

(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
27. Dezember 2001 (27.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/97764 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/13**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06690

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Juni 2001 (13.06.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 29 384.0 21. Juni 2000 (21.06.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **OBERKOBUSCH,**

Doris [DE/DE]; Auf'm Rott 81, 40591 Düsseldorf (DE).
HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 113,
40595 Düsseldorf (DE). **MÖLLER, Hinrich** [DE/DE];
Haydnstrasse 27, 40789 Monheim (DE). **GROSS, Wibke**
[DE/DE]; Viersener Strasse 23, 40549 Düsseldorf (DE).
MARTIN, Hans-Dieter [DE/DE]; Kohlrauschweg 24,
40591 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

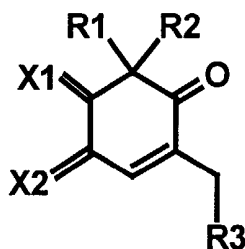
Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

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.

(54) Title: AGENT FOR DYEING KERATIN CONTAINING FIBERS

(54) Bezeichnung: MITTEL ZUM FÄRBen VON KERATINHALTIGEN FASERN



(I)

(57) Abstract: The invention relates to an agent for dyeing keratin containing fibers, especially human hair, comprising at least one cyclopentaquinolium derivative of the formula (I), wherein R¹, R², R³ independently represent a hydrogen atom or a C₁-C₄ alkyl group, and R¹ and R² together may form a ring, X¹ and X² represent an oxygen or sulfur atom or together a 1,2-arylenediimino group that in turn can be substituted in the aromatic group by halogen atoms, C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ alkoxy, nitro, amino, C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ alkylamino, hydroxy, carboxy, or sulfo groups or an additional condensed aromatic ring and is quaternated on one of the nitrogen atoms by a C₁-C₆ alkyl, aralkyl, aryl, C₂-C₄ alkenyl, or C₁-C₆ hydroxyalkyl, or carboxyalkyl group, and wherein the additional condensed aromatic ring may be substituted by halogen atoms, in halogen atoms, C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ alkoxy, nitro, amino, C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ alkylamino, hydroxy, carboxy, or sulfo groups. The invention further relates to the tautomeric forms or the physiologically acceptable salts of the inventive derivative.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, beansprucht, enthaltend mindestens ein Cyclohexenonderivat mit der Formel (I), in der bedeuten R¹, R², R³ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe, wobei R¹ und R² zusammen auch einen Ring bilden können, X¹ und X² ein Sauerstoff-, ein Schwefelatom oder gemeinsam eine 1,2-Arylendiiminogruppe, die ihrerseits im Aromaten durch Halogenatome, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, Nitro-, Amino-, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkylamino-, Hydroxy-, Carboxy-, Sulfogruppen oder einen weiteren kondensierten aromatischen Ring substituiert und an einem der Stickstoffatome durch eine C₁-C₆-Alkyl-, Aralkyl-, Aryl-, C₂-C₄-Alkenyl- oder C₁-C₆-Hydroxyalkyl-, Carboxyalkylgruppe quaterniert sein kann, wobei der weitere kondensierte aromatische Ring durch Halogenatome, in Halogenatome, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, Nitro-, Amino-, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkylamino-, Hydroxy-, Carboxy-, Sulfogruppen substituiert sein kann, oder dessen tautomere Formen oder dessen physiologisch verträgliche Salze.



WO 01/97764 A2

"Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern"

Die Erfindung betrifft ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, das mindestens ein Cyclohexenonderivat enthält, die Verwendung dieser Verbindungen in Mitteln zum Färben von keratinhaltigen Fasern sowie ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

Für das Färben von keratinhaltigen Fasern, z. B. Haaren, Wolle oder Pelzen, kommen im allgemeinen entweder direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, zur Anwendung. Kuppler- und Entwicklerkomponenten werden auch als Oxidationsfarbstoffvorprodukte bezeichnet.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone, m-Aminophenole und substituierte Pyridinderivate verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere α -Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, p-Phenylendiamin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-Amino-4-(2-hydroxyethylamino)-anisol (Lehmans Blau), 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 3-Amino-6-methoxy-2-methylamino-pyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin.

Bezüglich weiterer üblicher Farbstoffkomponenten wird ausdrücklich auf die Reihe "Dermatology", herausgegeben von Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, Bd. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kap. 7, Seiten 248 - 250 (Direktziehende Farbstoffe), und Kap. 8, Seiten 264 - 267 (Oxidationsfarbstoffe), sowie das "Europäische Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, herausgegeben von der Europäischen Kommission, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Mit Oxidationsfarbstoffen lassen sich zwar intensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften erzielen, die Entwicklung der Farbe geschieht jedoch i.a. unter dem Einfluss von Oxidationsmitteln wie z. B. H_2O_2 , was in einigen Fällen Schädigungen der Faser zur Folge haben kann. Desweiteren können einige Oxidationsfarbstoffvorprodukte bzw. bestimmte Mischungen von Oxidationsfarbstoffvorprodukten bisweilen bei Personen mit empfindlicher Haut sensibilisierend wirken. Direktziehende Farbstoffe werden unter schonenderen Bedingungen appliziert, ihr Nachteil liegt jedoch darin, dass die Färbungen häufig nur über unzureichende Echtheitseigenschaften verfügen.

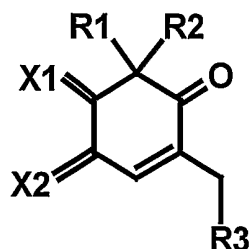
Die Verwendung der unten näher beschriebenen Cyclohexenonderivate zum Färben von keratinhaltigen Fasern ist bislang nicht bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Färbemittel für Keratinfasern, insbesondere menschliche Haare, bereitzustellen, die hinsichtlich der Farbtiefe, der Grauabdeckung und den Echtheitseigenschaften qualitativ den üblichen Oxidationshaarfärbemitteln mindestens gleichwertig sind, ohne jedoch unbedingt auf Oxidationsmittel wie z. B. H_2O_2 angewiesen zu sein. Darüber hinaus dürfen die Färbemittel kein oder lediglich ein sehr geringes Sensibilisierungspotential aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die in der Formel I dargestellten Cyclohexenonderivate sich auch in Abwesenheit von oxidierenden Agentien hervorragend zum Färben von keratinhaltigen Fasern eignen. Sie ergeben Ausfärbungen mit hervorragender Brillanz und Farbtiefe und führen zu vielfältigen Farbnuancen. Der Einsatz von oxidierenden Agentien soll dabei jedoch nicht prinzipiell ausgeschlossen werden.

3

Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend mindestens ein Cyclohexenonderivat mit der Formel I,



(I)

in der bedeuten

in der R^1 , R^2 , R^3 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, wobei R^1 und R^2 zusammen auch einen Ring bilden können,

X^1 und X^2 ein Sauerstoff-, ein Schwefelatom oder gemeinsam eine 1,2-Arylendiiminogruppe, die ihrerseits im Aromaten durch Halogenatome, C_1 - C_4 -Alkyl-, C_1 - C_4 -Alkoxy-, Nitro-, Amino-, C_1 - C_4 -Alkylamino-, Hydroxy-, Carboxy-, Sulfogruppen oder einen weiteren kondensierten aromatischen Ring substituiert und an einem der Stickstoffatome durch eine C_1 - C_6 -Alkyl-, Aryl-, C_2 - C_4 -Alkenyl- oder C_1 - C_6 -Hydroxyalkyl-, Carboxyalkylgruppe quaterniert sein kann, wobei der weitere kondensierte aromatische Ring durch Halogenatome, C_1 - C_4 -Alkyl-, C_1 - C_4 -Alkoxy-, Nitro-, Amino-, C_1 - C_4 -Alkylamino-, Hydroxy-, Carboxy-, Sulfogruppen substituiert sein kann,

oder dessen tautomere Formen oder dessen physiologisch verträgliche Salze.

