

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3932021号
(P3932021)

(45) 発行日 平成19年6月20日(2007.6.20)

(24) 登録日 平成19年3月23日(2007.3.23)

(51) Int. Cl.

F I

A 6 1 K 8/49 (2006.01)
 A 6 1 Q 5/10 (2006.01)
 C 0 7 D 471/04 (2006.01)
 D 0 6 P 3/08 (2006.01)

A 6 1 K 8/49
 A 6 1 Q 5/10
 C 0 7 D 471/04 1 0 6 A
 D 0 6 P 3/08

請求項の数 15 (全 17 頁)

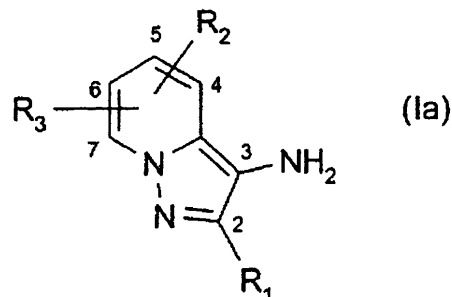
(21) 出願番号	特願2001-537710 (P2001-537710)	(73) 特許権者	391023932
(86) (22) 出願日	平成12年10月18日(2000.10.18)		ロレアル
(65) 公表番号	特表2004-508275 (P2004-508275A)		フランス国パリ, リュ ロワイヤル 1 4
(43) 公表日	平成16年3月18日(2004.3.18)	(74) 代理人	100109726
(86) 国際出願番号	PCT/FR2000/002903		弁理士 園田 吉隆
(87) 国際公開番号	W02001/035917	(74) 代理人	100101199
(87) 国際公開日	平成13年5月25日(2001.5.25)		弁理士 小林 義敦
審査請求日	平成14年5月20日(2002.5.20)	(72) 発明者	ビロー, ヴェロニク
(31) 優先権主張番号	99/14582		フランス国 エフ-75011 パリ, リ
(32) 優先日	平成11年11月19日(1999.11.19)		ュ アレキサンドル デュマ 4 6
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(72) 発明者	ルデュック, マドレーヌ
前置審査			フランス国 エフ-75011 パリ, リ
			ュ デ ブーレ 2 9, アパルトマン 6
			5, レジダンス レ シェブラフェイユ
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3-アミノピラゾロ [1, 5-a] ピリジン類を含むケラチン繊維の染色用組成物、染色方法、新規3-アミノピラゾロ [1, 5-a] ピリジン類

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

染色に適した媒体中に、酸化ベースとして以下の式 (I a) :



10

[上式中、

R_1 、 R_2 及び R_3 は同一でも異なってもよく、水素；($C_1 - C_4$)アルキル基；アミノ基；($C_1 - C_4$)アルキルアミノ基；ジ($C_1 - C_4$)アルキルアミノ基を表す]
 の 3-アミノピラゾロ [1, 5-a] ピリジン類及びその酸又は塩基との付加塩の少なくとも一つを含有することを特徴とする、ケラチン繊維の酸化染色用組成物。

【請求項 2】

式 (I a) の 3-アミノピラゾロ [1, 5-a] ピリジンが、
 - ピラゾロ [1, 5-a] ピリジン-3-イルアミン；

20

- 3,6-ジアミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン;
- 3,4-ジアミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン;
- ピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3,7-ジアミン;
- ピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3,5-ジアミン;

及びその酸又は塩基との付加塩から選択されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

式(I a)の3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン類及び／又はその又はそれらの酸又は塩基との付加塩が染色用組成物の全重量の0.0005～12重量%を占めることを特徴とする請求項1又は2に記載の組成物。

10

【請求項4】

式(I a)の3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン類及び／又はその又はそれらの酸又は塩基との付加塩が染色用組成物の全重量の0.005～6重量%を占めることを特徴とする請求項3に記載の組成物。

【請求項5】

メタ-フェニレンジアミン類、メタ-アミノフェノール類、メタ-ジフェノール類及び複素環カップラーから選択される一又は複数のカップラーを含有することを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項6】

カップラーが、2-メチル-5-アミノフェノール、5-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルフェノール、3-アミノフェノール、1,3-ジヒドロキシベンゼン、1,3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、4-クロロ-1,3-ジヒドロキシベンゼン、2,4-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン、2-アミノ-4-(β-ヒドロキシエチルアミノ)-1-メトキシベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン、1,3-ビス(2,4-ジアミノフェノキシ)プロパン、セサモール、α-ナフトール、2-メチル-1-ナフトール、6-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシ-N-メチルインドール、6-ヒドロキシインドリン、2,6-ジヒドロキシ-4-メチルピリジン、1H-3-メチルピラゾル-5-オン、1-フェニル-3-メチルピラゾル-5-オン、及びそれらの付加塩類から選択されることを特徴とする請求項5に記載の組成物。

20

【請求項7】

カップラーが、染色用組成物の全重量に対して0.0001～10重量%であることを特徴とする請求項5又は6に記載の組成物。

30

【請求項8】

カップラーが、染色用組成物の全重量に対して0.005～5重量%であることを特徴とする請求項7に記載の組成物。

【請求項9】

パラ-フェニレンジアミン類、ビスフェニルアルキレンジアミン類、パラ-アミノフェノール類、オルト-アミノフェノール類及び請求項1に記載の式(I a)の3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン以外の複素環ベース類から選択される少なくとも一つの更なる酸化ベースを含有することを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項に記載の組成物。

40

【請求項10】

更なる酸化ベースが染色用組成物の全重量の0.0005～12重量%を占めることを特徴とする請求項9に記載の組成物。

【請求項11】

更なる酸化ベースが染色用組成物の全重量の0.005～6重量%を占めることを特徴とする請求項10に記載の組成物。

【請求項12】

酸との付加塩が、塩酸塩類、臭化水素酸塩類、硫酸塩類、クエン酸塩類、コハク酸塩類、酒石酸塩類、乳酸塩類、リン酸塩類及び酢酸塩類から選択され、塩基との付加塩が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水又はアミン類で得られたものから選択さ

50

れることを特徴とする請求項 1 ないし 1 1 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 1 3】

ケラチン繊維の酸化染色方法において、請求項 1 ないし 1 2 のいずれか 1 項に記載の少なくとも一つの染色用組成物を上記繊維に適用し、使用時に染色用組成物に添加されるか、同時に又は続いて適用される酸化組成物中に存在する、酸化剤によって、酸性、中性又はアルカリ性の pH で発色させることを特徴とする方法。

【請求項 1 4】

酸化組成物中に存在する酸化剤が、過酸化水素、過酸化尿素、臭素酸アルカリ金属塩、過酸塩類、過酸類及び酵素から選択されることを特徴とする請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

