



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 052 618 A1** 2010.04.22

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 052 618.5**

(22) Anmeldetag: **21.10.2008**

(43) Offenlegungstag: **22.04.2010**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **A61K 8/49** (2006.01)

**A61Q 5/10** (2006.01)

**C07D 265/34** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Henkel AG & Co. KGaA, 40589 Düsseldorf, DE**

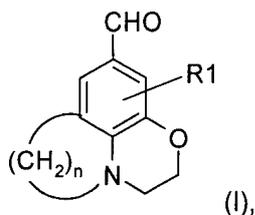
(72) Erfinder:

**Groß, Wibke, Dr., 41836 Hückelhoven, DE;  
Oberkobusch, Doris, Dr., 40591 Düsseldorf, DE;  
Nemitz, Ralph, 41363 Jüchen, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Tricyclische Aldehyde und C,H-acide Verbindungen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, das mindestens eine Verbindung der Formel (I),



in Kombination mit C,H-aciden Verbindungen enthält, die Verwendung dieser Kombination in Mitteln zum Färben von keratinhaltigen Fasern, zur Farbauffrischung bzw. Nuancierung von bereits gefärbten keratinhaltigen Fasern sowie ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, das spezielle tricyclische Aldehyde in Kombination mit C,H-aciden Verbindungen enthält, die Verwendung dieser Kombination in Mitteln zum Färben von keratinhaltigen Fasern, zur Farbauffrischung bzw. Nuancierung von bereits gefärbten keratinhaltigen Fasern sowie ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

**[0002]** Zur Bereitstellung farbverändernder kosmetischer Mittel, insbesondere für die Haut oder keratinhaltige Fasern wie beispielsweise menschliche Haare, kennt der Fachmann je nach Anforderungen an die Färbung bzw. Farbveränderung diverse Systeme.

**[0003]** Sollen im Allgemeinen Substrate aufgehellt oder gar gebleicht werden, werden die das Substrat färbenden synthetischen und/oder natürlichen Farbstoffe meist oxidativ unter Einsatz von entsprechenden Oxidationsmitteln, wie beispielsweise Wasserstoffperoxid, entfärbt.

**[0004]** Für permanente, intensive Färbungen mit entsprechenden Echtheitseigenschaften werden sogenannte Oxidationsfärbemittel verwendet. Solche Färbemittel enthalten üblicherweise Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluss von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus. Die Oxidationsfärbemittel zeichnen sich zwar durch hervorragende, lang anhaltende Färbeergebnisse aus. Für natürlich wirkende Färbungen muss aber üblicherweise eine Mischung aus einer größeren Zahl von Oxidationsfarbstoffvorprodukten eingesetzt werden; in vielen Fällen werden weiterhin direktziehende Farbstoffe zur Nuancierung verwendet.

**[0005]** Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, heterozyklische Hydrazone, Diaminopyrazolderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

**[0006]** Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Pyridinderivate, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenole verwendet.

**[0007]** Für temporäre Färbungen werden üblicherweise Färbe- oder Tönungsmittel verwendet, die als färbende Komponente sogenannte Direktzieher enthalten. Hierbei handelt es sich um Farbstoffmoleküle, die direkt auf das Substrat aufziehen und keinen oxidativen Prozess zur Ausbildung der Farbe benötigen. Zu diesen Farbstoffen gehört beispielsweise das bereits aus dem Altertum zur Färbung von Körper und Haaren bekannte Henna. Diese Färbungen sind gegen Shampooieren in der Regel deutlich empfindlicher als die oxidativen Färbungen, so dass dann sehr viel schneller eine vielfach unerwünschte Nuancenverschiebung oder gar ein sichtbarer homogener Farbverlust eintritt.

**[0008]** Schließlich hat ein weiteres Färbeverfahren große Beachtung gefunden. Bei diesem Verfahren werden Vorstufen des natürlichen Haarfarbstoffes Melanin auf das Substrat, z. B. Haare, aufgebracht; diese bilden dann im Rahmen oxidativer Prozesse im Haar naturanaloge Farbstoffe aus. Bei, insbesondere mehrfacher, Anwendung von Mitteln mit 5,6-Dihydroxyindolin ist es möglich, Menschen mit ergrauten Haaren die natürliche Haarfarbe wiederzugeben. Die Ausfärbung kann dabei mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel erfolgen, so dass auf keine weiteren Oxidationsmittel zurückgegriffen werden muss. Bei Personen mit ursprünglich mittelblondem bis braunem Haar kann das Indolin als alleinige Farbstoffvorstufe eingesetzt werden. Für die Anwendung bei Personen mit ursprünglich roter und insbesondere dunkler bis schwarzer Haarfarbe können dagegen befriedigende Ergebnisse häufig nur durch Mitverwendung weiterer Farbstoffkomponenten, insbesondere spezieller Oxidationsfarbstoffvorprodukte, erzielt werden.

**[0009]** Eine weitere Möglichkeit zur Farbveränderung bietet die Verwendung von Färbemitteln, welche sogenannte Oxofarbstoffvorprodukte enthalten. Eine erste Klasse der Oxofarbstoffvorprodukte sind Verbindungen mit mindestens einer reaktiven Carbonylgruppe. Diese erste Klasse wird als Komponente (Oxo1) bezeichnet. Eine zweite Klasse der Oxofarbstoffvorprodukte bilden C,H-acide Verbindungen und Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, die wiederum ausgewählt werden aus Verbindungen der Gruppe, die gebildet wird aus primären oder sekundären aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterozyklischen Verbindungen sowie aromatischen Hydroxyverbindungen. Diese zweite Klasse wird als Komponente (Oxo2) bezeichnet. Die vorgenannten Komponenten (Oxo1) und (Oxo2) sind im Allgemeinen selbst keine Farbstoffe und eignen sich daher jede für sich genommen allein nicht zur Färbung keratinhaltiger Fasern. In

Kombination bilden sie in einem nichtoxidativen Prozess der sogenannten Oxofärbung Farbstoffe aus. Die resultierenden Färbungen besitzen teilweise Farbechtheiten auf der keratinhaltigen Faser, die mit denen der Oxidationsfärbung vergleichbar sind.

**[0010]** Das mit der schonenden Oxofärbung erzielbare Nuancenspektrum ist sehr breit und die erhaltene Färbung weist oftmals eine akzeptable Brillanz und Farbtiefe auf. Unter Verbindungen der Komponente (Oxo2) können allerdings auch entsprechende Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler- und/oder Kupplertyp mit oder ohne Einsatz eines Oxidationsmittels Verwendung finden. Somit lässt sich die Methode der Oxofärbung ohne weiteres mit dem oxidativen Färbesystem kombinieren.

**[0011]** Die Palette käuflicher Haarfarben enthält neben den leuchtenden Modetönen auch eine große Vielfalt von Naturtönen, welche insbesondere eine große Bandbreite von Braunnuancen umfassen. Speziell für das Abdecken des ergrauten Haares und das Wiederherstellen der ursprünglichen Haarfarbe sind diese Naturtöne von Bedeutung.

**[0012]** Bei Verwendung des Oxofärbesystems wird die Herstellung einer Braunnuance meist durch die Abmischung verschiedener leuchtender Farbnuancen erzielt. Hierbei ist es erforderlich, Farbstoffe mit Gelbkomponente, Farbstoffe mit einem Rotanteil sowie Farbstoffe mit Blauanteil zusammen zu verwenden. Bedingt durch diesen Mischungsprozess ist die Verfügbarkeit einer großen Anzahl von Farbstoffkomponenten unbedingt erforderlich, um die gesamte Palette an gewünschten Nuancen zugänglich zu machen.

**[0013]** Insbesondere zur Formulierung von natürlich wirkenden Haarfarbnuancen ist es von großer Wichtigkeit, mit einem Färbesystem das komplette Farbspektrum erzeugen zu können. Neben der Ausbildung von Rot- und Braunnuancen für Naturtöne und modische Kupfernuancen sind auch Blaunuancen für die Formulierung von dunklen Braun- und Schwarztönen von großer Wichtigkeit.

**[0014]** Das Anforderungsprofil an die so erzeugten Nuancen umfasst neben einer umfassenden Farbpalette ein gutes Egalisiervermögen, um ein unterschiedliches Aufziehvermögen auf unterschiedlich geschädigte Teile des Haares und ein hieraus resultierendes uneinheitliches Farbergebnis zu vermeiden. Auch kann eine Nuance aufgrund verschieden guter Wasch- oder Lichtechtheiten der verwendeten unterschiedlichen Farbstoffe im Verlauf der Zeit Farbverschiebungen unterliegen, welche vom Verbraucher nicht gewünscht sind und daher bei der Entwicklung neuer Farbstoffkombinationen für Oxofärbesysteme unbedingt zu vermeiden sind.

**[0015]** Haarfärbesysteme, welche den Einsatz einer Kombination aus Carbonylverbindungen, insbesondere Aldehyden, und C,H-aciden Verbindungen beanspruchen, sind dem Fachmann bereits aus der Patentliteratur bekannt. In den Dokumenten EP1534227, EP1778176, EP1789014, WO2006/119819, WO2007/079802 und WO2008/074578 sind Färbesysteme genannt, die Färbungen mit C,H-aciden Verbindungen beschreiben. In vielen Fällen handelt es sich bei den Carbonylverbindungen um Aldehyde, die sich strukturell von hydroxysubstituierten Benz- beziehungsweise Naphthaldehydderivaten ableiten.

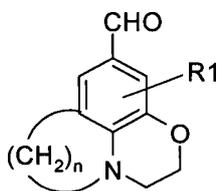
**[0016]** Jedoch weisen die dem Fachmann bislang aus dem Stand der Technik bekannten, mittels eines Färbesystems aus geeigneten Aldehyden und C,H-aciden Verbindungen erzeugbaren Blau nuancen im Hinblick auf das anwendungstechnische Anforderungsprofil massive Schwächen auf. Insbesondere die Waschechtheiten und das Egalisiervermögen der mittels literaturbekannter Rezepturen erzeugten Blau nuancen sind bislang noch stark verbesserungswürdig.

**[0017]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, im Rahmen eines neuen, ohne Oxidationsmittel arbeitenden Färbesystems für keratinhaltige Fasern, insbesondere menschliche Haare, neuartige Aldehyde bereitzustellen, mit welchen sich in Kombination mit den geeigneten C,H-aciden Verbindungen sehr beständige Blau nuancen erzeugen lassen, welche auch nach mehrmaligem Shampooieren der Haare keine Farbabschwächung oder Farbverschiebung erleiden. Die Farbnuancen sollen hinsichtlich der Farbtiefe und der Echtheitseigenschaften, wie beispielsweise Licht-, Reib- und Waschechtheit sowie Schweiß- und Kaltwellechtheit, qualitativ den üblichen Oxidationshaarfärbemitteln mindestens gleichwertig sind, ohne jedoch unbedingt auf Oxidationsmittel wie z. B.  $H_2O_2$  angewiesen zu sein. Insbesondere ist es das Ziel der vorliegenden Erfindung, entsprechende Blau nuancen mit einer hohen Stabilität gegenüber sauren Wasch- und Shampoo lösungen bereitzustellen, wie sie bislang in der Literatur noch nicht beschrieben sind.

**[0018]** Es wurde gefunden, dass sich spezielle tricyclische Aldehyde in Kombination mit C,H-aciden Verbindungen auch in Abwesenheit von oxidierenden Agentien hervorragend zum Färben von keratinhaltigen Fasern eignen. Sie ergeben Ausfärbungen mit hervorragender Brillanz und Farbtiefe und erzielen insbesondere blaue

Farbnuancen. Es werden insbesondere Ausfärbungen mit verbesserten Echtheitseigenschaften erhalten.

**[0019]** Ein erster Gegenstand der Erfindung ist daher ein Mittel zur Farbveränderung keratinischer Fasern, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es durch Vermischen von mindestens zwei Komponenten erhalten wird, wobei die erste Komponente (Komponente A) mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) und/oder eines ihrer physiologisch verträglichen Salze



(I) enthält,

worin

R1 für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Carboxygruppe, eine Sulfonsäuregruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxycarbonylgruppe, eine Nitrigruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Mono-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)aminogruppe, eine Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)aminogruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Heteroarylgruppe steht,

und

n für eine natürliche Zahl von 2 bis 5 steht,

und die zweite Komponente (Komponente B) mindestens eine C,H-acide Verbindung enthält.

**[0020]** 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 verwendet werden.

**[0021]** Im Folgenden werden Beispiele für den Substituenten R1 der Verbindungen der Formel (I) genannten Reste aufgezählt:

Beispiele für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylreste sind die Gruppen CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Propyl, Ethyl und Methyl sind bevorzugte Alkylreste.

**[0022]** Beispiele für bevorzugte C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylreste sind Vinyl, Allyl und Isobutenyl.

**[0023]** Weiterhin sind bevorzugte Beispiele für eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Monohydroxyalkylgruppe CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CHCH(OH)CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, wobei die Gruppe CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH bevorzugt ist.

**[0024]** Ein besonders bevorzugtes Beispiel einer C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe ist die 1,2-Dihydroxyethylgruppe.

**[0025]** Erfindungsgemäße Beispiele für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxyreste sind OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, insbesondere eine Methoxy- oder eine Ethoxygruppe.

