(19) DANMARK

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 153834 B

PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(21) Patentansøgning nr.: 4118/77

(22) Indleveringsdag: 16 sep 1977

(41) Alm. tilgængelig: 18 mar 1978

(44) Fremlagt: 12 sep 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 17 sep 1976 FR 7627957

(51) Int.Cl.[4] C 07 C 93/14
C 07 C 103/44
C 07 C 127/15
C 07 C 143/74
A 61 K 7/13

(71) Ansøger: *L'OREAL S.A.; 14; rue Royale; Paris 8e, FR

(72) Opfinder: Andree *Bugaut; FR, Alain R. *Genet; FR, Koovi G. *Dossou; FR

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Paraphenylendiaminer eller syresalte deraf til anvendelse som farvningsmiddel for keratinfibre og farvningsmiddel indeholdende disse forbindelser

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 3884627

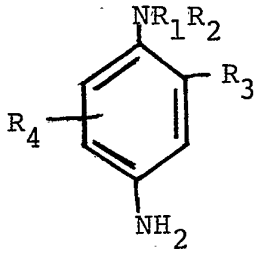
DK 153834 B

For at blive valgt til den som oxidationsfarvning betegnede hårfarvning skal paraphenylendiaminer dels vise høj grad af uskadelighed og dels, i oxiderende alkalisk medium, bibringe håret farvninger, der har de af fagmanden ønskede kvaliteter. Det er navnlig vigtigt, at de, anvendt alene, kan bibringe keratinfibre en mørk farve betegnet "grundfarvning", såsom kastanjefarve, brun, grå eller sort, uden hvilken det vil være vanskeligt at sammensætte farvningsmidler, der fører til naturlige nuancer.

I kombination med omhyggeligt udvalgte forbindelser, der betegnes koblingsmidler, skal de endvidere gøre det muligt at bibringe håret farvninger, der er rige på reflekser, lysende, med tilstrækkeligt farvespil og med god stabilitet over for lys, ugunstigt

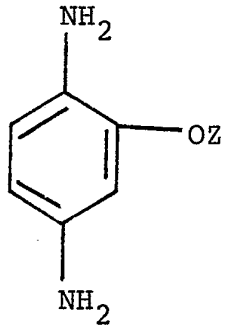
vejr og hårvask.

Fra US patentskrift 3.884.627 kendes et oxidativt hårfarvningsmiddel indeholdende p-phenylendiaminderivater med den almene formel



eller deres syreadditonssalte, hvor R_1 er alkyl eller hydroxyalkyl, R_2 er hydrogen eller hydroxyalkyl, R_3 er hydrogen, alkyl, alkoxy eller halogen, og R_4 er hydrogen, alkyl, alkoxy eller halogen, med den betingelse at R_2 er hydrogen, når R_3 er forskellig fra hydrogen, og at mindst to af grupperne R_1 til R_4 er forskellige fra hydrogen.

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte p-phenylendiaminer eller syresalte deraf til anvendelse som farvningsmiddel for keratinfibre, navnlig menneskehår, hvilke p-phenylendiaminer er ejendommelige ved, at de har den almene formel (I):



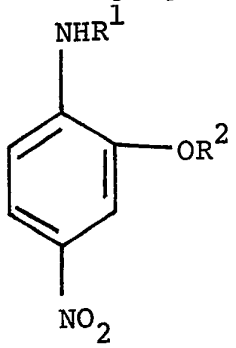
(I)

hvor Z er valgt blandt hydroxyalkyl-, alkoxyalkyl-, acylaminoalkyl-, carbalkoxyaminoalkyl-, mesylaminoalkyl-, ureidoalkyl-, aminoalkyl-, monoalkylaminoalkyl- og dialkylaminoalkyl-grupper, hvor hver alkyl- eller alkoxygruppe har 1-4 C-atomer, og acylgruppen har 2-7 C-atomer, såsom acetyl eller benzoyl.

Blandt de foretrukne syresalte kan nævnes sulfater, hydrochlorider, phosphater og tartrater.

Disse hidtil ukendte p-phenylendiaminer eller syresalte deraf udviser alle de ovennævnte fordele, der kræves for at kunne vælges til hårfarvning, og sammenlignet med de fra ovennævnte US patentskrift kendte p-phenylendiaminderivater udmærker de sig ved ikke at være mutagene, således som nedenfor nærmere demonstreret.

Forbindelserne med formlen (I) kan let fremstilles på i og for sig kendt måde under anvendelse som udgangsmateriale af en forbindelse med den almene formel (II):



(II)

hvor R^1 er et hydrogenatom eller en substituentgruppe, og R^2 er en substituentgruppe, der, med eller uden intermediær omdannelse, kan føre til gruppen Z, der figurerer i formlen (I) for de omhandlede forbindelser. Gruppen R^1 kan navnlig være en acetylgruppe eller et hydrogenatom. På dette udgangsmateriale med formlen (II) gennemføres reduktion af nitrogruppen til NH_2.

Det af opfindelsen ligeledes omfattede farvningsmiddel til keratinfibre, navnlig menneskehår, er et sådant, der består af en vandig alkalisk opløsning af en p-phenylendiamin og/eller et syresalt deraf og eventuelt en yderligere oxidationsbase, et koblingsmiddel, et direktfarvestof, et leucoderivat af en indoanilin eller indophenol, et overfladeaktivt middel, et organisk opløsningsmiddel, et fortykningsmiddel, et antioxidationsmiddel og sædvanlige hjælpestoffer og er ejendommeligt ved, at p-phenylendiaminen er en forbindelse med formlen (I) som ovenfor defineret.

Ifølge en foretrukket udførelsesform indeholder midlet ifølge opfindelsen fra 0,03 til 6 vægtprocent af mindst én forbindelse med formlen (I), baseret på kompositionens totale vægt. Midlets pH-værdi vælges med fordel inden for området fra 8 til 11,5 og er fortrinsvis beliggende mellem 9 og 10. Blandt de alkaliseringsmidler, der kan anvendes, kan nævnes ammoniak, alkylaminer, såsom ethylamin eller triethylamin, alkanolaminer, såsom mono-, di- eller tri-ethanolamin, hydroxider af natrium eller kalium eller carbonater af natrium, kalium eller ammonium.

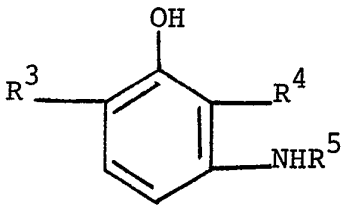
De omhandlede farvningsmidler kan som farvestof udelukkende indeholde én eller flere paraphenylendiaminer med formlen (I). Forbindelserne med formlen (I) er i virkeligheden særligt interessante ved de mørke farvninger, som de, anvendt alene, er i stand til at bibringe keratinfibre i oxiderende alkalisk medium,

navnlig i nærværelse af hydrogenperoxid. Alt efter den særlige formel for den anvendte forbindelse med formlen (I), farvningsmidlets pH-værdi, arten af alkaliseringsmiddel eller naturen af andre bestanddele i farvningsmidlet kan de farvninger, der i nærværelse af hydrogenperoxid opnås ved koncentrationer for forbindelsen med formlen (I) beliggende mellem 3 og 6 vægtprocent, variere fra mere eller mindre mørke brune, undertiden med gyldenbrune eller purpurviolette reflekser, til sorte, der ofte har violet eller blå nuance. Ved koncentrationer af forbindelsen med formlen (I) på fra 1 til 3% opnås, i nærværelse af hydrogenperoxid, farvninger af keratinfibre gående fra mere eller mindre askeblonde beige farver til gråt.

De mørke farver, som således bibringes keratinfibre, i oxiderende alkalisk medium, af forbindelserne ifølge opfindelsen, udgør hvad fagmanden betegner som den "grund", der er uomgængelig ved tilvejebringelsen af naturlige nuancer ved såkaldt oxidationsfarvning. Det er derfor klart, at farvningskvaliteterne for denne "grund", nemlig nuance og stabilitet over for lys og vejrlig, spiller en vigtig rolle for den interesse, der kan tillægges paraphenylendiaminer som "oxidationsbaser" ved hårfarvning. På dette vigtige punkt er forbindelserne med formlen (I) lige så bemærkelsesværdige ved de æstetiske kvaliteter af de opnåede nuancer som ved den tidsmæssige stabilitet af disse nuancer over for lys og vejrlig.

Endvidere er visse forbindelser med formlen (I), såsom (2,5-diamino)phenoxyethanol, i stand til i alkalisk medium, ved simpel oxidation med atmosfærisk luft, uden anvendelse af andet oxidationsmiddel, at farve keratinfibre grå. Heraf fremgår, at disse forbindelser ifølge opfindelsen, når de i farvningsmidler kombineres med direktfarvestoffer, såsom nitrofarvestoffer fra benzenrækken, har den interesse, uden anvendelse af noget oxidationsmiddel, at kunne bibringe keratinfibre meget lysende, naturlige lyse nuancer.

