(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
17. April 2003 (17.04.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/030847 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: A61K 7/13

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10736

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. September 2002 (25.09.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10148844.0 4. Oktober 2001 (04.10.2001) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **GROSS, Wibke** [DE/DE]; Viersener Strasse 23, 40549 Düsseldorf (DE). **OBERKOBUSCH, Doris** [DE/DE]; Auf'm Rott 81, 40591 Düsseldorf (DE). **MÜLLER, Helmut** [DE/DE]; Höhrather Strasse 8, 40591 Düsseldorf (DE). **HÖFFKES, Horst** [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 113, 40595 Düsseldorf (DE). **MÖLLER, Hinrich** [DE/DE]; Haydnstrasse 27, 40789 Monheim (DE).

(74) Anwalt: **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN**; Patente (VTP), 40191 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AU, BR, CA, CN, HU, JP, NO, PL, RU, US, VN.

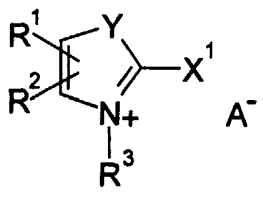
(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

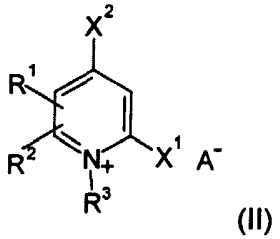
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AGENT FOR COLOURING FIBRES CONTAINING KERATIN

(54) Bezeichnung: MITTEL ZUM FÄRBEN VON KERATINHALTIGEN FASERN



(I)



(II)

(57) Abstract: The invention relates to an agent for colouring fibres containing keratin, especially human hair, containing: at least one quaternised heterocyclic compound corresponding to formula (I), and at least one CH acid compound. The inventive colorant is outstandingly suitable, even in the absence of oxidising agents, for colouring fibres containing keratin using fashionable, fluorescent colours.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, beansprucht, das mindestens eine quaternierte heterozyklische Verbindung gemäss Formel I, mindestens eine CH-acide Verbindung enthält und sich auch in Abwesenheit von oxidierenden Agentien hervorragend zum Färben von keratinhaltigen Fasern mit modischen fluoreszierenden Farben eignet.

WO 03/030847 A1

"Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern"

Die Erfindung betrifft ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, das kationische heterozyklische Verbindungen und CH-acide Verbindungen enthält, die Verwendung dieser Kombination in Mitteln zum Färben von keratinhaltigen Fasern sowie ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

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

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

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

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

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

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

Der Verbraucher verlangt von einem Färbemittel eine lange anhaltende und gleichmäßige Färbung und eine gute physiologische Verträglichkeit. Gerade bei jungen Menschen sind zusätzlich ausgefallene Farbtöne und spezielle Effekte auf dem Haar beliebt. Einen solchen Spezialeffekt bieten beispielsweise fluoreszierende Haarfarben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Färbemittel für Keratinfasern, insbesondere menschliche Haare, bereitzustellen, die eine ausgefallene und/oder eine fluoreszierende Färbung bewirken. Des weiteren sollen die Färbemittel hinsichtlich der Farbtiefe, der Grauabdeckung und den Echtheitseigenschaften qualitativ den üblichen Oxidationshaarfärbemitteln mindestens gleichwertig sein, ohne jedoch unbedingt Oxidationsmittel wie z. B. H_2O_2 zu benötigen. Darüber hinaus dürfen die Färbemittel kein oder lediglich ein sehr geringes Sensibilisierungspotential aufweisen.

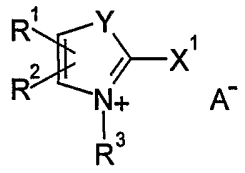
Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich die Kombination aus kationischen heterozyklischen Verbindungen gemäß Formel I bzw. II und CH-aciden Verbindungen auch in Abwesenheit von oxidierenden Agentien hervorragend zum Färben von keratin-

haltigen Fasern eignet. Der Einsatz von oxidierenden Agentien soll jedoch nicht prinzipiell ausgeschlossen werden. Es ergeben sich Ausfärbungen mit hervorragender Brillanz und Farbtiefe in vielfältigen Farbnuancen, insbesondere über einen Nuancenbereich von gelb über gelbbraun, orange, braunorange, rot, rotbraun, violett bis hin zu blau. Die Färbungen können fluoreszieren, besonders unter der Zuhilfenahme von UV-Licht (Schwarzlicht).

Haarfärbemittel mit einer Kombination aus CH-aciden Verbindungen und kationischen heterozyklischen Verbindungen gemäß Formel I bzw. II sind dem Fachmann nicht bekannt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend

A. mindestens eine quaternierte heterozyklische Verbindung gemäß Formel I,



(I)

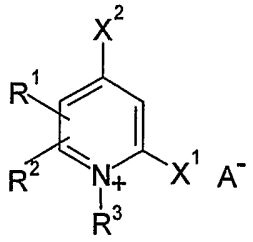
worin

- R^1 und R^2 stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, eine C_1-C_4-Hydroxyalkylgruppe, eine C_1-C_6-Aminoalkylgruppe, eine C_1-C_4-Dialkylamino-C_1-C_4-alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_1-C_6-Alkylgruppe, eine C_2-C_6-Alkenylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe, eine Sulfonsäuregruppe, eine Carboxylgruppe, eine Formylgruppe, eine Nitrogruppe, eine Cyanogruppe oder eine Gruppe $-NR^4R^5$, wobei R^4 und R^5 stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_6-Alkylgruppe, eine C_2-C_6-Alkenylgruppe, eine Aryl-C_1-C_4-alkylgruppe oder eine C_1-C_4-Hydroxyalkylgruppe, wobei R^1 und R^2 zusammen einen ankondensierten 5- oder 6-gliedrigen, aliphatischen oder aromatischen Ring bilden können, welcher wiederum mit den Resten R^6 und R^7 substituiert ist;

wobei R^6 und R^7 stehen unabhängig voneinander für die Reste, die unter R^1 definiert sind,

- R^3 steht für eine C_1-C_4-Hydroxyalkylgruppe, eine C_1-C_6-Aminoalkylgruppe, eine C_1-C_4-Dialkylamino-C_1-C_4-alkylgruppe, eine Di(C_1-C_4-hydroxyalkyl)amino-C_1-C_4-alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_1-C_6-Alkylgruppe, eine C_2-C_6-Alkenylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe,
- A^- steht für ein Chlorid, Bromid, Iodid, Hexafluorophosphat, Tetrachlorozinkat, Tetrafluoroborat, Trifluormethylsulfonat, Methylsulfonat oder p-Toluolsulfonat,
- Y steht für ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine Gruppe –N=CH-, eine gegebenenfalls substituierte Methylen- oder eine gegebenenfalls substituierte Vinylengruppe oder eine Gruppe NR^8, wobei R^8 für die gleichen Gruppen stehen kann, die unter R^5 definiert sind,
- X^1 steht für ein Halogenatom, eine C_1-C_4-Alkoxygruppe, eine C_1-C_4-Alkylmercaptogruppe, eine Sulfonsäuregruppe oder eine p-Toluolsulfonylgruppe,

mit der Maßgabe, daß wenn Y eine gegebenenfalls substituierte Vinylengruppe ist, die Verbindungen der Formel II



(II)

wobei

- R^1, R^2, R^3 und A^- wie oben definiert sind,
- einer der Reste X^1 oder X^2 steht für ein Halogenatom, eine C_1-C_4-Alkoxygruppe, eine C_1-C_4-Alkylmercaptogruppe, eine Sulfonsäuregruppe oder eine p-Toluolsulfonylgruppe und der andere für ein Wasserstoffatom oder die Gruppen, die unter R^1 und R^2 definiert sind,

mitumfaßt sind,

sowie entsprechenden inneren Salzen, wobei A^- entfällt, und

B. mindestens eine CH-acide Verbindung.

Beispiele für die als Substituenten im Rahmen dieser Anmeldung genannten C_1-C_6-Alkylreste sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, Neopentyl und Hexyl. Ethyl und Methyl sind bevorzugte Alkylreste. Beispiele für bevorzugte C_2-C_6-Alkenylreste sind Vinyl und Allyl. Erfindungsgemäß bevorzugte C_1-C_4-Alkoxyreste sind beispielsweise eine Methoxy- oder eine Ethoxygruppe. Bevorzugte C_1-C_4-Mercaptogruppen sind die Methylmercapto oder die Ethylmercaptogruppe; die Methylmercaptogruppe ist besonders bevorzugt. Weiterhin können als bevorzugte Beispiele für eine C_1-C_6-Hydroxyalkylgruppe eine Hydroxymethyl-, eine 2-Hydroxyethyl-, eine 2-Hydroxypropyl, eine 3-Hydroxypropyl-, eine 4-Hydroxybutylgruppe, eine 1,2-Dihydroxyethylgruppe und die 2,3-Dihydroxypropylgruppe genannt werden. Eine 2-Hydroxyethylgruppe und eine 2,3-Dihydroxypropylgruppe sind besonders bevorzugt. Bevorzugte Arylgruppen sind Phenyl, Naphthyl und Biphenyl. Beispiele für Halogenatome sind F-, Cl-, oder Br-Atome, wobei Cl-Atome ganz besonders bevorzugt sind. Bevorzugte C_1-C_4-Aminoalkylgruppen sind die Aminomethyl-, die Aminoethyl und die Aminopropylgruppe. Beispiele für bevorzugte C_1-C_4-Dialkylamino-C_1-C_4-alkylgruppen sind 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl, 2-(N,N-Diethylamino)ethyl, 3-(N,N-Dimethylamino)propyl und 3-(N,N-Diethylamino)propyl. Beispiele für eine Aryl-C_1-C_4-alkylgruppe sind Benzyl und 2-Phenylethyl. Die weiteren verwendeten Begriffe leiten sich erfindungsgemäß von den hier gegebenen Definitionen ab.

Die Verbindungen mit den Formeln I und II sind zum großen Teil literaturbekannt, im Handel erhältlich oder nach bekannten Syntheseverfahren herstellbar.

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

Bevorzugte Verbindungen gemäß Formel I bzw. Formel II sind Substanzen, in denen das Kation ausgewählt ist aus 2-Chlor-1-ethyl-chinolinium, 4-Chlor-1-ethyl-chinolinium,

2-Chlor-1-methyl-pyridinium, 4-Chlor-1-methyl-pyridinium, 3-Ethyl-2-methylmercapto-benzothiazolium, 3-Ethyl-2-methylmercapto-benzoxazolium, 2-Chlor-1,3-diethyl-benzimidazolium, 2-Chlor-3-ethyl-benzoxazolium oder 2-Chlor-3-ethyl-benzothiazolium und das Gegenion A^- ausgewählt ist aus Chlorid, Bromid, Iodid, Hexafluorophosphat, Tetrachlorozinkat, Tetrafluoroborat, Trifluormethylsulfonat, Methylsulfonat oder p-Toluolsulfonat sowie den inneren Salzen 3-Ethyl-benzothiazolium-2-sulfonat, 1-Ethyl-chinolinium-4-sulfonat und 1-Ethyl-chinolinium-2-sulfonat.

Besonders bevorzugte Verbindungen gemäß Formel I bzw. II sind 4-Chlor-1-ethylchinolinium-tetrafluororborat, 3-Ethyl-2-methylmercapto-benzothiazolium-tetrafluoro-borat und 3-Ethyl-benzothiazolium-2-sulfonat

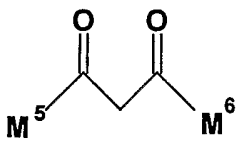
Die CH-acide Verbindung ist bevorzugt ausgewählt aus Verbindungen gemäß einer der Formeln C1 bis C22

$$M^1 - CH_2 - M^2 \qquad (C1)$$

worin

- M^1 eine Gruppe $-COM^3$, $COOM^3$, $S(O)M^3$ oder SO_2M^3 ist, worin M^3 für ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_6-Alkylgruppe steht, oder eine Gruppe $-C(M^4)=C(C\equiv N)_2$ bedeutet, worin M^4 für ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_4-Alkylgruppe oder eine Arylgruppe steht,
- M^2 die gleiche Bedeutung wie M^1 hat oder eine Cyanogruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe oder Aryl-C_1-C_4-alkylgruppe, ein substituierter oder unsubstituierter, gesättigter oder ungesättigter Heterozyklus ist,

Verbindungen mit der Formel C2



(C2)

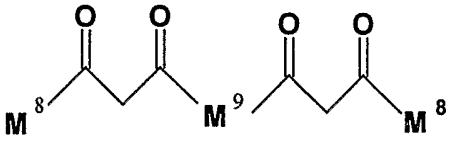
worin

- M^5 eine Cyanogruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe oder eine

Aryl-C_1-C_4-alkylgruppe, ein substituierter oder unsubstituierter, gesättigter oder ungesättigter Heterozyklus oder eine Gruppe –COM^7 oder $COOM^7$ ist, worin M^7 für ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_6-Alkylgruppe steht,

- M^6 eine substituierte oder unsubstituierte C_1-C_6-Alkylgruppe, eine Acetyloxygruppe, eine C_3-C_6-Cycloalkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe oder Aryl-C_1-C_4-alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aminoarylgruppe, ein substituierter oder unsubstituierter, gesättigter oder ungesättigter Heterozyklus ist,

Verbindungen mit der Formel C3

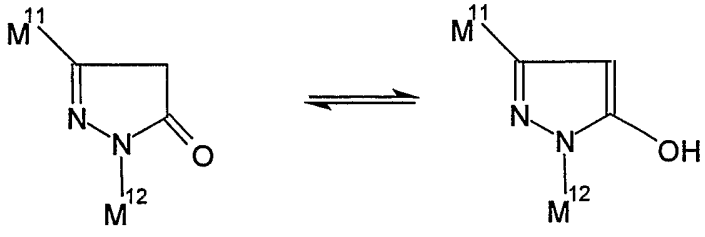


(C3)

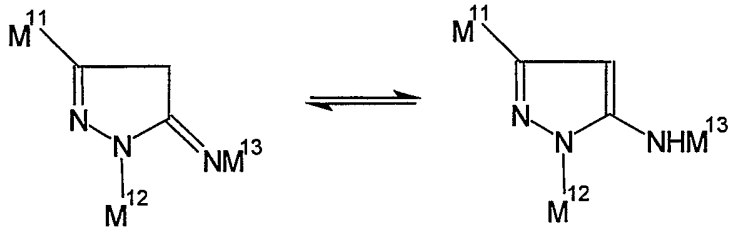
worin

- M^8 eine Cyanogruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe oder Aryl-C_1-C_4-alkylgruppe, ein substituierter oder unsubstituierter, gesättigter oder ungesättigter Heterozyklus oder eine Gruppe –COM^{10} oder $COOM^{10}$ ist, worin M^{10} für ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_6-Alkylgruppe steht,
- M^9 eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe oder Aryl-C_1-C_4-alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aminoarylgruppe, ein substituierter oder unsubstituierter, gesättigter oder ungesättigter Heterozyklus ist,

Pyrazolderivate (a), die ausgewählt sein können aus den folgenden Formeln C4 und C5



(C4)