Unter keratinhaltigen Fasern sind Wolle, Pelze, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Färbemittel können prinzipiell aber auch zum Färben anderer Naturfasern, wie z. B. Baumwolle, Jute, Sisal, Leinen oder Seide, modifizierter Naturfasern, wie z. B. Regeneratcellulose, Nitro-, Alkyl- oder Hydroxyalkyl- oder Acetylcellulose und synthetischer Fasern, wie z. B. Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan- und Polyesterfasern verwendet werden.

Die Verbindungen mit der Formel I sind zum großen Teil literaturbekannt, im Handel erhältlich oder nach bekannten Syntheseverfahren herstellbar.

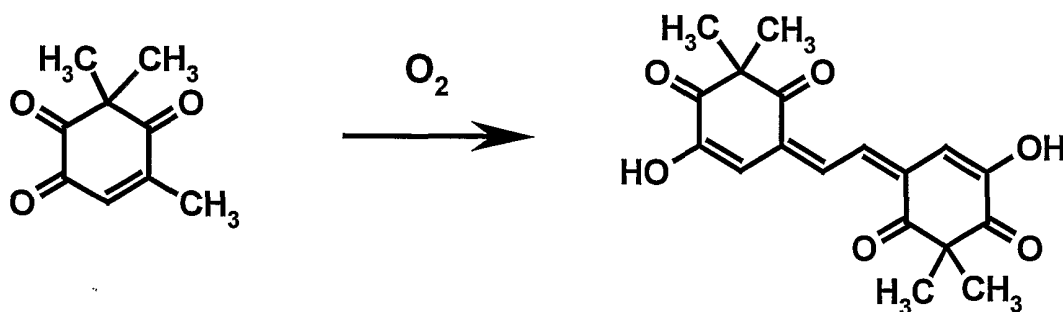
Vorzugsweise sind die Verbindungen mit der Formel I ausgewählt aus 3,3,5-

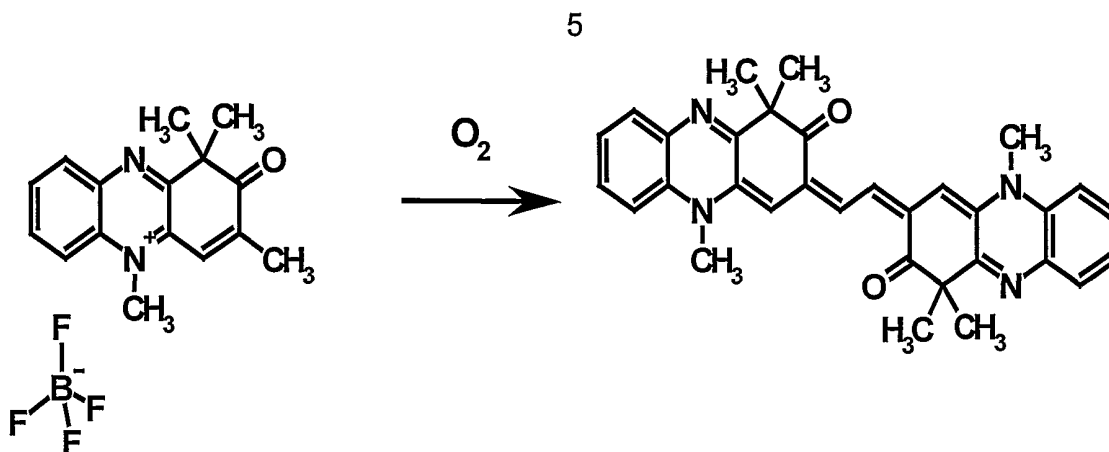
4

Trimethylcyclohex-5-en-1,2,4-trion, 3,5-Dibutyl-2-hydroxy-2,5-cyclohexadien-1,4-dion, 2-Ethyl-5-hydroxy-2,5-cyclohexadien-1,4-dion, 2-Hydroxy-3-methylphenazin, 3,10-Dimethyl-2(10H)-phenazinon, 3-Methyl-2,8-phenazindiol, 3,7-Dihydroxy-2,5-dimethyl-phenazinium-methosulfat, 1,7-Dimethyl-2,8-phenazindiol, 3,7-Dihydroxy-2,8-dimethyl-5-phenyl-phenazinium-sulfate, 1,1,3,5-Tetramethyl-2-oxo-1,2-dihydrophenazinium-, 1,1,3,5-Tetramethyl-7,8-dimethoxy-1,2-dihydro-2-oxophenazinium-tetrafluorborat, 1,1,3,5-Tetramethyl-2-oxo-8-nitro-1,2-dihydrophenazinium-tetrafluorborat, 1,1,3-Trimethyl-2-oxo-8-nitro-1,2-dihydrophenazinium-, 1,1,3-Trimethyl-5-phenyl-1,2-dihydro-2-oxophenazinium-tetrafluorborat, 8-Chlor-1,1,3,5-tetramethyl-2-oxo-1,2-dihydrophenazinium-, 8-Chlor-5-isopropyl-1,1,3-trimethyl-2-oxo-1,2-dihydrophenazinium-tetrafluorborat, -p-toluolsulfonat, -iodid, -bromid, -chlorid, -sulfat, -methylsulfat, -tetrachlorzinkat, -perchlorat, -perfluormethansulfonat, -methansulfonat, -benzolsulfonat, sowie deren beliebigen Gemischen.

Die voranstehend genannten Cyclohexenonderivate mit der Formel I werden vorzugsweise in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, verwendet. Sie können als direktziehende Färbemittel oder in Gegenwart von üblichen Oxidationsfarbstoffvorprodukten eingesetzt werden.

Verbindungen der Formel I dimerisieren in Gegenwart von Luftsauerstoff zu farbigen Verbindungen, die als direktziehende Färbemittel eingesetzt werden können und sich durch gute Echtheiten auszeichnen.





Zur Erweiterung des Farbspektrums können die Verbindungen vor, während oder nach der Dimerisierung mit Aminen umgesetzt werden. Ferner ist vor der Dimerisierung aufgrund der C-H-Acidität des Monomers auch eine Umsetzung mit Aldehyden möglich.

Färbemittel, die als färbende Komponente Cyclohexenonderivate mit der Formel I allein enthalten, werden bevorzugt für hellere Färbungen eingesetzt. Färbungen mit erhöhter Brillanz und verbesserten Echtheitseigenschaften (Lichteinheit, Wascheinheit, Reibechtheit) über einen weiten Nuancenbereich werden erzielt, wenn die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen mit der Formel I mit mindestens einer weiteren Komponente (im folgenden Komponente B genannt), ausgewählt aus Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen und aromatischen Hydroxyverbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und/oder aromatischen Aldehyden, verwendet werden. Dies sind einerseits Verbindungen, die für sich alleine keratinhaltige Fasern nur schwach färben und erst gemeinsam mit den Verbindungen der Formel I brillante Färbungen ergeben. Andererseits sind darunter aber auch Verbindungen, die bereits als Oxidationsfarbstoffvorprodukte eingesetzt werden.

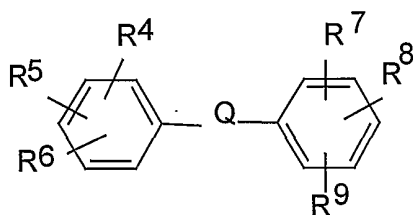
In allen Färbemitteln können auch mehrere verschiedene Cyclohexenonderivate der Formel I gemeinsam zum Einsatz kommen; ebenso können auch mehrere verschiedene Verbindungen der Komponente B gemeinsam verwendet werden.