**[0026]** Beispiele für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylgruppen sind die Gruppen CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

**[0027]** Beispiele für Halogenatome sind F-, Cl- oder Br-Atome, Cl-Atome sind ganz besonders bevorzugt.

**[0028]** Beispiele für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxycarbonylgruppen sind die Gruppen C(O)OCH<sub>3</sub>, C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, C(O)OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C(O)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

**[0029]** Beispiele für Mono-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)aminogruppen sind NHCH<sub>3</sub>, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, NHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

**[0030]** Beispiele für Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)aminogruppe sind N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

**[0031]** Beispiele für eine Arylgruppe sind die Phenyl- oder Naphthylgruppe.

**[0032]** Beispiele für Heteroarylgruppen sind Furyl, Thiophenyl, Pyrrolyl, Isoxazolyl, Isothiazolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyridazyl, Pyrimidyl, Pyrazyl, 1,2,3-Triazinyl, 1,2,4-Triazinyl, 1,3,5-Triazinyl, Benzopyrrol, Benzofuryl, Benzothiophenyl, Benzimidazolyl, Benzoxazol, Indazolyl, Benzoisoxazolyl, Benzoisothiazolyl, Indolyl, Chinolyl, Isochinolyl, Cinnolyl, Phthalazolyl, Chinazolyl, Chinoxalinyl, Acridinyl, Benzochinolyl, Benzoisochinolyl, Benzothiazolyl, Phenazinyl, Benzocinnolinyl, Benzochinazolyl, Benzochinoxalyl, Phenoxazinyl, Phenothiazinyl, Naphthyridyl, Phenanthrolinyl, Indolizinyl, Chinolizinyl und Carbolinyl. Die vorgenannten Aryl- bzw. Heteroarylgruppen können mit mindestens einer Gruppe ausgewählt aus einem Halogenatom, einer Nitrogruppe, einer Thiogruppe, einer Thio-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylgruppe, einer Heteroarylgruppe, einer Arylgruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxygruppe, einer Hydroxygruppe, einer (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Hydroxyalkylgruppe, einer (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Polyhydroxyalkylgruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylgruppe, einer Aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylgruppe, einer Aminogruppe, einer Mono-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)aminogruppe, einer Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)aminogruppe, eine Dialkylaminoalkylgruppe-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NR'R", worin n eine ganze Zahl von 2 und 6 ist und R' und R" unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe bedeutet, welche gegebenenfalls zusammen einen Ring bilden können, substituiert sein.

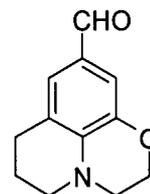
**[0033]** Die weiteren verwendeten Begriffe leiten sich erfindungsgemäß von den hier gegebenen Definitionen ab.

**[0034]** In einer bevorzugten Ausführungsform sind erfindungsgemäße Mittel dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) und/oder eines ihrer physiologisch verträglichen Salze enthält, worin R1 für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppe oder ein Halogenatom steht.

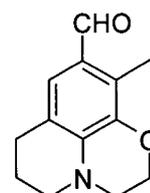
**[0035]** Besonders gute Effekte zeigten sich mit Verbindungen der Formel (I), in deren Struktur n für eine der Zahlen 2 oder 3 steht.

**[0036]** Es ist besonders bevorzugt, wenn mindestens eine der folgenden Verbindungen der Formel (I) in dem erfindungsgemäßen Mittel enthalten ist:

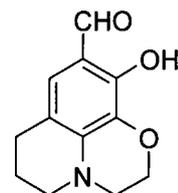
2,3,6,7-Tetrahydro-5H-[1,4]oxazino[2,3,4-ij]chinolin-9-carbaldehyd



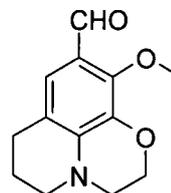
10-Methyl-2,3,6,7-tetrahydro-5H-[1,4]oxazino[2,3,4-ij]chinolin-9-carbaldehyd



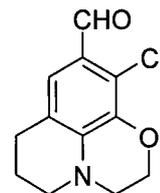
10-Hydroxy-2,3,6,7-tetrahydro-5H-[1,4]oxazino[2,3,4-ij]chinolin-9-carbaldehyd



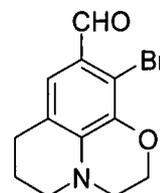
10-Methoxy-2,3,6,7-tetrahydro-5H-[1,4]oxazino[2,3,4-ij]chinolin-9-carbaldehyd



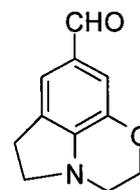
10-Chlor-2,3,6,7-tetrahydro-5H-[1,4]oxazino[2,3,4-ij]chinolin-9-carbaldehyd



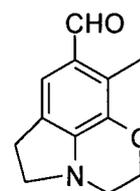
10-Brom-2,3,6,7-tetrahydro-5H-[1,4]oxazino[2,3,4-ij]chinolin-9-carbaldehyd



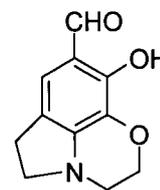
2,3,5,6-Tetrahydro[1,4]oxazino[2,3,4-hi]indol-8-carbaldehyd



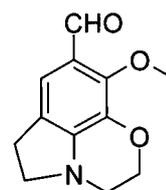
9-Methyl-2,3,5,6-tetrahydro[1,4]oxazino[2,3,4-hi]indol-8-carbaldehyd



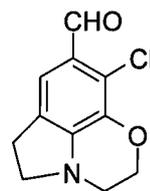
9-Hydroxy-2,3,5,6-tetrahydro[1,4]oxazino[2,3,4-hi]indol-8-carbaldehyd



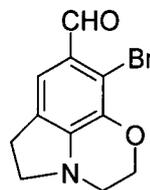
9-Methoxy-2,3,5,6-tetrahydro[1,4]oxazino[2,3,4-hi]indol-8-carbaldehyd



9-Chlor-2,3,5,6-tetrahydro[1,4]oxazino[2,3,4-h]indol-8-carbaldehyd



9-Brom-2,3,5,6-tetrahydro[1,4]oxazino[2,3,4-h]indol-8-carbaldehyd



**[0037]** Insbesondere bevorzugt ist es, wenn die Reste R1 ein Wasserstoffatom darstellt und n für eine der Zahlen 2 oder 3 steht.

**[0038]** Besonders bevorzugte Verbindungen gemäß Formel (I) sind 2,3,6,7-Tetrahydro-5H-[1,4]oxazino-[2,3,4-ij]chinolin-9-carbaldehyd und/oder eines seiner ihrer physiologisch verträglichen Salze.

**[0039]** Ferner sind als Komponente A erfindungsgemäß solche Derivate der Verbindungen gemäß Formel (I) verwendbar, in denen die reaktive Carbonylgruppe derart derivatisiert ist, dass die Reaktivität des Kohlenstoffatoms der derivatisierten Carbonylgruppe gegenüber den C,H-aciden Verbindungen der Komponente B stets vorhanden ist. Diese Derivate sind bevorzugt Additionsverbindungen

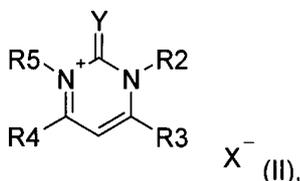
- von Aminen und deren Derivate unter Bildung von Iminen oder Oximen als Additionsverbindung
- von Alkoholen unter Bildung von Acetalen als Additionsverbindung
- von Wasser unter Bildung von Hydraten als Additionsverbindung

an das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe in Verbindungen gemäß Formel (I).

**[0040]** Als C,H-acide Verbindungen werden im Allgemeinen solche Verbindungen angesehen, die ein an ein aliphatisches Kohlenstoffatom gebundenes Wasserstoffatom tragen, wobei aufgrund von Elektronen-ziehenden Substituenten eine Aktivierung der entsprechenden Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung bewirkt wird. Prinzipiell sind der Auswahl der C,H-aciden Verbindungen keine Grenzen gesetzt, solange nach der Knoevenagel-Kondensation mit den erfindungsgemäßen tricyclischen Aldehyden der Formel (I) eine für das menschliche Auge sichtbar farbige Verbindung erhalten wird.

**[0041]** Es handelt sich erfindungsgemäß bevorzugt um solche C,H-aciden Verbindungen, welche einen aromatischen und/oder einen heterozyklischen Rest enthalten. Der heterozyklische Rest kann wiederum aliphatisch oder aromatisch sein.

**[0042]** Erfindungsgemäß bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Vermischen von einer Komponente A, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I), und einer Komponente B erhalten werden, wobei Komponente B als C,H-acide Verbindung mindestens eine Verbindung enthält, die ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus Verbindungen gemäß Formel (II),



worin

R2 für eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Heteroarylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Heteroaryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe steht,

R3 und R4 jeweils unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Heteroaryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe steht,

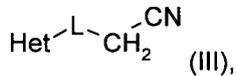
unter der Massgabe, dass mindestens einer der Substituenten R3 und R4 ungleich Wasserstoff ist, und dass

der Substituent an dem C-Atom, welches mit dem Heterocyclus gemäß Formel (II) verknüpft ist, mindestens zwei Wasserstoffatome trägt,

R5 für eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Heteroaryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe steht,

Y für ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder eine Gruppe NR', worin R' steht für ein Wasserstoffatom, eine Arylgruppe, eine Heteroarylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Arylalkylgruppe steht,

und X<sup>-</sup> für ein physiologisch verträgliches Anions steht,  
aus Verbindungen gemäß Formel (III)



worin

Het für einen gegebenenfalls substituierten Heteroaromaten steht und

L für eine direkte Bindung oder eine Carbonylgruppe steht,

und/oder deren physiologisch verträglichen Salzen.

**[0043]** Hierbei werden besonders intensive und farbechte Blautöne erhalten, wenn die C,H-aciden Verbindungen der Komponente B aus mindestens einer Verbindung der obigen Formel (II) ausgewählt wird.

**[0044]** Gleichwirkend zu den Verbindungen der Formel (II) sind deren Enaminformen. Es wird hier ausdrücklich auf die Druckschrift WO-A1-2004/022016 verwiesen, auf die vollinhaltlich Bezug genommen wird.

**[0045]** Mindestens eine Gruppe R3 oder R4 gemäß Formel (II) steht zwingend für eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe oder eine entsprechend substituierte Alkylkette. Diese Alkylgruppe trägt an deren α-Kohlenstoffatom, also dem Kohlenstoff, welches mit dem Heterocyclus gemäß Formel (II) verknüpft ist, mindestens zwei Wasserstoffatome.

**[0046]** Besonders bevorzugte Alkylgruppen sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl, n-Pentyl-, neo-Pentyl-, n-Hexylgruppe. Ganz besonders bevorzugt stehen R3 und R4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Methylgruppe, wobei mindestens eine Gruppe R3 oder R4 eine Methylgruppe bedeutet.

**[0047]** In einer bevorzugten Ausführungsform steht Y in Formel (II) für ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom, besonders bevorzugt für ein Sauerstoffatom.

**[0048]** Der Rest R5 der Formel (II) wird bevorzugt ausgewählt aus einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, besonders bevorzugt einer Methylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe, insbesondere einer Allylgruppe, einer Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe, insbesondere einer 2-Hydroxyethylgruppe, oder einer gegebenenfalls substituierten Benzylgruppe.

**[0049]** Besonders bevorzugt stehen die Reste R2, R3 und R4 der Formel (II) für eine Methylgruppe, Y für ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom und der Rest R5 wird ausgewählt aus einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, besonders bevorzugt einer Methylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe, insbesondere einer Allylgruppe, einer Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe, insbesondere einer 2-Hydroxyethylgruppe, oder einer gegebenenfalls substituierten Benzylgruppe.

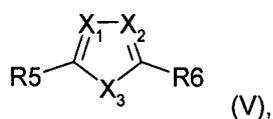
**[0050]** Vorzugsweise sind die Verbindungen gemäß Formel (II) ausgewählt aus einer oder mehrerer Verbindungen der Gruppe von Salzen mit physiologisch verträglichem Gegenion X<sup>-</sup>, die gebildet wird aus Salzen des

- 1,2-Dihydro-1,3,4,6-tetramethyl-2-oxo-pyrimidiniums,
- 1,2-Dihydro-1,3-diethyl-4,6-dimethyl-2-oxo-pyrimidiniums,
- 1,2-Dihydro-1,3-dipropyl-4,6-dimethyl-2-oxo-pyrimidiniums,
- 1,2-Dihydro-1,3-di(2-hydroxyethyl)-4,6-dimethyl-2-oxo-pyrimidiniums,
- 1,2-Dihydro-1,3-diphenyl-4,6-dimethyl-2-oxo-pyrimidiniums,
- 1,2-Dihydro-1,3,4-trimethyl-2-oxo-pyrimidiniums,
- 1,2-Dihydro-1,3-diethyl-4-methyl-2-oxo-pyrimidiniums,
- 1,2-Dihydro-1,3-dipropyl-4-methyl-2-oxo-pyrimidiniums,
- 1,2-Dihydro-1,3-di(2-hydroxyethyl)-4-methyl-2-oxo-pyrimidiniums,
- 1,2-Dihydro-1,3-diphenyl-4-methyl-2-oxo-pyrimidiniums,
- 1-Allyl-1,2-dihydro-3,4,6-trimethyl-2-oxo-pyrimidiniums,
- 1,2-Dihydro-1-(2-hydroxyethyl)-3,4,6-trimethyl-2-oxo-pyrimidiniums,
- 1,2-Dihydro-1,3,4,6-tetramethyl-2-thioxo-pyrimidiniums,

1,2-Dihydro-1,3-diethyl-4,6-dimethyl-2-thioxo-pyrimidiniums,  
 1,2-Dihydro-1,3-dipropyl-4,6-dimethyl-2-thioxo-pyrimidiniums,  
 1,2-Dihydro-1,3-di(2-hydroxyethyl)-4,6-dimethyl-2-thioxo-pyrimidiniums,  
 1,2-Dihydro-1,3-diphenyl-4,6-dimethyl-2-thioxo-pyrimidiniums,  
 1,2-Dihydro-1,3,4-trimethyl-2-thioxo-pyrimidiniums,  
 1,2-Dihydro-1,3-diethyl-4-methyl-2-thioxo-pyrimidiniums,  
 1,2-Dihydro-1,3-dipropyl-4-methyl-2-thioxo-pyrimidiniums,  
 1,2-Dihydro-1,3-di(2-hydroxyethyl)-4-methyl-2-thioxo-pyrimidiniums,  
 1,2-Dihydro-1,3-diphenyl-4-methyl-2-thioxo-pyrimidiniums,  
 1,2-Dihydro-3,4-dimethyl-2-oxo-chinazoliniums und  
 1,2-Dihydro-3,4-dimethyl-2-thioxo-chinazoliniums.