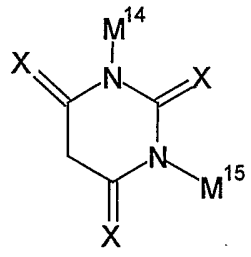
(C5)

worin

- M^{11} und M^{12} unabhängig voneinander für eine substituierte oder unsubstituierte C_1-C_6-Alkylgruppe, eine Acetyloxygruppe, eine C_3-C_6-Cycloalkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe oder Aryl-C_1-C_4-alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aminoarylgruppe, einen substituierter oder unsubstituierter, gesättigten oder ungesättigten Heterozyklus stehen,
- M^{13} ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte C_1-C_6-Alkylgruppe ist,

(b) zwei über M^{11} oder M^{12} gebundene Pyrazolringe mit der Formel C4 oder C5

Barbitursäurederivate mit der folgenden Formel C6

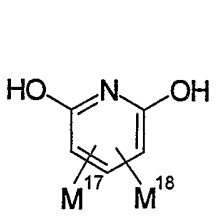


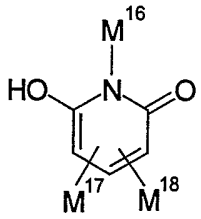
(C6)

worin

- M^{14} und M^{15} stehen unabhängig voneinander für eine C_1-C_6-Alkylgruppe, eine C_2-C_6-Alkenylgruppe, eine C_3-C_6-Cycloalkylgruppe, eine Aryl-C_1-C_4-alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe, oder einen über die Reste M^{14} oder M^{15} gebundenen Bicyclus,
- X steht für ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom,

Pyridinderivate mit der Formeln C7a und C7b

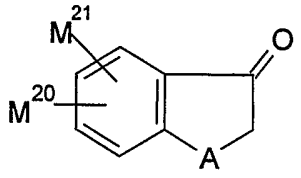

(C7a)


(C7b)

worin

- M^{16} eine substituierte oder unsubstituierte C_1-C_6-Alkylgruppe oder substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe ist,
- M^{17} ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte C_1-C_6-Alkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe ist,
- M^{18} ein Wasserstoffatom, eine Cyanogruppe, eine substituierte oder unsubstituierte C_1-C_6-Alkylgruppe, eine Gruppe $COOM^{19}$, worin M^{19} ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte C_1-C_6-Alkylgruppe bedeutet, ist,

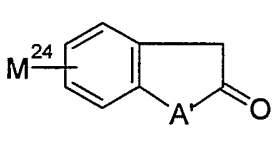
Verbindungen mit der folgenden Formel C8

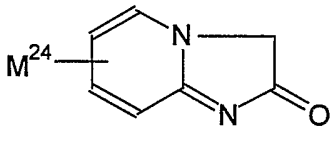

(C8)

worin

- A steht für ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine Sulfoxylgruppe, eine Sulfonylgruppe oder eine Gruppe NM^{20a}, worin M^{20a} ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte C_1-C_6-Alkylengruppe bedeutet,
- M^{20} und M^{21} stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoff-, ein Chlor-, ein Bromatom, eine Hydroxygruppe, eine Nitrogruppe, eine C_1-C_6-Alkylgruppe, eine C_1-C_6-Alkoxy-, eine Carboxamid-, eine Sulfonamid-, eine Carboxyl-, eine C_1-C_4-Acyl, eine Cyanogruppe oder eine Aminogruppe $-NM^{22}M^{23}$, in der M^{22} und M^{23} unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_6-Alkylgruppe,

Verbindungen mit den Formeln C9 und C10

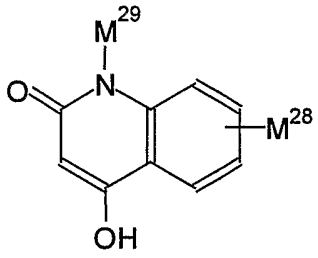

(C9)


(C10)

worin

- A' steht für ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder eine Gruppe NM^{25}, worin M^{25} ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte C_1-C_6-Alkylgruppe bedeutet,
- M^{24} steht für ein Wasserstoff-, ein Chlor-, ein Bromatom, eine Hydroxygruppe, eine Nitrogruppe, eine C_1-C_6-Alkyl-, eine C_1-C_6-Alkoxy-, eine Carboxamid-, eine Sulfonamid-, eine Carboxyl-, eine C_1-C_4-Acyl, eine Cyanogruppe oder eine Aminogruppe $-NM^{26}M^{27}$, in der M^{26} und M^{27} unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff und eine C_1-C_6-Alkylgruppe

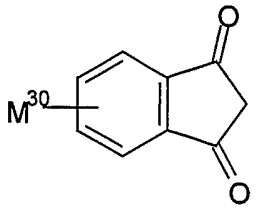
Verbindungen mit der Formel C11


(C11)

worin

- M^{28} ein Wasserstoffatom, eine Hydroxygruppe, eine substituierte oder unsubstituierte C_1-C_6-Alkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder C_1-C_6-Alkylarylgruppe ist;
- M^{29} steht für ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_4-Alkylgruppe

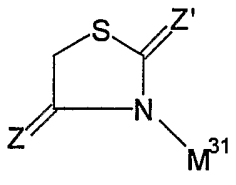
Indandionderivate mit der Formel C12


(C12)

worin

- M^{30} ein Wasserstoff-, ein Chlor-, ein Bromatom, eine Nitro-, eine C_1-C_6-Alkyl-, eine C_1-C_6-Alkoxy-, eine Carboxamid-, eine Sulfonamid- oder eine Cyanogruppe ist,

Verbindungen mit der Formel C13

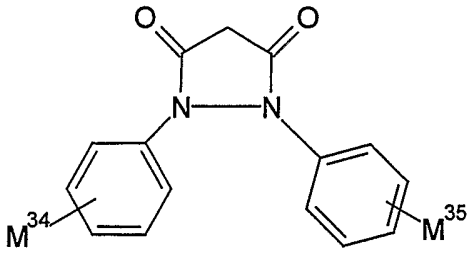


(C13)

worin

- Z steht für ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe NM^{32}, worin M^{32} ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_6-Alkylgruppe bedeutet,
- Z' steht für ein Schwefelatom oder eine Gruppe NM^{33}, worin M^{33} ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_6-Alkylgruppe bedeutet,
- M^{31} steht für ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_6-Alkylgruppe oder eine C_1-C_4-Carboxyalkylgruppe,

Dioxopyrazolverbindungen mit der Formel C14

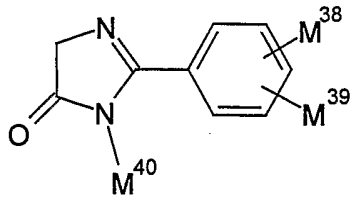


(C14)

worin

- M^{34} und M^{35} stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoff-, ein Chlor-, ein Bromatom, eine Hydroxygruppe, eine Nitrogruppe, eine C_1-C_6-Alkyl-, eine C_1-C_6-Alkoxy-, eine Carboxamid-, eine Sulfonamid-, eine Carboxyl-, eine C_1-C_4-Acyl, eine Cyanogruppe oder eine Aminogruppe $-NM^{36}M^{37}$, in der M^{36} und M^{37} unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine C_1-C_6-Alkylgruppe,

5-Oxoimidazolderivate mit der Formel C15

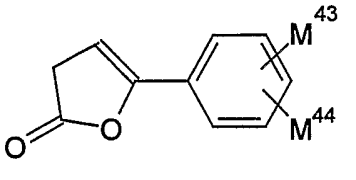


(C15)

worin

- M^{38} und M^{39} stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoff-, ein Chlor-, ein Bromatom, eine Hydroxygruppe, eine Nitrogruppe, eine C_1-C_6-Alkyl-, eine C_1-C_6-Alkoxy-, eine Carboxamid-, eine Sulfonamid-, eine Carboxyl-, eine C_1-C_4-Acyl, eine Cyanogruppe oder eine Aminogruppe $-NM^{41}M^{42}$, in der M^{41} und M^{42} unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_6-Alkylgruppe,
- M^{40} steht für ein Waserstoffatom oder eine C_1-C_6-Alkylgruppe,

Derivate von Dehydrobutyrolacton mit der Formel C16

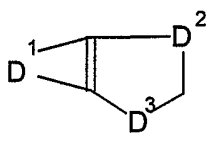


(C16)

worin

- M^{43} und M^{44} unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoff-, ein Chlor-, ein Bromatom, eine Hydroxygruppe, eine Nitrogruppe, eine C_1-C_6-Alkyl-, eine C_1-C_6-Alkoxy-, eine Carboxamid-, eine Sulfonamid-, eine Carboxyl-, eine C_1-C_4-Acyl, eine Cyanogruppe oder eine Aminogruppe $-NM^{45}M^{46}$, in der M^{45} und M^{46} unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_6-Alkylgruppe

Verbindungen mit der Formel C17

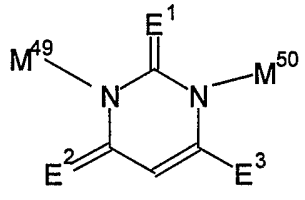


(C17)

worin

- D^1 ist ein ankondensierter aromatischer oder heteroaromatischer Ring,
- D^2 ist eine Carbonylgruppe, eine Gruppe $C=CD^{I}D^{II}$ oder eine Gruppe $CD^{I}D^{II}$, in welchen D^{I} oder D^{II} jeweils ein Substituent mit einer Hammett-Konstante zwischen 0,4 und 2,0 oder beide Substituenten in der Summe eine Hammett-Konstante zwischen 0,4 und 2,0 aufweisen;
- D^3 steht für eine Carbonylgruppe, ein Sauerstoff-, ein Schwefelatom, eine Gruppe NM^{47}, wenn D^2 nicht Sauerstoff ist, oder eine Gruppe C=S, eine Gruppe $C=NR^{48}$, eine Sulfinylgruppe, eine Sulfonylgruppe, wobei R^{47} und R^{48} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen C_1-C_4-Alkylrest bedeuten,

Hydroxypyrimidinderivate mit der Formel C18



(C18)

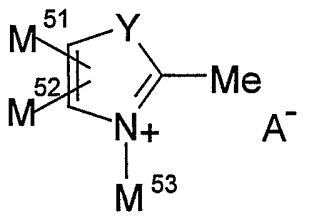
worin

- M^{49} und M^{50} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte C_1-C_6-Alkylgruppe sind,
- E^1 für ein Sauerstoff, ein Schwefelatom oder eine Gruppe NH steht,
- E^2 für eine Gruppe NH oder ein Sauerstoffatom steht,
- E^3 für eine Aminogruppe oder eine Hydroxygruppe steht,

mit der Maßgabe, daß

a) wenn E^1 und E^2 für ein Sauerstoffatom stehen, E^3 keine Hydroxygruppe ist, und
b) wenn E^1 ein Schwefelatom und E^2 ein Sauerstoffatom ist, E^3 keine Hydroxygruppe ist,

quaternierte Stickstoffverbindungen der Formel C19

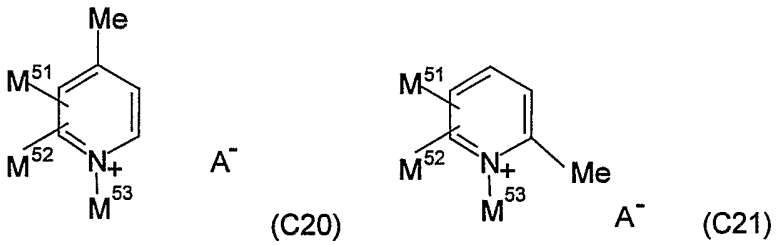


(C19)

worin,

- M^{51} und M^{52} stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, eine C_1-C_4-Hydroxyalkylgruppe, eine C_1-C_6-Aminoalkylgruppe, eine C_1-C_4-Dialkylamino-C_1-C_4-alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_1-C_6-Alkylgruppe, eine C_2-C_6-Alkenylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe, eine Sulfonsäuregruppe, eine Carboxylgruppe, eine Formylgruppe, eine Nitrogruppe, eine Cyanogruppe oder eine Gruppe $-NM^{54}M^{55}$, wobei M^{54}und M^{55} stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_6-Alkylgruppe, eine C_2-C_6-Alkenylgruppe, eine Aryl-C_1-C_4-alkylgruppe oder eine C_1-C_4-Hydroxyalkylgruppe, wobei M^{51} und M^{52} zusammen einen ankondensierten 5- oder 6-gliedrigen, aliphatischen oder aromatischen bzw. heteroaromatischen Ring bilden können, welcher wiederum mit den Resten M^{56} und M^{57} substituiert ist, wobei M^{56} und M^{57} stehen unabhängig voneinander für die Reste, die unter M^{51} definiert sind,
- M^{53} steht für ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_4-Hydroxyalkylgruppe, eine C_1-C_6-Aminoalkylgruppe, eine C_1-C_4-Dialkylamino-C_1-C_4-alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_1-C_6-Alkylgruppe, eine C_2-C_6-Alkenylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe, eine C_1-C_4-Sulfonylalkylgruppe, eine C_1-C_4-Carboxyalkylgruppe oder eine C_2-C_6-Polyhydroxyalkylgruppe,
- Y steht für ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine gegebenenfalls substituierte Methylengruppe oder eine Gruppe NM^{60}, wobei M^{60} für die gleichen Gruppen stehen kann, die unter M^{55} definiert sind,
- A^- steht für ein Chlorid, Bromid, Iodid, Hexafluorophosphat, Tetrachlorozinkat, Tetrafluoroborat, Trifluormethylsulfonat, Methylsulfonat oder p-Toluolsulfonat,

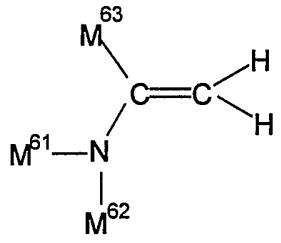
Oniumverbindungen der Formeln C20 und C21



(C20) (C21)

wobei M^{51}, M^{52}, M^{53} und A^- aus den Gruppen ausgewählt werden, die unter Verbindung C19 definiert sind.

