

(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  
3. Oktober 2002 (03.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/076923 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 211/51, A61K 7/13

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12124

(22) Internationales Anmeldedatum:  
19. Oktober 2001 (19.10.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 14 084.3 22. März 2001 (22.03.2001) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CHASSOT, Laurent [CH/CH]; La Chapellenie, CH-1724 Praroman (CH). BRAUN, Hans-Jürgen [DE/CH]; Kapellacker 19, CH-3182 Überstorf (CH).

(74) Gemeinsamer Vertreter: WELLA AKTIENGESELLSCHAFT; RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

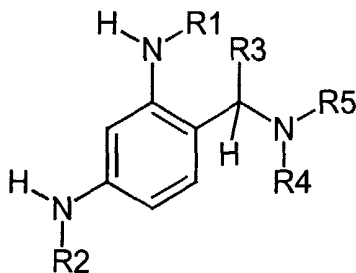
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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: 1,3-DIAMINO-4-(AMINOMETHYL)-BENZENE DERIVATIVES AND COLORANTS CONTAINING SAID COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: 1,3-DIAMINO-4-(AMINOMETHYL)-BENZOL-DERIVATE UND DIESE VERBINDUNGEN ENTHALTENDE FÄRBE MITTEL



(I)

(57) Abstract: The invention relates to 1,3-diamino-4-(aminomethyl)-benzene derivatives of general formula (I) or the physiologically compatible, water-soluble salts thereof, and agents containing said compounds, for colouring fibres in an oxidative manner.

(57) Zusammenfassung: 1,3-Diamino-4-(aminomethyl)-benzol-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze, (I), sowie diese Verbindungen enthaltende Mittel zur oxidativen Färbung von

WO 02/076923 A1  
Fasern.

## B e s c h r e i b u n g

### **1,3-Diamino-4-(aminomethyl)-benzol-Derivate und diese Verbindungen enthaltende Färbemittel**

Die Erfindung betrifft neue 1,3-Diamino-4-(aminomethyl)-benzol-Derivate sowie diese Verbindungen enthaltende Mittel zum Färben von Keratinfasern.

Auf dem Gebiet der Färbung von Keratinfasern, insbesondere der Haarfärbung, haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels. Als Entwicklersubstanzen werden hierbei insbesondere 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, p-Aminophenol, 1,4-Diaminobenzol und 4,5-Diaminopyrazol-1-(2-hydroxyethyl) eingesetzt, während als Kupplersubstanzen beispielsweise Resorcin, 2-Methyl-resorcin, 1-Naphthol, 3-Aminophenol, m-Phenylen-diamin, 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisol, 1,3-Diamino-4-(2'-hydroxyethoxy)benzol und 2,4-Diamino-5-fluor-toluol zu nennen sind.

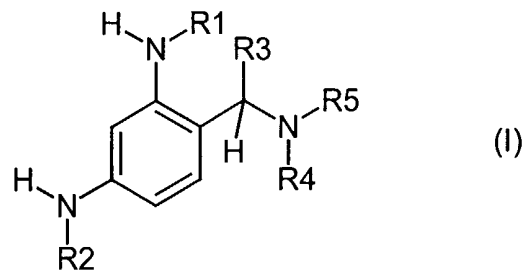
An Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare verwendet werden, werden neben der Färbung in der gewünschten Intensität zahlreiche zusätzliche Anforderungen gestellt. So müssen die Farbstoffe in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die erzielten Haarfärbungen eine gute Lichtechtheit, Dauerwellechtheit, Säureechtheit und Reibeechtheit aufweisen. Auf jeden Fall aber müssen solche Färbungen ohne Einwirkung von Licht, Reibung und chemischen

Mitteln über einen Zeitraum von mindestens 4 bis 6 Wochen stabil bleiben. Außerdem ist es erforderlich, dass durch Kombination geeigneter Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann.

Es wurde bereits versucht, die Eigenschaften von m-Phenyldiaminen durch die Einführung von Substituenten zu verbessern. In diesem Zusammenhang sei auf die DE-OS 35 08 309 und DE-OS 38 24 299 verwiesen, aus denen die Verwendung von 5-substituierten m-Phenyldiaminen in Oxidationshaarfärbemitteln bekannt ist. Aus der EP-OS 0 740 931 ist zudem die Verwendung von 1-substituierten m-Phenyldiaminen in Oxidationshaarfärbemitteln bekannt. Mit den derzeit bekannten Färbemitteln ist es jedoch nicht möglich, die an ein Färbemittel gestellten Anforderungen in allen Punkten zu erfüllen. Es bestand daher weiterhin ein Bedürfnis nach neuen Entwicklersubstanzen, welche die vorgenannten Anforderung in besonderem Maße erfüllen.

Es wurde nun gefunden, dass bei Verwendung von 1,3-Diamino-4-(aminomethyl)-benzol Derivaten der allgemeinen Formel (I) intensive stabile blaue Farbnuancen erhalten werden.