Unter die voranstehend beschriebene Ausführungsform fällt auch die Verwendung von solchen Substanzen, die Reaktionsprodukte von Cyclohexenonderivaten der Formel I mit den genannten Verbindungen der Komponenten B darstellen, als direktziehende Fär-

bemittel. Derartige Reaktionsprodukte können z. B. durch kurzes Erwärmen der beiden Komponenten in stöchiometrischen Mengen in wässrigem neutralen bis schwach alkalischen Milieu erhalten werden, wobei sie entweder als Feststoff aus der Lösung ausfallen oder durch Eindampfen der Lösung daraus isoliert werden. Die Reaktionsprodukte können auch in Kombination mit anderen Farbstoffen oder Farbstoffvorprodukten eingesetzt werden.

Geeignete Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe als Komponente B sind z. B. primäre aromatische Amine wie N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-, N-(2-Methoxyethyl)-, 2,3-, 2,4-, 2,5-Dichlor-p-phenylendiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin-dihydrobromid, 2-, 3-, 4-Aminophenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, o-, p-Phenylendiamin, o-Toluylendiamin, 2,5-Diaminotoluol, -phenol, -phenethol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 4-Methylamino-, 3-Amino-4-(2'-hydroxyethyloxy)-, 3,4-Methylendiamino-, 3,4-Methylendioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 4-Methylamino-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 3,4-Methylendioxy-, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methyl-, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2-, 3-, 4-Aminobenzoessäure, -phenylelessigsäure, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Diaminobenzoessäure, 4-, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxy-, 4-Amino-3-hydroxybenzoessäure, 2-, 3-, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoesäure, 3-Aminophthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 2,4,5-Triaminophenol, Pentaaminobenzol, Hexaaminobenzol, 2,4,6-Triaminoresorcin, 4,5-Diaminobrenzcatechin, 4,6-Diaminopyrogallol, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, Bis-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-methan, aromatische Nitrile, Nitrogruppen-haltige Aminoverbindungen, wie 3-Amino-6-methylamino-2-nitro-pyridin, Pikraminsäure, 1-(2(3)-Nitro-4-amino)-phenylazo-2-hydroxy-7-trimethylammoniumnaphthalin-chlorid, 1-Hydroxy-2-amino-4,6-dinitro-benzol, 1-Amino-2-nitro-4-bis-(2-hydroxyethyl)-amino-benzol, 1-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-amino-5-nitro-benzol (HC Yellow Nr. 5), 1-Amino-2-nitro-4-(2-hydroxyethyl)-aminobenzol (HC Red Nr. 7), 2-Chloro-5-nitro-N-hydroxyethyl-1,4-phenylendiamin, 1-(2-Hydroxyethyl)-amino-2-nitro-4-amino-benzol (HC Red Nr. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-Amino-2-nitrophenol, 6-

Nitro-o-toluidin, 1-Amino-3-methyl-4-(2-hydroxyethyl)-amino-6-nitrobenzol (HC Violet Nr. 1), 1-Amino-2-nitro-4-(2,3-dihydroxypropyl)-amino-5-chlorobenzol (HC Red Nr. 10), 4-Amino-2-nitrodiphenyl-amino-2'-carbonsäure (2-(4-Amino-2-nitroanilino)-benzoesäure), 6-Nitro-2,5-diaminopyridin, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 1-Amino-2-(3-nitrophenylazo)-7-phenylazo-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, Dinatriumsalz (Acid blue Nr. 29), 1-Amino-2-(2-hydroxy-4-nitrophenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, Dinatriumsalz (Palatinchrome green), 1-Amino-2-(3-chlor-2-hydroxy-5-nitrophenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, Dinatriumsalz (Gallion), 4-Amino-4'-nitrostilben-2,2'-disulfonsäure, Dinatriumsalz, 2,4-Diamino-3',5'-dinitro-2'-hydroxy-5-methyl-azobenzol (Mordant brown 4), 4'-Amino-4-nitrodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4'-Amino-3'-nitrobenzophenon-2-carbonsäure, 1-Amino-4-nitro-2-(2-nitrobenzylidenamino)-benzol, 2-[2-(Diethylamino)-ethylamino]-5-nitroanilin, 3-Amino-4-hydroxy-5-nitrobenzolsulfonsäure, (Hydrat), 3-Amino-3'-nitrobiphenyl, 3-Amino-4-nitro-acenaphthen, 2-Amino-1-nitronaphthalin, 5-Amino-6-nitrobenzo-1,3-dioxol, Aniline, insbesondere Nitrogruppen-haltige Aniline, wie 4-Nitroanilin, 2-Nitroanilin, 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 1,2-Diamino-4-nitrobenzol, 1-Amino-2-methyl-6-nitrobenzol, 4-Nitro-1,3-phenylendiamin, 2-Nitro-4-amino-1-(2-hydroxyethylamino)-benzol, 2-Nitro-1-amino-4-[bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-benzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 1-Amino-5-chlor-4-(2-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest, wie sie in der Formel II dargestellt sind



(II)

in der R⁴ für eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Hydroxyalkyl-, C₁₋₄-Alkoxy- oder C₁₋₄-Alkoxy-C₁₋₄-alkylgruppen substituiert sein kann, steht, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ für Wasserstoff, eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Hydroxyalkyl, C₁₋₄-Alkoxy-, C₁₋₄-Aminoalkyl- oder C₁₋₄-Alkoxy-C₁₋₄-alkylgruppen substituiert sein kann, stehen, und Q für eine direkte Bindung, eine gesättigte oder ungesättigte, ggf. durch Hydroxygruppen substituierte Kohlenstoffkette mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Carbonyl-, Sulfonyl- oder Iminogruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, oder eine Gruppe mit der Formel III



(III)

in der Y eine direkte Bindung, eine CH_2 - oder CHOH -Gruppe bedeutet,

Z und Z' unabhängig voneinander für ein Sauerstoffatom, eine NR^{10} -Gruppe, worin R^{10} Wasserstoff, eine C_{1-4} -Alkyl- oder eine Hydroxy- C_{1-4} -alkylgruppe bedeutet, die Gruppe $\text{O}-(\text{CH}_2)_p\text{-NH}$ oder $\text{NH}-(\text{CH}_2)_{p'}\text{-O}$, worin p und p' 2 oder 3 sind, stehen und o eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

wie beispielsweise 4,4'-Diaminostilben und dessen Hydrochlorid, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure-mono- oder -di-Na-Salz, 4-Amino-4'-dimethylaminostilben und dessen Hydrochlorid, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, -sulfid, -sulfoxid, -amin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, -diphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyl, 3,3',4,4'-Tetraamino-benzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)propan, -2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, N,N-Bis-[2-(4-aminophenoxy)-ethyl]-methylamin, N-Phenyl-1,4-phenylendiamin.

Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, insbesondere als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

Geeignete stickstoffhaltige heterocyclische Verbindungen sind z. B. 2-, 3-, 4-Amino-, 2-Amino-3-hydroxy-, 2,6-Diamino-, 2,5-Diamino-, 2,3-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 2-Methylamino-3-amino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 2,6-Dimethoxy-3,5-diamino-, 2,4,5-Triamino-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diamino-, 4,5,6-Triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-, 2,4-, 4,5-Diamino-, 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, -1,2,4-triazol, 3-Amino-, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol, 2-, 3-, 8-Aminochinolin, 4-Aminochinaldin, 2-, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 5-, 6-Aminoindazol, 5-, 7-Aminobenzimidazol, -benzothiazol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin sowie Indol- und Indolinderivaten, wie 4-, 5-, 6-, 7-Aminoindol, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin und 4-Hydroxyindolin. Weiterhin als heterocyclische Verbindungen können erfindungsgemäß die in der DE-U1-299 08 573 offenbarten Hydroxypyrimidine eingesetzt werden. Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, z. B. als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

Geeignete aromatische Hydroxyverbindungen sind z. B. 2-, 4-, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, Resorcin, 3-Methoxyphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, 2-, 3-, 4-Methoxy-, 3-Dimethylamino-, 2-(2-Hydroxyethyl)-, 3,4-Methylenedioxyphenol, 2,4-, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, -phenylessigsäure, Gallussäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure, -acetophenon, 2-, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 1,5-, 2,3-, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure, 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure.

Als Aminosäuren kommen bevorzugt alle natürlich vorkommenden und synthetischen α -Aminosäuren in Frage, die z.B. die durch Hydrolyse aus pflanzlichen oder tierischen Proteinen, z.B. Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein zugänglichen Aminosäuren erhalten werden können. Dabei können sowohl sauer als auch alkalisch reagierende Aminosäuren eingesetzt werden. Bevorzugte Aminosäuren sind Arginin, β -Alanin, Histidin, Tyrosin, Phenylalanin, DOPA (Dihydroxyphenylalanin), Ornithin, Lysin und Tryptophan, Prolin. Aber auch andere Aminosäuren, wie z.B. 6-Aminocapronsäure, können eingesetzt werden.

Die Oligopeptide können dabei natürlich vorkommende oder synthetische Oligopeptide, aber auch die in Polypeptid- oder Proteinhydrolysaten enthaltenen Oligopeptide sein, sofern sie über eine für die Anwendung in den erfindungsgemäßen Färbemitteln ausreichende Wasserlöslichkeit verfügen. Als Beispiele sind z.B. Glutathion oder die in den Hydrolysaten von Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein enthaltenen Oligopeptide zu nennen. Bevorzugt ist dabei die Verwendung gemeinsam mit Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder mit aromatischen Hydroxyverbindungen.

Als geeignete Beispiele für aromatische Aldehyde können z. B. Salicylaldehyd, 3-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxybenzaldehyd, o-Anisaldehyd, m-Anisaldehyd, p-Anisaldehyd, 4-Hydroxy-3-methylbenzaldehyd, 2-Hydroxy-3-methylbenzaldehyd, 2-Hydroxy-5-methylbenzaldehyd, 2-Hydroxy-4-methylbenzaldehyd, 2,3-Dihydroxybenzaldehyd, 2,5-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 3,5-Dihydroxybenzaldehyd, 2,3-Dihydrobenzo[b]furan-5-carboxaldehyd, Piperonal, 4-Ethoxybenzaldehyd, 3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzaldehyd, Vanillin, Isovanillin, 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,6-Trihydroxybenzaldehyd, 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 3-Chlor-4-hydroxybenzaldehyd, 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, 2,6-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dihy-

droxy-5-methoxybenzaldehyd, 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 4-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 1-Hydroxy-2-naphthaldehyd, 2-Methoxy-1-naphthaldehyd, 4-Methoxy-1-naphthaldehyd, 2-Hydroxyacetophenon, 4-Hydroxyacetophenon, 2,4-Dihydroxyacetophenon, 2-Hydroxyzimtaldehyd, 4-Hydroxyzimtaldehyd, 2,4-Dihydroxyzimtaldehyd, 4-Hydroxy-benzylidenacetone, 4-Hydroxy-3-methoxybenzylidenacetone, 4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd (Coniferylaldehyd), 3,5-Dimethoxy-4-hydroxyzimtaldehyd, 4-Hydroxycinnamylidenacetaldehyd, 4-Methoxycinnamylidenacetaldehyd genannt werden.

Die Verbindungen der Komponente B werden besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, 2-Chlor-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-Aminophenol, p-Phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,5-Diaminotoluol, 3,4-Methylendioxyanilin, 2-Amino-4-(2-hydroxyethylamino)-anisole, 2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol, 3-Amino-2,4-dichlor-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Diethylaminomethyl-4-aminophenol, 2-Dimethylaminomethyl-4-aminophenol, 2,6-Dichlor-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 3,4-Methylendioxyphenol, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,5-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-pyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol, 5,6-Dihydroxyindol und 5,6-Dihydroxyindolin, β -Alanin, L-Prolin, L-Lysin, DL-Tyrosin sowie deren mit vorzugsweise anorganischen Säuren gebildeten physiologisch verträglichen Salze.

Die voranstehend genannten Verbindungen der Komponente B können in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, eingesetzt werden. Weiterhin kann es erfindungsgemäß besonders bevorzugt sein, die Verbindung der Formel I und die Verbindung der Komponente B im molaren Mengenverhältnis von 2 : 1 bis 1 : 2, insbesondere etwa äquimolar, einzusetzen. Beim Einsatz von Verbindungen der Komponente B, die mehrere Aminogruppen enthalten, werden die Verbindungen der Formel I einerseits und die Verbindungen der Komponente B andererseits bevorzugt in stöchiometrisch molaren Mengenverhältnissen eingesetzt.

Zur Erlangung weiterer und intensiverer Ausfärbungen können die erfindungsgemäßen

Mittel zusätzlich Farbverstärker enthalten. Die Farbverstärker sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Piperidin, Piperidin-2-carbonsäure, Piperidin-3-carbonsäure, Piperidin-4-carbonsäure, Pyridin, 2-Hydroxypyridin, 3-Hydroxypyridin, 4-Hydroxypyridin, Imidazol, 1-Methylimidazol, Histidin, Pyrrolidin, Prolin, Pyrrolidon, Pyrrolidon-5-carbonsäure, Pyrazol, 1,2,4-Triazol, Piperazidin, deren Derivate sowie deren physiologisch verträglichen Salzen.

Die voranstehend genannten Farbverstärker können in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, eingesetzt werden.

Auf die Anwesenheit von Oxidationsmitteln, z. B. H_2O_2 , kann dabei verzichtet werden. Es kann jedoch u. U. wünschenswert sein, den erfindungsgemäßen Mitteln zur Erzielung der Nuancen, die heller als die zu färbende keratinhaltige Faser sind, Wasserstoffperoxid oder andere Oxidationsmittel zuzusetzen. Oxidationsmittel werden in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, eingesetzt. Ein für menschliches Haar bevorzugtes Oxidationsmittel ist H_2O_2 .

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den erfindungsgemäß enthaltenen Verbindungen zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe, z. B. aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole, wie z. B. die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie Pikraminsäure 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 4-N-Ethyl-1,4-bis-(2'-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol-hydrochlorid und 1-Methyl-3-nitro-4-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol. Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie sie beispielsweise in Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamil-

lenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten sind, enthalten.

