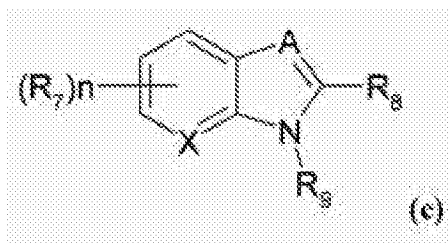
- 以下面名称已知的氧化纤维素 (Rn 9032-52-4): 2, 3-dialdehydecellulose; 2, 3-Dialdehydocellulose; Aldehydocellulose; Cellulose 2, 3-dialdehyde; Cellulose dialdehyde; Dialdehyde cellulose;

- 氧化菊粉 (Rn 82446-43-3)

- 二醛葡多糖 (Rn 37317-99-0)。

[0196] 亲核化合物

根据本发明的其它实施方案, 组合物在至少一种选自以下式的化合物, 它们的光学或几何异构体, 它们的有机酸或无机酸盐, 它们的溶剂化物的亲核化合物存在时进行使用:



其中：

*n 是等于 0 至 4 的整数；未被取代的碳原子携带氢原子

*A 表示 $-CR_{10}-$, $-N-$, $-N^+R_{11}-$ 其中 R_{11} 表示 C_1-C_4 烷基

*X 表示 N, CR'_7 和 R'_7 表示氢原子或 R_7

* R_7 , 是相同的或不同的, 表示：

— C_1-C_4 烷基

—羟基,

— C_1-C_4 烷氧基,

—氨基

— C_1-C_4 烷基氨基

* 位于彼此邻位的两个基团 R_7 可以形成具有 5 或 6 个环单元的杂环, 其包含 1 或 2 个选自氧, 氮或它们的组合的杂原子,

* R_8 , R_{10} , 是相同的或不同的, 表示

• 氢原子,

• 羟基,

• 氨基,

• C_1-C_4 烷基, 任选地被至少一个 $-COOR_{12}$ 或 $-OCOR_{12}$ 基团 (其中 R_{12} 表示 C_1-C_4 烷基), $-COR_{13}$ (其中 R_{13} 表示 C_1-C_4 烷基) 取代,

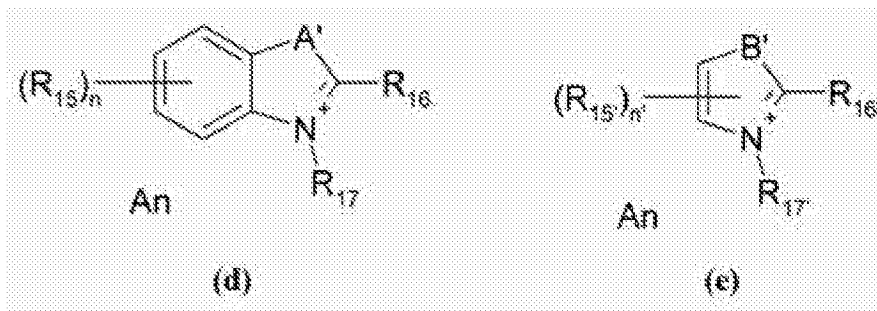
• $-COOR_{14}$ 或 $-OCOR_{14}$ 基团, 其中 R_{14} 表示氢原子, C_1-C_4 烷基, 任选地被至少一个 C_1-C_4 烷氧基取代;

• $-OSO_3$ 基团,

* R_9 表示氢原子, C_1-C_4 烷基, (C_1-C_4) 烷基-羰基; 乙酰基

* 基团 R_8 和 R_9 可以形成具有 5 或 6 个环单元的杂环, 任选地包含其它选自氧、氮或硫的杂原子, 所述杂环可以还被插入有 CO 基团,

* 当 A 表示 N, n 等于 0, X 表示 CH, 和 R_8 表示 NH_2 时, 这时 R_9 不是氢原子, 也不是甲基;



其中：

*n 是等于 0 至 4 的整数；未被取代的碳原子携带氢原子

*n' 是等于 0 至 2 的整数 ; 未被取代的碳原子携带氢原子

*A' 表示 S, $-(\text{CR}_{18})_2-$, $-\text{CR}_{19}=\text{CR}'_{19}-$, 其中 R_{18} 表示氢原子, C_1-C_4 烷基, R_{19} , R'_{19} , 是相同的或不同的, 表示氢原子, C_1-C_4 烷基 ;

*B' 表示 S

* R_{15} , 是相同的或不同的, 表示 C_1-C_4 烷基, 卤素原子, 优选地氯, C_1-C_4 烷氧基 ;

* R_{15}' , 是相同的或不同的, 表示 C_1-C_2 烷基,

* R_{16} , 表示氢原子, C_1-C_4 烷基 ;

* R_{16}' , 表示氢原子, C_1-C_4 烷基 ;

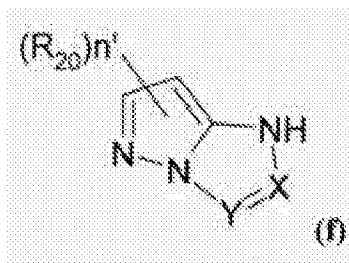
* R_{17} 表示 C_1-C_4 烷基, 任选地携带羟基 ;

* R_{17}' 表示 :

- 氢原子,

- C_1-C_4 烷基, 任选地携带羟基, 任选地插入有 CO 基团, 任选地携带苯基、

* 基团 R_{16} 和 R_{17} 可以一起形成具有 5 或 6 个环单元的稠合杂环, 任选地具有一个或多个不饱和, 任选地被至少 C_1-C_4 烷基取代 ;



其中

*n' 等于 0 至 2 的整数, 未被取代的碳原子携带氢原子

* R_{20} , 是相同的或不同的, 表示 C_1-C_4 烷基, 卤素原子 (优选地氯、溴、碘), 基团 $-\text{COOR}_{21}$ 或

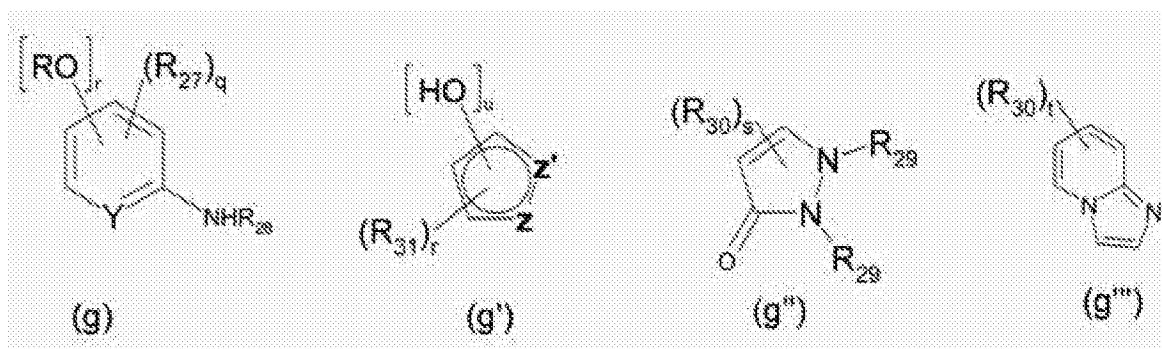
$-\text{OCOR}_{21}$, 其中 R_{21} 表示氢原子, C_1-C_4 烷基, 氨基, 任选地至少被羟基取代的 C_6 芳基 (苯基)

*X 表示 N, CR_{22} 、 $-\text{CR}'_{22}-\text{CO}-$, CR'_{22} 与 Y 或 X 连接。

[0197] *Y 表示 N, CR'_{22}

* R_{22} , R'_{22} , R'_{22}' , 是相同的或不同的, 表示氢原子, 线性或支化的 C_1-C_4 烷基, 任选地被氨基取代, 苄基, 苯基, $-\text{COOR}_{23}$ 或 $-\text{OCOR}_{23}$, R_{23} 表示 C_1-C_4 烷基, $-\text{SOR}_{24}$, 其中 R_{24} 表示 C_1-C_4 烷基

* R_{22} 和 R'_{22}' 可以一起形成具有 6 个芳族环单元的稠合环



式 (g), (g'), (g''), (g'''), 其中 :

*Y 表示 CH, CR₂₇, N

*Z 表示 N; z' 表示 N, NR'₂₇

*q 是等于 0-3 的整数

*r 等于 1 或 2

*s 等于 1 或 2

*t 为 0-4 的整数

*u 等于 0 或 1

* 杂环的未被取代的碳原子携带氢原子

*R 表示氢原子或 C₁-C₄烷基; 基团 R 中至少一个表示至少一个氢原子

*R₂₇彼此独立地表示:

- 线性 C₁-C₄烷基

- 卤素选自氯、溴和氟

*R'₂₇表示氢原子, 线性 C₁-C₄烷基, 苯基

*R₂₈表示氢原子, 线性 C₁-C₄烷基

* 位于基团 NHR₂₈的邻位的基团 R₂₇和 R₂₈可以一起形成具有 5 或 6 个环单元、包含 1-2 个选自氧和氮的杂原子的杂环,

* 如果 Y 表示 CR₂₇, 这时 q 优选地与 0 不同

*R₂₉相同的或不同的, 表示线性 C₁-C₄烷基, 该两个基团 R₂₉可以一起形成具有 5 环单元的饱和杂环,

*R₃₀彼此独立地表示羟基, 氨基, 吡咯烷基、

*R₃₁彼此独立地表示:

-C₁-C₄烷基

-C₁-C₄烷氧基, 任选地被羟基取代

- 氨基, 任选地被乙酰基 (-COCH₃) 取代

*R'₂₇和 R₃₁可以形成具有 5 或 6 个环单元的杂环, 为芳族或非芳族的, 任选地被 C₁-C₄烷基取代。

[0198] * 在式 (g') 中, 基团 R₃₁至少之一是与氢不同的和 / 或至少 u 等于 1

* 两个基团 R₃₁可以一起形成芳族环, 任选地被氨基取代;

* 式 (d) 至 (g'') 的化合物必要时包含化妆可接受的阴离子 An 或阴离子混合物, 其提供所述式的电中性;

以及选自聚烯丙基咪唑鎓类型的低聚物或聚合物。

[0199] 优选地, 式 (c) 的化合物选自这样的化合物, 其中:

*n 是等于 0 至 4 的整数; 未被取代的碳原子携带氢原子,

*A 表示 -CR₁₀-, -N-,

*X 表示 CR'₇和 R'₇表示氢原子或 R₇

*R₇, 是相同的或不同的, 表示:

--C₁-C₄烷基

-- 羟基,

--C₁-C₄烷氧基,

-- 氨基

--C₁-C₄烷基氨基

* 两个位于彼此邻位的基团 R₇可以形成具有 5 或 6 个环单元的杂环,其包含 1 或 2 选自氧,氮或它们的组合,优选地氧的杂原子,

*R₈, R₁₀, 是相同的或不同的,表示

• 氢原子,

• C₁-C₄烷基

• 基团 -COOR₁₄或 -OCOR₁₄, 其中 R₁₄表示氢原子, C₁-C₄烷基, 任选地被至少一个 C₁-C₄烷氧基取代;

*R₉表示氢原子, C₁-C₄烷基,

* 当 A 表示 N, n 等于 0, X 表示 CH, 和 R₈表示 NH₂时, 这时 R₉不是氢原子, 也不是甲基。

[0200] 作为更特别的化合物 (c) 的实例, 可以提到以下化合物, 它们的异构体, 它们的盐, 它们的溶剂化物, 这些化合物是单独的或作为混合物: 1- 丁基 -2- 甲基 -1H- 苯并咪唑基 -7- 醇, 1H- 苯并咪唑基 -5- 醇, 1H- 苯并咪唑基 -4- 醇, 1H- 苯并咪唑基 -5, 6- 二醇, 2- 甲基 -1H- 苯并咪唑基 -4- 胺, 1, 5, 6- 三甲基 -1H- 苯并咪唑基 -4- 胺, 1H- 苯并咪唑基 -4- 胺, 1H- 苯并咪唑基 -5- 胺, 2- 甲基 -1H- 苯并咪唑基 -5- 胺, 1H- 苯并咪唑基 -2, 5, 6- 三胺, 1H- 苯并咪唑基 2, 5 二胺, 4- 氨基 -1H- 苯并咪唑基 -7- 醇, 1H- 吡啶 -5, 6- 二醇, 5H-[1, 3] 间二氧杂环戊烯并 [4, 5-f] 吡啶, 5, 6- 二羟基 -1H- 吡啶 -2- 甲酸乙酯、6- 羟基 -1H- 吡啶 -2- 羧酸乙酯、1H- 吡啶 -5- 醇, 2- 甲基 -1H- 吡啶 -4- 醇, 1H- 吡啶 -7- 醇, 1H- 吡啶 -6- 醇, 1H- 吡啶 -4- 醇, 5- 甲氧基 -1H- 吡啶 -2- 甲酸乙酯、5- 羟基 -1H- 吡啶 -2- 甲酸乙酯、2- 甲基 -1H- 吡啶 -5, 6- 二醇, 6- 羟基 -1H- 吡啶 -2- 甲酸, 1H- 吡啶 -4- 胺, 3- 甲氧基丙酸 1H- 吡啶 -3- 基酯、1H- 吡啶 -6- 胺, 1H- 吡啶 -7- 胺, 1H- 吡啶 -5- 胺, N- 乙基 -1H- 吡啶 -6- 胺。

[0201] 优选地, 所述一种或多种化合物具有式 (d) 和 (e), 使得:

*n 和 n' 等于 0; 未被取代的碳原子携带氢原子;

*A' 表示 S, -(CR₁₈)₂-, 其中 R₁₈, 表示氢原子, C₁-C₄烷基;

*B' 表示 S

*R₁₆表示氢原子, C₁-C₄烷基;

*R_{16'}表示氢原子, C₁-C₄烷基;

*R₁₇表示 C₁-C₄烷基, 任选地携带羟基。

[0202] *R_{17'}表示:

- 氢原子,

-C₁-C₄烷基, 任选地携带羟基,

* 基团 R₁₆和 R₁₇可以一起形成具有 5 或 6 个环单元的稠合杂环, 任选地具有一个或多个不饱和, 任选地被至少一个 C₁-C₄烷基取代。

[0203] 作为对应于式 (d) 或 (e) 的更特别的亲核化合物的实例, 可以提到以下化合物的盐, 它们的异构体, 它们的溶剂化物, 这些化合物是单独的或为混合物: 1, 4- 二甲基喹啉鎓, 1, 2- 二甲基喹啉鎓, 10, 10- 二甲基 -7, 8, 9, 10- 四氢 -6H- 吡啶并 [1, 2-a] 吡啶鎓, 2, 3- 二甲基 -1, 3- 噻唑 -3- 鎓, 3-(2- 羟基乙基) -2- 甲基 -1, 3- 苯并噻唑 -3- 鎓。

[0204] 根据一种特定的变型, 所述一种或多种化合物具有式 (f), 使得:

*n' 等于 0 至 2 的整数, 未被取代的碳原子携带氢原子

*R₂₀, 是相同的或不同的, 表示 C₁-C₄烷基, 氯原子, 基团 -COOR₂₁ 或 -OCOR₂₁, 其中 R₂₁ 表示氢原子, C₁-C₄烷基, 氨基, 苯基,

*X 表示 N, CR₂₂, CR'₂₂ 与 Y 或 X 连接,

*Y 表示 N, CR'₂₂

*R₂₂, R'₂₂, R''₂₂, 是相同的或不同的, 表示氢原子, 线性或支化的 C₁-C₄烷基 (任选地被氨基取代), 苄基, 苯基,

*R₂₂ 和 R''₂₂ 可以一起形成具有 6 个环单元的稠合芳族环。

[0205] 关于更特别的式 (f) 的亲核化合物, 作为实例可以提到以下化合物, 它们的异构体, 它们的盐, 它们的溶剂化物, 这些化合物是单独的或为混合物: 1H-咪唑并 [1, 2-b] 吡唑、3, 6-二甲基-1H-吡唑并 [5, 1-c] [1, 2, 4] 三唑、2-甲基-4H-吡唑并 [1, 5-a] 苯并咪唑、7-氯-2, 6-二甲基-1H-吡唑并 [1, 5-b] [1, 2, 4] 三唑、7-氯-3, 6-二甲基-1H-吡唑并 [5, 1-c] [1, 2, 4] 三唑、6-乙基-3-甲基-1H-吡唑并 [5, 1-c] [1, 2, 4] 三唑、3, 6-二乙基-1H-吡唑并 [5, 1-c] [1, 2, 4] 三唑、3-乙基-6-甲基-1H-吡唑并 [5, 1-c] [1, 2, 4] 三唑、3-苯基-1H-吡唑并 [5, 1-c] [1, 2, 4] 三唑、6-甲酸盐、3-苯基-1H-吡唑并 [5, 1-c] [1, 2, 4] 三唑-6-基) 甲醇、6-乙基-3-(丙-2-基)-1H-吡唑并 [5, 1-c] [1, 2, 4] 三唑、3, 6-二甲基-1H-吡唑并 [5, 1-c] [1, 2, 4] 三唑-7-胺、1H-咪唑并 [1, 2-b] 吡唑-7-胺、2-(7-氯-6-甲基-1H-吡唑并 [1, 5-b] [1, 2, 4] 三唑-2-基) 丙-1-胺、2-甲基-4H-吡唑并 [1, 5-a] 苯并咪唑基-3-胺。

[0206] 关于所述一种或多种式 (g), (g'), (g''), (g''') 的亲核化合物, 作为实例, 可以提到以下化合物, 它们的异构体, 它们的盐, 它们的溶剂化物, 这些化合物是单独的或为混合物: 3-氨基-1H-吡唑-5-醇, N-(5-羟基-1-苯基-1H-吡唑-3-基) 乙酰胺, 3-甲基-1H-吡唑-5-醇, 5-(吡咯烷-1-基) 咪唑并 [1, 2-a] 吡啶-8-胺, 2-甲基-2H-吡唑-3, 5-二胺, 2, 3-二氨基-6, 7-二氢-1H, 5H-吡唑并 [1, 2-a] 吡啶-1-酮, 3-氨基-6, 7-二氢-1H, 5H-吡唑并 [1, 2-a] 吡啶-1-酮, 4-氨基-1, 2-二乙基-5-(吡咯烷-1-基)-1, 2-二氢-3H-吡唑-3-酮, 4, 5-二氨基-1, 2-二乙基-1, 2-二氢-3H-吡唑-3-酮, 3-氨基-2-氯-6-甲基苯酚, 3, 4-二氢-2H-1, 4 苯并噁嗪-6-醇, 2-[(3-氨基吡唑并 [1, 5-a] 吡啶-2-基) 氧] 乙醇, 2-氨基吡啶-3-醇。