Unter CH-acide Verbindungen fallen erfindungsgemäß auch Enamine, die aus quaternierten N-Heterocyclen mit einer in Konjugation zum quatären Stickstoff stehenden CH-aciden Alkylgruppe durch alkalische Behandlung entstehen. Als Beispiele für geeignete Enamine können Verbindungen mit der allgemeinen Formel C22 genannt werden,



(C22)

worin

- M^{61} steht für einen aromatischen Rest, insbesondere für einen gegebenenfalls mit einer C_1-C_4-Alkyl-, C_1-C_4-Hydroxyalkyl-, Hydroxy-, Methoxy- oder Halogengruppe substituierten 5-gliedrigen oder 6-gliedrigen Arylrest, vorzugsweise ein Phenylrest, oder einen 5-gliedrigen oder 6-gliedrigen, ankondensierten, aliphatischen oder aromatischen, carbozyklischen oder heterozyklischen Ring, vorzugsweise einen Phenylrest, einen Chinolin- oder Pyridylrest,
- M^{62} steht für ein Wasserstoffatom, eine lineare oder verzweigte C_1-C_8-Alkyl-, eine lineare oder verzweigte C_1-C_8-Hydroxyalkyl- oder eine C_1-C_8-Alkoxyalkylgruppe, wobei zwischen den C-Atomen der Alkylkette ein Sauerstoffatom sitzen kann, und
- M^{63} steht für eine lineare oder verzweigte C_1-C_8-Alkylgruppe, eine C_1-C_6-Alkoxy-C_1-C_6-alkylgruppe, eine C_1-C_6-Alkylamino-C_1-C_6-alkylgruppe, eine C_1-C_6-Alkylmercapto-C_1-C_6-alkylgruppe, eine C_1-C_6-Alkoxy-C_1-C_6-alkylengruppe, eine C_1-C_6-Alkylamino-C_1-C_6-alkylengruppe, eine C_1-C_6-Alkylmercapto-C_1-C_6-alkylengruppe, eine geradkettige oder verzweigte C_1-C_8-Alkylengruppe, oder ein Sauerstoffatom, ein Stickstoffatom oder ein Schwefelatom ist, mit der Maßgabe, daß die Reste M^{61} und M^{63} gemeinsam mit dem Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom der Enamingrundstruktur eine cyclische Verbindung bilden, wenn M^{63} gleich einer linearen oder verzweigten C_1-C_8-Alkylengruppe, einer C_1-C_8-Alkoxyalkylengruppe, eine C_1-C_6-Alkylamino-C_1-C_6-alkylengruppe, eine C_1-C_6-Alkylmercapto-C_1-C_6-alkylengruppe, einem Sauerstoffatom, einem Stickstoffatom oder einem Schwefelatom ist, wobei vorzugsweise M^{63} am aromatischen Rest M^{61} mit dem

Kohlenstoff verbunden ist, der in ortho-Stellung zum Enamin-substituierten Kohlenstoff steht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die CH-aciden Verbindungen ausgewählt aus 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliumiodid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-p-toluolsulfonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-methansulfonat, 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (Fischersche Base), 2,3-Dimethyl-benzothiazoliumiodid, 2,3-Dimethyl-benzothiazolium-p-toluolsulfonat, 2,3-Dimethyl-naphtho[1,2-d]thiazolium-p-toluolsulfonat, 3-Ethyl-2-methyl-naphtho[1,2-d]thiazolium-p-toluolsulfonat, Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, 1,4-Dimethylchinolinium-iodid, 1,2-Dimethylchinolinium-iodid, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethylthiobarbitursäure, 1,3-Diethylthiobarbitursäure, 1,3-Diethylbarbitursäure, Oxindol, 3-Indoxylacetat, 2-Cumaranon, 5-Hydroxy-2-cumaranon, 6-Hydroxy-2-cumaranon, 1-Methyl-3-phenyl-pyrazolin-5-on, Indan-1,2-dion, Indan-1,3-dion, Indan-1-on, Benzoylacetonitril, 3-Dicyanmethylenindan-1-on, 1,3-Diiminoisoindolin, 2-Amino-4-imino-1,3-thiazolin-hydrochlorid, 5,5-Dimethylcyclohexan-1,3-dion, 2H-1,4-Benzoxazin-4H-3-on, 3-Ethyl-2-methyl-benzoxazoliumiodid, 3-Ethyl-2-methyl-benzothiazoliumiodid, 1-Ethyl-4-methyl-chinoliniumiodid, 1-Ethyl-2-methylchinoliniumiodid, 1,2,3-Trimethylchinoxaliniumiodid, 3-Ethyl-2-methyl-benzoxazolium-p-toluolsulfonat, 3-Ethyl-2-methyl-benzothiazolium-p-toluolsulfonat, 1-Ethyl-4-methyl-chinolinium-p-toluolsulfonat, 1-Ethyl-2-methylchinolinium-p-toluolsulfonat, und 1,2,3-Trimethylchinoxalinium-p-toluolsulfonat.

Färbungen mit noch erhöhter Brillanz und verbesserten Echtheitseigenschaften (Lichtechtheit, Waschechtheit, Reibechtheit) über einen weiten Nuancenbereich werden erzielt, wenn die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen der Formeln I bzw II gemeinsam mit mindestens einer weiteren Komponente (im folgenden Komponente C genannt), ausgewählt aus (a) aromatischen oder heteroaromatischen Aldehyden oder Ketonen, (b) Aminosäuren, (c) aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden sowie (d) Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen und aromatischen Hydroxyverbindungen und deren physiologisch verträglichen Salzen verwendet werden. Dies sind einerseits Verbindungen, die für sich alleine keratinhaltige Fasern nur schwach färben und erst gemeinsam mit den Verbindungen der Formeln I bzw. II brillante Färbungen ergeben.

Andererseits sind darunter aber auch Verbindungen, die bereits als Oxidationsfarbstoffvorprodukte eingesetzt werden.

In einer zweiten Ausführungsform ist es daher bevorzugt, dem Färbemittel zusätzlich eine Komponente C, enthaltend mindestens eine Verbindung ausgewählt aus (a) aromatischen oder heteroaromatischen Aldehyden oder Ketonen, (b) Aminosäuren, (c) aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und (d) Verbindungen mit primärer oder sekundärer Amino- oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus aromatischen Hydroxyverbindungen, primären oder sekundären aromatischen Aminen und stickstoffhaltigen heterozyklischen Verbindungen, zu addieren.

Bevorzugt enthält die Komponente C mindestens eine Verbindung ausgewählt aus aromatischen oder heteroaromatischen Aldehyden oder Ketonen.

Bevorzugt eingesetzte aromatische oder heteroaromatische Aldehyde oder Ketone sind ausgewählt aus

- 5-(4-Dimethylaminophenyl)-penta-2,4-dienal, 5-(4-Diethylaminophenyl)-penta-2,4-dienal, 5-(4-Methoxyphenyl)-penta-2,4-dienal, 5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-penta-2,4-dienal, 5-(2,4-Dimethoxyphenyl)-penta-2,4-dienal, 5-(4-Piperidinophenyl)-penta-2,4-dienal, 5-(4-Morpholinophenyl)-penta-2,4-dienal, 5-(4-Pyrrolidinophenyl)-penta-2,4-dienal, 6-(4-Dimethylaminophenyl)-hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Diethylaminophenyl)-hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Methoxyphenyl)-hexa-3,5-dien-2-on, 6-(3,4-Dimethoxyphenyl)-hexa-3,5-dien-2-on, 6-(2,4-Dimethoxyphenyl)-hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Piperidinophenyl)-hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Morpholinophenyl)-hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Pyrrolidinophenyl)-hexa-3,5-dien-2-on, 5-(4-Dimethylaminonaphth-1-yl)-penta-2,4-dienal,
- 2-Nitropiperonal, 5-Nitropiperonal, 6-Nitropiperonal, 5-Hydroxy-2-nitropiperonal, 2-Hydroxy-5-nitropiperonal, 2-Chlor-6-nitropiperonal, 5-Chlor-2-nitropiperonal, 2,6-Dinitropiperonal,
- 2-Nitrobenzaldehyd, 3-Nitrobenzaldehyd, 4-Nitrobenzaldehyd, 4-Methyl-3-nitrobenzaldehyd, 3-Hydroxy-4-nitrobenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-nitrobenzaldehyd, 5-Hydroxy-2-nitrobenzaldehyd, 2-Hydroxy-5-nitrobenzaldehyd, 2-Hydroxy-3-nitrobenzaldehyd, 2-Fluor-3-nitrobenzaldehyd, 3-Methoxy-2-nitrobenzaldehyd, 4-Chlor-3-nitrobenzaldehyd, 2-Chlor-6-nitrobenzaldehyd, 5-Chlor-2-nitrobenzaldehyd, 4-Chlor-2-nitrobenzaldehyd, 2,4-Dinitrobenzaldehyd, 2,6-Dinitrobenzaldehyd, 2-Hydroxy-3-

methoxy-5-nitrobenzaldehyd, 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd, 5-Nitrovanillin, 3,5-Dinitrosalicylaldehyd, 5-Brom-3-nitrosalicylaldehyd, 3-Nitro-4-formylbenzolsulfonsäure, 4-Nitro-1-naphthaldehyd, 2-Nitrozimtaldehyd, 3-Nitrozimtaldehyd, 4-Nitrozimtaldehyd,

- Carbazolaldehyde oder Carbazolketone, insbesondere 9-Methyl-3-carbazolaldehyd, 9-Ethyl-3-carbazolaldehyd, 3-Acetylcarbazol, 3,6-Diacetyl-9-ethylcarbazol, 3-Acetyl-9-methylcarbazol, 1,4-Dimethyl-3-carbazolaldehyd, 1,4,9-Trimethyl-3-carbazolaldehyd,
- 4-Trimethylammoniobenzaldehyd-, 4-Benzyldimethylammoniobenzaldehyd-, 4-Trimethylammoniozimtaldehyd-, 4-Trimethylammonionaphthaldehyd-, 2-Methoxy-4-trimethylammoniobenzaldehyd-, N-(4-Acetylphenyl)-trimethylammonium-, 4-(N,N-Diethyl)-N-methylammonio)-benzaldehyd-, N-(4-Benzoylphenyl)-trimethylammonium-, N-(4-Benzoylphenyl)-N,N-diethylmethylammonium-, N-(4-Formylphenyl)-N-methylpyrrolidinium-, N-(4-Formylphenyl)-N-methylpiperidinium-, N-(4-Formylphenyl)-N-methylmorpholinium-, N-(4-Acetylphenyl)-N-methylmorpholinium-, N-(4-Benzoylphenyl)-N-methylmorpholinium-, 3-Formyl-N-ethyl-N-methylcarbazolium-, 3-Formyl-9,9-dimethylcarbazolium-, 1-(4-Acetylphenyl)-3-methylimidazolium-, 1-(4-Acetylphenyl)-3-methyl-2-imidazolinium-, 1-(4-Benzoylphenyl)-3-methylimidazolium-, 5-Acetyl-1,3-diethyl-2-methylbenzimidazolium-, 5-Trimethylammonio-1-indanon-Salze, insbesondere die Benzolsulfonate, p-Toluolfulfonate, Methansulfonate, Ethansulfonate, Propansulfonate, Perchlorate, Sulfate, Chloride, Bromide, Iodide, Tetrachlorozinkate, Methylsulfate, Trifluormethansulfonate, Hexafluorophosphate, Tetrafluoroborate,
- 4-Formyl-1-methylpyridinium-, 2-Formyl-1-methylpyridinium-, 4-Formyl-1-ethylpyridinium-, 2-Formyl-1-ethylpyridinium-, 4-Formyl-1-benzylpyridinium-, 2-Formyl-1-benzylpyridinium-, 4-Formyl-1,2-dimethylpyridinium-, 4-Formyl-1,3-dimethylpyridinium-, 4-Formyl-1-methylchinolinium-, 2-Formyl-1-methylchinolinium-, 4-Acetyl-1-methylpyridinium-, 2-Acetyl-1-methylpyridinium-, 4-Acetyl-1-methylchinolinium-, 5-Formyl-1-methylchinolinium-, 6-Formyl-1-methylchinolinium-, 7-Formyl-1-methylchinolinium-, 8-Formyl-1-methylchinolinium, 5-Formyl-1-ethylchinolinium-, 6-Formyl-1-ethylchinolinium-, 7-Formyl-1-ethylchinolinium-, 8-Formyl-1-ethylchinolinium, 5-Formyl-1-benzylchinolinium-, 6-Formyl-1-benzylchinolinium-, 7-Formyl-1-benzylchinolinium-, 8-Formyl-1-benzylchinolinium, 5-Formyl-1-allylchinolinium-, 6-Formyl-1-allylchinolinium-, 7-Formyl-1-allylchinolinium- und 8-Formyl-1-allylchinolinium-, 5-Acetyl-1-methylchinolinium-, 6-Acetyl-1-

methylchinolinium-, 7-Acetyl-1-methylchinolinium-, 8-Acetyl-1-methylchinolinium, 5-Acetyl-1-ethylchinolinium-, 6-Acetyl-1-ethylchinolinium-, 7-Acetyl-1-ethylchinolinium-, 8-Acetyl-1-ethylchinolinium, 5-Acetyl-1-benzylchinolinium-, 6-Acetyl-1-benzylchinolinium-, 7-Acetyl-1-benzylchinolinium-, 8-Acetyl-1-benzylchinolinium, 5-Acetyl-1-allylchinolinium-, 6-Acetyl-1-allylchinolinium-, 7-Acetyl-1-allylchinolinium- und 8-Acetyl-1-allylchinolinium, 9-Formyl-10-methylacridinium-, 4-(2-Formylvinyl)-1-methylpyridinium-, 1,3-Dimethyl-2-(4-formylphenyl)-benzimidazolinium-, 1,3-Dimethyl-2-(4-formylphenyl)-imidazolinium-, 2-(4-Formylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4-Acetylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4-Formyl-phenyl)-3-methylbenzoxazolium-, 2-(5-Formyl-2-furyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(5-Formyl-2-thienyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(3-Formylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4-Formylnaphth-1-yl)-3-methylbenzothiazolium-, 5-Chlor-2-(4-formylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4-Formylphenyl)-3,5-dimethylbenzothiazolium-, 1-Methyl-2-[2-(4-formylphenyl)-ethenyl]-pyridinium-, 1-Methyl-4-[2-(4-acetylphenyl)-ethenyl]-pyridinium-, 1-Benzyl-4-[2-(4-formylphenyl)-ethenyl]-pyridinium, 1-Methyl-4-[2-(4-formylphenyl)-ethenyl]-pyridinium-, 1-Methyl-2-[2-(4-formylphenyl)-ethenyl]-pyridinium-, 1-Methyl-4-[2-(4-formylphenyl)-ethenyl]-chinolinium, 1-Methyl-2-[2-(4-formylphenyl)-ethenyl]-chinolinium-, 1-Methyl-2-[2-(5-formyl-2-furyl)-ethenyl]-chinolinium-, 1-Methyl-2-[2-(5-formyl-2-thienyl)-ethenyl]-chinolinium-, 1-Methyl-2-[2-(4-formylphenyl)-ethenyl]-benzothiazolinium-, 1,3-Dimethyl-2-[2-(4-formylphenyl)-ethenyl]-benzimidazolinium-, 1,3-Dimethyl-2-[2-(4-formylphenyl)-ethenyl]-imidazolinium-, 1-Methyl-5-oxo-indeno[1,2-b]pyridinium(4-methyl-4-azonio-9-fluorenon-), 1-Ethyl-5-oxo-indeno[1,2-b]pyridinium(4-Ethyl-4-azonio-9-fluorenon-), 1-Benzyl-5-oxo-indeno[1,2-b]pyridinium(-4-benzyl-4-azonio-9-fluorenon-), 2-Methyl-5-oxo-indeno[1,2-c]pyridinium-, 2-Methyl-9-oxo-indeno[2,1-c]pyridinium-, 1-Methyl-9-oxo-indeno[2,1-b]pyridinium-salze, insbesondere Benzolsulfonat, p-Toluolsulfonat, Methansulfonat, Perchlorat, Sulfat, Chlorid, Bromid, Iodid, Tetrachlorozinkat, Methylsulfat, Trifluormethansulfonat, Tetrafluoroborat,

- Salicylaldehyd, Vanillin, 4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd (Coniferylaldehyd), 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Diethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-hydroxybenzaldehyd, 4-Pyrrolidinobenzaldehyd, 4-Morpholinobenzaldehyd, 4-Piperidinobenzaldehyd, 4-Dimethylaminoacetophenon, 4-Hydroxynaphthaldehyd, 4-Dimethylaminonaphthaldehyd, 4-Dimethylaminobenzylidenaceton, 4-Dimethylaminozimtaldehyd, 2-Dimethylaminobenzaldehyd, 2-Chlor-4-dimethylaminobenzaldehyd, 4-