**[0051]** X<sup>-</sup> steht in Formel (II) sowie in obigen Listen bevorzugt für Halogenid, Benzolsulfonat, p-Toluolsulfonat, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkansulfonat, Trifluormethansulfonat, Perchlorat, 0.5 Sulfat, Hydrogensulfat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat oder Tetrachlorozinkat. Besonders bevorzugt werden die Anionen Chlorid, Bromid, Iodid, Hydrogensulfat oder p-Toluolsulfonat als X<sup>-</sup> eingesetzt.

**[0052]** Der Rest Het gemäß Formel (III) steht bevorzugt für das Molekülfragment mit der Formel (V),



worin

R5 und R6 stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine Hydroxygruppe, ein Halogenatom, eine Nitrogruppe, eine lineare oder cyclische C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe, eine Cyanomethylgruppe, eine Cyanomethylcarbonylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Heteroarylgruppe, eine Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-carbonylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Sulfoalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Carboxyalkylgruppe, eine Gruppe R'R''N-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>, worin R' und R'' stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine lineare oder cyclische C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppe oder eine Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylgruppe, wobei R' und R'' gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden können und m steht für eine Zahl 0, 1, 2, 3 oder 4,

wobei R5 und/oder R6 Teil eines an den Ring des Restmoleküls ankondensierten, gegebenenfalls substituierten aromatischen oder heteroaromatischen, 5- oder 6-Rings bilden können,

X<sub>2</sub> und X<sub>3</sub> stehen unabhängig voneinander für ein Stickstoffatom oder eine Gruppe CR<sup>\*</sup>, wobei R<sup>\*</sup> steht für ein Wasserstoffatom, eine Hydroxygruppe, ein Halogenatom, eine Nitrogruppe, eine lineare oder cyclische C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe, eine Cyanomethylgruppe, eine Cyanomethylcarbonylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Heteroarylgruppe, eine Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-carbonylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Sulfoalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Carboxyalkylgruppe und eine R'R''N-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, worin R' und R'' stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine lineare oder cyclische C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppe oder eine Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylgruppe, wobei R' und R'' gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden können und n steht für eine Zahl 0, 1, 2, 3 oder 4,

wobei mindestens einer der Substituenten X<sub>2</sub> und X<sub>3</sub> zusammen mit dem Restmolekül einen ankondensierten gegebenenfalls substituierten aromatischen 5- oder 6-Ring bilden kann,

X<sub>1</sub> steht für ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, einer Vinylengruppe oder eine Gruppe N-H, wobei die beiden letztgenannten Gruppen unabhängig voneinander gegebenenfalls mit einer linearen oder cyclischen C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe, einer gegebenenfalls substituierten Arylgruppe, einer gegebenenfalls substituierten Heteroarylgruppe, einer Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Sulfoalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Carboxyalkylgruppe, einer Gruppe eine R'R''N-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>, worin R' und R'' stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine lineare oder cyclische C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppe oder eine Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylgruppe, wobei R' und R'' gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden können und p steht für eine Zahl 0, 1, 2, 3 oder 4,

mit der Maßgabe, dass, wenn X<sub>1</sub> für eine Vinylengruppe steht, mindestens eine der Gruppen X<sub>2</sub> oder X<sub>3</sub> ein Stickstoffatom bedeutet.

**[0053]** Die Bindung des heterozyklischen Rings gemäß Formel (V) zum Molekülfragment  $-L-CH_2-C\equiv N$  unter Erhalt der erfindungsgemäßen Verbindung gemäß Formel (III) erfolgt an den Ring des Heterocyclus und ersetzt ein an diesen Ring gebundenes Wasserstoffatom. Folglich ist es zwingend notwendig, dass die Substituenten  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_3$  derart gewählt werden müssen, dass mindestens einer dieser Substituenten eine entsprechende Bindungsbildung ermöglicht. Folglich ist es zwingend, dass mindestens einer der Reste  $R_5$  oder  $R_6$  die Bindung zum Molekülfragment  $-L-CH_2-C\equiv N$  ausbildet, wenn  $X_1$  ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom ist und  $X_2$  und  $X_3$  ein Stickstoffatom bedeuten.

**[0054]** Der Rest Het gemäß Formel (III) wird daher besonders bevorzugt abgeleitet von den Heteroaromaten Furan, Thiophen, Pyrrol, Isoxazol, Isothiazol, Imidazol, Oxazol, Thiazol, Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, 1,2,3-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,3,5-Triazin, Benzopyrrol, Benzofuran, Benzothiophen, Benzimidazol, Benzoxazol, Indazol, Benzoisoxazol, Benzoisothiazol, Indol, Chinolin, Isochinolin, Cinnolin, Phthalazin, Chinazolin, Chinoxalin, Acridin, Benzochinolin, Benzoisochinolin, Benzothiazol, Phenazin, Benzocinnolin, Benzochinazolin, Benzochinoxalin, Phenoxazin, Phenothiazin, Nephthyridin, Phenanthrolin, Indolizin, Chinolizin, Carbolin, Purin, Pteridin und Cumarin, wobei die vorgenannten Heteroaromaten mit mindestens einer Gruppe ausgewählt aus einem Halogenatom, einer Nitrogruppe, einer Thiogruppe, einer Thio-( $C_1-C_6$ )-alkylgruppe, einer Heteroarylgruppe, einer Arylgruppe, einer ( $C_1-C_6$ )-Alkylgruppe, einer ( $C_1-C_6$ )-Alkoxygruppe, einer Hydroxygruppe, einer ( $C_2-C_6$ )-Hydroxyalkylgruppe, einer ( $C_2-C_6$ )-Polyhydroxyalkylgruppe, einer ( $C_1-C_6$ )-Alkoxy-( $C_1-C_6$ )-alkylgruppe, einer Aryl-( $C_1-C_6$ )-alkylgruppe, einer Aminogruppe, einer Mono-( $C_1-C_6$ -alkyl)aminogruppe, einer Di-( $C_1-C_6$ -alkyl)aminogruppe, einer Dialkylaminoalkylgruppe-( $CH_2$ )<sub>n</sub>-NR'R'', worin n eine ganze Zahl von 2 und 6 ist und R' und R'' unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe bedeutet, welche gegebenenfalls zusammen einen Ring bilden können, substituiert sein können.

**[0055]** Vorzugsweise sind die Verbindungen gemäß Formel (III) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-(2-Furoyl)-acetonitril, 2-(5-Brom-2-furoyl)-acetonitril, 2-(5-Methyl-2-trifluormethyl-3-furoyl)-acetonitril, 3-(2,5-Dimethyl-3-furyl)-3-oxopropanitril, 2-(2-Thenoyl)-acetonitril, 2-(3-Thenoyl)-acetonitril, 2-(5-Fluor-2-thenoyl)-acetonitril, 2-(5-Chlor-2-thenoyl)-acetonitril, 2-(5-Brom-2-thenoyl)-acetonitril, 2-(5-Methyl-2-thenoyl)-acetonitril, 2-(2,5-Dimethylpyrrol-3-oyl)-acetonitril, 2-(1,2,5-Trimethylpyrrol-3-oyl)-acetonitril, 1H-Benzimidazol-2-ylacetonitril, 1H-Benzothiazol-2-ylacetonitril, 2-(Pyrid-2-yl)-acetonitril, 2,6-Bis(cyanomethyl)-Pyridin, 2-(Indol-3-oyl)-acetonitril, 2-(2-Methyl-indol-3-oyl)-acetonitril, 8-Cyanacetyl-7-methoxy-4-methylcumarin, 2-(2-Isopropyl-5,6-benzochinolin-4-oyl)-acetonitril, 2-(2-Phenyl-5,6-benzochinolin-4-oyl)-acetonitril, 2-(Chinoxalin-2-yl)-acetonitril, 2-(Cumarin-2-yl)-acetonitril, 6,7-Dichlor-5-(cyanoacetyl)-2,3-dihydro-1-benzofuran-2-carbonsäure-t-butylester, 2-(6-Hydroxy-4,7-dimethoxy-1-benzofuran-5-oyl)-acetonitril und 2-(1-Phenyl-1,4-dihydrothiochromeno[4,3-c]pyrazol-3-oyl)-acetonitril. Besonders bevorzugt ist 1H-Benzimidazol-2-ylacetonitril[2-(Cyanomethyl)benzimidazol].

**[0056]** Ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie als C,H-acide Verbindung der Komponente B mindestens eine Verbindung enthält, die ausgewählt wird aus der Gruppe, gebildet aus

Salzen des 1,2-Dihydro-1,3,4,6-tetramethyl-2-oxopyrimidiniums,

Salzen des 1,2-Dihydro-1,3,4-trimethyl-2-oxopyrimidiniums,

Salzen des 1,2-Dihydro-1,3,4,6-tetramethyl-2-thioxopyrimidiniums,

Salzen des 1-Allyl-1,2-dihydro-3,4,6-trimethyl-2-oxopyrimidiniums,

Salzen des 1,2-Dihydro-1-(2-hydroxyethyl)-3,4,6-trimethyl-2-oxopyrimidiniums und 2-(Cyanomethyl)benzimidazol.

**[0057]** In einer weiteren Ausführungsform kann es zur Erweiterung des Farbspektrums vorteilhaft sein, den erfindungsgemäßen Mitteln neben mindestens einer Verbindung gemäß Formel (I) in Komponente A und mindestens einer C,H-aciden Verbindung in der Komponente B mindestens eine weitere Komponente C zuzusetzen. Die Komponente C enthält mindestens eine reaktive Carbonylverbindung, welche von Verbindungen der Formel (I) verschieden ist und dient zur Nuancierung des Basistons.

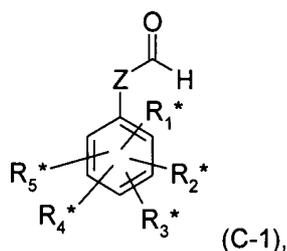
**[0058]** Die reaktiven Carbonylverbindungen in Komponente C besitzen im Sinne der Erfindung mindestens eine Carbonylgruppe als reaktive Gruppe, welche mit der C,H-aciden Verbindung der Komponente B unter Ausbildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung reagiert. Bevorzugte reaktive Carbonylverbindungen sind Aldehyde und Ketone, insbesondere aromatische Aldehyde. Ferner sind erfindungsgemäß auch solche Verbindungen in Komponente C verwendbar, in denen die reaktive Carbonylgruppe derart derivatisiert bzw. maskiert ist, dass die Reaktivität des Kohlenstoffatoms der derivatisierten Carbonylgruppe gegenüber den C,H-aciden Verbindungen der Komponente B stets vorhanden ist. Diese Derivate sind bevorzugt Additionsverbindungen

- a) von Aminen und deren Derivate unter Bildung von Iminen oder Oximen als Additionsverbindung  
 b) von Alkoholen unter Bildung von Acetalen oder Ketalen als Additionsverbindung  
 c) von Wasser unter Bildung von Hydraten als Additionsverbindung

an das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe der reaktiven Carbonylverbindung.

**[0059]** Bevorzugte reaktive Carbonylverbindungen in der Komponente C werden ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Benzaldehyd und seinen Derivaten, Naphthaldehyd und seinen Derivaten, Zimtaldehyd und seinen Derivaten, 2,3,6,7-Tetrahydro-1H,5H-benzo[*ij*]chinolizin-9-carboxaldehyd, 2,3,6,7-Tetrahydro-8-hydroxy-1H,5H-benzo[*ij*]chinolizin-9-carboxaldehyd, N-Ethylcarbazol-3-aldehyd, 2-Formylmethylen-1,3,3-trimethylindolin, 2-Indolaldehyd, 3-Indolaldehyd, 1-Methylindol-3-aldehyd, 2-Methylindol-3-aldehyd, 2-(1',3',3'-Trimethyl-2-indolinyliden)-acetaldehyd, 1-Methylpyrrol-2-aldehyd, 4-Pyridinaldehyd, 2-Pyridinaldehyd, 3-Pyridinaldehyd, Pyridoxal, 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, 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, 5-(4-Dimethylamino-1-naphthyl)penta-3,5-dienal, 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, 6-Nitropiperonal, 2-Nitropiperonal, 5-Nitrovanillin, 2,5-Dinitrosalicylaldehyd, 5-Brom-3-nitrosalicylaldehyd, 3-Nitro-4-formylbenzolsulfonsäure, Isatin, 1-Methyl-isatin, 1-Allyl-isatin, 1-Hydroxymethyl-isatin, 5-Chlor-isatin, 5-Methoxy-isatin, 5-Nitroisatin, 6-Nitro-isatin, 5-Sulfo-isatin, 5-Carboxy-isatin, Chinisatin, 1-Methylchinisatin, sowie aus physiologisch verträglichen Salzen von des 4-Formyl-1-methylpyridiniums, 2-Formyl-1-methylpyridiniums, 4-Formyl-1-ethylpyridiniums, 2-Formyl-1-ethylpyridiniums, 4-Formyl-1-benzylpyridiniums, 2-Formyl-1-benzylpyridiniums, 4-Formyl-1,2-dimethylpyridiniums, 4-Formyl-1,3-dimethylpyridiniums, 4-Formyl-1-methylchinoliniums, 2-Formyl-1-methylchinoliniums, 5-Formyl-1-methylchinoliniums, 6-Formyl-1-methylchinoliniums, 7-Formyl-1-methylchinoliniums, 8-Formyl-1-methylchinoliniums, 5-Formyl-1-ethylchinoliniums, 6-Formyl-1-ethylchinoliniums, 7-Formyl-1-ethylchinolinium-s, 8-Formyl-1-ethylchinoliniums, 5-Formyl-1-benzylchinoliniums, 6-Formyl-1-benzylchinoliniums, 7-Formyl-1-benzylchinoliniums, 8-Formyl-1-benzylchinoliniums, 5-Formyl-1-allylchinoliniums, 6-Formyl-1-allylchinoliniums, 7-Formyl-1-allylchinoliniums und 8-Formyl-1-allylchinoliniums, wobei das jeweilige Anion zu voranstehenden heterocyclischen Kationen ausgewählt wird aus Benzolsulfonat, p-Toluolsulfonat, Methansulfonat, Perchlorat, Sulfat, Chlorid, Bromid, Iodid, Tetrachlorozinkat, Methylsulfat-, Trifluormethansulfonat und Tetrafluorborat, sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden Verbindungen.

