

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. November 2007 (01.11.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/121818 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09K 15/06 (2006.01) C07C 215/72 (2006.01)
C09K 15/12 (2006.01) C07C 225/22 (2006.01)
C09K 15/28 (2006.01) C07C 309/24 (2006.01)
C07C 35/29 (2006.01) A61Q 17/00 (2006.01)
C07C 49/653 (2006.01) A61K 8/34 (2006.01)
C07C 49/67 (2006.01) A61K 8/35 (2006.01)
C07C 49/747 (2006.01) A61K 8/41 (2006.01)
C07C 215/70 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/002648

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. März 2007 (26.03.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 019 043.2 25. April 2006 (25.04.2006) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RUDOLPH, Thomas
[DE/DE]; Weiterstaedter Strasse 72, 64291 Darmstadt

(DE). BUCHHOLZ, Herwig [DE/DE]; Dielmannstrasse
33, 60599 Frankfurt (DE).

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

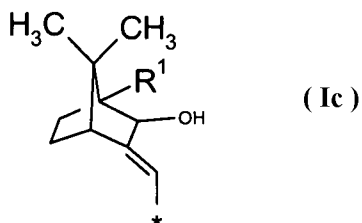
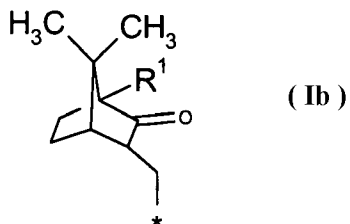
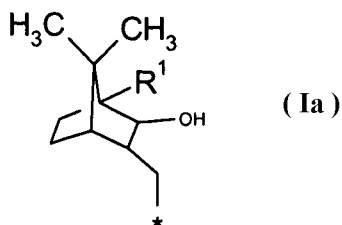
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,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

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

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ANTIOXIDANTS

(54) Bezeichnung: ANTIOXIDANTIEN



(57) Abstract: The invention relates to the use of compounds of formula (X-Ar-Y), in which X and Y respectively are selected independently of one another from the groups H, C₁₋₈ alkyl and groups as per formulae (Ia), (Ib) or (Ic), together with other groups that are defined as cited in the description, as antioxidants. The invention also relates to corresponding novel compounds and preparations and to corresponding production methods for said compounds and preparations.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen der Formel (X-Ar-Y) wobei X und Y jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus den Resten H, C₁₋₈-Alkyl und den Resten gemäß den Formeln (Ia), (Ib) oder (Ic) mit in der Beschreibung definierten sonstigen Resten, als Antioxidans, entsprechende neue Verbindungen und Zubereitungen, sowie entsprechende Herstellverfahren für Verbindungen und Zubereitungen.



Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

Antioxidantien

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen als Antioxidans bzw. zum Produktschutz bzw. zur Pigmentierungskontrolle, entsprechende neue Verbindungen und Zubereitungen, sowie entsprechende Herstellverfahren für Verbindungen und Zubereitungen.

Ein Einsatzgebiet der erfindungsgemäßen Verbindungen ist beispielsweise die Kosmetik. Aufgabe pflegender Kosmetik ist es, nach Möglichkeit den Eindruck einer jugendlichen Haut zu erhalten. Prinzipiell stehen verschiedene Wege offen, um diesen Weg zu erreichen. So können bereits vorhandene Schädigungen der Haut, wie unregelmäßige Pigmentierung oder Faltenbildung, durch abdeckende Puder oder Cremes ausgeglichen werden. Ein anderer Ansatzpunkt ist, die Haut vor Umwelteinflüssen zu schützen, die zu einer dauerhaften Schädigung und damit Alterung der Haut führen. Die Idee ist also, vorbeugend einzugreifen und dadurch den Alterungsprozess hinauszuzögern. Ein Beispiel sind hierfür UV-Filter, welche durch Absorption bestimmter Wellenlängenbereiche eine Schädigung der Haut vermeiden oder zumindest vermindern. Während bei UV-Filtern das schädigende Ereignis, die UV-Strahlung, von der Haut abgeschirmt wird, versucht man bei einem weiteren Weg, die natürlichen Abwehr- bzw. Reparaturmechanismen der Haut gegen das schädigende Ereignis zu unterstützen. Schließlich verfolgt man als weiteren Ansatzpunkt die mit zunehmendem Alter sich abschwächenden Abwehrfunktionen der Haut gegen schädigende Einflüsse auszugleichen, indem Substanzen von außen zugeführt werden, die diese nachlassende Abwehr- bzw. Reparaturfunktion ersetzen können. Beispielsweise besitzt die Haut die Fähigkeit, Radikale, die durch äußere oder innere Stressfaktoren erzeugt werden, abzufangen. Diese Fähigkeit schwächt sich mit zunehmendem Alter ab, wodurch sich der Alterungsprozess mit zunehmendem Alter beschleunigt.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Herstellung von Kosmetika besteht darin, dass Wirkstoffe, die in kosmetische Zubereitungen eingearbeitet werden sollen, oftmals nicht stabil sind und in der Zubereitung geschädigt werden können. Die Schädigungen können beispielsweise durch eine

Reaktion mit Luftsauerstoff oder durch die Absorption von UV-Strahlen verursacht werden. Die so geschädigten Moleküle können durch ihre Strukturänderung z.B. ihre Farbe ändern und/oder ihre Wirksamkeit verlieren. Entsprechende Schwierigkeiten treten allgemein bei der Herstellung, Lagerung oder Anwendung von Zubereitungen enthaltend oxidationsempfindliche Inhaltsstoffe auf.

Ein bekannter Weg, die beschriebenen Probleme zu behandeln, besteht im Zusatz von Antioxidantien zu den Zubereitungen.

Laut CD Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995 handelt es sich bei Antioxidantien um Verbindungen, die unerwünschte, durch Sauerstoff-Einwirkungen u.a. oxidative Prozesse bedingte Veränderungen in den zu schützenden Stoffen hemmen oder verhindern. Einsatzgebiete sind z.B. in Kunststoffen und Kautschuk zum Schutz gegen Alterung, in Fetten zum Schutz vor Ranzigkeit, in Ölen, Viehfutter, Autobenzin und Düsentreibstoffen zum Schutz gegen Verharzung, in Transformatoren- und Turbinenöl gegen Schlamm Bildung, in Aromastoffen gegen Geruchsverschlechterung. Als Antioxidantien wirksam sind u.a. durch sterisch hindernde Gruppen substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine, Aromaten, Amine sowie deren Metall-Komplexe. Die Wirkung der Antioxidantien besteht laut Römpp meist darin, dass sie als Radikalfänger für die bei der Autoxidation auftretenden freien Radikale wirken.

Es besteht jedoch weiterhin Bedarf nach hautverträglichen Antioxidantien, die sich auch zum Einsatz in hautpflegenden Zubereitungen eignen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, eine Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, welche eine schützende Wirkung gegen UV-Strahlen aufweist und/oder eine schützende Wirkung gegen oxidativen Stress auf Körperzellen ausübt und/oder einer Alterung der Haut entgegenwirkt.

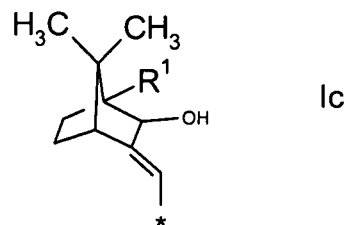
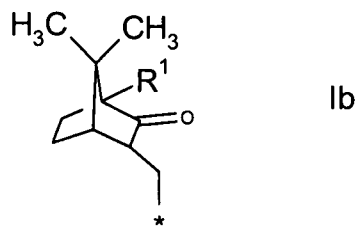
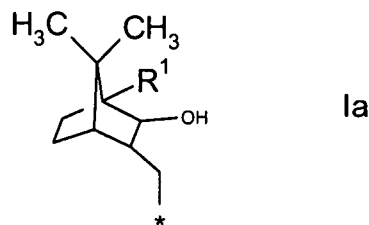
Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher Verwendung von Verbindungen der Formel I

X-Ar-Y

I

wobei Ar steht für einen unsubstituierten oder ein- oder mehrfach substituierten aromatischen Ring oder kondensierte Ringsysteme mit 6 bis 18 C-Atomen, von denen mindestens ein Ring aromatischen Charakter besitzt, worin pro Ring auch ein oder zwei CH-Gruppen durch C=O, N, O oder S ersetzt sein können und in einem kondensierten Ringsystem auch ein oder zwei CH₂-Gruppen durch C=O oder C=CH₂ ersetzt sein können,

X und Y jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus den Resten H, C₁₋₈-Alkyl und den Resten gemäß den Formeln Ia, Ib oder Ic



mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest aus X und Y nicht steht für H oder C₁₋₈-Alkyl, und R¹ ausgewählt ist aus H,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Alkoxygruppen, wobei die Alkylketten jeweils auch durch Sauerstoff oder Stickstoff unterbrochen sein können,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen, wobei die Alkylketten jeweils auch durch Sauerstoff oder Stickstoff unterbrochen sein können,

geradkettigen oder verzweigten C₃- bis C₂₀-Alkenylgruppen,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Hydroxyalkylgruppen, wobei die Hydroxygruppe an ein primäres oder sekundäres Kohlenstoffatom der Kette gebunden sein kann und weiter die Alkylketten jeweils auch durch Sauerstoff oder Stickstoff unterbrochen sein können,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Hydroxyalkoxygruppen, wobei die Hydroxygruppe(n) an primäre oder sekundäre Kohlenstoffatome der Kette gebunden sein können und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann,

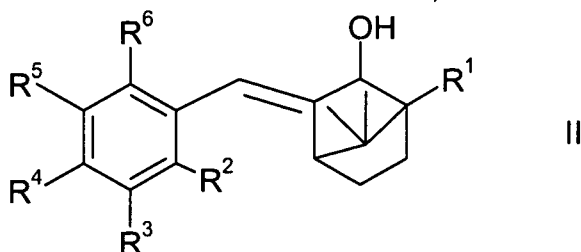
geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen, wobei die Alkylketten mit mindestens einer Sulfat-, Sulfonat-, Phosphonat-, oder Phosphat-Gruppe funktionalisiert ist

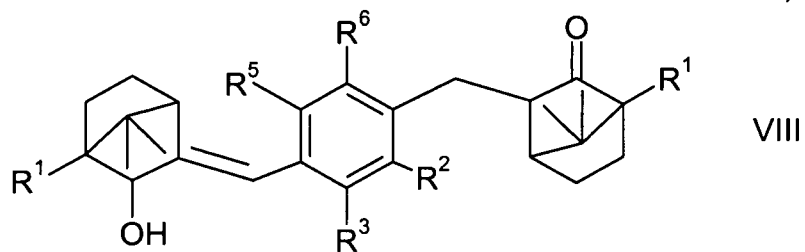
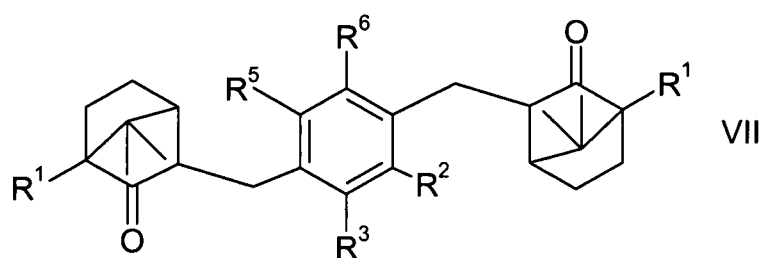
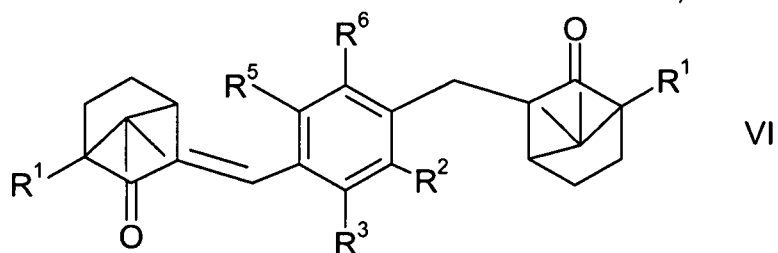
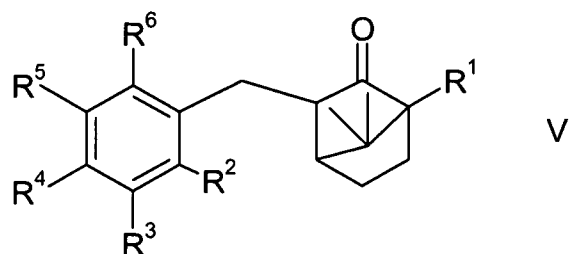
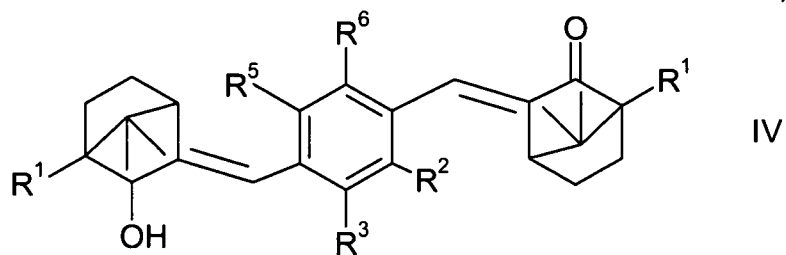
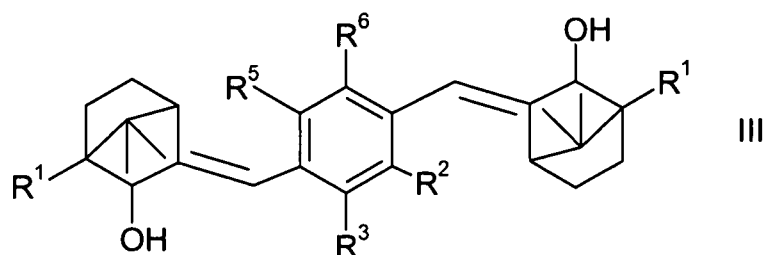
oder

R¹ steht für eine Carbon-, Phosphor- oder Schwefelsäurefunktion, die optional mit geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen bzw. geradkettigen oder verzweigten C₃- bis C₂₀-Alkenylgruppen verestert sein kann,

bzw. Salzen der Verbindungen der Formel I als Antioxidans.

Bevorzugt ist es dabei, wenn es sich bei den Verbindungen der Formel I um Verbindungen der Formel II bis VIII handelt,





wobei
alle R^1 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus H,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Alkoxygruppen, wobei die Alkylketten jeweils auch durch Sauerstoff oder Stickstoff unterbrochen sein können,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen, wobei die Alkylketten jeweils auch durch Sauerstoff oder Stickstoff unterbrochen sein können,

geradkettigen oder verzweigten C₃- bis C₂₀-Alkenylgruppen,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Hydroxyalkylgruppen, wobei die Hydroxygruppe an ein primäres oder sekundäres Kohlenstoffatom der Kette gebunden sein kann und weiter die Alkylketten jeweils auch durch Sauerstoff oder Stickstoff unterbrochen sein können,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Hydroxyalkoxygruppen, wobei die Hydroxygruppe(n) an primäre oder sekundäre Kohlenstoffatome der Kette gebunden sein können und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen, wobei die Alkylketten mit mindestens einer Sulfat-, Sulfonat-, Phosphonat-, oder Phosphat-Gruppe funktionalisiert ist

oder

R¹ steht für eine Carbon-, Phosphor- oder Schwefelsäurefunktion, die optional mit geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen bzw. geradkettigen oder verzweigten C₃- bis C₂₀-Alkenylgruppen verestert sein kann,

R² bis R⁶ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus H, OH,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Alkoxygruppen, wobei die Alkylketten jeweils auch durch Sauerstoff oder Stickstoff unterbrochen sein können,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen, wobei die Alkylketten jeweils auch durch Sauerstoff oder Stickstoff unterbrochen sein können,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Dialkylaminogruppen,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Trialkylammoniumgruppen,

geradkettigen oder verzweigten C₃- bis C₂₀-Alkenylgruppen,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Hydroxyalkylgruppen, wobei die Hydroxygruppe an ein primäres oder sekundäres Kohlenstoffatom der Kette gebunden sein kann und weiter die Alkylketten jeweils auch durch Sauerstoff oder Stickstoff unterbrochen sein können,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Hydroxyalkoxygruppen, wobei die Hydroxygruppe(n) an primäre oder sekundäre Kohlenstoffatome der Kette gebunden sein können und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, oder

R² bis R⁶ stehen jeweils unabhängig voneinander für eine Carbon-, Phosphor- oder Schwefelsäurefunktion, die optional mit geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen bzw. geradkettigen oder verzweigten C₃- bis C₂₀-Alkenylgruppen verestert sein kann, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest aus R² bis R⁶ steht für H oder C₁₋₈-Alkyl,

bzw. Salze der Verbindungen der Formeln II-VIII.

Als Gegenionen für die Salze der Verbindungen der Formel I können dabei alle für den entsprechenden Einsatzzweck unbedenklichen Anionen eingesetzt werden. Vorteilhaft ist es dabei, wenn es sich um Salze starker Säuren handelt. Insbesondere bevorzugt ist es erfindungsgemäß, wenn es sich bei den Salzen um Chloride, Bromide oder Metylsulfate handelt.

Die beschriebenen Verbindungen können erfindungsgemäß als Wirkstoff zur topischen Anwendung bzw. zur Herstellung kosmetischer oder dermatologischer Zubereitungen oder zur Herstellung von Haushaltsprodukten verwendet werden. Die beschriebenen Verbindungen können zum Produktschutz eingesetzt werden. Produktschutz bedeutet dabei im Sinne dieser Anmeldung insbesondere den Schutz oxidationsempfindlicher Formulierungsbestandteile wie organische oder anorganische Farbstoffe, Antioxidantien, Vitamine, Parfumkomponenten, Ölkomponenten oder Matrixbestandteile, wie Emulgatoren, Verdicker, Filmbildner und Tenside. Die entsprechende Verwendung ist Gegenstand dieser Anmeldung.

Erfindungsgegenstand ist auch die Verwendung der Verbindungen zur Herstellung kosmetischer, dermatologischer oder pharmazeutischer, insbesondere dermatologischer, Zubereitungen oder von Nahrungsmitteln bzw. Nahrungsergänzungsmitteln oder zur Herstellung von Haushaltsprodukten.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind dabei die Verbindungen der Formel I, wie zuvor definiert, wobei jedoch die Verbindungen

1,7,7-Trimethyl-3-(4-methyl-benzyl)-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on und 1,7,7-Trimethyl-3-(4-methyl-benzyliden)-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, ausgenommen sind.

Vorzugsweise werden in einer Erfindungsvariante Verbindungen der Formel I eingesetzt, bei denen R^2 , R^3 , R^5 und R^6 jeweils stehen für H.

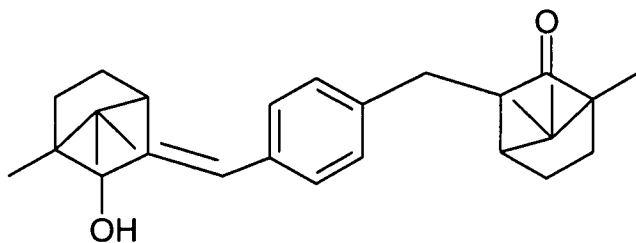
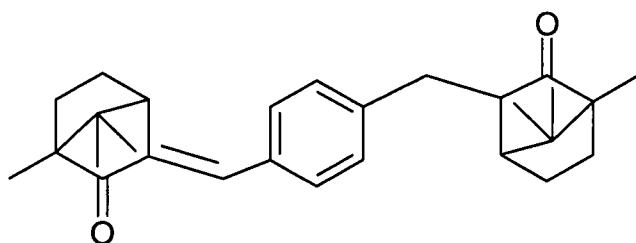
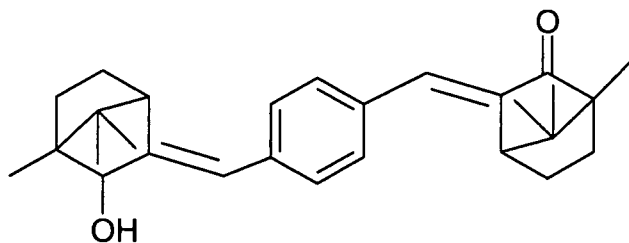
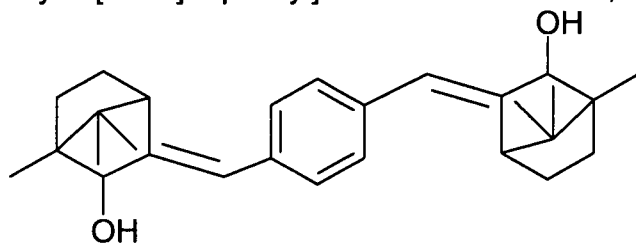
Vorzugsweise werden in einer Erfindungsvariante Verbindungen der Formel I eingesetzt, in denen R^1 jeweils unabhängig voneinander für eine geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppe steht, wobei die Alkylketten jeweils auch durch Sauerstoff oder Stickstoff unterbrochen sein können oder für eine geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppe steht, wobei die Alkylkette mit mindestens einer Sulfat-, Sulfonat-, Phosphonat-, oder Phosphat-Gruppe funktionalisiert ist.