Dimethylamino-2-methylbenzaldehyd, trans-4-Diethylamino-zimtaldehyd, 4-(Dibutylamino)-benzaldehyd, 4-Diphenylaminobenzaldehyd, 2,3,6,7-Tetrahydro-1H,5H-benzo[ij]chinolizin-9-carboxaldehyd, 4-Dimethylamino-2-methoxybenzaldehyd, 2,3,6,7-Tetrahydro-8-hydroxy-1H,5H-benzo[ij]chinolizin-9-carboxaldehyd, 4-(1-Imidazolyl)-benzaldehyd, 2-Morpholinobenzaldehyd, Indol-3-carboxaldehyd, 1-Methylindol-3-carboxaldehyd, N-Ethylcarbazol-3-carboxaldehyd, 2-Formylmethylen-1,3,3-trimethylindolin (Tribasen Aldehyd)

- 1,3-Diacetylbenzol, 1,4-Diacetylbenzol, 1,3,5-Triacetylbenzol, 2-Benzoyl-acetophenon, 2-(4-Methoxybenzoyl)-acetophenon, 2-(2-Furoyl)-acetophenon, 2-(2-Pyridoyl)-acetophenon, 2-(3-Pyridoyl)-acetophenon,
- 1-Phenyl-1,2-propandion, 1-Phenyl-1,2-butandion, 1-Phenyl-3,3-dimethyl-1,2-butandion, Benzil, Anisil, Salicil, 5,5'-Dibromsalicil, 2,2'-Furil, 2,2'-Thienil, 2,2'-, 4,4'-Pyridil, 6,6'-Dimethyl-4,4'-pyridil, 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Chlor-, 4-Methyl-, 4-Dimethylamino-, 4,4'-Dihydroxy-, -Dimethyl-, -Dibrom-, -Dichlor-, -Bis-dimethylamino-, 2,4-Dihydroxy-, 3,3'-Dimethoxy, 2'-Chlor-3,4-dimethoxy-, 3,4,5,3',4',5'-Hexamethoxybenzil,
- Isatinderivate, wie 5-Chlorisatin, 5-Methoxyisatin, 5-Nitroisatin, 6-Nitroisatin, 5-Sulfoisatin, Isatin-5-sulfonsäure, Isatin-4-carbonsäure und Isatin-5-carbonsäure,
- N-substituierte Isatin-Derivate, wie N-Methylisatin, N-(2-Hydroxyalkyl)-isatin, N-(2-Hydroxypropyl)-isatin, N-(3-Hydroxypropyl)-isatin, N-(2,3-Dihydroxypropyl)-isatin, N-(2-Sulfoethyl)-isatin, (3-Sulfopropyl)-isatin, N-Allylisatin, N-Vinylisatin, N-Benzylisatin, N-(4-Methoxybenzyl)-isatin, N-(4-Carboxybenzyl)-isatin, N-(4-Sulfobenzyl)-isatin, N-(2-Dimethylaminoethyl)-isatin, N-(2-Pyrrolidinoethyl)-isatin, N-(2-Piperidinoethyl)-isatin, (2-Morpholinoethyl)-isatin, N-(2-Furylmethyl)-isatin, N-(Thien-2-ylmethyl)-isatin, N-(Pyrid-2-ylmethyl)-isatin, N-(Pyrid-3-ylmethyl)-isatin, N-(Pyrid-4-ylmethyl)-isatin, N-Allylisatin-5-sulfonsäure, 5-Chlor-N-(2-hydroxyethyl)-isatin, 5-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-isatin, 5,7-Dichlor-N-allylisatin, 5-Nitro-N-allylisatin, N-Hydroxymethylisatin, N-Hydroxymethyl-5-methylisatin, N-Hydroxymethyl-5-chlorisatin, N-Hydroxymethyl-5-sulfoisatin, N-Hydroxymethyl-5-carboxyisatin, N-Hydroxymethyl-5-nitroisatin, N-Hydroxymethyl-5-bromisatin, N-Hydroxymethyl-5-methoxyisatin, N-Hydroxymethyl-5,7-dichlorisatin, N-Dimethylaminomethylisatin, N-Diethylaminomethylisatin, N-(Bis-(2-hydroxyethyl)-aminomethyl)-isatin, N-(2-Hydroxyethylaminomethyl)-isatin, N-(Bis-(2-hydroxypropyl)-aminomethyl)-isatin, N-Pyrrolidinomethylisatin, N-Piperidinomethylisatin, N-Morpholinomethylisatin, N-(1,2,4-Triazolyl)-methylisatin, N-(1-Imidazolyl)-methylisatin, N-Carboxy-

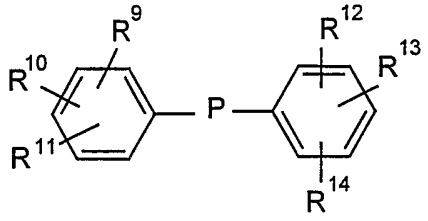
methylaminomethylisatin, N-(2-Carboxyethylaminomethyl)-isatin, N-(3-Carboxypropylaminomethyl)-isatin, N-(Bis-(2-hydroxyethyl)-aminomethyl)-5-methylisatin, N-Piperidinomethyl-5-chlorisatin, N-(2-Sulfoethylamino)-isatin, sowie die Alkali- und gegebenenfalls Ammoniumsalze der sauren Verbindungen,
Chinisatin und deren Derivate, wie N-Methylchinisatin,

- Acetophenon, Propiophenon, 2-Hydroxyacetophenon, 3-Hydroxyacetophenon, 4-Hydroxyacetophenon, 2-Hydroxypropiophenon, 3-Hydroxypropiophenon, 4-Hydroxypropiophenon, 2-Hydroxybutyrophenon, 3-Hydroxybutyrophenon, 4-Hydroxybutyrophenon, 2,4-Dihydroxyacetophenon, 2,5-Dihydroxyacetophenon, 2,6-Dihydroxyacetophenon, 2,3,4-Trihydroxyacetophenon, 3,4,5-Trihydroxyacetophenon, 2,4,6-Trihydroxyacetophenon, 2,4,6-Trimethoxyacetophenon, 3,4,5-Trimethoxyacetophenon, 3,4,5-Trimethoxy-acetophenon-diethylketal, 4-Hydroxy-3-methoxy-acetophenon, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-acetophenon, 4-Amino-acetophenon, 4-Dimethylamino-acetophenon, 4-Morpholino-acetophenon, 4-Piperidino-acetophenon, 4-Imidazolino-acetophenon, 2-Hydroxy-5-brom-acetophenon, 4-Hydroxy-3-nitroacetophenon, Acetophenon-2-carbonsäure, Acetophenon-4-carbonsäure, Benzophenon, 4-Hydroxy-benzophenon, 2-Amino-benzophenon, 4,4'-Dihydroxy-benzophenon, 2,4-Dihydroxy-benzophenon, 2,4,4'-Trihydroxybenzophenon, 2,3,4-Trihydroxybenzophenon, 2-Hydroxy-1-acetonaphthon, 1-Hydroxy-2-acetonaphthon, Chromon, Chromon-2-carbonsäure, Flavon, 3-Hydroxyflavon, 3,5,7-Trihydroxyflavon, 4',5,7-Trihydroxyflavon, 5,6,7-Trihydroxyflavon, Quercetin, Indanon, 9-Fluorenon, 3-Hydroxyfluorenon, Anthron, 1,8-Dihydroxyanthron,
- heterocyclische Carbonylverbindungen, wie 2-Indolaldehyd, 3-Indolaldehyd, 1-Methylindol-3-aldehyd, 2-Methylindol-3-aldehyd, 1-Acetylindol-3-aldehyd, 3-Acetylindol, 1-Methyl-3-acetylindol, 2-(1,3,3-Trimethyl-2-indolinyliden)-acetaldehyd, 1-Methylpyrrol-2-aldehyd, 1-Methyl-2-acetylpyrrol, 1-Pyridinaldehyd, 2-Pyridinaldehyd, 3-Pyridinaldehyd, 4-Acetylpyridin, 2-Acetylpyridin, 3-Acetylpyridin, Pyridoxal, Chinolin-3-aldehyd, Chinolin-4-aldehyd, Antipyrin-4-aldehyd, Furfural, 5-Nitrofurfural, 2-Thenoyl-trifluor-aceton, Chromon-3-aldehyd, 3-(5-Nitro-2-furyl)-acrolein, 3-(2-Furyl)-acrolein, Imidazol-2-aldehyd,
- Indanon-Derivate, wie z. B. 1,2-Indandion, 2-Oximo-1-indanon, Indan-1,2,3-trion-2-oxim, 5-Methoxy-indan-1,2,3-trion-2-oxim, 2-Nitro-1,3-indandion

sowie physiologisch verträgliche Salze der voranstehenden Verbindungen.

Die primären und sekundären aromatischen Amine der Komponente C sind bevorzugt ausgewählt aus N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(2-Methoxyethyl)-p-phenylendiamin, 2,3-Dichlor-p-phenylendiamin, 2,4-Dichlor-p-phenylendiamin, 2,5-Dichlor-p-phenylendiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin, 2-Aminophenol, 3-Aminophenol, 4-Aminophenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, o-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, 2,5-Diaminotoluol, 2,5,-Diaminophenol, 2,5-Diaminoanisol, 2,5,Diaminophenethol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 3-Amino-4-(2-hydroxyethyloxy)phenol, 3,4-Methylendioxyphenol, 3,4-Methylendioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlorphenol, 4-Methylaminophenol, 2-Methyl-5-aminophenol, 3-Methyl-4-aminophenol, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Methyl-5-amino-4-chlorphenol, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 2-(Diethylaminomethyl)-4-aminophenol, 4-Amino-1-hydroxy-2-(2-hydroxyethylaminomethyl)-benzol, 1-Hydroxy-2-amino-5-methyl-benzol, 1-Hydroxy-2-amino-6-methyl-benzol, 2-Amino-5-acetamido-phenol, 1,3-Dimethyl-2,5-diaminobenzol, 5-(3-Hydroxypropylamino-)2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, N,N-Dimethyl-3-aminophenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 5-Amino-4-fluor-2-methylphenol, 2,4-Diamino-5-fluortoluol, 2,4-Diamino-5-(2-hydroxyethoxy)-toluol, 2,4-Diamino-5-methylphenetol, 3,5-Diamino-2-methoxy-1-methylbenzol, 2-Amino-4-(2-hydroxyethylamino)-anisol, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 3,5-Diamino-2-methoxy-toluol, 2-Aminobenzoesäure, 3-Aminobenzoesäure, 4-Aminobenzoesäure, 2-Aminophenylessigsäure, 3-Aminophenylessigsäure, 4-Aminophenylessigsäure, 2,3-Diaminobenzoesäure, 2,4-Diaminobenzoesäure, 2,5-Diaminobenzoesäure, 3,4-Diaminobenzoesäure 3,5-Diaminobenzoesäure, 4-Aminosalicylsäure, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzoesäure, 4-Amino-3-hydroxy-benzoesäure, 2-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Aminobenzolsulfonsäure, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoesäure, 3-Aminophthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-Triaminobenzol, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 2,4,5-Triaminophenol, Pentaaminobenzol, Hexaaminobenzol, 2,4,6-Triaminoresorcin, 4,5-Diaminobrenzcatechin, 4,6-Diaminopyrogallol, 1-(2-Hydroxy-5-aminobenzyl)-2-imidazolidinon, 4-

Amino-2-((4-[(5-amino-2-hydroxyphenyl)methyl]-piperazinyl)methyl)phenol, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, aromatische Nitrile, wie 2-Amino-4-hydroxybenzonitril, 4-Amino-2-hydroxybenzonitril, 4-Aminobenzonitril, 2,4-Diaminobenzonitril, Nitrogruppen-haltige Aminoverbindungen, wie 3-Amino-6-methylamino-2-nitro-pyridin, Pikraminsäure, [8-[(4-Amino-2-nitrophenyl)-azo]-7-hydroxy-naphth-2-yl]-trimethylammoniumchlorid, [8-((4-Amino-3-nitrophenyl)-azo)-7-hydroxy-naphth-2-yl]-trimethylammoniumchlorid (Basic Brown 17), 1-Hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzol, 1-Amino-2-nitro-4-[bis-(2-hydroxyethyl)amino]-benzol, 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow Nr. 5), 1-Amino-2-nitro-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Red Nr. 7), 2-Chlor-5-nitro-N-2-hydroxyethyl-1,4-phenylendiamin, 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitro-4-amino-benzol (HC Red Nr. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-Amino-2-nitrophenol, 6-Nitro-o-toluidin, 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol (HC Violet Nr. 1), 1-Amino-2-nitro-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-5-chlor-benzol (HC Red Nr. 10), 2-(4-Amino-2-nitroanilino)-benzoesäure, 6-Nitro-2,5-diaminopyridin, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 1-Amino-2-(3-nitrophenylazo)-7-phenylazo-8-naphthol-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz (Acid blue Nr. 29), 1-Amino-2-(2-hydroxy-4-nitrophenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz (Palatinchrome green), 1-Amino-2-(3-chlor-2-hydroxy-5-nitrophenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz (Gallion), 4-Amino-4'-nitrostilben-2,2'-disulfonsäure Dinatriumsalz, 2,4-Diamino-3',5'-dinitro-2'-hydroxy-5-methyl-azobenzol (Mordant brown 4), 4'-Amino-4-nitrodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4'-Amino-3'-nitrobenzophenon-2-carbonsäure, 1-Amino-4-nitro-2-(2-nitrobenzylidenamino)-benzol, 2-[2-(Diethylamino)ethylamino]-5-nitroanilin, 3-Amino-4-hydroxy-5-nitrobenzolsulfonsäure, 3-Amino-3'-nitrobiphenyl, 3-Amino-4-nitro-acenaphthen, 2-Amino-1-nitronaphthalin, 5-Amino-6-nitrobenzo-1,3-dioxol, Aniline, insbesondere Nitrogruppen-haltige Aniline, wie 4-Nitroanilin, 2-Nitroanilin, 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 1,2-Diamino-4-nitrobenzol, 1-Amino-2-methyl-6-nitrobenzol, 4-Nitro-1,3-phenylendiamin, 2-Nitro-4-amino-1-(2-hydroxyethylamino)-benzol, 2-Nitro-1-amino-4-[bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-benzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 1-Amino-5-chlor-4-(2-hydroyethylamino)-2-nitrobenzol, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest, wie sie in der Formel III dargestellt sind



(III)

in der

- R^9 für eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch C_{1-4}-Alkyl-, C_{1-4}-Hydroxyalkyl-, C_{1-4}-Alkoxy- oder C_{1-4}-Alkoxy-C_{1-4}-alkylgruppen substituiert sein kann, steht,
- R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch C_{1-4}-Alkyl-, C_{1-4}-Hydroxyalkyl, C_{1-4}-Alkoxy-, C_{1-4}-Aminoalkyl- oder C_{1-4}-Alkoxy-C_{1-4}-alkylgruppen substituiert sein kann, stehen, und
- P für eine direkte Bindung, eine gesättigte oder ungesättigte, ggf. durch Hydroxygruppen substituierte Kohlenstoffkette mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Carbonyl-, Sulfonyl- oder Iminogruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, oder eine Gruppe mit der Formel IV

$$\text{-Q'-(CH}_2\text{-Q-CH}_2\text{-Q'')}_o\text{-} \qquad \text{(IV)}$$

in der

- Q eine direkte Bindung, eine CH_2- oder CHOH-Gruppe bedeutet,
- Q' und Q" unabhängig voneinander für ein Sauerstoffatom, eine NR^{15}-Gruppe, worin R^{15} ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4}-Alkyl- oder eine Hydroxy-C_{1-4}-alkylgruppe, wobei auch beide Gruppen zusammen mit dem Restmolekül einen 5-, 6- oder 7-Ring bilden können, bedeutet, die Gruppe O-$(CH_2)_p$-NH oder NH-$(CH_2)_p$'-O, worin p und p' 2 oder 3 sind, stehen und
- o eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

wie beispielsweise 4,4'-Diaminostilben und dessen Hydrochlorid, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure-mono- oder -di-Na-Salz, 4-Amino-4'-dimethylaminostilben und dessen Hydrochlorid, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylsulfid, 4,4'-Diaminodiphenylsulfoxid, 4,4'-Diaminodiphenylamin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, 4,4'-Diaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraamino-

diphenyl, 3,3',4,4'-Tetraamino-benzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)propan, , 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)-2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, N,N-Bis-[2-(4-aminophenoxy)-ethyl]-methylamin, N-Phenyl-1,4-phenylendiamin und Bis-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-methan.

