



CH 684 593 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 684 593 A5

(51) Int. Cl.⁵: C 07 C 215/16
A 61 K 7/13

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(21) Gesuchsnummer: 3073/92

(22) Anmeldungsdatum: 01.10.1992

(30) Priorität(en): 01.10.1991 DE 4132615

(24) Patent erteilt: 31.10.1994

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 31.10.1994

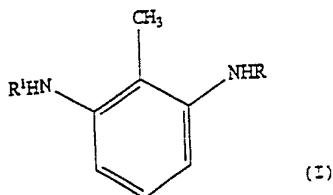
(73) Inhaber:
Hans Schwarzkopf GmbH, Hamburg 50 (DE)

(72) Erfinder:
Akram, Mustafa, Dr., Hamburg 61 (DE)
Seidel, Winfried, Dr., Quickborn (DE)
Schlenter, Wolfgang, Hamburg 1 (DE)

(74) Vertreter:
Bovard AG, Bern 25

(54) **Substituierte 2,6-Diaminotoluole, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Färbemittel für keratinische Fasern, die diese enthalten.**

(57) Die substituierten 2,6-Diaminotoluole der Formel I, worin R und R¹ die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, sind nützlich als Kupplerkomponenten für Haarfärbemittel. Die Verfahren zu ihrer Herstellung sind in den Ansprüchen 4 und 5 und Färbemittel für Keratinfasern sind in den Ansprüchen 6 bis 10 definiert. Die mit dem Färbemittel erzeugten Färbungen sind stabil, leuchtend und farbintensiv. Sie weisen verbesserte Eigenschaften gegenüber Angriffen von Schweiß, saurem Regen, Waschmitteln, Sonnenlicht, UV-Strahlung, Meerwasser und dergleichen auf.



CH 684 593 A5

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind neue substituierte 2,6-Diaminotoluole, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Färbemittel für keratinische Fasern, die diese enthalten.

Eine besondere Bedeutung für die Färbung von Haaren besitzen die sogenannten Oxidationsfarben, die durch oxidative Kupplung von Entwicklungskomponenten (wie z.B. p-Phenylendiaminen, p-Amionphenolen oder p-Diaminopyridinen) mit Kupplungskomponenten (wie z.B. Phenolen, Resorcinen, m-Aminophenolen, m-Phenylendiaminen, Naphtolen oder Pyrazolonen) entstehen. Unter den anwendungstechnischen Randbedingungen (tiefe Färbetemperatur und kurze Färbedauer) ergeben sie intensive Farben mit sehr guten Echtheiten. In der Pelzfärbung spielen die Oxidationsfarben ebenfalls eine bedeutende Rolle. Gute Oxidationsfarbstoffvorprodukte müssen in erster Linie die folgenden anwendungstechnischen Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung mit dem jeweiligen Kupplungs- bzw. Entwicklungskomponenten die gewünschte Farbe, die ein gutes Aufzieh- und Ausgleichsvermögen auf Haar bzw. Pelz besitzen soll, in ausreichender Intensität ergeben. Die gebildeten Farbstoffe müssen allgemein stabil und speziell waschecht, lichtecht, schweisseccht und thermostabil sein. Insbesondere dürfen sie unter den Tragebedingungen nicht zu Farbverschiebungen der ursprünglichen Nuance neigen. Darüber hinaus sollen sie toxikologisch und dermatologisch unbedenklich sein.

Diese Anforderungen sind nicht immer in Einklang zu bringen. Dies wird besonders deutlich auf dem Gebiet der sogenannten Blaukuppler. Mit dem 2,6-Diaminotoluol liegt hier als Stand der Technik eine Verbindung vor, die einerseits anwendungstechnisch nicht völlig befriedigt, da die Farbstabilität der gefärbten Haare, z.B. bei der Einwirkung von Schweiß, saurem Regen, Waschmitteln, Sonnenlicht, UV-Strahlung und dergleichen, nicht zufriedenstellend ist und auch toxikologisch umstritten ist.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, die bisherigen Nachteile der Haarfärbemittel auf oxidativer Grundlage zu verbessern, insbesondere sollen die auf den Keratinfasern erzeugten Färbungen stabil, leuchtend und farbintensiv sein, somit deutlich verbesserte Eigenschaften gegenüber Angriffen von Schweiß, saurem Regen, Waschmitteln, Sonnenlicht, UV-Strahlung und dergleichen aufweisen. Die Lösung dieser Aufgabe ist in den Patentansprüchen 1 bis 10 angegeben. Die besten Ergebnisse werden bei Verwendung der im Anspruch 2 genannten Verbindung erzielt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die im Anspruch 1 definierten Verbindungen, die in den Ansprüchen 4 und 5 definierten Verfahren, sowie das im Anspruch 6 definierte Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren.

