



(12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91103575.3

[51] Int.Cl⁵

C07D209/08

(43) 公开日 1991年12月11日

[22] 申请日 91.5.31

[30] 优先权

[32] 90.5.31 [33] FR [31] 9006803

[71] 申请人 奥里尔股份有限公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 阿莱·拉格那吉 伯那狄特·鲁比
阿列克斯·琼尼诺

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 吴大建

A61K 7/13

说明书页数: 22

附图页数:

[54] 发明名称 5,6-二羟基吡啶染色组合物及角质纤维染色方法

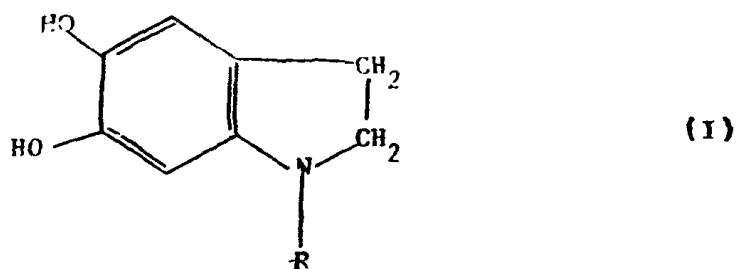
[57] 摘要

本发明涉及用下式 5,6-二羟基吡啶及其加成盐进行角质物,特别是人类角质物染色,式中 R 为氢或 1-4 碳烷基,还涉及染色组合物及染色方法。

>20<

权 利 要 求 书

1. 应用下式 5, 6-二羟基吲哚及其酸加成盐进行角质纤维, 特别是人类角质纤维染色:



其中 R 为氢或 1-4 碳烷基。

2. 权利要求 1 的应用, 其特征是盐选自氢氯化物或氢溴化物。

3. 应用 5, 6-二羟基吲哚, 其盐酸盐氢溴酸盐, N-乙基-5, 6-二羟基吲哚, N-甲基-5, 6-二羟基吲哚, N-丁基-5, 6-二羟基吲哚进行角质纤维染色。

4. 角质纤维, 特别是人类角质纤维染料组合物, 其特征是染色介质中含至少一种权利要求 1-3 中任一项所述式 (I) 5, 6-二羟基吲哚。

5. 权利要求 4 的组合物, 其特征是组合物中式 (I) 5, 6-二羟基吲哚含量 0.01-8 wt% 优选 0.03-5 wt%, 以组合物总重量计。

6. 权利要求 4 或 5 的组合物, 其特征是染色介质为水或水/

溶剂混合物构成的含水介质。

7. 权利要求6的组合物，其特征是溶剂选自有机溶剂，优选自乙醇，丙醇或异丙醇，叔丁醇，乙二醇，乙二醇单甲醚，单乙醚和单丁醚，乙二醇单乙醚乙酸盐，丙二醇，丙二醇和二丙二醇单甲醚，乳酸甲酯。

8. 权利要求4-7中任一项的组合物，其特征是组合物含脂肪酰胺，阴离子，阳离子，非离子，两性表面活性剂或其混合物增稠剂，香料，螯合剂，成膜剂，处理剂，分散剂，调理剂，防腐剂，不透光剂，角质纤维溶胀剂。

9. 权利要求4-8中任一项的组合物，其特征是组合物PH 3-12。

10. 角质纤维，特别是人类角质纤维染色法，其特征是纤维上涂至少一种权利要求4-9中任一项所述组合物，在空气或氧化体系中使其与纤维接触足够时间以显色，然后冲洗。

11. 权利要求10的方法，其特征是在空气中不外加氧化剂接触显色。

12. 权利要求9的方法，其特征是纤维上涂组合物(A)，于染色介质中含至少一种权利要求1-3中任一项所述式(I) 5, 6-二羟基吲哚，用化学氧化体系显色，氧化剂选自：

(i) 碘离子和过氧化氢，含式(I) 5, 6-二羟基吲哚的组合物(A)在这种情况下还包括碘离子或过氧化氢，并且涂组合物(A)之前或之后涂组合物(B)，其中于染色介质中含

(a) 组合物(A)含碘离子时，含PH 2-12，优选2-

7的过氧化氢。

(b) 组合物(A)含过氧化氢时, 含PH 3-11的碘离子;

(ii) 涂含式(I)5, 6-二羟基吡啶的组合物(A)之后涂酸性PH含水组合物(B), 组合物(A)或组合物(B)至少一种亚硝酸盐;

(iii) 氧化剂选自过氧化氢, 高碘酸及其水溶性盐, 次氯酸钠, 氯胺T, 氯胺B, 铁氰化钾, 氧化银, Fenton反应物, 氧化铅(IV), 硫酸铈, 过硫酸铵。这些氧化剂存在于含式(I)5, 6-二羟基吡啶的组合物(A)中或同时或先后用组合物(B)涂, 其中于染色介质中含