第 1 の区画部が請求項 1 ないし 1 2 のいずれか 1 項に記載された染色用組成物を含有し、第 2 の区画部が酸化組成物を含むことを特徴とする多区画染色具又はキット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、酸化ベースとして少なくとも一つの 3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジンを含有するケラチン繊維の酸化染色用の新規組成物、この組成物を用いる染色方法、新規 3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン類及びケラチン繊維の酸化染色のためのその使用に関する。

【0002】

ケラチン繊維、特にヒトの毛髪を、酸化染料先駆物質、特に、一般に酸化ベースといわれているオルト-又はパラ-フェニレンジアミン類、オルト-又はパラ-アミノフェノール類及び複素環化合物類、例えばジアミノピラゾール誘導体を含有する染色用組成物で染色することが知られている。酸化染料先駆物質すなわち酸化ベースは、酸化物質と組み合わせられて、酸化縮合プロセスにより、着色した化合物及び染料を生じる無色かわずかに着色した化合物である。これらの化合物の共通の特徴はアミノ基とヒドロキシル基又は 2 つのアミノ基を持っていることであり、これが酸化ベースとしての性質を付与している。

また、これらをカップラー又は調色剤と組み合わせることにより、これらの酸化ベースにより得られる色調を変化させることができることも知られており、後者は芳香族のメタ-ジアミン類、メタ-アミノフェノール類、メタ-ジフェノール類及びある種の複素環化合物から特に選択される。

酸化ベース及びカップラーとして使用される様々な分子により、広範囲の色調を得ることが可能になる。

【0003】

これら酸化染料により得られる「永久的」な着色は、いくつかの要求を更に満足させることが要求される。しかして、毒物学的な欠点がなく、所望の強さの色調が得られ、外的要因(光、悪天候、洗浄、パーマメントウェーブ処理、発汗及び摩擦)に対して良好な安定性を示すものでなくてはならない。

また、染料は白髪をカバーするものでなければならず、最後に、可能な限り非選択的；すなわち、実際には先端と末端の間で異なって敏感化されている(すなわちダメージを受けている)可能性のある、一本のケラチン繊維の全長に沿って可能な限り色差が小さくなるようにしなければならない。

ケラチン繊維の酸化染色のための酸化ベースとして 2,5-ジアミノピリジン、2-(4-メトキシフェニル)アミノ-3-アミノピリジン、2,3-ジアミノ-6-メトキシピリジン、2-(β-メトキシエチル)アミノ-3-アミノ-6-メトキシピリジン及び 3,4-ジアミノピリジンのようなピリジン類を使用することは特に英国特許第 1 0 2 6 9 7 8 号及び同第 1 1 5 3 1 9 6 号において既に提案されている。

【0004】

本出願人は、全く予期せず驚くべきことに、幾つかがそれ自体で新規であり、酸化ベースとしての使用に適しているが、更に中性 pH においてさえ強く、外的要因(光、悪天候、洗浄、パーマメントウェーブ処理、発汗及び摩擦)に対して良好な安定性を示す着色を生

10

20

30

40

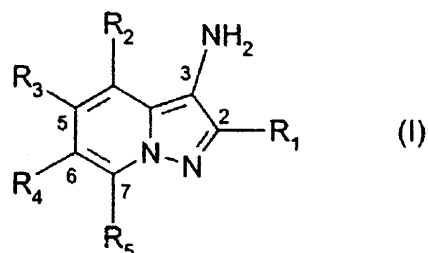
50

じる染色用組成物を得ることを可能にする新規なクラスの式 (I) の -アミノピラゾロ [1, 5-a] ピリジン類を発見した。

本発明の基礎を形成するのはこれらの発見である。

【0005】

よって、本発明は、第一に、染色に適した媒体中に、酸化ベースとして以下の式 (I) :



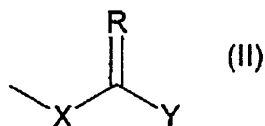
(I)

10

[上式中、

— R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は同一でも異なってもよく、水素又はハロゲン原子； NHSO_3H 基；ヒドロキシル基； $(C_1 - C_4)$ アルキル基； $(C_1 - C_4)$ アルコキシ基； $(C_1 - C_4)$ アルキルチオ基；モノ $(C_1 - C_4)$ アルキルアミノ；ジ $(C_1 - C_4)$ アルキルアミノ基で、2つのアルキル基は、それらが結合する窒素原子と共に、一又は複数の窒素、酸素又は硫黄原子によって遮られていてもよい環を形成してもよいもの；複素環；ニトロ基；フェニル基；カルボニル基； $((C_1 - C_4)$ アルコキシ)カルボニル基；カルボキシアミド基；シアノ基；アミノ基；スルホニル基； $-\text{CO}_2\text{H}$ 基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基； $-\text{PO}_4\text{H}_2$ 基；又は以下の式 (II) :

20



(II)

{上式中、 R は酸素又は窒素原子を表し、 X は酸素原子又は NH もしくは $\text{NH}(C_1 - C_4)$ アルキル基を表し、 Y はヒドロキシル、アミノ、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $(C_1 - C_4)$ アルコキシ、 $(C_1 - C_4)$ アルキルアミノ又はジ $(C_1 - C_4)$ アルキルアミノ基を表す}の基を表す]

30

の少なくとも一つの 3-アミノピラゾロ [1, 5-a] ピリジン及び／又はその酸又は塩基との付加塩を含有することを特徴とする、ケラチン繊維、特に毛髪のようなヒトのケラチン繊維を酸化染色するための組成物を提供する。

【0006】

上記式 (I) の化合物において、アルキル基及びアルキル部分を含む基に対して使用されるアルキルという用語は、未置換か、一又は複数の複素環により、もしくは一又は複数のフェニル基により、もしくはハロゲン原子、例えば塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素；ヒドロキシル、アルコキシ、アミノ、カルボニル、カルボキシアミド、スルホニル、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{PO}_4\text{H}_2$ 、 NHSO_3H 、スルホンアミド、モノアルキル $(C_1 - C_4)$ アミノ又はトリアルキル $(C_1 - C_4)$ アンモニウム基で、あるいは他にジアルキル $(C_1 - C_4)$ アミノ基で、その2つのアルキル基が、それらが結合する上記ジアルキル $(C_1 - C_4)$ アミノ基の窒素原子と共に、一又は複数の窒素、酸素又は硫黄原子によって遮られていてもよい環を形成してもよいものから選択される一又は複数の基で置換されている、1から4の炭素原子を含む直鎖状又は分枝状炭素鎖を意味する。

40

同様に、本発明の請求項において、アルコキシ基及びアルコキシ部分を含む基に対して使用されるアルコキシという用語は、未置換か、複素環；ハロゲン原子、例えば塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素；ヒドロキシル、アミノ、カルボニル、カルボキシアミド、スルホニル、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{PO}_4\text{H}_2$ 、 NHSO_3H 、スルホンアミド