Gegenstand der vorliegende Erfindung sind daher 1,3-Diamino-4-(aminomethyl)-benzol-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze,

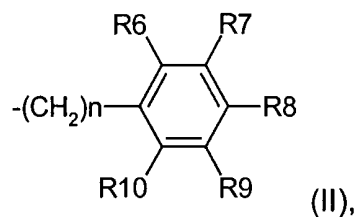


worin

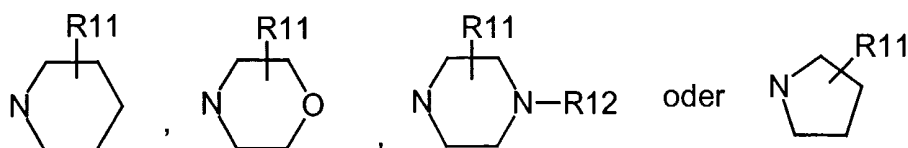
**R1** und **R2** unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> Dihydroxyalkylgruppe darstellen;

**R3** gleich Wasserstoff oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe ist;

**R4** und **R5** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxygruppe, einer gesättigten C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Dimethylaminoalkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Acetylaminoalkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Methoxyalkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Ethoxyalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Cyanalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carboxyalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aminocarbonylalkylgruppe, einer Pyridylmethylgruppe, einer Furfurylgruppe, einer Thienylmethylgruppe, einer substituierten Pyridylgruppe oder einem Rest der Formel (II) sind



oder **R4** und **R5** gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen Ring der Formel



bilden;

**R6, R7, R8, R9** und **R10** unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom (F, Cl, Br, J), eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Di(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)aminogruppe, eine (Dihydroxy(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl)aminogruppe, eine Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-hydroxyalkyl)aminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl)-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)-aminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, eine -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe bedeuten, eine Carboxygruppe oder eine Pyrrolidingruppe darstellen, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R6 bis R10 eine -O-CH<sub>2</sub>-O-Brücke bilden; **R11** gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Carboxygruppe, einer Aminocarbonylgruppe oder einer Hydroxymethylgruppe ist; **R12** gleich Wasserstoff oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe ist; und **n** gleich 0 oder 1 ist.

Als geeignete Verbindungen der Formel (I) können beispielweise die folgenden Verbindungen genannt werden: 1,3-Diamino-4-(methylaminomethyl)-benzol, 1,3-Diamino-(4-allylaminomethyl)-benzol, 2-(2,4-Diaminobenzylamino)-ethanol, 1,3-Diamino-4-(pyrrolidin-1-ylmethyl)-benzol, 1-(2,4-Diamino-benzyl)-pyrrolidin-3-ol, [1-(2,4-Diaminobenzyl)-pyrrolidin-2-yl]-methanol, 1,3-Diamino-4-[(2-aminoethylamino)-methyl]-benzol, 1,3-Diamino-4-morpholin-4-ylmethyl-benzol, 1-(2,4-Diaminobenzyl)-piperidin-4-ol, 1-(2,4-Diaminobenzyl)-piperidin-3-ol, N-[2-(2,4-Diaminobenzylamino)-ethyl]-acetamide, 3-[2-(2,4-Diaminobenzylamino)-1-hydroxyethyl]-phenol, 1,3-Diamino-4-[(2-Methoxyethylamino)-methyl]-

benzol, 2-(2,4-Diaminobenzylamino)-propan-1-ol, 1,3-Diamino-4-  
{[(Tetrahydrofuran-2-ylmethyl)-amino]-methyl}-benzol, 1,3-Diamino-4-((2-  
aminophenylamino)-methyl)-benzol, 1,3-Diamino-4-((3-aminophenyl-  
amino)-methyl)-benzol, 1,3-Diamino-4-((2-hydroxyphenylamino)-methyl)-  
benzol, 1,3-Diamino-4-((3-hydroxyphenylamino)-methyl)-benzol,  
1,3-Diamino-4-((2-hydroxyphenylamino)-methyl)-benzol, 1,3-Diamino-4-  
((4-hydroxyphenylamino)-methyl)-benzol und 1,3-Diamino-4-((4-methyl-  
phenylamino)-methyl)-benzol.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei denen (i) eine oder  
mehrere oder alle der Restgruppen **R1**, **R2** und **R3** gleich Wasserstoff  
sind und/oder (ii) eine der Restgruppen **R4** oder **R5** gleich einer  
 $C_2$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe, einer ungesättigten  $C_3$ - $C_6$ -Alkylgruppe, einer  
 $C_2$ - $C_4$ -Aminoalkylgruppe oder einer  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe ist.

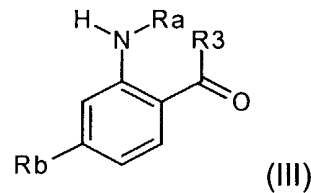
Besonders bevorzugt sind die folgenden Verbindungen der Formel (I):  
1,3-Diamino-4-(methylaminomethyl)-benzol, 1,3-Diamino-(4-allyl-  
aminomethyl)-benzol, 2-(2,4-Diaminobenzylamino)-ethanol und  
1,3-Diamino-4-[(2-amino-ethylamino)-methyl]-benzol.