Es ist nicht erforderlich, dass die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Färbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen von unter 45°C intensive Färbungen. Sie eignen sich deshalb besonders zum Färben von menschlichen Haaren. Zur Anwendung auf dem menschlichen Haar können die Färbemittel üblicherweise in einen wasserhaltigen kosmetischen Träger eingearbeitet werden. Geeignete wasserhaltige kosmetische Träger sind z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen wie z. B. Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf den keratinhaltigen Fasern geeignet sind. Falls erforderlich ist es auch möglich, die Färbemittel in wasserfreie Träger einzuarbeiten.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykoethersulfate der Formel $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykoether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2 bis 15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C_8 - C_{22} -Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $-COO^{(-)}$ - oder $-SO_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylam-

moniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C₈₋₁₈-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C₁₂₋₁₈-Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C₁₂₋₂₂-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C₈₋₂₂-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethyl-

ammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-aminomodifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid®S 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so dass man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeengte Homologenverteilungen wer-

den dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliniummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fraktionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,

17

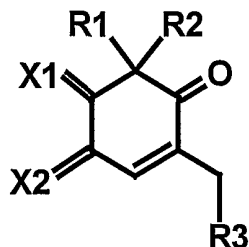
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate, Imidazole, Tannine, Pyrrol,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft sowie
- Antioxidantien.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z. B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Für das Färbeergebnis kann es vorteilhaft sein, den Färbemitteln Ammonium- oder Metallsalze zuzugeben. Geeignete Metallsalze sind z. B. Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valeriate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, wobei Natriumacetat, Lithiumbromid, Calciumbromid, Calciumgluconat, Zinkchlorid, Zinksulfat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Ammoniumcarbonat, -chlorid und -acetat bevorzugt sind. Diese Salze sind vorzugsweise in einer Menge von 0,03 bis 65, insbesondere von 1 bis 40, mmol bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten.

Der pH-Wert der gebrauchsfertigen Färbezubereitungen liegt üblicherweise zwischen 2 und 11, vorzugsweise zwischen 5 und 10.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von Cyclohexenonderivaten mit der Formel I,

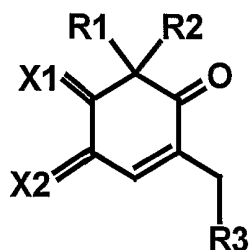


(I)

in der R^1 , R^2 , R^3 , X^1 und X^2 wie oben definiert sind,
oder dessen tautomere Formen oder dessen physiologisch verträgliche Salze
als eine färbende Komponente in Oxidationshaarfärbemitteln.

Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Färbemittel, enthaltend

A) mindestens ein Cyclohexenonderivat mit der Formel I,



(I)

in der R^1 , R^2 , R^3 , X^1 und X^2 wie oben definiert sind, oder dessen tautomere Formen
oder dessen physiologisch verträgliche Salze und

B) mindestens eine Verbindung ausgewählt aus Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen und aromatischen Hydroxyverbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und/oder aromatischen Aldehyden,
sowie übliche kosmetische Inhaltsstoffe, auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

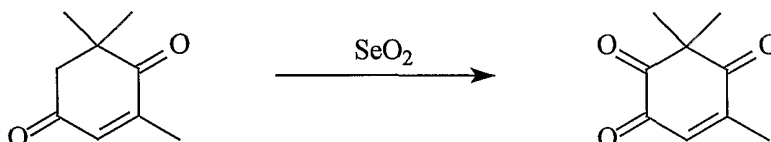
Die Cyclohexenonderivate der Formel I und die Verbindungen der Komponente B können entweder gleichzeitig auf das Haar aufgebracht werden oder aber auch nacheinander, wobei es unerheblich ist, welche der beiden Komponenten zuerst aufgetragen wird. Die fakultativ enthaltenen Ammonium- oder Metallsalze können dabei der ersten oder der zweiten Komponente zugesetzt werden. Zwischen dem Auftragen der ersten und der zweiten Komponente können bis zu 30 Minuten Zeitabstand liegen. Auch eine Vorbehandlung der Fasern mit der Salzlösung ist möglich.

Die Cyclohexenonderivate der Formel I und die Verbindungen der Komponente B können entweder getrennt oder zusammen gelagert werden, entweder in einer flüssigen bis pastösen Zubereitung (wässrig oder wasserfrei) oder als trockenes Pulver. Werden die Komponenten in einer flüssigen Zubereitung zusammen gelagert, so sollte diese zur Verminderung einer Reaktion der Komponenten weitgehend wasserfrei sein. Bei der getrennten Lagerung werden die reaktiven Komponenten erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander innig vermischt. Bei der trockenen Lagerung wird vor der Anwendung üblicherweise eine definierte Menge warmen (30 bis 80°C) Wassers hinzugefügt und eine homogene Mischung hergestellt.

20
Beispiele

Herstellung der eingesetzten Färbekomponenten

Beispiel 1: Darstellung von 3,3,5-Trimethyl-cyclohex-5-en-1,2,4-trion



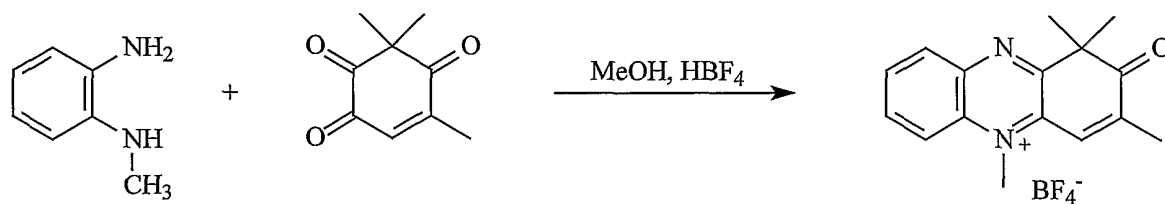
In einem 1 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler wurden 65 g (0,43 mol) käufliches 6-Oxoisophoron (3,5,5-Trimethyl-cyclohex-2-en-1,4-dion) in 100 ml destilliertem 1,4-Dioxan mit einer Lösung von 50 g (0,45 mol) Selendioxid in 400 ml destilliertem 1,4-Dioxan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde rasch auf 130°C Ölbadtemperatur aufgeheizt, wobei sich die Lösung rot verfärbte. Nach ca. 7 Stunden wurde vom ausgefallenen Selen abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde in eine Kristallisationsschale gegossen, worin er erstarrte. Es wurde aus Hexan umkristallisiert. Das von den roten selenorganischen Verbindungen noch orange gefärbte Produkt wurde gemörsert und in eine Extraktionshülse gegeben. Anschließend wurde mit 700 ml Hexan extrahiert, bis das im Soxhletextraktor verbleibende Hexan nur noch schwach gelb gefärbt war. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und die Extraktion nochmals mit 700 ml Hexan wiederholt. Beim Erkalten kristallisierte das Produkt bereits in gelben Nadeln aus.

Ausbeute: 43 g (0,26 mol), 60 % der Theorie

Smp.: 87°C

Beispiel 2: Darstellung von 1,1,3,5-Tetramethyl-1H-phenazin-2-on bzw. 1,1,3,5-Tetramethyl-5a,9a-dihydro-1H-phenazin-2-on

21



In einem 250 ml Kolben wurden 2,72 g (16 mmol) 3,3,5-Trimethyl-cyclohex-5-en-1,2,4-trion in 80 ml Methanol vorgelegt und mit 25 ml 32%iger Tetrafluorborsäure versetzt. Dann wurden 2,00 g (16 mmol) N-Methyl-o-phenyldiamin in 40 ml Methanol schnell zugegeben und das Reaktionsgemisch 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es fiel ein gelb-beiger Feststoff aus, welcher abfiltriert wurde. Es wurde mehrmals mit kleinen Mengen Methanol gewaschen.

Ausbeute: 4,15 g (12,2 mmol), 75% der Theorie

Herstellung der Färbegle

Die angegebene Menge der Komponente mit der Formel I wurde ggf. unter Zusatz von Ammoniak in Wasser gelöst und die Lösung mit 2 % Natrosol®250 HR verdickt. (Färbegle 1 und 2) bzw. in eine Mischung aus Cetiol®868, Paraffinöl, Glycerinmonostearat und Dehydol®L24 eingetragen (Färbegel 3). Die Zusammensetzung der Farbgele ist in der folgenden Tabelle 1 wiedergegeben.