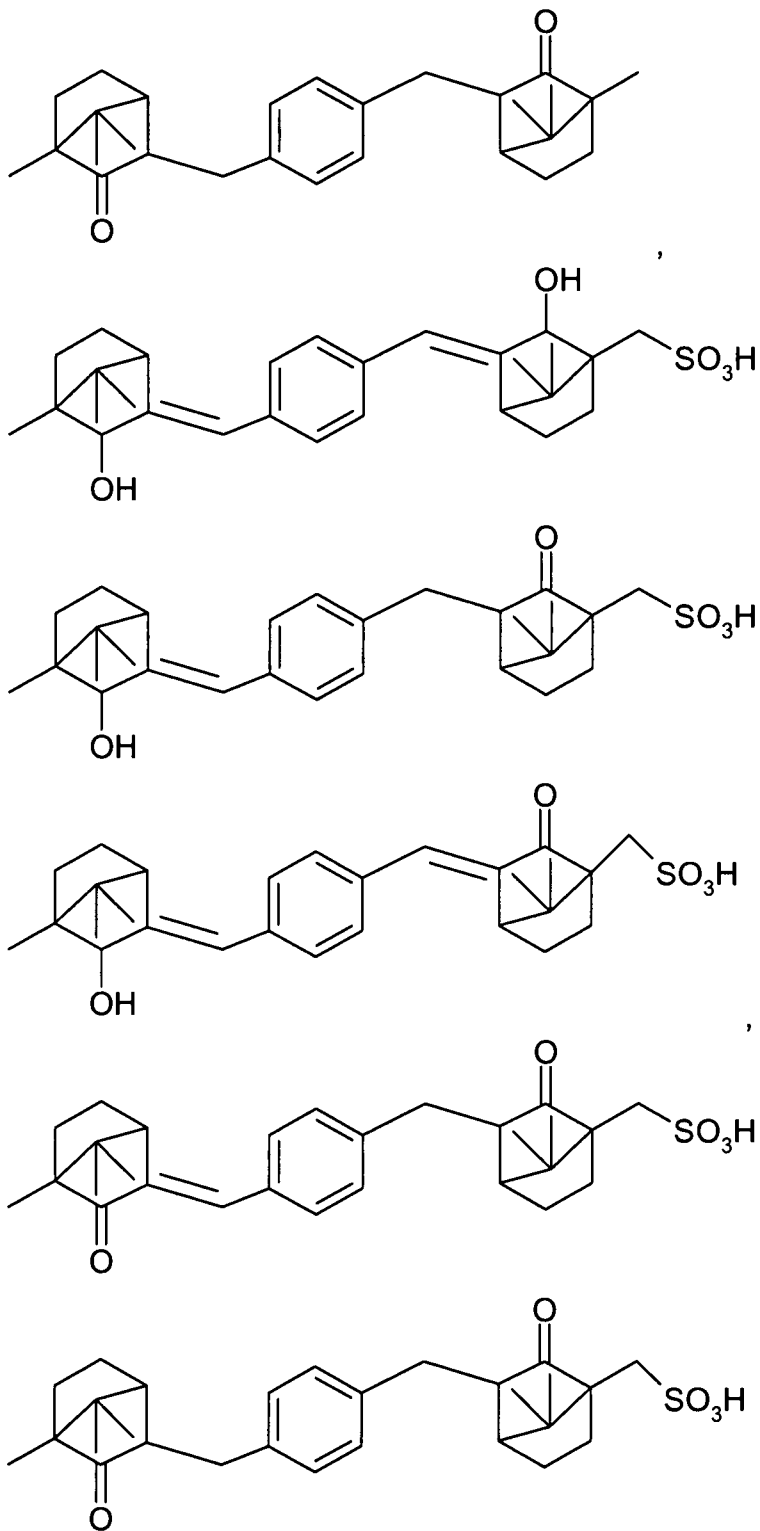
Besonders bevorzugt ist es weiter, wenn in den erfindungsgemäßen Verbindungen R^1 jeweils steht für H oder Methyl, wobei Methyl auch mit einer Sulfat, Sulfonat, Phosphonat, oder Phosphat-Gruppe funktionalisiert sein kann.

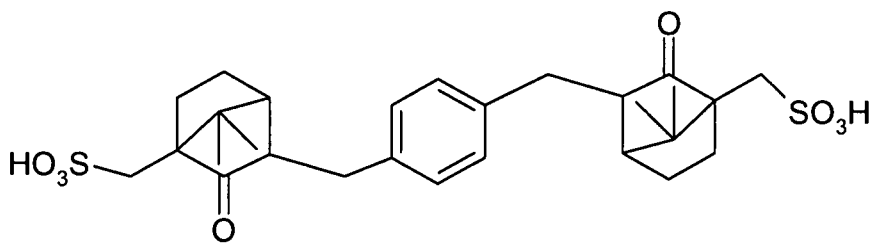
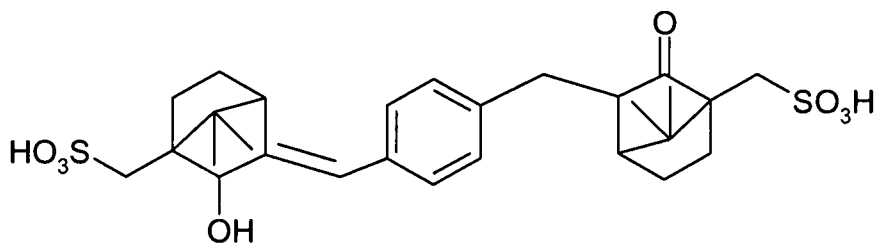
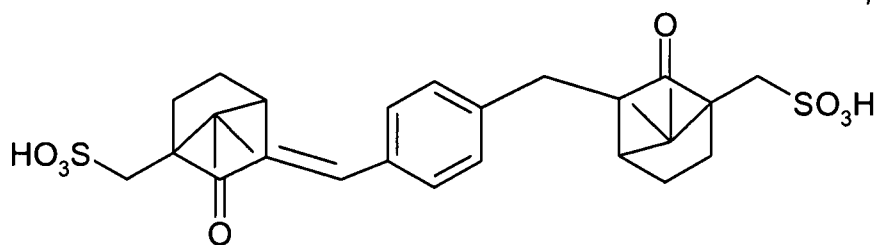
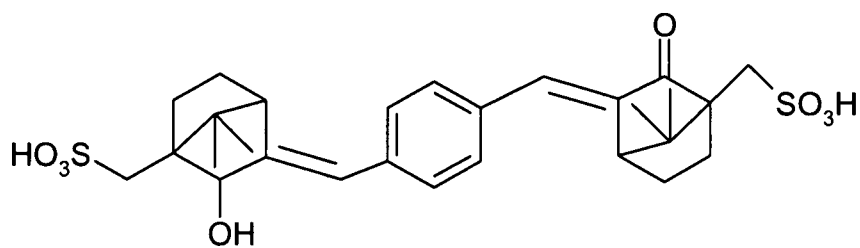
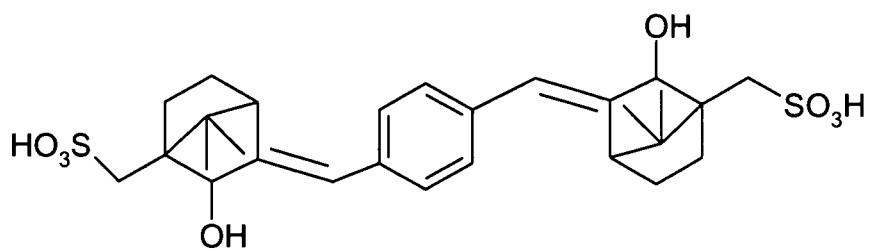
Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, insbesondere Verbindungen der Formel III, IV, VI, VII oder VIII, in denen zwei Sulfonsäuregruppen enthalten sind, d.h. in denen R^1 in der angegebenen Formel identisch ist und für eine geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppe steht, wobei die Alkylkette mit mindestens einer Sulfonat-Gruppe funktionalisiert ist.

Besonders bevorzugt ist es weiter, wenn in den erfindungsgemäßen Verbindungen R^4 jeweils steht für H oder C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_4 -Dialkylamino oder C_1 - bis C_4 -Trialkylammonium.

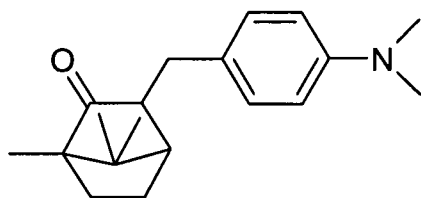
Ganz besonders bevorzugt wird die mindestens eine Verbindung der Formel I in der erfindungsgemäßen Verwendung ausgewählt aus 1,7,7-Trimethyl-3-benzyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on, 1,7,7-Trimethyl-3-(4-methyl-benzyliden)-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 1,7,7-Trimethyl-3-benzyliden-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 1,7,7-Trimethyl-3-(4-methyl-benzyl)-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on, 7,7-Dimethyl-3-(4-methyl-benzyl)-2-oxo-bicyclo[2.2.1]hept-1-yl]-methansulfonsäure, 7,7-Dimethyl-3-benzyl-2-oxo-bicyclo[2.2.1]hept-1-yl]-methansulfonsäure,

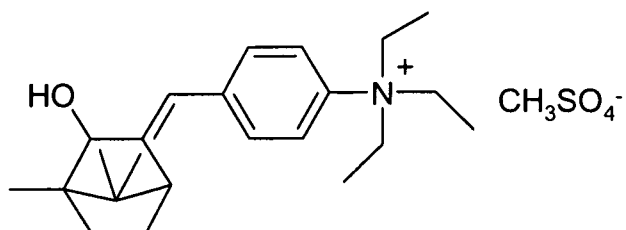
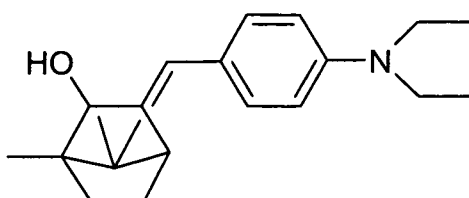
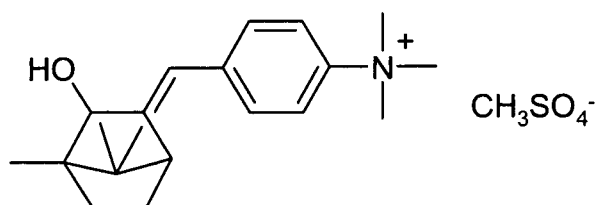
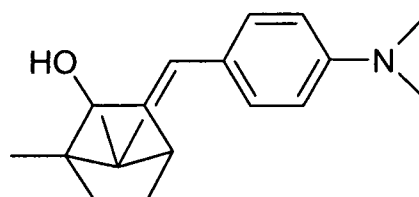
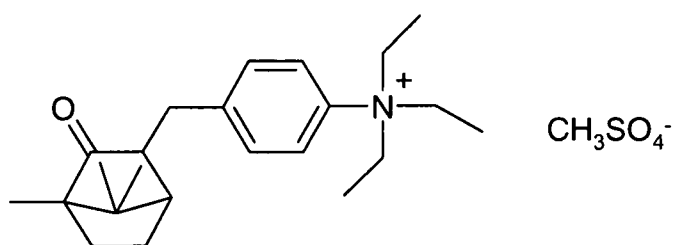
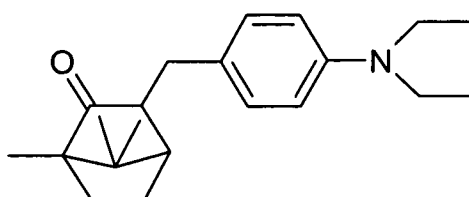
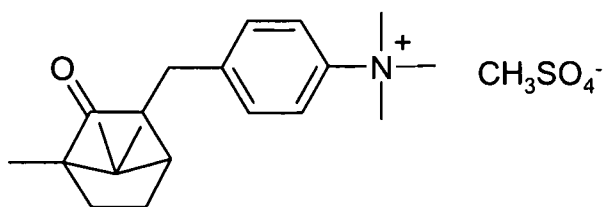






5





Weitere Kombinationen an Ausführungsformen sind in den Ansprüchen offenbart.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Zubereitungen enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird neben dem Begriff Zubereitung gleichbedeutend auch Mittel oder Formulierung verwendet.

Die Zubereitungen können die genannten notwendigen oder optionalen Bestandteile umfassen oder enthalten, daraus im wesentlichen oder daraus bestehen. Alle Verbindungen oder Komponenten, die in den Zubereitungen verwendet werden können, sind entweder bekannt und käuflich erwerbbar oder können nach bekannten Verfahren synthetisiert werden.

Bei den Zubereitungen handelt es sich dabei üblicherweise entweder um topisch anwendbare Zubereitungen, beispielsweise kosmetische oder dermatologische Formulierungen, oder um Nahrungsmittel bzw. Nahrungsergänzungsmittel oder um Haushaltsprodukte. Die Zubereitungen enthalten in diesem Fall einen kosmetisch oder dermatologisch, Nahrungsmittel-geeigneten oder Haushaltsprodukte-geeigneten Träger und je nach gewünschtem Eigenschaftsprofil optional weitere geeignete Inhaltsstoffe.

Vorteile der erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können dabei insbesondere sein:

- eine antioxidante Wirkung gegen Radikale, die z.B. durch UV-Licht oder durch thermolytische Prozesse, wie dem Rauchen, induziert werden, wie z.B. gegen das Superoxidradikalanion oder das NO-Radikal, bzw. gegen reaktive Sauerstoffspezies, wie z.B. gegen Singuletsauerstoff und Peroxide,
- bevorzugte Verbindungen vereinigen in sich eine starke antioxidante Aktivität in Kombination mit einer hohen molekularen Stabilität,
- eine produktstabilisierende Wirkung auf kosmetische, pharmazeutische, insbesondere dermatologische Produkte oder Haushaltsprodukte bzw. Nahrungsmittel und

Nahrungsergänzungsmittel, insbesondere solche, die Farb-, Konsistenz- oder Geruchsstoffe enthalten,

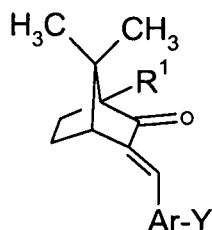
- bevorzugte Verbindungen der Formel I eignen sich als Ölkomponente in Zubereitungen,
- 5 - bevorzugte Verbindungen der Formel I eignen sich zur Verbesserung von galenischen Eigenschaften, wie beispielsweise des Hautgefühls, von Zubereitungen,
- bevorzugte Verbindungen der Formel I zeigen gute Löslichkeits- und Lösungsmittleigenschaften, vorzugsweise z.B. als Lösungsmittel für
10 kristalline Komponenten,
- eine bevorzugte Gruppe erfindungsgemäßer Verbindungen kann auch einen Hautbräunung hervorrufen bzw. die Wirkung hautbräunender Substanzen, wie Dihydroxyaceton, verbessern,
- die gute Hautverträglichkeit,
- 15 - eine produktstabilisierende Wirkung auf Pigmente und Lacke,
- bevorzugte Verbindungen der Formel I eignen sich zur Erzeugung bzw. Erhöhung („boost“-Effekt) von Lichtschutzfaktoren, wie LSF, SPF, PPD oder IPD, oder Radikalschutzfaktoren,
- eine stabilisierende Wirkung auf autooxidierbare Polyethylenglycol
20 (PEG)- oder Polyglycerin (PG)-Derivate, wie insbesondere PEG- oder PG-haltige Emulgatoren, wie sie weiter unten in dieser Anmeldung genannt werden, bzw. eine Reduktion der schädigenden Wirkung der Abbauprodukte autooxidierbarer Polyethylenglycol (PEG)- oder Polyglycerin (PG)-Derivate,
- 25 - eine stabilisierende Wirkung auf Farb-, Konsistenz- oder Geruchsstoffe, oder auf Antioxidantien oder Vitamine, und UV Filter sowie Titandioxid-haltige Pigmente, insbesondere in kosmetische, pharmazeutische, insbesondere dermatologische Produkten oder Haushaltsprodukten bzw. Nahrungsmitteln und
30 Nahrungsergänzungsmitteln,
- während die meisten Antioxidantien nach Reaktion mit Radikalen wirkungslos werden, zeigen bevorzugte Verbindungen der Formel I nach dieser Reaktion UV-filternde Wirkung und setzen so ihre Schutzfunktion fort,
- 35 - bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen mit antioxidanten Eigenschaften können auch zur Pigmentierungskontrolle eingesetzt

werden, da sie eine aufhellende Wirkung auf Hautpartien haben können.

Zusätzlich sind bevorzugte der hier beschriebenen Verbindungen farblos oder nur schwach gefärbt und führen so nicht oder nur in geringer Weise zu Verfärbungen der Zubereitungen.

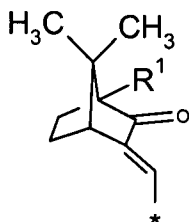
Wie bereits oben ausgeführt sind Zubereitungen enthaltend mindestens einen für kosmetische oder dermatologische Zubereitungen oder Haushaltsprodukte geeigneten Träger und zumindest eine Verbindung der o. g. Formel I ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Erfindungsgemäß insbesondere bevorzugt kann es dabei sein, wenn die Zubereitung mindestens eine Verbindung der Formel I en



I en

enthält, wobei Y ausgewählt ist aus den Resten H, C₁₋₈-Alkyl oder



und die Reste Ar und R¹ wie zuvor beschrieben definiert sind.

Dabei ist es insbesondere bevorzugt, wenn die Reste in der mindestens einen Verbindung nach Formel I und der mindestens einen Verbindung nach Formel I en identisch sind. In diesem Fall kann die Verbindung der Formel I gleichzeitig als Reservoir für das UV-Absorptions-Potential der Verbindung nach Formel I en dienen. D.h. der Einsatz der Verbindungen der Formel I ermöglicht so eine Reduktion der Einsatzkonzentration des

UV Filters nach Formel I en. Die Abstimmung der Einsatzkonzentrationen bereitet dem Fachmann dabei keinerlei Schwierigkeiten.

Die Verbindungen der Formel I werden erfindungsgemäß typisch in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt in Mengen von 1 bis 8 Gew.-% eingesetzt. Dabei bereitet es dem Fachmann keinerlei Schwierigkeiten die Mengen abhängig von der beabsichtigten Wirkung der Zubereitung entsprechend auszuwählen.

Damit die erfindungsgemäßen Verbindungen ihre positive Wirkung als Radikalfänger auf die Haut besonders gut entwickeln können, kann es bevorzugt sein die erfindungsgemäßen Verbindungen in tiefere Hautschichten eindringen zu lassen. Dazu stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Zum einen können die erfindungsgemäßen Verbindungen eine ausreichende Lipophilie aufweisen, um durch die äußere Hautschicht in epidermale Schichten vordringen zu können. Als weitere Möglichkeit können in der Zubereitung auch entsprechende Transportmittel, beispielsweise Liposomen, vorgesehen sein, die einen Transport der erfindungsgemäßen Verbindungen durch die äußeren Hautschichten ermöglichen. Schließlich ist auch ein systemischer Transport der erfindungsgemäßen Verbindungen denkbar. Die Zubereitung wird dann beispielsweise so gestaltet, dass sie für eine orale Gabe geeignet ist.

Allgemein wirken die Substanzen der Formel I als Radikalfänger. Solche Radikale werden exogen nicht nur durch Sonnenlicht erzeugt, sondern auch durch die Einwirkung reaktiver Substanzen, wie Ozon, Stickoxiden (z. B. Zigarettenrauch) oder Schwermetallbelastung (z. B. in der Nahrung). Weitere Beispiele sind Anoxie, die den Elektronenfluß stromauf der Cytochromoxidasen blockiert und die Bildung von Superoxidradikalarionen bedingt; Entzündungen, die unter anderem mit der Bildung von Superoxidanionen durch die Membran-NADPH-Oxidase der Leukozyten einhergehen, die jedoch auch mit der Bildung (durch Disproportionierung in Gegenwart von Eisen (II)-ionen) der Hydroxyradikale und anderer reaktiver Spezies, die normalerweise beim Phänomen einer Phagocytose beteiligt sind, einhergehen; sowie Lipidautooxidation die im Allgemeinen

durch ein Hydroxylradikal initiiert wird und lipidische Alkoxyradikale und Hydroperoxide liefert.