Die 1,3-Diamino-4-(aminomethyl)-benzol-Derivate der Formel (I) können  
sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen  
Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie zum Beispiel  
Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Propionsäure,  
Milchsäure oder Zitronensäure, eingesetzt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Diaminobenzol-Derivate der  
Formel (I) kann unter Verwendung von bekannten Syntheseverfahren

erfolgen. Die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden:

Eine reduktive Aminierung eines substituierten Benzols der Formel (III) mit einem Amin der Formel  $\text{NHR}_4\text{R}_5$



und anschließende Abspaltung der Schutzgruppe;

wobei

**Ra** die Bedeutung einer Schutzgruppe hat, wie sie zum Beispiel in dem Kapitel „Protective Groups“ in Organic Synthesis, Kapitel 7, Wiley Interscience, 1991 beschrieben wird,

**Rb** die Bedeutung  $\text{NR}_2\text{Ra}$  hat, und

**R2, R3, R4** und **R5** die in Formel (I) genannte Bedeutung haben.

Die erfindungsgemäßen 1,3-Diamino-4-(aminomethyl)-benzol-Derivate der Formel (I) sind in Wasser gut löslich und ermöglichen Färbungen mit hoher Farbtintensität und ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibeechtheit anbetrifft. Die Verbindungen der Formen (I) weisen weiterhin eine ausgezeichnete Lagerstabilität, insbesondere als Bestandteil der nachfolgend beschriebenen Färbemittel, auf.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern, wie zum Beispiel Haaren, Pelzen, Federn oder Wolle, insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welche als

Kupplerersubstanz mindestens ein 1,3-Diamino-4-(aminomethyl)-benzol-Derivat der Formel (I) enthalten.

Das 1,3-Diamino-4-(aminomethyl)-benzol-Derivat der Formel (I) ist in dem erfindungsgemäßen Färbemittel in einer Menge von etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten, wobei eine Menge von etwa 0,01 bis 5,0 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent bevorzugt ist.

Als Entwicklersubstanzen kommen vorzugsweise 1,4-Diamino-benzol (p-Phenylendiamin), 1,4-Diamino-2-methyl-benzol (p-Toluyldiamin), 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-3,5-diethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-diaminobenzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-2-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-3-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(pyridin-3-yl)benzol, 2,5-Diaminobiphenyl, 1,4-Diamino-2-methoxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-aminomethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-hydroxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2-(2-(Acetylamino)ethoxy)-1,4-diamino-benzol, 4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethylamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin, 4-Dipropylamino-anilin, 4-[Ethyl(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-2-methyl-anilin, 4-[(2-Methoxyethyl)amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-anilin, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-(1-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,4-Bis[(4-Aminophenyl)amino]-butan, 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaocetan, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-



methyl-phenol, 4-Amino-3-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-3-fluor-phenol, 4-Methylamino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluor-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diamino-pyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidon, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methylphenyl)methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorphenyl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol, 2-Amino-5-methyl-phenol und 1,2,4-Trihydroxy-benzol in Betracht.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich zu den Verbindungen der Formel (I) noch weitere bekannte Kupplersubstanzen, beispielsweise N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2-methoxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diamino-phenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-

hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)-amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 5-Amino-2-methoxy-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)-amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion, enthalten.

Die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel jeweils einzeln oder im Gemisch miteinander enthalten sein, wobei die Gesamtmenge an Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel (bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels) jeweils etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,01 bis 5 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent, beträgt.

Die Gesamtmenge der in dem hier beschriebenen Färbemittel enthaltenen Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination beträgt vorzugsweise etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, wobei eine Menge von etwa 0,02 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,2 bis 6 Gewichtsprozent besonders bevorzugt ist. Die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen werden im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt; es ist jedoch nicht nachteilig, wenn die Entwicklersubstanzen diesbezüglich in einem gewissen Überschuß oder Unterschluß vorhanden sind.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich andere Farbkomponenten, beispielsweise 6-Amino-2-methylphenol und 2-Amino-5-methylphenol, sowie ferner übliche direktziehende Farbstoffe, zum Beispiel Triphenylmethanfarbstoffe wie 4-[(4'-aminophenyl)-(4'-imino-2",5"-cyclohexadien-1"-yliden)-methyl]-2-methylaminobenzol-monohydrochlorid (C.I. 42 510) und 4-[(4'-amino-3'-methyl-phenyl)-(4"-imino-3"-methyl-2",5" cyclohexadien-1"-yliden)-methyl]-2-methyl-aminobenzol monohydrochlorid (C.I. 42 520), aromatische Nitrofarbstoffe wie

4-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrotoluol, 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Amino-5-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol, 2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol, 4-Chlor-N-(2-hydroxyethyl)-2-nitroanilin, 5-Chlor-2-hydroxy-4-nitroanilin, 2-Amino-4-chlor-6-nitrophenol und 1-[(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, Azofarbstoffe wie 6-[(4'-Aminophenyl)azo]-5hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure-Natriumsalz (C.I. 14 805) und Dispersionsfarbstoffe wie beispielsweise 1,4-Diaminoanthrachinon und 1,4,5,8-Tetraaminoantrachinon, enthalten. Die Färbemittel können diese Farbkomponenten in einer Menge von etwa 0,1 bis 4 Gewichtsprozent enthalten.