(iv) 金属阴离子, 选自高锰酸盐或重铬酸盐, 这些氧化剂在涂组合物(A)之前用PH 2-10的含水组合物(B)涂;

(v) 元素周期表3-8族金属盐, 这些金属盐单独用染料介质中含这些盐的组合物(B)涂;

(vi) 稀土盐, 这些稀土盐用染料介质中含这些盐的组合物(B)涂, 在涂含式(I)5, 6-二羟基吡啶的组合物(A)之前或之后涂组合物(B):

(vii) 醌衍生物, 选自邻或对苯醌, 邻或对苯醌单亚胺或二亚胺, 1, 2-或1, 4-萘醌, 邻或对苯醌磺酰亚胺, α , β -亚烷基-双-1, 4-萘醌或1, 2-或1, 4-萘醌单亚胺或二亚胺, 式(I)5, 6-二羟基吡啶和醌衍生物应选来使这两者氧化还原势之差 ΔE 达到:

$$\Delta E - E_i - E_q \leq 320 \text{ 毫伏}$$

其中式 (I) 5, 6 - 二羟基吡啶之氧化还原势 E_i 是在磷酸盐介质中 PH 7 用玻璃状碳电极经电量法测得, 而醌衍生物之氧化还原势 E_q 是在磷酸盐介质中 PH 7 用汞电极经极谱法并参比饱和甘汞电极测得。

13. 权利要求 12 的组合物, 其特征是在角质物上涂组合物 (A), 其中于染色介质中含至少一种式 (I) 化合物和碘离子, 涂组合物 (A) 之前或之后涂组合物 (B), 其中于染色介质中含过氧化氢。

14. 权利要求 12 的组合物, 其特征是在角质纤维上涂至少一种组合物, 其中于染色介质中含式 (I) 化合物和过氧化氢, PH 2 - 7, 优选 3.5 - 7, 涂组合物 (A) 之前或之后涂组合物 (B), 其中于染色介质中含碘离子。

15. 权利要求 13 或 14 的组合物, 其特征是组合物 (A) 或 (B) 中碘离子量以 I 计一般为组合物 (A) 或 B 总重量的 0.007 - 4 wt %, 优选 0.08 - 1.5 wt %。

16. 权利要求 12 有组合物, 其特征是在角质物上涂含式 (I) 5, 6 - 二羟基吡啶的组合物 (A) 后涂酸性含水组合物 (B), 组合物 (A) 或 (B) 含至少一种亚硝酸盐, 选自碱金属或碱土金属或铵或人发染色化妆适用的其它各种阳离子亚硝酸盐;

亚硝酸根有机衍生物;

亚硝酸盐媒体, 即可转化成上述亚硝酸盐的化合物。

17. 权利要求 16 的组合物, 其特征是亚硝酸盐用量

0.02-1 mol/l。

18. 权利要求12的组合物，其特征是第一步在角质纤维上涂组合物(B)，于染色介质中含亲角质性良好，选自高锰酸盐或重铬酸盐的金属阴离子，PH2-10，第二步涂组合物(A)，于染色介质中含式(I)5,6-二羟基吲哚，PH4-10。

19. 权利要求18的方法，其特征是高锰酸盐或重铬酸盐用量以阴离子计为高于 10^{-3} mol/1000g直至优选1 mol/1000g且组合物不含有还原作用的有机制剂。

20. 权利要求12的方法，其特征是在角质纤维上涂染色介质中含式(I)5,6-二羟基吲哚的组合物(A0，在此之前或之后涂组合物(B)，于染色介质中含金属盐，选自锰盐，钴盐，铁盐，铜盐和银盐。

21. 权利要求20的方法，其特征是金属盐用量以金属离子组合物总重量之比计为0.01-2wt%。

22. 权利要求12的方法，其特征是涂染色介质中含至少一种式(I)5,6-二羟基吲哚，在此之前或之后涂组合物(B)，于染色介质中含稀土盐，选自Ce盐，La盐，Eu盐，Gd盐，Yb盐，Dy盐。

23. 权利要求22的方法，其特征是稀土盐用量为组合物总重量的0.1-8wt%。

24. 权利要求12的方法，其特征是用过氧化氢组合物作氧化剂时，组合物中过氧化氢含量1-40体积，优选2-10体积。

25. 多成分角质纤维，特别是人类角质纤维染色剂，其特征是第一成分由权利要求1-9，12-14和16中任一项所述含式(I)5,6-二羟基吲哚的组合物(A)构成，第二成分由权利要求12-24中任一项所述组合物(B)构成。