Forbindelserne med formlen (I) kan anvendes som oxidationsbaser i nærværelse af koblingsmidler, såsom metadiphenoler, metaphenylendiaminer, metaaminophenoler samt koblingsmidler med den almene formel (III):



(III)

hvor R^3 og R^4 er ens eller forskellige og er et hydrogenatom, en alkoxygruppe eller en alkylgruppe, og R^5 er en acyl-, carbalkoxy- eller carbamoyl-gruppe. Sammen med de ovennævnte koblingsmidler fører forbindelserne med formlen (I), i oxiderende alkalisk medium, til dannelse af farvede indoaniliner eller indaminer, hvilken dannelse finder sted in situ i keratinfiberen under oxidationsfarvningen.

Det er ønskeligt, at de farvninger, der bibringes keratinfibrene med disse indoaniliner eller disse indaminer, viser et tilstrækkeligt farvespil og en god stabilitet. Det er konstateret, at forbindelserne med formlen (I), påført på keratinfibre i kombination med koblingsmidlerne med formlen (III), i alkalisk oxiderende medium bibringer fibrene meget lysende, mere eller mindre purpuragtige, blå nuancer, der har et overraskende farvespil og en udmærket stabilitet over for lys og vejrlig. Dette er en vigtig fordel ved forbindelserne med formlen (I), i betragtning af den interesse der tillægges tilvejebringelsen af en stabil blå farve med hårmidler.

Endvidere bibringer nogle af forbindelserne med formlen (I), såsom (2,5-diamino)phenoxyethanol, i kombination med metaaminophenoler, såsom 2-methyl-5-amino-phenol, hår purpurfarvninger af god stabilitet.

Farvningsmidlerne ifølge opfindelsen kan endvidere, som nævnt, foruden paraphenylendiaminer med formlen (I), indeholde andre produkter, såsom de nedenfor anførte, enten alene eller i kombination:

1) Andre oxidationsbaser og navnlig enten paraphenylendiaminer, såsom paraphenylendiamin, 2,6-dimethyl-3-methoxy-paraphenylendiamin, 4-(N-β-methoxyethylamino)-anilin eller 4-(N,N-di-β-hydroxyethylamino)-anilin, eller paraaminophenoler, såsom paraaminophenol, 2-methyl-4-amino-phenol eller 3-chlor -4-amino-phenol,

2) leucoderivater af indoaniliner og indophenoler, såsom 4,4'-dihydroxy-2-amino-5-methyl-diphenylamin, 4,4'-dihydroxy-2-(N-hydroxyethylamino)-5-methyl-2'-chlor -diphenylamin eller 2,4'-diamino-4-hydroxy-5-methyl-diphenylamin,

3) polyaminophenoler, monoaminodiphenoler, diaminodiphenoler

eller polyhydroxybenzener, såsom 1,2,4-trihydroxybenzen,

4) direktfarvestoffer og navnlig direktfarvestoffer fra benzenrækken, såsom 1-(N,N-di-β-hydroxyethylamino)-3-nitro-4-(N'-methylamino)-benzen, 1-1-(N-methyl-N-β-hydroxyethylamino)-3-nitro-4-(N'-β-hydroxyethylamino)-benzen, 1-(N-methyl-N-β-hydroxyethylamino)-3-nitro-4-(N'-methylamino)-benzen, 3-nitro-4-(N-β-hydroxyethylamino)-anisol, 3-nitro-4-(N-β-hydroxyethylamino)-phenol, (3-nitro-4-amino)phenoxyethanol, (3-nitro-4-N-methylamino)phenoxyethanol, 2-(N-β-hydroxyethylamino)-5-nitro-anisol, 2-methyl-4-nitro-anilin og 2-nitro-5-aminophenol,

5) forskellige sædvanlige tilsætningsstoffer, såsom indtrængningsmidler, skummemidler, fortykningsmidler, antioxidantmidler, alkaliseringsmidler, parfumer, sekvestrantmidler og filmdannende produkter.

Der kan også til midlerne ifølge opfindelsen sættes vandopløselige anioniske, kationiske eller ikke-ioniske eller amfotere overfladeaktive midler. Blandt de særligt anvendelige overfladeaktive midler kan nævnes alkylbenzensulfonater, alkylnaphthalensulfonater, sulfater, ethersulfater og sulfonater af fede alkoholer, kvaternære ammoniumsalte, såsom triethylcetylammoniumbromid, cetylpyridiniumbromid, diethanolamider af fede syrer, polyoxyethylerede syrer og alkoholer og polyoxyethylenerede alkylphenoler. De overfladeaktive produkter er fortrinsvis til stede i midlet ifølge opfindelsen i en mængde beliggende mellem 0,5 og 30 vægtprocent og fortrinsvis mellem 4 og 25 vægtprocent.

Der kan også til midlet ifølge opfindelsen sættes organiske opløsningsmidler for at opløseliggøre de forbindelser, der ikke er tilstrækkeligt opløselige i vand. Blandt de opløsningsmidler, der med fordel kan anvendes, kan eksempelvis nævnes ethanol, isopropanol, glycerol, glycoler, såsom butylglycol, ethylenglycol, propylenglycol, monoethylether og monomethylether af diethylenglycol og analoge produkter. Opløsningsmidlerne kan med fordel være til stede i midlet i en mængde på fra 1 til 40 vægtprocent og fortrinsvis mellem 5 og 30 vægtprocent.

De fortykningsmidler, der kan sættes til midlet ifølge opfindelsen, kan med fordel tages fra gruppen bestående af natriumalginat, gummi arabicum, cellulosederivater, såsom methylcellulose, hydroxyethylcellulose, hydroxypropylmethylcellulose, natrium-

saltet af carboxymethylcellulose og acrylsyrepolymere. Der kan også anvendes mineralske fortykningsmidler, såsom bentonit. Fortykningsmidlerne er fortrinsvis til stede i en mængde beliggende mellem 0,5 og 5 vægtprocent, baseret på det totale farvningsmiddel, og fortrinsvis mellem 0,5 og 3 vægtprocent.

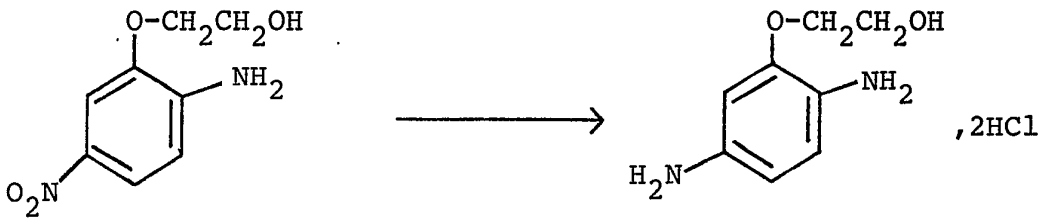
De antioxidantmidler, der kan sættes til midlet ifølge opfindelsen, kan tages fra gruppen bestående af natriumsulfit, thioglycolsyre, natriumbisulfit, ascorbinsyre og hydroquinon. Disse antioxidantmidler kan være til stede i farvningsmidlet i en mængde beliggende mellem 0,05 og 1 vægtprocent baseret på farvningsmidlets totale vægt.

Farvningsmidlet ifølge opfindelsen kan foreligge i form af en flydende opløsning, pasta, creme eller gel eller i enhver anden form, der egner sig for udførelse af en farvning af keratinfibre.

Opfindelsen beskrives nærmere gennem følgende eksempler på fremstilling af de omhandlede forbindelser med formlen (I) og på anvendelsen af disse forbindelser i farvningsmidler ifølge opfindelsen.

Eksempel 1

Fremstilling af dihydrochlorid af (2,5-diamino)phenoxyethanol.



Under omrøring blev 100 ml vand-alkohol-opløsning (93% ethanol, 7% vand), hvortil der var sat 65 g zinkpulver og 4 g ammoniumchlorid, bragt til tilbagesvaling. Derefter blev der lidt efter lidt tilsat 0,126 mol (25 g) (3-nitro-6-amino)phenoxyethanol (produkt beskrevet i fransk patentskrift nr. 74-36651).

Efter endt tilsætning blev tilbagesvaling opretholdt i 10 minutter, hvorefter reaktionsblandingen blev filtreret kogende under opsamling af filtratet i en sugeflaske indeholdende 32 ml 36%'s saltsyre afkølet i et isbad.