50

、モノアルキル($C_1 - C_4$)アミノ又はトリアルキル($C_1 - C_4$)アンモニウム基で、あるいは他にジアルキル($C_1 - C_4$)アミノ基で、その2つのアルキル基が、それらが結合する上記ジアルキル($C_1 - C_4$)アミノ基の窒素原子と共に、一又は複数の窒素、酸素又は硫黄原子によって遮られていてもよい環を形成してもよいものから選択される一又は複数の基で置換されている、1から4の炭素原子を含む直鎖状又は分枝状O-炭素鎖を意味する。

【0007】

本発明の請求項において、複素環は5、6又は7の環員と窒素、硫黄及び酸素原子から選択される1ないし3のヘテロ原子を含む芳香族又は非芳香族環である。これらの複素環は他の複素環又はフェニル基と縮合されうる。それらは、ハロゲン原子；($C_1 - C_4$)アルキル基；($C_1 - C_4$)アルコキシ基；ヒドロキシル基；アミノ基；($C_1 - C_4$)アルキルアミノ基；ジ($C_1 - C_4$)アルキルアミノ基で、2つのアルキル基が、それらが結合する窒素原子と共に、一又は複数の窒素、酸素又は硫黄原子によって遮られていてもよい環を形成してもよいものによって置換されうる。これらの複素環は更に($C_1 - C_4$)アルキル基によって第4級化されていてもよい。

これらの複素環の例としては、特に、次の環：チアジアゾール、トリアゾール、イソキサゾール、オキサゾール、アザホスホール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアジン、チアジン、ピラジン、ピリダジン、ピリミジン、ピリジン、ジアゼピン、オキサゼピン、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、モルホリン、ピペリジン、ピペラジン、アゼチジン、ピロリジン、アジリジン、3-(2-ヒドロキシエチル)ベンゾチアゾール-3-イウム及び1-(2-ヒドロキシエチル)-ピリジニウムを挙げることができる。

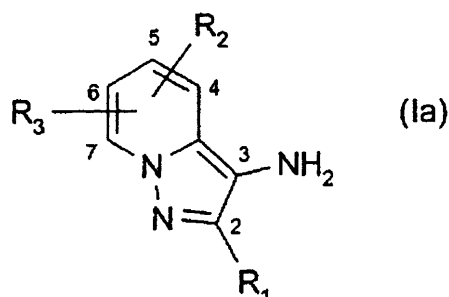
【0008】

本発明の請求項において、フェニルは、未置換か、一又は複数のシアノ、カルボニル、カルボキシアミド、スルホニル、 $-CO_2H$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-PO_4H_2$ 、ヒドロキシル、アミノ、モノアルキル($C_1 - C_4$)アミノ又はジアルキル($C_1 - C_4$)アミノ基で、その2つのアルキル基が、それらが結合する上記ジアルキル($C_1 - C_4$)アミノ基の窒素原子と共に、一又は複数の窒素、酸素又は硫黄原子によって遮られていてもよい環を形成してもよいもので置換されているフェニル基を意味する。

上記の式(I I)の基としては、特に、アセトアミド、ジメチルウレア、O-メチルカルバメート、メチルカーボネート、N-ジメチルカルバメート及びエステル類を挙げることができる。

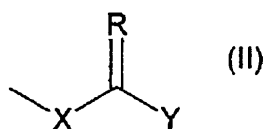
【0009】

上記の式(I)の化合物としては、以下の式(I a)：



[上式中、

R_1 、 R_2 及び R_3 は同一でも異なってもよく、水素又はハロゲン原子；ヒドロキシル基；($C_1 - C_4$)アルキル基；($C_1 - C_4$)アルキルチオ基；($C_1 - C_4$)アルコキシ基； $-NH-SO_3H$ 基；アミノ基；($C_1 - C_4$)アルキルアミノ基；ジ($C_1 - C_4$)アルキルアミノ基で、2つのアルキル基は、それらが結合する窒素原子と共に、一又は複数の窒素、酸素又は硫黄原子によって遮られていてもよい環を形成してもよいもの；上で定義した複素環；スルホンアミド基；カルボニル基；(($C_1 - C_4$)アルコキシ)カルボニル基；カルボキシアミド基；又は以下の式(I I)：



{上式中、Rは酸素又は窒素原子を表し、Xは酸素原子又はNHもしくはNH(C₁-C₄)アルキル基を表し、Yはヒドロキシル、アミノ、C₁-C₄アルキル、(C₁-C₄)アルコキシ、(C₁-C₄)アルキルアミノ又はジ(C₁-C₄)アルキルアミノ基を表す}の基を表す]

10

の3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン類及びその酸又は塩基との付加塩が好ましい。

【0010】

本発明の染色用組成物に酸化ベースとして使用することができる式(I)の3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン類としては、特に、

- ピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3-イルアミン；
- 2-アセチルアミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3-イルアミン；
- 2-モルホリン-4-イルピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3-イルアミン；
- 3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-2-カルボン酸；
- 2-メトキシピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3-イルアミン；
- (3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-7-イル)メタノール；
- 2-(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-5-イル)エタノール；
- 2-(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-7-イル)エタノール；
- (3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-2-イル)メタノール；
- 3,6-ジアミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン；
- 3,4-ジアミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン；
- ピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3,7-ジアミン；
- 7-モルホリン-4-イルピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3-イルアミン；
- ピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3,5-ジアミン；
- 5-モルホリン-4-イルピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3-イルアミン；
- 2-[(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-5-イル)-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール；
- 2-[(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-7-イル)-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール；
- 3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-5-オール；
- 3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-4-オール；
- 3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-6-オール；
- 3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-7-オール；

20

30

及びその酸又は塩基との付加塩が挙げられる。

【0011】

式(I)の3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン類の大多数は医薬分野で知られ、特に米国特許第5457200号に記載されている化合物である。これらの化合物は文献においてよく知られている合成法、例えば米国特許第5457200号に記載されたもののような方法によって調製することができる。

40

上記式(I)の3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン(類)及び／又はその酸又は塩基との付加塩が染色用組成物の全重量の好ましくは約0.0005~12重量%、より好ましくは約0.005~6重量%を占める。

染色に適した媒体(又はビヒクル)は、一般的に、水、又は水に十分に溶解しない化合物を溶解させるための少なくとも1種の有機溶媒と水の混合物からなる。有機溶媒としては、例えば、C₁-C₄低級アルカノール類、例えばエタノール及びイソプロパノール；グリセロール；グリコール類及びグリコールエーテル類、例えば2-ブトキシエタノール、プ

50

ロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、及びジエチレングリコールモノエチルエーテル及びモノメチルエーテル、及び芳香族アルコール類、例えばベンジルアルコール又はフェノキシエタノール、それらの類似物及び混合物を挙げることができる。

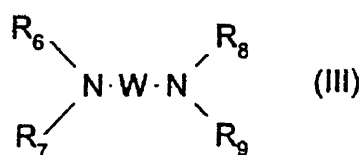
溶媒類は、染色用組成物の全重量に対して、好ましくは約 1 ～ 40 重量%、さらに好ましくは約 5 ～ 30 重量%の割合で存在し得る。

