

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : A61K 7/42	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/03148 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Februar 1994 (17.02.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01985 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. Juli 1993 (26.07.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 25 908.8 5. August 1992 (05.08.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : SCHUMANN, Klaus [DE/DE]; Keplerstraße 33, D-40699 Erkrath (DE). HEI-DE-KOSSMANN, Barbara [DE/DE]; Oberlinstraße 18, D-41239 Mönchengladbach (DE). KNÜBEL, Georg [DE/DE]; Karlsruherstraße 19, D-40229 Düsseldorf (DE). BUSCH, Peter [DE/DE]; Gottfried-August-Bürger-Straße 10, D-40699 Erkrath (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: ARTIFICIAL-TAN AGENTS FOR THE SKIN (54) Bezeichnung: HAUTBRÄUNUNGSMITTEL (57) Abstract The invention concerns the use of indoline derivatives, in particular 5,6-dihydroxyindoline, as agents to produce an artificial tan on the skin. Preparations, for topical application, containing such agents give the skin a natural-looking brown hue. The invention also concerns artificial-tan preparations containing indoline derivatives and dihydroxyacetone. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft die Verwindung von Indolinderivaten, insbesondere 5,6-Dihydroxyindolin, als Hautbräunungsmittel. Topisch anwendbare Zubereitungen, die solche Hautbräunungsmittel enthalten, verleihen der Haut einen natürlich wirkenden Branton. Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Hautbräunungsmittel-Zubereitungen enthaltend Indolinderivate und Dihydroxyacetone.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakische Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Hautbräunungsmittel"

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Indolinderivaten, insbesondere 5,6-Dihydroxyindolin, als Hautbräunungsmittel sowie Hautbräunungsmittel-Zubereitungen enthaltend Indolinderivate und Dihydroxyaceton.

Trotz des hautschädigenden Einflusses ultravioletter Strahlung ist eine gebräunte Haut immer noch ein in westlichen Ländern verbreitetes Schönheitsideal. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, durch die Applikation von Hautbräunungspräparaten eine möglichst natürlich aussehende braune Färbung der Haut auch ohne Einwirkung von ultravioletter Strahlung zu erzielen.

Man kann 3 verschiedene Typen von Hautbräunungspräparaten unterscheiden:

1. Hautbräunungspräparate auf Basis von Pflanzenextrakten

Die hautbräunenden Bestandteile in diesen Mitteln sind Naphthochinonderivate, z. B. Lawson (aus Henna) oder Juglon (aus der Walnuß) und haften durch nicht-kovalente Wechselwirkungen auf der äußeren Hautschicht. Die Stabilität der so erzielten Färbungen ist deshalb gering; so ist beispielsweise die Schweißbeständigkeit nicht zufriedenstellend.

2. Hautbräunungspräparate auf Basis von Dihydroxyaceton

Dihydroxyaceton reagiert als reduzierender Zucker mit den Aminosäuren der Haut bzw. den freien Amino- und Iminogruppen des Keratins über eine Reihe von Zwischenstufen im Sinne einer Maillard-Reaktion zu braungefärbten Stoffen, sogenannten Melanoiden. Diese Bräune ist nicht abwaschbar und wird erst mit der normalen Abschuppung der Haut entfernt. Ein Nachteil dieser Methode ist der gelbbraune Farbton, der unnatürlich wirkt und daher ästhetisch nicht befriedigend ist. Gemeinsamer Nachteil von Pflanzenextrakten und Dihydroxyaceton enthaltenden Hautbräunungsmitteln ist die im Gegensatz zur natürlichen Pigmentierung mangelnde Lichtschutzwirkung der Färbungen.