26. 多格装置或“染色盒”，其特征是不同格含权利要求25所述不同成分。

27. 5,6-二羟基吲哚氢溴酸盐构成的新化合物。

28. N-(2-4)碳烷基-5,6-二羟基吲哚及其盐构成的新化合物。

5, 6-二羟基吡啶染色组合物 及角质纤维染色方法

本发明涉及用5, 6-二羟基吡啶构成染色组合物进行角质纤维, 特别是人类角质纤维, 如头发染色以及用这些化合物进行染色的方法。

过去已提出头发染色法, 其中采用某些单羟基吡啶或单氨基吡啶作为发色剂, 特别见于法国专利№ 2 0 0 8 7 9 7。US-A-4 0 1 3 4 0 4 说明了单或双氨基吡啶或单羟基吡啶作为氧化碱或发色剂, 用于头发氧化染色。

另外还已知吡啶系列着色剂, 特别是5, 6-二羟基吡啶, 用于角质纤维, 特别是人发染色, 已见于法国专利FR-A-1 1 3 3 5 9 4 和1 1 6 6 1 7 2。

申请人已发现, 5, 6-二羟基吡啶, 特别是其盐形态, 与已知5, 6-二羟基吡啶相比, 其性能特别突出, 特别是在角质纤维常用染色介质中的贮存稳定性。

此外, 与5, 6-二羟基吡啶相比, 这些化合物具有良好的水溶性。

发明人还发现这些化合物在碱性溶液中特别易氧化并可用来进行毛发染色, 有时可不用氧化剂, 这可获得不同强弱的各种不同色调。

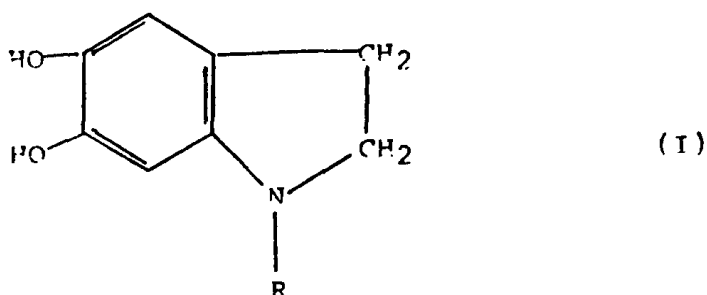
本发明目的是用5, 6-二羟基吲哚及其盐进行角质纤维, 特别是头发的染色。

本发明另一目的是提出含至少一种5, 6-二羟基吲哚的角质纤维, 特别是人发的染色组合物。

本发明另一目的是用这些化合物的染色法。

本发明其它目的见于以下详述及实例。

本发明角质纤维, 特别是人类角质纤维, 如人发染色用5, 6-二羟基吲哚基本特征如下式:



其中R为氢或1-4碳烷基, 还包括这些化合物的酸加成盐。

优选盐为盐酸盐或氢溴酸盐。

本发明优选用化合物为5, 6-二羟基吲哚及其盐酸盐和氢溴酸盐, N-乙基-5, 6-二羟基吲哚, N-甲基-5, 6-二羟基吲哚和N-丁基-5, 6-二羟基吲哚。

其中特别优选用5, 6-二羟基吲哚的氢溴酸盐。

R=H或1-4碳烷基的式(I)化合物可在HCl存在下如J. Chem. Soc. (C) 1424 (1967) SWAN所述密封管中140-150℃下加热或在浓HBr中常压回流加热条件下使必要时N-烷基化的5, 6-二甲氧基吲哚脱甲基化而