Aufgrund dieser Eigenschaften eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Zubereitungen allgemein zur Immunprotektion und zum Schutz der DNA und RNA. Insbesondere eignen sich die Verbindungen bzw. Zubereitungen dabei zum Schutz von DNA und RNA vor oxidativen Angriffen, vor Radikalen und vor Schädigung durch Strahlung, insbesondere UV-Strahlung. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Zubereitungen ist der Zellschutz, insbesondere der Schutz von Langerhans-Zellen vor Schäden durch die oben genannten Einflüsse. Alle diese Verwendungen bzw. die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen zur Herstellung entsprechend einsetzbarer Zubereitungen sind ausdrücklich auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Insbesondere eignen sich bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen bzw. Zusammensetzungen auch zur Behandlung von Hautkrankheiten, die mit einer Störung der Keratinisierung verbunden sind, die die Differenzierung und Zellproliferation betrifft, insbesondere zur Behandlung der Akne vulgaris, Akne comedonica, der polymorphen Akne, der Akne rosacea, der nodulären Akne, der Akne conglobata, der altersbedingten Aknen, der als Nebenwirkung auftretenden Aknen, wie der Akne solaris, der medikamentenbedingten Akne oder der Akne professionalis, zur Behandlung anderer Störungen der Keratinisierung, insbesondere der Icthyosen, der ichtyosi-formen Zustände, der Darrier-Krankheit, der Keratosis palmoplantaris, der Leukoplasien, der leukoplasiformen Zustände, der Haut- und Schleimhautflechten (Buccal) (Lichen), zur Behandlung anderer Hauterkrankungen, die mit einer Störung der Keratinisierung zusammenhängen und eine entzündliche und/oder immunoallergische Komponente haben und insbesondere aller Formen der Psoriasis, die die Haut, die Schleimhäute und die Finger und Zehennägel betreffen, und des psoriatischen Rheumas und der Hautatopien, wie Ekzemen oder der respiratorischen Atopie oder auch der Hypertrophie des Zahnfleisches, wobei die Verbindungen ferner bei einigen Entzündungen verwendet werden können, die nicht mit einer Störung der Keratinisierung zusammenhängen, zur Behandlung aller

gutartigen oder bösartigen Wucherungen der Dermis oder Epidermis, die gegebenenfalls viralen Ursprungs sind, wie Verruca vulgaris. Veruca plana, Epidermodysplasia verruciformis, orale Papillomatose, Papillomatosis florida, und der Wucherungen, die durch UV-Strahlung hervorgerufen werden können, insbesondere des Epithelioma baso-cellulare und Epithelioma spinocellulare, zur Behandlung anderer Hautkrankheiten, wie der Dermatitis bullosa und der das Kollagen betreffenden Krankheiten, zur Behandlung bestimmter Augenkrankheiten, insbesondere der Hornhauterkrankungen, zur Behebung oder Bekämpfung der lichtbedingten und der mit dem Älterwerden zusammenhängenden Hautalterung, zur Verminderung der Pigmentierungen und der Keratosis actinica und zur Behandlung aller Krankheiten, die mit der normalen Alterung oder der lichtbedingten Alterung zusammenhängen, zur Vorbeugung vor oder der Heilung von Wunden/Narben der Atrophien der Epidermis und/oder Dermis, die durch lokal oder systemisch angewendete Corticosteroide hervorgerufen werden und aller sonstigen Arten der Hautatrophie, zur Vorbeugung vor oder Behandlung von Störungen der Wundheilung, zur Vermeidung oder Behebung von Schwangerschaftsstreifen oder auch zur Förderung der Wundheilung, zur Bekämpfung von Störungen der Talgproduktion, wie Hypersebhorrhö bei Akne oder der einfachen Seborrhö, zur Bekämpfung von oder Vorbeugung von krebsartigen Zuständen oder vor präkanzerogenen Zuständen, insbesondere der promyelozytären Leukämien, zur Behandlung von Entzündungserkrankungen, wie Arthritis, zur Behandlung aller virusbedingten Erkrankungen der Haut oder anderer Bereiche des Körpers, zur Vorbeugung vor oder Behandlung der Alopecie, zur Behandlung von Hautkrankheiten oder Krankheiten anderer Körperbereiche mit einer immuno-logischen Komponente, zur Behandlung von Herz-/Kreislauf-Erkrankungen, wie Arteriosklerose oder Bluthochdruck, sowie des Insulin-unabhängigen Diabetes, zur Behandlung von Hautproblemen, die durch UV-Strahlung hervorgerufen werden.

Die antioxidanten Wirkungen der erfindungsgemäßen Verbindungen können beispielsweise mit den in der Publikation Buenger, J., Ackermann, H., Jentzsch, A., Mehling, A., Pfizner, I., Reiffen, K.-A., Schroeder, K.-R., and Wollenweber U., An interlaboratory comparison of methods used to assess antioxidant potentials, *Int. J. Cosm. Sci.*, **28** (2006) S. 1-12

angegebenen Methoden bestimmt werden. Die entsprechende Methodenbeschreibung gehört dabei ausdrücklich zur Offenbarung der vorliegenden Anmeldung.

Ein weiterer wichtiger Aspekt für die Wirkung der Antioxidantien ist die Zeit in der diese reagieren. Diese Zeit kann beispielsweise im DPPH-assay als Zeit bis zu der der EC_{50} -Wert erreicht wird ermittelt werden und ergibt den T_{EC50} -Wert, der eine Aussage über die Geschwindigkeit zulässt, mit der diese Antioxidantien Radikale fangen. Im Sinne dieser Erfindungen gelten Antioxidantien, die diesen Wert innerhalb von weniger als 60 Minuten erreichen als schnell, solche die den EC_{50} -Wert erst nach mehr als 120 Minuten erreichen als zeitverzögert wirkend.

Die antiradikalische Effizienz (AE) (beschrieben bei C. Sanchez-Moreno, J.A. Larrauri und F. Saura-Calixto in J. Sci. Food Agric. 1998, 76(2), 270-276.) ergibt sich aus den oben genannten Größen nach folgender Beziehung:

$$AE = \frac{1}{EC_{50} T_{EC50}}$$

Eine niedrige AE ($\times 10^3$) liegt im Bereich bis etwa 10, von einer mittleren AE wird im Bereich von 10 bis 20 gesprochen und eine hohe AE liegt erfindungsgemäß bei Werten oberhalb 20 vor.

Dabei kann es erfindungsgemäß insbesondere bevorzugt sein, schnell wirkende Antioxidantien mit solchen mit langsamer oder zeitverzögerter Wirkung zu kombinieren. Dabei sind typische Gewichtsverhältnisse der schnell wirkenden Antioxidantien zu zeitverzögert wirkenden Antioxidantien im Bereich 10:1 bis 1:10, vorzugsweise im Bereich 10:1 bis 1:1 und für hautschützende Zubereitungen insbesondere bevorzugt im Bereich 5:1 bis 2:1. In anderen erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugten Zubereitungen kann es im Sinne einer Wirkungsoptimierung allerdings von Vorteil sein, mehr zeitverzögert wirkende Antioxidantien als schnell wirkende Antioxidanten vorliegen. Typische Zusammensetzungen zeigen dann Gewichtsverhältnisse der schnell wirkenden Antioxidantien zu

zeitverzögert wirkenden Antioxidantien im Bereich 1:1 bis 1:10, vorzugsweise im Bereich 1:2 bis 1:8.

Die schützende Wirkung gegen oxidativen Stress bzw. gegen die Einwirkung von Radikalen kann also weiter verbessert werden, wenn die Zubereitungen ein oder mehrere weitere Antioxidantien enthalten, wobei es dem Fachmann keinerlei Schwierigkeiten bereitet geeignet schnell oder zeitverzögert wirkende Antioxidantien auszuwählen.

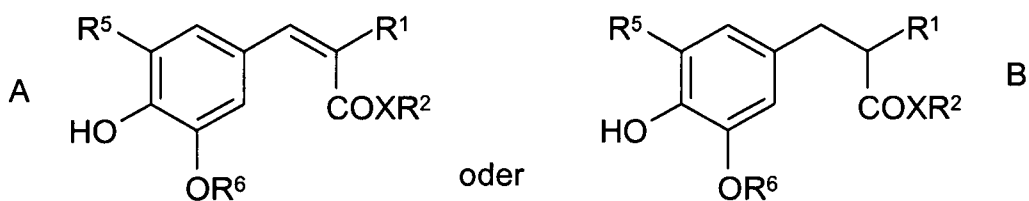
In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindungen handelt es sich bei der Zubereitung daher um eine Zubereitung zum Schutz von Körperzellen gegen oxidativen Stress, insbesondere zur Verringerung der Hautalterung, dadurch gekennzeichnet, dass sie neben den ein oder mehreren Verbindungen nach Formel I vorzugsweise ein oder mehrere weitere Antioxidantien enthält.

Es gibt viele aus der Fachliteratur bekannte und bewährte Substanzen, die als Antioxidantien verwendet werden können, z.B. Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole, (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis μ mol/kg), ferner (Metall-) Chelatoren, (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren

und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Magnesium-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (z.B. Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordhydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Quercitin, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO₄), Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid).

Geeignete Antioxidantien sind auch in der WO 2006/111233 und WO 2006/111234 beschrieben.

Geeignete Antioxidantien sind auch Verbindungen der allgemeinen Formeln A oder B



worin

R¹ aus der Gruppe -C(O)CH₃, -CO₂R³, -C(O)NH₂ und -C(O)N(R⁴)₂ ausgewählt werden kann,

X O oder NH,

R² lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 30 C-Atomen,

R³ lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen,

R⁴ jeweils unabhängig voneinander H oder lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen,

R⁵ lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen oder lineares oder verzweigtes Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen und

R⁶ lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet, vorzugsweise Derivate der 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure und/oder 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl)-malonsäure,

besonders bevorzugt 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester (z.B. Oxynex[®] ST Liquid) und/oder 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzy)-malonsäure-bis-(2-ethylhexyl)ester (z.B. RonaCare[®] AP).

5

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

10

15

20

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

25

30

35

Dabei hat sich gezeigt, dass Antioxidantien, wie beispielsweise beta-Carotin und Tocopherol die Konversion der erfindungsgemäßen Verbindungen zu UV-filternden Verbindungen beschleunigen können. Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung die Verwendung von Antioxidantien zur Aktivierung der erfindungsgemäßen Verbindungen.

Die Verbindungen der Formel I sind keine UVB oder UVA-Absorber mit der Ausnahme der Verbindungen der Formel III, IV und VI, bei denen mindestens drei Doppelbindungen in Konjugation stehen. Bei Bestrahlung, d.h. bei der erfindungsgemäßen Verwendung dieser Verbindungen der Formel I, entsteht mindestens eine weitere Doppelbindung, so dass aus den Verbindungen der Formel I Verbindungen mit einer UV-Absorption im UV-A- und oder UV-B-Bereich generiert werden. D.h. mit anderen Worten, es finden sich unter den erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen dabei Vorstufen von UVB-Filtern, UVA-Filtern oder UVB+UVA-Breitband-UV-Filtern, die alleine oder in Kombination mit weiteren UV-Filtern eingesetzt werden können. Andere ebenfalls bevorzugte erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln III, IV, VI, VII und VIII sind Vorstufen von UV-Filtern mit einem Absorptionsmaximum im Grenzbereich zwischen der UVB- und der UVA-Strahlung. Als UVA-II-Filter können sie daher vorteilhaft das Absorptionsspektrum von handelsüblichen UVB- bzw. UVA-I-Filtern ergänzen. Üblicherweise spricht man von einem UVA-II-Filter, wenn dessen Absorptionsmaximum im UVA-II-Bereich zwischen 320 nm und 340 nm liegt. Entsprechend besitzen UVA-I-Filter ein Maximum zwischen 340 nm und 400 nm.

Weiter haben bevorzugte Verbindungen Vorteile bei der Einarbeitung in die Zubereitungen:

- geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkoxygruppen, insbesondere die langkettigen Alkoxyfunktionen, wie Ethylhexyloxy-Gruppen erhöhen die Öllöslichkeit der Verbindungen.
- zum Teil liegen solche Verbindungen als Ölkomponenten vor und können einfach in die Zubereitung eingearbeitet werden bzw. können für andere Rezepturbestandteile als Lösungsmittel fungieren.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können in ebenfalls bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung jedoch auch in der Zubereitungs-Matrix schlecht oder nicht lösliche erfindungsgemäße Verbindungen enthalten. In diesem Fall liegen die Verbindungen vorzugsweise in feinteiliger Form in der kosmetischen Zubereitung dispergiert vor.

Erfindungsgemäß insbesondere bevorzugte Zubereitungen können auch als Sonnenschutzmittel dienen und enthalten dann neben den erfindungsgemäßen Verbindungen auch UV-Filter.

Bei Einsatz der insbesondere als UV-A-Filter bevorzugten, aber auch als UVB-Filter verwendeten Dibenzoylmethanderivate, oder der insbesondere als UVB-Filter eingesetzten Zimtsäurederivate in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen ergibt sich ein zusätzlicher Vorteil: Die UV-empfindlichen Dibenzoylmethanderivate und Zimtsäurederivate werden durch die Anwesenheit der erfindungsgemäßen Verbindungen zusätzlich stabilisiert. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen zur Stabilisierung von Dibenzoylmethanderivaten und/oder Zimtsäurederivaten in Zubereitungen.

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

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

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

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

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

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

20 4-Aminobenzoessäure und Derivate wie 4-Aminobenzoessäure, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester (z.B. Eusolex® 6007), ethoxylierter 4-Aminobenzoessäureethylester (z.B. Uvinul® P25),

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

und weitere Substanzen wie

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

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

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

Weitere geeignete organische UV-Filter sind z.B.

- 10 - 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-methyl-3-(1,3,3,3-tetramethyl-1-(trimethylsilyloxy)disiloxanyl)propyl)phenol (z.B. Silatrizole[®]),
- 4,4'-[(6-[4-((1,1-Dimethylethyl)aminocarbonyl)phenylamino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl)diimino]bis(benzoesäure-2-ethylhexylester) (z.B. Uvasorb[®] HEB),
- 15 - α -(Trimethylsilyl)- ω -[trimethylsilyl]oxy]poly[oxy(dimethyl [und ca. 6% methyl[2-[p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy]-1-methylenethyl] und ca. 1,5 % methyl[3-[p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy)-propenyl] und 0,1 bis 0,4% (methylhydrogen)silylen]] (n $\approx$ 60) (CAS-Nr. 207 574-74-1)
- 20 - 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol) (CAS-Nr. 103 597-45-1)
- 2,2'-(1,4-Phenylen)bis-(1H-benzimidazol-4,6-disulfonsäure, Mononatriumsalz) (CAS-Nr. 180 898-37-7) und
- 2,4-bis-{[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxyl]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin (CAS-Nr. 103 597-45-, 187 393-00-6).
- 25 - 4,4'-[(6-[4-((1,1-Dimethylethyl)aminocarbonyl)phenylamino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl)diimino]bis(benzoesäure-2-ethylhexylester) (z.B. Uvasorb[®] HEB),

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

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

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

Bevorzugte Verbindungen mit UV-filternden Eigenschaften sind 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer, 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxy-phenyl)-propan-1,3-dion, 4-Isopropyldibenzoylmethan, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, Methoxyzimtsäureoctylester, 3,3,5-Trimethyl-cyclo-hexylsali-cylat, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-ethyl-hexylester, 2-Cyano-3,3-di-phenyl-acrylsäure-2-ethylhexylester, 2-Phenyl-benzimidazol-5-sulfonsäure sowie ihre Kalium-, Natrium- und Triethanol-aminsalze.

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

Optimierte Zusammensetzungen können beispielsweise die Kombination der organischen UV-Filter 4'-Methoxy-6-hydroxyflavon mit 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer enthalten. Mit dieser Kombination ergibt sich ein Breitbandschutz, der durch Zusatz von anorganischen UV-Filtern, wie Titandioxid-Mikropartikeln noch ergänzt werden kann.

Alle genannten UV-Filter und die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch in verkapselter Form eingesetzt werden. Insbesondere ist es von Vorteil organische UV-Filter in verkapselter Form einzusetzen. Im Einzelnen ergeben sich die folgende Vorteile:

- Die Hydrophilie der Kapselwand kann unabhängig von der Löslichkeit des UV-Filters bzw. der Verbindung der Formel I eingestellt werden. So können beispielsweise auch hydrophobe UV-Filter bzw. erfindungsgemäßen Verbindungen in rein wässrige Zubereitungen eingearbeitet werden. Zudem wird der häufig als unangenehm

empfundene ölige Eindruck beim Auftragen der hydrophobe UV-Filter enthaltenden Zubereitung unterbunden.

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

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

- Allgemein können durch Verkapselung einzelner UV-Filter bzw. erfindungsgemäßen Verbindungen oder anderer Inhaltstoffe Zubereitungsprobleme, die durch Wechselwirkung einzelner Zubereitungsbestandteile untereinander entstehen, wie Kristallisationsvorgänge, Ausfällungen und Agglomeratbildung vermieden werden, da die Wechselwirkung unterbunden wird.

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

Geeignete Kapseln können Wände aus anorganischen oder organischen Polymeren aufweisen. Beispielsweise wird in US 6,242,099 B1 die Herstellung geeigneter Kapseln mit Wänden aus Chitin, Chitin-Derivaten oder polyhydroxylierten Polyaminen beschrieben. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt einzusetzende Kapseln weisen Wände auf, die durch einen SolGel-Prozeß, wie er in den Anmeldungen WO 00/09652, WO 00/72806 und WO 00/71084 beschrieben ist, erhalten werden können. Bevorzugt sind hier wiederum Kapseln, deren Wände aus Kieselgel (Silica;

undefiniertes Silicium-oxid-hydroxid) aufgebaut sind. Die Herstellung entsprechender Kapseln ist dem Fachmann beispielsweise aus den zitierten Patentanmeldungen bekannt, deren Inhalt ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Anmeldung gehört.

5

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

10

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

15

Besonders bevorzugte Wirkstoffe sind Pyrimidincarbonsäuren und/oder Aryloxime.

20

Pyrimidincarbonsäuren kommen in halophilen Mikroorganismen vor und spielen bei der Osmoregulation dieser Organismen eine Rolle (*E. A. Galinski et al., Eur. J. Biochem., 149 (1985) Seite 135-139*). Dabei sind unter den Pyrimidincarbonsäuren insbesondere Ectoin ((S)-1,4,5,6-Tetrahydro-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure) und Hydroxyectoin ((S,S)-1,4,5,6-Tetrahydro-5-hydroxy-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure und deren Derivate zu nennen. Diese Verbindungen stabilisieren Enzyme und andere Biomoleküle in wässrigen Lösungen und organischen Lösungsmitteln. Weiter stabilisieren sie insbesondere Enzyme gegen denaturierende Bedingungen, wie Salze, extreme pH-Werte, Tenside, Harnstoff, Guanidiniumchlorid und andere Verbindungen.

25

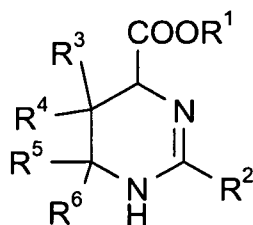
30

Ectoin und Ectoin-Derivate wie Hydroxyectoin können vorteilhaft in Arzneimitteln verwendet werden. Insbesondere kann Hydroxyectoin zur Herstellung eines Arzneimittels zur Behandlung von Hauterkrankungen eingesetzt werden. Andere Einsatzgebiete des Hydroxyectoins und anderer Ectoin-Derivate liegen typischerweise in Gebieten in denen z.B.

Trehalose als Zusatzstoff verwendet wird. So können Ectoin-Derivate, wie Hydroxyectoin, als Schutzstoff in getrockneten Hefe- und Bakterienzellen Verwendung finden. Auch pharmazeutische Produkte wie nicht glykosylierte, pharmazeutische wirksame Peptide und Proteine z.B. t-PA können mit Ectoin oder seinen Derivaten geschützt werden.

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

Dabei wird vorzugsweise eine Pyrimidincarbonsäure gemäß der unten stehenden Formel eingesetzt,



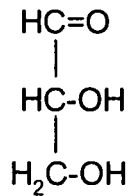
worin R^1 ein Rest H oder C1-8-Alkyl, R^2 ein Rest H oder C1-4-Alkyl und R^3 , R^4 , R^5 sowie R^6 jeweils unabhängig voneinander ein Rest aus der Gruppe H, OH, NH_2 und C1-4-Alkyl sind. Bevorzugt werden Pyrimidincarbonsäuren eingesetzt, bei denen R^2 eine Methyl- oder eine Ethylgruppe ist und R^1 bzw. R^5 und R^6 H sind. Insbesondere bevorzugt werden die Pyrimidincarbonsäuren Ectoin ((S)-1,4,5,6-Tetrahydro-2-methyl-4-pyrimidin-carbonsäure) und Hydroxyectoin ((S, S)-1,4,5,6-Tetrahydro-5-hydroxy-2-methyl-4-pyrimidin-carbonsäure) eingesetzt. Dabei enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen derartige Pyrimidincarbonsäuren vorzugsweise in Mengen bis zu 15 Gew.-%. Vorzugsweise werden die Pyrimidin-

carbonsäuren dabei in Verhältnissen von 100:1 bis 1:100 zu den erfindungsgemäßen Verbindungen eingesetzt, wobei Verhältnisse im Bereich 1:10 bis 10:1 besonders bevorzugt sind.