Da die Verbindung N-(2-Hydroxyethyl)-2,6-toluylendiamin in der JP 51 124 194 (1976) beschrieben ist, wird diese im Anspruch 1 durch einen Disclaimer ausgeschlossen. Gemäss dieser Druckschrift wird die genannte Verbindung zur Herstellung von Polyimidkunstharzen mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt. Eine Anwendung in Haarfärbemitteln wird nicht erwähnt.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I und I', die sich als Kupplerkomponente für die oxidative Färbung in besonderer Weise eignen, erfüllen in hohem Masse diese oben genannten Anforderungen. Mit einer Vielzahl der bekannten Entwicklersubstanzen bilden sie intensive Braun-, Blond-, Violett- und Blau-Nuancen von hoher Wärmestabilität und Lichtechtheit. Die Verträglichkeit dieser Verbindungen der allgemeinen Formel I und I' mit weiteren Kupplern bzw. Direktziehern ist sehr gut und dadurch sind auch gezielte Modifikationen der Nuancen bekannter Entwickler-Kuppler-Systeme möglich. Sie lassen sich gemäss der Erfindung aus den im Handel erhältlichen Vorprodukten wirtschaftlich, in hoher Reinheit und Ausbeute herstellen.

Die neuen Kupplerverbindungen der allgemeinen Formel I, worin R und R¹ die unter Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, stellen daher eine wertvolle Bereicherung der Palette der Oxidationshaarfärbstoffvorprodukte dar (vergl. Tab. I). Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel I und I' ist in den Ansprüchen 4 und 5 angegeben. Nachfolgend werden Einzelheiten des erfindungsgemässen Verfahrens beschrieben (vergl. Tab. I').

Tabelle I

Die Verbindungen gemäss der allgemeinen Formel I nach Anspruch 1 können folgende Kombinationen von Substituenten umfassen:

R	R ¹
H	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH
H	-CH ₂ -CH(CH ₃)-OH
-CH ₂ -CH ₂ -OH	-CH ₂ -CH ₂ -OH
-CH ₂ -CH ₂ -OH	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH
-CH ₂ -CH ₂ -OH	-CH ₂ -CH(CH ₃)-OH
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	-CH ₂ -CH(CH ₃)-OH
-CH ₂ -CH(CH ₃)-OH	-CH ₂ -CH(CH ₃)-OH

Tabelle I'

Die nach dem Verfahren gemäss Anspruch 5 erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel I und die in den Mitteln gemäss Anspruch 6 enthaltenen Verbindungen können folgende Kombinationen von Substituenten aufweisen:

R	R ¹
H	-CH ₂ -CH ₂ -OH
H	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH
H	-CH ₂ -CH(CH ₃)-OH
-CH ₂ -CH ₂ -OH	-CH ₂ -CH ₂ -OH
-CH ₂ -CH ₂ -OH	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH
-CH ₂ -CH ₂ -OH	-CH ₂ -CH(CH ₃)-OH
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	-CH ₂ -CH(CH ₃)-OH
-CH ₂ -CH(CH ₃)-OH	-CH ₂ -CH(CH ₃)-OH

Bei der Durchführung des unter Anspruch 4 genannten Verfahrens wird 2,6-Diaminotoluol in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie z.B. Dioxan, C₁- bis C₄-Alkohol, Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, Toluol, Chlorbenzol, Methylethylketon, Ethylenglykoldimethylether oder Diethylenglykoldimethylether, vorgelegt und auf eine Temperatur zwischen Raumtemperatur und Rückflusstemperatur, vorzugsweise zwischen 70°C und Rückflusstemperatur, erhitzt. Anschliessend werden die doppelte molare Menge eines Chlorameisensäurealkylesters der allgemeinen Formel Cl-COO-CH(X)-CH₂-Y, worin X=H, Y=Cl; X=CH₃, Y=Cl; oder X=H, Y=CH₂Cl bedeuten, zudosiert. Gegebenenfalls können die Lösungsmittel mit Wasser kombiniert werden. Dabei kann ein säurebindendes Mittel entweder mit vorgelegt oder parallel zum bereits genannten Chlorameisensäurechloralkylester zugefügt werden. Als säurebindende Mittel kommen Basen, wie Alkalihydroxide, -hydrogencarbonate, -carbonate, Erdalkalioxide, -hydroxide, -hydrogencarbonate und -carbonate sowie tertiäre organische Amine, in Betracht. Nach etwa 2–8 Stunden ist die Umsetzung vollständig. Zur Aufarbeitung kann entweder Wasser zugesetzt und der Ansatz kaltgerührt werden oder die anorganischen Salze abfiltriert und das Lösungsmittel teilweise oder vollständig abdestilliert werden.