Ved afkøling af filtratet krystalliserede dihydrochloridet af

(2,5-diamino)phenoxyethanol.

Produktet blev lufttørret, vasket med lidt absolut alkohol og tørret i vakuum, smp. (Koflerblok): 230-232°C (dek.).

Produktet havde følgende karakteristika:

molekylvægt beregnet for $C_8H_{14}O_2N_2Cl_2$ 241

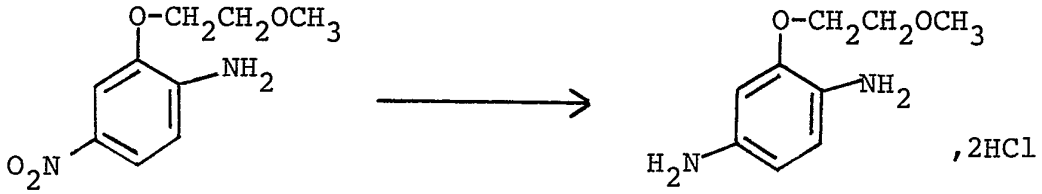
molekylvægt fundet ved potentiometrisk måling ved hjælp af en N/10 natriumcarbonatopløsning 240

Analyse af produktet gav følgende resultater:

Analyse	Beregnet for $C_8H_{14}O_2N_2Cl_2$	Fundet
C %	39,83	39,72
H %	5,80	5,98
N %	11,62	11,84
Cl %	29,46	29,37

Eksempel 2

Fremstilling af dihydrochlorid af (2,5-diamino)phenyl-β-methoxyethylether.



Under omrøring blev 250 ml vand-alkohol-opløsning (93% ethanol, 7% H_2O), hvortil der var sat 82 g zinkpulver og 5 g ammoniumchlorid, bragt til tilbagesvaling. Derefter blev der lidt efter lidt tilsat 0,165 mol (35 g) (3-nitro-6-amino)phenyl-β-methoxyethylether (produkt beskrevet i fransk patentansøgning nr. 76-12985).

Efter endt tilsætning blev tilbagesvaling opretholdt i 30 minutter, hvorefter reaktionsblandingen blev filtreret kogende under opsamling af filtratet i en sugeflaske indeholdende 80 ml 36%'s saltsyre afkølet i et isbad.

Ved afkøling af filtratet udfældede dihydrochloridet af (2,5-diamino)phenyl-β-methoxyethylether i krystalliseret form.

Det blev lufttørret, vasket med iskold absolut alkohol, omkrystalliseret af 96° alkohol og tørret i vakuum ved 60°C, smp. 218-220°C (dek.).

Det vundne produkt havde følgende karakteristika:

molekylvægt beregnet for $C_9H_{16}N_2O_2Cl_2$ 255

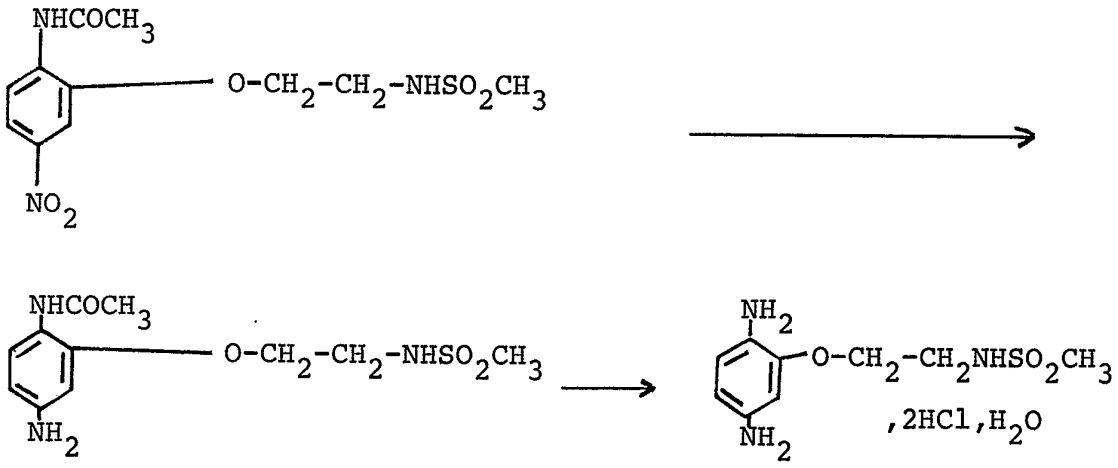
molekylvægt fundet ved potentiometrisk måling ved hjælp af N/10 natriumcarbonatopløsning 250

Analyse af det vundne produkt gav følgende resultater:

Analyse	Beregnet for $C_9H_{16}N_2O_2Cl_2$	Fundet
C %	42,35	42,44
H %	6,27	6,58
N %	10,98	10,99
Cl %	27,84	27,67

Eksempel 3

Fremstilling af dihydrochlorid af (2,5-diamino)phenyl-β-mesylaminoethylether-monohydrat.



1. Trin:

Fremstilling af (2-acetylamino-5-amino)phenyl-β-mesylaminoethylether.

Lidt efter lidt og under omrøring blev 0,006 mol (2 g) (3-nitro-6-acetylamino)phenyl-β-mesylaminoethylether (produkt beskrevet i fransk patentansøgning nr. 76-12985) sat til 10 ml vand-alkohol-opløsning (50% ethanol, 50% vand), hvortil der var sat 0,2 g ammoniumchlorid og 4 g zinkpulver, og som forud var bragt til tilbagesvaling.

Efter endt tilsætning blev reaktionsblandingen fortsat holdt under tilbagesvaling i 10 minutter, hvorefter der blev filtreret kogende.

Ved afkøling af filtratet krystalliserede (2-acetylamino-5-amino)phenyl-β-mesylaminoethylether.

Produktet blev lufttørret, vasket med en minimal mængde iskold vand-alkohol-opløsning og tørret i vakuum. Det havde smp. 105°C.

2. Trin:

Fremstilling af dihydrochloridet af (2,5-diamino)phenyl-β-mesylaminoethylether-monohydrat.

I 30 ml 35%'s saltsyre, der forud var opvarmet på kogende vandbad, blev der opløst 0,04 mol (11,5 g) (2-acetylamino-5-amino)-phenyl-β-mesylaminoethylether. Opvarmning på kogende vandbad blev opretholdt i 30 minutter.

Ved afkøling af den saltsure opløsning krystalliserede dihydrochloridet af (2,5-diamino)phenyl-β-mesylaminoethylether.

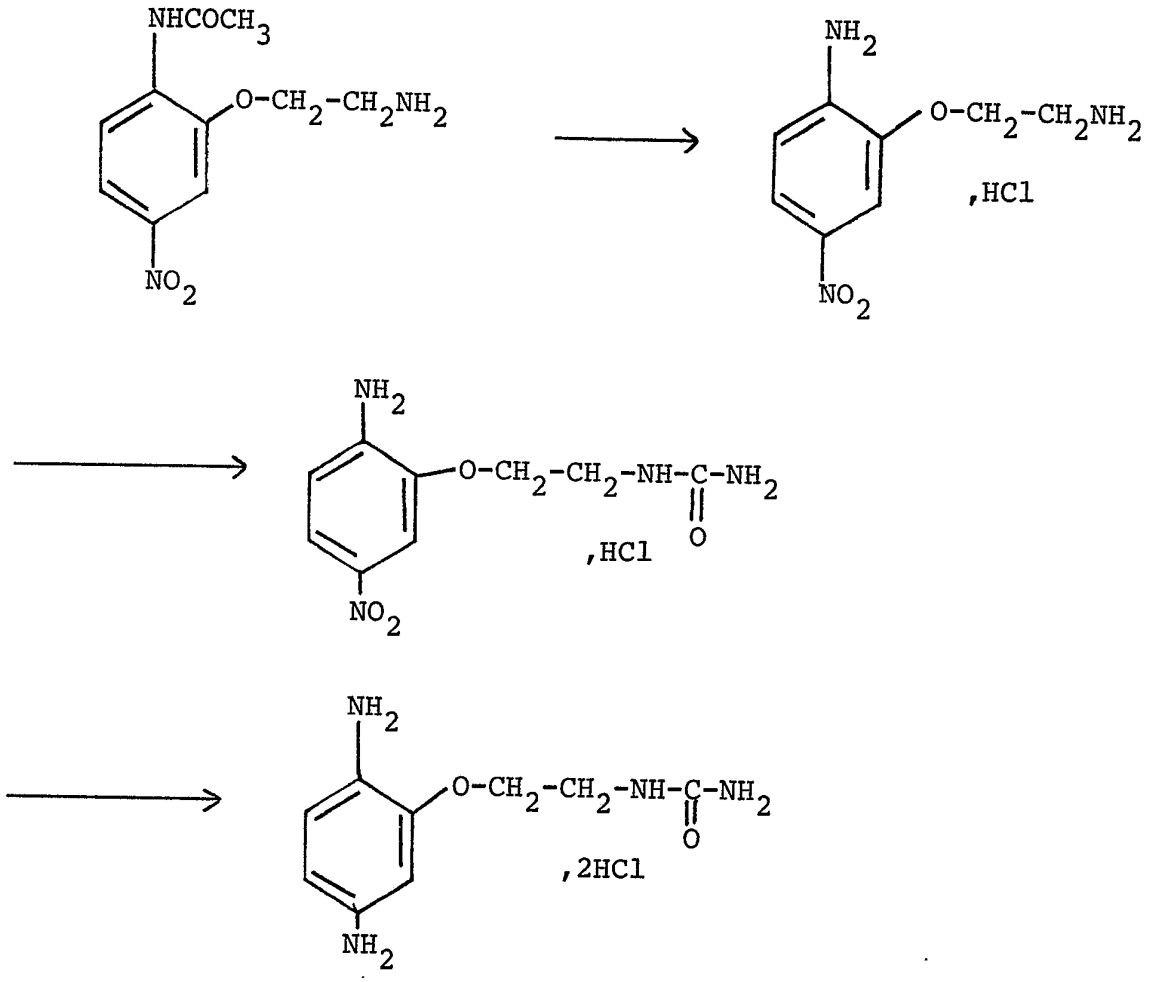
Produktet blev lufttørret, vasket med en lille smule iskold saltsyre og tørret i vakuum ved 50°C, smp. 215-218°C (dek.).