**[0060]** Ganz besonders bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Mitteln Benzaldehyd, Zimtaldehyd und Naphthaldehyd sowie deren Derivate, insbesondere mit einem oder mehreren Hydroxy-, Alkoxy- oder Aminosubstituenten, als reaktive Carbonylverbindung in Komponente C verwendet. Dabei werden wiederum die Verbindungen gemäß Formel (C-1) bevorzugt,



worin

$R_1^*$ ,  $R_2^*$ ,  $R_3^*$  unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxygruppe, eine  $C_1$ - $C_6$ -Dialkylaminogruppe, eine Di( $C_2$ - $C_6$ -hydroxyalkyl)aminogruppe, eine Di( $C_1$ - $C_6$ -alkoxy- $C_1$ - $C_6$ -alkyl)aminogruppe, eine  $C_1$ - $C_6$ -Hydroxyalkyloxygruppe, eine Sulfonylgruppe, eine Carboxygruppe, eine Sulfonsäuregruppe, eine Sulfonamidogruppe, eine Sulfonamidgruppe, eine Carbamoylgruppe, eine  $C_2$ - $C_6$ -Acylgruppe oder eine Nitrogruppe stehen, Z für eine direkte Bindung oder eine Vinylengruppe steht,  $R_4^*$  und  $R_5^*$  ein Wasserstoffatom stehen oder gemeinsam zusammen mit dem Restmolekül einen 5- oder 6-gliedrigen aromatischen oder aliphatischen Ring bilden.

**[0061]** Die Derivate der Benzaldehyde, Naphthaldehyde bzw. Zimtaldehyde der reaktiven Carbonylverbindung gemäß Komponente C werden besonders bevorzugt ausgewählt aus bestimmten Aldehyden. Hier sind

erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, die zusätzlich in Komponente C mindestens eine reaktive Carbonylverbindung enthalten, die ausgewählt wird, aus der Gruppe, bestehend aus 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 4-Hydroxy-2-methoxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxy-5-methoxybenzaldehyd, 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-nitrobenzaldehyd, 3-Brom-4-hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-methylbenzaldehyd, 3,5-Dimethyl-4-hydroxy-benzaldehyd, 5-Brom-4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, 4-Diethylamino-2-hydroxybenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-methoxybenzaldehyd, Coniferylaldehyd, 2-Methoxybenzaldehyd, 3-Methoxybenzaldehyd, 4-Methoxybenzaldehyd, 2-Ethoxybenzaldehyd, 3-Ethoxybenzaldehyd, 4-Ethoxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-2,3-dimethoxy-benzaldehyd, 4-Hydroxy-2,5-dimethoxy-benzaldehyd, 4-Hydroxy-2,6-dimethoxy-benzaldehyd, 4-Hydroxy-2-methyl-benzaldehyd, 4-Hydroxy-2,3-dimethyl-benzaldehyd, 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-benzaldehyd, 4-Hydroxy-2,6-dimethyl-benzaldehyd, 3,5-Diethoxy-4-hydroxy-benzaldehyd, 2,6-Diethoxy-4-hydroxy-benzaldehyd, 3-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd, 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd, 2-Ethoxy-4-hydroxy-benzaldehyd, 3-Ethoxy-4-hydroxy-benzaldehyd, 4-Ethoxy-2-hydroxy-benzaldehyd, 4-Ethoxy-3-hydroxy-benzaldehyd, 2,3-Dimethoxybenzaldehyd, 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, 2,6-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxybenzaldehyd, 2,3,4-Trimethoxybenzaldehyd, 2,3,5-Trimethoxybenzaldehyd, 2,3,6-Trimethoxybenzaldehyd, 2,4,6-Trimethoxybenzaldehyd, 2,4,5-Trimethoxybenzaldehyd, 2,5,6-Trimethoxybenzaldehyd, 2-Hydroxybenzaldehyd, 3-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxybenzaldehyd, 2,3-Dihydroxybenzaldehyd, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 2,4-Dihydroxy-3-methyl-benzaldehyd, 2,4-Dihydroxy-5-methyl-benzaldehyd, 2,4-Dihydroxy-6-methyl-benzaldehyd, 2,4-Dihydroxy-3-methoxy-benzaldehyd, 2,4-Dihydroxy-5-methoxy-benzaldehyd, 2,4-Dihydroxy-6-methoxy-benzaldehyd, 2,5-Dihydroxybenzaldehyd, 2,6-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxy-2-methyl-benzaldehyd, 3,4-Dihydroxy-5-methyl-benzaldehyd, 3,4-Dihydroxy-6-methyl-benzaldehyd, 3,4-Dihydroxy-2-methoxy-benzaldehyd, 3,5-Dihydroxybenzaldehyd, 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd, 2,3,5-Trihydroxybenzaldehyd, 2,3,6-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,6-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 2,5,6-Trihydroxybenzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Diethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-hydroxybenzaldehyd, 4-Pyrrolidinobenzaldehyd, 4-Morpholinobenzaldehyd, 2-Morpholinobenzaldehyd, 4-Piperidinobenzaldehyd, 3,5-Dichlor-4-hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-3,5-diiod-benzaldehyd, 3-Chlor-4-hydroxybenzaldehyd, 5-Chlor-3,4-dihydroxybenzaldehyd, 5-Brom-3,4-dihydroxybenzaldehyd, 3-Chlor-4-hydroxy-5-methoxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-iod-5-methoxybenzaldehyd, 2-Methoxy-1-naphthaldehyd, 4-Methoxy-1-naphthaldehyd, 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 2,4-Dihydroxy-1-naphthaldehyd, 4-Hydroxy-3-methoxy-1-naphthaldehyd, 2-Hydroxy-4-methoxy-1-naphthaldehyd, 3-Hydroxy-4-methoxy-1-naphthaldehyd, 2,4-Dimethoxy-1-naphthaldehyd, 3,4-Dimethoxy-1-naphthaldehyd, 4-Dimethylamino-1-naphthaldehyd, 2-Nitrobenzaldehyd, 3-Nitrobenzaldehyd, 4-Nitrobenzaldehyd, 4-Methyl-3-nitrobenzaldehyd, 3-Hydroxy-4-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, 6-Nitropiperonal, 2-Nitropiperonal, 5-Nitrovanillin, 2,5-Dinitrosalicylaldehyd, 5-Brom-3-nitrosalicylaldehyd, 4-Nitro-1-naphthaldehyd, 2-Nitrozimtaldehyd, 3-Nitrozimtaldehyd, 4-Nitrozimtaldehyd, 4-Dimethylaminozimtaldehyd, 2-Dimethylaminobenzaldehyd, 2-Chlor-4-dimethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-methylbenzaldehyd, 4-Diethylamino-zimtaldehyd, 4-Dibutylamino-benzaldehyd, 4-Diphenylamino-benzaldehyd, 4-(1-Imidazolyl)-benzaldehyd und Piperonal. Diese Vertreter sind zugleich die besonders bevorzugten zusätzlichen reaktiven Carbonylverbindungen der Komponente C.

**[0062]** In einer dritten Ausführungsform enthält das Färbemittel zusätzlich mindestens ein Reaktionsprodukt (im Folgenden als Reaktionsprodukt RP bezeichnet) aus einer Verbindung der Formel I und einer Verbindung der Komponente B als direktziehenden Farbstoff. Derartige Reaktionsprodukte RP können z. B. durch Erwärmen der beiden Reaktionspartner in wässrigem neutralen bis schwach alkalischen Milieu erhalten werden, wobei die Reaktionsprodukte RP entweder als Feststoff aus der Lösung ausfallen oder durch Eindampfen der Lösung daraus isoliert werden.

**[0063]** Ferner besteht die Möglichkeit, die Reaktionsprodukte analog zu der Literaturvorschrift in H. Baumann et. al., Liebigs Ann. Chem. (1968), 717, 124–136 darzustellen.

**[0064]** Zur Synthese der Reaktionsprodukte RP können Molverhältnisse der Komponente B zu der Verbindung gemäß Formel I von etwa 1:1 bis etwa 1:2 sinnvoll sein.

**[0065]** Die voranstehend genannten Verbindungen mit der Formel (I), die C,H-aciden Verbindungen der Komponente B und gegebenenfalls die reaktiven Carbonyl-Verbindungen der Komponente C werden jeweils vorzugsweise in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des

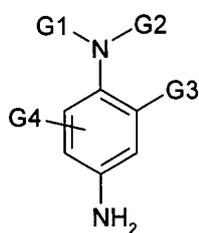
gesamten Färbemittels, verwendet. Entsprechende erfindungsgemäße Mittel, bei denen die Verbindungen der Formel (I), die C,H-aciden Verbindungen der Komponente B und gegebenenfalls die reaktiven Carbonyl-Verbindungen der Komponente C jeweils in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind, sind bevorzugt.

**[0066]** Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn das Mittel mindestens eine weitere farbgebende Komponente enthält, die ausgewählt ist aus

- (a) Oxidationsfarbstoffvorprodukten und/oder
- (b) naturalogenen Farbstoffen und/oder
- (c) direktziehenden Farbstoffen.

**[0067]** Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte können die erfindungsgemäßen Mittel mindestens eine Entwicklerkomponente und gegebenenfalls mindestens eine Kupplerkomponente enthalten.

**[0068]** Bevorzugte Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwicklertyp sind p-Phenylendiaminderivate der Formel (E1)



(E1),

wobei

- G1 steht für ein Wasserstoffatom, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylrest, einen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylrest, einen 4'-Aminophenylrest oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe, einem Phenyl- oder einem 4'-Aminophenylrest substituiert ist;
- G2 steht für ein Wasserstoffatom, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylrest, einen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylrest oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe substituiert ist;
- G3 steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie ein Chlor-, Brom-, Iod- oder Fluoratom, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylrest, einen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxyrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Acetylaminoalkoxyrest, einen Mesylamino-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxyrest oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carbamoylaminoalkoxyrest;
- G4 steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylrest oder
- wenn G3 und G4 in ortho-Stellung zueinander stehen, können sie gemeinsam eine verbrückende α,ω-Alkyldioxogruppe, wie beispielsweise eine Ethylendioxogruppe bilden.

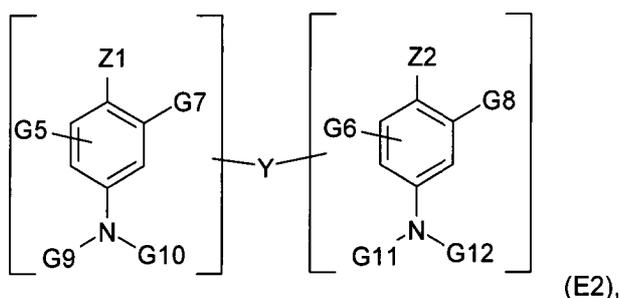
**[0069]** Besonders bevorzugte p-Phenylendiamine der Formel (E1) werden ausgewählt aus einer oder mehrerer Verbindungen der Gruppe, die gebildet wird, aus p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,3-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Diethyl-p-phenylendiamin, 2,5-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dipropyl-p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methyl-(N,N-diethyl)-anilin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-amino-2-methylanilin, 4-N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-amino-2-chloranilin, 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(1,2-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Fluor-p-phenylendiamin, 2-Isopropyl-p-phenylendiamin, N-(2-Hydroxypropyl)-p-phenylendiamin, 2-Hydroxymethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-3-methyl-p-phenylendiamin, N-Ethyl-N-2-hydroxyethyl-p-phenylendiamin, N-(2,3-Dihydroxypropyl)-p-phenylendiamin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin, 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin, 2-(2-Acetylaminoethoxy)-p-phenylendiamin, N-(2-Methoxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin, 5,8-Diaminobenzo-1,4-dioxan sowie ihren physiologisch verträglichen Salzen.

**[0070]** Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte p-Phenylendiaminderivate der Formel (E1) sind ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Gruppe p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-(2-Hydroxy-

thyl)-p-phenylendiamin, 2-(1,2-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin, 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin sowie den physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen.

**[0071]** Es kann erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente Verbindungen einzusetzen, die mindestens zwei aromatische Kerne enthalten, die mit Amino- und/oder Hydroxylgruppen substituiert sind.

**[0072]** Unter den zweikernigen Entwicklerkomponenten, die in den Färbezusammensetzungen gemäß der Erfindung verwendet werden können, kann man insbesondere die Verbindungen nennen, die der folgenden Formel (E2) entsprechen, sowie ihre physiologisch verträglichen Salze:



wobei

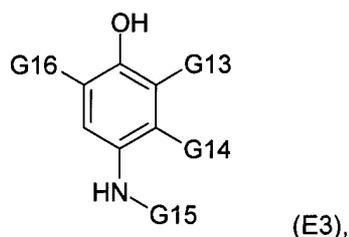
- Z1 und Z2 stehen unabhängig voneinander für einen Hydroxyl- oder NH<sub>2</sub>-Rest, der gegebenenfalls durch einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, durch einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylrest und/oder durch eine Verbrückung Y substituiert ist oder der gegebenenfalls Teil eines verbrückenden Ringsystems ist,
- die Verbrückung Y steht für eine Alkylengruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise eine lineare oder verzweigte Alkylkette oder einen Alkylenring, die von einer oder mehreren stickstoffhaltigen Gruppen und/oder einem oder mehreren Heteroatomen wie Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatomen unterbrochen oder beendet sein kann und eventuell durch einen oder mehrere Hydroxyl- oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxyreste substituiert sein kann, oder eine direkte Bindung,
- G5 und G6 stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylrest, einen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkylrest oder eine direkte Verbindung zur Verbrückung Y,
- G7, G8, G9, G10, G11 und G12 stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine direkte Bindung zur Verbrückung Y oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest,

mit der Maßgabe, dass die Verbindungen der Formel (E2) nur eine Verbrückung Y pro Molekül enthalten.