【0012】

本発明の染色用組成物の pH は、一般的には約 3 ～ 12、好ましくは約 5 ～ 11 である。これは、ケラチン繊維の染色において通常使用される酸性化剤又は塩基性化剤を使用して、又は一般的な緩衝系によって、所望の値に調節することができる。

酸性化剤としては、例えば、無機酸又は有機酸、例えば、塩酸、オルトリン酸、硫酸、カルボン酸類、例えば酢酸、酒石酸、クエン酸及び乳酸、及びスルホン酸類を挙げることができる。

塩基性化剤としては、例えば、アンモニア水、アルカリ金属炭酸塩、アルカノールアミン類、例えばモノ-、ジ-及びトリエタノールアミンとその誘導体、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム、及び次の式 (III) :



(ここで、W は、C₁ - C₆ アルキル基又はヒドロキシル基で置換されていてもよいプロピレン残基であり；R₆、R₇、R₈ 及び R₉ は同一でも異なってもよく、水素原子又は C₁ - C₄ アルキル又はヒドロキシルアルキル基を表す) の化合物を挙げることができる。

【0013】

好適な一実施態様では、本発明の酸化染色用組成物は式 (I) の化合物を用いて得られた色調を変更したり光沢で富むものにするために一又は複数のカップラーを更に含有する。

本発明の酸化染色用組成物に使用できるカップラーは、酸化染色に一般的に使用されているカップラーから選択することができ、そのなかでは特にメタ-フェニレンジアミン類、メタ-アミノフェノール類、メタ-ジフェノール類及び複素環カップラーを挙げることができる。

これらのカップラーは、より詳細には 2-メチル-5-アミノフェノール、5-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルフェノール、3-アミノフェノール、1,3-ジヒドロキシベンゼン、1,3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、4-クロロ-1,3-ジヒドロキシベンゼン、2,4-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン、2-アミノ-4-(β-ヒドロキシエチルアミノ)-1-メトキシベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン、1,3-ビス(2,4-ジアミノフェノキシ)プロパン、セサモール、α-ナフトール、2-メチル-1-ナフトール、6-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシ-N-メチルインドール、6-ヒドロキシインドリン、2,6-ジヒドロキシ-4-メチルピリジン、1H-3-メチルピラゾル-5-オン、1-フェニル-3-メチルピラゾル-5-オン、及びそれらの付加塩類から選択される。

これらカップラーが存在する場合、カップラーは染色用組成物の全重量に対して、好ましくは約 0.0001 ～ 10 重量%、さらに好ましくはこの重量に対して約 0.005 ～ 5 重量%である。

【0014】

本発明の染色用組成物は、上で定義された染料に加えて、酸化染色において従来より使用されている酸化ベース類から選択することができる少なくとも一つの更なる酸化ベースを更に含有でき、このようなものとしては、特にパラ-フェニレンジアミン類、ビスフェニ

10

20

30

40

50

ルアルキレンジアミン類、パラ-アミノフェノール類、オルト-アミノフェノール類及び本発明において使用される式 (I) の 3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン類以外の複素環環ベース類を挙げることができる。

パラ-フェニレンジアミン類としては、より詳細には、例えば、パラ-フェニレンジアミン、パラ-トルイレンジアミン、2-クロロ-パラ-フェニレンジアミン、2,3-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジプロピル-パラ-フェニレンジアミン、4-アミノ-N,N-ジエチル-3-メチルアニリン、N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、4-N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルアニリン、4-N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-クロロアニリン、2-β-ヒドロキシエチル-パラ-フェニレンジアミン、2-フルオロ-パラ-フェニレンジアミン、2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン、N-(β-ヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミン、2-ヒドロキシメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジメチル-3-メチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-(エチル,β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、N-(β,γ-ジヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミン、N-(4'-アミノフェニル)-パラ-フェニレンジアミン、N-フェニル-パラ-フェニレンジアミン、2-β-ヒドロキシエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、2-β-アセチルアミノエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、N-(β-メトキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、及びそれらの酸付加塩類である。

10

20

【0015】

上述したパラ-フェニレンジアミン類の中でも、パラ-フェニレンジアミン、パラ-トルイレンジアミン、2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン、2-β-ヒドロキシエチル-パラ-フェニレンジアミン、2-β-ヒドロキシエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、2,3-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、2-クロロ-パラ-フェニレンジアミン、2-β-アセチルアミノエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、及びそれらの酸付加塩類が特に好ましい。

特に挙げられるビスフェニルアルキレンジアミン類は、例えば、N,N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)-1,3-ジアミノプロパノール、N,N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)エチレンジアミン、N,N'-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N,N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N,N'-ビス(4-メチルアミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N,N'-ビス(エチル)-N,N'-ビス(4'-アミノ-3'-メチルフェニル)エチレンジアミン、1,8-ビス(2,5-ジアミノフェノキシ)-3,5-ジオキサオクタン、及びそれらの酸付加塩類である。

30

特に挙げられるパラ-アミノフェノール類は、例えば、パラ-アミノフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール、4-アミノ-3-フルオロフェノール、4-アミノ-3-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メチルフェノール、4-アミノ-2-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メトキシメチルフェノール、4-アミノ-2-アミノメチルフェノール、4-アミノ-2-(β-ヒドロキシエチルアミノメチル)フェノール、4-アミノ-2-フルオロフェノール、及びそれらの酸付加塩類である。

40

特に挙げられるオルト-アミノフェノール類は、例えば、2-アミノフェノール、2-アミノ-5-メチルフェノール、2-アミノ-6-メチルフェノール、5-アセトアミド-2-アミノフェノール、及びそれらの酸付加塩類である。

【0016】

特に挙げられる複素環ベース類としては、本発明の式 (I) の化合物以外のピリジン誘導体、ピリミジン誘導体及びピラゾール誘導体を挙げることができる。

本発明の式 (I) の化合物以外のピリジン誘導体としては、特に、例えば英国特許第 1026978 号及び英国特許第 1153196 号に記載されている化合物、例えば 2,5-ジ

50

アミノピリジン、2-(4-メトキシフェニル)アミノ-3-アミノピリジン、2,3-ジアミノ-6-メトキシピリジン、2-(β-メトキシエチル)アミノ-3-アミノ-6-メトキシピリジン、3,4-ジアミノピリジン、及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