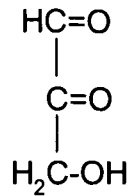
5 Unter den Aryloximen wird vorzugsweise 2-Hydroxy-5-methyllaurophenonoxim, welches auch als HMLO, LPO oder F5 bezeichnet wird, eingesetzt. Seine Eignung zum Einsatz in kosmetischen Mitteln ist beispielsweise aus der Deutschen Offenlegungsschrift DE-A-
10 41 16 123 bekannt. Zubereitungen, die 2-Hydroxy-5-methyllaurophenonoxim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

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

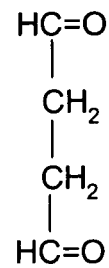
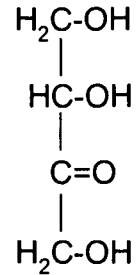
Als vorteilhafte Selbstbräuner können unter anderem Triosen und Tetrosen, wie beispielsweise die folgenden Verbindungen, eingesetzt werden:



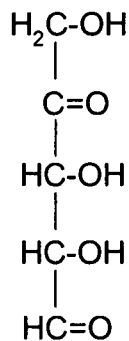
Glycerolaldehyd



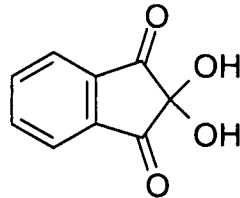
Hydroxymethylglyoxal

 γ -Dialdehyd

Erythrulose



6-Aldo-D-Fructose



Ninhydrin

5

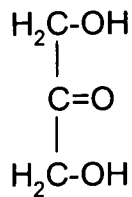
Ferner ist das 5-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Juglon) zu nennen, das aus den Schalen frischer Walnüsse extrahiert werden kann sowie das in den Henna-Blättern vorkommende 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Lawson).

10

Auch das Flavonoid Diosmetin und seine Glycoside oder Sulfate können eingesetzt werden. Dabei können diese Verbindungen in Form von Reinstoffen oder Pflanzenextrakten eingesetzt werden. Diosmetin kann beispielsweise vorzugsweise in Form eines Chrysanthemum Extraktes eingesetzt werden.

15

Ganz besonders bevorzugt ist das 1,3-Dihydroxyaceton (DHA), ein im menschlichen Körper vorkommender dreiwertiger Zucker und dessen Derivate.



1,3-Dihydroxyacetone (DHA)

5 Dabei können die genannten Selbstbräuner alleine oder als Gemisch eingesetzt werden. Insbesondere bevorzugt ist es dabei, wenn DHA im Gemisch mit einem weiteren der oben genannten Selbstbräuner, insbesondere in Kombination mit Erythrose, eingesetzt wird.

10 Es hat sich gezeigt, dass die Kombination von Selbstbräunern mit den erfindungsgemäßen Verbindungen im Vergleich zu der Verwendung der Selbstbräuner alleine zu einer beschleunigten Bräunung führt. Die entsprechende Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen zur Beschleunigung der Bräunungswirkung von Selbstbräunern ist daher ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

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

20 Die eine oder die mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen können in der üblichen Weise in kosmetische oder dermatologische Zubereitungen eingearbeitet werden. Geeignet sind Zubereitungen für eine äußerliche Anwendung, beispielsweise als Creme, Lotion, Gel, oder als Lösung, die auf die Haut aufgesprüht werden kann. Für eine innerliche Anwendung
25 sind Darreichungsformeln wie Kapseln, Dragees, Pulver, Tabletten-Lösungen oder Lösungen geeignet.

30 Als Anwendungsform der erfindungsgemäßen Zubereitungen seien z.B. genannt: Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, PIT-Emulsionen, Pasten, Salben, Gele, Cremes, Lotionen, Puder, Seifen, tensidhaltige Reinigungspräparate, Öle, Aerosole und Sprays. Weitere Anwendungsformen sind z.B. Sticks, Shampoos und Duschbäder. Der Zubereitung können

beliebige übliche Trägerstoffe, Hilfsstoffe und gegebenenfalls weitere Wirkstoffe zugesetzt werden.

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

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

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

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

30 Suspensionen können die üblichen Trägerstoffe wie flüssige Verdünnungsmittel, z.B. Wasser, Ethanol oder Propylenglykol, Suspendiermittel, z.B. ethoxylierte Isostearylalkohole, Polyoxyethylensorbitester und Polyoxyethylensorbitanester, mikrokristalline Cellulose, Aluminiummetahydroxid, Bentonit, Agar-Agar und Traganth oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

35 Seifen können die üblichen Trägerstoffe wie Alkalisalze von Fettsäuren, Salze von Fettsäurehalbestern, Fettsäureeiweißhydrolysaten, Isothionate,

Lanolin, Fettalkohol, Pflanzenöle, Pflanzenextrakte, Glycerin, Zucker oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

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

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

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

Zu den bevorzugten erfindungsgemäßen Zubereitungsformen gehören insbesondere Emulsionen.

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

30 Die Lipidphase kann vorteilhaft gewählt werden aus folgender Substanzgruppe:

- Mineralöle, Mineralwachse
- Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, ferner natürliche Öle wie z. B. Rizinusöl;

- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z.B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;
- 5 - Silikonöle wie Dimethylpolysiloxane, Diethylpolysiloxane, Diphenylpolysiloxane sowie Mischformen daraus.

Die Ölphase der Emulsionen, Oleogele bzw. Hydrodispersionen oder Lipodispersionen im Sinne der vorliegenden Erfindung wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigtem und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäure und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononyl-
10 stearat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexaldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylrucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z. B. Jojobaöl.

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silikonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnussöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

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

5

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

10

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

15

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

20

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

25

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

30

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

35

Die wässrige Phase der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls vorteilhaft Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol,

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

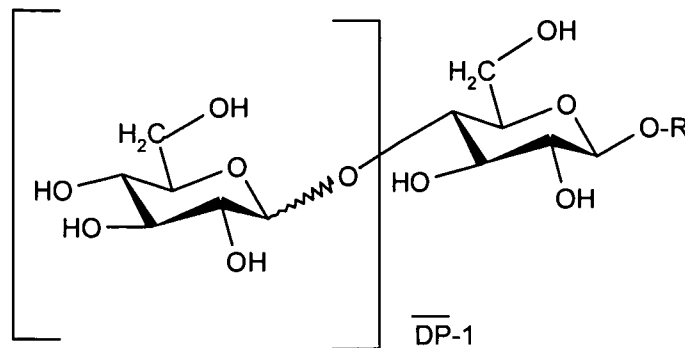
Insbesondere wird ein Gemisch der vorstehend genannten Lösemittel verwendet. Bei alkoholischen Lösemitteln kann Wasser ein weiterer Bestandteil sein.

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

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen hydrophile Tenside.

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

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



auszeichnen, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen darstellt und wobei $\overline{DP}$ einen mittleren Glucosylierungsgrad von bis zu 2 bedeutet.

Der Wert $\overline{DP}$ repräsentiert den Glucosidierungsgrad der erfindungsgemäß verwendeten Alkylglucoside und ist definiert als

$$\overline{DP} = \frac{p_1}{100} \cdot 1 + \frac{p_2}{100} \cdot 2 + \frac{p_3}{100} \cdot 3 + \dots = \sum \frac{p_i}{100} \cdot i$$

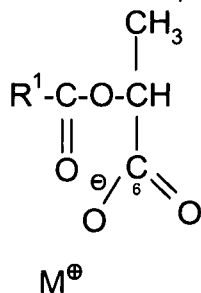
Dabei stellen $p_1, p_2, p_3 \dots$ bzw. p_i den Anteil der einfach, zweifach dreifach ... i-fach glucosylierten Produkte in Gewichtsprozenten dar. Erfindungsgemäß vorteilhaft werden Produkte mit Glucosylierungsgraden von 1-2, insbesondere vorteilhaft von 1, 1 bis 1,5, ganz besonders vorteilhaft von 1,2-1,4, insbesondere von 1,3 gewählt.

Der Wert DP trägt den Umstände Rechnung, dass Alkylglucoside herstellungsbedingt in der Regel Gemische aus Mono- und Oligoglucosiden darstellen. Erfindungsgemäß vorteilhaft ist ein relativ hoher Gehalt an Monoglucosiden, typischerweise in der Größenordnung von 40-70 Gew.-%.

Erfindungsgemäß besonders vorteilhaft verwendete Alkylglycoside werden gewählt aus der Gruppe Octylglucopyranosid, Nonylglucopyranosid, Decylglucopyranosid, Undecylglucopyranosid, Dodecylglucopyranosid, Tetradecylglucopyranosid und Hexadecylglucopyranosid.

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

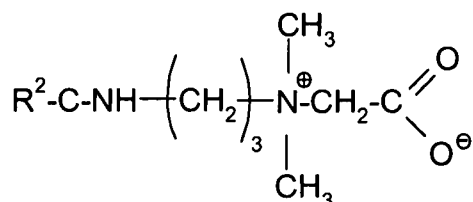
Die Acyllactylate werden ihrerseits vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Substanzen, welche sich durch die Strukturformel



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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

5

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

10

15

20

25

30

35

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

Polyethylenglycol(16)isocetyleter (Isoceteth-16), Polyethylenglycol(17)-
isocetyleter (Isoceteth-17), Polyethylenglycol(18)isocetyleter (Isoceteth-
18), Polyethylenglycol(19)isocetyleter (Isoceteth-19), Polyethylen-
glycol(20)isocetyleter (Isoceteth-20), Polyethylenglycol(12)oleylether
5 (Oleth-12), Polyethylenglycol(13)oleylether (Oleth-13), Polyethylen-
glycol(14)oleylether (Oleth-14), Polyethylenglycol(15)oleylether (Oleth-15),
Polyethylenglycol(12)lauryleter (Laureth-12), Polyethylenglycol(12)-
isolauryleter (Isolaureth-12), Polyethylenglycol(13)cetylstearyleter
(Cetareth-13), Polyethylenglycol(14)cetylstearyleter (Cetareth-14),
10 Polyethylenglycol(15)cetylstearyleter (Cetareth-15), Polyethylen-
glycol(16)cetylstearyleter (Cetareth-16), Polyethylenglycol(17)-
cetylstearyleter (Cetareth-17), Polyethylenglycol(18)cetylstearyleter
(Cetareth-18), Polyethylenglycol(19)cetylstearyleter (Cetareth-19),
Polyethylenglycol(20)cetylstearyleter (Cetareth-20).

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

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

Als ethoxylierte Alkylethercarbonsäure bzw. deren Salz kann vorteilhaft
das Natriumlaureth-11-carboxylat verwendet werden. Als Alkylethersulfat

kann Natrium Laureth1-4sulfat vorteilhaft verwendet werden. Als ethoxyl-
iertes Cholesterinderivat kann vorteilhaft Polyethylenglycol(30)Chole-
steryl ether verwendet werden. Auch Polyethylenglycol(25)Sojasterol hat
sich bewährt. Als ethoxylierte Triglyceride können vorteilhaft die Poly-
ethylenglycol(60) Evening Primrose Glycerides verwendet werden
(Evening Primrose = Nachtkerze).

Weiterhin ist von Vorteil, die Polyethylenglycolglycerinfettsäureester aus
der Gruppe Polyethylenglycol(20)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(21)gly-
ceryllaurat, Polyethylenglycol(22)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(23)gly-
ceryllaurat, Polyethylenglycol(6)glycerylcaprat/cprinat, Polyethylenglycol-
(20)glyceryloleat, Polyethylenglycol(20)glycerylisostearat, Polyethylengly-
col(18)glyceryloleat(cocoat zu wählen).

Es ist ebenfalls günstig, die Sorbitanester aus der Gruppe Polyethylen-
glycol(20)sorbitanmonolaurat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonostearat,
Polyethylenglycol(20)sorbitanmonoisostearat, Polyethylenglycol(20)sorbi-
tanmonopalmitat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonooleat zu wählen.

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

Fettalkohole mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, Monoglycerinester gesättigter
und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbon-
säuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atome,
Diglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder
unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24,
insbesondere 12-18 C-Atomen, Monoglycerinether gesättigter und/oder
ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkohole einer
Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Diglycerinether
gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter
Alkohole einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen,
Propylenglycolester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter
und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis
24, insbesondere 12-18 C-Atomen sowie Sorbitanester gesättigter

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

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

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

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

Man kann als Dispersions- bzw. Solubilisierungsmittel ein Öl, Wachs oder sonstigen Fettkörper, einen niedrigen Monoalkohol oder ein niedriges Polyol oder Mischungen davon verwenden. Zu den besonders

bevorzugten Monoalkoholen oder Polyolen zählen Ethanol, i-Propanol, Propylenglykol, Glycerin und Sorbit.

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

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

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

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

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

35 Die kosmetische Zubereitung kann auch zum Schutz der Haare gegen fotochemische Schäden verwendet werden, um Veränderungen von Farbnuancen, ein Entfärben oder Schäden mechanischer Art zu verhindern. In diesem Fall erfolgt geeignet eine Konfektionierung als

Shampoo, Lotion, Gel oder Emulsion zum Ausspülen, wobei die jeweilige Zubereitung vor oder nach dem Shampooen, vor oder nach dem Färben oder Entfärben bzw. vor oder nach der Dauerwelle aufgetragen wird. Es kann auch eine Zubereitung als Lotion oder Gel zum Frisieren und
5 Behandeln, als Lotion oder Gel zum Bürsten oder Legen einer Wasserwelle, als Haarlack, Dauerwellenmittel, Färbe- oder Entfärbemittel der Haare gewählt werden. Die Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften kann außer der oder den erfindungsgemäßen Verbindungen verschiedene, in diesem Mitteltyp verwendete Adjuvantien enthalten, wie
10 Grenzflächen aktive Mittel, Verdickungsmittel, Polymere, weichmachende Mittel, Konservierungsmittel, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel, Silikonderivate, Öle, Wachse, Antifettmittel, Farbstoffe und/oder Pigmente, die das Mittel selbst oder die Haare färben oder andere für die Haarpflege üblicherweise verwendete Ingredienzien.

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

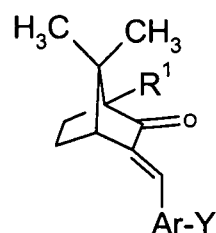
Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können dabei mit Hilfe von
25 Techniken hergestellt werden, die dem Fachmann wohl bekannt sind.

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

Die angegebenen Verbindungen der Formel I en sowie die weiteren Reaktanden in der Synthese sind kommerziell erhältlich oder durch Synthesen zugänglich, die dem Fachmann aus der Literatur wohl bekannt sind. Die Auswahl der geeigneten Reaktionsbedingungen für deren Synthese gehört zum Standard des Synthesefachmanns. Die Synthese
35 kann auch analog zu der in DE 3321679 beschriebenen Synthese einiger Verbindungen der Formel I en erfolgen.

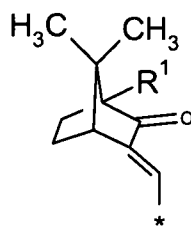
In einem erfindungsgemäß bevorzugten Verfahren wird die Verbindung nach Formel I hergestellt durch Hydrierung mindestens einer Verbindung der Formel I en

5



I en

wobei Y ausgewählt ist aus den Resten H, C₁₋₈-Alkyl und



10

und die Reste Ar und R¹ denen der gewünschten Formel I entsprechen.

Zur Hydrierung ist z. B. molekularer Wasserstoff geeignet. Wenn molekularer Wasserstoff für die Hydrierung der Verbindungen der Formel I en verwendet wird, geschieht die Hydrierung vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators bzw. Katalysatorsystems.

15

Als Katalysatoren für die Hydrierung eignen sich alle gängigen homogenen und heterogenen Katalysatoren, insbesondere bevorzugt wird als Katalysator mindestens ein Edelmetall vorzugsweise ausgewählt aus den Elementen Pt, Pd und Rh, oder ein Übergangsmetall, wie Mo, W, Cr, besonders aber Fe, Co und Ni, entweder einzeln oder im Gemisch eingesetzt. Dabei können der oder die Katalysatoren oder Katalysatorgemische auch auf Trägern wie Kohle, Aktivkohle, Aluminiumoxid, Bariumcarbonat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat,

20

Strontiumcarbonat oder Kieselgur eingesetzt werden. Dabei kann das Metall auch in Form der Raney-Verbindung, beispielsweise Raney-Nickel eingesetzt werden. Wird die Katalyse in einem homogenen Verfahren durchgeführt, so ist es bevorzugt, wenn als Katalysator eine oder mehrere
5 Komplexverbindungen der genannten Metalle, wie beispielsweise der Wilkinson-Katalysator [Chlor-tris(triphenylphosphin)rhodium], eingesetzt wird. Es können ferner Salze der genannten Metalle eingesetzt werden, die in situ durch ein Reduktionsmittel reduziert werden können und in situ eine fein verteilte Metall (0)-Spezies erzeugen. Geeignete Edelmetallsalze
10 sind beispielsweise Palladiumacetat, Palladiumbromid oder Palladiumchlorid, geeignete Reduktionsmittel sind beispielsweise Wasserstoff, Hydrazin, Natriumborhydrid oder Formiate. In einer bevorzugten Variante der vorliegenden Erfindung wird ein heterogener Katalysator eingesetzt, wobei es insbesondere bevorzugt ist als
15 Katalysator bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Pd oder Pt, vorzugsweise auf Aktivkohleträger, beispielsweise 5 Gew.-% Pd oder Pt auf C, einzusetzen.

Dabei hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Alkenole, wie
20 beispielsweise die Verbindungen der Formeln II, III und IV, vorzugsweise mittels Natriumborhydrid und die erfindungsgemäßen Alkanone, wie beispielsweise die Verbindungen der Formeln V, VI und VII, vorzugsweise durch Hydrierung mit elementarem Wasserstoff erhalten werden. Die Verbindungen der Formel VIII werden durch Kombination der
25 angegebenen Hydrierverfahren hergestellt.

Die Hydrierung wird üblicherweise bei einer Temperatur im Bereich von 20 – 150°C durchgeführt. Weiter wird die Hydrierung vorteilhaft bei einem Wasserstoff-Druck von 1 bis 200 bar durchgeführt.

30 Als Lösungsmittel eignen sich protische Lösungsmittel, insbesondere die dem Fachmann bekannten üblichen protischen Lösungsmittel, wie Wasser, niedere Alkohole, wie beispielsweise Methanol, Ethanol und

Isopropanol, sowie primäre und sekundäre Amine und Gemische solcher protischer Lösungsmittel, wobei es insbesondere bevorzugt sein kann, wenn als Lösungsmittel Wasser eingesetzt wird.

5 Als Lösungsmittel für diese Umsetzung eignen sich weiter auch übliche aprotische Lösungsmittel. Beispielsweise können Diethylether, Tetrahydrofuran, Benzol, Toluol, Acetonitril, Dimethoxyethan, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und N-Methyl-pyrrolidon eingesetzt werden.

10

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens wird die Hydrierung in Substanz durchgeführt, d.h. es ist kein zusätzliches Lösungsmittel erforderlich.

15

Nach beendeter Reaktion kann die Aufarbeitung nach üblichen Methoden erfolgen. Beispielsweise kann der Katalysator abfiltriert, das Filtrat vom Lösungsmittel befreit werden, z. B. durch Erhitzen bei im Vergleich zu Atmosphärendruck erniedrigtem Druck und das so erhaltene Produkt durch übliche Methoden weiter aufgereinigt werden.

20

Die weitere Aufreinigung der Reaktionsprodukte kann ebenfalls durch übliche Methoden, beispielsweise durch Umkristallisieren aus einem geeigneten Lösungsmittel, oder durch chromatographische Methoden erfolgen.

25

Es wurde auch festgestellt, dass erfindungsgemäße Verbindungen stabilisierend auf die Zubereitung wirken können. Bei der Verwendung in entsprechenden Produkten bleiben diese daher auch länger stabil und verändern ihre galenische und sensorische Beschaffenheit nicht. Insbesondere bleibt auch bei längerdauernder Anwendung bzw. längerer Lagerung die Wirksamkeit der Inhaltsstoffe, z.B. Vitamine, erhalten. Dies ist unter anderem besonders vorteilhaft bei Zusammensetzungen zum

30

Schutz der Haut gegen die Einwirkung von UV-Strahlen, da diese Kosmetika besonders hohen Belastungen durch die UV-Strahlung ausgesetzt sind.

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

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

15 Die Nahrungsmittel, die nach der vorliegenden Erfindung mit einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen angereichert werden können, umfassen alle Materialien, die für den Verzehr durch Tiere oder für den Verzehr durch Menschen geeignet sind, beispielsweise Vitamine und Provitamine davon, Fette, Mineralien oder Aminosäuren “. (Die
20 Nahrungsmittel können fest sein aber auch flüssig, also als Getränk vorliegen).

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind dementsprechend die Verwendung einer Verbindung nach Formel I als Nahrungsmittelzusatz für die human- oder Tierernährung sowie Zubereitungen, die
25 Nahrungsmittel oder Nahrungsergänzungsmittel sind und entsprechende Träger enthalten.

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

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

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

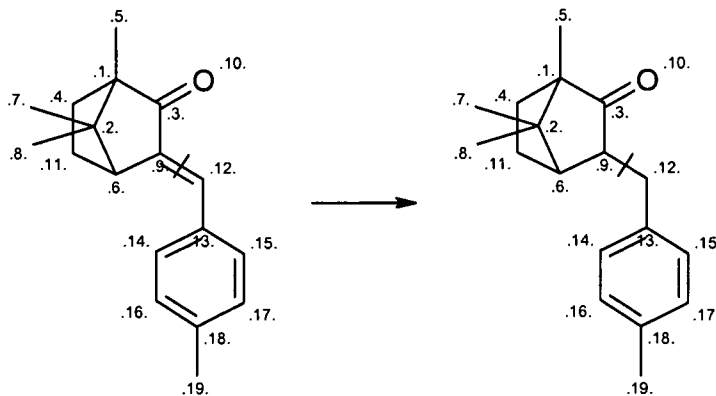
Die Nahrungsmittel, die nach der vorliegenden Erfindung mit einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen angereichert werden können, werden vorzugsweise oral angewendet, z.B. in Form von Speisen, Pillen, Tabletten, Kapseln, Pulver, Sirup, Lösungen oder Suspensionen.