得。

5, 6-二甲氧基-N-甲基吡啶制法可为
用烷基卤或硫酸二烷基酯使5, 6-二甲氧基吡啶常规烷基
化,

按GRIBBILL在J. A. C. S. - 1974, 96,
7812中所述方法在羧酸存在下用硼氢化钠使二烷基吡啶还
原。

可按上述SWAN所述方法合成的5, 6-二羟基吡啶直接烷
基化可制成5, 6-二羟基-N-烷基吡啶。

5, 6-二羟基吡啶氢溴酸盐为新化合物并构成本发明目的。
用浓氢溴酸在其回流条件下使上述制成的5, 6-二甲氧基吡啶脱
甲基化即可制得。

在角质纤维染色组合物常规贮存条件下该化合物贮存稳定性特
别好。

N-(2-4)碳烷基-5, 6-二羟基吡啶及其盐为新化合
物并构成本发明另一目的。

上述式(I)5, 6-二羟基吡啶一般可借助构成本发明另一
目的的组合物得以实用。

本发明用于角质纤维, 特别人类角质纤维, 如头发染色的染色
组合物特征是染色介质中含至少一种上述式(I)5, 6-二羟基
吡啶。

式(I)5, 6-二羟基吡啶在组合物中的用量一般为
0.01-8wt%, 优选0.03-5wt%, 以组合物总重量

计。

这些组合物可取各种形式，特别是或多或少稠化的洗剂，乳油，泡沫和凝胶，必要时调成了气溶胶。

在用分成多格的装置或染色盒盛多种组分染色时，这些组合物也可构成染色剂成分。

染色介质优选为含水介质，在组合物用于人发染色时，应符合化妆要求。这种含水介质可由水或水/溶剂混合物构成。

组合物 pH 3 - 12。

溶剂选自有机溶剂，优选自乙醇，丙醇或异丙醇，叔丁醇，乙二醇，乙二醇单甲醚，单乙醚和单丁醚，乙二醇单乙醚乙酸酯，丙二醇，丙二醇和二丙二醇单甲醚，乳酸甲酯。

特别优选溶剂为乙醇和丙二醇。

本发明化合物有用于大量含水介质的优点。

还可用选自上述溶剂的无水溶剂构成的介质。这种情况下组合物应用时与含水介质混合，或预先用含水组合物涂于浸湿角质纤维上。

按本发明，将含少于 1% 水的介质称为无水介质。

在染色介质由水/溶剂混合物构成时，溶剂浓度 0.5 - 75 wt%，以组合物总重量计，优选低于 20 wt%。

本发明组合物可含角质纤维染色常用添加剂，特别是组合物用于染人发时，含化妆用添加剂。

这些组合物可含脂肪酰胺，优选 0.05 - 10 wt%，阴离子，阳离子，非离子，两性表面活性剂或其混合物，优选 0.1 -

50 wt%，增稠剂，香料，螯合剂，成膜剂，处理剂，分散剂，调理剂，防腐剂，不透光剂，角质纤维溶胀剂。

增稠剂选自藻酸钠，阿拉伯胶，瓜耳胶，异生物多糖，如占吨胶，硬葡聚糖，纤维素衍生物，如甲基纤维素，羟乙基纤维素，羟丙基甲基纤维素，羧甲基纤维素钠，和丙烯酸聚合物，优选交联。

也可用无机增稠剂，如膨润土。

增稠剂可单独或混合使用，优选用量为组合物总重的0.1—5 wt%，更优选0.5—3 wt%。

组合物用碱化剂可特别为胺，如烷醇胺，烷基胺，碱性氢氧化物或碳酸盐或氢氧化铵或碳酸铵。

组合物酸化剂可选自乳酸，乙酸，酒石酸，磷酸，氢氟酸，柠檬酸。

当然可用其它适宜碱化剂或酸化剂，特别是在头发化妆染色时。

组合物以泡沫应用时，可加压调制并在推进剂和至少一种泡沫生成剂存在下调入气溶胶装置中。

泡沫生成剂可为阴离子，阳离子，非离子，两性成沫聚合物或其混合物或上述表面活性剂。

本发明目的之一的角蛋白纤维，特别是人类角蛋白纤维染色法之基本特征是在纤维上涂上述组合物(A)，于染色介质中含至少一种上述式(I)5,6-二羟基吲哚，组合物与纤维在空气或氧化体系中接触足够时间以显色，冲洗后必要时洗涤染色纤维。

本发明第一方案中不外加氧化剂，仅与空气接触而使纤维着

色。

本发明另一方案中用化学氧化体系显色，氧化剂选自：

(i) 碘离子和过氧化氢，含式 (I) 5, 6 - 二羟基吲哚的组合物 (A) 在这种情况下还包括碘离子或过氧化氢，并且涂组合物 (A) 之前或之后涂组合物 (B)，其中于染色介质中

(a) 组合物 (A) 含碘离子时，含 P H 2 - 1 2，优选 2 - 7 的过氧化氢。

(b) 组合物 (A) 含过氧化氢时，含 P H 3 - 1 1 的碘离子；

(i i) 涂含式 (I) 5, 6 - 二羟基吲哚的组合物 (A) 之后涂酸性 P H 含水组合物 (B)，组合物 (A) 或组合物 (B) 含至少一种亚硝酸盐；

(i i i) 氧化剂选自过氧化氢，高碘酸及其水溶性盐，次氯酸钠，氯胺 T，氯胺 B，铁氰化钾，氧化银，F e n t o n 反应物，氧化铅 (I V)，硫酸铈，过硫酸铵；这些氧化剂存在于含式 (I) 5, 6 - 二羟基吲哚的组合物 (A) 中或同时或先后用组合物 (B) 涂，其中于染色介质中含