Zur Bildung der Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin R und R¹ einen Rest der allgemeinen Formel Ia darstellt, werden die Carbamate der allgemeinen Formel II mit starken Basen (Alkali- oder Erdalkalihydroxide), vorzugsweise mit 10–50%iger Natron- oder Kalilauge behandelt. Das Carbamat der Formel II wird im Wasser oder einem organischen Lösungsmittel, wie z.B. einem (C₁–C₄)-Alkohol, einem wasservermischbaren Ether oder Mischungen davon, vorgelegt, und bei Raumtemperatur wird dann ungefähr 6 Mol Lauge pro Mol Carbamat zudosiert. Es ist auch möglich, die Lauge, die mit den genannten Lösungsmitteln verdünnt sein kann, vorzulegen und dazu das Carbamat in reiner Form oder gelöst in einem der genannten organischen Lösungsmittel zuzudosieren. Es wird dann zur vollständigen

Umsetzung nachgerührt, wobei ggf. bis zum Rückfluss erhitzt werden kann. Die Reaktionsdauer beträgt etwa 2 bis 10 Stunden. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung, die einen pH-Wert von ca. 12–14 aufweist, mit einer organischen oder anorganischen Säure auf einen pH-Wert von etwa 7 bis 10 abgestumpft. Anschliessend wird Wasser zugesetzt, gegebenenfalls Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt isoliert. Bei der Durchführung des unter Anspruch 5 genannten Verfahrens wird als Ausgangsprodukt das 2-Nitro-6-aminotoluol verwendet. Man setzt das 2-Nitro-6-aminotoluol mit einem Mol Chlorameisensäurechloralkylester der allgemeinen Formel $\text{Cl}-\text{COO}-\text{CH}(\text{X})-\text{CH}_2-\text{Y}$, worin $\text{X}=\text{H}$, $\text{Y}=\text{Cl}$; $\text{X}=\text{CH}_3$, $\text{Y}=\text{Cl}$; oder $\text{X}=\text{H}$, $\text{Y}=\text{CH}_2\text{Cl}$ bedeuten, in einem wie bei der Erläuterung des Verfahrens nach Anspruch 4 genannten Lösungsmittel unter den dort genannten Bedingungen um. Die so erhaltenen Carbamate der allgemeinen Formel III werden mit starken Basen (Alkali- oder Erdalkalihydroxide), vorzugsweise mit 10–50%iger Natron- oder Kalilauge, behandelt. Das Carbat der Formel II wird im Wasser oder einem organischen Lösungsmittel, wie z.B. einem (C_1 – C_4)-Alkohol, einem wasservermischbaren Ether oder Mischungen davon, vorgelegt, und bei Raumtemperatur wird dann ungefähr 3 Mol Lauge pro Mol Carbat zugefügt. Es ist auch möglich, die Lauge, die mit den genannten Lösungsmitteln verdünnt sein kann, vorzulegen und dazu das Carbat in reiner Form oder gelöst in einem der genannten organischen Lösungsmittel zuzudosieren. Es wird dann zur vollständigen Umsetzung nachgerührt, wobei ggf. bis zum Rückfluss erhitzt werden kann. Die Reaktionsdauer beträgt etwa 2 bis 8 Stunden. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung, die einen pH-Wert von ca. 12–14 aufweist, mit einer organischen oder anorganischen Säure auf einen pH-Wert von etwa 7 bis 10 abgestumpft. Anschliessend wird Wasser zugesetzt, gegebenenfalls Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt isoliert.

Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin R einen Rest der allgemeinen Formel Ia und $\text{R}^1 = \text{H}$ bedeutet oder R^1 einen Rest der allgemeinen Formel Ia und $\text{R}=\text{H}$ darstellt, kann durch die Reduktion der Verbindungen der allgemeinen Formel IV mit unedlen Metallen oder durch katalytische Reduktion erfolgen.

Bei der katalytischen Reduktion mit Wasserstoff werden übliche Katalysatoren, wie z.B. Raney-Nickel, Palladium auf Aktivkohle, oder Platin auf Aktivkohle eingesetzt. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen Raumtemperatur und 120°C , vorzugsweise zwischen 40 und 80°C , der Druck liegt zwischen Normaldruck und 100 bar, vorzugsweise zwischen 20 und 80 bar. Als Lösungsmittel finden übliche Lösungsmittel, wie Wasser, Toluol, Eisessig, niedere Alkohole und Ether, Verwendung. Nach erfolgter Reduktion und Abtrennung des Katalysators kann das Produkt der allgemeinen Formel I durch Abziehen des Lösungsmittels unter einem Schutzgas in freier Form isoliert werden, vorzugsweise aber wird es – ebenfalls unter einem Schutzgas – durch Zugabe einer ungefähr äquivalenten Menge einer Säure in ein Salz überführt, das entweder direkt ausfällt oder nach Abzug des Lösungsmittels erhalten wird. Als anorganische Säuren sind z.B. Salzsäure, Phosphorsäure und als organische Säuren sind zum Beispiel Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure oder Zitronensäure zur Salzbildung geeignet.