Selbstverständlich können die Kupplersubstanzen und Entwickler-substanzen sowie die anderen Farbkomponenten, sofern es Basen sind, auch in Form der physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, beziehungsweise - sofern sie aromatische OH-Gruppen besitzen - in Form der Salze mit Basen, zum Beispiel als Alkaliphenolate, eingesetzt werden.

Darüber hinaus können in den Färbemitteln, falls diese zur Färbung von Haaren verwendet werden sollen, noch weitere übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöle, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein.

Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungs-

formen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanamide und oxethylierte Fettsäureester ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothen säure und Betain. 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 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 30 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

Je nach Zusammensetzung kann das erfindungsgemäße Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weist es einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5 auf, wobei die basische Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak erfolgt. Es können aber auch organische Amine, zum Beispiel Monoethanolamin und Triethanolamin, oder auch

anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid Verwendung finden. Für eine pH-Einstellung im sauren Bereich kommen anorganische oder organische Säuren, zum Beispiel Phosphorsäure, Essigsäure Zitronensäure oder Weinsäure, in Betracht.

Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebene Färbemittel unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbbehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm, dieses Gemisches auf das Haar auf.

Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 3- bis 12prozentigen, vorzugsweise 6prozentigen, wässrigen Lösung, aber auch Luftsauerstoff in Betracht. Wird eine 6prozentige Wasserstoffperoxid-Lösung als Oxidationsmittel verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel 5:1 bis 1:2, vorzugeweise jedoch 1:1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haares beabsichtigt ist, verwendet. Man läßt das Gemisch bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel mit einem Gehalt an 1,3-Diamino-4-(aminomethyl)-benzol-Derivaten der Formel (I) als Kupplersubstanz ermöglichen Haarfärbungen mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibeechtheit anbetrifft. Hinsichtlich der färberischen Eigenschaften bieten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel je nach Art und Zusammensetzung der Farbkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbnuancen, welche sich von blonden über braune, purpurne, violette bis hin zu blauen und schwarzen Farbtönen erstreckt. Hierbei zeichnen sich die Farbtöne durch ihre besondere Farbintensität aus. Die sehr guten färberischen Eigenschaften der Färbemittel gemäß der vorliegenden Anmeldung zeigen sich weiterhin darin, daß diese Mittel eine Anfärbung von ergrauten, chemisch nicht vorgeschädigten Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, problemlos und mit guter Deckkraft ermöglichen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken.

## Beispiele

### Beispiele 1: Synthese von 1,3-Diamino-4-(aminomethyl)-benzolen (Allgemeine Synthesevorschrift)

#### A. Synthese von (3-tert-Butoxycarbonylamino-4-formyl-phenyl)- carbaminsäure-tert.butylester

2,75 g (0,02 mol) 2,4-Diamino-benzaldehyde und 8,7 g (0,04 mol) Di-tert.-butyl-dicarbonat werden in einer Mischung von 50 ml 2N Natriumhydrogencarbonat und 120 ml Acetonitril gelöst. Die Reaktionsmischung wird 20 Stunden gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf Wasser gegossen und zweimal mit 100 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit verdünnter Salzsäurelösung extrahiert, sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird anschließend aus Essigsäureethylester umkristallisiert.

Es werden 4,5 g (67 % der Theorie) (3-tert-Butoxycarbonylamino-4-formyl-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester erhalten.

#### B. 1,3-Diamino-4-(aminomethyl)-benzol-Derivate

0,033 g (0,1 mmol) (3-tert-Butoxycarbonylamino-4-formyl-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester aus Stufe A und 0,15 mmol des entsprechenden Amins werden in 1,2-Dichlorethan gelöst. Anschließend werden 0,1 ml Essigsäurelösung (1 M in 1,2-Dichlorethan) und 0,06 g (0,3 mmol)  $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$  zugegeben und die Reaktionsmischung wird 5 bis 15 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt

Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 10 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit Natrium-



hydrogencarbonat extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 4 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt.