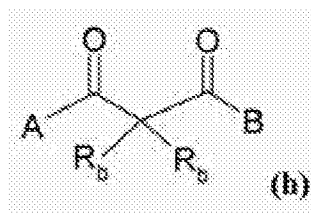
[0207] 关于亲核低聚物或聚合物, 它们选自聚烯丙基咪唑鎓类型的聚合物, 尤其由 1-烯丙基-3-丁基咪唑鎓获得的那些。

[0208] 优选地, 所述一种或多种羰基化合物选自式 (c), (f), (g), (g'), (g''), (g''') 的化合物或它们的混合物。

[0209] 更特别地, 如果它们存在的话, 式 (c) 至 (g''') 的化合物或亲核低聚物或聚合物的含量为 0.001% 和 30% 重量, 相对于组合物重量。

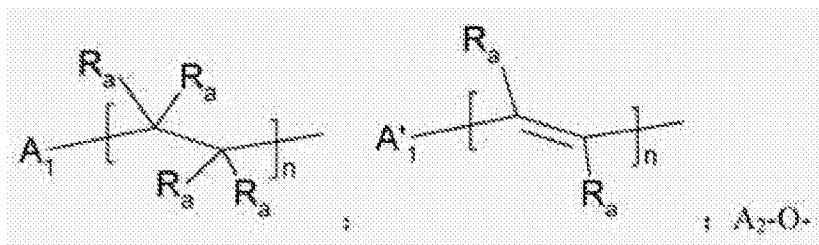
[0210] 亲核羰基化合物

根据本发明的其它实施方案, 组合物在至少一种亲核羰基化合物存在时进行使用, 该亲核羰基化合物选自以下式 (h) 至 (l) 的化合物, 它们的光学或几何异构体, 它们的有机酸或无机酸盐, 它们的溶剂化物:

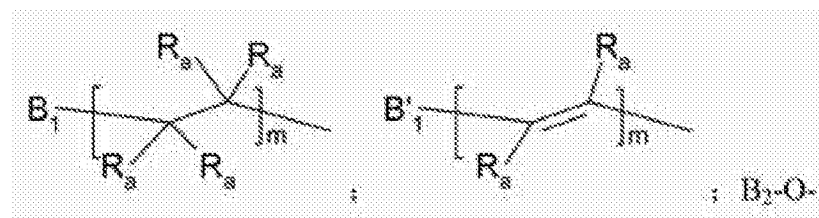


式中：

A 表示：



B 表示：



*n 等于 0 或 1 ; m 等于 0 或 1 ;

*R_a, 是相同的或不同的, 表示氢原子, C₁-C₄烷基 ;

*R_b表示氢原子, 乙酰基 (CH₃CO-); 两个基团 R_b之一表示氢原子, 或两个基团 R_b表示苯基 - 亚甲基, 苯基任选地被至少一个羟基, C₁-C₄烷氧基取代 ;

*A₁、B₁、A'₁、B'₁, 是相同的或不同的, 表示：

◦ C₆芳基

• 任选地被以下基团取代：

- 至少一个线性或支化的 C₁-C₂烷基

- 至少一个羟基

- 至少一个烷氧基 -OR₁, 其中 R₁表示任选地被羟基取代的 C₁-C₄烷基, 基团 -Si(R₂)(OSi(R₃)₃)₃, 其中 R₂, R₃, 是相同的或不同的, 表示 C₁-C₄烷基, 优选地甲基,

- 酯基团 -OCOR₄, 其中 R₄表示苯基

- 铵基团 -N⁺(R₅)₃, 其中 R₅相同的或不同的, 表示任选地携带至少一个羟基的 C₁-C₄烷基

- 卤素原子, 优选氯

• 任选地与具有 5 或 6 个环单元的不饱和或芳族杂环稠合, 该杂环包含至少一个杂原子, 优选氧；

◦ 吡啶基或吡啶鎓基团；季胺基化氮原子被任选地携带羟基的 C₁-C₄烷基取代；

◦ C₁-C₄烷基；

◦ 基团 A 和 B 可以一起形成具有 5 或 6 个环单元中环或杂环, 任选地包含杂原子, 优选地氧；所述环或杂环任选地与苯基稠合, 该苯基任选地被至少一个乙酰基 (CH₃CO-), 酯基团 -COOR₆或 -OCOR₆取代, 其中 R₆表示 C₁-C₄烷基；

*A₂, B₂, 是相同的或不同的, 表示:

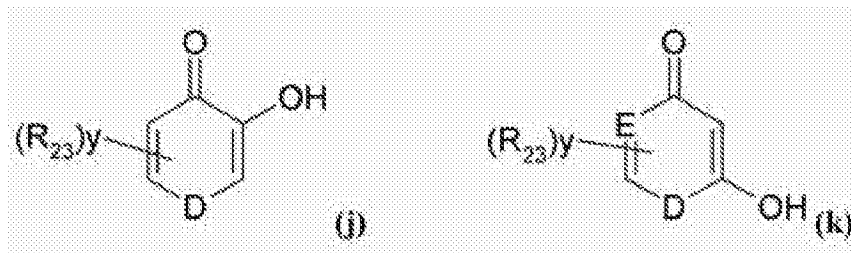
◦ 线性或支化的 C₁-C₁₀烷基, 可以任选地具有一个或多个不饱和, 任选地被基团 -SiR₃ 取代, 基团 R, 是相同的或不同的, 表示 C₁-C₄烷基

◦ C₃-C₆链烯基

◦ 氢原子, 碱金属, 碱土金属, 铵基团

◦ 基团 A₂和 B₂任选地可以一起形成具有 6 个环单元的杂环, 该杂环任选地被 C₁-C₂烷基取代。

[0211] ◦ 基团 R_b和 A' 1, 在其中 n 等于 1 的情况下, 可以一起形成具有 6 个环单元的烃环, 任选地被 C₁-C₂烷基、羟基取代;



其中

*y 是等于 0 至 3 的整数; 未被取代的碳原子携带氢原子

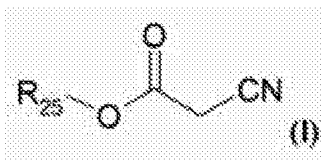
*D 表示 -CR₂₄-, 0, -CO-, -CR₂₄=CR₂₄-

*E 表示 -CR'₂₃-, 0; R'₂₃ 表示氢原子或 R₂₃

*R₂₃是相同的或不同的表示羟基, 任选地被至少一个羟基取代的 C₁-C₄烷基;

*由相邻碳原子携带的两个基团 R₂₃可以一起形成稠合芳族环, 该芳族环任选地被至少 C₁-C₄烷氧基, 羟基取代;

R₂₄, 是相同的或不同的, 表示氢原子, 线性或支化的 C₁-C₄烷基。



[0212] 其中 R₂₅表示线性或支化的 C₁-C₆烷基, 任选地被基团 -SO₃ Na⁺、-C(NHR₂₆)=NR'₂₆取代, 其中 R₂₆, R'₂₆, 是相同的或不同的, 表示 C₄-C₈环状烷基;

式 (h) 至 (l) 的化合物必要时包含化妆可接受的阴离子 An 或阴离子的混合物, 其提供为该式电中性;

以及选自羰基化低聚物或聚合物, 选自聚丙二酸和它们的酯, 聚琥珀酸, 磺基乙酸聚合物, 或它们的混合物。

[0213] 根据第一种变型, 羰基化亲核化合物为上述式 (h), 它的异构体, 或它的盐, 它的溶剂化物; 这种化合物是单独的或为混合物, 特别地选自: 1- 苯基-3-[4-(丙-2-基)苯基]丙-1,3-二酮, 1-(2,4-二羟基苯基)-3-苯基丙烷-1,3-二酮, N,N,N-三甲基-4-(3-氧-3-苯基丙酰基)苯胺盐, 4-[3-(2-丁氧基苯基)-3-氧丙酰基]-N,N,N-三甲基苯胺盐, N-(2-羟基乙基)-N,N-二甲基-4-(3-氧-3-苯基丙酰基)苯胺盐, 4-[3-(2,4-二甲氧基苯基)-3-氧丙酰基]N,N,N-三甲基苯胺盐, 1,7-双(4-羟基-3-甲氧基苯基)庚-1,6-二烯-3,5-二酮, 1-(2-羟基乙基)-3(3-氧-3-苯基丙酰基)吡啶鎓盐,