Analyse af det vundne produkt gav følgende resultater:

Analyse	Beregnet for $C_9H_{15}N_3O_3S,2HCl,H_2O$	Fundet
C %	32,15	32,05
H %	5,69	5,50
N %	12,50	12,72
Cl %	21,46	21,67
S %	9,42	9,47

Eksempel 4

Fremstilling af dihydrochlorid af (2,5-diamino)phenyl-β-ureidoethylether.



1. Trin:

Fremstilling af monohydrochlorid af (3-nitro-6-amino)phenyl-β-aminoethylether.

I fem timer blev der på kogende vandbad opvarmet 0,02 mol (4,78 g) (3-nitro-6-acetylamino)phenyl-β-aminoethylether (produkt beskrevet i fransk patentansøgning nr. 76-12985) i 15 ml 35%'s saltsyre.

Efter afkøling af den saltsure opløsning, fortynding med vand og neutralisering med ammoniak blev det i krystallinsk form udfældede (3-nitro-6-amino)phenyl-β-aminoethylether lufttørret.

Produktet blev vasket med en lille smule iskold alkohol og tørret i vakuum.

Analyse af det vundne produkt gav følgende resultater:

Analyse	Beregnet for $C_8H_{12}N_3O_3Cl$	Fundet
C %	41,12	41,14
H %	5,18	5,14
N %	17,98	18,14
Cl %	15,17	15,27

2. Trin:
Fremstilling af (3-nitro-6-amino)phenyl-β-ureidoethylether.

Til 0,072 mol (16,8 g) monohydrochlorid af (3-nitro-6-amino)-phenyl-β-aminoethylether, suspenderet i 110 ml vand, blev der under god omrøring sat 0,086 mol (7,1 g) 98%'s kaliumisocyanat opløst i 36 ml vand. Reaktionsblandingen blev opvarmet under omrøring i 1 time ved 50°C og derefter henstillet natten over ved stuetemperatur.

Det dannede produkt blev lufttørret, vasket med vand og tørret i vakuum. Efter omkrystallisation af en alkohol/acetone-opløsning og tørring i vakuum havde produktet smp. 219°C.

Analyse af det vundne produkt gav følgende resultater:

Analyse	Beregnet for $C_9H_{12}N_4O_4$	Fundet
C %	45,00	44,95
H %	5,04	5,15
N %	23,33	23,11

3. Trin:
Fremstilling af dihydrochlorid af (2,5-diamino)phenyl-β-ureidoethylether.

Under omrøring blev 10 ml 96° ethanol, hvortil der var sat 1 ml vand, 0,2 g ammoniumchlorid og 5 g zinkpulver, bragt til tilbagesvaling.

Derefter blev der lidt efter lidt tilsat 0,008 mol (2 g) (3-nitro-6-amino)phenyl-β-ureidoethylether.

Efter endt tilsætning blev opvarmning opretholdt i 10 minutter, hvorefter reaktionsblandingen blev filtreret kogende, idet filtratet blev opsamlet i en sugeflaske indeholdende 2,1 ml 36%'s saltsyre afkølet i et isbad.

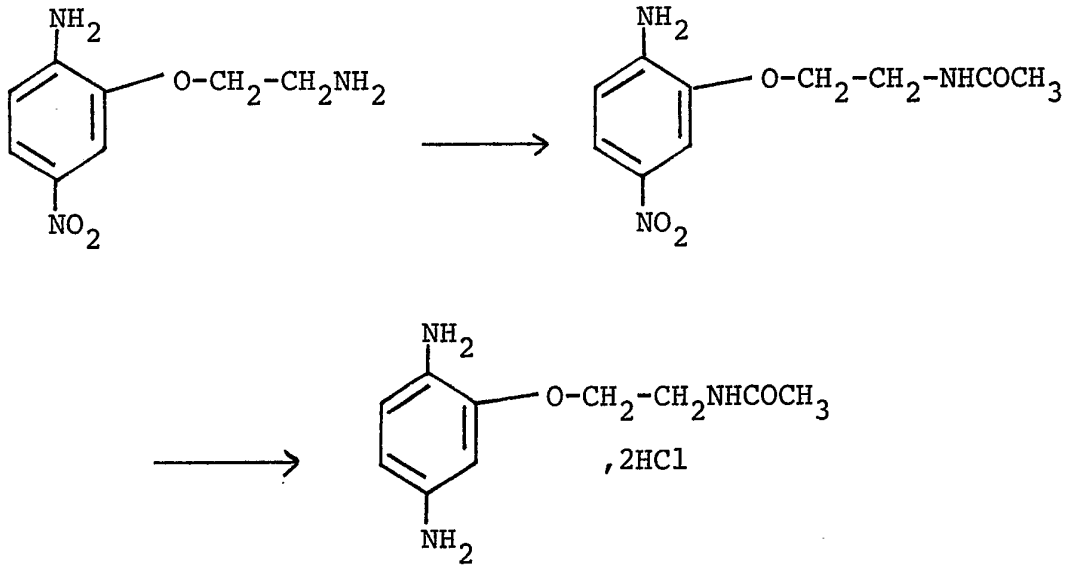
Efter afkøling af filtratet krystalliserede dihydrochloridet af (2,5-diamino)phenyl-β-ureidoethylether. Det blev lufttørret, om-

krystalliseret af 80° alkohol og tørret i vakuum ved 60°C. Dihydrochloridet krystalliserede med ét mol ethanol. Analyse af det vundne produkt gav følgende resultater:

Analyse	Beregnet for $C_9H_{16}O_2N_4Cl_2,C_2H_5OH$	Fundet
Cl %	21,54	21,69
N %	17,02	17,34

Eksempel 5

Fremstilling af dihydrochloridet af (2,5-diamino)phenyl-β-acetylaminoethylether.



1. Trin:

Fremstilling af (3-nitro-6-amino)phenyl-β-acetylaminoethylether.

Ud fra hydrochloridet af (3-nitro-6-amino)phenyl-β-aminoethylether, fremstillet i eksempel 4, blev der let ved behandling med en vandig natriumhydroxidopløsning frigjort (3-nitro-6-amino)phenyl-β-aminoethylether (smp. 129°C).

Det vundne produkt viste følgende karakteristika:

molekylvægt beregnet for $C_8H_{11}N_3O_3$	197
molekylvægt fundet ved potentiometriske målinger i eddikesyre ved hjælp af en N/10 perchlorsyreopløsning	199

Til 0,030 mol (6 g) (3-nitro-6-amino)phenyl-β-aminoethylether delvis i opløsning i 30 ml dioxan ved 40°C, blev der under omrøring sat 0,031 mol (3 ml) eddikesyreanhydrid. Omrøring blev

fortsat i 1 time ved stuetemperatur.

Det forventede produkt krystalliserede.

Det blev lufttørret, vasket med en lille smule isopropanol og tørret ved 80°C i vakuum. Det havde smp. 139°C.