**[0073]** Bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (E2) werden insbesondere aus mindestens einer der folgenden Verbindungen ausgewählt: N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diaminopropan-2-ol, N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)ethylendiamin, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)tetramethylendiamin, N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Bis-(4-(methylamino)phenyl)tetramethylendiamin, N,N'-Diethyl-N,N'-bis-(4'-amino-3'-methylphenyl)ethylendiamin, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)methan, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, N,N'-Bis-(2-hydroxy-5-aminobenzyl)piperazin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin und 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan sowie ihre physiologisch verträglichen Salze.

**[0074]** Ganz besonders bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (E2) werden ausgewählt unter N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diaminopropan-2-ol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)methan, 1,3-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-propan-2-ol, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan oder eines der physiologisch verträglichen Salze dieser Verbindungen.

**[0075]** Weiterhin kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Aminophenolderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Aminophenolderivate der Formel (E3)



wobei

- G13 steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylrest, einen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkylrest, einen Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylaminorest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxyrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminoalkylrest oder einen Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylrest, und
- G14 steht für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylrest, einen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkylrest oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Cyanoalkylrest,
- G15 steht für Wasserstoff, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylrest, einen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylrest, einen Phenylrest oder einen Benzylrest, und
- G16 steht für Wasserstoff oder ein Halogenatom.

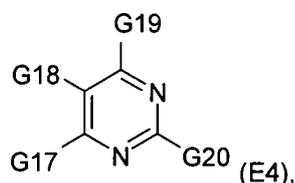
**[0076]** Bevorzugte p-Aminophenole der Formel (E3) sind insbesondere p-Aminophenol, N-Methyl-p-aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Hydroxymethylamino-4-aminophenol, 4-Amino-3-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol, 4-Amino-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-methoxymethylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethylaminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-(1,2-dihydroxyethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluorphenol, 4-Amino-2-chlorphenol, 4-Amino-2,6-dichlorphenol, 4-Amino-2-(diethylaminomethyl)-phenol sowie ihre physiologisch verträglichen Salze.

**[0077]** Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (E3) sind p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-(1,2-dihydroxyethyl)-phenol und 4-Amino-2-(diethylaminomethyl)-phenol.

**[0078]** Ferner kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus o-Aminophenol und seinen Derivaten, wie beispielsweise 2-Amino-4-methylphenol, 2-Amino-5-methylphenol oder 2-Amino-4-chlorphenol.

**[0079]** Weiterhin kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus heterocyclischen Entwicklerkomponenten, wie beispielsweise aus Pyrimidinderivaten, Pyrazolderivaten, Pyrazolopyrimidin-Derivaten bzw. ihren physiologisch verträglichen Salzen.

**[0080]** Bevorzugte Pyrimidin-Derivate werden erfindungsgemäß ausgewählt aus Verbindungen gemäß Formel (E4) bzw. deren physiologisch verträglichen Salzen,



worin

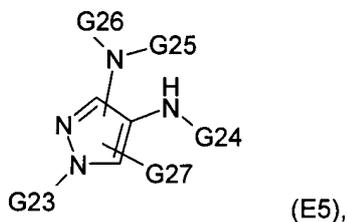
- G17, G18 und G19 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine Hydroxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe oder eine Aminogruppe steht und
- G20 für eine Hydroxygruppe oder eine Gruppe -NG21G22 steht, worin G21 und G22 unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe,

mit der Maßgabe, dass maximal zwei der Gruppen aus G17, G18, G19 und G20 eine Hydroxygruppe bedeuten und höchstens zwei der Reste G17, G18 und G19 für ein Wasserstoffatom stehen. Dabei ist es wiederum bevorzugt, wenn gemäß Formel (E4) mindestens zwei Gruppen aus G17, G18, G19 und G20 für eine Gruppe -NG21G22 stehen und höchstens zwei Gruppen aus G17, G18, G19 und G20 für eine Hydroxygruppe stehen.

**[0081]** Besonders bevorzugte Pyrimidin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen 2,4,5,6-Tetraaminopy-

rimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triaminopyrimidin.

**[0082]** Bevorzugte Pyrazol-Derivate werden erfindungsgemäß ausgewählt aus Verbindungen gemäß Formel (E5),



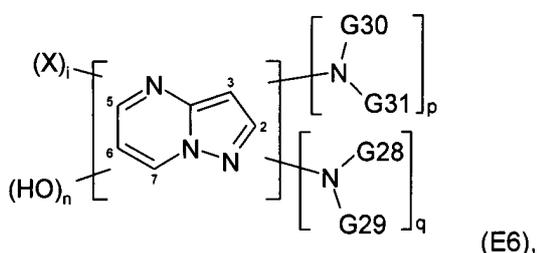
worin

- G23, G24, G25 stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylgruppe, mit der Maßgabe dass, wenn G25 für ein Wasserstoffatom steht, G26 neben den vorgenannten Gruppen zusätzlich für eine Gruppe -NH<sub>2</sub> stehen kann,
- G26 steht für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe und
- G27 steht für ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe, insbesondere für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe.

**[0083]** Bevorzugt bindet in Formel (E5) der Rest -NG25G26 an die 5 Position und der Rest G27 an die 3-Position des Pyrazolcyclus.

**[0084]** Besonders bevorzugte Pyrazol-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die ausgewählt werden unter 4,5-Diamino-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol, 3,4-Diaminopyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-chlorbenzyl)pyrazol, 4,5-Diamino-1,3-dimethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-phenylpyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-phenylpyrazol, 4-Amino-1,3-dimethyl-5-hydrazinopyrazol, 1-Benzyl-4,5-diamino-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-t-butyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-t-butyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-(4-methoxyphenyl)pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-hydroxymethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-isopropylpyrazol, 4-Amino-5-(2-aminoethyl)-amino-1,3-dimethylpyrazol, sowie deren physiologisch verträglichen Salze, insbesondere jedoch 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol.

**[0085]** Bevorzugte Pyrazolopyrimidin-Derivate sind insbesondere die Derivate des Pyrazolo[1,5-a]pyrimidin der folgenden Formel (E6) und dessen tautomeren Formen, sofern ein tautomeres Gleichgewicht besteht:



wobei

- G28, G29 und G30, G31 unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen Aryl-Rest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylrest, einen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkylrest, der gegebenenfalls durch ein Acetyl-Ureid- oder einen Sulfonyl-Rest geschützt sein kann, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylrest, einen Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylrest, wobei die Dialkyl-Reste gegebenenfalls einen Kohlenstoffcyclus oder einen Heterocyclus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkyl- oder einen Bis-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl)amino-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylrest,
- die X-Reste stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen Aryl-Rest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylrest, einen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylrest, einen Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylrest, wobei die Dial-

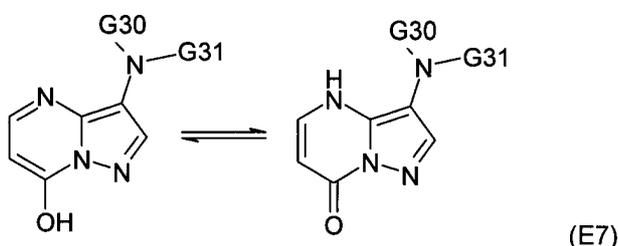
kyl-Reste gegebenenfalls einen Kohlenstoffcyclus oder einen Heterocyclus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl- oder einen Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl)amino-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylrest, einen Aminorest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylaminorest, einen Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminorest, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-hydroxyalkylaminorest oder einen Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-hydroxyalkyl)aminorest, ein Halogenatom, eine Carboxylsäuregruppe oder eine Sulfonsäuregruppe,

- i hat den Wert 0, 1, 2 oder 3,
- p hat den Wert 0 oder 1,
- q hat den Wert 0 oder 1 und
- n hat den Wert 0 oder 1,

mit der Maßgabe, dass

- die Summe aus p + q ungleich 0 ist,
- wenn p + q gleich 2 ist, n den Wert 0 hat, und die Gruppen NG28G29 und NG30G31 belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);
- wenn p + q gleich 1 ist, n den Wert 1 hat, und die Gruppen NG28G29 (oder NG30G31) und die Gruppe OH belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);

**[0086]** Wenn das Pyrazolo[1,5-a]pyrimidin der obenstehenden Formel (E6) eine Hydroxygruppe an einer der Positionen 2, 5 oder 7 des Ringsystems enthält, besteht ein tautomeres Gleichgewicht, das zum Beispiel im folgenden Schema dargestellt wird:



**[0087]** Unter den Pyrazolo[1,5-a]pyrimidinen der obenstehenden Formel (E7) kann man insbesondere nennen:

- Pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,5-Dimethyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3,7-diamin;
- Pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3,5-diamin;
- 2,7-Dimethyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3,5-diamin;
- 3-Aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ol;
- 3-Aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-5-ol;
- 2-(3-Aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-ethanol;
- 2-(7-Aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-ylamino)-ethanol;
- 2-[(3-Aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol;
- 2-[(7-Aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol;
- 5,6-Dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,6-Dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3,7-diamin;
- 3-Amino-7-dimethylamino-2,5-dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidin;

sowie ihre physiologisch verträglichen Salze und ihre tautomeren Formen, wenn ein tautomeres Gleichgewicht vorhanden ist.

**[0088]** Die Pyrazolo[1,5-a]pyrimidine der obenstehenden Formel (E6) können, wie in der Literatur beschrieben, durch Cyclisierung ausgehend von einem Aminopyrazol oder von Hydrazin hergestellt werden.

**[0089]** Im Folgenden werden Beispiele für die als Substituenten der Verbindungen der Formeln (E1) bis (E6) genannten Reste aufgezählt: Beispiele für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste sind die Gruppen CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

**[0090]** Erfindungsgemäße Beispiele für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyreste sind OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, insbesondere eine Methoxy- oder eine Ethoxygruppe.

**[0091]** Weiterhin sind bevorzugte Beispiele für eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH,

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , wobei die Gruppe  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  bevorzugt ist.

**[0092]** Ein besonders bevorzugtes Beispiel einer  $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Polyhydroxyalkylgruppe ist die 1,2-Dihydroxyethylgruppe.

**[0093]** Beispiele für Halogenatome sind F-, Cl- oder Br-Atome, Cl-Atome sind ganz besonders bevorzugte Beispiele.

**[0094]** Beispiele für stickstoffhaltige Gruppen sind insbesondere  $\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Monoalkylaminogruppen, Di-( $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl)aminogruppen, Tri-( $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl)ammoniumgruppen,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Monohydroxyalkylaminogruppen, Imidazolium und  $\text{NH}_3^+$

**[0095]** Beispiele für  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Monoalkylaminogruppen sind  $\text{NHCH}_3$ ,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ .

**[0096]** Beispiele für Di-( $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl)aminogruppe sind  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ . Beispiele für Tri-( $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl)ammoniumgruppen sind  $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ,  $\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ .

**[0097]** Beispiele für  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Hydroxyalkylaminoreste sind  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

**[0098]** Beispiele für  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkylgruppen sind die Gruppen  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ .

**[0099]** Beispiele für Hydroxy- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkoxyreste sind  $\text{OCH}_2\text{OH}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

**[0100]** Beispiele für  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Acetylaminoalkoxyreste sind  $\text{OCH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3)\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$ .

**[0101]** Beispiele für  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Carbamoylaminoalkoxyreste sind  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{NH}_2$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{NH}_2$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{NH}_2$ .

**[0102]** Beispiele für  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Aminoalkylreste sind  $\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ .

**[0103]** Beispiele für  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Cyanoalkylreste sind  $\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ .

**[0104]** Beispiele für  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Hydroxyalkylamino- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkylreste sind  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

**[0105]** Beispiele für Di-( $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Hydroxyalkyl)amino- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkylreste sind  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ .

**[0106]** Ein Beispiel für eine Arylgruppe ist die Phenylgruppe.

**[0107]** Beispiele für Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkylgruppen sind die Benzylgruppe und die 2-Phenylethylgruppe.

**[0108]** Besonders bevorzugte Entwicklerkomponenten werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung aus der Gruppe, die gebildet wird aus p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(1,2-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin, N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin, N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4-aminophenyl)-1,3-diaminopropan-2-ol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)methan, 1,3-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-propan-2-ol, N,N'-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan, p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-(1,2-dihydroxyethyl)phenol und 4-Amino-2-(diethylaminomethyl)phenol, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, sowie den physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen.

**[0109]** Ganz besonders bevorzugte Entwicklerkomponenten sind dabei p-Toluylendiamin, 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin, N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imida-

zol-1-yl)propyl]amin, und/oder 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol sowie deren physiologisch verträglichen Salze.

**[0110]** Die Entwicklerkomponenten werden bevorzugt in einer Menge von 0,0001 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das anwendungsbereite Mittel, verwendet.

**[0111]** Kupplerkomponenten bilden im Rahmen der oxidativen Färbung allein keine signifikante Färbung aus, sondern benötigen stets die Gegenwart von Entwicklerkomponenten. Daher ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass bei Verwendung mindestens einer Kupplerkomponente zusätzlich mindestens eine Entwicklerkomponente zum Einsatz kommt.

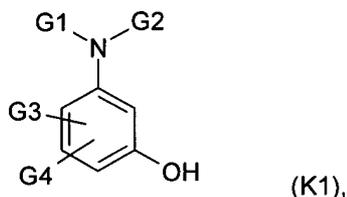
**[0112]** Kupplerkomponenten im Sinne der Erfindung erlauben mindestens eine Substitution eines chemischen Restes des Kupplers durch die oxidierte Form der Entwicklerkomponente. Dabei bildet sich eine kovalente Bindung zwischen Kuppler- und Entwicklerkomponente aus. Kuppler sind bevorzugt cyclische Verbindungen, die am Cyclus mindestens zwei Gruppen tragen, ausgewählt aus (i) gegebenenfalls substituierten Aminogruppen und/oder (ii) Hydroxylgruppen. Wenn die cyclische Verbindung ein Sechsring (bevorzugt aromatisch) ist, so befinden sich die besagten Gruppen bevorzugt in ortho-Position oder meta-Position zueinander.