3. Hautbräunungspräparate auf Basis von Melanin-Vorläufern

Die US-Patentschriften 4 515 773, 5 061 480, 4 021 538 und die europäischen Offenlegungsschriften EP-318 369 und EP-328 099 beschreiben die Anwendung biosynthetisch "entfernter" Vorstufen des Melanins, wie z. B. Phenylalanin, Tyrosin oder Dopa. Diese haben jedoch nur schwache färberische Eigenschaften. Der Zusatz von die Melaninbiosynthese katalysierenden Enzymen, z. B. Tyrosinase, ist aus toxikologischen Gründen bedenklich. In den Patentschriften US 5 037 640, US 5 049 381 und EP 239 826 sowie in der europäischen Offenlegungsschrift EP-356 119 wird der Schlüsselbaustein der Melaninbiosynthese 5,6-Dihydroxyindol als Farbstoffvorläufer vorgeschlagen. Diese Verbindung bereitet jedoch wegen ihrer hohen Oxidationsempfindlichkeit große anwendungstechnische Probleme.

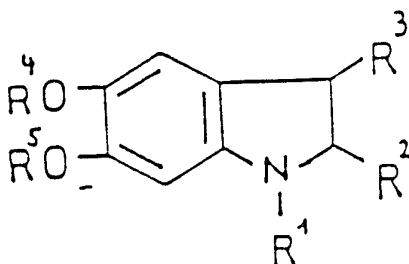
Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 40 16 177 ist bekannt, Indolinderivate als Haarfarbstoffvorprodukte zu verwenden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Hautbräunungsmittel-Zubereitung auf der Basis von lagerstabilen, gut handhabbaren "nahen Vorstufen" des Melanins zu konzipieren.

Unter Hautbräunungsmittel-Zubereitungen im Sinne der Erfindung sind topisch anzuwendende Mittel zu verstehen, die der Haut ohne zusätzliche Einwirkung von UV-Strahlen eine der natürlichen Sonnenbräunung gleich- oder nahekommende Bräunung verleihen.

Es wurde nun eine neue und überraschende Möglichkeit gefunden, Hautbräunungen unter Verwendung von Indolinderivaten der Formel I zu erzielen. Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Indolinen der Formel I

(I)



worin R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder R⁴ und R⁵ Hydroxyalkylgruppen mit 2 bis 4 C-Atomen oder gemeinsam mit den Sauerstoffatomen, an die sie gebunden sind, eine Alkylendioxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen oder deren Salzen zur Hautbräunung.

Bevorzugt geeignet sind monomethylsubstituierte 5,6-Dihydroxyindolinderivate, also jene Indoline der Formel I, in welchen eine der Gruppen R^1 , R^2 und R^3 eine Methylgruppe ist und die übrigen Wasserstoff sind. Vor allem aber eignet sich der Grundkörper 5,6-Dihydroxyindolin selbst.

5,6-Dihydroxyindolin wird an der Luft schnell zu 5,6-Dihydroxyindol und anschließend zu melaninähnlichen Farbstoffen oxidiert.

In Form ihrer Salze können Indoline der Formel I auch in technischem Maßstab an der Luft gehandhabt werden. Geeignete Salze sind die Sulfate, Phosphate, Acetate, Propionate, Lactate, Citrate, Hydrochloride und vor allem die Hydrobromide.

Die Indoline der Formel I bilden auf der Haut nach einer Einwirkzeit von ca. 30 Minuten einen ansprechenden neutralbraunen Farbton mit guten Echtheitseigenschaften, wie Schweißechtheit, Waschechtheit und Lichtechtheit. Aufgrund der Bildung eines melaninähnlichen Farbstoffs ist eine Schutzfunktion gegen Ultraviolettstrahlung zu erwarten.

Der einfachste Fall einer aus einem Indolin der Formel I hergestellten Hautbräunungsmittel-Zubereitung ist eine wäßrige oder wäßrig/alkoholische Lösung eines Indolins der Formel I oder dessen Salz. Üblicherweise werden die Indoline der Formel I oder deren Salze jedoch in einen wäßrigen kosmetischen Träger eingearbeitet. Die Indoline der Formel I oder deren Salze werden dabei in Mengen von 0,01 bis 10 mMol, vorzugsweise 0,1 bis 3 mMol, pro 100 g der gesamten Hautbräunungsmittel-Zubereitung zugegeben.