Analyse af det vundne produkt gav følgende resultater:

Analyse	Beregnet for $C_{10}H_{13}N_3O_4$	Fundet
C %	50,20	50,14
H %	5,48	5,57
N %	17,57	17,38

2. Trin:

Fremstilling af dihydrochloridet af (2,5-diamino)phenyl-β-acetylaminoethylether.

Under omrøring blev 10 ml 96° ethanol, hvortil der var sat 1 ml vand, 0,2 g ammoniumchlorid og 5 g zinkpulver, bragt til tilbagesvaling. Der blev tilsat 0,01 mol (2,4 g) (3-nitro-6-amino)phenyl-β-acetylaminoethylether. Tilbagesvaling blev fortsat i 15 minutter, hvorefter reaktionsblandingen blev filtreret kogende, idet filtratet blev opsamlet i 2,1 ml 36%'s saltsyre.

Ved afkøling af filtratet krystalliserede det forventede produkt. Det blev lufttørret og tørret i vakuum ved 100°C, smp. 228-230°C (dek.).

Det vundne produkt havde følgende karakteristika:

molekylvægt beregnet for $C_{10}H_{15}N_3O_2,2HCl$ 282

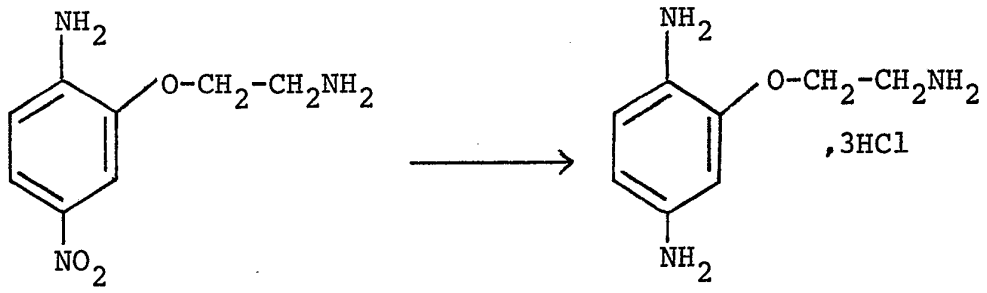
molekylvægt fundet ved potentiometrisk måling i vand ved hjælp af en N/10 natriumcarbonatopløsning 284

Analyse af det vundne produkt gav følgende resultater:

Analyse	Beregnet for $C_{10}H_{15}N_3O_2,2HCl$	Fundet
C %	42,56	42,37
H %	6,07	6,24
N %	14,89	14,72
Cl %	25,13	25,10

Eksempel 6

Fremstilling af trihydrochlorid af (2,5-diamino)phenyl-β-aminoethylether.



Under omrøring blev 10 ml ethanol, 1 ml vand, hvortil der var sat 0,2 g ammoniumchlorid og 5 g zinkpulver, bragt til tilbagesvaling. Der blev tilsat 0,01 mol (1,97 g) (3-nitro-6-amino)phenyl-β-aminoethylether.

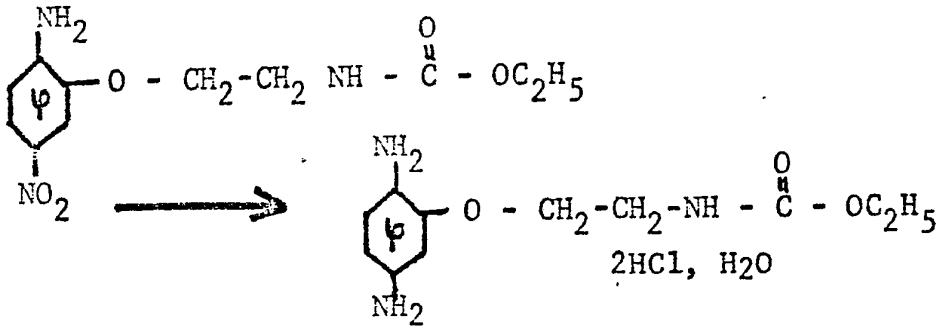
Tilbagesvaling blev fortsat i 10 minutter, hvorefter reaktionsblandingen blev filtreret kogende, idet filtratet blev opsamlet i 3,1 mol 36%'s saltsyre. Efter afkøling af filtratet krystalliserede det forventede trihydrochlorid. Det blev lufttørret, vasket med en lille smule iskold alkohol og tørret i vakuum ved 80°C, smp. 250-252°C (dek.).

Det vundne produkt havde følgende karakteristika:

molekylvægt beregnet for $C_8H_{13}N_3O,3HCl$	276,5
molekylvægt fundet ved potentiometrisk måling i vand ved hjælp af en N/10 natriumcarbonatopløsning	281

Eksempel 7

Fremstilling af dihydrochlorid af (2,5-diamino)phenyl-carbethoxyaminoethylether-monohydrat



20 ml Ethanol og 3 ml vand, hvortil der var sat 0,4 g ammoniumchlorid og 10 g zinkstøv blev bragt til tilbagesvaling under omrøring. Der blev tilsat 5,38 g (3-nitro-6-amino)phenyl-carbethoxyaminoethylether (produkt beskrevet i Eksempel 39 i fransk patentskrift 76/12985). Tilbagesvalingen opretholdtes i 20 minutter, hvorefter

den kogende reaktionsblanding blev filtreret, idet filtratet blev opsamlet i 5 ml 36% saltsyre.

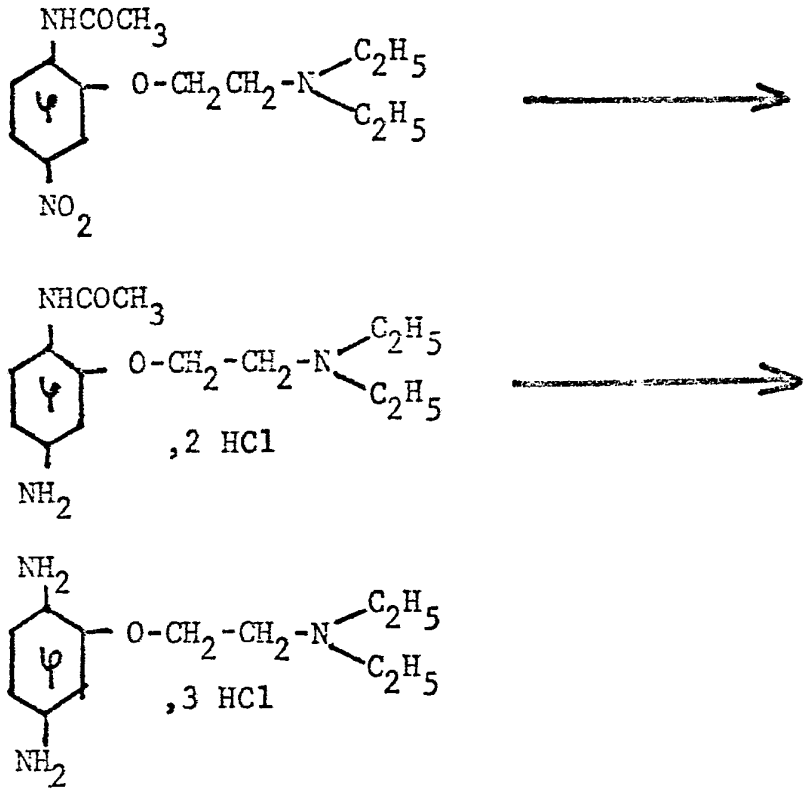
Efter afkøling af filtratet og tilsætning af 30 ml acetone blev det ønskede produkt, der var udkrystalliseret, lufttørret. Efter tørring i vakuum ved 50°C smeltede forbindelsen hen imod 168°C under dekomponering.

Analyse af produktet gav følgende resultater:

Analyse	Beregnet for $C_{11}H_{17}N_3O_3$, 2 HCl, H_2O	Fundet
C %	40,01	39,84
H %	6,41	6,12
N %	12,73	12,36
Cl %	21,47	21,44

Eksempel 8

Fremstilling af trihydrochlorid af (2,5-diamino)phenyl-diethylaminoethylether.



Trin 1: Fremstilling af dihydrochlorid af (2-acetylamino-5-amino) phenyl-diethylaminoethylether.

20 ml Ethanol og 6 ml vand, hvortil der var sat 0,6 g ammoniumchlorid og 15 g zinkstøv,blev bragt til tilbagesvaling under omrøring. Der blev tilsat 0,02 mol (5,9 g) (3-nitro-6-acetylamino) phenyl-diethylaminoethylether (produkt beskrevet i Eksempel 15 i tysk patentskrift 2.549.451). Tilbagesvalingen opretholdtes i 15 minutter, hvorefter den kogende reaktionsblanding blev filtreret, idet filtratet blev opsamlet i 4,1 ml 36% saltsyre, hvortil der var sat 4 ml ethanol. Efter afkøling af filtratet og tilsætning af 20 ml acetone krystalliserede dihydrochloridet af det ønskede produkt. Det blev lufttørret, vasket med acetone og tørret i vakuum. Det smeltede hen imod 225°C under dekomponering.