(i v) 金属阴离子，选自高锰酸盐或重铬酸盐，这些氧化剂在涂组合物 (A) 之前用 P H 2 - 1 0 的含水组合物 (B) 涂；

(v) 元素周期表 3 - 8 族金属盐，这些金属盐单独用染色介质中含这些盐的组合物 (B) 涂；

(v i) 稀土盐，这些稀土盐用染色介质中含这些盐的组合物 (B) 涂，在涂含式 (I) 5, 6 - 二羟基吲哚的组合物 (A) 之

前或之后涂组合物 (B) ;

(vii) 醌衍生物, 选自邻或对苯醌, 邻或对苯醌单亚胺或二亚胺, 1, 2-或1, 4-萘醌, 邻或对苯醌磺酰亚胺, α , ω -亚烷基-双-1, 4-苯醌或1, 2-或1, 4-萘醌单亚胺或二亚胺, 式 (I) 5, 6-二羟基吡啶和醌衍生物应选来使这两者氧化还原势之差 ΔE 达到:

$$\Delta E - E_i - E_q \leq 320 \text{ 毫伏}$$

其中式 (I) 5, 6-二羟基吡啶之氧化还原势 E_i 是在磷酸盐介质中 PH 7 用玻璃状碳电极经电量法测得, 而醌衍生物之氧化还原势 E_q 是在磷酸盐介质中 PH 7 用汞电极经极谱法并参比饱和甘汞电极测得。

本发明优选方案中组合物 (A) 和 (B) 分开涂, 中间用水冲洗。

氧化体系染色法第一变化方案中在角质物上涂组合物 (A), 其中于染色介质中含至少一种式 (I) 化合物和碘离子, 涂组合物 (A) 之前或之后涂组合物 (B), 其中于染色介质中含过氧化氢。

也可按另一方式实施该法, 即在角质纤维上涂一种组合物, 其中于染色介质中含至少一种式 (I) 化合物和过氧化氢, PH 2-7, 优选 3.5-7, 涂组合物 (A) 之前或之后涂组合物 (B), 其中于染色介质中含碘离子。

本发明法该方案中碘离子优选自碱金属, 碱土金属或铵碘化物, 特别是碘化钾。

组合物(A)或(B)中碘离子量以I⁻计一般为组合物(A)或B总重量的0.007-4wt%，优选0.08-1.5wt%。

该法第二方案中用亚硝酸盐氧化剂显色。本发明优选亚硝酸盐为：

碱金属或碱土金属或铵或人发化妆染色适用的其它各种阳离子亚硝酸盐；

亚硝酸根有机衍生物，如亚硝酸戊酯；

亚硝酸盐媒体，即可转化成上述亚硝酸盐的化合物。

特别优选亚硝酸盐为亚硝酸钠，亚硝酸钾或亚硝酸铵。

该变化方法实施时于角质物上涂以式(I)化合物为基础的组合物(A)，然后涂酸性含水组合物(B)，组合物(A)或(B)含至少一种亚硝酸盐。

亚硝酸盐用量一般0.02-1mol/l。

该法第三变化方案中氧化剂选自过氧化氢，氯胺T，氯胺B，高碘酸及其水溶盐，次氯酸钠，铁氰化钾，氧化银，Fenton反应物，氧化铅(IV)，硫酸铈，过硫酸铵。这些制剂优选在涂组合物(A)之后用组合物(B)涂在纤维上。

这些氧化剂用量足以达到显色，优选0.004-0.7mol，特别是0.01-0.04mol/100g组合物。

该法的第四变化方案中第一步在角质纤维上涂染色介质中含亲角质性良好，氧化还原势高于式(I)化合物的金属阴离子并且PH2-10的组合物。阴离子优选自高锰酸盐或重铬酸盐，特别

是高锰酸钾和重铬酸钠。

这些金属阴离子用量一般高于 10^{-3} mol/1000g 直至优选 1 mol/1000g。

第二步涂染色介质中含上述式 (I) 化合物并且 PH 4-10 的组合物。

含阴离子组合物不应含对阴离子有还原作用的有机制剂。

本发明第五种变化方案中用氧化催化剂，选自金属盐，如锰盐，钴盐，铁盐，铜盐和银盐。

例子可举出硫酸锰，乳酸锰，氯化钴，氯化铁，氯化铜，含氮硝酸银。

优选盐为铜盐。这些盐用量以金属离子占含这些盐的组合物总重量之比计为 0.01-2 wt %。

该变化方案中将角质纤维，特别是头发与染色介质中含金属盐的组合物 (B) 接触，在涂含式 (I) 化合物的组合物 (A) 之前或之后进行并且优选在两步间冲洗。

优选实施方案中第一步涂铜盐，第二步涂含式 (I) 5, 6-二羟基吲哚的组合物 (A)。

可在冲洗后进行染色，其中涂过氧化氢液，以在必要时使所得色彩更明显。

第六变化方案中用稀土盐，选自镧系盐，特别是 Ce^{3+} ， Ce^{4+} ， La^{3+} ， Eu^{2+} ， Eu^{3+} ， Gd^{3+} ， Yb^{2+} ， Yb^{3+} ， Dy^{3+} 盐，特别优选为硫酸盐，氯化物或硝酸盐。