Der pH-Wert der Zubereitungen kann im Bereich von 3 bis 11 liegen, vorzugsweise liegt er jedoch zwischen 4 und 7,5. Der schwach saure bis neutrale Bereich ist dem alkalischen Bereich zum einen wegen

der besseren Hautverträglichkeit, zum anderen wegen der in diesem Bereich höheren Stabilität der Indoline der Formel I gegen Luft-sauerstoffoxidation vorzuziehen.

Ein weiterer Patentgegenstand ist daher die Verwendung von Indolinen der Formel I oder deren Salze zur Hautbräunung, wobei die Indoline in Form einer wäßrigen kosmetischen Zubereitung mit einem pH-Wert von 4,0 bis 7,5 und einem Gehalt an Indolin von 0,01 bis 10 mMol, vorzugsweise 0,1 bis 3 mMol, pro 100 g der Zubereitung auf die Haut aufgebracht werden.

Die Indoline der Formel I können auch als eine Mischung von verschiedenen Indolinen der Formel I zum Einsatz kommen.

Wäßrige, kosmetische Träger können Wasser-in-Öl- oder Öl-in-Wasser-Emulsionen oder auch Gele sein. Wasser-in-Öl-Emulsionen als Träger sind bevorzugt bei Personen mit trockener oder reifer Haut; sie enthalten Öl- bzw. Fettkomponenten in einer Menge von 5 - 70 Gew.% bezogen auf die gesamte Hautbräunungsmittel-Zubereitung. Öl-in-Wasser-Emulsionen als Träger verwendet man vorzugsweise bei jugendlicher oder normaler bis fatter Haut; sie enthalten Öl- bzw. Fettkomponenten in einer Menge von 1 - 35 Gew.% bezogen auf die gesamte Hautbräunungsmittel-Zubereitung. Wäßrige Gele erlauben die fettarme Applikation der Indolin-Hautbräunungsmittel.

Ein weiterer Patentgegenstand ist die Verwendung von Indolinen der Formel I oder deren Salzen zur Hautbräunung, wobei die wäßrige kosmetische Zubereitung eine Öl-in-Wasser-Emulsion oder ein Gel ist.

Als Öl- oder Fettkomponenten kommen alle für kosmetische Zubereitungen üblichen Öle, Fette oder auch Wachse in Frage, z. B. Fettsäureester wie Isopropylisostearat, Isopropylpalmitat, Isopropylmy-

...

ristat, Myristylmyristat, langkettige Alkohole wie 2-Octyldodecanol, Cetyl- und Stearylalkohol, ferner Triglyceride, Wachse wie z. B. Bienenwachs oder Wollwachs, mineralische Öle wie z. B. Paraffinöl, Vaseline, pflanzliche Öle wie z. B. Weizenkeimöl, Erdnußöl, Rizinusöl, Mandelöl, Avocadoöl, Jojobaöl, aber auch Siliconöle. Als Emulgatoren kommen anionische Emulgatoren, wie z. B. Seifen, insbesondere die Alkali- oder Alkanolaminseifen von linearen C₁₂-18-Fettsäuren, Fettalkoholsulfate und nichtionische Emulgatoren, insbesondere Anlagerungsprodukte von 3 bis 50 Mol Ethylenoxid an Fettalkohole, an Alkylphenole, an Fettsäuren, an Fettsäurepartialglyceride, an Fettsäuresorbitanpartialester, an Fettsäuremethylglucosidpartialester, ferner Alkylglucoside, Fettsäurepolyglycerinester und Polyethylenglycol/Langkettendiol-Polymere.

Weitere Konfektionierungsmittel können sein: Verdickungsmittel, z. B. wasserlösliche Polymere wie z. B. Celluloseether, Stärke und Stärkeether, Pflanzengumme, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, synthetische wasserlösliche Polymere, wie z. B. Polyacrylsäure oder auch Metallseifen,

Antioxidantien, wie z. B. Ascorbinsäure, Natriumsulfit, Vitamin E, substituierte Phenole wie Butylmethoxyphenol,