Die stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen der Komponente C sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Aminopyridin, 3-Aminopyridin, 4-Aminopyridin, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 2,6-Diamino-pyridin, 2,5-Diamino-pyridin, 2-(Aminoethylamino)-5-aminopyridin, 2,3-Diamino-pyridin, 2-Dimethylamino-5-aminopyridin, 2-Methylamino-3-amino-6-methoxy-pyridin, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 2,6-Dimethoxy-3,5-diamino-pyridin, 2,4,5-Triamino-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, N-[2-(2,4-Diaminophenyl)aminoethyl]-N-(5-amino-2-pyridyl)-amin, N-[2-(4-Aminophenyl)aminoethyl]-N-(5-amino-2-pyridyl)-amin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 4,5,6-Triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Methylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Diaminopyrimidin, 4,5-Diaminopyrimidin, 2-Amino-4-methoxy-6-methylpyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, 3,5-Diamino-1,2,4-triazol, 3-Aminopyrazol, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 1-Phenyl-4,5-diaminopyrazol, 1-(2-Hydroxyethyl)-4,5-diaminopyrazol, 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol, 4-Amino-2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on (4-Aminoantipyrin), 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on, 2-Aminochinolin, 3-Aminochinolin, 8-Aminochinolin, 4-Aminochinaldin, 2-Aminonicotinsäure, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 5-Aminoindazol, 6-Aminoindazol, 5-Aminobenzimidazol, 7-Aminobenzimidazol, 5-Aminobenzothiazol, 7-Aminobenzothiazol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholino-anilin sowie Indol- und Indolinderivaten, wie 4-Aminoindol, 5-Aminoindol, 6-Aminoindol, 7-Aminoindol, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin und 4-Hydroxyindolin. Weiterhin als heterocyclische Verbindungen können erfindungsgemäß die in der DE-U1-299 08 573 offenbarten Hydroxypyrimidine eingesetzt werden. Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, z. B. als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

Die aromatischen Hydroxyverbindungen der Komponente C sind bevorzugt ausgewählt aus 2-, 4-, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, Resorcin, 3-Methoxyphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, 2-, 3-, 4-

Methoxy-, 3-Dimethylamino-, 2-(2-Hydroxyethyl)-, 3,4-Methylendioxyphenol, 2,4-, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, -phenylessigsäure, Gallussäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure, -acetophenon, 2-, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 1,5-, 2,3-, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure und 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure.

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

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

Die Verbindungen der Komponente C werden besonders bevorzugt ausgewählt aus 4-Formyl-1-ethylpyridinium-p-toluolsulfonat, 4-Formyl-1-methylchinolinium-p-toluolsulfonat, 2-Formyl-1-methylchinolinium-p-toluolsulfonat, Salicylaldehyd, Vanillin, 4-Hydroxy-3-methoxy-zimtaldehyd, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxynaphthaldehyd, Indol-3-carboxaldehyd und Isatin, sowie jeweils aus den vorzugsweise mit anorganischen Säuren gebildeten physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen.

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

Die Verbindungen mit der Formel I bzw. II sowie die Verbindungen der Komponenten B bzw. C werden vorzugsweise in den erfindungsgemäßen Mitteln jeweils in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, verwendet. Sie können als direktziehende Färbemittel oder in Gegenwart von üblichen Oxidationsfarbstoffvorprodukten eingesetzt werden.

Unter die voranstehend beschriebene Ausführungsform fällt ebenfalls die Verwendung von solchen Substanzen, die Reaktionsprodukte der kationischen heterozyklischen Verbindungen und der CH-aciden Verbindungen als direktziehende Färbemittel. Derartige Reaktionsprodukte können z. B. durch kurzes Erwärmen der beiden Komponenten in stöchiometrischen Mengen in wässrigem neutralen bis schwach alkalischen Milieu erhalten werden, wobei sie entweder als Feststoff aus der Lösung ausfallen oder durch Eindampfen der Lösung daraus isoliert werden. Die Reaktionsprodukte können auch in Kombination mit anderen Farbstoffen oder Farbstoffvorprodukten eingesetzt werden.

In allen Färbemitteln können auch mehrere verschiedene Verbindungen mit der Formel I bzw. Formel II und verschiedene CH-acide Verbindungen gemeinsam zum Einsatz kommen.

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

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

Auf die Anwesenheit von Oxidationsmitteln, z. B. H_2O_2, kann dabei verzichtet werden. Es kann jedoch unter Umständen wünschenswert sein, den erfindungsgemäßen Mitteln zur

Erzielung der Nuancen, die heller als die zu färbende keratinhaltige Faser sind, Wasserstoffperoxid oder andere Oxidationsmittel zuzusetzen. Oxidationsmittel werden in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, eingesetzt. Ein für menschliches Haar bevorzugtes Oxidationsmittel ist H_2O_2. Auch Gemische von mehreren Oxidationsmitteln, wie beispielsweise eine Kombination aus Wasserstoffperoxid und Peroxodisulfaten der Alkail- und Erdalkalimetalle oder aus Iodidionenquellen, wie z.B. Alkalimetalliodiden und Wasserstoffperoxid oder den vorgenannten Peroxodisulfaten, können verwendet werden. Das Oxidationsmittel bzw. die Oxidationsmittelkombination können erfindungsgemäß in Verbindung mit Oxidationskatalysatoren in dem Haarfärbemittel zur Anwendung kommen. Oxidationskatalysatoren sind beispielsweise Metallsalze oder Metalloxide, die einen leichten Wechsel zwischen zwei Oxidationsstufen der Metallionen ermöglichen. Beispiele sind Salze oder Oxide von Eisen, Ruthenium, Mangan und Kupfer.

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

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe, wie sie beispielsweise in Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten sind, enthalten.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen.

Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Färbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

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

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

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

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),

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

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

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

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

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8-18}-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO_3H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12-18}-Acylsarcosin.

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

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

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

Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

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

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

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

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

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

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol

und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

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

- Parfümöle, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate, Imidazole, Tannine, Pyrrol,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N_2O, Dimethylether, CO_2 und Luft sowie
- Antioxidantien.

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

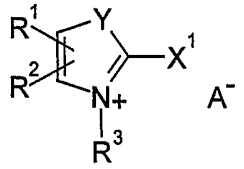
Für das Färbeergebnis kann es vorteilhaft sein, den Färbemitteln Ammonium- oder Metallsalze zuzugeben. Geeignete Metallsalze sind z. B. Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valeriate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, wobei Natriumacetat, Lithiumbromid, Calciumbromid, Calciumgluconat, Zinkchlorid, Zinksulfat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Ammoniumcarbonat, -chlorid und -acetat

bevorzugt sind. Diese Salze sind vorzugsweise in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten.

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

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung einer Kombination aus

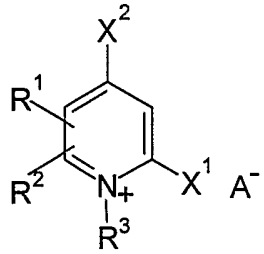
A. mindestens einer quaternierten heterozyklischen Verbindung gemäß Formel I,



(I)

worin R^1, R^2, R^3, X^1 und A^- wie oben definiert sind,

mit der Maßgabe, daß wenn Y eine gegebenenfalls substituierte Vinylengruppe ist, die Verbindungen der Formel II



(II)

wobei R^1, R^2, R^3, X^1, X^2 und A^- wie oben definiert sind,
mitumfaßt sind,

sowie entsprechenden inneren Salzen, wobei A^- entfällt, und

B. mindestens einer CH-aciden Verbindung,

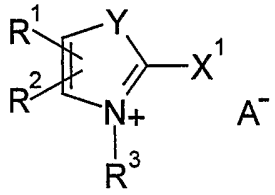
sowie gegebenenfalls

C. mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus (a) aromatischen oder heteroaromatischen Aldehyden oder Ketonen, (b) Aminosäuren, (c) aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und (d) Verbindungen mit primärer oder sekundärer Amino- oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus aromatischen Hydroxyverbindungen, primären oder sekundären aromatischen Aminen und stickstoffhaltigen heterozyklischen Verbindungen

als färbende Komponenten in Oxidationshaarfärbemitteln.

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

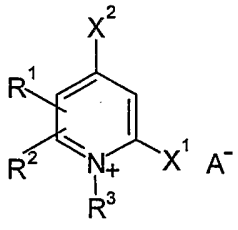
A. mindestens eine quaternierte heterozyklische Verbindung gemäß Formel I,



(I)

worin R^1, R^2, R^3, X^1 und A^- wie oben definiert sind,

mit der Maßgabe, daß wenn Y eine gegebenenfalls substituierte Vinylengruppe ist, die Verbindungen der Formel II



(II)

wobei R^1, R^2, R^3, X^1, X^2 und A^- wie oben definiert sind,

mitumfaßt sind,

sowie entsprechenden inneren Salzen, wobei A^- entfällt, und

B. mindestens einer CH-aciden Verbindung,

sowie gegebenenfalls

C. mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus (a) aromatischen oder heteroaromatischen Aldehyden oder Ketonen, (b) Aminosäuren, (c) aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und (d) Verbindungen mit primärer oder sekundärer Amino- oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus aromatischen Hydroxyverbindungen, primären oder sekundären aromatischen Aminen und stickstoffhaltigen heterozyklischen Verbindungen

auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

Die Kombination der Verbindungen gemäß Formel I bzw. II und die Verbindungen der Komponente B bzw. C können entweder gleichzeitig auf das Haar aufgebracht werden oder aber auch nacheinander, d. h. in einem mehrstufigen Verfahren, wobei es unerheblich ist, welche der Komponenten zuerst aufgetragen wird. Die fakultativ enthaltenen Ammonium- oder Metallsalze können dabei den Verbindungen mit der Formel I bzw. II oder den Verbindungen der Komponente B zugesetzt werden. Zwischen dem Auftragen der einzelnen Komponenten in einem mehrstufigen Verfahren können bis zu 30 Minuten Zeitabstand liegen. Auch eine Vorbehandlung der Fasern mit der Salzlösung ist möglich.

In einer Variante dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Verbindungen gemäß Formel I bzw. II und die Verbindungen der Komponente B zuerst auf das Haar aufgetragen. Nach einem Zeitraum von bis zu 30 Minuten wird anschließend die Komponente C auf das Haar aufgebracht.

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

Beispiele

1. Herstellung der kationischen heterozyklischen Verbindungen (erfindungsgemäß)

4-Chlor-1-ethylchinolinium-tetrafluoroborat und 2-Chlor-1-ethylchinolinium-tetrafluoroborat werden gemäß *Liebigs Ann. Chem.*, **1967**, *708*, 158-209,
3-Ethyl-2-methylmercapto-benzothiazolium-tetrafluoroborat wird gemäß *Liebigs Ann. Chem.*, **1971**, *752*, 182-195 und
3-Ethyl-benzothiazolium-2-sulfonat wird gemäß *Chem. Ber.*, **1968**, *101*, 1137-1139 und der Patentschrift CH 473121 synthetisiert.
4,7-Dichlor-1-ethylchinolinium-tetrafluoroborat wird gemäß *Liebigs Ann. Chem.*, **1967**, 708, 198-209 synthetisiert.
1-Ethylchinolinium-4-sulfonat wird gemäß GB-A-1102891 synthetisiert.

2. Herstellung einer Färbelösung

Es wurde eine Aufschlämmung bzw. Lösung der Komponente B (3 mmol) und 0,41 g Natriumacetat in 30 ml Wasser hergestellt. Unmittelbar vor der Anwendung auf dem Haar werden 3 mmol der Verbindung gemäß Formel I bzw. II zugemischt und der pH-Wert des resultierenden Färbemittels mit 10 %-iger wäßriger NaOH oder Salzsäure auf den pH-Wert gemäß Tabelle 1 eingestellt.

In diese Färbemischung wurde bei 30°C 30 Minuten lang eine Strähne Menschenhaar (naturweiß, Firma Kerling) eingebracht. Die Strähne wurde dann 30 Sek. mit lauwarmem Wasser gespült, mit warmer Luft (30°C bis 40°C) getrocknet und anschließend ausgekämmt.