稀土盐用量为组合物总重量的 0.1-8 wt %。

优选用铈 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 硫酸盐和氯化物。

第七变化方案中含醌衍生物组合物在涂含式 (I) 化合物的组合物 (A) 之前或之后涂。

醌衍生物可举出 1, 4 - 苯醌。

醌衍生物浓度在组合物 (B) 中优选为 0.005 - 1 mol / l。组合物 (B) PH 2 - 10, 优选 2 - 7。

在上述不同方法中用以过氧化氢为基础的组合物时, 过氧化氢含量一般 1 - 40 体积, 优选 2 - 10 体积, 特别是 3 - 10 体积。

本发明另一目的用于上述方法的多种成分构成的角质纤维, 特别是人类角质纤维染色剂并且用氧化体系。此时, 染色剂含至少两种成分, 第一种由上述组合物 (A) 构成, 含式 (I) 5, 6 - 二羟基吡啶, 另一种成分由上述组合物 (B) 之一构成。

组合物 (A) 和 (B) 分别选自上述方法的不同方案。

本发明另一目的是多格装置或“染色盒”或“染色组件”, 包括了一次染色时涂在角质纤维上的所有成分, 可一同涂或顺序涂, 并且如上述可预混或不预混。

这种染色装置本身已知, 可包括第一格, 装有染色介质中含式 (I) 5, 6 - 二羟基吡啶的组合物 (A), 第二格, 装有上述含氧化剂组合物 (B)。

本发明多格装置可设应用时用混合装置, 其成分在惰性气氛中调入。

含式 (I) 5, 6 - 二羟基吡啶介质无水时, 可设第三格装染

色含水介质，用前与第一格组合物相混。

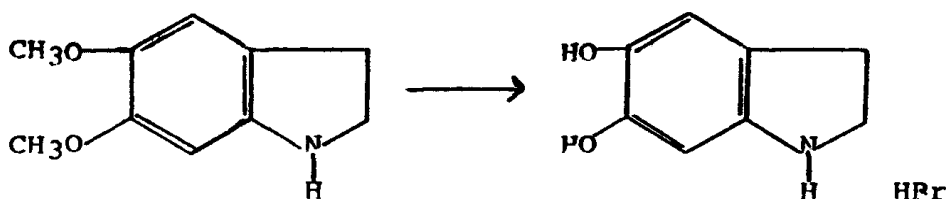
本发明式 (I) 5, 6-二羟基吲哚，组合物和方法可用来染天然或已染头发，已烫或未烫头发，已梳直或未梳直头发，或重度或轻度脱色并烫过的头发。

还可用来染皮毛或羊毛。

以下非限制性例子详述本发明。

制备例 1

制取 5, 6-二羟基吲哚氢溴酸盐



97.8 g 5, 6-二羟基吲哚溶于 400 ml 47% 氢溴酸中回流加热 4 小时。减压蒸发氢溴酸后用 0.5 l 乙醇提取剩余物，乙醇回流条件下用活性炭处理 30 分钟后 C 盐过滤。向冷滤液中逐渐加 1 体积乙醚。得 94.8 g 5, 6-二羟基吲哚氢溴酸盐。

收率 = 75%，为淡灰褐色。

分析

	C	H	Br	N	O
计算	41.40	4.34	34.43	6.04	13.79
实测	41.57	4.37	34.36	5.97	13.94

制备例2

制取N-丁基-5,6-二羟基吲哚氢溴酸盐

第一步

制取N-丁基-5,6-二羟基吲哚

30 g (0.17 mol) 5,6-二羟基吲哚在10.8 g (0.17 mol) KOH和500 mg 四丁基硫酸氢铵存在下在300 ml 二甲氧乙烷中制成溶液。

迅速加18 ml (0.17 mol) 溴丁烷并回流加热5小时。反应混合物倒入水中。二氯甲烷萃取后蒸出溶剂,得到有色液体,然后硅胶色谱提纯,其中用二氯甲烷作洗脱剂。