1-苯基-3-(吡啶-3-基)丙烷-1,3-二酮,N,N,N-三甲基-4-[3-(4-甲基苯基)-3-氧丙酰基]苯胺盐,1-乙基-3-(3-氧-3-苯基丙酰基)吡啶鎓盐,1H-茚-1,3(2H)-二酮,1,3-双(4-甲氧基苯基)丙烷-1,3-二酮,1,7-双(4-羟基-3-甲氧基苯基)庚烷-3,5-二酮,1,7-双(3,4-二羟基苯基)庚烷-3,5-二酮,1,7-双(4-羟基-3-甲氧基苯基)庚-1,6-二烯-3,5-二酮,1-苯基-3,[4-(丙-2-基)苯基]-丙烷-1,3-二酮,1-(4-叔-丁基苯基)-3-(4-甲氧基苯基)丙烷-1,3-二酮,1-(6-甲氧基-1-苯并呋喃-5-基)-3-苯基丙烷-1,3-二酮,1-(4-叔-丁基苯基)-3-(2-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷-1,3-二酮,1-甲基-3-(氧-3-苯基丙酰基)吡啶鎓盐,1-[4-(二甲基氨基)苯基]-3-苯基丙烷-1,3-二酮,1,3-双(4-羟基苯基)丙烷-1,3-二酮,1,7-双(4-羟基苯基)庚烷-3,5-二酮,丙二酸二丙-2-基酯,丙二酸双(2-甲基丙基)酯,3-乙氧基-3-氧丙酸酯盐,丙二酸双(2-乙基己基)酯,丙二酸双(2,2-二甲基丙基)酯,2,2-二甲基-1,3-二氧杂环己烷-4,6-二酮,丙二酸乙基-2-甲基丙-2-烯-1-基酯,丙二酸双(4-甲基丙-2-基)酯,丙二酸双[[(三甲基甲硅烷基)甲基]酯,丙二酸双(2-乙基戊基)(4-羟基-3,5-二甲氧基偏亚苄基酯。

[0214] 在其中羰基化亲核化合物是式(j)或(k)的情况下,后者优选地使得:

*y 等于 0 至 2 的整数

*D 表示 $-\text{CO}-$, $-\text{CR}_{24}=\text{CR}_{24}-$

*E 表示 $-\text{CR}'_{23}-$, 0; R'_{23} 表示氢原子或 R_{23} ,

* R_{23} , 是相同的或不同的, 表示羟基, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基, 任选地被至少一个羟基取代;

*由相邻碳原子携带的两个基团 R_{23} 可以一起形成稠合芳族环, 任选地被至少一个 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基、羟基取代;

* R_{24} , 是相同的或不同的, 表示氢原子, 线性或支化的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基。

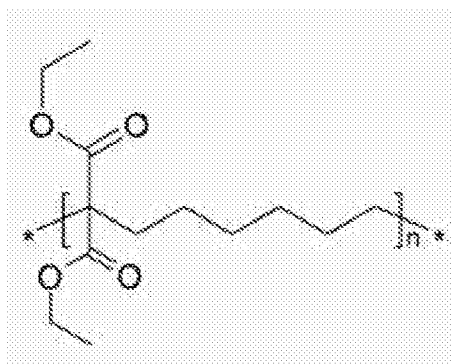
[0215] 作为特别合适的式(j)或(k)的羰基化合物的实例, 可以提到以下化合物, 它们的异构体, 它们的盐, 它们的溶剂化物, 这些化合物是单独的或为混合物: 2,5,7-三羟基萘-1,4-二酮, 2-羟基-6-甲氧基萘-1,4-二酮, 2,5-二羟基环己-2,5-二烯-1,4-二酮, 2,5-二羟基-3-甲基环己-2,5-二烯-1,4-二酮, 2,3,4,6-四羟基-5H-苯并[7]轮烯-5-酮, 5-羟基-2-(羟基甲基)-4H-吡喃-4-酮, 2,5-二羟基萘-1,4-二酮, 2-羟基-5-甲氧基萘-1,4-二酮, 4-羟基-6-甲基-2H-吡喃-2-酮, 2-羟基环庚-2,4,6-三烯-1-酮, 2-羟基-4-(丙-2-基)环庚-2,4,6-三烯-1-酮。

[0216] 关于式(1)的羰基化亲核化合物, 作为实例, 可以提到以下化合物, 它们的异构体, 它们的盐, 它们的溶剂化物, 这些化合物是单独的或为混合物: 氰基乙酸-2-甲基丙基酯、氨基亚氨酸氰基乙酰基 N,N'-二环己基酯、氰基乙酸乙酯、2-[(氰基乙酰基)氧]乙烷磺酸酯盐。

[0217] 关于羰基化低聚物或聚合物, 它们选自聚丙二酸和它们的酯, 聚琥珀酸, 磺基乙酸聚合物, 以及这些聚合物的盐。

[0218] 这些化合物是本领域技术人员已知的。

[0219] 注意的是, 聚丙二酸酯尤其描述在 US4,444,928 中, 和非常特别地是以下聚合物:



优选地,所述一种或多种羰基化亲核化合物选自先前定义的式 (h) 化合物,以及选自式 (j) 和 (k) 的化合物,或它们的混合物。

[0220] 更特别地,如果它们存在的话,式 (h) 至 (l) 的化合物或羰基化低聚物或聚合物的含量为 0.001% 和 30% 重量,相对于组合物重量。

[0221] 盐

根据本发明的其它实施方案,该组合物在至少一种盐存在时进行使用。这些盐可以存在于根据本发明的组合物中或在不同组合物中。

[0222] 可以参考上面指出的这种类型的成分的名单。

[0223] 当它们存在时,它们的含量占 0.001 和 40% 重量,相对于组合物重量,和更优选地 0.001-20% 重量,相对于组合物重量。

[0224] 第三组合物

根据本发明的组合物可以有利地在包含至少一种与空气氧不同的氧化剂的组合物(第三组合物)存在时进行使用。

[0225] 在第三组合物中存在的氧化剂优选地是化学氧化剂。

[0226] 它优选地选自过氧化氢,脒过氧化物,碱金属的溴酸盐或氰铁酸盐,碱金属或碱土金属(如钠、钾、镁)的过氧化盐,如例如过硫酸盐、过硼酸和过碳酸盐,过渡金属的盐,其选自锌、铜、锰、铁的盐,可以是有机或无机性质的盐。当过渡金属的盐是有机酸盐时,它们可以包含一个或多个羧酸官能团(-COOH)和/或磺酸官能团(-SO₃H),和/或磷酸官能团(-H₂PO₃),和/或次磷酸官能团(-H₂PO₂或=HPO₂),和/或亚磷酸官能团(acide phosphineux)(=POH)。

[0227] 优选地,有机酸包含一个或多个羧酸和/或磺酸官能团。根据本发明的有机酸可以是饱和或不饱和的,线性、支化或环状的。根据本发明的有机酸尤其可以选自葡萄糖酸、乳酸、甘氨酸、天门冬氨酸、吡咯烷酮甲酸、苯酚磺酸、水杨酸、柠檬酸、乙酸和它们的混合物。

[0228] 在本发明的意义上,无机盐理解为矿物盐,即在它们的结构中不包括与至少一个氢原子连接的碳原子。无机盐是由无机酸或无机碱与金属的作用产生的盐。在这些盐中,可以提到卤化物如氟化物、氯化物和碘化物;硫酸盐、磷酸盐、硝酸盐、碳酸盐、高氯酸盐和它们的混合物。优选地,使用的无机盐是硫酸锌、磷酸锌和氯化锌。

[0229] 酶类型氧化剂也是适合的,如漆酶,过氧化物酶和具有 2 个电子的氧化还原酶(如尿酸酶),必要时,在它们的给体或特定辅助因素存在时。

[0230] 使用过氧化氢是特别地优选的。

[0231] 氧化剂有利地由水溶液形式过氧化氢（双氧水）构成，其滴度可以是不同的，更特别地，为 1 ~ 40 摩尔体积 (volumes)，和更优选 5 ~ 40 摩尔体积。

[0232] 第三组合物可以任选地包含一种或多种有机溶剂。可以参阅在前面在本发明的组合物的描述中所指出的名单。

[0233] 通常该第三组合物的 pH 低于 7。

[0234] 所述组合物可以以溶液、乳液或凝胶形式存在。

[0235] 根据所需的盖伦剂型，它可以任选地包含一种或多种通常用在染色人类角蛋白纤维的领域中的添加剂。在这里还可以参考上面给出的添加剂的名单。

[0236] 施用条件

包含所述一种或多种式 (I) 和 / 或 (II) 的化合物（任选地去糖基化或去保护的）并且不含有不同于空气氧的氧化剂的根据本发明的组合物，如它刚才进行描述的，因此被施用在角蛋白纤维，尤其人类的角蛋白纤维，特别地，头发上。

[0237] 根据第一种实施方案，将该配制剂施用在纤维（即根据本发明的组合物和必要时第二组合物）上，不包含不同于空气氧的氧化剂。

[0238] 施用在纤维上的配制剂可以产生自根据本发明的组合物在施用之前与前面描述的第二组合物的即时混合（同时施用）。它还可以产生自连续施用根据本发明的组合物和第二组合物和无中间冲洗。

[0239] 优选地，施用的配制剂产生自根据本发明的组合物和第二组合物在施用之前的即时混合。

[0240] 暂停时间这时更特别地为 1 分钟至 5 小时，优选地 15 分钟至 3 小时。

[0241] 温度通常为 20-200°C，有利地为 20°C -55°C。

[0242] 这种操作因此可以，在必要时，通过使用加热器件，例如加热罩、红外灯、拉直发或卷发烙铁进行实施。

[0243] 根据第二种实施方案，施用在纤维上的配制剂（即根据本发明的组合物和必要时第二组合物；整体不含不同于空气氧的氧化剂）在至少一种包含至少一种不同于空气氧的氧化剂的第三组合物存在时进行施用。