Das Herstellungsverfahren wird durch den folgenden Beispiele verdeutlicht:

Beispiel 1

Herstellung von 2,6-Bis(β -hydroxyethylamino)toluol

1. Stufe: Herstellung von 2,6-Bis-(β -chlorethoxycarbonylamino)-toluol

122 g Diaminotoluol und 105 g Calciumcarbonat werden in 500 ml Monoethylenglykoldimethylether vorgelegt und die Mischung unter Rühren auf 78°C erhitzt. Man dosiert hierzu innerhalb von 30 Minuten 300 g Chlorameisensäure- β -chlorethylester zu und rührt den Ansatz 3 Stunden bei 80°C nach. Anschliessend werden 500 g Eis und 500 g Wasser zu dem Ansatz zugefügt, das ausgefallene Produkt abfiltriert, zweimal mit je 100 ml Wasser nachgewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

Ausbeute: 301,5 g (90% der theoretischen Ausbeute)

Schmelzpunkt : 148 – 149°C

2. Stufe: Herstellung von 2,6-Bis(β -hydroxyethylamino)toluol

33,5 g des vorstehend unter 1. Stufe erhaltenen 2,6-Bis-(β -chlorethoxycarbonylamino)-toluols werden in 200 ml Wasser und 30 ml Methanol vorgelegt. Man erhitzt die Reaktionsmischung auf 75°C und tropft innerhalb von einer Stunde 70 g 50%ige Kalilauge zu. Nach 2½stündigem Nachrühren bei 60°C wird der pH-Wert des Ansatzes mit Eisessig auf 8,0 eingestellt und die Reaktionsmischung langsam abgekühlt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 50°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 18 g (86% des theoretischen Wertes)

Schmelzpunkt: 118 – 120°C

Beispiel 21. Stufe: Herstellung von 2,6-Bis(γ -chlorpropyloxycarbonylamino)-toluol

61 g 2,6-Diaminotoluol und 52,5 g Calciumcarbonat werden in 250 ml Monoethylenglykoldimethylether mit 160 g Chlorameisensäure- γ -chlorpropylester unter den im Beispiel 1, Stufe 1 genannten Bedingungen umgesetzt und aufgearbeitet.

Man erhält 172 g (95% des theoretischen Wertes)

2,6-Bis(γ -chlorpropyloxycarbonylamino)-toluol

2. Stufe: Herstellung von 2,6 Bis(γ -hydroxypropylamino)-toluol

36,3 g des oben unter Beispiel 2, Stufe 1 hergestellten 2,6-Bis(γ -chlorpropyloxycarbonylamino)-toluols werden in 190 ml Wasser und 40 ml Ethanol mit 70 g 50%iger wäss. Kalilauge unter den im Beispiel 1, Stufe 2 genannten Bedingungen umgesetzt und aufgearbeitet.

Man erhält 19 g (80% der theoretischen Ausbeute)

2,6-Bis(γ -hydroxypropylamino)-toluol.

Beispiel 3Herstellung von 2-(β -Hydroxyethylamino)-6-aminotoluol1. Stufe: Herstellung von β -Chlorethyl-N-(2-methyl-3-nitrophenyl)-carbammat

91 g 2-Nitro-6-aminotoluol und 31 g Calciumcarbonat werden in 750 ml Dioxan vorgelegt und auf 70°C erhitzt. Zu dieser Mischung lässt man innerhalb von zwei Stunden 87 g Chlorameisensäure- β -chlorethylester so zutropfen, dass die Reaktionsmischung unter Kohlendioxid-Entwicklung zu leichtem Rückfluss kommt. Man rührt noch zwei Stunden unter Rückfluss nach, kühlt dann auf 35°C ab und fügt Wasser und Eis zu. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 152 g (98% der theoretischen Ausbeute)

Schmelzpunkt: 101–103°C

2. Stufe: Herstellung von 2-(β -Hydroxyethylamino)-6-nitrotoluol

25,8 g des unter Beispiel 3, Stufe 1 hergestellten β -Chlorethyl-N-(2-methyl-3-nitrophenyl)-carbamats werden in 250 ml Wasser vorgelegt. Man erhitzt die Reaktionsmischung auf 80°C und fügt innerhalb von einer Stunde 35 g 50%iger wäss. Kalilauge zu. Nach 3stündigem Nachrühren bei 75°C wird der pH-Wert des Ansatzes mit Eisessig auf 8 eingestellt und die Reaktionsmischung langsam abgekühlt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 50°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 16 g (82% des theoretischen Wertes)

Schmelzpunkt: 82–83°C

3. Stufe: Herstellung von 2-(β -Hydroxyethylamino)-6-aminotoluol

10 g des unter Beispiel 3, Stufe 2 hergestellten 2-(β -Hydroxyethylamino)-6-nitrotoluols werden zusammen mit 200 ml Methanol in einen Edelstahlautoklaven überführt, mit ca. 2 g Raney-Nickel versetzt und innerhalb von 6 Stunden bei 70°C mit Wasserstoff mit einem Wasserstoffdruck von 20 bar katalytisch reduziert. Nach dem Entfernen des Katalysators wird die Mutterlauge eingeeengt und das Produkt isoliert und getrocknet.