得27.6 g N-丁基-5,6-二甲氧吲哚,为无色液态。

第二步

制取N-丁基-5,6-二羟基吲哚氢溴酸盐

5 g (0.02 mol) N-丁基-5,6-二甲氧吲哚的50 ml 48% 氢溴酸液回流加热3小时。

溶液蒸发至干,制余物在木炭存在下溶于100 ml 无水乙醇中,回流加热30分钟。

C盐过滤并真空浓缩后,产品用无水乙醇重结晶。

得3.5 g N-丁基-5,6-二羟基吲哚氢溴酸盐,为浅褐色晶体。

溴化物量 = 3.31 meq/g。

理论值 = 3.47 meq/g。

制备例 3

制取 N-乙基-5,6-二羟基吲哚 (氢溴酸盐)

4.5 g (0.02 mol) N-乙基-5,6-二甲氧吲哚的 40 ml 48% 氢溴酸液回流加热 3 小时。

溶液蒸发至干, 剩余物在木炭存在下溶于 80 ml 无水乙醇中, 回流加热 30 分钟。

C 盐过滤并真空浓缩后, 产品加乙醚进行沉淀。

得 4.7 g N-乙基-5,6-二羟基吲哚, 为橙黄色固体。

溴化物量 = 3.87 meq/g

理论值 = 3.84 meq/g。

实例 1

5,6-二羟基吲哚氢溴酸盐 2.0 g

乙醇 15.0 g

碘化钾 1.0 g

防腐剂, q s

除盐水 q s p 100 g

该组合物 15 分钟涂到 90% 变白的灰白头发上。冲洗后 5 分钟涂双氧水浓度 12.5 体积的 PH 3 氧化剂乳液。

冲洗后洗发并吹干。

最终染成深褐色。

实例 2

制成以下组合物：

组合物 (A 2)

5, 6-二羟基吡啶氢溴酸盐 2.3 g

96° 乙醇 10.0 g

AQUALON公司以

NATROSOL 250

HHR 商标销售的

羟乙基纤维素 1.0 g

ROHM & HAAS

公司以 TRITON CG110

商标销售的 60%MA

糖苷烷基醚 5.0 gMA

三乙醇胺 q s PH 5.7

除盐水 q s p 100 g

该组合物 (A) 10 分钟涂到 90% 变白的灰白头发上。

冲洗后涂以下组合物 (B)：

组合物 (B 2)

20 体积双氧水 66.0 g

20% 氨 6.3 g

水 q s p 100 g

该组合物 (B) 保持 10 分钟，头发冲洗后洗涤并吹干。染成

了显灰色金黄色。

实例 3

10分钟将实例2组合物(A2)涂在烫过的灰白色头发上。
冲洗后涂组合物(B)

组合物(B3)

20体积双氧水 33.0g

8%单乙醇胺水溶液 qsp 100g

该组合物10分钟涂完后，冲洗头发，洗涤并吹干。染成了灰褐色。

实例 4

组合物(A4)

5,6-二羟基吡啶氢溴酸盐 1.6g

96°乙醇 10.0g

AQUALON公司以

NATROSOL 250

HHR商标销售的

羟乙基纤维素 1.0g

RHOM & HAAS公司

以TRITON GG 110

商标销售的60%MA

糖苷烷基醚 5.0gMA

三乙醇胺 q s PH 6 . 5

水 q s p 1 0 0 g

该组合物 1 5 分钟涂到 9 0 % 变白的灰白头发上。冲洗后涂以

下组合物 (B 4) :

组合物 (B 4)

偏高碘酸钠 5 . 0 g

H C l q s P H 3

水 q s p 1 0 0 g

该组合物保持 1 5 分钟后，头发冲洗后洗涤并吹干。最终染成了金黄浅褐色。

实施例 5

组合物 (B 5)

五水合硫酸铜 1 . 0 g

H E N K E L 公司以

S I P O N L C S 9 8 商标

单售的月桂基硫酸钠 1 . 0 g

单乙醇胺 q s P H 9

水 q s p 1 0 0 g

该组合物 5 分钟涂到烫过的灰白头发上。冲洗后，涂以下组合物 (A 5)

组合物 (A 5)

5, 6-二羟基吡啶氢溴酸盐	0.78 g
96° 乙醇	10.0 g
AQUALON公司以 KLUCEL G 商标 销售的羟丙基纤维素	2.0 g
RHOM & HAAS 公司以 TRITON CG110 商标 销售的60%MA糖苷烷基醚	2.1 g MA
9 mol 环氧乙烷氧亚乙基化壬基酚	0.1 g
酒石酸	0.3 g
三乙醇胺	q s OH 8.5
水	q s p 100 g