Anschließend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 1,5 ml einer 2,9-molaren ethanolische Salzsäurelösung zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 1 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

**a. 1,3-Diamino-4-(methylaminomethyl)-benzol-Hydrochlorid**

Verwendetes Amin: Methylamin

Massenspektrum:  $MH^+$  152 (100)

**b. 1,3-Diamino-4-(allylaminomethyl)-benzol-Hydrochlorid**

Verwendetes Amin: Allylamin

Massenspektrum:  $MH^+$  178 (100)

**c. 2-(2,4-Diaminobenzylamino)-ethanol-Hydrochlorid**

Verwendetes Amin: Ethanolamin

Massenspektrum:  $MH^+$  182 (100)

**d. 1,3-Diamino-4-(pyrrolidin-1-ylmethyl)-benzol-Hydrochlorid**

Verwendetes Amin: Pyrrolidin

Massenspektrum:  $MH^+$  192 (100)

**e. 1-(2,4-Diaminobenzyl)-pyrrolidin-3-ol-Hydrochlorid**

Verwendetes Amin: 3-Pyrrolidinol

Massenspektrum:  $MH^+$  208 (100)

**f. [1-(2,4-Diaminobenzyl)-pyrrolidin-2-yl]-methanol-Hydrochlorid**

Verwendetes Amin: Prolinol

Massenspektrum:  $MH^+$  222 (100)

g. 1,3-Diamino-4-[(2-Amino-ethylamino)-methyl]-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Ethylendiamin

Massenspektrum:  $MH^+$  181 (100)

h. 1,3-Diamino-4-(Morpholin-4-ylmethyl)-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Morpholin

Massenspektrum:  $MH^+$  208 (100)

i. 1-(2,4-Diaminobenzyl)-piperidin-4-ol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Hydroxy-piperidin

Massenspektrum:  $MH^+$  222 (100)

j. 1-(2,4-Diamino-benzyl)-piperidin-3-ol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 3-Hydroxy-piperidin

Massenspektrum:  $MH^+$  222 (100)

k. N-[2-(2,4-Diaminobenzylamino)-ethyl]-acetamid-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: N-Acetyl-ethylendiamin

Massenspektrum:  $MH^+$  223 (100)

l. 1,3-Diamino-4-[(2-Methoxyethylamino)-methyl]-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Methoxyethylamin

Massenspektrum:  $MH^+$  196 (100)

m. 2-(2,4-Diaminobenzylamino)-propan-1-ol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 2-Amino-propanol

Massenspektrum:  $MH^+$  196 (100)

n. 1,3-Diamino-4-[(Tetrahydrofuran-2-ylmethyl)-amino]-methyl-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Tetrahydrofurfurylamin

Massenspektrum:  $MH^+$  222 (100)

**Beispiele 2 bis 15: Haarfärbemittel**

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

1,25 mmol	Entwicklersubstanz der Formel (I) gemäß Tabelle 1
1,25 mmol	Kupplersubstanz gemäß Tabelle 1
1,0 g	Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung)
1,0 g	Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)
1,0 g	Ethanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0 g	Wasser

50 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 50 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

**Tabelle 1:**

Beispiel Nr.	Kuppler- substanz der Formel (I)	Kupplersubstanz			
		I. 1,4-Di- amino- benzol	II. 2,5-Di- amino- toluol-sulfat	III. 2,5-Di- amino- phenyl- ethanol- sulfat	IV. 4,5-Di- amino-1- (2'-hydroxy- ethyl)- pyrazol- sulfat
2.	gemäß Beispiel 1a	dunkelblau	dunkelblau	dunkelblau	purpur
3.	gemäß Beispiel 1b	dunkelblau	dunkelblau	dunkelblau	purpur
4.	gemäß Beispiel 1c	dunkelblau	dunkelblau	dunkelblau	purpur
5.	gemäß Beispiel 1d	dunkelblau	blau	dunkelblau	purpur
6.	gemäß Beispiel 1e	dunkelblau	dunkelblau	dunkelblau	purpur
7.	gemäß Beispiel 1f	dunkelblau	dunkelblau	dunkelblau	purpur
8.	gemäß Beispiel 1g	dunkelblau	dunkelblau	blau	purpur
9.	gemäß Beispiel 1h	dunkelblau	dunkelblau	blau	purpur
10.	gemäß Beispiel 1i	dunkelblau	blau	blau	purpur

<b>11.</b>	gemäß Beispiel 1j	dunkelblau	blau	blau	purpur
<b>12.</b>	gemäß Beispiel 1k	dunkelblau	blau	blau	purpur
<b>13.</b>	gemäß Beispiel 1l	dunkelblau	blau	blau	purpur
<b>14.</b>	gemäß Beispiel 1m	dunkelblau	blau	blau	purpur
<b>15.</b>	gemäß Beispiel 1n	dunkelblau	blau	blau	purpur

**Beispiele 16 bis 27:** Haarfärbemittel

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	1,3-Diamino-4-(aminomethyl)-benzol-Derivat der Formel (I) (Kupplersubstanz <b>K1</b> bis <b>K3</b> gemäß Tabelle 3)
U g	Entwicklersubstanz <b>E1</b> bis <b>E7</b> gemäß Tabelle 2
Y g	Kupplersubstanz <b>K4</b> bis <b>K15</b> gemäß Tabelle 3
10,0 g	Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung)
10,0 g	Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)
10,0 g	Ethanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0 g	Wasser