Trin 2: Fremstilling af trihydrochlorid af (2,5-diamino)phenyl-diethylaminoethylether.

0,03 mol (10 g) Dihydrochlorid af (2-acetylamino-5-amino) phenyl-diethylaminoethylether i 20 ml 36% saltsyre blev i to timer opvarmet på kogende vandbad. Der blev inddampet til tørhed i vakuum, og den tørre inddampningsrest blev omkrystalliseret af ethanol. Produktet blev lufttørret og tørret ved 55°C i vakuum, smp. 230-235°C (dek.).

Analyse af det vundne produkt gav følgende resultater:

Analyse	Beregnet for $C_{12}H_{21}N_3O$, 3 HCl	Fundet
C %	43,32	43,41
H %	7,27	7,29
N %	12,63	12,43
Cl %	31,97	31,77

Eksempel 9

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

Forbindelse ifølge eksempel 1	4	g
natriumlaurylsulfat med 19% oxyethyleneret udgangsalkohol	20	g
ethylendiamintetraeddikesyre	0,2	g
ammoniak, 22°B	1	g
vand til	100	g

pH-Værdien var 10. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxidopløsning (20 vol.).

Denne opløsning anvendt i 30 minutter ved 25°C på affarvet hår bibragte, efter skylning og vask, håret en meget mørk kastanjefarve med gyldenbrune reflekser.

Eksempel 10

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

Forbindelse ifølge eksempel 2	4	g
oleylalkohol oxyethyleneret med 2 mol ethylenoxid	4,5	g
oleylalkohol oxyethyleneret med 4 mol ethylenoxid	4,5	g
laurylamin oxyethyleneret med 12 mol ethylenoxid	4,5	g
diethanolamider af kokosfedtsyrer	9	g
monopropylenglycol	3,6	g
butylglycol	8	g
ethanol	6	g
natriumbisulfit, 40%'s	1	g
ammoniak, 22°B	10	g
vand til	100	g

pH-Værdien var 9,3. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxidopløsning (20 vol.).

Denne blanding anvendt i 30 minutter ved 25°C på affarvet hår bibragte, efter skylning og vask, håret en kaffefarve.

Eksempel 11

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

Forbindelse ifølge eksempel 1	4,5	g
butylglycol	4,5	g
laurylalkohol oxyethyleneret med 10,5 mol ethylenoxid	4,5	g
triethanolamin	10	g
vand til	100	g

pH-Værdien var 8.

Denne blanding anvendt direkte i 30 minutter på affarvet hår bibragte, efter skylning og vask, håret en lys metalgrå nuance.

Eksempel 12

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

Forbindelse ifølge eksempel 3		3 g
butylglycol		4,5 g
laurylalkohol oxyethyleneret med 10,5 mol ethylenoxid		4,5 g
ammoniak, 22°B		10 g
vand	til	100 g

pH-Værdien var 10. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat hydrogenperoxidopløsning (20 vol.).

Denne blanding anvendt på affarvet hår i 20 minutter ved 25°C bibragte, efter skylning og vask, håret en duegrå farve.

Eksempel 13

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

Forbindelse ifølge eksempel 1		4 g
butylglycol		4,5 g
laurylalkohol oxyethyleneret med 10,5 mol ethylenoxid		4,5 g
triethanolamin		10 g
vand	til	100 g

pH-Værdien var 8. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxidopløsning (20 vol.).

Denne blanding anvendt i 30 minutter ved 25°C på affarvet hår bibragte, efter skylning og vask, håret en brunsort farve med violblå reflekser.

Eksempel 14

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

Forbindelse ifølge eksempel 1		4 g
1,2,4-trihydroxybenzen		0,85 g
butylglycol		4,5 g
laurylalkohol oxyethyleneret med 10,5 mol ethylenoxid		4,5 g
triethanolamin		10 g
vand	til	100 g

pH-Værdien var 8. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxidopløsning (20 vol.).

Denne opløsning anvendt i 30 minutter ved 25°C på affarvet hår bibragte, efter skylning og vask, håret en anthracit-sort farve.

Eksempel 15

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

Forbindelse ifølge eksempel 1	4,5	g
3-nitro-4-(N-methylamino)-phenoxyethanol	0,12	g
butylglycol	4,5	g
laurylalkohol oxyethyleneret med 10,5 mol ethylenoxid	4,5	g
ammoniak, 22°B	10	g
vand til	100	g

pH-Værdien var 9,5.

Denne opløsning anvendt direkte i 30 minutter ved 25°C på affarvet hår bibragte, efter skylning og vask, håret en gylden-beige farve.

Eksempel 16

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

Forbindelse ifølge eksempel 4	3,5	g
natriumlaurylsulfat med 19% oxyethyleneret udgangsalkohol	20	g
ethylendiamintetraeddikesyre	0,2	g
ammoniak, 22°B	10	g
natriumbisulfit, 40%'s	1	g
vand til	100	g

pH-Værdien var 10. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxidopløsning (20 vol.).

Denne blanding anvendt i 30 minutter ved 25°C på affarvet hår bibragte, efter skylning og vask, håret en lys bronzefarve.

Eksempel 17

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

Forbindelse ifølge eksempel 2	0,4	g
2-methyl-5-ureido-phenol	0,26	g
3-nitro-4-(N-β-hydroxyethylamino)-anisol	0,075	g
butylglycol	10	g

diethanolamider af kokosfedtsyrer		8,2	g
ammoniak, 22°B		8	g
vand	til	100	g

pH-Værdien var 10,2. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxidopløsning (20 vol.).

Denne blanding anvendt i 20 minutter ved stuetemperatur på affarvet hår bibragte, efter skylning og vask, håret en blålig sølvgrå farve.

Eksempel 18

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

Forbindelse ifølge eksempel 1		0,603	g
2-methoxy-5-acetylamino-phenol		0,453	g
natriumlaurylsulfat med 19% oxyethyleneret udgangsalkohol		20	g
ethylendiamintetraeddikesyre		0,2	g
ammoniak, 22°B		10	g
natriumbisulfit, 40%'s		1	g
vand	til	100	g

pH-Værdien var 11. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxidopløsning (20 vol.).

Denne blanding anvendt i 20 minutter ved 25°C på naturligt 95%'s hvidt hår bibragte, efter skylning og vask, håret en lavendelblå farve.

Eksempel 19

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

Forbindelse ifølge eksempel 2		2,5	g
2-methoxy-5-carbethoxyamino-phenol		1,7	g
butylglycol		15	g
diethanolaminer af kokosfedtsyrer		7,5	g
ammoniak, 22°B		10	g
vand	til	100	g

pH-Værdien var 10. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 80 g hydrogenperoxidopløsning (20 vol.).

Denne blanding anvendt i 20 minutter ved 25°C på affarvet hår bibragte, efter skylning og vask, håret en kraftig blåviolet farve.

Eksempel 20

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

Forbindelse ifølge eksempel 2		0,765 g
5-(methylureido)-phenol		0,166 g
butylglycol		15 g
acrylsyrepolymer (molvægt = 2 til 3 millioner) solgt under handelsnavnet "Carbopol 934" fra "GOODRICH Chemical Co."		3,37 g
vand	til	100 g
ammoniak, 22°B		10 g

pH-Værdien var 9. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 75 g hydrogenperoxidopløsning (20 vol.).

Denne blanding anvendt i 30 minutter ved stuetemperatur på affarvet hår bibragte, efter skylning og vask, håret en metalgrå farve.

Eksempel 21

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

Forbindelse ifølge eksempel 1		0,15 g
2-methyl-5-ureido-phenol		0,136 g
3-nitro-4-(N-β-hydroxyethylamino)-anisol		0,125 g
butylglycol		15 g
acrylsyrepolymer (molekylvægt = 2 til 3 millioner) solgt under handelsnavnet "Carbopol 934" fra "GOODRICH Chemical Co.")		3,5 g
ammoniak, 22°B		8 g
vand	til	100 g

pH-Værdien var 8,4. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 40 g hydrogenperoxidopløsning (20 vol.).

Denne blanding anvendt på affarvet hår i 20 minutter ved 25°C bibragte, efter skylning og vask, håret en rosentræsfarve.