Komplexbildner, z. B. 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Nitrilotriessigsäure oder Ethylendiamintetraessigsäure oder deren Salze, Konservierungsmittel, z. B. p-Hydroxybenzoesäureester,

pH-Stellmittel, wie z. B. Citronensäure oder Milchsäure,

Parfumöle, hautkosmetische Hilfsmittel wie Hautfeuchthaltemittel, z. B. Pyrrolidoncarbonsäure und Milchsäure sowie deren Salze, Glycerin, Polyethylenglycol, 1,2-Propylenglycol, Diethylenglycol, Sorbit, Harnstoff, Polysaccharide, Kollagen und Hyaluronsäure, weiterhin rückfettende Mittel, z. B. Ethylenoxidanlagerungsprodukte von Fettsäuren oder Fettsäureglycerinestern, ferner Proteinderivate, D-Panthenol, Cholesterin, Vitamine, Ceramide oder Pflanzenextrakte.

...

Zur Beschleunigung der Bildung melaninähnlicher Farbstoffe können den Hautbräunungsmittel-Zubereitungen auch Metallsalze als Oxidationskatalysatoren zugegeben werden. Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung von Indolinen der Formel I oder deren Salzen zur Hautbräunung, wobei die Indoline in Form einer wäßrigen kosmetischen Zubereitung, enthaltend ein Hauptgruppen-, Übergangs- oder Lanthanidenmetallsalz ausgewählt aus der Gruppe Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Strontium, Aluminium, Titan, Vanadium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer, Silber, Gold, Zink, Cer, Lanthan, Europium, Gadolinium und Dysprosium, auf die Haut aufgebracht werden. Mögliche Anionen sind z. B. Chloride, Bromide, Sulfate, Oxide, Acetate, Lactate, Citrate, Propionate, Nitrate und Nitrite.

Besonders bevorzugt sind jedoch toxikologisch unbedenkliche Metallsalze ohne oxidierend wirkendes Anion. Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist deshalb die Verwendung von Indolinen in Form einer wäßrigen kosmetischen Zubereitung, die ein Chlorid, Bromid, Sulfat, Acetat, Lactat oder Citrat des Lithiums, Magnesiums, Calciums, Aluminiums, Eisens, Cers oder Lanthans enthält.

Es ist zu beachten, daß Magnesiumsulfat und Natriumchlorid gleichzeitig als Emulsionsstabilisatoren für Wasser-in-Öl-Emulsionen verwendet werden.

Im gegebenen Falle sind die Metallsalze in einer Menge von 0,1 bis 50 mMol, vorzugsweise 0,3 bis 12,5 mMol, pro 100 g der gesamten Hautbräunungsmittel-Zubereitung enthalten.

Zur Erzielung von speziellen Brauntönen können neben den Indolinen der Formel I auch andere, übliche hautbräunende Substanzen verwendet werden. Solche Substanzen sind z. B. Pflanzenextrakte der Walnuß, des Hennastrauches und der Ratanhiawurzel, vorzugsweise jedoch

...

werden die Indoline der Formel I gemeinsam mit Hydroxymethylketonen und -aldehyden, wie z. B. Dihydroxyaceton, Erythrulose oder Glyceraldehyd verwendet.

Ganz besonders bevorzugt ist Dihydroxyaceton. Ein weiterer Patentgegenstand sind deshalb Hautbräunungsmittel-Zubereitungen enthaltend Indoline der Formel I oder deren Salze in einer Menge von 0,01 bis 10 mMol, vorzugsweise 0,1 bis 3 mMol, und Dihydroxyaceton in einer Menge von 0,05 bis 10 g, vorzugsweise 0,2 bis 5 g, jeweils pro 100 g der Zubereitung, und einen wäßrigen kosmetischen Träger.

Die Indoline der Formel I enthaltenden Zubereitungen werden auf die Haut aufgebracht und durch Verreiben auf der Hautoberfläche verteilt. Dabei verwendet man für eine Gesichtsoberfläche ca. 3 g Hautbräunungsmittel. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten tritt eine sichtbare Bräunung ein, die bis zur natürlichen Abschuppung der Haut anhält.