Ausbeute: 7 g (85% der theoretischen Ausbeute)

Schmelzpunkt: 97–99°C

Die erfindungsgemässen Haarfärbemittel, die als Kupplerkomponenten die Verbindungen der allgemeinen Formel I und für die Oxidationshaarfärbung allgemein verwendete Entwicklersubstanzen enthalten, zeichnen sich durch gute Lagerstabilität aus und liefern bei der Anwendung sehr intensive, von dunkelblond bis blau reichende Farbtöne mit guten Echtheitseigenschaften der damit erzielten Färbungen.

Bei der Verwendung in Haarfärbemitteln wird die Kupplerkomponente im allgemeinen in etwa molaren Mengen, bezogen auf die verwendeten Entwicklersubstanzen, eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmässig erweist, so ist es jedoch nicht nachteilig, wenn die Kupplerkomponente in einem gewissen Überschuss oder Unterschuss zum Einsatz gelangt.

Die erfindungsgemäss als Kupplerkomponenten zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel I können entweder als solche oder in Form ihrer Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie z.B. als Chloride, Sulfate, Phosphate, Acetate, Propionate, Lactate, Citrate, eingesetzt werden.

In den erfindungsgemässen Haarfärbemitteln sollen die neuen Kupplersubstanzen der allgemeinen Formel I in einer Konzentration von etwa 0,001 bis 5,0 Gew.-% und insbesondere von 0,2 bis 3,0 Gew.-% enthalten sein.

Es ist ferner nicht erforderlich, dass nur eine Entwicklerkomponente verwendet wird, vielmehr kann auch ein Gemisch verschiedener Entwicklerverbindungen verwendet werden.

Als Beispiele für einzusetzende Entwicklerkomponenten sind primäre aromatische oder heteroaromatische Amine mit einer weiteren in p-Stellung befindlichen funktionellen Gruppe, wie p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, Chlor-p-phenylendiamin, Methoxy-p-phenylendiamin, 2,5-Diaminopyridin und ihre Derivate, weitere Verbindungen der genannten Art, die zusätzlich eine oder mehrere funktionelle Gruppen, wie OH-Gruppen, NH₂-Gruppen, NHR-Gruppen oder NRR-Gruppen tragen, wobei R einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt, zu nennen.

Es ist ferner nicht erforderlich, dass nur die erfindungsgemässen Kupplerkomponenten der allgemeinen Formel I verwendet werden; vielmehr können zur Erzielung bestimmter Farbtöne auch andere bereits bekannte und verwendete Kupplerkomponenten, wie z.B. α -Naphthol, 3,4-Diaminobenzoessäure, Resorcin, 4-Chlorresorcin, m-Aminophenol, m-Phenylendiamin, m-Toluyldiamin, 2,4-Diaminoanisol, Brenzkatechin, Pyrogallol, 1,5- bzw. 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, 6-Amino-2-methylphenol bzw. Derivate der genannten Verbindungen, eingesetzt werden.

Darüber hinaus können die Haarfärbemittel gegebenenfalls übliche direktaufziehende Farbstoffe enthalten, falls dies zur Erzielung gewisser Farbnuancen erforderlich ist. Die oxidative Kupplung, d.h. die Entwicklung der Färbung, kann grundsätzlich, wie bei anderen Oxidationsfarbstoffen auch, durch Luft-sauerstoff erfolgen. Zweckmässigerweise werden jedoch chemische Oxidationsmittel eingesetzt, die dem Fachmann bekannt sind.

Die erfindungsgemässen Haarfärbemittel sind wässrige Mittel. Darunter werden sämtliche Mittel verstanden, die in irgendeiner Weise Wasser enthalten, wie z.B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch einfache Lösungen. Die Zusammensetzungen der Haarfärbemittel stellen eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche kosmetischen Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind z.B. Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol und Isopropanol oder Glykole wie Glycerin und Glykolether wie Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie z.B. höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren.

Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gew.-%, während die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gew.-% in den Zubereitungen enthalten sein können.

Je nach Zusammensetzung können die erfindungsgemässen Haarfärbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weisen sie einen pH-Wert im alkalischen Bereich zwischen 7,5 und 11,5 auf, wobei die Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak erfolgt. Es können aber auch organische Amine, z.B. Monoethanolamin und Triethanolamin oder auch anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, Verwendung finden.