Eksempel 22

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

Forbindelse ifølge eksempel 3	0,35 g
2,6-dimethyl-5-acetylamino-phenol	0,197 g
3-nitro-4-(N-β-hydroxyethylamino)-phenol	0,20 g
2-nitro-5-amino-phenol	0,20 g
oleylalkohol oxyethyleneret med 2 mol ethylenoxid	4,5 g
oleylalkohol oxyethyleneret med 4 mol ethylenoxid	9 g

propylenglycol		10	g
ammoniak, 22°B		10	g
vand	til	100	g

pH-Værdien var 10,5. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxidopløsning (20 vol.).

Denne blanding anvendt i 15 minutter ved 25°C på affarvet hår bibragte, efter skylning og vask, håret en gylden sandfarve.

Eksempel 23

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

Forbindelse ifølge eksempel 3		5	g
3-nitro-4-(N-β-hydroxyethylamino)-anisol		0,2	g
monomethylether af diethylenglycol		9	g
ammoniak, 22°B		10	g
vand	til	100	g

pH-Værdien var 9,5. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxidopløsning (20 vol.).

Denne blanding anvendt i 30 minutter ved 25°C på naturligt 95%'s hvidt hår bibragte, efter skylning og vask, håret en mørk gylden kastanjefarve.

Eksempel 24

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

Forbindelse ifølge eksempel 3		0,6	g
2-methyl-5-ureido-phenol		0,314	g
3-nitro-4-(N-β-hydroxyethylamino)-phenol		0,04	g
3-nitro-6-(N-β-hydroxyethylamino)-anisol		0,1	g
butylglycol		10	g
nonylphenol med 4 mol ethylenoxid		17,6	g
nonylphenol med 9 mol ethylenoxid		17,6	g
ammoniak, 22°B		2	g
vand	til	100	g

pH-Værdien var 9,7. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxidopløsning (20 vol.).

Denne blanding anvendt i 20 minutter ved stuetemperatur på affarvet hår bibragte, efter skylning og vask, håret en lys sølvfarve.

Eksempel 25

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

Forbindelse ifølge eksempel 3		0,318 g
2,6-dimethyl-5-acetylamino-phenol		0,179 g
2,4'-diamino-4-hydroxy-5-methyl-diphenylamin		0,25 g
(3-nitro-6-amino)phenoxyethanol		0,075 g
oleylalkohol oxyethyleneret med 2 mol ethylenoxid		4,65 g
oleylalkohol oxyethyleneret med 4 mol ethylenoxid		9,3 g
propylenglycol		9,5 g
ammoniak, 22°B		7 g
vand	til	100 g

pH-Værdien var 10,3. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxidopløsning (20 vol.).

Denne blanding anvendt i 20 minutter ved stuetemperatur på affarvet hår bibragte, efter skylning og vask, håret en mørk aske-beige farve med purpurviolette reflekser.

Eksempel 26

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

Forbindelse ifølge eksempel 1		0,06 g
forbindelse ifølge eksempel 3		0,06 g
2-methoxy-5-carbethoxyamino-phenol		0,16 g
2-methyl-5-amino-phenol		0,1 g
paraaminophenol		0,15 g
dihydrochlorid af paraphenylendiamin		0,05 g
2-(N-β-hydroxyethylamino)-5-nitro-anisol		0,03 g
alkohol, 96°		10 g
diethanolamider af kokosfedtsyrer		8,5 g
ammoniak, 22°B		5 g
vand	til	100 g

pH-Værdien var 10,4. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 85 g hydrogenperoxidopløsning (20 vol.).

Denne blanding anvendt i 20 minutter ved 25°C på affarvet hår bibragte, efter skylning og vask, håret en lys kobberrød kastanjefarve.

Eksempel 27

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

Forbindelse ifølge eksempel 2		0,15 g
4-(N,N-di-β-hydroxyethylamino)-anilin-sulfat		0,18 g
paraaminophenol		0,20 g
2-methoxy-5-carbethoxyamino-phenol		0,33 g
(3-nitro-4-methylamino)phenoxyethanol		0,1 g
butylglycol		7 g
nonylphenol med 4 mol ethylenoxid		18 g
nonylphenol med 9 mol ethylenoxid		18 g
ammoniak, 22°B		5 g
vand	til	100 g

pH-Værdien var 10,3. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 50 g hydrogenperoxidopløsning (20 vol.).

Denne blanding anvendt i 20 minutter ved 25°C på affarvet hår bibragte, efter skylning og vask, håret en grålilla sølvagtig farve.

Eksempel 28

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

Forbindelse ifølge eksempel 1		1 g
2-methyl-5-ureido-phenol		0,05 g
2,6-dimethyl-5-acetylamino-phenol		0,05 g
4,4'-dihydroxy-2-(N-β-hydroxyethylamino)-5-methyl-2'-chlor-diphenylamin		0,5 g
dihydrochlorid af 2,6-diamino-hydroquinon		0,15 g
trihydrochlorid af 2,6-diamino-4-(N,N-diethylamino)-phenol		0,20 g
3-nitro-4-(N-β-hydroxyethylamino)-anisol		0,35 g
diethanolamider af kokosfedtsyrer		10 g
ammoniak, 22°B		5 g
vand	til	100 g

pH-Værdien var 10. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 40 g hydrogenperoxidopløsning (20 vol.).

Denne blanding anvendt på affarvet hår i 25 minutter ved 25°C bibragte, efter skylning og vask, håret en mørk kastanjebrun farve med purpurviolette reflekser.

Eksempel 29

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

Forbindelse ifølge eksempel 4		0,82	g
2-methoxy-5-carbethoxyamino-phenol		0,53	g
oleylalkohol oxyethyleneret med 2 mol ethylenoxid		4,5	g
oleylalkohol oxyethyleneret med 4 mol ethylenoxid		4,5	g
diethanolamider af kokosfedtsyrer		9	g
laurylamin oxyethyleneret med 12 mol ethylenoxid		4,5	g
monopropylenglycol		3,6	g
butylglycol		8	g
ethanol		5,4	g
natriumbisulfit, 40%'s		1	g
ammoniak, 22°B		10	g
vand	til	100	g

pH-Værdien var 9,5. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxidopløsning (20 vol.).

Denne blanding anvendt i 25 minutter ved 25°C på affarvet hår bibragte håret en meget lysende lilla nuance.

Eksempel 30

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

Forbindelse ifølge eksempel 1		0,6	g
2-methyl-5-carbethoxyamino-phenol		0,3	g
1-(N,N-dihydroxyethylamino)-3-nitro-4-methylamino-benzen		0,3	g
4,4'-dihydroxy-2-amino-5-methyl-diphenylamin		0,5	g
butylglycol		10	g
nonylphenol med 4 mol ethylenoxid		16	g
nonylphenol med 9 mol ethylenoxid		16	g
ammoniak, 22°B		10	g
vand	til	100	g

pH-Værdien var 10,4. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 85 g hydrogenperoxidopløsning (20 vol.).

Denne blanding anvendt i 30 minutter ved 25°C på affarvet hår bibragte, efter skylning og vask, håret en perlemorsagtig, meget let rosa, beige nuance.

Eksempel 31

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

Forbindelse ifølge eksempel 2		3	g
3-nitro-4-(N-methylamino)-phenoxyethanol		0,1	g

1-(N-methyl-N-β-hydroxyethylamino)-3-nitro-4-(N'-methylamino)-benzen		0,05 g
1-(N,N-di-β-hydroxyethylamino)-3-nitro-4-(N'-methylamino)-benzen		0,02 g
butylglycol		4,5 g
laurylalkohol oxyethyleneret med 10,5 mol ethylenoxid		4,5 g
ammoniak, 22°B		10 g
vand	til	100 g

pH-Værdien var 10. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxidopløsning (20 vol.).

Denne opløsning anvendt i 30 minutter ved 25°C på affarvet hår bibragte, efter skylning og vask, håret en bæverfarve.

Eksempel 32

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

Forbindelse ifølge eksempel 6		0,69 g
2-methoxy-5-acetylamino-phenol		0,45 g
natriumlaurylsulfat med 19% oxyethyleneret udgangsalkohol		20 g
ethylendiamintetraeddikesyre		0,2 g
ammoniak, 22°B		10 g
natriumbisulfit, 40%'s		1 g
vand	til	100 g

pH-Værdien var 10,3. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxidopløsning (100 vol.).

Denne blanding anvendt i 20 minutter ved 25°C på affarvet hår bibragte, efter skylning og vask, håret en kraftig, frisk blå nuance

Eksempel 33

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

Forbindelse ifølge eksempel 5		0,84 g
2-methoxy-5-carbethoxyamino-phenol		0,45 g
natriumlaurylsulfat med 19% oxyethyleneret udgangsalkohol		20 g
ethylendiamintetraeddikesyre		0,2 g
ammoniak, 22°B		10 g
natriumbisulfit, 40%'s		1 g
vand		100 g

pH-Værdien var 10,3. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxidopløsning (20 vol.).