Die folgenden Beispiele sollen den Patentgegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

BeispieleTabelle 1Wasser-in-Öl-Emulsion (pH = 4,6)

	1a	1b
Zinkstearat	2,0 g	2,0 g
Aluminiumstearat	0,5 g	0,5 g
Isopropylisostearat	17,0 g	17,0 g
Weizenkeimöl	3,0 g	3,0 g
Methylglucosedioleat	2,0 g	2,0 g
Polyethylenglykol-45/ Dodecylglycol- Copolymer	1,0 g	1,0 g
Bienenwachs	3,0 g	3,0 g
1,2-Dodecandiol	1,0 g	1,0 g
4-Hydroxybenzoesäure- propylester	0,2 g	0,2 g
Milchsäure	0,5 g	0,5 g
Natriumhydroxid	0,15 g	0,15 g
4-Hydroxybenzoesäure- methylester	0,2 g	0,2 g
Magnesiumsulfat x 7 H ₂ O	0,7 g	0,7 g
Glycerin	2,0 g	2,0 g
5,6-Dihydroxyindolin- Hydrobromid	0,9 mMol	0,9 mMol
Dihydroxyaceton	-	2,0 g
Wasser	ad 100 g	ad 100 g

...

Tabelle 2Wasser-in-Öl-Emulsion (pH = 7)

	2a	2b
Zinkstearat	2,0 g	2,0 g
Aluminiumstearat	0,5 g	0,5 g
Isopropylisostearat	17,0 g	17,0 g
Weizenkeimöl	3,0 g	3,0 g
Methylglucosediolat	2,0 g	2,0 g
Polyethylenglykol-45/ Dodecylglycol- Copolymer	1,0 g	1,0 g
Bienenwachs	3,0 g	3,0 g
1,2-Dodecandiol	1,0 g	1,0 g
4-Hydroxybenzoesäure- propylester	0,2 g	0,2 g
4-Hydroxybenzoesäure- methylester	0,2 g	0,2 g
Magnesiumsulfat x 7 H ₂ O	0,7 g	0,7 g
Glycerin	2,0 g	2,0 g
5,6-Dihydroxyindolin- Hydrobromid	0,9 mmol	0,9 mmol
Dihydroxyaceton	-	2,0 g
Wasser	ad 100 g	ad 100 g

...

Tabelle 3Wasser-in-Öl-Emulsion (pH = 9)

	3a	3b
Zinkstearat	2,0 g	2,0 g
Aluminiumstearat	0,5 g	0,5 g
Isopropylisostearat	17,0 g	17,0 g
Weizenkeimöl	3,0 g	3,0 g
Methylglucosediolat	2,0 g	2,0 g
Polyethylenglykol-45/ Dodecylglycol- Copolymer	1,0 g	1,0 g
Bienenwachs	3,0 g	3,0 g
1,2-Dodecandiol	1,0 g	1,0 g
4-Hydroxybenzoesäure- propylester	0,2 g	0,2 g
Natriumhydroxid	0,01 g	0,01 g
4-Hydroxybenzoesäure- methylester	0,2 g	0,2 g
Magnesiumsulfat x 7 H ₂ O	0,7 g	0,7 g
Glycerin	2,0 g	2,0 g
5,6-Dihydroxyindolin- Hydrobromid	0,9 mMol	0,9 mMol
Dihydroxyaceton	-	2,0 g
Wasser	ad 100 g	ad 100 g

Tabelle 4Öl-in-Wasser-Emulsion

	4a	4b
Mono-/Diglycerid der Palmitin- und Stearinsäure	10,0 g	10,0 g
Cetyl/Stearylalkohol	2,0 g	2,0 g
Cetyl/Stearylalkohol + 12 Mol EO	1,5 g	1,5 g
Cetyl/Stearylalkohol + 30 Mol EO	1,5 g	1,5 g
Myristylmyristat	5,0 g	5,0 g
2-Octyldodecanol	10,0 g	10,0 g
Paraffinöl perliquidum	5,0 g	5,0 g
Glycerin	5,0 g	5,0 g
Polyethylenglykol 400	1,6 g	1,6 g
4-Hydroxybenzoesäure- methylester	0,2 g	0,2 g
4-Hydroxybenzoesäure- propylester	0,2 g	0,2 g
5,6-Dihydroxyindolin- Hydrobromid	0,9 mMol	0,9 mMol
Dihydroxyaceton	-	2,0 g
Wasser	ad 100 g	ad 100 g

...