Zusammensetzung der Färbegle (Tab. 1)

Komponenten	Färbegel 1 Menge (g)	Färbegel 2 Menge (g)	Färbegel 3 Menge (g)
3,3,5-Trimethylcyclohex- 5-en-1,2,4-trion	3,3	-----	-----
1,1,3,5-Tetramethyl- 2-oxo-1,2-dihydro- phenazinium-tetrafluoroborat	-----	6,8	-----
1,1,3-Trimethyl-5-phenyl- 1,2-dihydro-2-oxophenazinium- tetrafluoroborat	-----	-----	3,91
Natrosol® 250 HR	2	2	-----
Cetiol® 868	-----	-----	19,22
Paraffinöl, dünnflüssig	-----	-----	57,65
Glycerinmonostearat	-----	-----	9,61
Dehydol® LS4	-----	-----	9,61
Wasser, dest.	ad 100	ad 100	-----

Herstellung der Farbcremes

Texapon®NSO, Dehyton®K, Hydrenol®D, Lorol® techn. und Eumulgin®B2 wurden unter Zusatz von ca. 10 g Wasser bei 80° C emulgiert. Separat wurden die Farbstoffe in Wasser gelöst, mit Ammoniak oder NaOH sowie Ascorbinsäure und Natriumsulfit versetzt und die Lösung mit der Emulsion vermischt. Die einzelnen Zusammensetzungen sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Legende zu Tabellen 1 und 2

Natrosol® 250 HR	= Hydroxyethylcellulose
Texapon® NSO	= Na-Laurylethersulfat (26.5 - 27%ig)
Dehyton® K	= Cocoamidopropylbetain (29 - 32%ig)
Hydrenol® D	= Cetearylalkohol
Lorol®, techn.	= Kokosfettalkohol
Eumulgin® B 2	= Ceteareth-20

Das Färbegel 1 oder 2 wurde mit einer der Farbcremes aus Tab. 2 im Gewichtsverhältnis 1:1 vermischt, mit Ammoniak oder Weinsäure auf den in Tab. 3 angegebenen pH-Wert eingestellt und auf Haarsträhnen (Kerling, naturweiß) appliziert. Die Einwirkzeit betrug 30 min. bei 32° C.

Es wurden die in Tab. 3 genannten Farbergebnisse gemäß Deutschem Farbatlas erhalten:

Tabelle 2

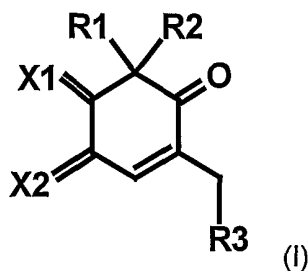
Komponenten	A	B	C	D	E	F
Texapon [®] NSO	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
Dehyton [®] K	12,50	12,50	12,50	12,50	12,50	12,50
Hydrenol [®] D	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50
Lorol [®] , techn	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Eumulgin [®] B2	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
4,4'-Diamino- diphenylendiamin*H ₂ SO ₄	5,95	-	-	-	-	-
N,N-Bis(2-hydroxyethyl)- p-phenylendiamin	-	5,89	-	-	-	-
1-(2-Hydroxyethyl)-2,5- diaminobenzol	-	-	5,01	-	-	-
2-Methylamino-3-amino- 6-methoxypyridin	-	-	-	4,52	-	-
4-(N,N-Dimethyl- amino)benzaldehyd	-	-	-	-	3,00	-
4-Dimethylamino- zimtaldehyd	-	-	-	-	-	3,50
Natriumsulfit	0,10	0,10	0,10	0,10	-	-
Ascorbinsäure	0,10	0,10	0,10	0,10	-	-
Ammoniak, 25%ig	4,50	5,00	4,00	4,50	4,00	4,50
Wasser, dest.	ad 100	ad 100	ad 100	Ad 100	ad 100	ad 100
pH-Wert	8,95	9,40	8,78	9,08	9,27	8,89

Tabelle 3

Färbegel	Farbcreme	pH	Farbergebnis
1	-	2,3	maisgelb
2	-	6,1	dunkelblau
2	-	9,3	blauschwarz
1	A	8,85	olivbraun
1	B	8,9	nußbraun
1	B	6,2	dunkelbraun
1	C	9,5	champagner
1	D	9,3	olivbraun
2	A	5,6	nickelgrün
2	A	9,4	dunkelgrün
2	B	6,6	dunkelbraun
2	B	8,8	grüngrau
2	C	6,6	dunkelgrün
2	C	9,4	dunkelgrün
2	D	5,8	oliv
2	D	9,1	olivbraun
2	E	6,7	dunkelblau
2	F	5,9	dunkelgrün
3	A	9,5	graugrün
3	B	9,4	nutria
3	C	9,3	haarbraun
3	D	9,1	graugelb

Patentansprüche

1. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend als färbende Komponente mindestens ein Cyclohexenonderivat mit der Formel I,



in der bedeuten

R^1 , R^2 , R^3 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, wobei R^1 und R^2 zusammen auch einen Ring bilden können,

X^1 und X^2 ein Sauerstoff-, ein Schwefelatom oder gemeinsam eine 1,2-Arylendiiminogruppe, die ihrerseits im Aromaten durch Halogenatome, C_1 - C_4 -Alkyl-, C_1 - C_4 -Alkoxy-, Nitro-, Amino-, C_1 - C_4 -Alkylamino-, Hydroxy-, Carboxy-, Sulfogruppen oder einen weiteren kondensierten aromatischen Ring substituiert und an einem der Stickstoffatome durch eine C_1 - C_6 -Alkyl-, Aralkyl-, Aryl-, C_2 - C_4 -Alkenyl-, C_1 - C_6 -Hydroxyalkyl- oder Carboxyalkylgruppe quaterniert sein kann,

wobei der weitere kondensierte aromatische Ring durch Halogenatome, C_1 - C_4 -Alkyl-, C_1 - C_4 -Alkoxy-, Nitro-, Amino-, C_1 - C_4 -Alkylamino-, Hydroxy-, Carboxy-, Sulfogruppen substituiert sein kann,

oder dessen tautomere Formen oder dessen physiologisch verträgliche Salze.

2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Verbindungen mit der Formel I 3,3,5-Trimethylcyclohex-5-en-1,2,4-trion, 3,5-Dibutyl-2-hydroxy-2,5-cyclohexadien-1,4-dion, 2-Ethyl-5-hydroxy-2,5-cyclohexadien-1,4-dion, 2-Hydroxy-3-methylphenazin, 3,10-Dimethyl-2(10H)-phenazinon, 3-Methyl-2,8-phenazindiol, 3,7-Dihydroxy-2,5-dimethyl-phenazinium-methosulfat, 1,7-Dimethyl-2,8-phenazindiol, 3,7-Dihydroxy-2,8-dimethyl-5-phenyl-phenazinium-sulfate, 1,1,3,5-Tetramethyl-2-oxo-1,2-dihydrophenazinium-, 1,1,3,5-Tetramethyl-7,8-dimethoxy-1,2-dihydro-2-oxophenaninium-tetrafluoroborat, 1,1,3,5-Tetramethyl-2-oxo-8-nitro-1,2-dihydro-

phenazinium-tetrafluorborat, 1,1,3-Trimethyl-2-oxo-8-nitro-1,2-dihydrophenazinium-, 1,1,3-Trimethyl-5-phenyl-1,2-dihydro-2-oxophenazinium-tetrafluorborat, 8-Chlor-1,1,3,5-tetramethyl-2-oxo-1,2-dihydrophenazinium-, 8-Chlor-5-isopropyl-1,1,3-trimethyl-2-oxo-1,2-dihydrophenazinium-tetrafluorborat, -p-toluolsulfonat, -iodid, -bromid, -chlorid, -sulfat, -methylsulfat, -tetrachlorzinkat, -perchlorat, -perfluormethansulfonat, -methansulfonat, -benzolsulfonat sowie deren beliebigen Gemischen eingesetzt werden.