[0244] 根据一种这种实施方案的第一种变型，配制剂与第三组合物同时施用。

[0245] 根据这种变型，所述配制剂优选地产生自在施用之前，根据本发明的组合物与第二组合物和与第三组合物的即时混合（氧化组合物）。

[0246] 根据这种实施方案的第二种变型，配制剂和第三组合物顺序地施用并无中间冲洗。

[0247] 特别地有利地，首先施用所述配制剂然后施用包含至少一种氧化剂的第三组合物。

[0248] 第一步骤因此在于施用不含氧化剂的配制剂。

[0249] 优选地，所述配制剂包含根据本发明的组合物和第二组合物。

[0250] 更优选地，所述配制剂产生自在施用之前，根据本发明的组合物与第二组合物的即时混合。

[0251] 然而在两个先后步骤中进行（无中间冲洗）不是不可能的。因此可以施用根据本发明的组合物然后第二组合物或相反。

[0252] 优选地,包含至少一种氧化剂的第三组合物在至少 5 分钟的暂停时间之后,在施用该配制剂(根据本发明的组合物和必要时的第二组合物)之后,和优选地在 10 分钟至 1 小时的暂停时间之后被引入。

[0253] 实施第一步骤的温度通常为 20-200°C,有利地为 20°C -55°C。

[0254] 这种操作因此可以,必要时,通过使用加热器件,例如加热罩、红外灯、拉直发或卷发烙铁进行实施。

[0255] 在第一步骤的暂停时间之后,优选地在环境温度(25°C)下,优选地使用 1 分钟至 20 分钟的暂停时间,施用包含氧化剂的第三组合物。

[0256] 根据本发明的方法可以有利地在光刺激存在时进行实施。

[0257] 它更特别地在于对如此处理的角蛋白纤维施用 UVA 辐射(特别地具有为 0.01-0.40 毫瓦/cm²,优选地为 0.1-0.2 毫瓦/cm²的辐照度,由具有连续光谱的灯发出或由具有线状谱的灯发出)和/或 UVB 辐射(特别地具有 0.01-0.20 毫瓦/cm²,优选地为 0.01-0.1 毫瓦/cm²的辐照度由具有连续光谱的灯或由具有线状谱的灯发出)。

[0258] 在暂停时间结束时,角蛋白纤维可以用水冲洗,任选地使用香波进行洗涤,用冲洗水和干燥或晾干。

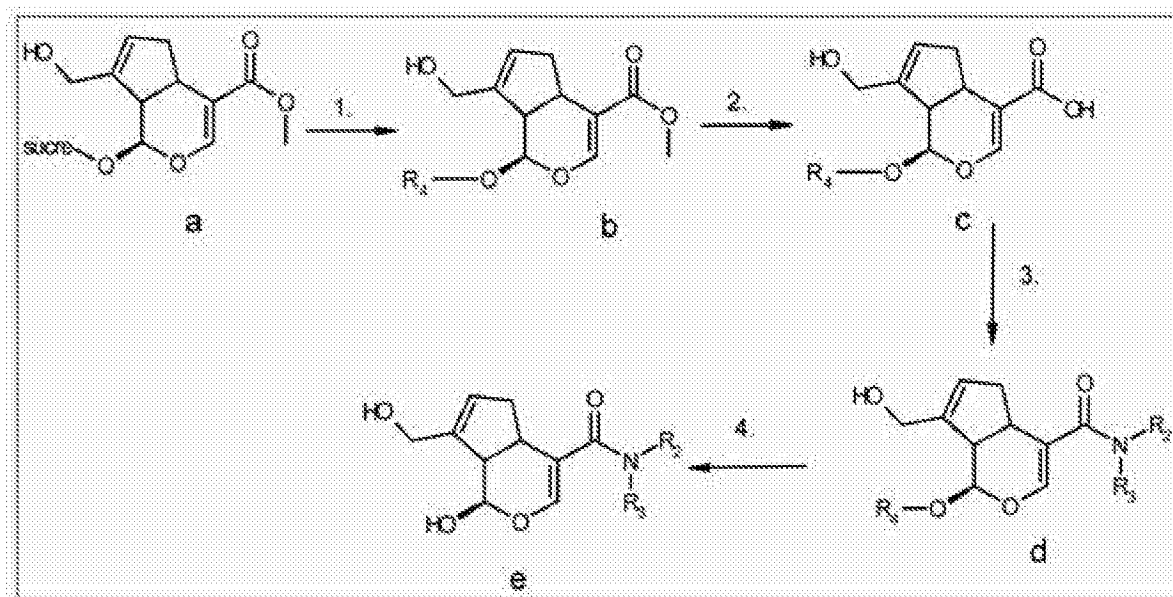
[0259] 从京尼平甙制备式 (I) 和 / 或 (II) 的化合物的方法

可以设想各种合成方法以获得根据本发明的化合物。

[0260] 京尼平甙是来自梔子 (*Gardenia jasminoides*) 的提取物的天然产物。它以各种含量存在。

[0261] 方法 1:

根据第一种变型,可以使用以下反应流程:



在上述反应流程的部分 1 中,首先进行转缩醛化步骤(transacetalisation)以用 R₄ 基团 C₁-C₆ 烷基取代化合物 (a) 的「糖」基团(步骤 1)。

[0262] 这种转缩醛化步骤以本身已知的方法进行,例如通过在有机酸或无机酸,优选地无机酸,如盐酸(0.1N 至 1N)存在时,在醇 R₄OH 存在时使该化合物接触。

[0263] 这种操作有利地在含水介质中进行实施。

[0264] 通常在搅拌下,在为 0℃ -80℃ 的温度,更特别地在为 20℃ -60℃ 的温度下进行操作。

[0265] 通常,反应时间为 1-24 小时。

[0266] 在该反应结束时,产生的产物优选地通过使用传统方法如沉淀,在柱上的纯化,萃取进行分离。

[0267] 在上述反应流程的部分 2 中,随后实施皂化步骤以用基团 «OH» 取代化合物 (b) 的 «酯» 基团。

[0268] 这种皂化步骤以本身已知的方式发生,例如在碱,优选地无机碱,如氢氧化钠,氢氧化钾存在时通过使该化合物进行接触。

[0269] 这种操作有利地在含水介质中进行实施。

[0270] 通常在搅拌下,在为 0℃ 至环境温度 (20℃) 的温度下,更特别地在接近环境温度的温度下进行。

[0271] 通常,反应时间为 1 至 24 小时。

[0272] 在该反应结束时,产生的产物优选地通过使用传统方法如沉淀,在柱中的纯化,萃取进行分离。

[0273] 在步骤 3 中,进行 N-乙酰基化,通过使用用于这种目的的偶联剂来进行。

[0274] 作为实例,可以提到 HOBt(1-羟基苯并三唑),EDCI(1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺),DCC(二环己基碳二亚胺),DIC(二异丙基碳二亚胺)。

[0275] 操作通常使用 1-2 当量偶联剂在任选地有机碱如 DMAP(4-(N,N-二甲基氨基)吡啶)存在时进行实施。

[0276] 该反应有利地在 0℃ -35℃ 的温度,更特别地在接近环境温度的温度进行实施。

[0277] 这种反应优选地在极性非质子溶剂,尤其如二氯甲烷,乙酸乙酯存在时进行实施。

[0278] 通常在搅拌下,使反应剂接触,持续大约 1 分钟至 30 分钟。

[0279] 这种相同步骤在于使产生的产物与胺接触以获得产物 (d)。

[0280] 使用的胺符合以下式 HNR_2R_3 , 其中 R_2 , R_3 优选地和彼此独立地表示氢,前面提到的基团 W。

[0281] 通常地并有利地,使直接来自前面的步骤 3 的产物与所述胺接触。但不排除以传统方式分离该产生的产物。

[0282] 将胺引入到反应混合物中,优选地在搅拌下进行。

[0283] 一旦引入胺,将整体放置最高可达 48 小时的时间段。

[0284] 该溶剂更特别地是极性非质子溶剂,如尤其二氯甲烷,乙酸乙酯。

[0285] 在该反应结束时,优选地使产物 (d) 从反应混合物分离并任选地以对于本领域技术人员来说通常方式进行纯化。

[0286] 方法的步骤 4,是任选的,在于使缩醛官能团去保护以将其转化为半缩醛(去除基团 R_4)。

[0287] 这种操作在酸性介质中进行实施,使得酰胺官能团不被去除。

[0288] 酸有利地选自有机酸或无机酸如,例如,柠檬酸,乙酸,稀盐酸(其溶液的 pH 为 2 至 6)。

[0289] 这种反应有利地在极性质子介质中,优选地在含水介质中进行实施。

[0290] 反应温度优选地为 0°C - 60°C ，更确切地接近环境温度。

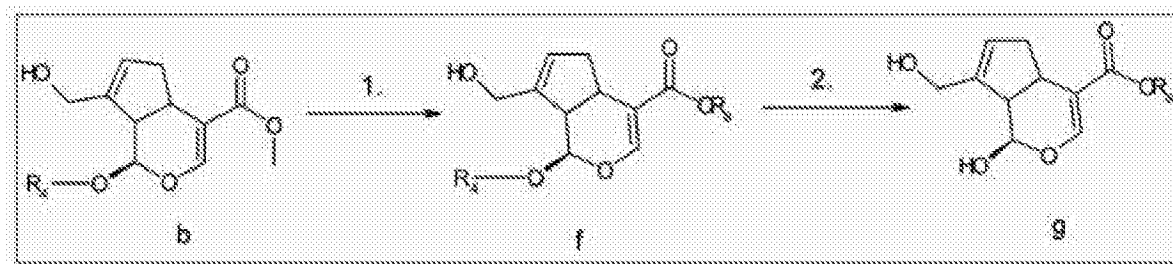
[0291] 关于反应时间，它为 1-24 小时，更特别地 1-5 小时。

[0292] 产生的产物 (e) 有利地通过使用任何传统方法进行分离和纯化。

[0293] 如前面指出的，方法的步骤 4 是任选的。它事实上可以在包含所述化合物的染色组合物的相同制备期间，从这种组合物的 pH 是酸性的，更特别地为 3 和 7 开始进行实施。