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

Durch ihre Wirkung als Antioxidationsmittel bzw. als Radikalfänger eignen sich erfindungsgemäßen Verbindungen auch als Arzneimittelinhaltsstoff. Sie wirken dabei unterstützend oder substituierend zu natürlichen Mechanismen, welche Radikale im Körper abfangen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in ihrer Wirkung teilweise mit

Radikalfängern wie Vitamin C verglichen werden. erfindungsgemäßen Verbindungen können beispielsweise zur vorbeugenden Behandlungen von Entzündungen und Allergien der Haut sowie in bestimmten Fällen zur Verhütung bestimmter Krebsarten verwendet werden. Insbesondere eignen sich erfindungsgemäßen Verbindungen zur Herstellung eines Arzneimittels zur Behandlung von Entzündungen, Allergien und Irritationen, insbesondere der Haut. Ferner können Arzneimittel hergestellt werden in einer Wirkung als Venentonicum, als Mittel zur Erhöhung der Festigkeit von Blutkapillaren, als Hemmstoff für Cuperose, als Hemmstoff chemischer, physikalischer oder aktinischer Erytheme, als Mittel zur Behandlung empfindlicher Haut, als Dekongestionsmittel, als Entwässerungsmittel, als Mittel zum Schlankmachen, als Antifaltenmittel, als Stimulatoren der Synthese von Komponenten der extrazellulären Matrix, als stärkendes Mittel zur Verbesserung der Hautelastizität und als Antialterungsmittel. Weiter zeigen in diesem Zusammenhang bevorzugte erfindungsgemäßen Verbindungen antiallergische und anti-inflammatorische und antiirritative Wirkungen. Sie eignen sich daher zur Herstellung von Arzneimitteln zur Behandlung von Entzündungen oder allergischen Reaktionen.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert. die Erfindung ist im gesamten beanspruchten Bereich ausführbar und nicht auf die hier genannten Beispiele beschränkt.

Beispiele**Beispiel 1: Herstellung von 1,7,7-Trimethyl-3-(4-methyl-benzyl)-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on**

5

Die Hydrierung erfolgt in Methanol bei 1 bar Wasserstoffdruck und Raumtemperatur über Pd-C (5% Pd). Nach erfolgter Hydrierung wird der Ansatz filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in Methyl-t-Butylether (MTBE) aufgenommen. Im Anschluß wird über Zeolith A filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Man erhält das Produkt als farbloses Öl, das über Nacht auskristallisiert (Diastereomeregemisch).

10

15

"Photokonversionstest:

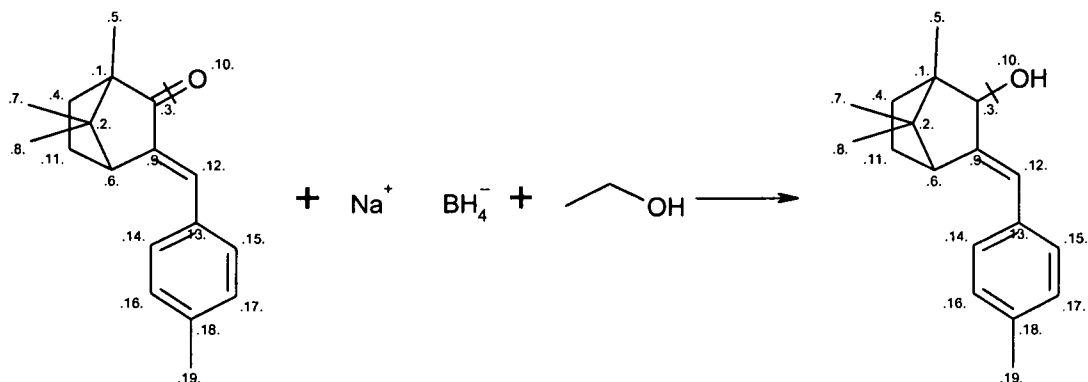
Hergestellt wird eine 4%ige Lösung der Substanz in Isopropylmyristat. Je 40µL der Lösung werden auf die angerauhte Fläche von 2 Plexiglasplates (7.2 x 2.5 cm) aufgetragen. Ein Platte wurde anschließend im Sonnensimulator (Atlas CPS+) für 1h 50 min unter Kühlung bestrahlt. Im Anschluß wird die Probe in einen 50mL-Meßzylinder überführt und mit 40mL Isopropanol für die Extraktion im Ultraschallbad überschichtet. Das Probenvolumen wird anschließend auf exakt 50mL aufgefüllt und die Absorption bei 300nm gemessen. Ein analog behandelter unbestrahlter Ansatz dient als Vergleich. Die Absorption kann durch den

20

25

Bestrahlungsschritt um 22% von 0.094 (Dunkelansatz) auf 0.115 gesteigert werden.

Beispiel 2: Herstellung von 1,7,7-Trimethyl-3-[1-p-tolyl-meth-(E)-yliden]-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, die E-Form von 1,7,7-Trimethyl-3-(4-methyl-benzyliden)-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol



4-Methylbenzylidenecampher wird in Ethanol gelöst und im Anschluß unter Zugabe von NaBH_4 reduziert. Überschüssiges NaBH_4 wird nach erfolgter Reduktion durch Zugabe von 2 N HCl bei 0°C vertrieben. Die Mutterlauge wird eingeeengt. Der dabei ausfallende Niederschlag wird mit Ethylether gespült und anschließend mit MTBE/ NH_4Cl mehrfach extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Man erhält ein blaßgelbes Öl, aus dem nach Zugabe von Heptan das Produkt als weißer Feststoff auskristallisiert.

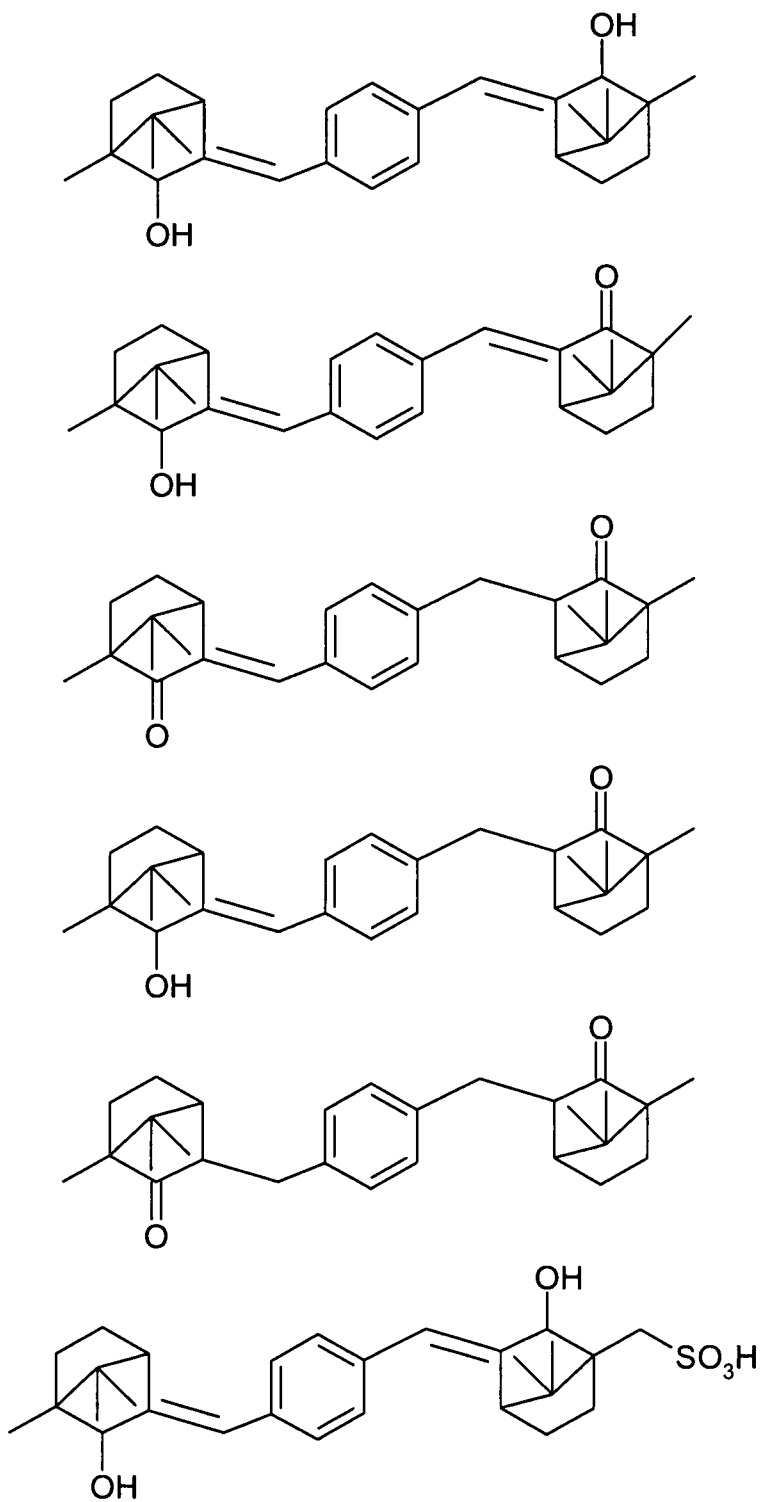
Analog Beispiel 1 bzw. 2 können prinzipiell alle Verbindungen der Formel I hergestellt werden, wobei die Alkenole vorzugsweise mittels Natriumborhydrid und die Alkanone vorzugsweise mit elementarem Wasserstoff hydriert werden:

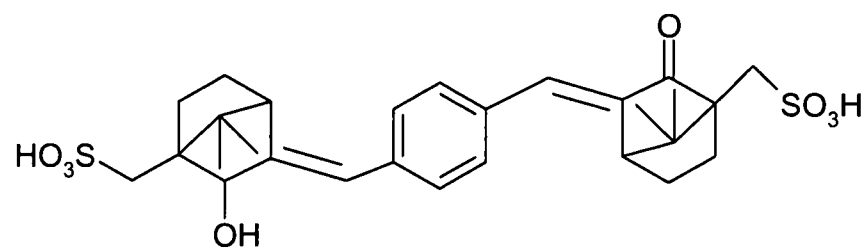
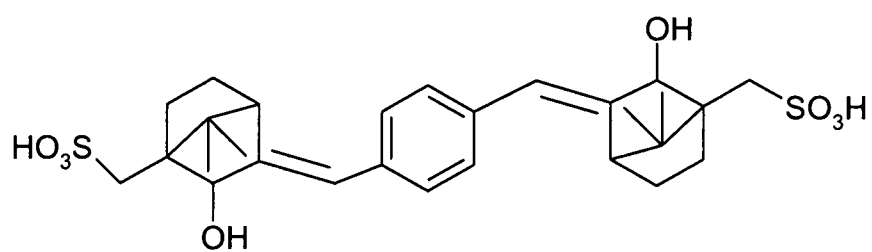
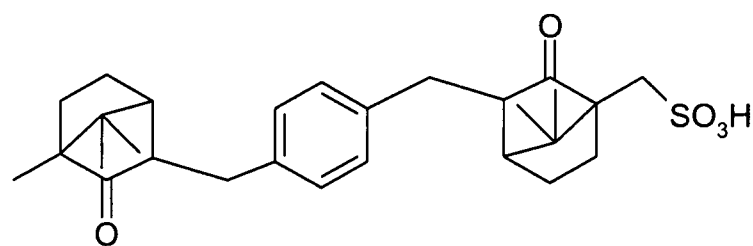
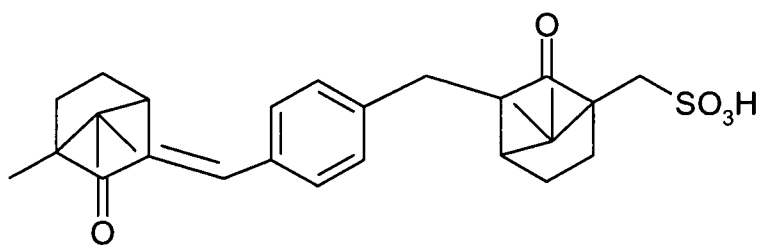
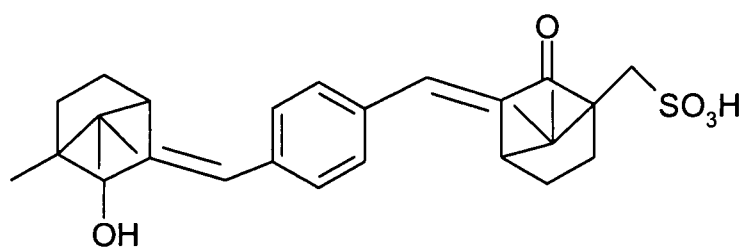
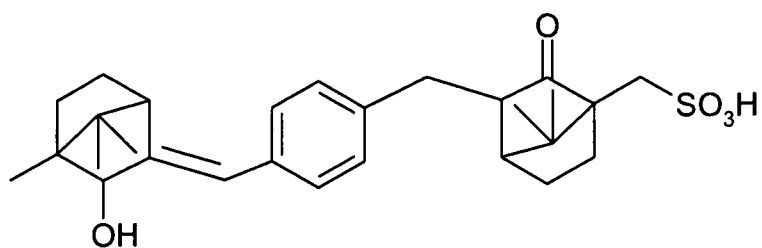
1,7,7-Trimethyl-3-benzyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on

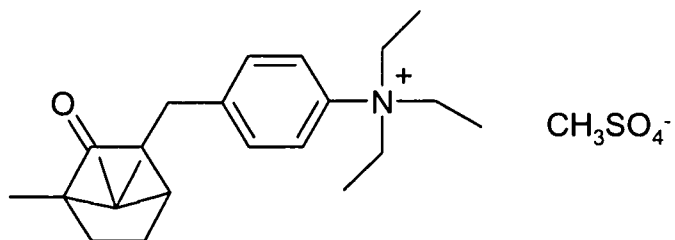
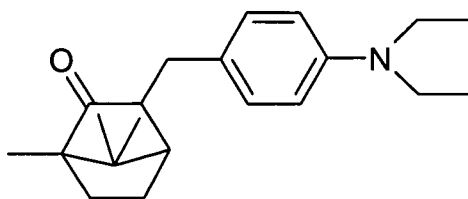
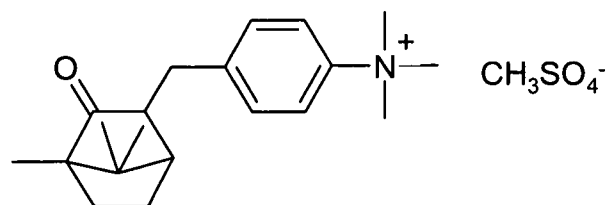
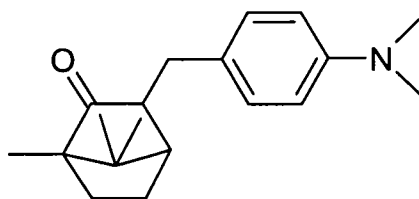
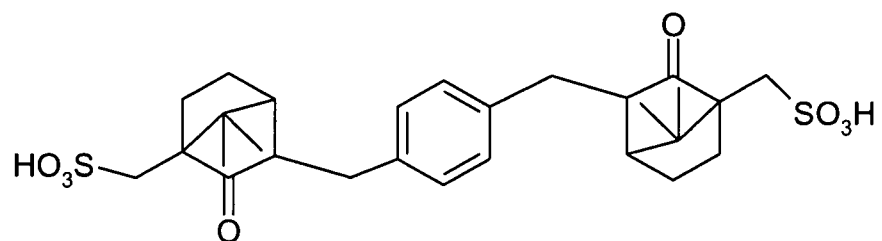
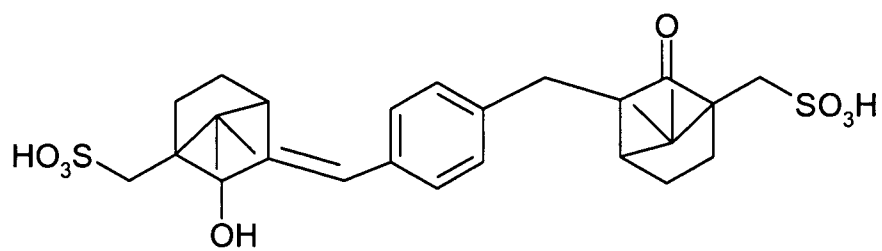
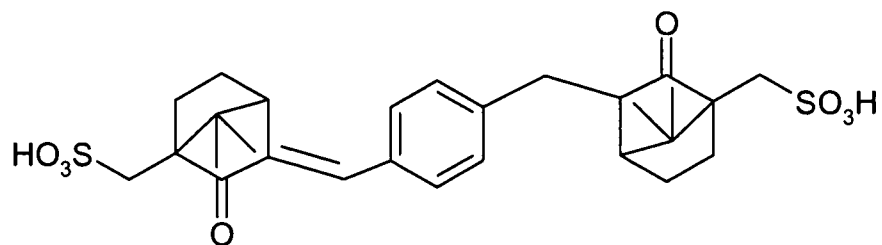
1,7,7-Trimethyl-3-(4-ethyl-benzyl)-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on

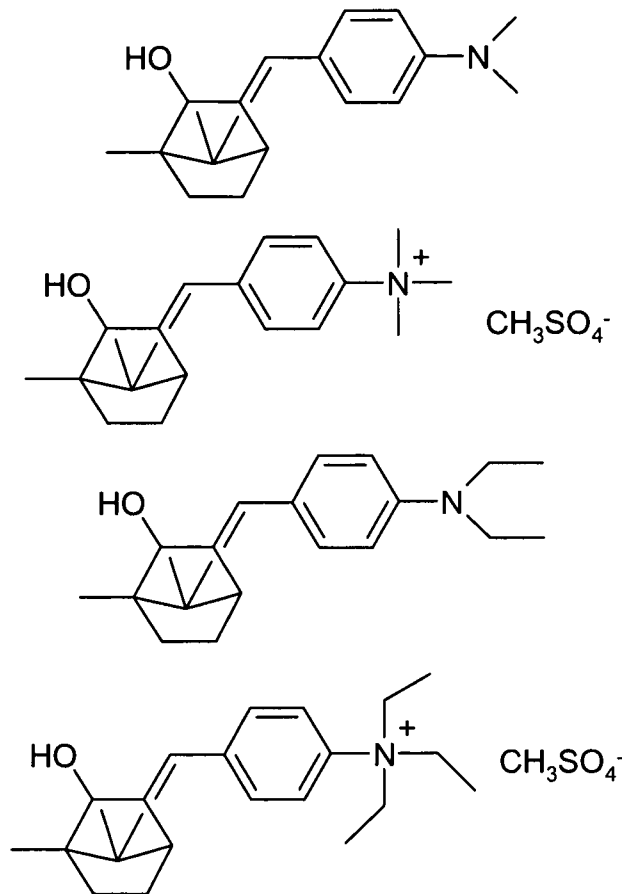
7,7-Dimethyl-3-(4-methyl-benzyl)-2-oxo-bicyclo[2.2.1]hept-1-yl]-methansulfonsäure

7,7-Dimethyl-3-benzyl-2-oxo-bicyclo[2.2.1]hept-1-yl]-methansulfonsäure









Beispiel 3: Oxidation im UV Licht

5 Bei Bestrahlung mittels UV-Licht ändert sich das UV-Spektrums der erfindungsgemäßen Verbindungen.

Die Bestrahlung kann dabei mittels einer Atlas Sun Test CPS, Xenon Lamp mit UV-Spezialglas-Filter bei einer Leistung von 95,69 W/m² im Bereich 290 – 400 nm erfolgen.

10

Beispiel 3a: Oxidation im UV Licht in Gegenwart weiterer Antioxidantien

Emulsionen enthaltend erfindungsgemäße Verbindungen und beta-Carotin zeigen bei Bestrahlung mit UV Licht im Vergleich zu solchen, die lediglich beta-Carotin enthalten, dass die Absorption des beta-Carotin ($E_{\max}$ im Bereich 440-480 nm) in den erfindungsgemäßen Proben deutlich stärker ist. Folglich ist der beta-Carotin Abbau in der erfindungsgemäßen Emulsion reduziert; die erfindungsgemäßen Verbindungen stabilisieren das beta-Carotin.

Beispiel 3b: Antioxidante Eigenschaften

Die radikalreduzierende Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen kann beispielsweise mit Methoden, wie in der Publikation Buenger, J., Ackermann, H., Jentzsch, A., Mehling, A., Pfizner, I., Reiffen, K.-A., Schroeder, K.-R., and Wollenweber U., An interlaboratory comparison of methods used to assess antioxidant potentials, *Int. J. Cosm. Sci.*, **28** (2006) S. 1-12 beschrieben, gezeigt werden.