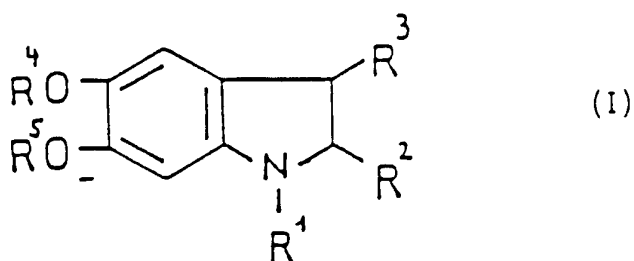
Tabelle 5Gel

	5a	5b
Polyacrylsäure oder		
Methylhydroxypropylcellulose	0,8 g	0,8 g
Ethanol	20,0 g	20,0 g
Sorbit	5,0 g	5,0 g
hydriertes Ricinusöl + 40 Mol EO	1,0 g	1,0 g
Polyethylenglycol-7-Glycerin-		
kokosfettsäureester	2,5 g	2,5 g
α -Ethylhexancarbonsäure +		
13 Mol EO	1,0 g	1,0 g
5,6-Dihydroxyindolin-Hydrobromid	0,9 mMol	0,9 mMol
Dihydroxyaceton	-	2,0 g
Wasser	ad 100 g	ad 100 g

Es zeigte sich, daß 5,6-Dihydroxyindolin-haltige Zubereitungen, insbesondere diejenigen mit Dihydroxyaceton-Zusatz, die Haut intensiv anfärben und einen natürlich wirkenden Branton ergeben.

Patentansprüche

1. Verwendung von Indolinen der Formel I



worin R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder R⁴ und R⁵ Hydroxyalkylgruppen mit 2 bis 4 C-Atomen oder gemeinsam mit den Sauerstoffatomen, an die sie gebunden sind, eine Alkylendioxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen, oder deren Salzen zur Hautbräunung.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I eine der Gruppen R¹, R² und R³ eine Methylgruppe ist und die übrigen Wasserstoff sind.
3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Indolin der Formel I 5,6-Dihydroxyindolin ist.
4. Verwendung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Indoline der Formel I oder deren Salze in Form einer wäß-

rigen kosmetischen Zubereitung mit einem pH-Wert von 4,0 bis 7,5 und einem Gehalt an Indolin von 0,01 bis 10 mMol, vorzugsweise 0,1 bis 3 mMol, pro 100 g der Zubereitung auf die Haut aufgebracht werden.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige kosmetische Zubereitung eine Öl-in-Wasser-Emulsion ist.
6. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige kosmetische Zubereitung ein Gel ist.
7. Verwendung nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Indoline der Formel I oder deren Salze in Form einer wäßrigen kosmetischen Zubereitung, enthaltend ein Hauptgruppen-, Übergangs- oder Lanthaniden-Metallsalz ausgewählt aus der Gruppe Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Strontium, Aluminium, Titan, Vanadium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer, Silber, Gold, Zink, Cer, Lanthan, Europium, Gadolinium und Dysprosium, auf die Haut aufgebracht werden.
8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige kosmetische Zubereitung ein Chlorid, Bromid, Sulfat, Acetat, Lactat oder Citrat des Lithiums, Magnesiums, Calciums, Aluminiums, Eisens, Cers oder Lanthans enthält.
9. Hautbräunungsmittel-Zubereitungen enthaltend Indoline der Formel I oder deren Salze in einer Menge von 0,01 bis 10 mMol, vorzugsweise 0,1 bis 3 mMol, und Dihydroxyaceton in einer Menge von 0,05 bis 10 g, vorzugsweise 0,2 bis 5 g, jeweils pro 100 g der Zubereitung, und einen wäßrigen kosmetischen Träger.