该组合物保持10分钟后，头发冲洗后吹干。染成了灰褐色。

实例6

实例5所述组合物(A5)10分钟涂到烫过的灰白头发上。冲洗并吹干后，头发染成了带金黄淡灰色。

实例7

5, 6-二羟基吡啶氢溴酸盐	1.6 g
96° 乙醇	10.0 g
碘化钾	0.8 g
AQUALON公司以	

NATROSOL 250HHR

商标销售的羟乙基纤维素 1.0 g

RHOM & HAAS公司以

TRITON CG 110

商标销售的糖苷烷基醚 5.0 gMA

月桂基醚硫酸钠 0.2 gMA

三乙醇胺 qs PH6.5

水 qs 100 g

该组合物15分钟涂到90%变白的灰白头发上。冲洗后，5分钟涂12.5体积双氧水溶液。冲洗后，洗发并吹干，头发染成了带灰色深金黄色。

实例8

制取水/醇比例90/10介质中2.5%5,6-二羟基吲哚氢溴酸盐。该溶液室温下与90%变白的头发络接触15分钟。冲洗后吹干，然后用2%1,4-苯醌的60/40比例水/醇液显色。

保持时间8分钟。

冲洗后，洗发，冲水后吹干，染成了黑色。

氧化还原势值：

$E_i = 100 \text{ mV}$ $E_q = 10 \text{ mV}$ $\Delta E = 90 \text{ mV}$

实例 9

组合物 (A 9)

N-丁基-5, 6-二羟基吡啶	0.5 g
AQUALON公司以	
NATROSOL 250 HHR	
商标销售的羟乙基纤维素	1.0 g
乙醇	10.0 g
RHOM & HAAS公司以	
TRITON CG 110	
商标销售的糖苷烷基醚	5.0 g
三乙醇胺	q s PH5
水	q s p 100 g

组合物 (B 9)

20 体积双氧水	66.0 g
8% 单乙醇胺水溶液	33.0 g

溶液 (A 9) 10 分钟内涂到 90% 变白的头发上。冲水后，10 分钟内涂溶液 (B 9)。冲水后，洗发并吹干，头发染成了青色。

实例 10

组合物 (A 10)

类似于组合物 (A 9)，其中用 1 g N-甲基-5, 6-二羟基吡啶代替 0.5 g N-丁基-5, 6-二羟基吡啶。

组合物 (B 1 0)

等同于组合物 (B 9)。

染色条件等同于实例 9 所述。

头发染成了灰暗金黄色。

实例 1 1

组合物 (A 1 1)

类似于组合物 (A 9)，其中用 1 g N-乙基-5, 6-二羟基吲哚代替 0.5 g N-丁基-5, 6-二羟基吲哚。

组合物 (B 1 1)

等同于组合物 (B 9)

染色组合物等同于实例 9。

头发染成了青色。

实例 1 2

N-甲基-5, 6-二羟基吲哚 0.5 g

乙醇 10.0 g

AQUALON 公司以

KLUCEL G 商标

销售的羟丙基纤维素 2.0 g

RHOM & HAAS 公司以

TRITON CG 110

商标销售的糖苷烷基醚 2.1 g MA

9 m o l 环氧乙烷氧亚乙基化壬基酚	0 . 1 g
酒石酸	0 . 3 g
三乙醇胺	3 . 7 5 g
除盐水 q s p	1 0 0 . 0 g
PH 8 . 5	

该组合物 1 0 分钟内涂在 9 0 % 变白的头发上。

冲水后，头发吹干。

先后两次涂该组合物。

之后，头发染成了灰暗蓝色。

实例 1 3

N-乙基-5, 6-二羟基吡啶	1 . 0 g
乙醇	1 0 . 0 g
碘化钾	1 . 0 g
AQUALON公司以	
NATROSOL 250HHR	
商标销售的羟乙基纤维素	1 . 0 g
RHOM & HAAS公司以	
TRITON CG 110	
商标销售的糖苷烷基醚	5 . 0 g MA
月桂基醚硫酸钠	0 . 2 g MA
三乙醇胺 q s PH 5	
水 q s p	1 0 0 g

该组合物 15 分钟内涂在 90% 变白的头发上。
冲水后，5 分钟内涂 12.5 体积双氧化溶液。
冲水后，洗发并吹干，头发染成了浅灰黄色。

实例 14

类似于实例 13，其中用 1 g N-甲基-5, 6-二羟基吲哚代替 1 g N-乙基-5, 6-二羟基吲哚。

染色条件同于实例 13。头发染成了暗灰黄色。

实例 15

类似于实例 13，其中用 0.5 g N-丁基-5, 6-二羟基吲哚代替 1 g N-乙基-5, 6-二羟基吲哚。

染色条件同于实例 13。头发染成了青色。