[0294] 然而，优选地使用该方法的步骤 4。

[0295] 方法 2:



转缩醛化步骤预先进行实施以用 R_4 基团 C_1 - C_6 烷基取代化合物 (a) 的 « 糖 » 基团 (步骤 1, 获得化合物 b)。所述条件与在方法 1 中所指出的条件相同。

[0296] 上述反应流程的步骤 1，该步骤允许使化合物 (b) 转化为化合物 (f) 并在于将酯官能团的甲基替换为其它酯基团 (其中 R_4 优选地表示乙基、戊基、癸基)。

[0297] 可以分两次进行，通过实施皂化然后酯化，或在一次中进行，通过在酸性介质中实施酯交换以获得化合物 (f)。

[0298] 可以还实施称为“肽偶联”的反应 (O- 烷基化)。后者方法允许获得化合物 (f)，其中 R_4 和 R_5 是不同的。

[0299] 根据皂化 / 酯化路径，来自第一步骤的化合物首先在与前面描述的第一步骤的条件相同的条件下进行皂化。

[0300] 不需要分离来自该皂化反应的产物以用于酯化步骤。

[0301] 这种酯化步骤优选地在有机酸或无机酸 (优选地以催化量) 存在时进行实施，如例如，APTS (对甲苯磺酸)。它特别地起脱水剂的作用。

[0302] 反应介质有利地包含相应的醇 R_4OH 作为溶剂，在乙醇或任选的戊醇的情况下。在癸醇的情况下，优选地使用其它非极性非质子溶剂，如甲苯。

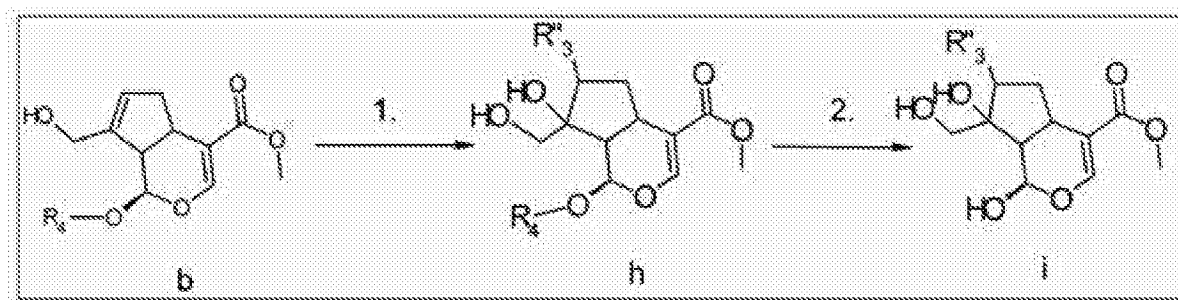
[0303] 通常，进行该反应的温度从环境温度变化至所选择的醇或溶剂的回流温度。

[0304] 通常地，在 Dean Stark 类型设备中或任何其它允许使平衡朝向形成酯的方向移动的设备进行实施。

[0305] 如果使用酯交换步骤，这种反应是可逆的，它通常通过酸或碱进行催化。为了使该反应完全，使来自第一步骤的化合物，任选地是纯化的，与碱金属醇盐 ($\text{R}_4\text{O}^- \text{M}^+$) 通常在极性 (非) 质子反应介质中接触。该溶剂有利地选自四氢呋喃，甲基四氢呋喃，乙基二醚，以及对应于前述醇盐的醇。

[0306] 同样地，这种方法的步骤 2，其产生化合物 (g)，该步骤与前述方法的步骤相同并且可以参考它们。

[0307] 方法 3:



预先实施转缩醛化步骤以用 R_4 基团 C_1-C_6 烷基取代化合物 (a) 的 «糖» 基团 (步骤 1, 获得化合物 b)。所述条件与在方法 1 中所指出的条件相同。

[0308] 在上述反应流程中显示的步骤 1 在于实施具有 5 个环单元的环的双键的官能化步骤, 特别地双键的环氧化步骤, 随后是打开这种相同环氧化物的步骤。

[0309] 通常地, 这种环氧化步骤借助于在本领域技术人员已知的和通常地在这种反应中使用的式 $R-COOOH$ 的过酸类型的反应剂, 如 mCPBA (间-氯过氧苯甲酸), 双氧水 (H_2O_2) 进行实施。

[0310] 该反应还可以有利地在过氧化脲, 碱金属的溴酸盐或氰铁酸盐, 过氧化物 (如, 例如过硫酸盐, 过硼酸盐, 过酸和它们的前体和碱金属或碱土金属的过碳酸盐) 存在时进行实施。

[0311] 通常, 过酸的使用量使得它有利地表示 1-2 当量的过酸, 相对于包含要官能化的双键的化合物的当量。

[0312] 通常, 该反应介质包含极性非质子溶剂, 如, 例如二甲基甲酰胺, 二氯甲烷, 反应温度通常为 0°C 至环境温度。

[0313] 反应时间在几分钟和少于 10 小时之间变化。

[0314] 一旦该反应结束, 优选地通过将碱性试剂引入来中和反应介质以达到大约 7-8 的 pH。

[0315] 随后以通常方式使产生的化合物从反应混合物分离并纯化。

[0316] 后面步骤在于打开在前面步骤中获得的环氧化物。因此, 根据第一种变型, 在催化量的在含水介质中的有机酸, 无机酸存在时, 使来自前面步骤的环氧化物接触以获得相应的 1, 2 二醇。

[0317] 选择酸和酸的含量使得反应混合物的 pH 为约 3-5。例如, 柠檬酸, 稀盐酸, 稀硫酸是合适的。

[0318] 通常, 反应时间为 1 分钟至 5 小时。

[0319] 根据第二种变型, 在存在或不存在路易斯酸时, 可以使来自前面步骤的化合物与亲核试剂 (有利地选自伯胺, 仲胺或叔胺) 接触, 以获得相应的 β 氨基-醇。

[0320] 特别地对应于以下式 $-NR_{31}R_{32}$ 的胺, 其中 R_{31} 和 R_{32} 彼此独立地表示氢原子或前面定义的基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢原子。

[0321] 作为实例, 路易斯酸可以选自氯化铝, 三氟甲磺酸镱, 高氯酸锌六水合物, 氯化钇, 氯化锡, ...

根据所使用的路易斯酸的性质, 该反应可以在有或无溶剂时进行发生。当该反应在溶剂存在时进行实施时, 溶剂可以选自醚化溶剂, 如二乙基醚, 二异丙基醚, 四氢呋喃, 叔-丁

基甲基醚或在其它溶剂如水中。

[0322] 反应时间更特别地为 5 分钟至 5 小时。

[0323] 关于温度,它通常为 0°C - 80°C ,优选地在环境温度至 80°C 。

[0324] 根据第三种变型,可以使来自前面步骤的环氧化物与亲核试剂(有利地选自醇,碱金属醇盐)接触,以获得相应的 α -羟基 β -烷氧基化合物。

[0325] 所述醇和醇盐特别地对应于以下式 ROM,其中 R 表示甲基,乙基、M 表示氢原子,钠离子,钾离子。

[0326] 它们通常以相对于携带环氧的化合物以 1 至 2 当量的含量被引入。

[0327] 溶剂有利地对应于所使用的醇或它的醇盐。

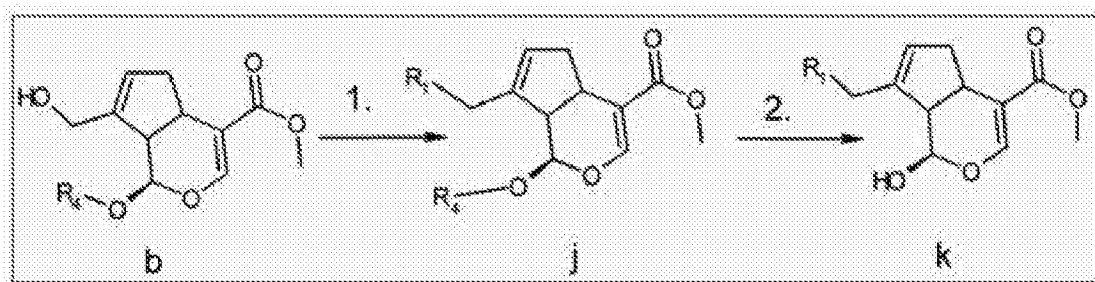
[0328] 反应时间更特别地为 1-4 小时。

[0329] 关于温度,它通常为 0°C 至存在的醇的回流温度。

[0330] 无论所实施的变型是哪种,在结束该反应时通过引入碱或酸实施反应混合物的中和。

[0331] 该方法的步骤 2 是任选的,与用于方法 1 的步骤相似。并且还可以参考它们。

[0332] 方法 4:



预先实施转缩醛化步骤以用 R_4 基团 C_1 - C_6 烷基取代化合物 (a) 的「糖」基团(步骤 1, 获得化合物 b)。所述条件与在方法 1 中所指出的条件相同。

[0333] 在上述反应流程的步骤 1 中,所考虑的步骤在于使烯丙基醇 (b) 反应以使得具有 5 个环单元的环的 C-O 键用 C-N, 或 C-C 键替换。

[0334] 因此,使来自步骤 1 的化合物在金属催化剂,例如基于铁、铈、钪、铂、镍、金的催化剂存在时,在惰性气氛下反应。

[0335] 该反应在胺 $NR_{13}R_{14}$ 存在时进行实施,其中 R_{13} 和 R_{14} 彼此独立地表示氢原子或基团 W, 该两个基团的至少一个不是氢原子。

[0336] 通常,使用相对于烯丙醇 (b) 为 1-2 当量的胺化合物。

[0337] 反应介质优选地是极性非质子溶剂,如,例如,二氯甲烷,四氢呋喃。

[0338] 反应温度通常地为 0°C - 60°C ,有利地接近于环境温度。

[0339] 反应时间为几分钟至 48 小时。

[0340] 在该反应结束时,过滤反应混合物以回收金属催化剂,例如在氧化铝,失活二氧化硅,硅藻土柱上进行。

[0341] 反应混合物随后进行浓缩和产物通过使用对于本领域技术人员来说普通的方法进行分离。

[0342] 根据第二种变型,这种步骤还在于使具有 5 个环单元的环的羟基官能化。

[0343] 第一种实施方案在于实施这种步骤以使羟基醚化。

- [0344] 因此,使烯丙醇 (b) 与烷基卤化物或芳基卤化物,优选地烷基氯接触。
- [0345] 所述化合物通常以相对于烯丙醇 (b) 的 1-2 当量的含量进行使用。
- [0346] 该反应优选地在碱性试剂存在时进行实施,例如氢化钠,氢氧化钾,氢氧化钠,碳酸钾、钠或铯。该含量使得反应混合物的 pH 为大约 8-11。
- [0347] 该反应 a 通常在极性非质子介质,如,例如,二甲基甲酰胺,二氯甲烷或醚化溶剂如四氢呋喃中发生。
- [0348] 为了加速反应动力学,可以加入催化量的碘化钠或碘化钾。
- [0349] 关于该反应的温度,其取决于卤化反应剂的沸点。作为实例,它低于 100℃,更特别地约 60-70℃。
- [0350] 该反应通常在为几分钟至 48 小时的时间段期间实施。
- [0351] 在该反应结束时,该混合物通过加入碱进行中和。
- [0352] 第二种实施方案在于实施这种步骤以使羟基酯化。
- [0353] 因此,使烯丙醇 (b) 与式 $R_{15}COOH$ 的有机酸接触,式中 R_{15} 表示线性或支化的 C_1-C_{12} 烷基。
- [0354] 所述化合物通常以相对于烯丙醇 (b) 的 1-5 当量的含量进行使用。
- [0355] 在其中使式 $R_{15}COOH$ 的有机酸反应的情况下,该反应可以在酸特别地无机酸,如稀盐酸存在时进行实施。
- [0356] 关于该反应的温度,它可以为环境温度至回流温度。
- [0357] 还可以使烯丙醇 (b) 与甲酰卤或磺酰卤接触。
- [0358] 所述卤化物通常以相对于烯丙醇 (b) 的 1-5 当量含量进行使用。
- [0359] 该反应优选地在碱,例如选自胺,如三乙胺,二异丙基乙胺,二甲基氨基吡啶存在时进行实施。
- [0360] 碱含量使得该反应混合物的 pH 大于 7。通常,使用 1-2 当量重量的胺。
- [0361] 实施该反应的温度通常低于环境温度,优选地约 0℃。
- [0362] 在该反应结束时,使该反应混合物的温度升至环境温度或附近。
- [0363] 反应混合物随后通过加入酸进行中和。
- [0364] 第三种实施方案在于通过使羟基氧化为醛、酸、酯或酰胺进行这种步骤。
- [0365] 因此,可以使烯丙醇 (b) 与氧化剂接触,例如 MnO_2 类型的锰衍生物,高锰酸钡、重铬酸钾、硝酸铈铵…。这时获得醛类型衍生物。
- [0366] 氧化性化合物通常以相对于来自步骤 1 的化合物的 1-20 当量的含量进行使用。
- [0367] 该反应有利地在环境温度进行实施。
- [0368] 该反应通常在几分钟至 96 小时的时间段期间实施。
- [0369] 该反应通常在非极性非质子介质,如,例如,甲苯,二氯甲烷中发生。
- [0370] 在该反应结束时,过滤该反应混合物以回收氧化剂,例如在氧化铝,失活二氧化硅,硅藻土柱上进行。
- [0371] 随后使该反应混合物浓缩和产物通过使用本领域技术人员已知的任何传统技术进行分离。
- [0372] 还可以使烯丙醇 (b) 与氧化剂,如铬酸、高锰酸钾、硝酸、30% 双氧水,硫酸氢四丁胺和含钨催化剂、原高碘酸 / 铬酸组合接触,以得到羧酸衍生物。

[0373] 氧化剂更特别地以相对于来自步骤 1 的化合物的 1-5 当量的含量进行使用。

[0374] 实施这种步骤的温度更特别地为 0°C - 100°C 。还可以通过微波照射进行该反应。

[0375] 根据氧化剂的性质, 该反应 a 通常在极性 (非) 质子介质, 如, 例如, 二甲基甲酰胺, 水中发生。某些氧化反应偶尔不需要溶剂。

[0376] 在该反应结束时, 过滤该反应混合物以回收氧化剂, 例如在氧化铝, 失活二氧化硅, 硅藻土柱上进行。

[0377] 该反应混合物随后进行浓缩和产物通过使用任何对于本领域技术人员来说传统的方式进行分离。

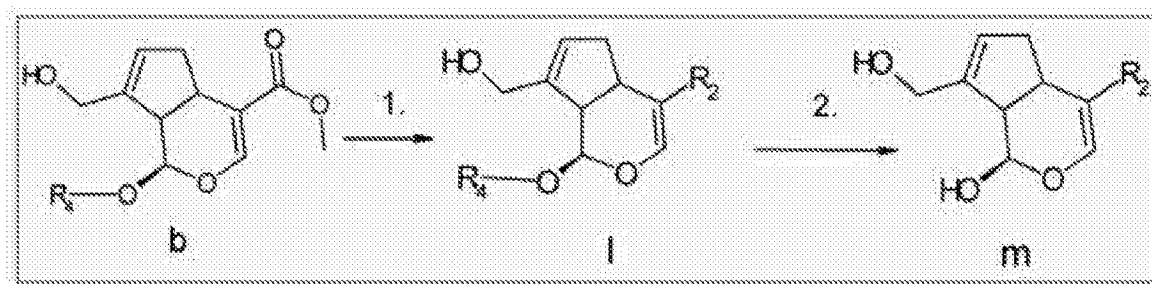
[0378] 如此获得的酸衍生物可以以通常方式进行酯化。可以参考在方法 2 中给出的描述。

[0379] 酰胺衍生物可以例如通过使用通常地用于这种目的的偶联剂而获得。可以参考在方法 1 中给出的描述。

[0380] 在前述步骤结束时, 获得的化合物 j 以传统方式进行纯化。

[0381] 该方法的步骤 2 是任选的, 与用于方法 1 的步骤相似。在这里可以参考它。

[0382] 方法 5:



预先实施转缩醛化步骤以用 R_1 基团 C_1 - C_6 烷基取代化合物 (a) 的 «糖» 基团 (步骤 1, 获得化合物 b)。所述条件与在方法 1 中所指出的条件相同。

[0383] 在第一种变型中, 使化合物 (b) 与还原剂接触, 目的是将用杂环保护的酯官能团还原为醇官能团 ($R_2 = -CH_2OH$)。

[0384] 更特别地, 对于这种步骤, 使用还原剂如 $AlLiH_4$, DIBALH, 三乙基硼氢化锂, $LiAlH(Ot-Bu)_3$, BH_3-SMe_2 。

[0385] 通常, 溶剂选自极性非质子化合物, 如, 例如醚化溶剂, 如醚化溶剂, 如二乙基醚, 二异丙基醚, 四氢呋喃, 叔-丁基甲基醚。

[0386] 实施这种反应的温度通常为 0°C - 80°C 。

[0387] 反应时间通常为 1 分钟至 24 小时

在该反应结束时, 使反应混合物的温度升高至接近环境温度的温度。

[0388] 如果醇是希望的, 在这种步骤期间获得的化合物 (1) 然后以本身已知的方式进行分离和纯化。

[0389] 如果化合物 (1) 是醚 ($R_2 = -CH_2OZ$), 这时通过酯官能团的还原获得的醇如前面指出的在方法 4 的醚化步骤中进行处理。首先需要预先在还原之前保护化合物 (b) 的醇官能团, 特别地通过面对所使用的还原剂时是化学惰性的保护基团进行。