Bei Verfahren zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man die Haarfärbemittel dieser Erfindung, welche eine Kombination von in der Haarfärbung bekannten Entwicklersubstanzen mit mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I als Kupplersubstanz sowie gegebenenfalls zusätzlich bekannte Kupplersubstanzen und direktaufziehende Farbstoffe enthalten, kurz vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt dieses Gemisch auf das Haar auf. Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid, beispielsweise als 6 gew.-%ige wässrige Lösung, und dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat sowie Gemische aus derartigen Wasserstoffperoxidanlagerungsverbindungen mit Kaliumperoxodisulfat, in Betracht. Die Anwendungstemperaturen bewegen sich dabei im Bereich von 15 bis 40°C. Nach einer Einwirkungs-dauer von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel vom zu färbenden Haar durch Spülen entfernt. Hiernach wird das Haar mit einem milden Shampoo nachgewaschen und getrocknet.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

Beispiel 4

Haarfärbemittel in Cremeform	
5	1,00 g 2,6-Bis(2-hydroxyethylamino)toluol
	1,30 g p-Phenylendiamin HCl
	0,05 g m-Phenylendiamin
	2,00 g Ölsäure
10	0,10 g Polyacrylsäure
	0,50 g Natriumdithionit
	4,00 g Laurylalkoholdiglykolethersulfat, Natriumsalz (28%ige Lsg.)
15	15,0 g Cetylalkohol
	8,00 g Ammoniak, 25%
20	Wasser auf 100

50 g des vorstehend genannten Haarfärbemittels werden kurz vor dem Gebrauch mit 50 g Hydrogenperoxydlösung, 6 gew.-%ig, gemischt. Man lässt das Gemisch 30 Minuten bei 38°C auf mittelbraune Naturhaare mit 20% Grauanteil einwirken. Danach wird das Haarfärbemittel ausgespült, nachshampoo-

25 Das Haar hat einen intensiven Aubergineton erhalten.

Beispiel 5

Haarfärbemittel in Cremeform	
30	0,70 g 2-β-Hydroxyethylamino-6-aminotoluol
	0,65 g p-Aminophenol
	0,15 g α-Naphthol
35	0,25 g HC-Red No. 3
	2,10 g Ölsäure
	0,12 g Polyacrylsäure
40	0,50 g Natriumsulfit, wasserfrei
	4,50 g Laurylalkoholdiglykolethersulfat, Natriumsalz (28%ige Lsg.)
	16,0 g Cetylalkohol
45	8,00 g Ammoniak, 25%
	Wasser auf 100

50 50 g des vorstehend genannten Haarfärbemittels werden kurz vor dem Gebrauch mit 50 g Hydrogenperoxydlösung, 6 gew.-%ig gemischt. Man lässt das Gemisch 35 Minuten bei 40°C auf dunkelblonde Naturhaare mit 30% Grauanteil einwirken. Danach wird das Haarfärbemittel ausgespült, nachshampoo-

55 Es hat einen kräftigen rotvioletten Ton erhalten.

55

60

65

Beispiel 6

Haarfärbemittel in Gelform		
5	0,28 g	2,6-Bis(2-hydroxyethylamino)toluol
	0,38 g	p-Phenylendiamin HCl
	0,03 g	a-Naphthol
10	14,0 g	Ölsäure
	10,0 g	Isopropanol
	2,60 g	PEG-3-cocamine
	10,0 g	Ammoniak, 25%
15	0,50 g	Ascorbinsäure
Wasser auf 100		

40 g des vorstehend genannten Färbemittels werden kurz vor dem Gebrauch mit 60 g Hydrogenperoxidlösung, 6 gew.-%ig, gemischt. Man lässt das Gemisch 30 Minuten bei 40°C auf mittelblonde Naturhaare einwirken. Danach wird das Haarfärbemittel ausgespült, nachshampooiert und das Haar getrocknet.

Das Haar ist in einem intensiven Rosenholzton eingefärbt.

25 Beispiel 7

Haarfärbemittel in Cremeform		
30	0,45 g	2,6-Bis(3-hydroxypropylamino)-toluol
	0,45 g	p-Phenylendiamin HCl
	0,06 g	m-Aminophenol
	0,45 g	HC Red No. 3
35	2,00 g	Ölsäure
	0,10 g	Polyacrylsäure
	0,50 g	Natriumsulfit, wasserfrei
40	4,00 g	Laurylalkoholdiglykolethersulfat, Natriumsalz (28%ige Lsg.)
	15,0 g	Cetylalkohol
	8,00 g	Ammoniak, 25%ig
45	Wasser auf 100	

50 g des vorstehend genannten Färbemittels werden kurz vor dem Gebrauch mit 50 g Hydrogenperoxidlösung, 6 gew.-%, gemischt. Man lässt das Gemisch 30 Minuten bei 38°C auf mittelblonde Naturhaare mit 30% Grauanteil einwirken. Danach wird das Haarfärbemittel ausgespült, nachshampooiert und das Haar getrocknet.