30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxid-

lösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

**Beispiele 28 bis 39:** Haarfärbemittel

Es werden cremeförmige Farbträgermassen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	1,3-Diamino-4-(aminomethyl)-benzol-Derivat der Formel (I) (Kupplersubstanz <b>K1 bis K3</b> gemäß Tabelle 3)
U g	Entwicklersubstanz <b>E1 bis E7</b> gemäß Tabelle 2
Y g	Kupplersubstanz <b>K4 bis K15</b> gemäß Tabelle 3
Z g	Direktziehender Farbstoff <b>D1 bis D3</b> gemäß Tabelle 4
15,0 g	Cetylalkohol
0,3 g	Ascorbinsäure
3,5 g	Natriumlaurylalkoholdiglykoethersulfat, 28prozentige wässrige Lösung
3,0 g	Ammoniak, 22prozentige wässrige Lösung
0,3 g	Natriumsulfit, wasserfrei
ad 100 g	Wasser

30 g der vorstehenden Färbecreme werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf das Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit

Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Alle in der vorliegenden Anmeldung enthaltenen Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprozentante dar.

**Tabelle 2:**

<b>Entwicklersubstanzen</b>	
<b>E1</b>	1,4-Diaminobenzol
<b>E2</b>	2-(2,5-Diamino-phenyl)-ethanol-sulfat
<b>E3</b>	4-Amino-3-methyl-phenol
<b>E4</b>	4-Aminophenol
<b>E5</b>	N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin
<b>E6</b>	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol-sulfat
<b>E7</b>	2,5-Diaminotoluol-sulfat

**Tabelle 3:**

<b>Kupplersubstanzen</b>	
<b>K1</b>	1,3-Diamino-4-(allylaminomethyl)-benzol-Hydrochlorid
<b>K2</b>	2-(2,4-Diaminobenzylamino)-ethanol-Hydrochlorid
<b>K3</b>	1,3-Diamino-4-[(2-aminoethylamino)-methyl]-benzol- Hydrochlorid
<b>K4</b>	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisol-sulfat
<b>K5</b>	1,3-Diamino-4-(2'-hydroxyethoxy)benzol-sulfat
<b>K6</b>	1,3-Bis(2,4-Diaminophenoxy)propan-tetrahydrochlorid
<b>K7</b>	3-Amino-phenol
<b>K8</b>	5-Amino-2-methyl-phenol
<b>K9</b>	3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol
<b>K10</b>	5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol-sulfat
<b>K11</b>	1-Naphthol
<b>K12</b>	2-Amino-5-methylphenol
<b>K13</b>	1,3-Dihydroxy-benzol
<b>K14</b>	2-Methyl-1,3-dihydroxy-benzol
<b>K15</b>	1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol

**Tabelle 4:**

<b>Direktziehende Farbstoffe</b>	
<b>D1</b>	2,6-Diamino-3-((pyridin-3-yl)azo)pyridin
<b>D2</b>	6-Chlor-2-ethylamino-4-nitro-phenol
<b>D3</b>	2-Amino-6-chlor-4-nitro-phenol





**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

<b>Beispiel Nr.</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>
<b>Farbstoffe</b>	<b>(Farbstoffmenge in Gramm)</b>					
<b>K3</b>	0,10	0,12	0,05	0,07	0,10	0,12
<b>E1</b>	0,30					
<b>E2</b>			0,20		0,20	0,30
<b>E3</b>			0,10			
<b>E4</b>			0,05			
<b>E5</b>				0,03		
<b>E6</b>					0,10	
<b>E7</b>		0,25	0,05	0,25		
<b>K4</b>			0,05			
<b>K5</b>				0,05		
<b>K6</b>						
<b>K7</b>	0,05		0,05			
<b>K8</b>		0,05				
<b>K9</b>			0,05	0,10	0,10	0,10
<b>K10</b>					0,05	
<b>K11</b>				0,05		
<b>K12</b>		0,30				
<b>K13</b>	0,20			0,15	0,20	0,10
<b>K14</b>		0,20		0,10		0,10
<b>K15</b>			0,20			
<b>Färbeergebnis</b>	blond	blond	rose	blond	blondrose	blond