Beispiel 4: Zubereitungen

Im folgenden werden beispielhaft Rezepturen für kosmetische Zubereitungen angegeben, die Verbindungen nach Beispiel 1 bzw. 2 enthalten. Entsprechende Zubereitungen können in gleicher Weise mit allen erfindungsgemäßen Verbindungen hergestellt werden.

Im übrigen sind die INCI-Bezeichnungen der handelsüblichen Verbindungen angegeben.

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

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

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

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

[illegible]

Tabelle 1 (Fortsetzung)

[illegible]

Tabelle 1 (Fortsetzung)

[illegible]

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

[illegible]

Tabelle 2 (Fortsetzung)

[illegible]

Tabelle 2 (Fortsetzung)

[illegible]

Tabelle 3: Gele, Zahlen in Gew.-%

[illegible]

Tabelle 3 (Fortsetzung)

[illegible]

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	3-19	3-20	3-21	3-22	3-23	3-24	3-25	3-26	3-27	3-28
7,8,3',4'-Tetrahydroxyflavon				1	2				1	1
1,7,7-Trimethyl-3-(4-methylbenzyl)-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on	1	3		2		5		5	2	
2-Cyano-3,3,-diphenyl--propionsäure -di 2-ethylhexylester	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
7,7-Dimethyl-3-(4-methylbenzyl)-2-oxo-bicyclo[2.2.1]hept-1-yl)-methansulfonsäure	1	5	4		6		7		2	1
UV-Pearl , OMC	30	30	15	15	15	11	12	15	15	15
Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid		4	4							
Sorbitol	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Carbomer	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Propylparabene										
Methylparabene	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Allantoin	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Tromethamine	2,4	4,2	4,2	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Water	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	Ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Patentansprüche

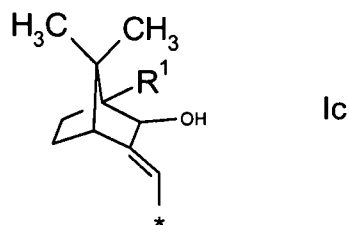
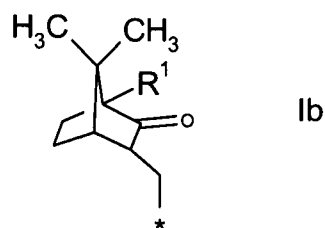
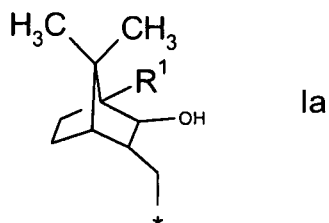
1. Verwendung von Verbindungen der Formel I

X-Ar-Y

I

wobei Ar steht für einen unsubstituierten oder ein- oder mehrfach substituierten aromatischen Ring oder kondensierte Ringsysteme mit 6 bis 18 C-Atomen, von denen mindestens ein Ring aromatischen Charakter besitzt, worin pro Ring auch ein oder zwei CH-Gruppen durch C=O, N, O oder S ersetzt sein können und in einem kondensierten Ringsystem auch ein oder zwei CH₂-Gruppen durch C=O oder C=CH₂ ersetzt sein können,

X und Y jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus den Resten H, C₁₋₈-Alkyl und den Resten gemäß den Formeln Ia, Ib oder Ic



mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest aus X und Y nicht steht für H oder C₁₋₈-Alkyl,

und R^1 ausgewählt ist aus

H,

geradkettigen oder verzweigten C_1 - bis C_{20} -Alkoxygruppen, wobei die Alkylketten jeweils auch durch Sauerstoff oder Stickstoff unterbrochen sein können,

geradkettigen oder verzweigten C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppen, wobei die Alkylketten jeweils auch durch Sauerstoff oder Stickstoff unterbrochen sein können,

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

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

geradkettigen oder verzweigten C_1 - bis C_{20} -Hydroxyalkoxygruppen, wobei die Hydroxygruppe(n) an primäre oder sekundäre Kohlenstoffatome der Kette gebunden sein können und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann,

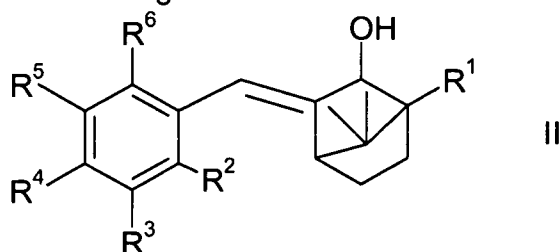
geradkettigen oder verzweigten C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppen, wobei die Alkylketten mit mindestens einer Sulfat-, Sulfonat-, Phosphonat-, oder Phosphat-Gruppe funktionalisiert ist

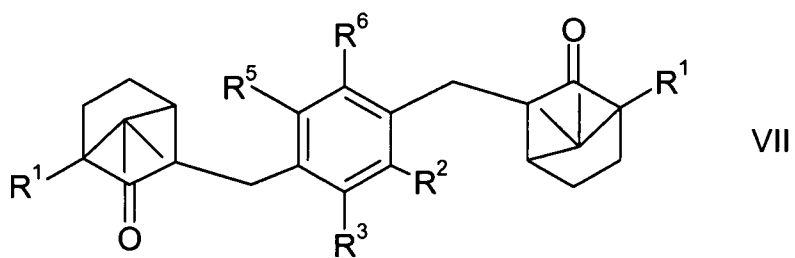
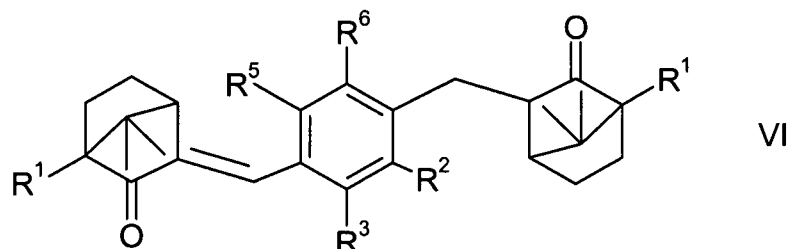
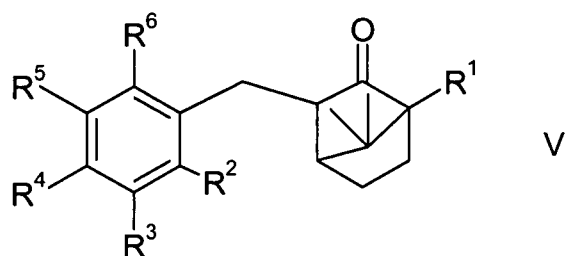
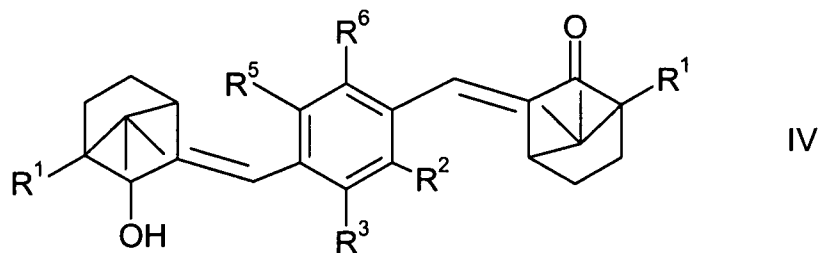
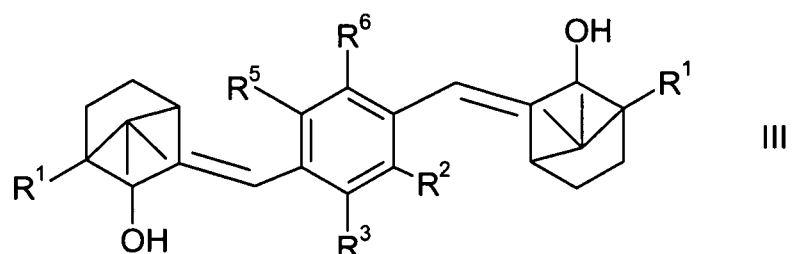
oder

R^1 steht für eine Carbon-, Phosphor- oder Schwefelsäurefunktion, die optional mit geradkettigen oder verzweigten C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppen bzw. geradkettigen oder verzweigten C_3 - bis C_{20} -Alkenylgruppen verestert sein kann

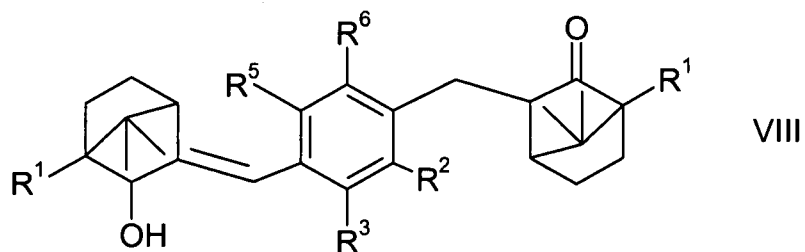
bzw. Salzen der Verbindungen der Formel I als Antioxidans.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Verbindungen der Formel I um Verbindungen der Formel





oder



handelt,

wobei

alle R¹ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus H,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Alkoxygruppen, wobei die Alkylketten jeweils auch durch Sauerstoff oder Stickstoff unterbrochen sein können,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen, wobei die Alkylketten jeweils auch durch Sauerstoff oder Stickstoff unterbrochen sein können,

geradkettigen oder verzweigten C₃- bis C₂₀-Alkenylgruppen,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Hydroxyalkylgruppen, wobei die Hydroxygruppe an ein primäres oder sekundäres Kohlenstoffatom der Kette gebunden sein kann und weiter die Alkylketten jeweils auch durch Sauerstoff oder Stickstoff unterbrochen sein können,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Hydroxyalkoxygruppen, wobei die Hydroxygruppe(n) an primäre oder sekundäre Kohlenstoffatome der Kette gebunden sein können und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen, wobei die Alkylketten mit mindestens einer Sulfat-, Sulfonat-, Phosphonat-, oder Phosphat-Gruppe funktionalisiert ist

oder

R¹ steht für eine Carbon-, Phosphor- oder Schwefelsäurefunktion, die optional mit geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen bzw. geradkettigen oder verzweigten C₃- bis C₂₀-Alkenylgruppen verestert sein kann,

R² bis R⁶ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus H, OH,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Alkoxygruppen, wobei die Alkylketten jeweils auch durch Sauerstoff oder Stickstoff unterbrochen sein können,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen, wobei die Alkylketten jeweils auch durch Sauerstoff oder Stickstoff unterbrochen sein können,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Dialkylaminogruppen,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Trialkylammoniumgruppen,

geradkettigen oder verzweigten C₃- bis C₂₀-Alkenylgruppen,
geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Hydroxyalkylgruppen,
wobei die Hydroxygruppe an ein primäres oder sekundäres
Kohlenstoffatom der Kette gebunden sein kann und weiter die
Alkylketten jeweils auch durch Sauerstoff oder Stickstoff
unterbrochen sein können,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Hydroxyalkoxygruppen,
wobei die Hydroxygruppe(n) an primäre oder sekundäre
Kohlenstoffatome der Kette gebunden sein können und weiter die
Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann,

oder

R² bis R⁶ jeweils unabhängig voneinander steht für eine Carbon-,
Phosphor- oder Schwefelsäurefunktion, die optional mit
geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen bzw.
geradkettigen oder verzweigten C₃- bis C₂₀-Alkenylgruppen verestert
sein kann,

mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest aus R² bis R⁶ für H oder
C₁₋₈-Alkyl steht,

bzw. es sich um Salze der Verbindungen der Formeln II-VIII handelt.

3. Verwendung mindestens einer Verbindung der Formel I nach
Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung kosmetischer, dermatologischer
oder pharmazeutischer Zubereitungen oder von Nahrungsmitteln
bzw. Nahrungsergänzungsmitteln oder zur Herstellung von
Haushaltsprodukten.

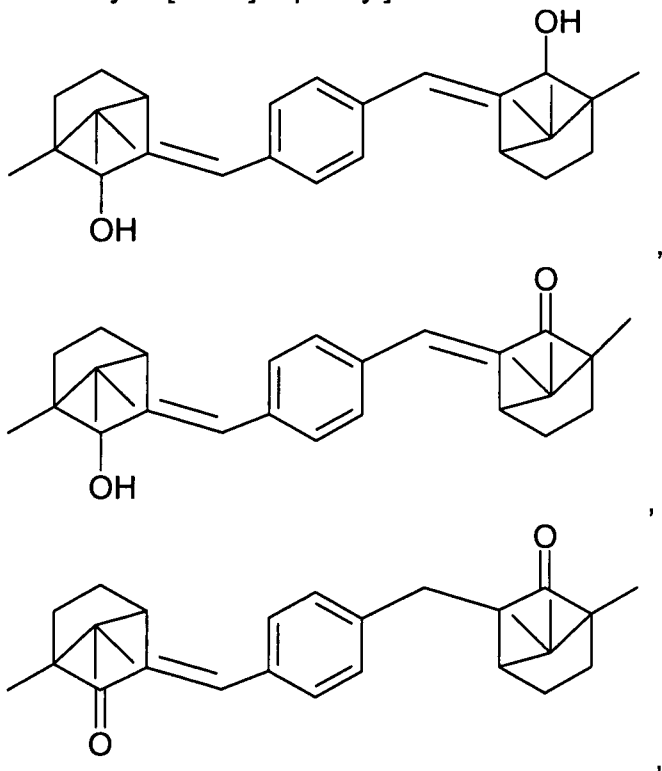
4. Verwendung mindestens einer Verbindung der Formel I nach einem
oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet dass
R², R³, R⁵ und R⁶ jeweils stehen für H.

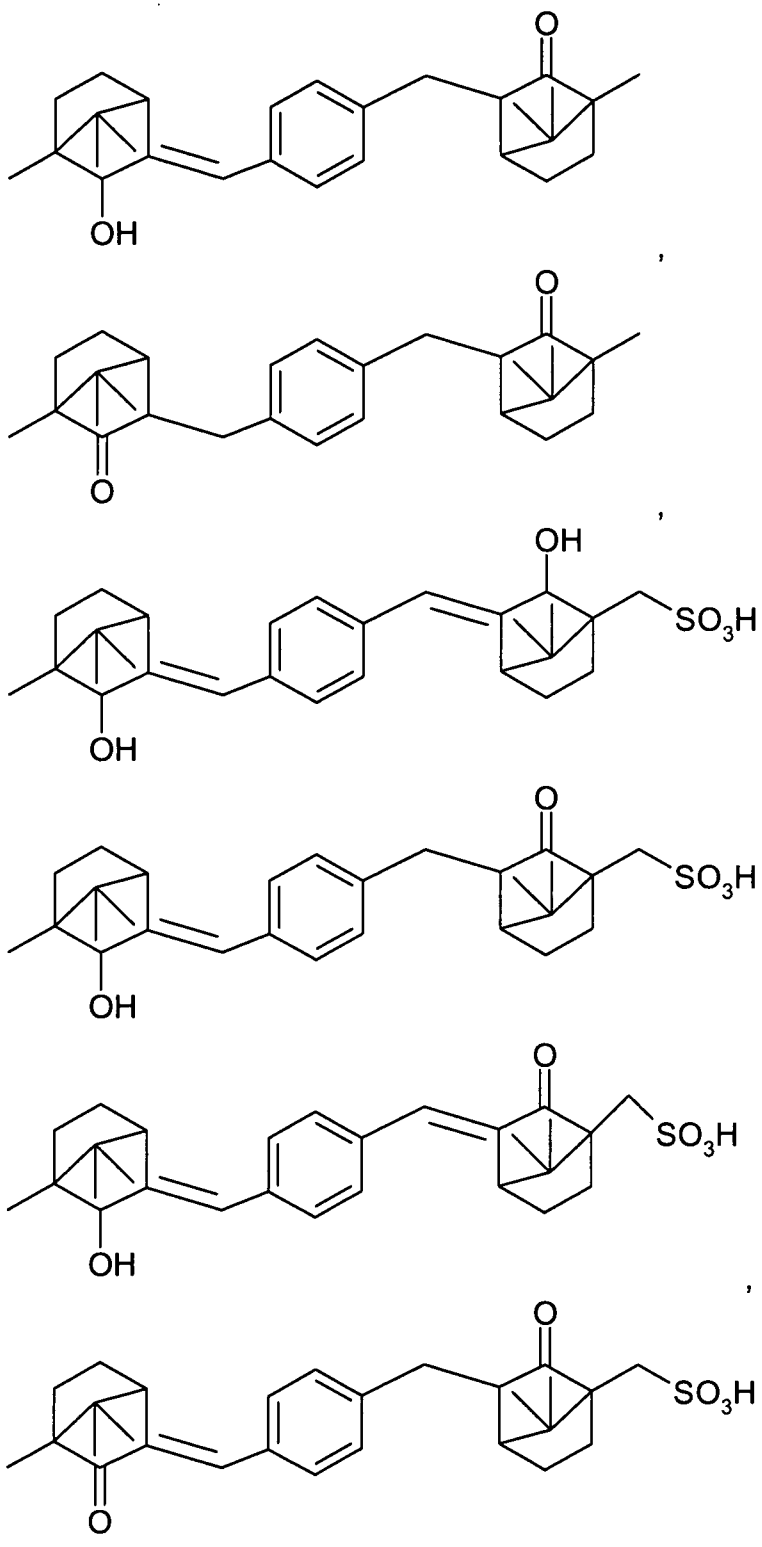
5. Verwendung mindestens einer Verbindung der Formel I nach einem
oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass
R¹ für eine geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkylgruppe
steht, wobei die Alkylketten jeweils auch durch Sauerstoff oder
Stickstoff unterbrochen sein können oder für eine geradkettige oder
verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkylgruppe steht, wobei die Alkylketten mit

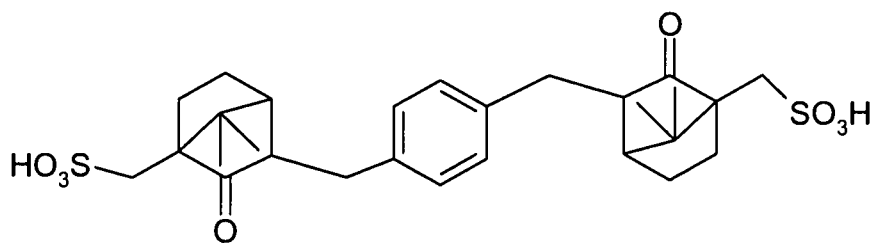
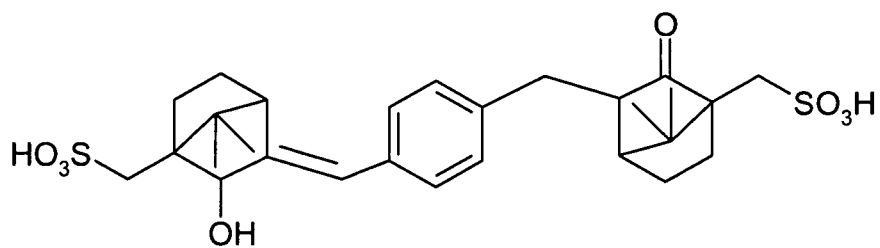
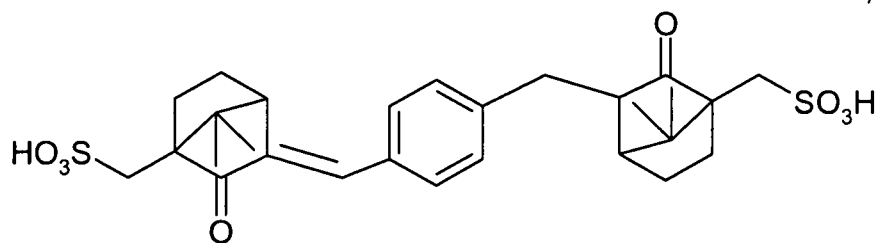
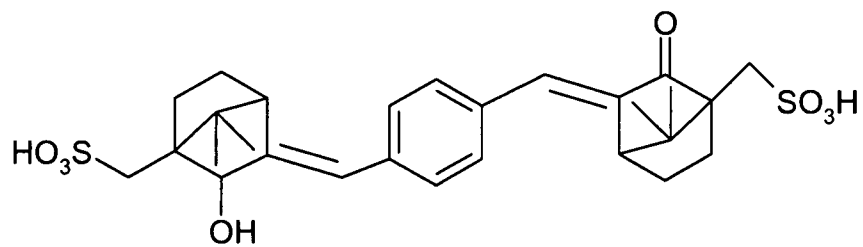
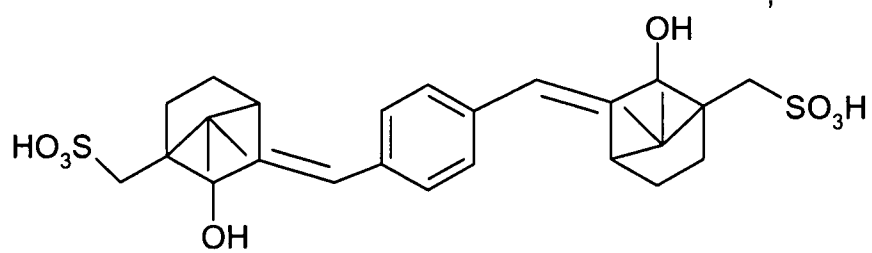
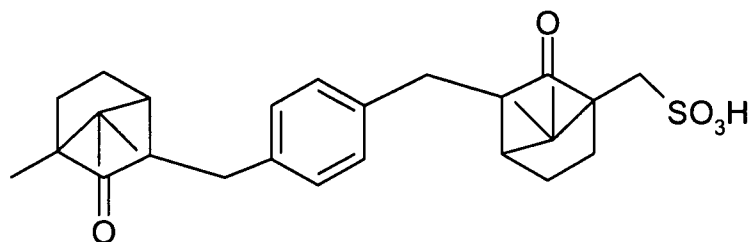
mindestens einer Sulfat-, Sulfonat-, Phosphonat-, oder Phosphat-Gruppe funktionalisiert ist.