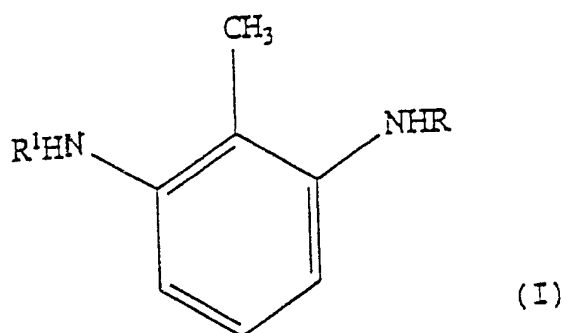
Es hat einen kräftigen rotvioletten Ton erhalten.

Patentansprüche

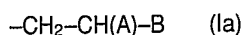
55 1. 2,6-Diaminotoluolderivate der allgemeinen Formel I sowie ihre Salze mit anorganischen und organischen Säuren

60

65



15 worin R ein Wasserstoffatom und R¹ ein Rest der allgemeinen Formel Ia,

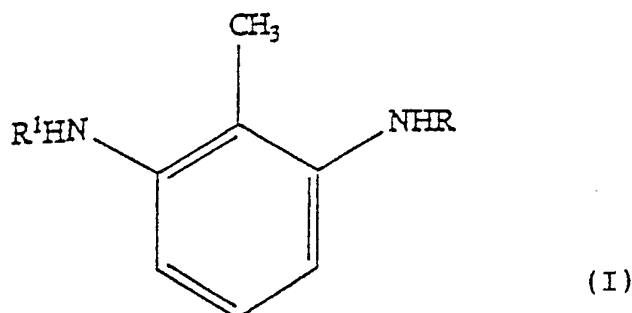


20 oder R und R¹ unabhängig voneinander einen Rest der allgemeinen Formel Ia bedeuten und A Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeutet, mit der Auflage, wenn darin A ein Wasserstoffatom darstellt, B eine Hydroxylgruppe oder die HO–CH₂–Gruppe ist; wenn A eine Methylgruppe bedeutet, B eine Hydroxylgruppe ist, ausgenommen N-(2-Hydroxyethyl)-2,6-toluyldiamin.

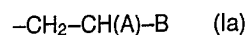
2. 2,6-Bis(2-hydroxyethylamino)-toluol als Verbindung nach Anspruch 1.

3. 2,6-Bis(3-hydroxypropylamino)-toluol als Verbindung nach Anspruch 1.

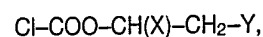
25 4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I, sowie ihren Salzen mit anorganischen und organischen Säuren



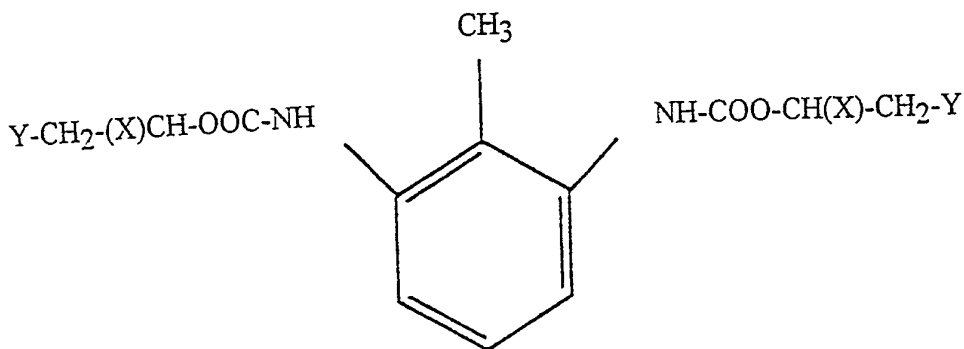
40 worin R und R¹ unabhängig voneinander einen Rest der allgemeinen Formel Ia,



45 bedeuten und A Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeutet, mit der Auflage, wenn darin A ein Wasserstoffatom darstellt, B eine Hydroxylgruppe oder die HO–CH₂–Gruppe ist; wenn A eine Methylgruppe bedeutet, B eine Hydroxylgruppe ist, dadurch gekennzeichnet, dass 2,6-Diaminotoluol mit einer etwa doppelten molaren Menge eines Chlorameisensäurealkylesters der allgemeinen Formel

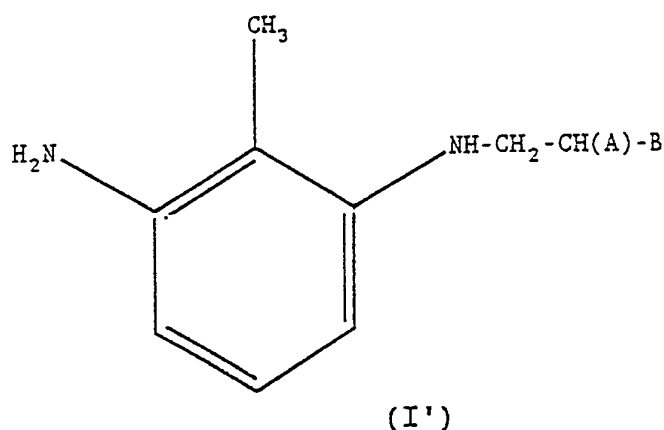


worin X=H, Y=Cl; X=CH₃, Y=Cl oder X=H, Y=CH₂Cl bedeuten, zu Carbamaten der allgemeinen Formel II,