**[0113]** Erfindungsgemäße Kupplerkomponenten werden bevorzugt als mindestens eine Verbindung aus einer der folgenden Klassen ausgewählt:

- m-Aminophenol und/oder dessen Derivate,
- m-Diaminobenzol und/oder dessen Derivate,
- o-Diaminobenzol und/oder dessen Derivate,
- o-Aminophenolderivate, wie beispielsweise o-Aminophenol,
- Naphthalinderivate mit mindestens einer Hydroxygruppe,
- Di- beziehungsweise Trihydroxybenzol und/oder deren Derivate,
- Pyridinderivate,
- Pyrimidinderivate,
- Monohydroxyindol-Derivate und/oder Monoaminoindol-Derivate,
- Monohydroxyindolin-Derivate und/oder Monoaminoindolin-Derivate,
- Pyrazolonderivate, wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on,
- Morpholinderivate, wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin oder 6-Aminobenzomorpholin,
- Chinoxalinderivate, wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,

Gemische aus zwei oder mehreren Verbindungen aus einer oder mehreren dieser Klassen sind im Rahmen dieser Ausführungsform ebenso erfindungsgemäß.

**[0114]** Die erfindungsgemäß verwendbaren m-Aminophenole bzw. deren Derivate werden bevorzugt ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Formel (K1) und/oder aus mindestens einem physiologisch verträglichen Salz einer Verbindung gemäß Formel (K1),



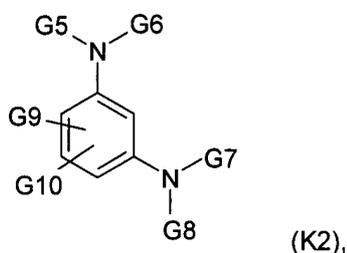
worin

G1 und G2 unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Perfluoracylgruppe, eine Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe, eine Amino-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe, eine Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)amino-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe, wobei G1 und G2 gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen fünfgliedrigen, sechsgliedrigen oder siebengliedrigen Ring bilden können, G3 und G4 unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine Hydroxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe, eine Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxygruppe, eine Arylgruppe oder eine Heteroarylgruppe.

**[0115]** Besonders bevorzugte m-Aminophenol-Kupplerkomponenten werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung aus der Gruppe, die gebildet wird aus 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, N-Cyclophen-

tyl-3-aminophenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoroacetyl-amino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)amino-2-methylphenol, 3-Diethylaminophenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methylamino)benzol, 3-Ethylamino-4-methylphenol, 2,4-Dichlor-3-aminophenol und den physiologisch verträglichen Salzen aller vorstehend genannten Verbindungen.

**[0116]** Die erfindungsgemäß verwendbaren m-Diaminobenzole bzw. deren Derivate werden bevorzugt ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Formel (K2) und/oder aus mindestens einem physiologisch verträglichen Salz einer Verbindung gemäß Formel (K2),



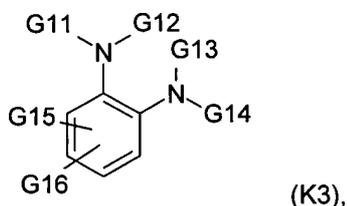
worin

G5, G6, G7 und G8 unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylgruppe, eine Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylgruppe, eine Heteroaryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Perfluoracylgruppe, oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen fünfgliedrigen oder sechsgliedrigen Heterocyclus bilden,

G9 und G10 unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine ω-(2,4-Diaminophenyl)-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylgruppe, eine ω-(2,4-Diaminophenoxy)-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine Hydroxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxygruppe, eine Arylgruppe, eine Heteroarylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe, eine Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxygruppe.

**[0117]** Besonders bevorzugte m-Diaminobenzol-Kupplerkomponenten werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung aus der Gruppe, die gebildet wird aus m-Phenylendiamin, 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol, 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis(2,4-diaminophenyl)propan, 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-5-methylphenyl}amino)ethanol, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methoxy-5-methylphenyl}amino)ethanol, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,5-dimethylphenyl}amino)ethanol, 2-[3-Morpholin-4-ylphenyl]amino]ethanol, 3-Amino-4-(2-methoxyethoxy)-5-methylphenylamin, 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)aminobenzol und den physiologisch verträglichen Salzen aller vorstehend genannten Verbindungen.

**[0118]** Die erfindungsgemäß verwendbaren o-Diaminobenzole bzw. deren Derivate werden bevorzugt ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Formel (K3) und/oder aus mindestens einem physiologisch verträglichen Salz einer Verbindung gemäß Formel (K3),



worin

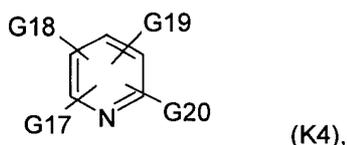
G11, G12, G13 und G14 unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylgruppe, eine Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylgruppe, eine Heteroaryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Perfluoracylgruppe, oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen fünfgliedrigen oder sechsgliedrigen Heterocyclus bilden,

G15 und G16 unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Carboxylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine Hydroxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe, eine Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxygruppe.

**[0119]** Besonders bevorzugte o-Diaminobenzol-Kupplerkomponenten werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung aus der Gruppe, die gebildet wird aus 3,4-Diaminobenzoessäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol und den physiologisch verträglichen Salzen aller vorstehend genannten Verbindungen.

**[0120]** Bevorzugte Di- beziehungsweise Trihydroxybenzole und deren Derivate werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Gruppe, die gebildet wird aus Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol.

**[0121]** Die erfindungsgemäß verwendbaren Pyridinderivate werden bevorzugt ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Formel (K4) und/oder aus mindestens einem physiologisch verträglichen Salz einer Verbindung gemäß Formel (K4),



worin

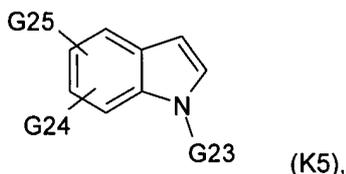
G17 und G18 stehen unabhängig voneinander für eine Hydroxygruppe oder eine Gruppe -NG21G22, worin G21 und G22 unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, eine Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylgruppe, eine Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylgruppe, eine Heteroaryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylgruppe, G19 und G20 stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe.

**[0122]** Es ist bevorzugt, wenn gemäß Formel (K4) die Reste G17 und G18 in ortho-Position oder in meta-Position zueinander stehen.

**[0123]** Besonders bevorzugte Pyridinderivate werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Gruppe, die gebildet wird aus 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin, 3,4-Diaminopyridin, 2-(2-Methoxyethyl)amino-3-amino-6-methoxypyridin, 2-(4'-Methoxyphenyl)amino-3-aminopyridin, und den physiologisch verträglichen Salzen der vorgenannten Verbindungen.

**[0124]** Bevorzugte Naphthalinderivate mit mindestens einer Hydroxygruppe werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Gruppe, die gebildet wird aus 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,3-Dihydroxynaphthalin, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin.

**[0125]** Die erfindungsgemäß verwendbaren Indolderivate werden bevorzugt ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Formel (K5) und/oder aus mindestens einem physiologisch verträglichen Salz einer Verbindung gemäß Formel (K5),



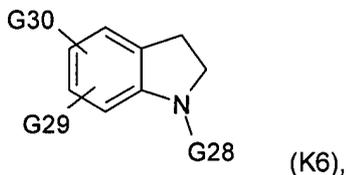
worin

G23 steht für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe, eine Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylgruppe, G24 steht für eine Hydroxygruppe oder eine Gruppe NG26G27, worin G26 und G27 unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe, G25 Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe,

mit der Maßgabe, dass G24 in meta-Position oder ortho-Position zum Strukturfragment NG23 der Formel bindet.

**[0126]** Besonders bevorzugte Indolderivate werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Gruppe, die gebildet wird aus 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol und den physiologisch verträglichen Salzen der vorgenannten Verbindungen.

**[0127]** Die erfindungsgemäß verwendbaren Indolinderivate werden bevorzugt ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Formel (K6) und/oder aus mindestens einem physiologisch verträglichen Salz einer Verbindung gemäß Formel (K6),



worin

G28 steht für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe, eine Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylgruppe,

G29 steht für eine Hydroxygruppe oder eine Gruppe NG31G32, worin G31 und G32 unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe,

G30 Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe,

mit der Maßgabe, dass G29 in meta-Position oder ortho-Position zum Strukturfragment NG28 der Formel bindet.

**[0128]** Besonders bevorzugte Indolinderivate werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Gruppe, die gebildet wird aus 4-Hydroxyindolin, 6-Hydroxyindolin und 7-Hydroxyindolin und den physiologisch verträglichen Salzen der vorgenannten Verbindungen.

**[0129]** Bevorzugte Pyrimidinderivate werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Gruppe, die gebildet wird aus 4,6-Diaminopyrimidin, 4-Amino-2,6-dihydroxypyrimidin, 2,4-Diamino-6-hydroxypyrimidin, 2,4,6-Trihydroxypyrimidin, 2-Amino-4-methylpyrimidin, 2-Amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin und 4,6-Dihydroxy-2-methylpyrimidin und den physiologisch verträglichen Salzen der vorgenannten Verbindungen.

**[0130]** Im Folgenden werden Beispiele für die als Substituenten der Verbindungen der Formeln (K1) bis (K6) genannten Reste aufgezählt: Beispiele für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste sind die Gruppen CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

**[0131]** Erfindungsgemäße Beispiele für C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylgruppen sind die Cyclopropyl-, die Cyclopentyl- und die Cyclohexylgruppe.

**[0132]** Erfindungsgemäße Beispiele für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyreste sind OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, insbesondere eine Methoxy- oder eine Ethoxygruppe.

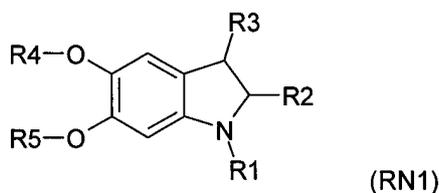
**[0133]** Weiterhin können als bevorzugte Beispiele für eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH genannt werden, wobei die Gruppe CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH bevorzugt ist.

**[0134]** Ein besonders bevorzugtes Beispiel einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe ist die 1,2-Dihydroxyethylgruppe.

**[0135]** Beispiele für Halogenatome sind F-, Cl- oder Br-Atome, Cl-Atome sind ganz besonders bevorzugte Beispiele.

**[0136]** Beispiele für stickstoffhaltige Gruppen sind insbesondere NH<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monoalkylaminogruppen, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminogruppen, Tri-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)ammoniumgruppen, Mono-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-hydroxyalkyl)aminogruppen, Imidazolium und NH<sub>3</sub><sup>+</sup>

- [0137]** Beispiele für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monoalkylaminogruppen sind NHCH<sub>3</sub>, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, NHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.
- [0138]** Beispiele für eine Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminogruppe sind N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.
- [0139]** Beispiele für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylgruppen sind CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.
- [0140]** Beispiele für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxygruppen sind OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Beispiele für Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxyreste sind OCH<sub>2</sub>OH, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH.
- [0141]** Beispiele für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkylreste sind CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.
- [0142]** Ein Beispiel für eine Arylgruppe ist die Phenylgruppe, die auch substituiert sein kann.
- [0143]** Beispiele für Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylgruppen sind die Benzylgruppe und die 2-Phenylethylgruppe.
- [0144]** Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Kupplerkomponenten werden ausgewählt unter 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-amino-phenoxyethanol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-(2-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 2-Aminophenol, 3-Phenylendiamin, 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol, 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis(2,4-diaminophenyl)propan, 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-5-methylphenyl}amino)ethanol, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methoxy-5-methylphenyl}amino)ethanol, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,5-dimethylphenyl}amino)ethanol, 2-[3-Morpholin-4-ylphenyl]amino]ethanol, 3-Amino-4-(2-methoxyethoxy)-5-methylphenylamin, 1-Amino-3-bis-(2-hydroxyethyl)aminobenzol, Resorcin, 2-Methylresorcin, 4-Chlorresorcin, 1,2,4-Trihydroxybenzol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin, 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol, 7-Hydroxyindol, 4-Hydroxyindolin, 6-Hydroxyindolin, 7-Hydroxyindolin oder Gemischen dieser Verbindungen oder den physiologisch verträglichen Salzen der vorgenannten Verbindungen.
- [0145]** Ganz besonders bevorzugt ist dabei Resorcin, 2-Methylresorcin, 5-Amino-2-methylphenol, 3-Aminophenol, 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol, 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 2-Amino-3-hydroxypyridin und 1-Naphthol sowie eines deren physiologisch verträglichen Salze.
- [0146]** Die Kupplerkomponenten werden bevorzugt in einer Menge von 0,0001 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das anwendungsbereite Mittel, verwendet.
- [0147]** Als Farbstoffvorstufen naturalogener Farbstoffe werden bevorzugt solche Indole und Indoline eingesetzt, die mindestens zwei Gruppen ausgewählt aus Hydroxy- und/oder oder Aminogruppen, bevorzugt als Substituent am Sechsring, aufweisen. Diese Gruppen können weitere Substituenten tragen, z. B. in Form einer Veretherung oder Veresterung der Hydroxygruppe oder eine Alkylierung der Aminogruppe. In einer weiteren Ausführungsform enthalten die Färbemittel mindestens ein Indol- und/oder Indolinderivat. Erfindungsgemäße Zusammensetzungen, die Vorstufen naturalogener Farbstoffe enthalten, werden bevorzugt als luftoxidative Färbemittel verwendet. In dieser Ausführungsform werden die besagten Zusammensetzungen folglich nicht mit einem zusätzlichen Oxidationsmittel versetzt.
- [0148]** Die Farbstoffvorstufen naturalogener Farbstoffe werden jeweils bevorzugt in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung, eingesetzt. Die Gesamtmenge an direktziehenden Farbstoffen beträgt vorzugsweise höchstens 3 Gew.-%.
- [0149]** Besonders gut als Vorstufen naturalogener Haarfarbstoffe geeignet sind Derivate des 5,6-Dihydroxyindolins der Formel (RN1),



in der unabhängig voneinander

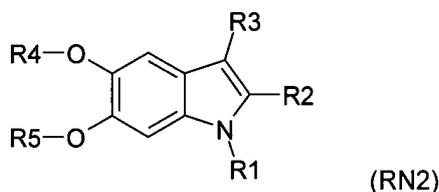
- R1 steht für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxy-alkylgruppe,
- R2 steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
- R3 steht für Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe,
- R4 steht für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine Gruppe -C(O)R<sub>6</sub>, in der R<sub>6</sub> steht für eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, und
- R5 steht unabhängig voneinander für eine der unter R4 genannten Gruppen,

sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

**[0150]** Besonders bevorzugte Derivate des Indolins sind das 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin sowie 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure.