**Tabelle 6:** Haarfärbemittel

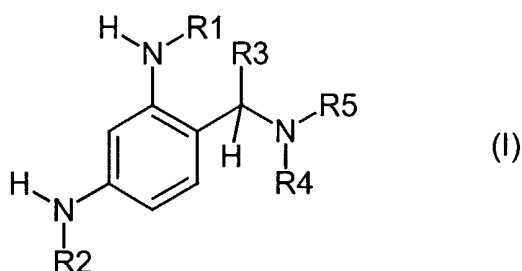
Beispiel Nr.	28	29	30	31	32	33
<b>Farbstoffe</b>	(Farbstoffmenge in Gramm)					
K1	0,60	1,30	0,80	0,15		0,15
K2			0,15		0,15	
K3			0,20			
E1	1,00					
E2	0,20					
E3					0,10	
E4				0,05		
E5		1,60				0,70
E6						0,20
E7			1,80	0,70	0,70	
K4	0,60					
K8						0,05
K9			0,05	0,10	0,10	0,10
K10						0,05
K11						0,05
K12		0,10	0,05			
K13	1,10	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
K14						
K15						
D1						0,05
D2				0,10	0,10	0,10
D3						0,05
<b>Färbeergebnis</b>	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

**Tabelle 6: (Fortsetzung)**

<b>Beispiel Nr.</b>	<b>34</b>	<b>35</b>	<b>36</b>	<b>37</b>	<b>38</b>	<b>39</b>
<b>Farbstoffe</b>	(Farbstoffmenge in Gramm)					
<b>K3</b>	0,60	1,30	1,15	0,15	0,15	0,15
<b>E1</b>	1,50					
<b>E2</b>				0,80		
<b>E5</b>		1,60				0,70
<b>E7</b>			1,80		0,70	
<b>K4</b>	0,60					
<b>K9</b>			0,05	0,10	0,10	0,10
<b>K13</b>	1,10	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
<b>D2</b>				0,10	0,10	0,10
<b>D3</b>				0,10		
<b>Färbeergebnis</b>	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

## Patentansprüche

1. 1,3-Diamino-4-(aminomethyl)-benzol-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze,

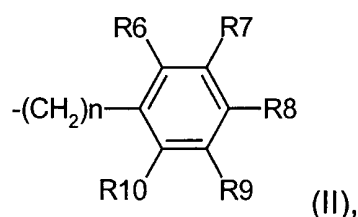


worin

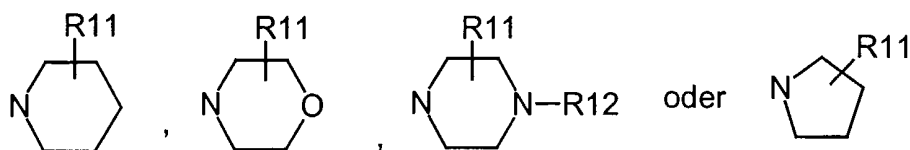
**R1** und **R2** unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> Dihydroxyalkylgruppe darstellen;

**R3** gleich Wasserstoff oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe ist;

**R4** und **R5** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxygruppe, einer gesättigten C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Dimethylaminoalkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Acetylaminoalkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Methoxyalkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Ethoxyalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Cyanalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carboxyalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aminocarbonylalkylgruppe, einer Pyridylmethylgruppe, einer Furfurylgruppe, einer Thienylmethylgruppe, einer substituierten Pyridylgruppe oder einem Rest der Formel (II) sind



oder R4 und R5 gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen Ring der Formel



bilden;

**R6, R7, R8, R9** und **R10** unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom (F, Cl, Br, J), eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Di(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)aminogruppe, eine (Dihydroxy(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl)aminogruppe, eine Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-hydroxyalkyl)aminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl)-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)-aminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, eine -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe bedeuten, eine Carboxygruppe oder eine Pyrrolidingruppe darstellen, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R6 bis R10 eine -O-CH<sub>2</sub>-O-Brücke bilden;

**R11** gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Carboxygruppe, einer Aminocarbonylgruppe oder einer Hydroxymethylgruppe ist;

**R12** gleich Wasserstoff oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe ist; und

**n** gleich 0 oder 1 ist.

2. 1,3-Diamino-4-(aminomethyl)-benzol-Derivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) eine oder mehrere oder alle der Restgruppen **R1**, **R2** und **R3** gleich Wasserstoff sind.
3. 1,3-Diamino-4-(aminomethyl)-benzol-Derivat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) eine der Restgruppen **R4** oder **R5** gleich einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkylgruppe oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe ist.
4. 1,3-Diamino-4-(aminomethyl)-benzol-Derivat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es ausgewählt ist aus 1,3-Diamino-4-(methylaminomethyl)-benzol, 1,3-Diamino-(4-allylaminomethyl)-benzol, 2-(2,4-Diaminobenzylamino)-ethanol und 1,3-Diamino-4-[(2-amino-ethylamino)-methyl]-benzol.
5. Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, dadurch gekennzeichnet, dass es als Kupplersubstanz mindestens ein 1,3-Diamino-4-(aminomethyl)-benzol-Derivat der Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 4 enthält.
6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es das 1,3-Diamino-4-(aminomethyl)-benzol-Derivat der Formel (I) in einer Menge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthält.
7. Mittel nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Entwicklersubstanz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