ピリミジン誘導体としては、特に、例えば独国特許第2359399号；日本国特許文献第88-169571号；日本国特許文献第05-163124号；欧州特許第0770375号、又は国際特許出願WO96/15765号に記載されている化合物、例えば2,4,5,6-テトラアミノピリミジン、4-ヒドロキシ-2,5,6-トリアミノピリミジン、2-ヒドロキシ-4,5,6-トリアミノピリミジン、2,4-ジヒドロキシ-5,6-ジアミノピリミジン、2,5,6-トリアミノピリミジンを挙げることができ、また仏国特許出願公開第2750048号に記載されているようなピラゾロピリミジン誘導体、例えば、ピラゾロ [1,5-a] ピリミジン-3,7-ジアミン；2,5-ジメチルピラゾロ [1,5-a] ピリミジン-3,7-ジアミン；ピラゾロ [1,5-a] ピリミジン-3,5-ジアミン；2,7-ジメチルピラゾロ [1,5-a] ピリミジン-3,5-ジアミン；3-アミノピラゾロ [1,5-a] ピリミジン-7-オール；3-アミノピラゾロ [1,5-a] ピリミジン-5-オール；2-(3-アミノピラゾロ [1,5-a] ピリミジン-7-イルアミノ)エタノール、2-(7-アミノピラゾロ [1,5-a] ピリミジン-3-イルアミノ)エタノール、2-[(3-アミノピラゾロ [1,5-a] ピリミジン-7-イル)-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール、2-[(7-アミノピラゾロ [1,5-a] ピリミジン-3-イル)-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール、5,6-ジメチルピラゾロ [1,5-a] ピリミジン-3,7-ジアミン、2,6-ジメチルピラゾロ [1,5-a] ピリミジン-3,7-ジアミン、2,5,N7,N7-テトラメチルピラゾロ [1,5-a] ピリミジン-3,7-ジアミン、3-アミノ-5-メチル-7-イミダゾリルプロルアミノピラゾロ [1,5-a] ピリミジン及びそれらの付加塩類及び互変異性平衡が存在する場合にはそれらの互変異性体を挙げることができる。

【0017】

ピラゾール誘導体としては、特に、独国特許第3843892号、独国特許第4133957号及び特許出願国際公開第94/08969号、国際公開第94/08970号、仏国特許出願公開第2733749号及び独国特許出願第19543988号に記載されている化合物、例えば、4,5-ジアミノ-1-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエチル)ピラゾール、3,4-ジアミノピラゾール、4,5-ジアミノ-1-(4'-クロロベンジル)ピラゾール、4,5-ジアミノ-1,3-ジメチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-メチル-1-フェニルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-メチル-3-フェニルピラゾール、4-アミノ-1,3-ジメチル-5-ヒドラジノピラゾール、1-ベンジル-4,5-ジアミノ-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-tert-ブチル-1-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-tert-ブチル-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエチル)-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-エチル-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-エチル-3-(4'-メトキシフェニル)ピラゾール、4,5-ジアミノ-1-エチル-3-ヒドロキシメチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-ヒドロキシメチル-1-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-ヒドロキシメチル-1-イソプロピルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-メチル-1-イソプロピルピラゾール、4-アミノ-5-(2'-アミノエチル)アミノ-1,3-ジメチルピラゾール、3,4,5-トリアミノピラゾール、1-メチル-3,4,5-トリアミノピラゾール、3,5-ジアミノ-1-メチル-4-メチルアミノピラゾール、3,5-ジアミノ-4-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-1-メチルピラゾール、及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

【0018】

使用される場合、更なる酸化ベースは、染色用組成物の全重量に対して好ましくは約0.0005～12重量%、より好ましくはこの重量に対して約0.005～6重量%である。

一般的に言って、本発明の染色用組成物において使用できる(式(I)、(Ia)の化合物、更なる酸化ベース、及びカップラー)の酸付加塩類は、特に塩酸塩類、臭化水素酸塩類、硫酸塩類、クエン酸塩類、コハク酸塩類、酒石酸塩類、乳酸塩類、リン酸塩類及び酢

10

20

30

40

50

酸塩類から選択される。本発明の染色用組成物において使用できる塩基との付加塩は、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水又はアミン類で得られたものから選択される。

本発明の染色用組成物は、特にベンゼン系のニトロ染料から選択できる一又は複数の直接染料を更に含有することができる。

また、本発明の染色用組成物は、従来より毛髪の染色用組成物に使用されている種々のアジュバント類、例えば、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性又は双性イオン性の界面活性剤又はそれらの混合物、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性又は双性イオン性のポリマー類又はそれらの混合物、無機又は有機の増粘剤、酸化防止剤、浸透剤、金属イオン封鎖剤、香料、バッファー、分散剤、例えば揮発性でも非揮発性もよく、変性

10

されていていなくてもよいシリコン類のようなコンディショナー、皮膜形成剤、セラミド類、防腐剤及び乳白剤を含有してもよい。

言うまでもなく、当業者であれば、本発明の酸化染色用組成物に固有の有利な特性が、考えられる添加により悪影響を全く受けないか、実質的には受けないように留意して、上述の任意の相補的な化合物を選択するであろう。

【0019】

本発明の染色用組成物は、種々の形態、例えば、液体、クリーム、ゲル、又はケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色するのに適した任意の他の形態にすることができる。

同様に本発明は、上述した染色用組成物を使用する、ケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維の染色方法を提供する。

20

この方法において請求されるところでは、上述した少なくとも一つの染色用組成物を繊維に適用し、使用時に染色用組成物に添加されるか、同時に又は続いて適用される酸化組成物中に存在する、酸化剤によって、酸性、中性又はアルカリ性のpHで発色させる。

本発明の染色用組成物の好適な一実施態様では、染色に適した媒体中に、発色させるのに十分な量の少なくとも一つの酸化剤を含有する酸化組成物と、上述した染色用組成物を使用時に好ましくは混合する。ついで、得られた混合物をケラチン繊維に適用し、約3～50分、好ましくは約5～30分間放置した後、上記繊維をすすいで、シャンプーで洗髪し、再度すすいで乾燥させる。

酸化剤は、ケラチン繊維の酸化染色に従来から使用されている酸化剤から選択することができる、このようなものとしては、過酸化水素、過酸化尿素、臭素酸アルカリ金属塩類、過酸塩類、例えば過ホウ酸塩及び過硫酸塩、及び酵素、例えばペルオキシダーゼ及びウリカーゼのような2電子オキシドレダクターゼ、及びラッカーゼのような4電子オキシゲナーゼが挙げられる。過酸化水素が特に好ましい。

30

【0020】

上述した酸化剤を含有する酸化組成物のpHは、染色用組成物と混合した後に得られる、ケラチン繊維に適用される組成物のpHが、好ましくは約3～12、より好ましくは5～11になるような値である。これは、ケラチン繊維の染色に通常使用される、上述したもののような、酸性化剤又は塩基性化剤により、所望の値に調節される。

上述した酸化組成物は、毛髪の染色用組成物に従来から使用されている、上述したような種々のアジュバントを更に含有してもよい。

40

最終的にケラチン繊維に適用される組成物は、種々の形態、例えば、液体、クリーム、ゲルの形態、又はケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色するのに適した任意の他の形態にすることができる。