Denne blanding anvendt i 20 minutter ved stuetemperatur på

affarvet hår bibragte, efter skylning og vask, håret en meget lysende og kraftig violblå farve.

Eksempel 34

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

Forbindelse ifølge eksempel 6		4 g
butylglycol		5 g
laurylalkohol oxyethyleneret med 10,5 mol ethylenoxid		5 g
ammoniak, 22°B		10 g
vand	til	100 g

pH-Værdien var 9. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxidopløsning (20 vol.).

Denne komposition anvendt i 30 minutter ved 25°C på naturligt 90% hvidt hår bibragte, efter skylning og vask, håret en meget dyb marineblå farve.

Eksempel 35

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

Forbindelse ifølge eksempel 5		4 g
butylglycol		5 g
laurylalkohol oxyethyleneret med 10,5 mol ethylenoxid		5 g
ammoniak, 22°B		10 g
vand	til	100 g

pH-Værdien var 9,8. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxidopløsning (20 vol.).

Denne blanding anvendt i 30 minutter ved 25°C på affarvet hår bibragte, efter skylning og vask, håret en mørk askeblond kastanjefarve.

Eksempel 36

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

(2,5-diamino)phenyl-carbethoxyaminoethylether--dihydrochlorid-monohydrat		0,78 g
6-amino-benzomorpholin-dihydrochlorid		0,55 g
natriumlaurylsulfat med 19% oxyethyleneret udgangsalkohol		20 g
ethylendiamintetraeddikesyre		0,2 g
vand	til	100 g

På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxid (20 vol.).

Denne blanding anvendt i 25 minutter ved 20°C på affarvet hår bibragte, efter skylning og vask, håret en frisk blå farve.

Eksempel 37

Der blev fremstillet følgende farvningsmiddel:

(2,5-diamino)phenyl-diethylaminoethylether--trihydrochlorid	0,8	g
2-methylresorcin	0,15	g
2-methyl-5-N-β-hydroxyethylamino-phenol	0,2	g
natriumlaurylsulfat med 19% oxyethyleneret udgangsalkohol	20	g
ethylendiamintetraeddikesyre	0,2	g
vand	til 100	g

På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxid (20 vol.).

Denne opløsning anvendt i 30 minutter ved 25°C på naturligt hår bibragte, efter skylning og vask, håret en beige rosa farve.

Som ovenfor nævnt udmærker de omhandlede forbindelser sig, sammenlignet med de fra ovennævnte US patentskrift 3.884.627 kendte p-phenylendiaminderivater, i henseende til mutagene egenskaber. Dette kan illustreres ved en undersøgelse af de mutagene egenskaber hos henholdsvis forbindelsen omhandlet i eksempel 13 i nævnte US patentskrift, nemlig N-methyl-2-methoxy-p-phenylendiamin (C 6302), og den i ovenstående eksempel 1 fremstillede forbindelse med formlen (I), nemlig (2,5-diamino)phenoxyethanol (C 9071).

Til undersøgelsen blev anvendt to stammer, TA 1538 og TA 98, af Salmonella typhimurium i nærværelse af metabolisk aktivering, nemlig i nærværelse af mikrosomalt rottelever-aktiveringssystem. I den nedenstående tabel er anført antallet af reverterende kolonier pr. plade. Med forbindelsen ifølge opfindelsen (C 9071) gennemførtes et enkelt forsøg, mens der med den kendte forbindelse (C 6302) gennemførtes to forsøg, for hvilke de individuelle værdier er anført

i tabellen. Som opløsningsmiddel for forsøgsforbindelserne anvendtes DMSO.

Tabel

	Dosis/plade	Reverterende kolonier/plade x)			
		TA 1538		TA 98	
Kontrol, ingen tilsætninger	0	44	34	72	81
Kontrol, DMSO	100 µl	48	35	64	68
Kontrol, 1,2-diamino-4-nitrobenzen	20 µg	2325	1674	2085	1622
Kontrol, 2-aminoanthracen	5 µg	1240	1403	1605	1905
C 6302:	10 µg	68	59	114	105
	20	112	99	152	144
	50	266	216	333	320
	100	254	210	393	428
	250	66	48	116	106
	500	48	30	72	76
	1000	39	27	64	47
	2500	28	30	36	14
	5000	22	12	13	-
C 9071:	10 µg		35		70
	20		40		84
	50		45		83
	100		48		88
	250		75		104
	500		77		145
	1000		45		81
	2500		28		62
	5000		25		44

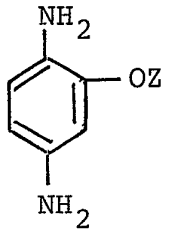
x) Antallet af spontane reverteringer i kontrolforsøg ikke subtraheret.

Det fremgår af tabellen, at det maksimale antal reverterende kolonier, der forekom i nærværelse af den kendte forbindelse C 6302, var på ca. 6 gange antallet af reverterende kolonier ved kontrolforsøget uden tilsætninger, mens det maksimale antal reverterende kolonier i nærværelse af den omhandlede forbindelse C 9071 lå på ca. 2 gange nævnte kontrolværdi. Et produkt betragtes som ikke-mutagent, når det maksimale antal reverteringer, der forekommer i nærværelse

af produktet, ikke overstiger det dobbelte af kontrolværdien. Den kendte forsøgsforbindelse er således, i modsætning til forsøgsforbindelsen ifølge den foreliggende opfindelse, tydeligt mutagen.

P A T E N T K R A V

1. p-Phenylendiaminer eller syresalte deraf til anvendelse som farvningsmiddel for keratinfibre, navnlig menneskehår, k e n d e t e g n e t ved, at p-phenylendiaminerne har den almene formel (I):



(I)

hvor Z er valgt blandt hydroxyalkyl-, alkoxyalkyl-, acylaminoalkyl-, carbalkoxyaminoalkyl-, mesylaminoalkyl-, ureidoalkyl-, aminoalkyl-, monoalkylaminoalkyl- og dialkylaminoalkyl-grupper, hvor hver alkyl- eller alkoxygruppe har 1-4 C-atomer, og acylgruppen har 2-7 C-atomer.

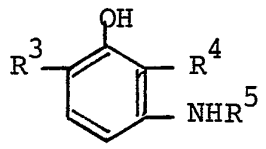
2. p-Phenylendiaminer ifølge krav 1, i form af syresalte, k e n d e t e g n e t ved, at syresaltet er et sulfat, hydrochlorid, phosphat eller tartrat.

3. Farvningsmiddel til keratinfibre, navnlig menneskehår, bestående af en vandig alkalisk opløsning af en p-phenylendiamin og/eller et syresalt deraf og eventuelt en yderligere oxidationsbase, et koblingsmiddel, et direktfarvestof, et leucoderivat af en indoanilin eller indophenol, et overfladeaktivt middel, et organisk opløsningsmiddel, et fortykningsmiddel, et antioxidationsmiddel og sædvanlige hjælpestoffer, k e n d e t e g n e t ved, at p-phenylendiaminen er en forbindelse med formlen (I) som defineret i krav 1.

4. Middel ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder fra 0,03 til 6 vægt% af forbindelsen med formlen (I), baseret på midlets totale vægt.

5. Middel ifølge krav 3 eller 4, k e n d e t e g n e t ved, at det som yderligere oxidationsbaser indeholder p-phenylendiaminer eller p-aminophenoler.

6. Middel ifølge et hvilket som helst af kravene 3-5, k e n d e t e g n e t ved, at det som koblingsmiddel indeholder en forbindelse valgt blandt m-diphenoler, m-phenylendiaminer, m-aminophenoler og koblingsmidler med den almene formel:



(III)

hvor R^3 og R^4 er ens eller forskellige og er et hydrogenatom, en alkoxygruppe eller en alkylgruppe, og R^5 er en acyl-, carbalkoxy- eller carbamoyl-gruppe.

7. Middel ifølge et hvilket som helst af kravene 3-6, k e n d e t e g n e t ved, at det som direktfarvestof indeholder et nitrofarvestof af benzenrækken.

8. Middel ifølge et hvilket som helst af kravene 3-7, k e n d e t e g n e t ved, at det yderligere indeholder en forbindelse valgt blandt polyaminophenoler, monoaminodiphenoler, diaminodiphenoler og polyhydroxybenzener.

9. Middel ifølge et hvilket som helst af kravene 3-8, k e n d e t e g n e t ved, at det har et pH beliggende mellem 8 og 11,5.

10. Middel ifølge et hvilket som helst af kravene 3-9, k e n d e t e g n e t ved, at det på anvendelsestidspunktet indeholder mindst ét oxidationsmiddel, fortrinsvis hydrogenperoxid.