[0390] 如果化合物 (1) 是酯 ($R_2 = -CH_2OC(O)R_{28}$), 这时通过酯官能团的还原获得的醇以与在方法 4 中描述的酯化相似地进行处理。如前述, 在还原之前将预先需要预先保护化合物

(b) 的醇官能团,更特别地通过面对所使用的还原剂和酯化条件时为化学惰性的保护基团进行。

[0391] 根据第二种变型,化合物 (b) 进行处理使得酯还原为叔醇 ($R_2 = -C(OH)R_{26}R_{27}$)。

[0392] 这种操作通常通过使获得的化合物 (b) 与式 $R_{26}MgBr$ 或 $R_{27}MgBr$ 的有机镁化合物类型化合物接触而发生,其中 R_{26} , R_{27} 表示线性或支化的 C_1-C_{12} 烷基,未被取代的苯基,或未被取代的苄基。

[0393] 有机镁化合物的当量数为 2 和 3。

[0394] 该反应的溶剂通常选自极性非质子化合物,如四氢呋喃,二乙基醚,二异丙基醚。

[0395] 实施这种反应的温度通常地低于环境温度,更特别地低于 $10^{\circ}C$ 。

[0396] 反应时间通常为 1 分钟至 5 小时。

[0397] 该反应还在惰性气氛下实施。

[0398] 在该反应结束时,该反应混合物通过加入一定量的酸进行中和使得 pH 为大约 7。

[0399] 在前述步骤结束时,获得的化合物 (1) 以通常方式进行纯化。

[0400] 该方法的步骤 2,是任选的,是与对于方法 1 所使用的步骤相似。并可以在这里参考它。

[0401] 下面的实施例阐述了本发明而不限其范围。

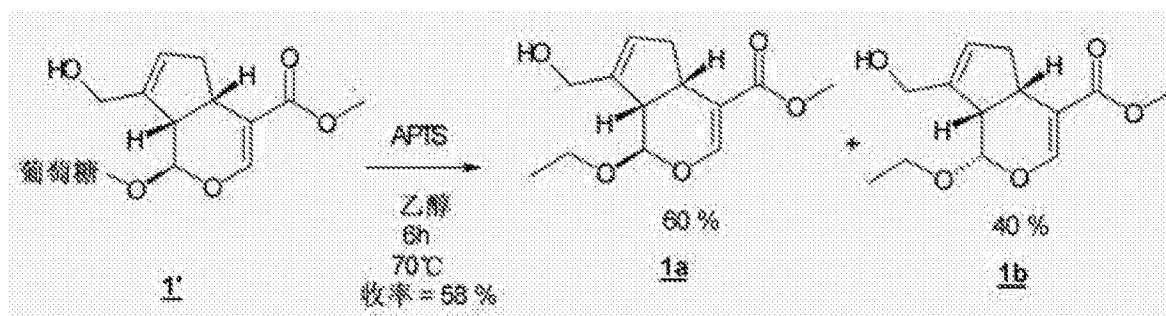
实施例

[0402] 京尼平甙通过烷基的转缩醛化反应。

[0403] 合成:

-(1R, 4aS, 7aS)-1-乙氧基-7-(羟基甲基)-1, 4a, 5, 7a-四氢环戊[c]吡喃-4-甲酸甲酯 (1a)

-(1S, 4aS, 7aS)-1-乙氧基-7-(羟基甲基)-1, 4a, 5, 7a-四氢环戊[c]吡喃-4-甲酸甲酯 (1b)



在其上安装了冷凝器,温度计和滴流漏斗 (ampoule de coulée) 的三颈圆底烧瓶中,在 $70^{\circ}C$ 将 10g 京尼平甙加入到 200mL 乙醇的溶液中。然后逐渐加入 0.44g 对-甲苯磺酸 (APTS) 和搅拌该整体 6 小时。该溶液变成深褐色。

[0404] 蒸发溶剂和回收 15.94g 深褐色油。

[0405] 使用二氯甲烷/水的溶液萃取该回收的混合物。水相为 pH9。

[0406] 随后蒸发有机相并获得深褐色油。

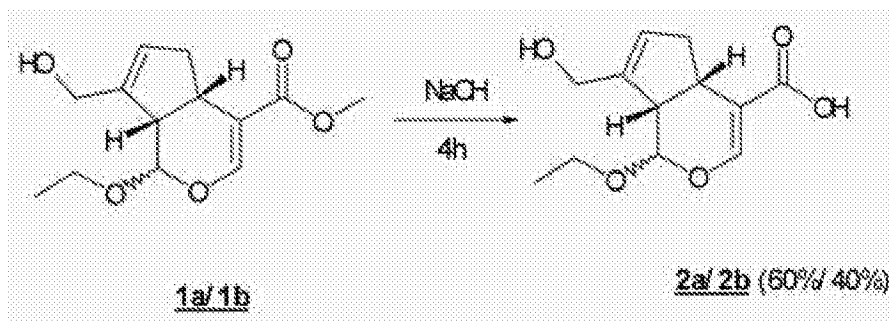
[0407] 分析证实存在希望的产物。

[0408] 转缩醛化的京尼平甙的皂化反应

合成：

-(1R, 4aS, 7aS)-1-乙氧基-7-(羟基甲基)-1, 4a, 5, 7a-四氢环-戊[c]吡喃-4-甲酸
(2a)

-(1S, 4aS, 7aS)-1-乙氧基-7-(羟基甲基)-1, 4a, 5, 7a-四氢环-戊[c]吡喃-4-甲酸
(2b)



在其上安装了冷凝器, 温度计和滴流漏斗的三颈圆底烧瓶中, 引入大约 4mL 甲醇并逐渐加入 500mg 转缩醛化的京尼平甙。

[0409] 一旦产物完全溶解, 在环境温度下将 10mL 氢氧化钠 0.5N(1 当量) 溶液倾倒在反应介质上。

[0410] 最初无色的溶液在该加入期间变成浅黄色。

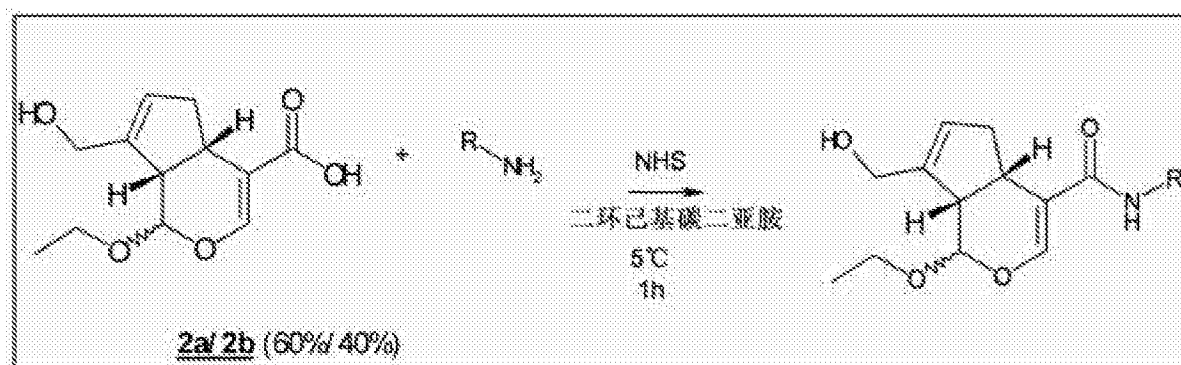
[0411] 在环境温度搅拌该产生的混合物 4 小时然后加入盐酸溶液直至获得 3 的 pH。

[0412] 随后使用乙酸乙酯 (3x20mL) 萃取该水相、和使用 Na₂SO₃ 干燥该有机相。随后浓缩该有机相并回收无色油。

[0413] 随后使用醚/庚烷混合物纯化该产物。回收沉淀在圆底烧瓶的底部的白色固体。

[0414] 分析证实的存在希望的产物。

[0415] 胺使用转缩醛化的京尼平酸的 N-乙酰基化反应



在其上安装了冷凝器, 温度计和滴流漏斗的三颈圆底烧瓶中, 在 5°C 在搅拌下将 47.2mg N-羟基琥珀酰亚胺引入到转缩醛化的京尼平酸 (100mg) 溶于 2mL 二氯甲烷中的溶液中。

[0416] 在 0°C 搅拌该整体 30 分钟然后在环境温度下在 1 小时期间将溶于 1mL 二氯甲烷中的 82.4mg 二环己基碳二亚胺加入到该反应介质中。

[0417] 观察到白色沉淀物的形成。

[0418] 过滤反应介质和将 60 微升己胺加入到反应介质中。在环境温度搅拌该整体 10 分钟。

[0419] 然后使用二氯甲烷 / 水混合物实施第一次萃取 : 水的 pH=2 以除去胺。

[0420] 使用二氯甲烷 / 水混合物实施第二次萃取 : 水的 pH=9, 以除去酸。

[0421] 使用 Na_2SO_4 干燥该获得的有机相。和蒸发有机相。

[0422] 获得以下产物 :

使用的胺	分子 N°
吡咯烷	3a/3b
己胺	4a/4b
癸胺	5a/5b
四癸胺	6a/6b

[0423] 分析证实存在所希望的产物。