本発明は、更に多区画染色具又はキット又は任意の他の多区画包装システムを提供し、その第1の区画部は上述した染色用組成物を含み、第2の区画部は上述した酸化組成物を含む。これらの染色具は、毛髪に所望の混合物を塗布する手段を具備せしめたものであってよく、このような染色具としては、例えば、本出願人の仏国特許第2586913号に記載されている染色具を挙げることができる。

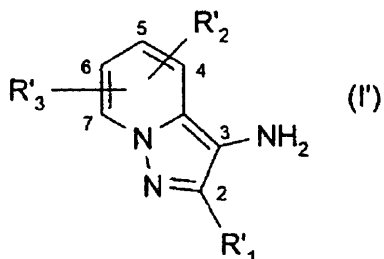
【0021】

本発明において酸化ベースとして使用される式(I)のある種の化合物は新規であり、よ

50

ってまた本発明によって提供される。

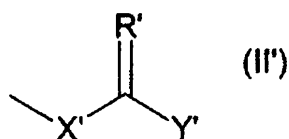
これらの新規な 3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン類及びその酸又は塩基との付加塩は次の式 (I') :



10

[上式中、

— R'_1 は、水素又はハロゲン原子；ヒドロキシル基； $(C_1 - C_4)$ アルキル基； $(C_1 - C_4)$ アルキルチオ基； $(C_1 - C_4)$ アルコキシ基；アミノ基； $(C_1 - C_4)$ アルキルアミノ基；ジ $(C_1 - C_4)$ アルキルアミノ基で、2つのアルキル基が、それらが結合する窒素原子と共に、一又は複数の窒素、酸素又は硫黄原子によって遮られていてもよい環を形成してもよいもの；複素環；又は以下の式 (II') :



20

{上式中、 R' は酸素又は窒素原子を表し、 X' は酸素原子又はNHもしくは $NH(C_1 - C_4)$ アルキル基を表し、 Y' はヒドロキシル、アミノ、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $(C_1 - C_4)$ アルコキシ、 $(C_1 - C_4)$ アルキルアミノ又はジ $(C_1 - C_4)$ アルキルアミノ基を表す}の基を表し；

— R'_2 及び R'_3 は、同一でも異なってもよく、水素原子；ハロゲン原子；ニトロ基；複素環； $NHSO_3H$ 基；スルホンアミド基；複素環、 $-CO_2H$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-PO_4H_2$ 、ヒドロキシル、トリ $(C_1 - C_4)$ アルキルアンモニウム、 $-NHSO_3H$ 、スルホンアミド、アミノ、 $(C_1 - C_4)$ アルキルアミノ及びジ $(C_1 - C_4)$ アルキルアミノ基で、2つのアルキル基が、それらが結合する窒素原子と共に、一又は複数の窒素、硫黄又は酸素原子によって遮られていてもよい環を形成してもよいもの；一又は複数のヒドロキシル又は置換もしくは非置換アミノ基によって、又は一又は複数の $-CO_2H$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 又は $-PO_4H_2$ 基によって、又は一又は複数の複素環によって置換された $(C_1 - C_4)$ アルキルチオ基；一又は複数のヒドロキシル又は置換もしくは非置換アミノ基によって、又は一又は複数の $-CO_2H$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 又は $-PO_4H_2$ 基によって、又は一又は複数の複素環によって置換された $(C_1 - C_4)$ アルコキシ基；一又は二の $(C_1 - C_4)$ アルキル基によって置換されたアミノ基であって、該アルキル基自体が置換又は未置換アミノ、トリ $(C_1 - C_4)$ アルキルアンモニウム、 $-CO_2H$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-PO_4H_2$ 、 $-NHSO_3H$ 基によって又は複素環によって置換されたものを表し；

但し、

- 基 R'_1 ないし R'_3 の少なくとも一つは水素原子以外であり；
- 基 R'_2 及び R'_3 は同時には水素原子を表すことはできず；
- R'_1 が複素環を表す場合、 R'_2 及び R'_3 はハロゲン原子及び水素原子以外であり；
- R'_1 が水素原子を表し、基 R'_2 又は R'_3 がまた水素原子を表す場合は、他の基 R'_2 又は R'_3 が7位のヒドロキシメチル基又は7もしくは5位の β -ヒドロキシエチル基以外であり；

50

— R'_{1} がメトキシ基を表し、基 R'_{2} 又は R'_{3} の一つが水素原子を表す場合は、他の基 R'_{2} 又は R'_{3} が塩素原子以外である]のものである。

【0022】

上記の式 (I') の化合物では、複素環は、5、6 又は 7 の環員と、窒素、硫黄及び酸素原子から選択される 1 ないし 3 のヘテロ原子を含む芳香族又は非芳香族環である。これらの複素環は他の複素環又はフェニル基と縮合されうる。それらは、ハロゲン原子；(C₁ - C₄) アルキル基；(C₁ - C₄) アルコキシ基；ヒドロキシ基；アミノ基；(C₁ - C₄) アルキルアミノ基；ジ(C₁ - C₄) アルキルアミノ基で、2 つのアルキル基が、それらが結合する窒素原子と共に、一又は複数の窒素、酸素又は硫黄原子によって遮られていてもよい環を形成してもよいものによって置換されうる。これらの複素環は更に (C₁ - C₄)

10

これらの複素環の例としては、特に、次の環：チアジアゾール、トリアゾール、イソキサゾール、オキサゾール、アザホスホール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアジン、チアジン、ピラジン、ピリダジン、ピリミジン、ピリジン、ジアゼピン、オキサゼピン、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、モルホリン、ピペリジン、ピペラジン、アゼチジン、ピロリドン、アジリジン、3-(2-ヒドロキシエチル)ベンゾチアゾール-3-イウム及び 1-(2-ヒドロキシエチル)-ピリジニウムを挙げることができる。

上記の式 (I I') の基としては、特に、アセトアミド、ジメチルウレア、O-メチルカルバメート、メチルカーボネート、N-ジメチルカルバメート及びエステル類を挙げること

20

【0023】

上記の式 (I') の 3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジンとしては、

- 5-ピリジン-4-イルピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3-イルアミン；
 - 4-(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-5-イル)-1-メチルピリジニウム；
 - 4-(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-5-イル)-1-(2-ヒドロキシエチル)ピリジニウム；
 - (3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-2-イル)ピリジン-2-イルメタノール；
 - 2-[(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-2-イル)ヒドロキシメチル]-1-メチルピリジニウム；
 - 2-[(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-2-イル)ヒドロキシメチル]-1-(2-ヒドロキシエチル)ピリジニウム；
 - N-7-(2-イミダゾ-1-イルプロピル)ピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3,7-ジアミン；
 - 3-[2-(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-7-イルアミノ)プロピル]-1-メチル-3H-イミダゾル-1-イウム；
 - 3-[2-(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-7-イルアミノ)プロピル]-1-(2-ヒドロキシエチル)-3H-イミダゾル-1-イウム；
 - N-5-(3-イミダゾ-1-イルプロピル)ピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3,5-ジアミン；
 - 3-[3-(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-5-イルアミノ)プロピル]-1-メチル-3H-イミダゾル-1-イウム；
 - 3-[3-(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-5-イルアミノ)プロピル]-1-(2-ヒドロキシエチル)-3H-イミダゾル-1-イウム；
- 及びその酸又は塩基との付加塩を特に挙げることができる。