3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Cyclohexenonderivate der Formel I in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zusätzlich mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen und aromatischen Hydroxyverbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und/oder aromatischen Aldehyden, enthält.
5. Mittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die weitere Verbindung ausgewählt ist aus
 primären oder sekundären Aminen aus der Gruppe, bestehend aus N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, N-(2-Methoxyethyl)-, 2,3-, 2,4-, 2,5-Dichlor-p-phenylendiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin-dihydrobromid, 2-, 3-, 4-Aminophenol, o-, m-, p-Phenylendiamin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,5-Diaminotoluol, -phenol, -phenethol, 4-Methylamino-, 3-Amino-4-(2'-hydroxyethyloxy)-, 3,4-Methylendiamino-, 3,4-Methylendioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 4-Methylamino-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methyl-, 4-Amino-2-aminomethyl-phenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 2-Diethylaminomethyl-4-aminophenol, 2-Dimethylaminomethyl-4-aminophenol, 2,6-Dichlor-4-aminophenol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2-, 3-, 4-Aminobenzoessäure, -phenylelessigsäure, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Diaminobenzoessäure, 4-, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxy-, 4-Amino-3-hydroxy-benzoessäure, 2-, 3-, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Ami-

no-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoesäure, 3-Aminophthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol-tetrahydrochlorid, 2,4,5-Triaminophenol-trihydrochlorid, Pentaaminobenzol-pentahydrochlorid, Hexaaminobenzol-hexahydrochlorid, 2,4,6-Triaminoresorcin-trihydrochlorid, 4,5-Diaminobrenzcatechinsulfat, 4,6-Diaminopyrogallol-dihydrochlorid, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin-sulfat, aromatische Nitrile, Nitrogruppen-haltige Aminoverbindungen, wie 3-Amino-6-methylamino-2-nitro-pyridin, Pikraminsäure, 1-(2(3)-Nitro-4-amino)-phenylazo-2-hydroxy-7-trimethylammoniumnaphthalin-chlorid, 1-Hydroxy-2-amino-4,6-dinitro-benzol, 1-Amino-2-nitro-4-bis-(2-hydroxyethyl)-aminobenzol, 1-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-amino-5-nitro-benzol (HC Yellow Nr. 5), 1-Amino-2-nitro-4-(2-hydroxyethyl)-aminobenzol (HC Red Nr. 7), 2-Chloro-5-nitro-N-hydroxyethyl-1,4-phenylendiamin, 1-(2-Hydroxyethyl)-amino-2-nitro-4-amino-benzol (HC Red Nr. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-Amino-2-nitrophenol, 6-Nitro-o-toluidin, 1-Amino-3-methyl-4-(2-hydroxyethyl)-amino-6-nitrobenzol (HC Violet Nr. 1), 1-Amino-2-nitro-4-(2,3-dihydroxypropyl)-amino-5-chlorobenzol (HC Red Nr. 10), 4-Amino-2-nitrodiphenyl-amino-2'-carbonsäure (2-(4-Amino-2-nitroanilino)-benzoesäure), 6-Nitro-2,5-diaminopyridin, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 1-Amino-2-(3-nitrophenylazo)-7-phenylazo-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, Dinatriumsalz (Acid blue Nr. 29), 1-Amino-2-(2-hydroxy-4-nitrophenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, Dinatriumsalz (Palatinchrome green), 1-Amino-2-(3-chlor-2-hydroxy-5-nitrophenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, Dinatriumsalz (Gallion), 4-Amino-4'-nitrostilben-2,2'-disulfonsäure, Dinatriumsalz, 2,4-Diamino-3',5'-dinitro-2'-hydroxy-5-methyl-azobenzol (Mordant brown 4), 4'-Amino-4-nitrodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4'-Amino-3'-nitrobenzophenon-2-carbonsäure, 1-Amino-4-nitro-2-(2-nitrobenzylidenamino)-benzol, 2-[2-(Diethylamino)-ethylamino]-5-nitroanilin, 3-Amino-4-hydroxy-5-nitrobenzolsulfonsäure, (Hydrat), 3-Amino-3'-nitrobiphenyl, 3-Amino-4-nitro-acenaphthen, 2-Amino-1-nitronaphthalin, 5-Amino-6-nitrobenzo-1,3-dioxol, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, Bis-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-methan, Aniline, insbesondere Nitrogruppen-haltige Aniline, wie 4-Nitroanilin, 2-Nitroanilin, 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 1,2-Diamino-4-nitrobenzol, 1-Amino-2-methyl-6-nitrobenzol, 4-Nitro-1,3-phenylendiamin, 2-Nitro-4-amino-1-(2-hydroxyethylamino)-benzol, 2-Nitro-1-amino-4-[bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-benzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 1-Amino-5-chlor-4-(2-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol, Aniline, insbesondere Nitrogruppen-haltige

29

Aniline, wie 4-Nitroanilin, 2-Nitroanilin, 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 1,2-Diamino-4-nitrobenzol, 1-Amino-2-methyl-6-nitrobenzol, 4-Nitro-1,3-phenylendiamin, 2-Nitro-4-amino-1-(2-hydroxyethylamino)-benzol, 2-Nitro-1-amino-4-[bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-benzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 1-Amino-5-chlor-4-(2-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest wie 4,4'-Diaminostilben-dihydrochlorid, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure, Na-Salz, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, -sulfid, -sulfoxid, -amin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, -diphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyl-tetrahydrochlorid, 3,3',4,4'-Tetraamino-benzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan-tetrahydrochlorid, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan-tetrahydrochlorid, 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)-propan, -2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, N,N-Bis-[2-(4-aminophenoxy)-ethyl]methylamin-trihydrochlorid, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-, 3-, 4-Amino-, 2-Amino-3-hydroxy-, 2,6-Diamino-, 2,5-Diamino-, 2,3-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-, 2,4,5-Triamino-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 4,5,6-Triamino-, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-, 2,4-, 4,5-Diamino-, 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 2,3,4-Trimethylpyrrol, 2,4-Dimethyl-3-ethyl-pyrrol, 3,5-Diaminopyrazol, -1,2,4-triazol, 3-Amino-, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol, 2-,3-, 8-Aminochinolin, 4-Amino-chinaldin, 2-, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 5-, 6-Aminoindazol, 5-, 7-Amino-benzimidazol, -benzothiazol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin sowie Indol- und Indolinderivaten, wie 4-, 5-, 6-, 7-Aminoindol, 4-, 5-, 6-, 7-Hydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin, 4-Hydroxyindolin und die in DE-U1-299 08 573 offenbarten Hydroxypyrimidine, sowie jeweils aus den mit vorzugsweise anorganischen Säuren gebildeten physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen, aromatischen Hydroxyverbindungen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-, 4-, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, Resorcin, 3-Methoxyphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, 2-, 3-, 4-Methoxy-, 3-Dimethylamino-, 2-(2-Hydroxyethyl)-, 3,4-Methylendioxyphenol, 2,4-, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, -phenyllessigsäure, Gallussäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure, -acetophenon, 2-, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 1,5-, 2,3-, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure, 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure,