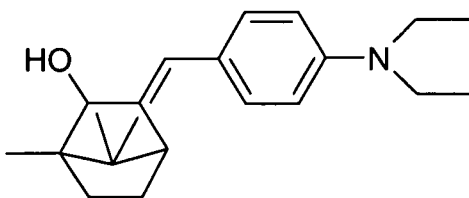
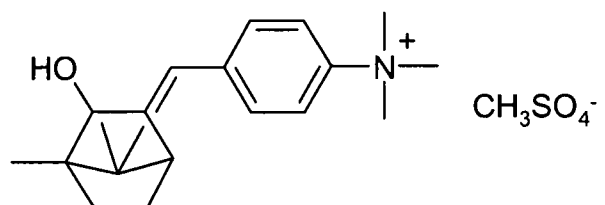
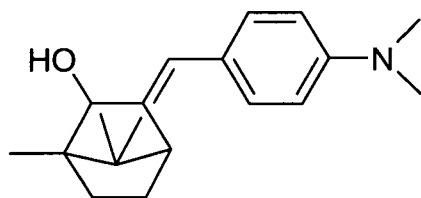
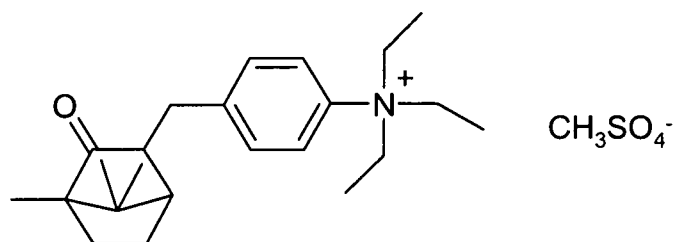
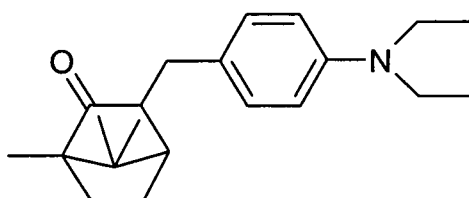
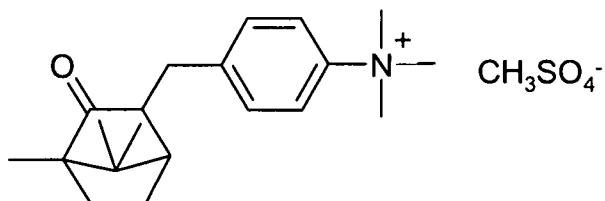
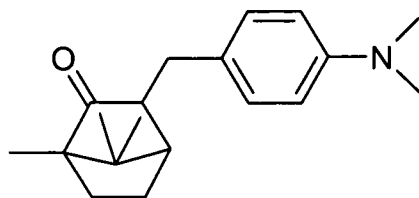
6. Verwendung mindestens einer Verbindung der Formel I nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet dass R^1 jeweils steht für H oder Methyl, wobei Methyl auch mit einer Sulfat, Sulfonat, Phosphonat, oder Phosphat-Gruppe funktionalisiert sein kann.

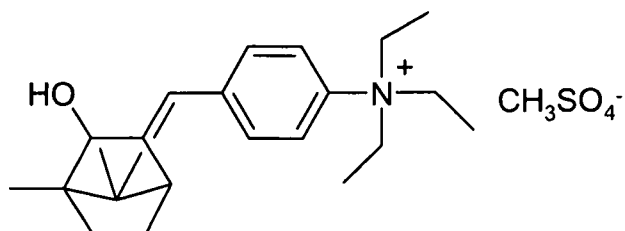
7. Verwendung mindestens einer Verbindung der Formel I nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet dass die mindestens eine Verbindung ausgewählt ist aus 1,7,7-Trimethyl-3-benzyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on, 1,7,7-Trimethyl-3-(4-methyl-benzyliden)-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 1,7,7-Trimethyl-3-benzyliden-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 1,7,7-Trimethyl-3-(4-methyl-benzyl)-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on, 7,7-Dimethyl-3-(4-methyl-benzyl)-2-oxo-bicyclo[2.2.1]hept-1-yl]-methansulfonsäure, 7,7-Dimethyl-3-benzyl-2-oxo-bicyclo[2.2.1]hept-1-yl]-methansulfonsäure,











8. Verbindungen der Formel I

5

X-Ar-Y

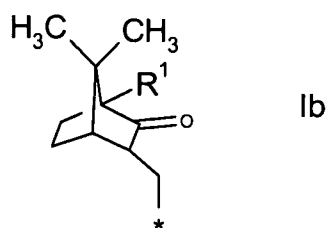
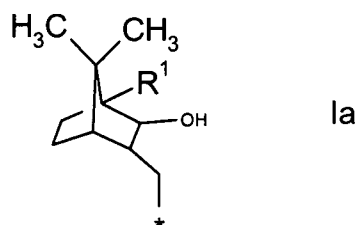
I

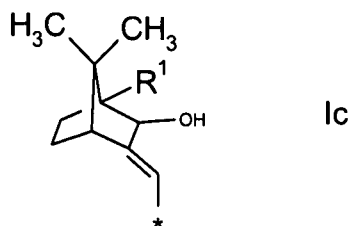
,wobei Ar steht für einen unsubstituierten oder ein- oder mehrfach substituierten aromatischen Ring oder kondensierte Ringsysteme mit 6 bis 18 C-Atomen, von denen mindestens ein Ring aromatischen Charakter besitzt, worin pro Ring auch ein oder zwei CH-Gruppen durch C=O, N, O oder S ersetzt sein können und in einem kondensierten Ringsystem auch ein oder zwei CH₂-Gruppen durch C=O oder C=CH₂ ersetzt sein können,

10

X und Y jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus den Resten H, C₁₋₈-Alkyl und den Resten gemäß den Formeln Ia, Ib oder Ic

15





mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest aus X und Y nicht steht
für H oder C₁₋₈-Alkyl,

und R¹ ausgewählt ist aus

H,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Alkoxygruppen, wobei die
Alkylketten jeweils auch durch Sauerstoff oder Stickstoff
unterbrochen sein können,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen, wobei die
Alkylketten jeweils auch durch Sauerstoff oder Stickstoff
unterbrochen sein können,

geradkettigen oder verzweigten C₃- bis C₂₀-Alkenylgruppen,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Hydroxyalkylgruppen,
wobei die Hydroxygruppe an ein primäres oder sekundäres
Kohlenstoffatom der Kette gebunden sein kann und weiter die
Alkylketten jeweils auch durch Sauerstoff oder Stickstoff
unterbrochen sein können,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Hydroxyalkoxygruppen,
wobei die Hydroxygruppe(n) an primäre oder sekundäre
Kohlenstoffatome der Kette gebunden sein können und weiter die
Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann,

geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen, wobei die
Alkylketten mit mindestens einer Sulfat-, Sulfonat-, Phosphonat-,
oder Phosphat-Gruppe funktionalisiert ist,

oder R¹ steht für eine Carbon-, Phosphor- oder
Schwefelsäurefunktion, die optional mit geradkettigen oder
verzweigten C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen bzw. geradkettigen oder
verzweigten C₃- bis C₂₀-Alkenylgruppen verestert sein kann, bzw.

Salze der Verbindungen der Formel I,

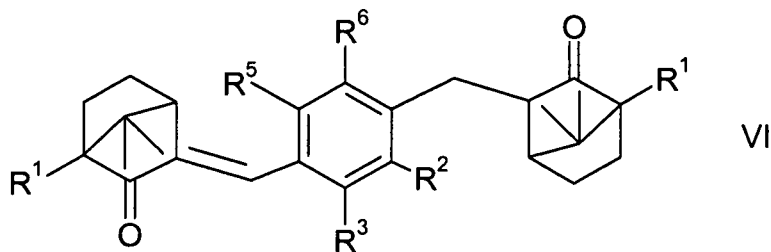
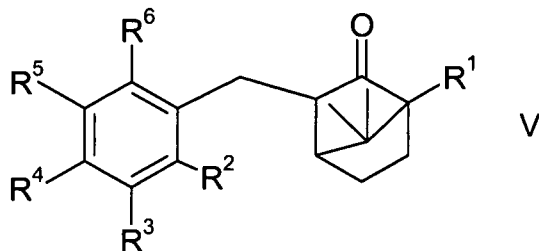
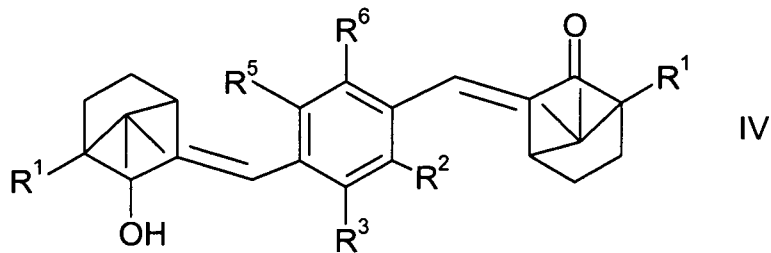
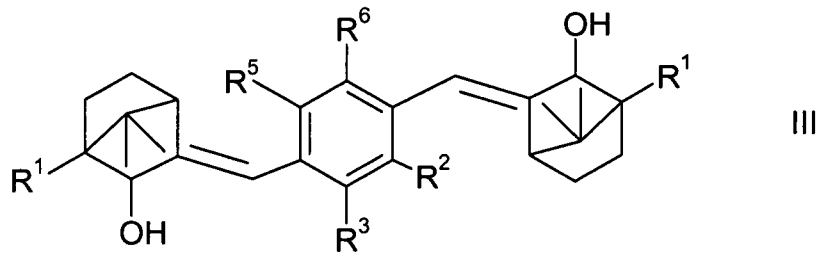
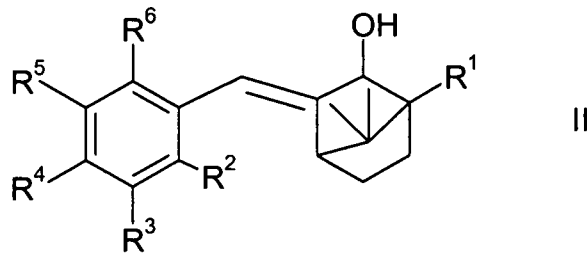
wobei jedoch die Verbindungen

1,7,7-Trimethyl-3-(4-methyl-benzyl)-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on und

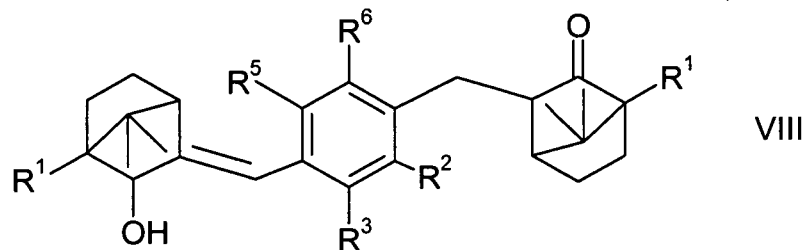
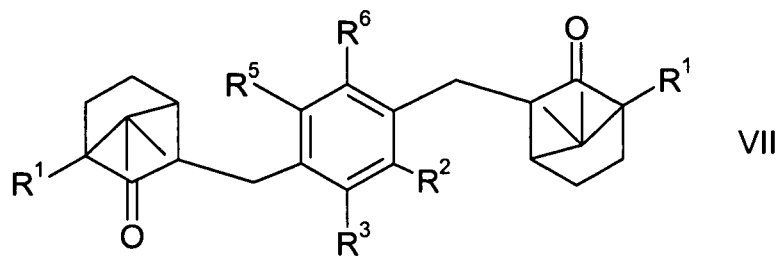
1,7,7-Trimethyl-3-(4-methyl-benzyliden)-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, ausgenommen sind.

5

9. Verbindungen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Verbindungen der Formel I um Verbindungen der Formel II-VIII handelt



10



wobei

R^2 bis R^6 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus H,
OH,

geradkettigen oder verzweigten C_1 - bis C_{20} -Alkoxygruppen, wobei die Alkylketten jeweils auch durch Sauerstoff oder Stickstoff unterbrochen sein können,

geradkettigen oder verzweigten C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppen, wobei die Alkylketten jeweils auch durch Sauerstoff oder Stickstoff unterbrochen sein können,

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

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

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

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

geradkettigen oder verzweigten C_1 - bis C_{20} -Hydroxyalkoxygruppen, wobei die Hydroxygruppe(n) an primäre oder sekundäre Kohlenstoffatome der Kette gebunden sein können und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann,

oder R^2 bis R^6 jeweils unabhängig voneinander für eine Carbon-, Phosphor- oder Schwefelsäurefunktion steht, die optional mit geradkettigen oder verzweigten C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppen bzw.

geradkettigen oder verzweigten C₃- bis C₂₀-Alkenylgruppen verestert sein kann, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest aus R² bis R⁶ für H oder C₁₋₈-Alkyl steht,

bzw. es sich um Salze der Verbindungen der Formeln II-VIII handelt, wobei jedoch die Verbindungen

1,7,7-Trimethyl-3-(4-methyl-benzyl)-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on und 1,7,7-Trimethyl-3-(4-methyl-benzyliden)-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, ausgenommen sind.

10. Verbindungen der Formel I nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ für eine geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkylgruppe steht, wobei die Alkylketten jeweils auch durch Sauerstoff oder Stickstoff unterbrochen sein können oder für eine geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkylgruppe steht, wobei die Alkylketten mit mindestens einer Sulfat-, Sulfonat-, Phosphonat-, oder Phosphat-Gruppe funktionalisiert ist.

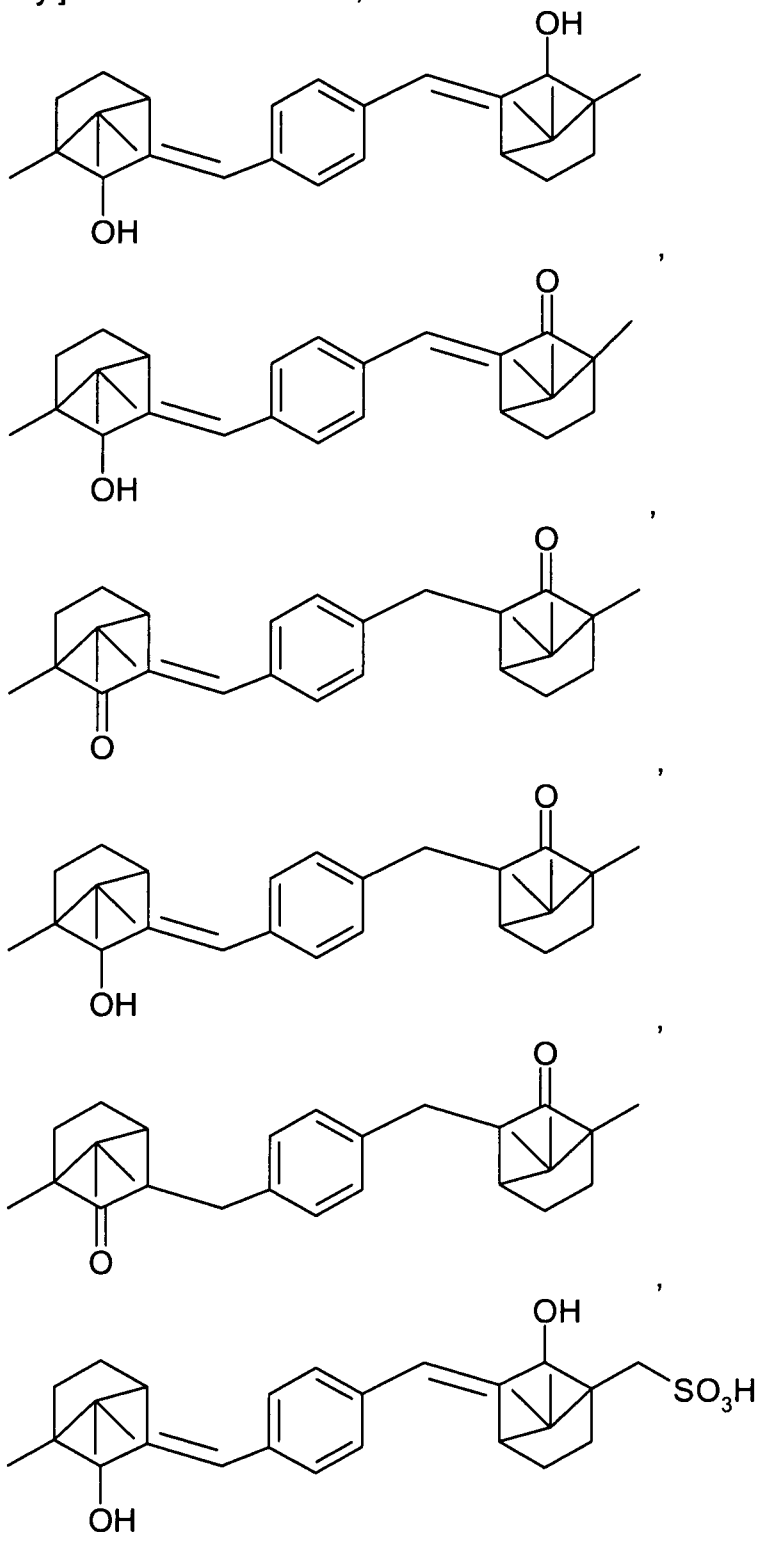
11. Verbindungen der Formel I nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet dass R¹ jeweils steht für H oder Methyl, wobei Methyl auch mit einer Sulfat-, Sulfonat-, Phosphonat- oder Phosphat-Gruppe funktionalisiert sein kann.

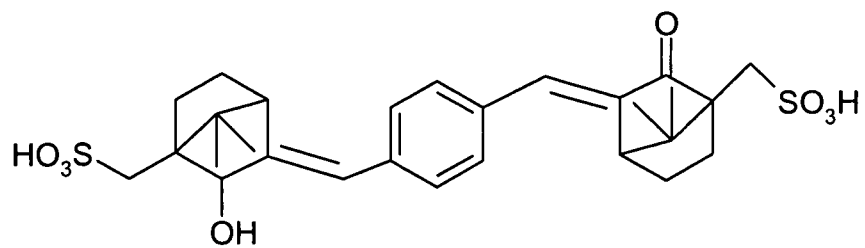
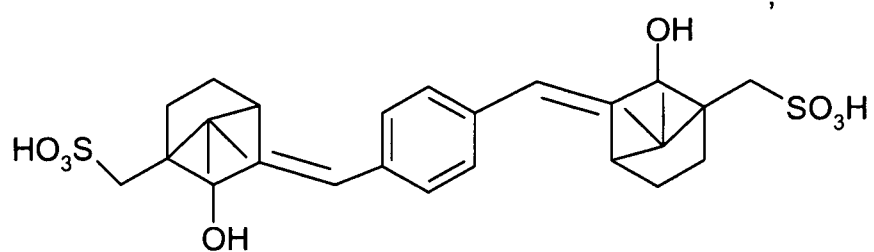
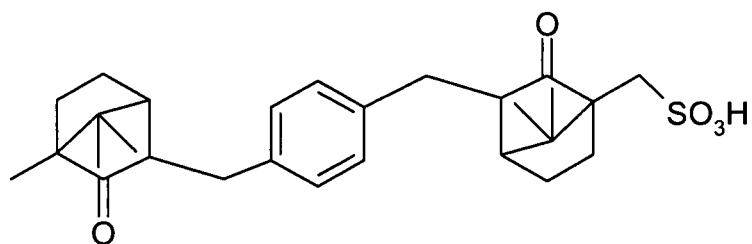
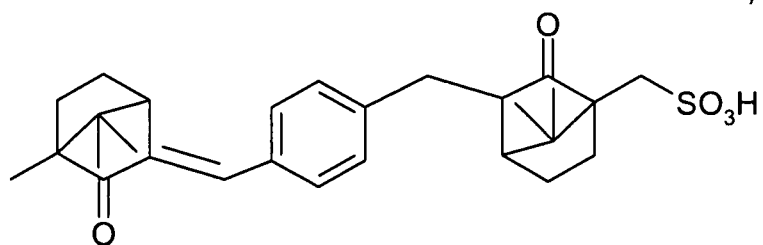
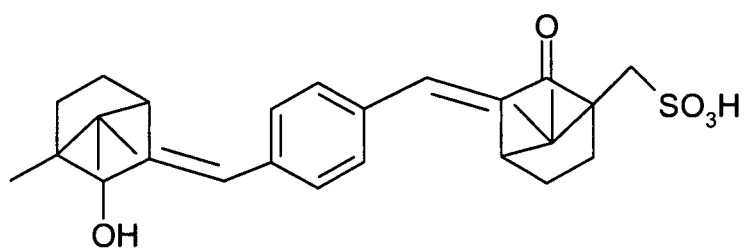
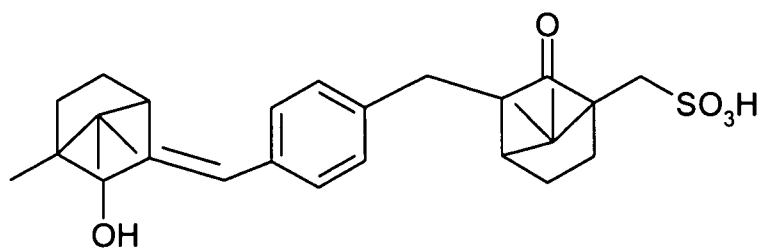
12. Verbindungen der Formel I nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass R², R³, R⁵ und R⁶ jeweils stehen für H.