30

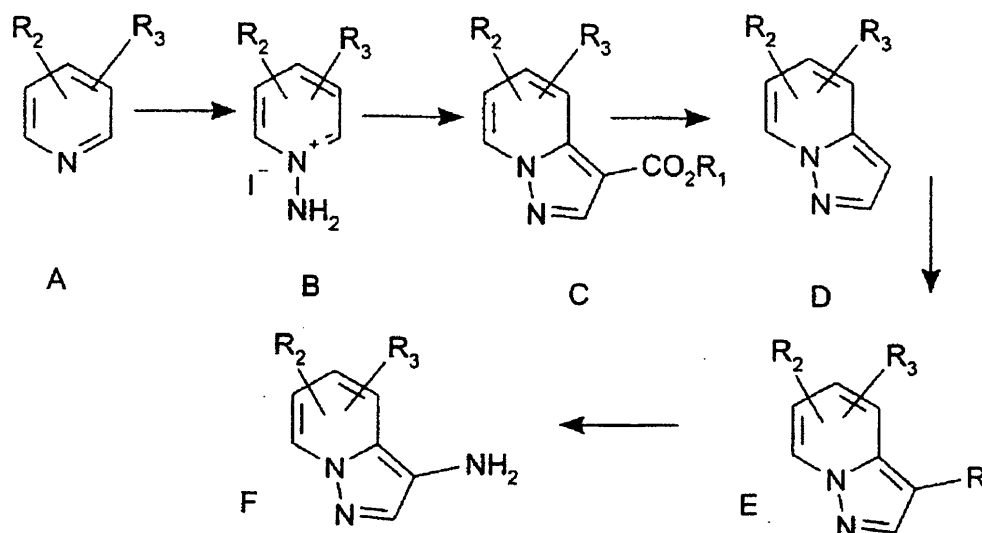
40

【0024】

上記の式 (I') の化合物の酸との付加塩は、好ましくは塩酸塩類、臭化水素酸塩類、硫酸塩類、クエン酸塩類、コハク酸塩類、酒石酸塩類、乳酸塩類、リン酸塩類及び酢酸塩類から選択される。上記の式 (I') の化合物の塩基との付加塩は、好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水又はアミン類で得られたものから選択される。

50

上記の式 (I') の新規な 3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリミジン類、より詳細には上述の式 (I) の 3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリミジン類は、既知で文献に記載された方法、例えば次の合成法に従って調製することができる：



ここで、化合物 A は例えば $\text{-NH}_2 \text{SO}_3 \text{H}$ 又は $\text{NH}_2 \text{SO}_3 \text{Ms}$ (o-メシチレンスルホニル-ヒドロキシアミン) でアミン化されて化合物 B を生じ、硫酸塩をヨウ化物塩に転換する。これらのアミン化反応は特に J. Org. Chem. 33 (1968) 3766; Chem. Pharm. Bull. 22 (1974) 482; Tet. Lett. (1972) 4133; Synthesis (1997) 1; 又は他に Bull. Chem. Soc. Jpn. 49 (1976) 1980 に記載されている。

ついで、化合物 C はプロピオール酸メチル又はエチルでの化合物 B の 1,3-両性環化によって得ることができる。この環化反応は、Liebigs Ann. Chem. (1977) 498; Tet. Lett. (1962) 387; Arch. Pharm. 321 (1988) 505; J. Het. Chem. 18 (1981) 1149; Het. 24 (1986) 3411; Biorg. Med. Chem. Lett. 3 (1993) 1477 に記載されている。

化合物 C はエステルを加水分解して対応する酸を生じさせ、ついで脱炭酸させることにより化合物 D に転換される；Liebigs Ann. Chem. (1977) 498; J. Het. Chem. 18 (1981) 1149 を参照されたい。

【0025】

化合物 D から出発して化合物 E を生じるニトロ、ニトロソ又はアリールアゾ基を示す基 R の導入は文献に記載されている方法に従って実施される。ニトロ化は例えば硝酸、硫酸と混合された硝酸、又は酢酸と混合された硝酸で実施することができる。ニトロソ化は例えば亜硝酸で実施することができる。アリールアゾ基はアリールジアゾニウム塩を化合物 D と反応させることにより導入することはできる。

これらの方法は、「Nitration Method and Mechanism」, G. Olah, R. Malhotra, S. Narang, VCH Publishers; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. 10/1 及び 10/3; 米国特許第 5 4 5 7 2 0 0 号; J. Heterocycl. Chem. 11 (1974) 223-225 に記載されている。

文献に記載された方法に従って、ニトロ、ニトロソ及びアリールアゾ基が続いて還元されて化合物 F が得られる。還元は例えば酢酸中の亜鉛、氷酢酸及亜ジチオン酸ナトリウム、酸中の塩化スズで、又は他に接触水素化により実施することができる。特に、Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. 10/1 及び 10/3; 米国特許第 5 4 5 7 2 0 0 号を参照されたい。

出発ピリジン類 (化合物 A) は開示されており、又は既知の化合物と同様にして調製することができる。ピリジン類の調製については、Comprehensive Heterocyclic Chemistry I Vol. 5, A. Katritzky, C. Rees, E. Scriven を参照されたい。

2 位が置換された式 (I) 又は (I') の化合物は、J. Het. Chem. (1975) 481; Chem. Pharm. Bull. 21 (1973) 2146 と同様にして調製することができる。

10

20

30

40

50

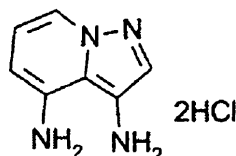
最後に本発明はケラチン繊維、特に毛髪のようなヒトのケラチン繊維の酸化染色のための酸化ベースとしての、式 (I)、(I a) 及び (I') の 3-アミノピラゾロ[1,5]ピリジン類及びその酸又は塩との付加塩の使用を提供する。

次の実施例は本発明を例証するためのものである。

【0026】

(合成例)

実施例 1：3,4-ジアミノピラゾロ[1,5-a]ピリジンジハイドロクロライド
合成



10

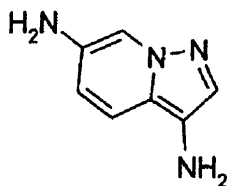
0.7 g の 3,4-ジニトロピラゾロ[1,5-a]ピリジンを、80 ml の濃塩酸中 11.1 g の塩化スズの懸濁液に添加した。反応は薄層クロマトグラフィー (TLC) によってモニターした。反応混合物の pH は水酸化ナトリウムを使用して 12 に調整した。水相を酢酸エチルで抽出し、有機相を硫酸ナトリウムで乾燥させた。有機相は 3 ml の塩酸エタノール (2.5 N の HCl) で酸性化した。これにより、0.55 g のピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3,4-ジアミンジハイドロクロライドを得た。その ^1H NMR 分析 (DMSO- d_6 、400 MHz) (δ ppm) は次の通りであった：