**[0151]** Besonders hervorzuheben sind innerhalb dieser Gruppe N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin und insbesondere das 5,6-Dihydroxyindolin.

**[0152]** Als Vorstufen naturalogener Haarfarbstoffe hervorragend geeignet sind weiterhin Derivate des 5,6-Dihydroxyindols der Formel (RN2),



in der unabhängig voneinander

- R1 steht für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe,
- R2 steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
- R3 steht für Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe,
- R4 steht für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine Gruppe -C(O)R<sub>6</sub>, in der R<sub>6</sub> steht für eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, und
- R5 steht unabhängig voneinander für eine der unter R4 genannten Gruppen,

sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

**[0153]** Besonders bevorzugte Derivate des Indols sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure.

**[0154]** Innerhalb dieser Gruppe hervorzuheben sind N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol sowie insbesondere das 5,6-Dihydroxyindol.

**[0155]** Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthalten. Dabei handelt sich um Farbstoffe, die direkt auf das Haar aufziehen und keinen oxidativen Prozess zur Ausbildung der Farbe benötigen. Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole.

**[0156]** Die direktziehenden Farbstoffe werden jeweils bevorzugt in einer Menge von 0,001 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,05 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung, eingesetzt. Die

Gesamtmenge an direktziehenden Farbstoffen beträgt vorzugsweise höchstens 20 Gew.-%.

**[0157]** Direktziehende Farbstoffe können in anionische, kationische und nichtionische direktziehende Farbstoffe unterteilt werden.

**[0158]** Anionische direktziehende Farbstoffe:

Als anionische direktziehende Farbstoffe eignen sich insbesondere 6-Hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalinsulfonsäuredinatriumsalz (C. I. 15,985; Food Yellow No. 3; FD&C Yellow No. 6), 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure-dinatriumsalz (C. I. 10,316; Acid Yellow 1; Food Yellow No. 1), 2-(Indan-1,3-dion-2-yl)chinolin-x,x-sulfonsäure (Gemisch aus Mono- und Disulfonsäure) (C. I. 47,005; D&C Yellow No. 10; Food Yellow No. 13; Acid Yellow 3, Yellow 10), 4-[(4-Amino-3-sulfophenyl)azo]benzolsulfonsäure-dinatriumsalz (C. I. 13,015; Acid Yellow 9), 5-Hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-[(4-sulfophenyl)azo]pyrazol-3-carbonsäure-trinatriumsalz (C. I. 19,140; Food Yellow No. 4; Acid Yellow 23), 3-[(4-Phenylamino)phenyl]azobenzolsulfonsäure-natriumsalz (C. I. 13,065; Ki406; Acid Yellow 36), 9-(2-Carboxyphenyl)-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on (C. I. 45,350; Acid Yellow 73; D&C Yellow No. 8), 5-[(2,4-Dinitrophenyl)amino]-2-phenylaminobenzolsulfonsäurenatriumsalz (C. I. 10,385; Acid Orange 3), 4-[(2,4-Dihydroxyphenyl)azo]-benzolsulfonsäurenatriumsalz (C. I. 14,270; Acid Orange 6), 4-[(2-Hydroxynaphth-1-yl)azo]-benzolsulfonsäurenatriumsalz (C. I. 15,510; Acid Orange 7), 4-[(2,4-Dihydroxy-3-[(2,4-dimethylphenyl)azo]-phenyl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (C. I. 20,170; Acid Orange 24), 4-Hydroxy-3-[(2-methoxyphenyl)azo]-1-naphthalinsulfonsäure-natriumsalz (C. I. 14,710; Acid Red 4), 4-Hydroxy-3-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (C. I. 14,720; Acid Red No. 14), 6-Hydroxy-5-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,4-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (C. I. 16,255; Ponceau 4R; Acid Red 18), 3-Hydroxy-4-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäuretrinatriumsalz (C. I. 16,185; Acid Red 27), 8-Amino-1-hydroxy-2-(phenylazo)-3,6-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (C. I. 17,200; Acid Red 33; Red 33), 5-(Acetylamino)-4-hydroxy-3-[(2-methylphenyl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (C. I. 18,065; Acid Red 35), 2-(3-Hydroxy-2,4,5,7-tetraiod-dibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoesäure-dinatriumsalz (C. I. 45,430; Acid Red 51), N-[6-(Diethylamino)-9-(2,4-disulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden]-N-ethylethanammoniumhydroxid, inneres Salz, Natriumsalz (C. I. 45,100; Acid Red 52), 8-[(4-(Phenylazo)phenyl)azo]-7-naphthol-1,3-disulfonsäure-dinatriumsalz (C. I. 27,290; Acid Red 73), 2',4',5',7'-Tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (C. I. 45,380; Acid Red 87), 2',4',5',7'-Tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (C. I. 45,410; Acid Red 92), 3',6'-Dihydroxy-4',5'-diidospiro[isobenzofuran-1(3H),9'(9H)-xanthen]-3-on-dinatriumsalz (C. I. 45,425; Acid Red 95), 2-Hydroxy-3-((2-hydroxynaphth-1-yl)azo)-5-nitrobenzolsulfonsäure-natriumsalz (C. I. 15,685; Acid Red 184), 3-Hydroxy-4-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4-ylazo)-naphthalin-1-sulfonsäure-natriumsalz, Chrom-Komplex (Acid Red 195), 3-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)azo]-2-naphthalincarbonsäure-calciumsalz (C. I. 15,850:1; Pigment Red 57:1), 3-[(2,4-Dimethyl-5-sulfophenyl)azo]-4-hydroxy-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (C. I. 14,700; Food Red No. 1; Ponceau SX; FD&C Red No. 4), 1,4-Bis[(2-sulfo-4-methylphenyl)amino]-9,10-anthrachinon-dinatriumsalz (C. I. 61,570; Acid Green 25), Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-(3,7-disulfo-2-hydroxynaphth-1-yl)carbenium-inneres Salz, Natriumsalz (C. I. 44,090; Food Green No. 4; Acid Green 50), Bis[4-(diethylamino)phenyl](2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Natriumsalz (2:1) (C. I. 42,045; Food Blue No. 3; Acid Blue 1), Bis[4-(diethylamino)phenyl](5-hydroxy-2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Calciumsalz (2:1) (C. I. 42,051; Acid Blue 3), N-[4-[(2,4-Disulfophenyl)[4-ethyl(phenylmethyl)amino]phenyl]methylen]-2,5-cyclohexadien-1-yliden]-N-ethylbenzolmethanaminium-hydroxid, inneres Salz, Natriumsalz (C. I. 42,080; Acid Blue 7), (2-Sulfophenyl)di[4-(ethyl-((4-sulfophenyl)methyl)amino)phenyl]-carbenium-dinatriumsalz Betain (C. I. 42,090; Acid Blue 9; FD&C Blue No. 1), 1-Amino-4-(phenylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure (C. I. 62,055; Acid Blue 25), 1-Amino-4-(cyclohexylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure-natriumsalz (C. I. 62,045; Acid Blue 62), 2-(1,3-Dihydro-3-oxo-5-sulfo-2H-indol-2-yliden)-2,3-dihydro-3-oxo-1H-indol-5-sulfonsäure-dinatriumsalz (C. I. 73,015; Acid Blue 74), 9-(2-Carboxyphenyl)-3-[(2-methylphenyl)amino]-6-[(2-methyl-4-sulfophenyl)amino]xanthylium-inneres Salz, Natriumsalz (C. I. 45,190; Acid Violet 9), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon-natriumsalz (C. I. 60,730; D&C Violet No. 2; Acid Violet 43), Bis[3-nitro-4-[(4-phenylamino)-3-sulfophenylamino]-phenyl]-sulfon (C. I. 10,410; Acid Brown 13), 5-Amino-4-hydroxy-6-[(4-nitrophenyl)azo]-3-(phenylazo)-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (C. I. 20,470; Acid Black 1), 3-Hydroxy-4-[(2-hydroxynaphth-1-yl)azo]-7-nitro-1-naphthalin-sulfonsäure-chromkomplex (3:2) (C. I. 15,711; Acid Black 52), 4-(Acetylamino)-5-hydroxy-6-[(7-sulfo-4-[(4-sulfophenyl)azo]naphth-1-yl)-azo]-1,7-naphthalindisulfonsäure-tetranatriumsalz (C. I. 28,440; Food Black No. 1), 3',3'',5',5''-Tetrabromphenolsulfonphthalein (Bromphenolblau), 3,3',3'',4,5,5',5'',6-Octabromphenolsulfonphthalein (Tetrabromphenolblau).

**[0159]** Bevorzugte anionische direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen Acid Yellow 1, Yellow 10, Acid Yellow 23, Acid Yellow 36, Acid Orange 7, Acid Red 33,

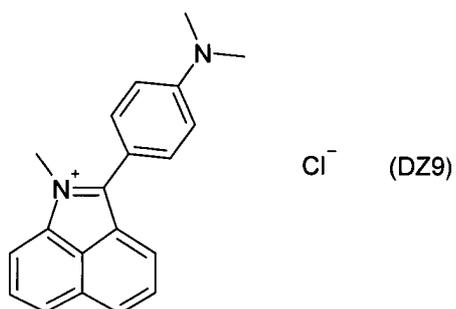
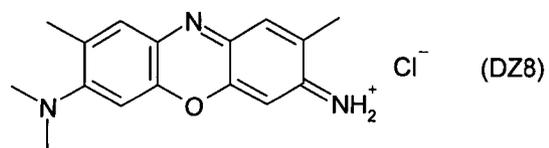
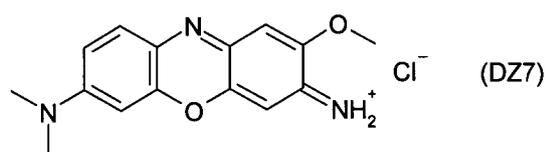
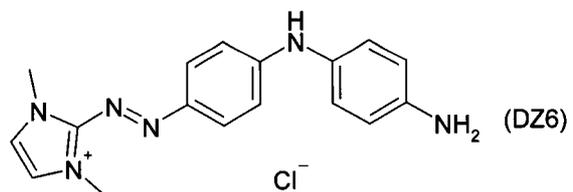
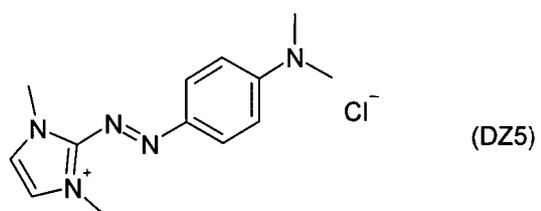
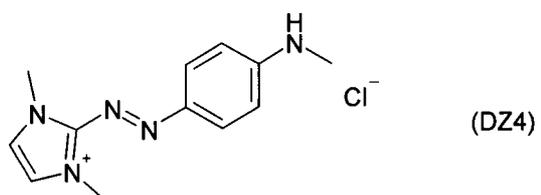
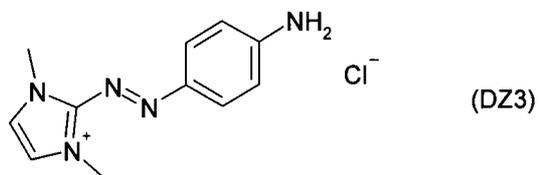
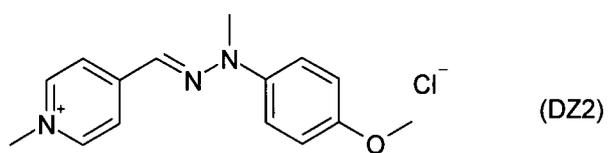
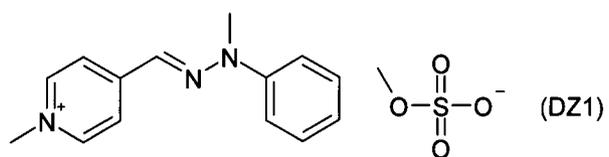
Acid Red 52, Pigment Red 57:1, Acid Blue 7, Acid Green 50, Acid Violet 43, Acid Black 1 und Acid Black 52 bekannten Verbindungen.