1,4-Diamino-benzol, 1,4-Diamino-2-methyl-benzol, 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-3,5-diethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-diaminobenzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-2-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-3-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(pyridin-3-yl)benzol, 2,5-Diamino-biphenyl, 1,4-Diamino-2-methoxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-amino-methyl-benzol, 1,4-Diamino-2-hydroxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2-(2-(Acetylamino)ethoxy)-1,4-diamino-benzol, 4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethylamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin, 4-Dipropylamino-anilin, 4-[Ethyl(2-hydroxyethyl)-amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)-amino]-2-methyl-anilin, 4-[(2-Methoxyethyl)amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxy-propyl)amino]-anilin, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-(1-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,4-Bis[(4-Aminophenyl)amino]-butan, 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaocetan, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-3-fluor-phenol, 4-Methylamino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluor-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diamino-pyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidon, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methylphenyl)methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorphenyl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol, 2-Amino-5-methyl-phenol und 1,2,4-Trihydroxy-benzol.



8. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich zu den Verbindungen der Formel (I) noch weitere bekannte Kupplersubstanzen, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diaminopyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2-methoxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol,

5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 5-Amino-2-methoxy-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion, enthält.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 8 , dadurch gekennzeichnet, dass die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen, bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels, jeweils in einer Gesamtmenge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten sind.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 9 , dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5 aufweist.
  
12. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/EP 01/12124

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C07C211/51 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C07C A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE REGISTRY 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; RN = 100911-46-4, XP002191662 abstract	1,2
Y	DE 38 24 299 A (HENKEL KGAA) 12 April 1990 (1990-04-12) cited in the application the whole document	1-12
Y	DE 199 61 274 C (WELLA AG) 15 February 2001 (2001-02-15) the whole document	1-12
A	US 3 743 509 A (BALTAZZI E ET AL) 3 July 1973 (1973-07-03)	
	-/--	

 Further documents are listed in the continuation of box C.

 Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 March 2002

Date of mailing of the international search report

22/03/2002

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Janus, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In \_ tional Application No  
PCT/EP 01/12124

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 398 702 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 22 November 1990 (1990-11-22) ---	
P,Y	DE 199 61 229 C (WELLA AG) 5 April 2001 (2001-04-05) the whole document -----	1-12

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/12124

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3824299	A	12-04-1990	DE 3824299 A1 WO 9001022 A2 EP 0355364 A2	12-04-1990 08-02-1990 28-02-1990
DE 19961274	C	15-02-2001	DE 19961274 C1 BR 0005896 A EP 1108708 A1 JP 2001199942 A	15-02-2001 17-07-2001 20-06-2001 24-07-2001
US 3743509	A	03-07-1973	NONE	
EP 0398702	A	22-11-1990	AU 625127 B2 AU 5517390 A BR 9002315 A CA 2016834 A1 EP 0398702 A2 JP 3027347 A NZ 233654 A US 5183941 A ZA 9003779 A	02-07-1992 22-11-1990 06-08-1991 19-11-1990 22-11-1990 05-02-1991 25-02-1993 02-02-1993 30-01-1991
DE 19961229	C	05-04-2001	DE 19961229 C1 BR 0005918 A EP 1110942 A2 JP 2001172231 A	05-04-2001 17-07-2001 27-06-2001 26-06-2001

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12124

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C211/51 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE REGISTRY 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; RN = 100911-46-4, XPO02191662 Zusammenfassung	1,2
Y	DE 38 24 299 A (HENKEL KGAA) 12. April 1990 (1990-04-12) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12
Y	DE 199 61 274 C (WELLA AG) 15. Februar 2001 (2001-02-15) das ganze Dokument	1-12
A	US 3 743 509 A (BALTAZZI E ET AL) 3. Juli 1973 (1973-07-03)	
	-/--	

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. März 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/03/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Janus, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 398 702 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 22. November 1990 (1990-11-22) ----	
P, Y	DE 199 61 229 C (WELLA AG) 5. April 2001 (2001-04-05) das ganze Dokument -----	1-12



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In  Internationales Aktenzeichen  
**PCT/EP 01/12124**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3824299 A	12-04-1990	DE 3824299 A1 WO 9001022 A2 EP 0355364 A2	12-04-1990 08-02-1990 28-02-1990
DE 19961274 C	15-02-2001	DE 19961274 C1 BR 0005896 A EP 1108708 A1 JP 2001199942 A	15-02-2001 17-07-2001 20-06-2001 24-07-2001
US 3743509 A	03-07-1973	KEINE	
EP 0398702 A	22-11-1990	AU 625127 B2 AU 5517390 A BR 9002315 A CA 2016834 A1 EP 0398702 A2 JP 3027347 A NZ 233654 A US 5183941 A ZA 9003779 A	02-07-1992 22-11-1990 06-08-1991 19-11-1990 22-11-1990 05-02-1991 25-02-1993 02-02-1993 30-01-1991
DE 19961229 C	05-04-2001	DE 19961229 C1 BR 0005918 A EP 1110942 A2 JP 2001172231 A	05-04-2001 17-07-2001 27-06-2001 26-06-2001