Die jeweiligen Farbnuancen und Fluoreszenzstärke im UV-Licht sind in der nachfolgenden Tabelle 1 wiedergegeben. Die Stärke der Fluoreszenz wird mit folgender Skala bewertet:

(+) stark
(o) mittel
(–) schwach

Tabelle 1:Färbebeispiele

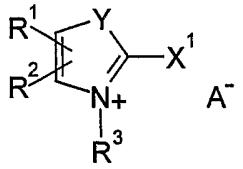
kationische heterozyklische Verbindung gemäß I bzw. II	Komponente B	pH	Farbe	Fluoreszenz (stärke)
4-Chlor-1-ethylchinolinium-tetrafluoroborat	1,2,3,3-Tetramethyl-indolium-iodid	9	rot	(-)
4-Chlor-1-ethylchinolinium-tetrafluoroborat	2-Amino-4-imino-thiazolin-hydrochlorid	9	rot-violett	(-)
4-Chlor-1-ethylchinolinium-tetrafluoroborat	1-Ethyl-4-methyl-chinolinium-iodid	9	türkisblau	(-)
4-Chlor-1-ethylchinolinium-tetrafluoroborat	1,3-Diethylthiobarbitursäure	9	orange	(-)
4-Chlor-1-ethylchinolinium-tetrafluoroborat	Benzoylacetonitril	9	gelb-orange	(-)
3-Ethyl-2-methylmercapto-benzothiazolium-tetrafluoroborat	1,2,3,3-Tetramethyl-indolium-iodid	9	gelb	gelb (o)
3-Ethyl-2-methylmercapto-benzothiazolium-tetrafluoroborat	3-Ethyl-2-methyl-benzothiazolium-iodid	9	hellgelb	hellgelb (+)
3-Ethyl-2-methylmercapto-benzothiazolium-tetrafluoroborat	1,3-Indandion	9	voilett-braun	(-)
3-Ethyl-2-methylmercapto-benzothiazolium-tetrafluoroborat	2-Amino-4-imino-thiazolin-hydrochlorid	9	orange	orange (+)
3-Ethyl-2-methylmercapto-benzothiazolium-tetrafluoroborat	1-Ethyl-4-methyl-chinolinium-iodid	9	orangerot	(-)
3-Ethyl-benzothiazolium-2-sulfonat	3-Ethyl-2-methyl-benzothiazolium-iodid	6	intensiv gelb	grüngelb (+)
3-Ethyl-benzothiazolium-2-sulfonat	3-Ethyl-2-methylbenzoxazolium-iodid	6	hellgelb	blau (+)
3-Ethyl-benzothiazolium-2-sulfonat	1,2,3,3-Tetramethyl-indolium-iodid	6	gelb	gelbgrün (+)
3-Ethyl-benzothiazolium-2-sulfonat	1,3-Indandion	6	orange	orange (+)
2-Chlor-1-ethyl-chinolinium-tetrafluoroborat	1-Ethyl-4-methyl-chinolinium-iodid	6	rot	(-)
2-Chlor-1-ethyl-chinolinium-tetrafluoroborat	1,2,3,3,-Tetramethyl-indolium-iodid	6	violett	(-)
4,7-Dichlor-1-ethyl-chinolinium-tetrafluoroborat	1,2,3,3-Tetramethyl-indolium-iodid	9	intensiv rotviolett	(-)
4,7-Dichlor-1-ethyl-chinolinium-tetrafluoroborat	1,3-Indandion	9	grünbraun	(-)
4,7-Dichlor-1-ethyl-chinolinium-tetrafluoroborat	2-Amino-4-imino-thiazolin-hydrochlorid	9	intensiv violett	(-)
4,7-Dichlor-1-ethyl-chinolinium-tetrafluoroborat	3-Ethyl-2-methyl-benzothiazolium-iodid	9	rot	(-)
4,7-Dichlor-1-ethyl-chinolinium-tetrafluoroborat	1-Ethyl-2-methyl-chinolinium-iodid	9	violett	(-)
4,7-Dichlor-1-ethyl-chinolinium-tetrafluoroborat	3-Ethyl-2-methyl-benzoxazolium-iodid	9	gelb	(-)
4,7-Dichlor-1-ethyl-chinolinium-tetrafluoroborat	1-Ethyl-4-methyl-chinolinium-iodid	9	türkisblau	(-)
4,7-Dichlor-1-ethyl-chinolinium-tetrafluoroborat	1,3-Diethylthiobarbitursäure	9	intensiv orange	(-)
4,7-Dichlor-1-ethyl-chinolinium-tetrafluoroborat	Benzoylacetonitril	9	intensiv gelb	(-)
1-Ethylchinolinium-4-sulfonat	1,2,3,3-Tetramethyl-indolium-iodid	6	intensiv rot	(-)
1-Ethylchinolinium-4-sulfonat	1,3-Indandion	6	rotbraun	(-)
1-Ethylchinolinium-4-sulfonat	2-Amino-4-imino-thiazolin-hydrochlorid	6	schwarz	(-)
1-Ethylchinolinium-4-sulfonat	3-Ethyl-2-methyl-benzothiazolium-iodid	6	intensiv rot	(-)
1-Ethylchinolinium-4-sulfonat	3-Ethyl-2-methyl-benzoxazolium-iodid	6	hellgelb	(-)
1-Ethylchinolinium-4-sulfonat	1-Ethyl-4-methyl-chinolinium-iodid	6	dunkelblau	(-)
1-Ethylchinolinium-4-sulfonat	1,3-Diethylthiobarbitursäure	6	gelb	(-)

1-Ethylchinolinium-4-sulfonat	Benzoylacetonitril	6	intensiv gelborange	(-)

Patentansprüche

1. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend

   A. mindestens eine quaternierte heterozyklische Verbindung gemäß Formel I,



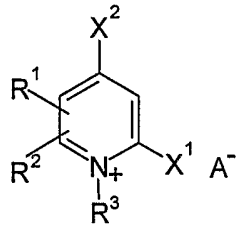
(I)

   worin

   - R^1 und R^2 stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, eine C_1-C_4-Hydroxyalkylgruppe, eine C_1-C_6-Aminoalkylgruppe, eine C_1-C_4-Dialkylamino-C_1-C_4-alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_1-C_6-Alkylgruppe, eine C_2-C_6-Alkenylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe, eine Sulfonsäuregruppe, eine Carboxylgruppe, eine Formylgruppe, eine Nitrogruppe, eine Cyanogruppe oder eine Gruppe $-NR^4R^5$, wobei R^4 und R^5 stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_6-Alkylgruppe, eine C_2-C_6-Alkenylgruppe, eine Aryl-C_1-C_4-alkylgruppe oder eine C_1-C_4-Hydroxyalkylgruppe, wobei R^1 und R^2 zusammen einen ankondensierten 5- oder 6-gliedrigen, aliphatischen oder aromatischen Ring bilden können, welcher wiederum mit den Resten R^6 und R^7 substituiert ist, wobei R^6 und R^7 stehen unabhängig voneinander für die Reste, die unter R^1 definiert sind,
   - R^3 steht für eine C_1-C_4-Hydroxyalkylgruppe, eine C_1-C_6-Aminoalkylgruppe, eine C_1-C_4-Dialkylamino-C_1-C_4-alkylgruppe, eine Di(C_1-C_4-hydroxyalkyl)amino-C_1-C_4-alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_1-C_6-Alkylgruppe, eine C_2-C_6-Alkenylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe,
   - A^- steht für ein Chlorid, Bromid, Iodid, Hexafluorophosphat, Tetrachlorozinkat, Tetrafluoroborat, Trifluormethylsulfonat, Methylsulfonat oder p-Toluolsulfonat,

- Y steht für ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine Gruppe –N=CH-, eine gegebenenfalls substituierte Methylen- oder eine gegebenenfalls substituierte Vinylengruppe oder eine Gruppe NR^8, wobei R^8 für die gleichen Gruppen stehen kann, die unter R^5 definiert sind,
- X^1 steht für ein Halogenatom, eine C_1-C_4-Alkoxygruppe, eine C_1-C_4-Alkylmercaptogruppe, eine Sulfonsäuregruppe oder eine p-Toluolsulfonylgruppe,

mit der Maßgabe, daß wenn Y eine gegebenenfalls substituierte Vinylengruppe ist, die Verbindungen der Formel II



(II)

wobei

- R^1, R^2, R^3 und A^- wie oben definiert sind,
- einer der Reste X^1 oder X^2 steht für ein Halogenatom, eine C_1-C_4-Alkoxygruppe, eine C_1-C_4-Alkylmercaptogruppe, eine Sulfonsäuregruppe oder eine p-Toluolsulfonylgruppe und der andere für ein Wasserstoffatom oder die Gruppen, die unter R^1 und R^2 definiert sind,

mitumfaßt sind,

sowie entsprechenden inneren Salzen, wobei A^- entfällt, und

B. mindestens eine CH-acide Verbindung.

2. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen mit der Formel I bzw. Formel II ausgewählt sind aus Substanzen, in denen das Kation ausgewählt ist aus 2-Chlor-1-ethyl-chinolinium, 4-Chlor-1-ethyl-chinolinium, 2-Chlor-1-methyl-pyridinium, 4-Chlor-1-methyl-pyridinium, 3-Ethyl-2-methylmercapto-benzothiazolium, 3-Ethyl-2-methylmercapto-benzoxazolium, 2-Chlor-1,3-diethyl-

und das Gegenion A^- ausgewählt ist aus Chlorid, Bromid, Iodid, Hexafluorophosphat, Tetrachlorozinkat, Tetrafluoroborat, Trifluormethylsulfonat, Methylsulfonat oder p-Toluolsulfonat und 3-Ethyl-benzothiazolium-2-sulfonat, 1-Ethyl-chinolinium-4-sulfonat und 1-Ethyl-chinolinium-2-sulfonat.

3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die CH-acide Verbindung ausgewählt ist aus 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliumiodid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-p-toluolsulfonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-methansulfonat, 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (Fischersche Base), 2,3-Dimethyl-benzothiazoliumiodid, 2,3-Dimethyl-benzothiazolium-p-toluolsulfonat, 2,3-Dimethyl-naphtho[1,2-d]thiazolium-p-toluolsulfonat, 3-Ethyl-2-methyl-naphtho[1,2-d]thiazolium-p-toluolsulfonat, Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, 1,4-Dimethylchinolinium-iodid, 1,2-Dimethylchinolinium-iodid, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethylthiobarbitursäure, 1,3-Diethylthiobarbitursäure, 1,3-Diethylbarbitursäure, Oxindol, 3-Indoxylacetat, 2-Cumaranon, 5-Hydroxy-2-cumaranon, 6-Hydroxy-2-cumaranon, 1-Methyl-3-phenyl-pyrazolin-5-on, Indan-1,2-dion, Indan-1,3-dion, Indan-1-on, Benzoylacetonitril, 3-Dicyanmethylenindan-1-on, 1,3-Diiminoisoindolin, 2-Amino-4-imino-1,3-thiazolin-hydrochlorid, 5,5-Dimethylcyclohexan-1,3-dion, 2H-1,4-Benzoxazin-4H-3-on, 3-Ethyl-2-methyl-benzoxazoliumiodid, 3-Ethyl-2-methyl-benzothiazoliumiodid, 1-Ethyl-4-methyl-chinoliniumiodid, 1-Ethyl-2-methylchinoliniumiodid, 1,2,3-Trimethylchinoxaliniumiodid, 3-Ethyl-2-methyl-benzoxazolium-p-toluolsulfonat, 3-Ethyl-2-methyl-benzothiazolium-p-toluolsulfonat, 1-Ethyl-4-methyl-chinolinium-p-toluolsulfonat, 1-Ethyl-2-methylchinolinium-p-toluolsulfonat, und 1,2,3-Trimethylchinoxalinium-p-toluolsulfonat.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine Komponente C, enthaltend mindestens eine Verbindung ausgewählt aus (a) aromatischen oder heteroaromatischen Aldehyden oder Ketonen, (b) Aminosäuren, (c) aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und (d) Verbindungen mit primärer oder sekundärer Amino- oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus aromatischen Hydroxyverbindungen, primären oder sekundären aromatischen Aminen und stickstoffhaltigen heterozyklischen Verbindungen, enthält.

5. Mittel gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Komponente C mindestens eine Verbindung ausgewählt aus aromatischen oder heteroaromatischen Aldehyden oder Ketonen enthält.

6. Mittel nach einem der Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die in Komponente C enthaltenen aromatischen und/oder heteroaromatischen Aldehyde und/oder Ketone ausgewählt sind aus
   - 5-(4-Dimethylaminophenyl)-penta-2,4-dienal, 5-(4-Diethylaminophenyl)-penta-2,4-dienal, 5-(4-Methoxyphenyl)-penta-2,4-dienal, 5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-penta-2,4-dienal, 5-(2,4-Dimethoxyphenyl)-penta-2,4-dienal, 5-(4-Piperidinophenyl)-penta-2,4-dienal, 5-(4-Morpholinophenyl)-penta-2,4-dienal, 5-(4-Pyrrolidinophenyl)-penta-2,4-dienal, 6-(4-Dimethylaminophenyl)-hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Diethylaminophenyl)-hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Methoxyphenyl)-hexa-3,5-dien-2-on, 6-(3,4-Dimethoxyphenyl)-hexa-3,5-dien-2-on, 6-(2,4-Dimethoxyphenyl)-hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Piperidinophenyl)-hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Morpholinophenyl)-hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Pyrrolidinophenyl)-hexa-3,5-dien-2-on, 5-(4-Dimethylaminonaphth-1-yl)-penta-2,4-dienal,
   - 2-Nitropiperonal, 5-Nitropiperonal, 6-Nitropiperonal, 5-Hydroxy-2-nitropiperonal, 2-Hydroxy-5-nitropiperonal, 2-Chlor-6-nitropiperonal, 5-Chlor-2-nitropiperonal, 2,6-Dinitropiperonal,
   - 2-Nitrobenzaldehyd, 3-Nitrobenzaldehyd, 4-Nitrobenzaldehyd, 4-Methyl-3-nitrobenzaldehyd, 3-Hydroxy-4-nitrobenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-nitrobenzaldehyd, 5-Hydroxy-2-nitrobenzaldehyd, 2-Hydroxy-5-nitrobenzaldehyd, 2-Hydroxy-3-nitrobenzaldehyd, 2-Fluor-3-nitrobenzaldehyd, 3-Methoxy-2-nitrobenzaldehyd, 4-Chlor-3-nitrobenzaldehyd, 2-Chlor-6-nitrobenzaldehyd, 5-Chlor-2-nitrobenzaldehyd, 4-Chlor-2-nitrobenzaldehyd, 2,4-Dinitrobenzaldehyd, 2,6-Dinitrobenzaldehyd, 2-Hydroxy-3-methoxy-5-nitrobenzaldehyd, 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd, 5-Nitrovanillin, 3,5-Dinitrosalicylaldehyd, 5-Brom-3-nitrosalicylaldehyd, 3-Nitro-4-formylbenzolsulfonsäure, 4-Nitro-1-naphthaldehyd, 2-Nitrozimtaldehyd, 3-Nitrozimtaldehyd, 4-Nitrozimtaldehyd,
   - Carbazolaldehyde oder Carbazolketone, insbesondere 9-Methyl-3-carbazolaldehyd, 9-Ethyl-3-carbazolaldehyd, 3-Acetylcarbazol, 3,6-Diacetyl-9-ethylcarbazol, 3-Acetyl-9-methylcarbazol, 1,4-Dimethyl-3-carbazolaldehyd, 1,4,9-Trimethyl-3-carbazolaldehyd,