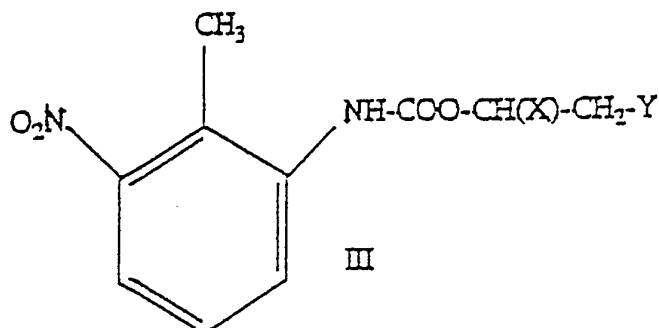


20 worin X und Y die genannten Bedeutungen haben, umgesetzt, und diese Carbamate der allgemeinen Formel II in einer zweiten Stufe durch basische Behandlung in Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin R und R' einen Rest der allgemeinen Formel Ia bedeuten, worin A und B die bereits genannten Bedeutungen haben, überführt werden und gegebenenfalls die erhaltenen Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure in ihre Salze überführt werden.

5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I'

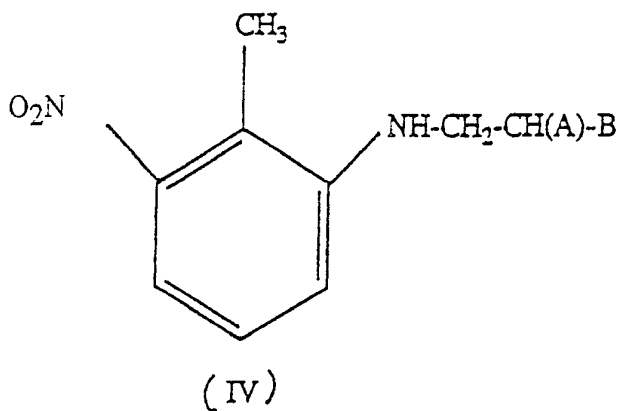


45 worin A Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist, mit der Auflage, wenn darin A ein Wasserstoffatom darstellt, B eine Hydroxylgruppe oder die HO-CH₂-Gruppe ist; wenn A eine Methylgruppe bedeutet, B eine Hydroxylgruppe ist, dadurch gekennzeichnet, dass 2-Nitro-6-aminotoluol mit einer etwa äquimolaren Menge eines Chlorameisensäurealkylesters der allgemeinen Formel Cl-COO-CH(X)-CH₂-Y, worin X=H, Y=Cl; X=CH₃, Y=Cl oder X=H, Y=CH₂Cl bedeuten, zu Carbamaten der allgemeinen Formel III,



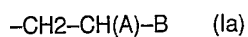
65 worin X und Y die genannten Bedeutungen haben, umgesetzt, und diese Carbamate der allgemeinen

Formel III, in einer zweiten Stufe durch basische Behandlung in Verbindungen der allgemeinen Formel IV,



worin A und B die genannten Bedeutungen haben, überführt werden und in einer dritten Stufe diese Verbindungen der allgemeinen Formel IV einer Reduktion unterworfen werden und gegebenenfalls die erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel I', mit einer organischen oder anorganischen Säure in ihre Salze überführt werden.

6. Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren auf der Basis einer Entwickler-Kuppler-Kombination, dadurch gekennzeichnet, dass es als Kupplerkomponente mindestens ein Diaminotoluolderivat der allgemeinen Formel I enthält, worin R ein Wasserstoffatom und R¹ ein Rest der allgemeinen Formel Ia,



oder R und R¹ unabhängig voneinander einen Rest der allgemeinen Formel Ia bedeuten und A Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeutet, mit der Auflage, wenn darin A ein Wasserstoffatom darstellt, B eine Hydroxylgruppe oder die HO-CH₂-Gruppe ist; wenn A eine Methylgruppe bedeutet, B eine Hydroxylgruppe ist.

7. Mittel nach Anspruch 6, enthaltend die Verbindung(en) der allgemeinen Formel I, in einer Menge von 0,001 bis 5 Gewichtsprozent des gesamten Mittels.

8. Mittel gemäss einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass es als Farbstoffvorprodukte weitere Entwicklungs- und/oder Kupplungskomponenten enthält.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es direkt aufziehende Farbstoffe enthält.

10. Mittel gemäss einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert des Mittels im Bereich von 6,0 bis 12,5 und vorzugsweise im Bereich von 7,5 bis 11,5 liegt.