20

^1H NMR (DMSO d_6): 6.82 (d, 1H); 6.97 (d, 1H); 8.18 (s, 1H); 8.36 (d, 1H)。

【0027】

実施例 2：3,6-ジアミノピラゾロ[1,5-a]ピリジンの合成



30

a) 第一工程：J. Heterocycl. Chem. 11 (1974) 223-225 に従ったピラゾロ[1,5-a]ピリジンのニトロ化による 3,6-ジニトロピラゾロ[1,5-a]ピリジンの調製

3.75 ml の濃硝酸を、20 ml の濃硫酸中 4.5 g のピラゾロ[1,5-a]ピリジンの溶液に添加した。反応はガスクロマトグラフィーによってモニターした。4 時間の反応後、1 ml の硝酸を添加した。反応混合物を 200 ml の水に注ぎ、沈殿物を濾過した。

生成物は 3,4-ジニトロピラゾロ[1,5-a]ピリジンとの混合物として得られ、シリカでのフラッシュクロマトグラフィーにより単離された。 ^1H NMR 分析 (DMSO- d_6 、400 MHz) (δ ppm) は次の通りであった：

40

^1H NMR (DMSO d_6): 10.15 (d, 1H); 9.16 (s, 1H); 8.50 (dd, 1H); 8.36 (d, 1H)。

b) 第二工程：ピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3,6-ジアミンの調製

3,6-ジニトロピラゾロ[1,5-a]ピリジンの還元を、エタノール/水混合物中の亜鉛を使用して実施した。

MS (大気圧下での化学的イオン化)： MH^+ 149.1

【0028】

(染色実施例)

実施例 1～5：アルカリ性媒体中での染色

本発明の次の染色用組成物を調製した：

50

組成物	1	2	3	4	5
3,4-ジアミノピラゾロ[1,5-a]ピリジンジハイドロクロライド(式(I)の酸化ベース)	3x10 ⁻³ モル	-	-	-	-
ピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3-イルアミンハイドロクロライド(式(I)の酸化ベース)	-	3x10 ⁻³ モル	3x10 ⁻³ モル	3x10 ⁻³ モル	-
2-アセチルアミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3-イルアミンハイドロクロライド(式(I)の酸化ベース)	-	-	-	-	3x10 ⁻³ モル
2,4-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン(カップラー)	3x10 ⁻³ モル	-	3x10 ⁻³ モル	-	3x10 ⁻³ モル
3-アミノフェノール(カップラー)	-	3x10 ⁻³ モル	-	-	-
6-ヒドロキシインドール(カップラー)	-	-	-	3x10 ⁻³ モル	-
共通の染色用ビヒクル 1	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
脱塩水	計 100g	計 100g	計 100g	計 100g	計 100g

(★) 共通の染色ビヒクル 1 :

- 96° エタノール 18 g
- メタ重硫酸ナトリウムの 35% 水溶液 0.68 g
- ジエチレントリアミン五酢酸の五ナトリウム塩 1.1 g
- 20% アンモニア水 10.0 g
- 脱塩水 全体を 100 g にする量

使用時に、上述した各々の染色用組成物を、pH が 3 の 20 容量の過酸化水素溶液 (6 重量%) と混合した。

得られた混合物の各々を、白髪を 90% 含むナチュラルなグレイの髪の実に 30 分間適用した。ついで、髪の実をすすぎ、標準的なシャンプーを用いて洗髪を行い、再度すすいで、ついで乾燥させた。

得られた色調を次の表に示す：

実施例	染色 pH	得られた色調
1	10 ± 0.2	アッシュブロンド色
2	10 ± 0.2	光沢のあるマホガニー色
3	10 ± 0.2	暗い紫色
4	10 ± 0.2	銅色がかった金色
5	10 ± 0.2	僅かに紫がかった灰色

【0029】

実施例 6 ~ 10 の中性媒体における染色
以下の本発明の染色用組成物を調製した：

10

20

30

40

組成物	6	7	8	9	10
3,4-ジアミノピラゾロ[1,5-a]ピリジンジハイドロクロライド(式(I)の酸化ベース)	3x10 ⁻³ モル	-	-	-	-
ピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3-イルアミンハイドロクロライド(式(I)の酸化ベース)	-	3x10 ⁻³ モル	3x10 ⁻³ モル	3x10 ⁻³ モル	-
2-アセチルアミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3-イルアミンハイドロクロライド(式(I)の酸化ベース)	-	-	-	-	3x10 ⁻³ モル
2,4-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン(カップラー)	3x10 ⁻³ モル	-	3x10 ⁻³ モル	-	3x10 ⁻³ モル
5-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルフェノール(カップラー)	-	3x10 ⁻³ モル	-	-	-
6-ヒドロキシインドール(カップラー)	-	-	-	3x10 ⁻³ モル	-
共通の染色用ビヒクル2	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)
脱塩水	計 100g	計 100g	計 100g	計 100g	計 100g

(**)(**) 共通の染色用ビヒクル2：

- 96°エタノール 18g
- K₂HPO₄/KH₂PO₄バッファー(1.5M/1M) 10g
- メタ重亜硫酸ナトリウム 0.68g
- ジエチレントリアミン五酢酸の五ナトリウム塩 1.1g

使用時に、上述した各々の染色用組成物を、pHが3の20容量の過酸化水素水(6重量%)と混合した。

得られた混合物を、白髪を90%含有するパーマメントウェーブがかかったグレイの髪の実に30分間適用した。ついで、髪の実をすすぎ、通常のシャンプーを用いて洗髪を行い、再度すすいで乾燥した。

得られた色調を次の表に示す：

実施例	染色 pH	得られた色調
6	5.7 ± 0.2	僅かにマットな灰色
7	5.7 ± 0.2	銅色がかかった金色
8	5.7 ± 0.2	光沢のある暗い紫色
9	5.7 ± 0.2	マホガニーがかかった金色
10	5.7 ± 0.2	極く僅かに光沢のある灰色

フロントページの続き

(72)発明者 テラノバ, エリック

フランス国 エフー９２２７０ ボア コロンブ, リュ ヴィクトール ユゴー １２９

審査官 天野 貴子

(56)参考文献 特表平１０－５１１４２８（ＪＰ，Ａ）

特表平１１－５０７０６８（ＪＰ，Ａ）

特開平０６－２２０３４５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K 8/49

A61Q 5/10

C07D471/04

D06P 3/08