- 4-Trimethylammoniobenzaldehyd-, 4-Benzyldimethylammoniobenzaldehyd-, 4-Trimethylammoniozimtaldehyd-, 4-Trimethylammonionaphthaldehyd-, 2-Methoxy-4-trimethylammoniobenzaldehyd-, N-(4-Acetylphenyl)-trimethylammonium-, 4-(N,N-Diethyl)-N-methylammonio)-benzaldehyd-, N-(4-Benzoylphenyl)-trimethylammonium-, N-(4-Benzoylphenyl)-N,N-diethylmethylammonium-, N-(4-Formylphenyl)-N-methylpyrrolidinium-, N-(4-Formylphenyl)-N-methylpiperidinium-, N-(4-Formylphenyl)-N-methylmorpholinium-, N-(4-Acetylphenyl)-N-methylmorpholinium-, N-(4-Benzoylphenyl)-N-methylmorpholinium-, 3-Formyl-N-ethyl-N-methylcarbazolium-, 3-Formyl-9,9-dimethylcarbazolium-, 1-(4-Acetylphenyl)-3-methylimidazolium-, 1-(4-Acetylphenyl)-3-methyl-2-imidazolinium-, 1-(4-Benzoylphenyl)-3-methyl-imidazolium-, 5-Acetyl-1,3-diethyl-2-methylbenzimidazolium-, 5-Trimethyl-ammonio-1-indanon-Salze, insbesondere die Benzolsulfonate, p-Toluolfulfonate, Methansulfonate, Ethansulfonate, Propansulfonate, Perchlorate, Sulfate, Chloride, Bromide, Iodide, Tetrachlorozinkate, Methylsulfate, Trifluormethansulfonate, Hexafluorophosphate, Tetrafluoroborate,
- 4-Formyl-1-methylpyridinium-, 2-Formyl-1-methylpyridinium-, 4-Formyl-1-ethylpyridinium-, 2-Formyl-1-ethylpyridinium-, 4-Formyl-1-benzylpyridinium-, 2-Formyl-1-benzylpyridinium-, 4-Formyl-1,2-dimethylpyridinium-, 4-Formyl-1,3-dimethylpyridinium-, 4-Formyl-1-methylchinolinium-, 2-Formyl-1-methylchinolinium-, 4-Acetyl-1-methylpyridinium-, 2-Acetyl-1-methylpyridinium-, 4-Acetyl-1-methylchinolinium-, 5-Formyl-1-methylchinolinium-, 6-Formyl-1-methylchinolinium-, 7-Formyl-1-methylchinolinium-, 8-Formyl-1-methyl-chinolinium, 5-Formyl-1-ethylchinolinium-, 6-Formyl-1-ethylchinolinium-, 7-Formyl-1-ethylchinolinium-, 8-Formyl-1-ethylchinolinium, 5-Formyl-1-benzylchinolinium-, 6-Formyl-1-benzylchinolinium-, 7-Formyl-1-benzylchinolinium-, 8-Formyl-1-benzylchinolinium, 5-Formyl-1-allylchinolinium-, 6-Formyl-1-allylchinolinium-, 7-Formyl-1-allylchinolinium- und 8-Formyl-1-allylchinolinium-, 5-Acetyl-1-methylchinolinium-, 6-Acetyl-1-methylchinolinium-, 7-Acetyl-1-methylchinolinium-, 8-Acetyl-1-methylchinolinium, 5-Acetyl-1-ethylchinolinium-, 6-Acetyl-1-ethylchinolinium-, 7-Acetyl-1-ethylchinolinium-, 8-Acetyl-1-ethylchinolinium, 5-Acetyl-1-benzylchinolinium-, 6-Acetyl-1-benzylchinolinium-, 7-Acetyl-1-benzylchinolinium-, 8-Acetyl-1-benzylchinolinium, 5-Acetyl-1-allylchinolinium-, 6-Acetyl-1-allylchinolinium-, 7-Acetyl-1-allylchinolinium- und 8-Acetyl-1-allylchinolinium, 9-Formyl-10-methylacridinium-, 4-(2-Formylvinyl)-

1-methylpyridinium-, 1,3-Dimethyl-2-(4-formylphenyl)-benzimidazolinium-, 1,3-Dimethyl-2-(4-formylphenyl)-imidazolinium-, 2-(4-Formylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4-Acetylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4-Formylphenyl)-3-methylbenzoxazolium-, 2-(5-Formyl-2-furyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(5-Formyl-2-thienyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(3-Formylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4-Formylnaphth-1-yl)-3-methyl-benzothiazolium-, 5-Chlor-2-(4-formylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4-Formylphenyl)-3,5-dimethylbenzothiazolium-, 1-Methyl-2-[2-(4-formylphenyl)-ethenyl]-pyridinium-, 1-Methyl-4-[2-(4-acetylphenyl)-ethenyl]-pyridinium-, 1-Benzyl-4-[2-(4-formylphenyl)-ethenyl]-pyridinium, 1-Methyl-4-[2-(4-formylphenyl)-ethenyl]-pyridinium-, 1-Methyl-2-[2-(4-formylphenyl)-ethenyl]-pyridinium-, 1-Methyl-4-[2-(4-formylphenyl)-ethenyl]-chinolinium, 1-Methyl-2-[2-(4-formylphenyl)-ethenyl]-chinolinium-, 1-Methyl-2-[2-(5-formyl-2-furyl)-ethenyl]-chinolinium-, 1-Methyl-2-[2-(5-formyl-2-thienyl)-ethenyl]-chinolinium-, 1-Methyl-2-[2-(4-formylphenyl)-ethenyl]-benzothiazolinium-, 1,3-Dimethyl-2-[2-(4-formylphenyl)-ethenyl]-benzimidazolinium-, 1,3-Dimethyl-2-[2-(4-formylphenyl)-ethenyl]-imidazolinium-, 1-Methyl-5-oxo-indeno[1,2-b]pyridinium(4-methyl-4-azonio-9-fluorenon-), 1-Ethyl-5-oxo-indeno[1,2-b]pyridinium(4-Ethyl-4-azonio-9-fluorenon-), 1-Benzyl-5-oxo-indeno[1,2-b]pyridinium(-4-benzyl-4-azonio-9-fluorenon-), 2-Methyl-5-oxo-indeno[1,2-c]pyridinium-, 2-Methyl-9-oxo-indeno[2,1-c]pyridinium-, 1-Methyl-9-oxo-indeno[2,1-b]pyridinium-salze, insbesondere Benzolsulfonat, p-Toluolsulfonat, Methansulfonat, Perchlorat, Sulfat, Chlorid, Bromid, Iodid, Tetrachlorozinkat, Methylsulfat, Trifluormethansulfonat, Tetrafluoroborat,

- Salicylaldehyd, Vanillin, 4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd (Coniferylaldehyd), 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Diethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-hydroxybenzaldehyd, 4-Pyrrolidinobenzaldehyd, 4-Morpholinobenzaldehyd, 4-Piperidinobenzaldehyd, 4-Dimethylaminoacetophenon, 4-Hydroxynaphthaldehyd, 4-Dimethylaminonaphthaldehyd, 4-Dimethylaminobenzylidenaceton, 4-Dimethylaminozimtaldehyd, 2-Dimethylaminobenzaldehyd, 2-Chlor-4-dimethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-methylbenzaldehyd, trans-4-Diethylaminozimtaldehyd, 4-(Dibutylamino)-benzaldehyd, 4-Diphenylaminobenzaldehyd, 2,3,6,7-Tetrahydro-1H,5H-benzo[ij]chinolizin-9-carboxaldehyd, 4-Dimethylamino-2-methoxybenzaldehyd, 2,3,6,7-Tetrahydro-8-hydroxy-1H,5H-

benzo[ij]chinolizin-9-carboxaldehyd, 4-(1-Imidazolyl)-benzaldehyd, 2-Morpholinobenzaldehyd, Indol-3-carboxaldehyd, 1-Methylindol-3-carboxaldehyd, N-Ethylcarbazol-3-carboxaldehyd, 2-Formylmethylen-1,3,3-trimethylindolin (Tribasen Aldehyd)

- 1,3-Diacetylbenzol, 1,4-Diacetylbenzol, 1,3,5-Triacetylbenzol, 2-Benzoylacetophenon, 2-(4-Methoxybenzoyl)-acetophenon, 2-(2-Furoyl)-acetophenon, 2-(2-Pyridoyl)-acetophenon, 2-(3-Pyridoyl)-acetophenon,
- 1-Phenyl-1,2-propandion, 1-Phenyl-1,2-butandion, 1-Phenyl-3,3-dimethyl-1,2-butandion, Benzil, Anisil, Salicil, 5,5'-Dibromsalicil, 2,2'-Furil, 2,2'-Thienil, 2,2'-, 4,4'-Pyridil, 6,6'-Dimethyl-4,4'-pyridil, 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Chlor-, 4-Methyl-, 4-Dimethylamino-, 4,4'-Dihydroxy-, -Dimethyl-, -Dibrom-, -Dichlor-, -Bis-dimethylamino-, 2,4-Dihydroxy-, 3,3'-Dimethoxy, 2'-Chlor-3,4-dimethoxy-, 3,4,5,3',4',5'-Hexamethoxybenzil,
- Isatinderivate, wie 5-Chlorisatin, 5-Methoxyisatin, 5-Nitroisatin, 6-Nitroisatin, 5-Sulfoisatin, Isatin-5-sulfonsäure, Isatin-4-carbonsäure und Isatin-5-carbonsäure,
- N-substituierte Isatin-Derivate, wie N-Methylisatin, N-(2-Hydroxyalkyl)-isatin, N-(2-Hydroxypropyl)-isatin, N-(3-Hydroxypropyl)-isatin, N-(2,3-Dihydroxypropyl)-isatin, N-(2-Sulfoethyl)-isatin, (3-Sulfopropyl)-isatin, N-Allylisatin, N-Vinylisatin, N-Benzylisatin, N-(4-Methoxybenzyl)-isatin, N-(4-Carboxybenzyl)-isatin, N-(4-Sulfobenzyl)-isatin, N-(2-Dimethylaminoethyl)-isatin, N-(2-Pyrrolidinoethyl)-isatin, N-(2-Piperidinoethyl)-isatin, (2-Morpholinoethyl)-isatin, N-(2-Furylmethyl)-isatin, N-(Thien-2-ylmethyl)-isatin, N-(Pyrid-2-ylmethyl)-isatin, N-(Pyrid-3-ylmethyl)-isatin, N-(Pyrid-4-ylmethyl)-isatin, N-Allylisatin-5-sulfonsäure, 5-Chlor-N-(2-hydroxyethyl)-isatin, 5-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-isatin, 5,7-Dichlor-N-allylisatin, 5-Nitro-N-allylisatin, N-Hydroxymethylisatin, N-Hydroxymethyl-5-methylisatin, N-Hydroxymethyl-5-chlorisatin, N-Hydroxymethyl-5-sulfoisatin, N-Hydroxymethyl-5-carboxyisatin, N-Hydroxymethyl-5-nitroisatin, N-Hydroxymethyl-5-bromisatin, N-Hydroxymethyl-5-methoxyisatin, N-Hydroxymethyl-5,7-dichlorisatin, N-Dimethylaminomethylisatin, N-Diethylaminomethylisatin, N-(Bis-(2-hydroxyethyl)-aminomethyl)-isatin, N-(2-Hydroxyethylaminomethyl)-isatin, N-(Bis-(2-hydroxypropyl)-aminomethyl)-isatin, N-Pyrrolidinomethylisatin, N-Piperidinomethylisatin, N-Morpholinomethylisatin, N-(1,2,4-Triazolyl)-methylisatin, N-(1-Imidazolyl)-methylisatin, N-Carboxymethylaminomethylisatin, N-(2-Carboxyethylaminomethyl)-isatin, N-

(3-Carboxypropylaminomethyl)-isatin, N-(Bis-(2'-hydroxyethyl)-aminomethyl)-5-methylisatin, N-Piperidinomethyl-5-chlorisatin, N-(2-Sulfoethylamino)-isatin, sowie die Alkali- und gegebenenfalls Ammoniumsalze der sauren Verbindungen,

Chinisatin und deren Derivate, wie N-Methylchinisatin,

- Acetophenon, Propiophenon, 2-Hydroxyacetophenon, 3-Hydroxyacetophenon, 4-Hydroxyacetophenon, 2-Hydroxypropiophenon, 3-Hydroxypropiophenon, 4-Hydroxypropiophenon, 2-Hydroxybutyrophenon, 3-Hydroxybutyrophenon, 4-Hydroxybutyrophenon, 2,4-Dihydroxyacetophenon, 2,5-Dihydroxyacetophenon, 2,6-Dihydroxyacetophenon, 2,3,4-Trihydroxyacetophenon, 3,4,5-Trihydroxyacetophenon, 2,4,6-Trihydroxy-acetophenon, 2,4,6-Trimethoxyacetophenon, 3,4,5-Trimethoxyacetophenon, 3,4,5-Trimethoxy-acetophenon-diethylketal, 4-Hydroxy-3-methoxy-acetophenon, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-acetophenon, 4-Amino-acetophenon, 4-Dimethylamino-acetophenon, 4-Morpholino-acetophenon, 4-Piperidino-acetophenon, 4-Imidazolino-acetophenon, 2-Hydroxy-5-brom-acetophenon, 4-Hydroxy-3-nitroacetophenon, Acetophenon-2-carbonsäure, Acetophenon-4-carbonsäure, Benzophenon, 4-Hydroxy-benzophenon, 2-Amino-benzophenon, 4,4'-Dihydroxy-benzophenon, 2,4-Dihydroxy-benzophenon, 2,4,4'-Trihydroxybenzophenon, 2,3,4-Trihydroxybenzophenon, 2-Hydroxy-1-acetonaphthon, 1-Hydroxy-2-acetonaphthon, Chromon, Chromon-2-carbonsäure, Flavon, 3-Hydroxyflavon, 3,5,7-Trihydroxyflavon, 4',5,7-Trihydroxyflavon, 5,6,7-Trihydroxyflavon, Quercetin, Indanon, 9-Fluorenon, 3-Hydroxyfluorenon, Anthron, 1,8-Dihydroxyanthron,
- heterocyclische Carbonylverbindungen, wie 2-Indolaldehyd, 3-Indolaldehyd, 1-Methylindol-3-aldehyd, 2-Methylindol-3-aldehyd, 1-Acetylindol-3-aldehyd, 3-Acetylindol, 1-Methyl-3-acetylindol, 2-(1,3,3-Trimethyl-2-indolinyliden)-acetaldehyd, 1-Methylpyrrol-2-aldehyd, 1-Methyl-2-acetylpyrrol, 1-Pyridinaldehyd, 2-Pyridinaldehyd, 3-Pyridinaldehyd, 4-Acetylpyridin, 2-Acetylpyridin, 3-Acetylpyridin, Pyridoxal, Chinolin-3-aldehyd, Chinolin-4-aldehyd, Antipyrin-4-aldehyd, Furfural, 5-Nitrofurfural, 2-Thenoyl-trifluor-aceton, Chromon-3-aldehyd, 3-(5-Nitro-2-furyl)-acrolein, 3-(2-Furyl)-acrolein, Imidazol-2-aldehyd,
- Indanon-Derivate, wie z. B. 1,2-Indandion, 2-Oximo-1-indanon, Indan-1,2,3-trion-2-oxim, 5-Methoxy-indan-1,2,3-trion-2-oxim, 2-Nitro-1,3-indandion

sowie physiologisch verträglichen Salzen der voranstehenden Verbindungen.