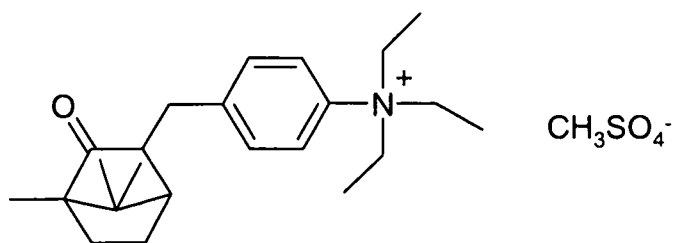
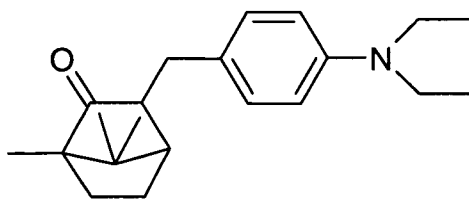
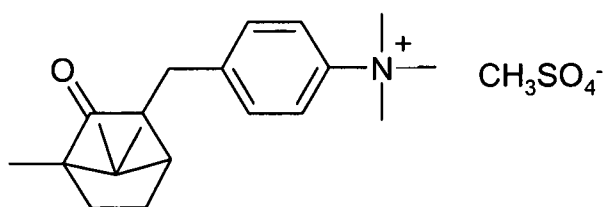
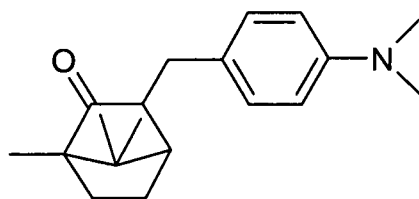
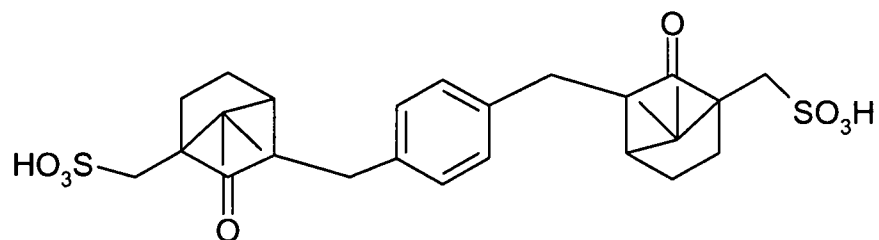
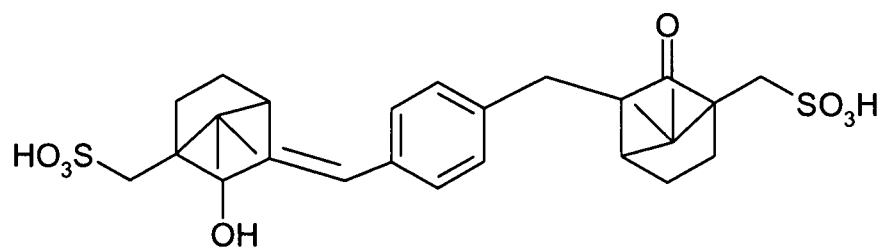
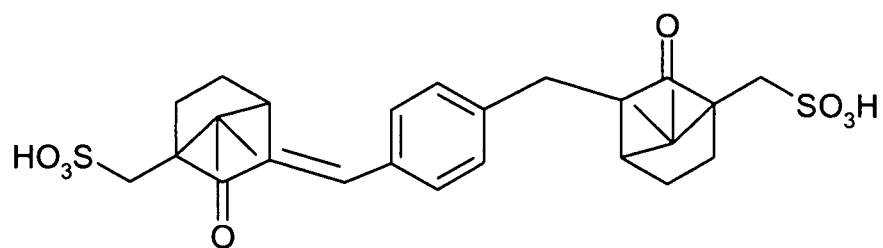
13. Verbindungen der Formel I nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass R⁴ jeweils steht für H oder C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Dialkylamino oder C₁- bis C₄-Trialkylammonium.

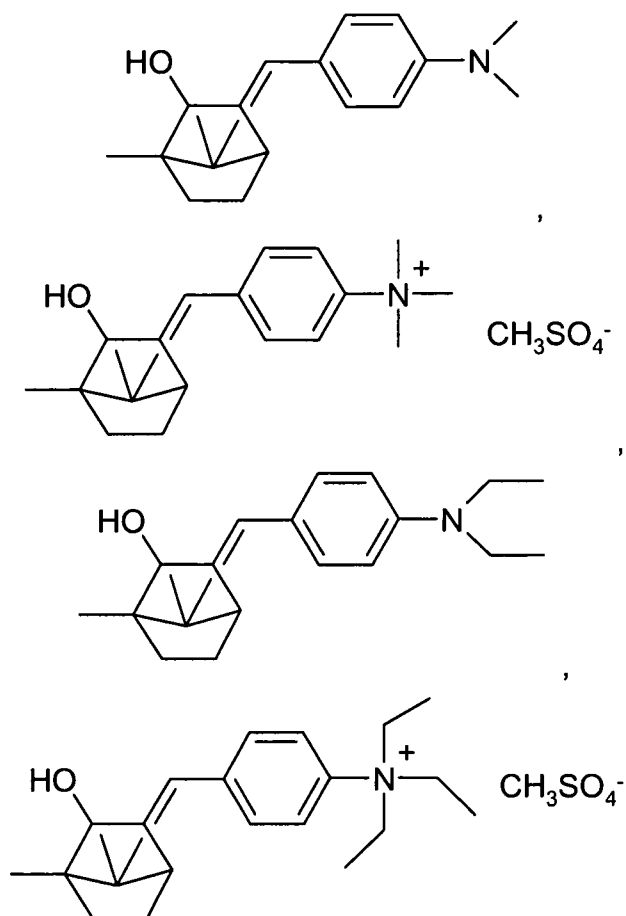
14. Verbindungen der Formel I nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet dass eine Verbindung ausgewählt wird aus 1,7,7-Trimethyl-3-benzyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on, 1,7,7-Trimethyl-3-benzyliden-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 7,7-

Dimethyl-3-(4-methyl-benzyl)-2-oxo-bicyclo[2.2.1]hept-1-yl]-
methansulfonsäure, 7,7-Dimethyl-3-benzyl-2-oxo-bicyclo[2.2.1]hept-
1-yl]-methansulfonsäure,









5

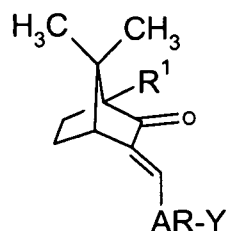
15. Zubereitung enthaltend mindestens einen für kosmetische, dermatologische oder pharmazeutische Zubereitungen, Nahrungsmittel bzw. Nahrungsergänzungsmittel oder Haushaltsprodukte geeigneten Träger und zumindest eine Verbindung der Formel I nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 14.

10

16. Zubereitung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitungen die eine oder mehreren Verbindungen nach Formel I in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-% enthalten.

15

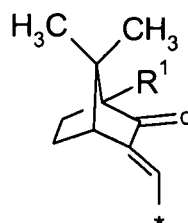
17. Zubereitung nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung mindestens eine Verbindung nach Formel I en



I en

enthält, wobei

Y ausgewählt ist aus den Resten H, C₁₋₈-Alkyl oder



5 und die Reste Ar und R¹ eine Bedeutung nach einem der Ansprüche 8 bis 13 haben.

10 18. Zubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 17 zum Schutz von Körperzellen gegen oxidativen Stress, insbesondere zur Verringerung der Hautalterung, dadurch gekennzeichnet, dass sie vorzugsweise ein oder mehrere weitere Antioxidantien und/oder Vitamine, enthält.

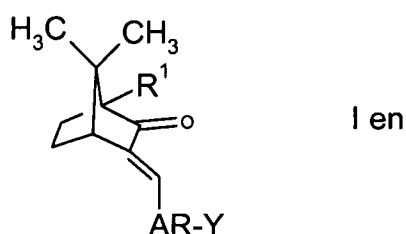
15 19. Zubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung mindestens einen Selbstbräuner enthält.

20 20. Verwendung von Verbindungen nach Formel I nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 14 zum Produktschutz, insbesondere zum Schutz oxidationsempfindlicher Formulierungsbestandteile wie organischer oder anorganischer Farbstoffe, Antioxidantien, Vitamine, Parfumkomponenten, Ölkomponenten oder Matrixbestandteile.

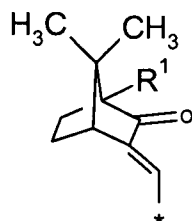
25 21. Verwendung von Verbindungen nach Formel I nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 14 zur Pigmentierungskontrolle, insbesondere zur Aufhellung von Hautpartien.

22. Verfahren zur Herstellung einer Zubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 19 dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Verbindung nach Formel I mit einem kosmetisch oder pharmazeutisch oder für Nahrungsmittel oder Nahrungsergänzungsmittel oder für Haushaltsprodukte geeignetem Träger vermischt wird.

23. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Verbindung der Formel I en



wobei Y ausgewählt ist aus den Resten H, C₁₋₈-Alkyl oder



und die Reste Ar und R¹ denen der gewünschten Formel I entsprechen, hydriert wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/002648

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09K15/06	C09K15/12	C09K15/28	C07C35/29	C07C49/653
C07C49/67	C07C49/747	C07C215/70	C07C215/72	C07C225/22
C07C309/24	A61Q17/00	A61K8/34	A61K8/35	A61K8/41

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K C07C A61K A61Q A23L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 223 533 A (S. FORESTIER, ET AL.) 29 June 1993 (1993-06-29) column 1, lines 12-64; claims 1-4,11,12,15; examples 3,4,6-10,12 -----	1-16, 20-23
X	DE 20 51 824 A1 (MERCK PATENT GMBH, 6100 DARMSTADT) 4 May 1972 (1972-05-04) claim 1 -----	17
X	DE 24 07 733 A1 (OREAL) 22 August 1974 (1974-08-22) claim 1 -----	17
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 June 2007

Date of mailing of the international search report

11/07/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

English, Russell

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	V. VAN TOAN, ET AL.: "The octant rule: XXIII. Antioctant effects in ?,?-unsaturated ketones" TETRAHEDRON, vol. 43, no. 24, 1987, pages 5769-5774, XP002437145 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL ISSN: 0040-4020 compounds 1,2	8-14
X	----- G. MINARDI, ET AL.: "3-Aminometil-2-bornanonil N-sostituiti" IL FARMACO, EDIZIONE SCIENTIFICA, vol. 25, no. 7, July 1970 (1970-07), pages 519-532, XP002437147 SOCIETA CHIMICA ITALIANA, PAVIA, IT compound 43	8,10,11, 23
X	----- M. NEVALAINEN, ET AL.: "(+)-Camphor-derived amino alcohols as ligands for the catalytic enantioselective addition of diethylzinc to benzaldehydes" TETRAHEDRON: ASYMMETRY, vol. 12, no. 12, 16 July 2001 (2001-07-16), pages 1771-1777, XP004298260 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL ISSN: 0957-4166 compounds 3,4	8,10,11, 23
X	----- J. SOTIROPOULOS, ET AL.: "Synthèse et étude de quelques spiro[camphre : indanones] et spiro[camphre : indanes]" COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SEANCES DE L'ACADEMIE DES SCIENCES, SERIE C, vol. 274, no. 16, 1972, pages 1454-1457, XP002437199 GAUTHIER-VILLARS, MONTREUIL, FR compounds (I)-(III)	8-14
X	----- A. HALLER: "Combinations des camphres avec les aldéhydes. Sur un nouveau mode de formation des alcoylcamphres" COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SEANCES DE L'ACADEMIE DES SCIENCES, vol. 113, 1891, pages 22-26, XP002437146 GAUTHIER-VILLARS, MONTREUIL, FR pages 24-26	8-13
	----- -/--	

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	A. HALLER, ET AL.: "Sur les réflexions moléculaires, la dispersion moléculaire et le pouvoir rotatoire spécifique de quelques alcoylcamphres" COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SEANCES DE L'ACADEMIE DES SCIENCES, vol. 129, 1899, pages 1005-1008, XP002437200 GAUTHIER-VILLARS, MONTREUIL, FR page 1006 -----	8-14
X	A. HALLER: "Sur les nouvelles combinaisons du camphre avec les aldéhydes" COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SEANCES DE L'ACADEMIE DES SCIENCES., vol. 129, 1899, pages 1270-1274, XP002437201 GAUTHIER-VILLARS, MONTREUIL, FR page 1272 - page 1273 -----	8-11
X	J.-C. RICHER, ET AL.: "Sur la reduction par les hydrures complexes de benzyl-3 camphres" CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, vol. 50, no. 9, 1972, pages 1376-1385, XP008079914 NATIONAL RESEARCH COUNCIL, OTTAWA, CA compounds 2-10 -----	8-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/002648

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5223533	A	29-06-1993	AU 638979 B2	15-07-1993
			AU 5243490 A	04-10-1990
			DE 69004134 D1	02-12-1993
			DE 69004134 T2	24-03-1994
			EP 0390683 A1	03-10-1990
			FR 2645150 A1	05-10-1990
			JP 2289530 A	29-11-1990
DE 2051824	A1	04-05-1972	AT 308974 B	25-07-1973
			AT 308973 B	25-07-1973
			BE 774076 A1	18-04-1972
			CH 563775 A5	15-07-1975
			ES 396288 A1	16-02-1975
			FR 2111757 A5	09-06-1972
			GB 1310810 A	21-03-1973
			IT 995019 B	10-11-1975
			JP 54017806 B	03-07-1979
			NL 7112488 A	25-04-1972
			SE 393295 B	09-05-1977
			US 3781417 A	25-12-1973
DE 2407733	A1	22-08-1974	AU 6573974 A	21-08-1975
			BE 811185 A1	19-08-1974
			BE 818944 A4	16-12-1974
			CA 1051921 A1	03-04-1979
			CH 594412 A5	13-01-1978
			CH 595336 A5	15-02-1978
			CH 595312 A5	15-02-1978
			FR 2236515 A1	07-02-1975
			GB 1443379 A	21-07-1976
			JP 1284784 C	09-10-1985
			JP 49110836 A	22-10-1974
			JP 60009008 B	07-03-1985
			JP 60105658 A	11-06-1985
			LU 67061 A1	25-09-1974
			NL 7402187 A	21-08-1974
			SE 430247 B	31-10-1983
			SE 430211 B	31-10-1983
			SE 7608978 A	20-08-1976
			US 4304730 A	08-12-1981
			US 4330488 A	18-05-1982
			US 4327031 A	27-04-1982
			US 4323549 A	06-04-1982
			US 4250108 A	10-02-1981

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C09K15/06 C09K15/12 C09K15/28 C07C35/29 C07C49/653
 C07C49/67 C07C49/747 C07C215/70 C07C215/72 C07C225/22
 C07C309/24 A61Q17/00 A61K8/34 A61K8/35 A61K8/41

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C09K C07C A61K A61Q A23L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 223 533 A (S. FORESTIER, ET AL.) 29. Juni 1993 (1993-06-29) Spalte 1, Zeilen 12-64; Ansprüche 1-4,11,12,15; Beispiele 3,4,6-10,12 -----	1-16, 20-23
X	DE 20 51 824 A1 (MERCK PATENT GMBH, 6100 DARMSTADT) 4. Mai 1972 (1972-05-04) Anspruch 1 -----	17
X	DE 24 07 733 A1 (OREAL) 22. August 1974 (1974-08-22) Anspruch 1 -----	17
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Juni 2007

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/07/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

English, Russell

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	V. VAN TOAN, ET AL.: "The octant rule: XXIII. Antioctant effects in α,β -unsaturated ketones" . TETRAHEDRON, Bd. 43, Nr. 24, 1987, Seiten 5769-5774, XP002437145 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL ISSN: 0040-4020 Verbindungen 1,2	8-14
X	G. MINARDI, ET AL.: "3-Aminometil-2-bornanoni N-sostituiti" IL FARMACO, EDIZIONE SCIENTIFICA, Bd. 25, Nr. 7, Juli 1970 (1970-07), Seiten 519-532, XP002437147 SOCIETA CHIMICA ITALIANA, PAVIA, IT Verbindung 43	8,10,11, 23
X	M. NEVALAINEN, ET AL.: "(+)-Camphor-derived amino alcohols as ligands for the catalytic enantioselective addition of diethylzinc to benzaldehydes" TETRAHEDRON: ASYMMETRY, Bd. 12, Nr. 12, 16. Juli 2001 (2001-07-16), Seiten 1771-1777, XP004298260 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL ISSN: 0957-4166 Verbindungen 3,4	8,10,11, 23
X	J. SOTIROPOULOS, ET AL.: "Synthèse et étude de quelques spiro[camphre : indanones] et spiro[camphre : indanes]" COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SEANCES DE L'ACADEMIE DES SCIENCES, SERIE C, Bd. 274, Nr. 16, 1972, Seiten 1454-1457, XP002437199 GAUTHIER-VILLARS, MONTREUIL, FR Verbindungen (I)-(III)	8-14
X	A. HALLER: "Combinations des camphres avec les aldéhydes. Sur un nouveau mode de formation des alcoylcamphres" COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SEANCES DE L'ACADEMIE DES SCIENCES, Bd. 113, 1891, Seiten 22-26, XP002437146 GAUTHIER-VILLARS, MONTREUIL, FR Seiten 24-26	8-13
	----- -/--	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	A. HALLER, ET AL.: "Sur les réflexions moléculaires, la dispersion moléculaire et le pouvoir rotatoire spécifique de quelques alcoylcamphres" COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SEANCES DE L'ACADEMIE DES SCIENCES, Bd. 129, 1899, Seiten 1005-1008, XP002437200 GAUTHIER-VILLARS, MONTREUIL, FR Seite 1006 -----	8-14
X	A. HALLER: "Sur les nouvelles combinaisons du camphre avec les aldéhydes" COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SEANCES DE L'ACADEMIE DES SCIENCES., Bd. 129, 1899, Seiten 1270-1274, XP002437201 GAUTHIER-VILLARS, MONTREUIL, FR Seite 1272 - Seite 1273 -----	8-11
X	J.-C. RICHER, ET AL.: "Sur la reduction par les hydrures complexes de benzyl-3 camphres" CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, Bd. 50, Nr. 9, 1972, Seiten 1376-1385, XP008079914 NATIONAL RESEARCH COUNCIL, OTTAWA, CA Verbindungen 2-10 -----	8-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/002648

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5223533	A	29-06-1993	AU	638979 B2	15-07-1993
			AU	5243490 A	04-10-1990
			DE	69004134 D1	02-12-1993
			DE	69004134 T2	24-03-1994
			EP	0390683 A1	03-10-1990
			FR	2645150 A1	05-10-1990
			JP	2289530 A	29-11-1990
DE 2051824	A1	04-05-1972	AT	308974 B	25-07-1973
			AT	308973 B	25-07-1973
			BE	774076 A1	18-04-1972
			CH	563775 A5	15-07-1975
			ES	396288 A1	16-02-1975
			FR	2111757 A5	09-06-1972
			GB	1310810 A	21-03-1973
			IT	995019 B	10-11-1975
			JP	54017806 B	03-07-1979
			NL	7112488 A	25-04-1972
			SE	393295 B	09-05-1977
			US	3781417 A	25-12-1973
DE 2407733	A1	22-08-1974	AU	6573974 A	21-08-1975
			BE	811185 A1	19-08-1974
			BE	818944 A4	16-12-1974
			CA	1051921 A1	03-04-1979
			CH	594412 A5	13-01-1978
			CH	595336 A5	15-02-1978
			CH	595312 A5	15-02-1978
			FR	2236515 A1	07-02-1975
			GB	1443379 A	21-07-1976
			JP	1284784 C	09-10-1985
			JP	49110836 A	22-10-1974
			JP	60009008 B	07-03-1985
			JP	60105658 A	11-06-1985
			LU	67061 A1	25-09-1974
			NL	7402187 A	21-08-1974
			SE	430247 B	31-10-1983
			SE	430211 B	31-10-1983
			SE	7608978 A	20-08-1976
			US	4304730 A	08-12-1981
			US	4330488 A	18-05-1982
			US	4327031 A	27-04-1982
			US	4323549 A	06-04-1982
			US	4250108 A	10-02-1981