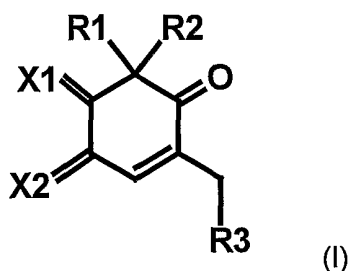
Aminosäuren ausgewählt aus der Gruppe Arginin, Histidin, Tyrosin, Phenylalanin, β -Alanin, DOPA (Dihydroxyphenylalanin), Ornithin, Lysin, Prolin und Tryptophan, Oligopeptide ausgewählt aus Glutathion oder die in den Hydrolysaten von Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein enthaltene Oligopeptide,

aromatischen Aldehyden ausgewählt aus der Gruppe Salicylaldehyd, 3-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxybenzaldehyd, o-Anisaldehyd, m-Anisaldehyd, p-Anisaldehyd, 4-Hydroxy-3-methylbenzaldehyd, 2-Hydroxy-3-methylbenzaldehyd, 2-Hydroxy-5-methylbenzaldehyd, 2-Hydroxy-4-methylbenzaldehyd, 2,3-Dihydroxybenzaldehyd, 2,5-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 3,5-Dihydroxybenzaldehyd, 2,3-Dihydrobenzo[b]furan-5-carboxaldehyd, Piperonal, 4-Ethoxy-benzaldehyd, 3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzaldehyd, Vanillin, Isovanillin, 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,6-Trihydroxybenzaldehyd, 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 3-Chlor-4-hydroxybenzaldehyd, 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, 2,6-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxy-5-methoxybenzaldehyd, 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 4-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 1-Hydroxy-2-naphthaldehyd, 2-Methoxy-1-naphthaldehyd, 4-Methoxy-1-naphthaldehyd, 2-Hydroxyacetophenon, 4-Hydroxyacetophenon, 2,4-Dihydroxyacetophenon, 2-Hydroxyzimtaldehyd, 4-Hydroxyzimtaldehyd, 2,4-Dihydroxyzimtaldehyd, 4-Hydroxy-benzylidenaceton, 4-Hydroxy-3-methoxybenzylidenaceton, 4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd (Coniferylaldehyd), 3,5-Dimethoxy-4-hydroxyzimtaldehyd, 4-Hydroxycinnamylidenacetaldehyd, 4-Methoxycinnamylidenacetaldehyd.

6. Mittel nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die weitere Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, 2-Chlor-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-Aminophenol, p-Phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,5-Diaminotoluol, 3,4-Methylendioxyanilin, 2-Amino-4-(2-hydroxyethylamino)-anisol, 2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol, 3-Amino-2,4-dichlor-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Diethylaminomethyl-4-aminophenol, 2-Dimethylaminomethyl-4-aminophenol, 2,6-Dichlor-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 3,4-Methylendioxyphenol, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,5-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 4-Hy-

droxy-2,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-pyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 5,6-Dihydroxyindol und 5,6-Dihydroxyindolin, β -Alanin, L-Prolin, L-Lysin, DL-Tyrosin sowie jeweils aus den vorzugsweise mit anorganischen Säuren gebildeten physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Farbverstärker ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Piperidin, Piperidin-2-carbonsäure, Piperidin-3-carbonsäure, Piperidin-4-carbonsäure, Pyridin, 2-Hydroxypyridin, 3-Hydroxypyridin, 4-Hydroxypyridin, Imidazol, 1-Methylimidazol, Histidin, Pyrrolidin, Prolin, Pyrrolidon, Pyrrolidon-5-carbonsäure, Pyrazol, 1,2,4-Triazol, Piperazidin oder deren beliebigen Gemischen enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es direkt ziehende Farbstoffe aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel, enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** Ammonium- oder Metallsalze ausgewählt aus der Gruppe der Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valeriate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, zugegeben werden.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Oxidationsmittel, insbesondere H_2O_2 , in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, enthält.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es anionische, zwitterionische oder nichtionische Tenside enthält.
12. Verwendung von Cyclohexenonderivaten mit der Formel I,



in der bedeuten

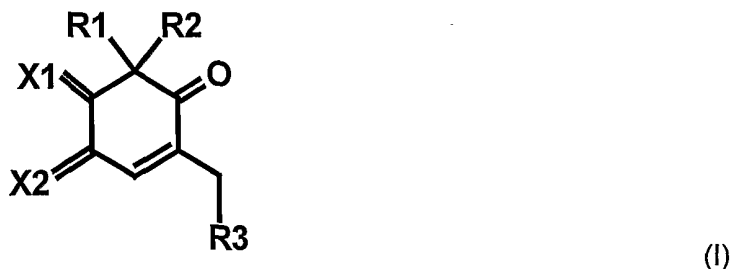
R^1 , R^2 , R^3 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, wobei R^1 und R^2 zusammen auch einen Ring bilden können, X^1 und X^2 ein Sauerstoff-, ein Schwefelatom oder gemeinsam eine 1,2-Arylendiiminogruppe, die ihrerseits im Aromaten durch Halogenatome, C_1 - C_4 -Alkyl-, C_1 - C_4 -Alkoxy-, Nitro-, Amino-, C_1 - C_4 -Alkylamino-, Hydroxy-, Carboxy-, Sulfogruppen oder einen weiteren kondensierten aromatischen Ring substituiert und an einem der Stickstoffatome durch eine C_1 - C_6 -Alkyl-, Aralkyl-, Aryl-, C_2 - C_4 -Alkenyl-, C_1 - C_6 -Hydroxyalkyl- oder Carboxyalkylgruppe quaterniert sein kann,

wobei der weitere kondensierte aromatische Ring durch Halogenatome, in Halogenatome, C_1 - C_4 -Alkyl-, C_1 - C_4 -Alkoxy-, Nitro-, Amino-, C_1 - C_4 -Alkylamino-, Hydroxy-, Carboxy-, Sulfogruppen substituiert sein kann,

oder dessen tautomeren Formen oder deren physiologisch verträglichen Salzen als eine färbende Komponente in Oxidationshaarfärbemitteln.

13. Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Färbemittel, enthaltend

A) mindestens ein Cyclohexenonderivat mit der Formel I



in der bedeuten

R^1 , R^2 , R^3 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, wobei R^1 und R^2 zusammen auch einen Ring bilden können,

X^1 und X^2 ein Sauerstoff-, ein Schwefelatom oder gemeinsam eine 1,2-Arylendiiminogruppe, die ihrerseits im Aromaten durch Halogenatome, C_1 - C_4 -Alkyl-, C_1 - C_4 -Alkoxy-, Nitro-, Amino-, C_1 - C_4 -Alkylamino-, Hydroxy-, Carboxy-, Sulfogruppen oder einen weiteren kondensierten aromatischen Ring substituiert und an einem der Stickstoffatome durch eine C_1 - C_6 -Alkyl-, Aralkyl-, Aryl-, C_2 - C_4 -Alkenyl- oder C_1 - C_6 -Hydroxyalkyl- Carboxyalkylgruppe, quaterniert sein kann,

wobei der weitere kondensierte aromatische Ring durch Halogenatome, C_1 - C_4 -Alkyl-, C_1 - C_4 -Alkoxy-, Nitro-, Amino-, C_1 - C_4 -Alkylamino-, Hydroxy-, Carboxy-, Sulfogruppen substituiert sein kann

oder dessen tautomere Formen oder dessen physiologisch verträgliche Salze,

B mindestens eine Verbindung ausgewählt aus Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen und aromatischen Hydroxyverbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und/oder aromatischen Aldehyden, sowie übliche kosmetische Inhaltsstoffe, auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.