7. Mittel gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die primären und sekundären aromatischen Amine der Komponente C ausgewählt sind aus N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(2-Methoxyethyl)-p-phenylendiamin, 2,3-Dichlor-p-phenylendiamin, 2,4-Dichlor-p-phenylendiamin, 2,5-Dichlor-p-phenylendiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin, 2-Aminophenol, 3-Aminophenol, 4-Aminophenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, o-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, 2,5-Diaminotoluol, 2,5,-Diaminophenol, 2,5-Diaminoanisol, 2,5,Diaminophenethol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 3-Amino-4-(2-hydroxyethyloxy)phenol, 3,4-Methylendioxyphenol, 3,4-Methylendioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlorphenol, 4-Methylaminophenol, 2-Methyl-5-aminophenol, 3-Methyl-4-aminophenol, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Methyl-5-amino-4-chlorphenol, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 2-(Diethylaminomethyl)-4-aminophenol, 4-Amino-1-hydroxy-2-(2-hydroxyethylaminomethyl)-benzol, 1-Hydroxy-2-amino-5-methyl-benzol, 1-Hydroxy-2-amino-6-methyl-benzol, 2-Amino-5-acetamido-phenol, 1,3-Dimethyl-2,5-diaminobenzol, 5-(3-Hydroxypropylamino-)2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, N,N-Dimethyl-3-aminophenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 5-Amino-4-fluor-2-methylphenol, 2,4-Diamino-5-fluortoluol, 2,4-Diamino-5-(2-hydroxyethoxy)-toluol, 2,4-Diamino-5-methylphenetol, 3,5-Diamino-2-methoxy-1-methylbenzol, 2-Amino-4-(2-hydroxyethylamino)-anisol, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 3,5-Diamino-2-methoxy-toluol, 2-Aminobenzoesäure, 3-Aminobenzoesäure, 4-Aminobenzoesäure, 2-Aminophenylessigsäure, 3-Aminophenylessigsäure, 4-Aminophenylessigsäure, 2,3-Diaminobenzoesäure, 2,4-Diaminobenzoesäure, 2,5-Diaminobenzoesäure, 3,4-Diaminobenzoesäure 3,5-Diaminobenzoesäure, 4-Aminosalicylsäure, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxy-benzoesäure, 4-Amino-3-hydroxy-benzoesäure, 2-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Aminobenzolsulfonsäure, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoesäure, 3-Aminophthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-

Triaminobenzol, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 2,4,5-Triaminophenol, Pentaaminobenzol, Hexaaminobenzol, 2,4,6-Triaminoresorcin, 4,5-Diaminobrenzcatechin, 4,6-Diaminopyrogallol, 1-(2-Hydroxy-5-aminobenzyl)-2-imidazolidinon, 4-Amino-2-((4-[(5-amino-2-hydroxyphenyl)methyl]-piperazinyl)methyl)phenol, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, aromatische Nitrile, wie 2-Amino-4-hydroxybenzonitril, 4-Amino-2-hydroxybenzonitril, 4-Aminobenzonitril, 2,4-Diaminobenzonitril, Nitrogruppen-haltige Aminoverbindungen, wie 3-Amino-6-methylamino-2-nitro-pyridin, Pikraminsäure, [8-[(4-Amino-2-nitrophenyl)-azo]-7-hydroxy-naphth-2-yl]-trimethylammoniumchlorid, [8-((4-Amino-3-nitrophenyl)-azo)-7-hydroxy-naphth-2-yl]-trimethylammoniumchlorid (Basic Brown 17), 1-Hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzol, 1-Amino-2-nitro-4-[bis-(2-hydroxyethyl)amino]-benzol, 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow Nr. 5), 1-Amino-2-nitro-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Red Nr. 7), 2-Chlor-5-nitro-N-2-hydroxyethyl-1,4-phenylendiamin, 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitro-4-amino-benzol (HC Red Nr. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-Amino-2-nitrophenol, 6-Nitro-o-toluidin, 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol (HC Violet Nr. 1), 1-Amino-2-nitro-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-5-chlor-benzol (HC Red Nr. 10), 2-(4-Amino-2-nitroanilino)-benzoesäure, 6-Nitro-2,5-diaminopyridin, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 1-Amino-2-(3-nitrophenylazo)-7-phenylazo-8-naphthol-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz (Acid blue Nr. 29), 1-Amino-2-(2-hydroxy-4-nitrophenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz (Palatinchrome green), 1-Amino-2-(3-chlor-2-hydroxy-5-nitrophenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz (Gallion), 4-Amino-4'-nitrostilben-2,2'-disulfonsäure Dinatriumsalz, 2,4-Diamino-3',5'-dinitro-2'-hydroxy-5-methyl-azobenzol (Mordant brown 4), 4'-Amino-4-nitrodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4'-Amino-3'-nitrobenzophenon-2-carbonsäure, 1-Amino-4-nitro-2-(2-nitrobenzylidenamino)-benzol, 2-[2-(Diethylamino)ethylamino]-5-nitroanilin, 3-Amino-4-hydroxy-5-nitrobenzolsulfonsäure, 3-Amino-3'-nitrobiphenyl, 3-Amino-4-nitro-acenaphthen, 2-Amino-1-nitronaphthalin, 5-Amino-6-nitrobenzo-1,3-dioxol, Aniline, insbesondere Nitrogruppen-haltige Aniline, wie 4-Nitroanilin, 2-Nitroanilin, 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 1,2-Diamino-4-nitrobenzol, 1-Amino-2-methyl-6-nitrobenzol, 4-Nitro-1,3-phenylendiamin, 2-Nitro-4-amino-1-(2-hydroxyethylamino)-benzol, 2-Nitro-1-amino-4-[bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-benzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 1-Amino-5-chlor-4-(2-hydroyethylamino)-2-nitro-benzol, 4,4'-Diaminostilben und dessen Hydrochlorid, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disul-

fonsäure-mono- oder -di-Na-Salz, 4-Amino-4'-dimethylaminostilben und dessen Hydrochlorid, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylsulfid, 4,4'-Diaminodiphenylsulfoxid, 4,4'-Diaminodiphenylamin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, 4,4'-Diaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyl, 3,3',4,4'-Tetraamino-benzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)propan, , 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)-2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, N,N-Bis-[2-(4-aminophenoxy)-ethyl]-methylamin, N-Phenyl-1,4-phenylendiamin und Bis-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-methan.

8. Mittel gemäß einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen der Komponente C ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 2-Aminopyridin, 3-Aminopyridin, 4-Aminopyridin, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 2,6-Diamino-pyridin, 2,5-Diamino-pyridin, 2-(Aminoethylamino)-5-aminopyridin, 2,3-Diamino-pyridin, 2-Dimethylamino-5-amino-pyridin, 2-Methylamino-3-amino-6-methoxy-pyridin, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 2,6-Dimethoxy-3,5-diamino-pyridin, 2,4,5-Triamino-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, N-[2-(2,4-Diaminophenyl)aminoethyl]-N-(5-amino-2-pyridyl)-amin, N-[2-(4-Aminophenyl)aminoethyl]-N-(5-amino-2-pyridyl)-amin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 4,5,6-Triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Methylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Diaminopyrimidin, 4,5-Diaminopyrimidin, 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, 3,5-Diamino-1,2,4-triazol, 3-Aminopyrazol, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 1-Phenyl-4,5-diaminopyrazol, 1-(2-Hydroxyethyl)-4,5-diaminopyrazol, 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol, 4-Amino-2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on (4-Aminoantipyrin), 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on, 2-Aminochinolin, 3-Aminochinolin, 8-Aminochinolin, 4-Aminochinaldin, 2-Aminonicotinsäure, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 5-Aminoindazol, 6-Aminoindazol, 5-Aminobenzimidazol, 7-Aminobenzimidazol, 5-Aminobenzothiazol, 7-Aminobenzothiazol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholino-anilin sowie Indol- und Indolinderivaten, wie 4-Aminoindol, 5-Aminoindol, 6-Aminoindol, 7-Aminoindol, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin, 4-Hydroxyindolin und Hydroxypyrimidin-Derivate und die physiologisch verträglichen Salze der vorgenannten Verbindungen.

9. Mittel gemäß einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatischen Hydroxyverbindungen der Komponente C ausgewählt sind aus 2-, 4-, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, Resorcin, 3-Methoxyphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, 2-, 3-, 4-Methoxy-, 3-Dimethylamino-, 2-(2-Hydroxyethyl)-, 3,4-Methylendioxyphenol, 2,4-, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, -phenylessigsäure, Gallussäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure, -acetophenon, 2-, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 1,5-, 2,3-, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure und 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure.

10. Mittel gemäß einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminosäuren der Komponente C ausgewählt sind aus Arginin, Histidin, Tyrosin, Phenylalanin, DOPA (Dihydroxyphenylalanin), Ornithin, Prolin, Lysin, Tryptophan, 6-Aminocapronsäure und β-Alanin.

11. Mittel gemäß einem der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Oligopeptide der Komponente C ausgewählt sind aus Glutathion oder den in den Hydrolysaten von Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein enthaltenen Oligopeptide.

12. Mittel gemäß einem der Ansprüche 4 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die in Komponente C enthaltenen Verbindungen ausgewählt sind aus 4-Formyl-1-ethylpyridinium-p-toluolsulfonat, 4-Formyl-1-methylchinolinium-p-toluolsulfonat, 2-Formyl-1-methylchinolinium-p-toluolsulfonat, Salicylaldehyd, Vanillin, 4-Hydroxy-3-methoxy-zimtaldehyd, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxynaphthaldehyd, Indol-3-carboxaldehyd und Isatin, sowie jeweils aus den vorzugsweise mit anorganischen Säuren gebildeten physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen.

13. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel I in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.

14. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es Farbverstärker ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Piperidin, Piperidin-2-carbonsäure, Piperidin-3-carbonsäure, Piperidin-4-carbonsäure, Pyridin, 2-Hydroxypyridin, 3-Hydroxypyridin, 4-Hydroxypyridin, Imidazol, 1-Methylimidazol, Histidin, Pyrrolidin, Prolin, Pyrrolidon, Pyrrolidon-5-carbonsäure, Pyrazol, 1,2,4-Triazol, Piperazidin oder deren beliebigen Gemischen enthält.

15. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es direkt ziehende Farbstoffe aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel, enthält.

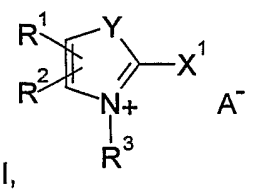
16. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß Ammonium- oder Metallsalze ausgewählt aus der Gruppe der Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valeriate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, zugegeben werden.

17. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es Oxidationsmittel, insbesondere H_2O_2, in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, enthält.

18. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß es anionische, zwitterionische oder nichtionische Tenside enthält.

19. Verwendung einer Kombination aus

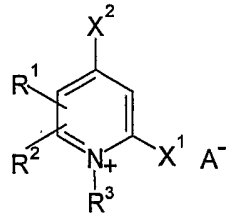
A. mindestens einer quaternierten heterozyklischen Verbindung gemäß Formel



I, (I)

worin R^1, R^2, R^3, X^1 und A^- wie oben definiert sind,

mit der Maßgabe, daß wenn Y eine gegebenenfalls substituierte Vinylengruppe ist, die Verbindungen der Formel II



(II)

wobei R^1, R^2, R^3, X^1, X^2 und A^- wie oben definiert sind,
mitumfaßt sind,

sowie entsprechenden inneren Salzen, wobei A^- entfällt, und

B. mindestens einer CH-aciden Verbindung,

sowie gegebenenfalls

C. mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus (a) aromatischen oder heteroaromatischen Aldehyden oder Ketonen, (b) Aminosäuren, (c) aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden (e) quartären Ammoniumverbindungen und (f) Verbindungen mit primärer oder sekundärer Amino- oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus aromatischen Hydroxyverbindungen, primären oder sekundären aromatischen Aminen und stickstoffhaltigen heterozyklischen Verbindungen

als eine färbende Komponente in Oxidationshaarfärbemitteln.

20. Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Färbemittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 18 auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/10736

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 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 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, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01 47483 A (OBERKOBUSCH DORIS ;HENKEL KGAA (DE); HOEFFKES HORST (DE); MOELLER) 5 July 2001 (2001-07-05) claims 1-5	1-20
A	DE 199 36 911 A (HENKEL KGAA) 8 February 2001 (2001-02-08) claims 1-13	1-20
A	EP 0 873 744 A (HENKEL KGAA) 28 October 1998 (1998-10-28) claims 1-5	1-20
A	WO 00 38633 A (OBERKOBUSCH DORIS ;HENKEL KGAA (DE); HOEFFKES HORST (DE); MOELLER) 6 July 2000 (2000-07-06) claims 1-4	1-20

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
27 February 2003	11/03/2003

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Lindner, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/10736

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01 10379 A (OBERKOBUSCH DORIS ;HENKEL KGAA (DE); HOEFFKES HORST (DE); MOELLER) 15 February 2001 (2001-02-15) claims 1-11 ---	1-20
P,A	WO 01 85111 A (MUELLER CATHERINE ;JAVET MANUELA (CH); WELLA AG (DE)) 15 November 2001 (2001-11-15) claims 1-11 -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 02/10736

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0147483	A	05-07-2001	DE	19962875 A1	28-06-2001
			AU	3012701 A	09-07-2001
			WO	0147483 A1	05-07-2001
			EP	1239817 A1	18-09-2002
DE 19936911	A	08-02-2001	DE	19936911 A1	08-02-2001
			AU	7508300 A	19-03-2001
			WO	0113866 A1	01-03-2001
			EP	1200051 A1	02-05-2002
EP 0873744	A	28-10-1998	DE	19717280 A1	29-10-1998
			EP	0873744 A2	28-10-1998
WO 0038633	A	06-07-2000	DE	19859750 A1	29-06-2000
			AT	224696 T	15-10-2002
			AU	1978800 A	31-07-2000
			DE	59902885 D1	31-10-2002
			WO	0038633 A1	06-07-2000
			EP	1139988 A1	10-10-2001
WO 0110379	A	15-02-2001	DE	19937289 A1	15-02-2001
			AU	6833400 A	05-03-2001
			WO	0110379 A2	15-02-2001
			EP	1200050 A2	02-05-2002
WO 0185111	A	15-11-2001	DE	10022743 A1	22-11-2001
			AU	5826801 A	20-11-2001
			BR	0106332 A	26-03-2002
			WO	0185111 A1	15-11-2001
			EP	1194118 A1	10-04-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/10736

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 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 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, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 01 47483 A (OBERKOBUSCH DORIS ;HENKEL KGAA (DE); HOEFFKES HORST (DE); MOELLER) 5. Juli 2001 (2001-07-05) Ansprüche 1-5 ---	1-20
A	DE 199 36 911 A (HENKEL KGAA) 8. Februar 2001 (2001-02-08) Ansprüche 1-13 ---	1-20
A	EP 0 873 744 A (HENKEL KGAA) 28. Oktober 1998 (1998-10-28) Ansprüche 1-5 ---	1-20
A	WO 00 38633 A (OBERKOBUSCH DORIS ;HENKEL KGAA (DE); HOEFFKES HORST (DE); MOELLER) 6. Juli 2000 (2000-07-06) Ansprüche 1-4 ---	1-20

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
27. Februar 2003	11/03/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Lindner, A

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 01 10379 A (OBERKOBUSCH DORIS ;HENKEL KGAA (DE); HOEFFKES HORST (DE); MOELLER) 15. Februar 2001 (2001-02-15) Ansprüche 1-11 ---	1-20
P,A	WO 01 85111 A (MUELLER CATHERINE ;JAVET MANUELA (CH); WELLA AG (DE)) 15. November 2001 (2001-11-15) Ansprüche 1-11 -----	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/10736

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0147483	A	05-07-2001	DE	19962875 A1	28-06-2001
			AU	3012701 A	09-07-2001
			WO	0147483 A1	05-07-2001
			EP	1239817 A1	18-09-2002
DE 19936911	A	08-02-2001	DE	19936911 A1	08-02-2001
			AU	7508300 A	19-03-2001
			WO	0113866 A1	01-03-2001
			EP	1200051 A1	02-05-2002
EP 0873744	A	28-10-1998	DE	19717280 A1	29-10-1998
			EP	0873744 A2	28-10-1998
WO 0038633	A	06-07-2000	DE	19859750 A1	29-06-2000
			AT	224696 T	15-10-2002
			AU	1978800 A	31-07-2000
			DE	59902885 D1	31-10-2002
			WO	0038633 A1	06-07-2000
			EP	1139988 A1	10-10-2001
WO 0110379	A	15-02-2001	DE	19937289 A1	15-02-2001
			AU	6833400 A	05-03-2001
			WO	0110379 A2	15-02-2001
			EP	1200050 A2	02-05-2002
WO 0185111	A	15-11-2001	DE	10022743 A1	22-11-2001
			AU	5826801 A	20-11-2001
			BR	0106332 A	26-03-2002
			WO	0185111 A1	15-11-2001
			EP	1194118 A1	10-04-2002