**[0160]** Als kationische direktziehende Farbstoffe eignen sich insbesondere 9-(Dimethylamino)-benzo[a]phenoxazin-7-ium-chlorid (C. I. 51,175; Basic Blue 6), Di[4-(diethylamino)phenyl][4-(ethylamino)naphthyl]carbenium-chlorid (C. I. 42,595; Basic Blue 7), Di-(4-(dimethylamino)phenyl)-(4-(methyl-phenylamino)-naphthalin-1-yl)carbenium-chlorid (C. I. 42,563; Basic Blue 8), 3,7-Di(dimethylamino)phenothiazin-5-ium-chlorid (C. I. 52,015 Basic Blue 9), Di[4-(dimethylamino)phenyl]-[4-(phenylamino)naphthyl] carbenium-chlorid (C. I. 44,045; Basic Blue 26), 2-[(4-(Ethyl(2-hydroxyethyl)amino)phenyl)azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium-methylsulfat (C. I. 11,154; Basic Blue 41), 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (C. I. 56,059; Basic Blue No. 99), Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-[4-(methylamino)phenyl]carbenium-chlorid (C. I. 42,535; Basic Violet 1), Tri(4-amino-3-methylphenyl)-carbenium-chlorid (C. I. 42,520; Basic Violet 2), Tri[4-(dimethylamino)-phenyl]carbenium-chlorid (C. I. 42,555; Basic Violet 3), 2-[3,6-(Diethylamino)dibenzopyranium-9-yl]-benzoesäurechlorid (C. I. 45,170; Basic Violet 10), Di(4-amino-phenyl)(4-amino-3-methylphenyl)carbeniumchlorid (C. I. 42,510 Basic Violet 14), 1,3-Bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methylbenzol (C. I. 21,010; Basic Brown 4), 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (C. I. 12,250; Basic Brown 16), 1-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphtholchlorid, 1-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (C. I. 12,251; Basic Brown 17), 3-[(4-Amino-2,5-dimethoxyphenyl)azo]-N,N,N-trimethylbenzolaniniumchlorid (C. I. 12,605, Basic Orange 69), 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenylphenazinium-chlorid (C. I. 50,240; Basic Red 2), 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (C. I. 11,055; Basic Red 22), 2-Hydroxy-1-[(2-methoxyphenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalin-chlorid (C. I. 12,245; Basic Red 76), Di[4-(dimethylamino)phenyl]iminomethan-hydrochlorid (C. I. 41,000; Basic Yellow 2), 2-[2-((2,4-Dimethoxyphenyl)amino)ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-chlorid (C. I. 48,055; Basic Yellow 11), 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonio)phenyl)azo]-pyrazol-5-on-chlorid (C. I. 12,719; Basic Yellow 57), Bis[4-(diethylamino)phenyl]phenylcarbenium-hydrogensulfat (1:1) (C. I. 42,040; Basic Green 1), Di(4-(dimethylamino)phenyl)-phenylmethanol (C. I. 42,000; Basic Green 4), 1-(2-Morpholiniumpropylamino)-4-hydroxy-9,10-anthrachinon-methylsulfat, 1-[(3-(Dimethyl-propylaminium)-propyl)amino]-4-(methylamino)-9,10-anthrachinon-chlorid und direktziehende Farbstoffe, die einen Heterocyclus enthalten, der mindestens ein quaternäres Stickstoffatom aufweist.

**[0161]** Bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe sind dabei

- (a) kationische Triphenylmethanfarbstoffe, wie beispielsweise Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Violet 2 und Basic Violet 14,
- (b) aromatischen Systeme, die mit einer quaternären Stickstoffgruppe substituiert sind, wie beispielsweise Basic Yellow 57, Basic Red 76, Basic Blue 99, Basic Brown 16 und Basic Brown 17, sowie
- (c) direktziehende Farbstoffe, die einen Heterocyclus enthalten, der mindestens ein quaternäres Stickstoffatom aufweist, wie sie beispielsweise in der EP-A2-998 908, auf die an dieser Stelle explizit Bezug genommen wird, in den Ansprüchen 6 bis 11 genannt werden.

**[0162]** Bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe der Gruppe (c) sind insbesondere die folgenden Verbindungen:



**[0163]** Die Verbindungen der Formeln (DZ1), (DZ3) und (DZ5), die auch unter den Bezeichnungen Basic Yellow 87, Basic Orange 31 und Basic Red 51 bekannt sind, sind ganz besonders bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe der Gruppe (c).

**[0164]** Die kationischen direktziehenden Farbstoffe, die unter dem Warenzeichen Arianor<sup>®</sup> vertrieben werden, sind erfindungsgemäß ebenfalls ganz besonders bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe.

**[0165]** Als nichtionische direktziehende Farbstoffe eignen sich insbesondere nichtionische Nitro- und Chinonfarbstoffe und neutrale Azofarbstoffe.

**[0166]** Geeignete blaue Nitrofarbstoffe sind insbesondere:

1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Blue 2), 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue 6), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)-amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue 9), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue 10), 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue 11), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)-amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue 12), 2-((4-Amino-2-nitrophenyl)amino)-5-dimethylamino-benzoesäure (HC Blue 13), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol (HC Violet 1), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Violet 2), 1-(2-Aminoethylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-(Di(2-hydroxyethyl)amino)-2-nitro-1-phenylamino-benzol.

**[0167]** Geeignete rote Nitrofarbstoffe sind insbesondere:

1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red 7), 2-Amino-4,6-dinitrophenol (Pikraminsäure) und deren Salze, 1,4-Diamino-2-nitrobenzol (C. I. 76,070), 4-Amino-2-nitro-diphenylamin (HC Red 1), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red 13), 1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)-amino]-5-chlor-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red 3), 4-[(2-Hydroxyethyl)methylamino]-1-(methylamino)-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-5-methyl-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-(methylamino)-2-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitro-1-[(prop-2-en-1-yl)amino]-benzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitrophenol, 4-[(2-Nitrophenyl)amino]phenol (HC Orange 1), 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange 2), 4-(2,3-Dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Orange 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red 11), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]benzoesäure, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol (HC Red BN), 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 6-Amino-3-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitropyridin, 3-Amino-6-[(2-hydroxyethynamino)-2-nitropyridin, 3-Amino-6-(ethylamino)-2-nitropyridin, 3-[(2-Hydroxyethynamino)-6-(methylamino)-2-nitropyridin, 3-Amino-6-(methylamino)-2-nitropyridin, 6-(Ethylamino)-3-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitropyridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red 14).

**[0168]** Geeignete gelbe Nitrofarbstoffe sind insbesondere:

1,2-Diamino-4-nitrobenzol (C. I. 76,020), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow 2), 1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow 4), 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow 5), 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)-amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow 6), 2-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitrophenol, 2-Amino-4-nitrophenol, 1-Amino-2-methyl-6-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2,3-(Dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Yellow 9), 1-Chlor-2,4-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow 10), 2-[(2-Hydroxyethynamino)-5-nitrophenol (HC Yellow 11), 1-[(2'-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol, 1-Amino-4-[(2-aminoethyl)amino]-5-methyl-2-nitrobenzol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow 12), 4-[(2-Hydroxyethynamino)-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow 13), 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow 14), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow 15) 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methyl-1-nitrobenzol, 4-Chlor-3-[(2-hydroxyethyl)amino]-1-nitrobenzol.

**[0169]** Geeignete Chinonfarbstoffe sind insbesondere:

1,4-Di[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (C. I. 61,545, Disperse Blue 23), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (C. I. 61,505, Disperse Blue 3), 2-[(2-Aminoethyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Orange 5), 1-Amino-4-hydroxy-9,10-anthrachinon

(C. I. 60,710, Disperse Red 15), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon, 7-Beta-D-glucopyranosyl-9,10-dihydro-1-methyl-9,10-di-oxo-3,5,6,8-tetrahydroxy-2-anthracencarbonsäure (C. I. 75,470, Natural Red 4), 1-[(3-Aminopropyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (HC Blue 8), 1-[(3-Aminopropyl)-amino]-9,10-anthrachinon (HC Red 8), 1,4-Diamino-2-methoxy-9,10-anthrachinon (C. I. 62,015, Disperse Red 11, Solvent Violet No. 26), 1,4-Dihydroxy-5,8-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (C. I. 62,500, Disperse Blue 7, Solvent Blue No. 69), 1,4-Diamino-9,10-anthrachinon (C. I. 61,100, Disperse Violet 1), 1-Amino-4-(methylamino)-9,10-anthrachinon (C. I. 61,105, Disperse Violet 4, Solvent Violet No. 12), 2-Hydroxy-3-methoxy-1,4-naphthochinon, 2,5-Dihydroxy-1,4-naphthochinon, 2-Hydroxy-3-methyl-1,4-naphthochinon, N-{6-[(3-Chlor-4-(methylamino)phenyl)imino]-4-methyl-3-oxo-1,4-cyclohexadien-1-yl}harnstoff (HC Red 9), 2-[[4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]phenyl]amino]-5-[(2-hydroxyethyl)amino]-2,5-cyclohexadien-1,4-dion (HC Green 1), 5-Hydroxy-1,4-naphthochinon (C. I. 75,500, Natural Brown 7), 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon (C. I. 75,480, Natural Orange 6), 1,2-Dihydro-2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indol-2-yliden)-3H-indol-3-on (C. I. 73,000), 4-[[5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl]imino]-4,5-dihydro-5-[(2-hydroxyethyl)-imino]-1-methyl-1H-pyrazol-sulfat(1:1), Hydrat(1:1).

**[0170]** Geeignete neutrale Azofarbstoffe sind insbesondere:

1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methyl-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzol (C. I. 11,210, Disperse Red 17), 1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzol (Disperse Black 9), 4-[(4-Aminophenyl)azo]-1-[di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methylbenzol (HC Yellow 7), 2,6-Diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin, 2-[[4-(Acetylamino)phenyl]azo]-4-methylphenol (C. I. 11855; Disperse Yellow 3), 4-[(4-Nitrophenyl)azo]-anilin (C. I. 11,005; Disperse Orange 3).

**[0171]** Bevorzugte nichtionische direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 12, HC Orange 1, Disperse Orange 3, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, HC Red BN, HC Blue 2, HC Blue 11, HC Blue 12, Disperse Blue 3, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9 bekannten Verbindungen, sowie 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 2-Amino-4-nitrophenol, 1,4-Bis-(2-hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 3-Nitro-4-(2-hydroxyethyl)aminophenol, 2-(2-Hydroxyethyl)amino-4,6-dinitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Amino-4-(2-hydroxyethyl)-amino-5-chlor-2-nitrobenzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 1-(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoesäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, Pikraminsäure und deren Salze, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol.

**[0172]** Es ist nicht erforderlich, dass die fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färberegebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

**[0173]** Weiterhin können als direktziehende Farbstoffe auch in der Natur vorkommende Farbstoffe eingesetzt werden, wie sie beispielsweise in Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzem Tee, Walnuss, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu und Alkannawurzel enthalten sind.

**[0174]** 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, Arginin, Histidin, Pyrrolidin, Prolin, Pyrrolidon, Pyrrolidon-5-carbonsäure, Pyrazol, 1,2,4-Triazol, Piperazidin, deren beliebigen Gemischen, Derivaten sowie deren physiologisch verträglichen Salzen.

**[0175]** Die voranstehend genannten Farbverstärker können in einer Menge von jeweils 0,03 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf 100 g des anwendungsbereiten Färbemittels, eingesetzt werden.

**[0176]** 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. Beispiele weiterer geeigneter und erfindungsgemäß bevorzugter Inhaltsstoffe sind nachstehend angegeben.

**[0177]** Als kosmetischer Träger wird erfindungsgemäß insbesondere ein ansonsten üblicher Träger von Mitteln zur Färbung menschlicher Haare eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Färbemittel können dabei, abgesehen von den erfindungsgemäßen Komponenten entsprechend bekannter Färbemittel zusammengesetzt sein bzw. die für diese üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Beispiele weiterer geeigneter und erfindungsgemäß bevorzugter Inhaltsstoffe sind nachstehend angegeben.

**[0178]** Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Verbindungen der Formel (I) und die Verbindungen der Komponente B bevorzugt in einem geeigneten wässrigen, alkoholischen oder wässrig-alkoholischen Träger. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger beispielsweise Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, wie beispielsweise Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

**[0179]** Es ist aber auch denkbar, die Farbstoffvorprodukte in eine pulverförmige oder auch tablettenförmige Formulierung zu integrieren.

**[0180]** Unter wässrig-alkoholischen Lösungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung wässrige Lösungen enthaltend 3 bis 70 Gew.-% eines C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohols, insbesondere Ethanol bzw. Isopropanol, zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Mittel können zusätzlich weitere organische Lösemittel, wie beispielsweise Methoxybutanol, Benzylalkohol, Ethyldiglykol oder 1,2-Propylenglykol, enthalten. Bevorzugt sind dabei alle wasserlöslichen organischen Lösemittel.

**[0181]** Auf die Anwesenheit von Oxidationsmitteln, z. B. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, kann, insbesondere wenn das erfindungsgemäße Mittel keine Oxidationsfarbstoffvorprodukte enthält, verzichtet werden. Wenn das erfindungsgemäße Mittel luftoxidable Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder Indol bzw. Indolinderivate enthält, kann in einem solchen Fall ohne Probleme auf Oxidationsmittel 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Auch Gemische von mehreren Oxidationsmitteln, wie beispielsweise eine Kombination aus Wasserstoffperoxid und Peroxodisulfaten der Alkali- und Erdalkalimetalle oder aus Iodidionenquellen, wie z. B. Alkalimetalliodiden und Wasserstoffperoxid oder den vorgenannten Peroxodisulfaten, können verwendet werden. Zusammenfassend sind auch erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, die zusätzlich Oxidationsmittel, insbesondere H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, enthalten.

**[0182]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es unmittelbar vor der Anwendung durch Vermischen mindestens zweier Zubereitungen hergestellt wird, wobei die mindestens zwei Zubereitungen in mindestens zwei getrennt konfektionierten Containern bereitgestellt werden und wobei ein Container ein Mittel (FZ), welches in einem kosmetischen Träger mindestens eine Färbezubereitung, umfassend als Komponente A mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) und mindestens als Komponente B eine C,H-acide Verbindung enthält, und ein weiterer Container eine Oxidationsmittelzubereitung (Ox), enthaltend mindestens ein Oxidationsmittel, enthält.

**[0183]** Um Inkompatibilitäten zu vermeiden ist es jedoch insbesondere bevorzugt, wenn die Färbezubereitung getrennt voneinander konfektioniert nach Komponente A, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I), und Komponente B, enthaltend mindestens eine C,H-acide Verbindung, vorliegt, und diese erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander vermischt werden. Dabei kann es unerheblich sein, ob Komponente A zunächst mit der Komponente B oder zunächst mit der Oxidationsmittelzubereitung (Ox) vermischt wird. Ebenso ist es möglich Komponente B zunächst mit der Oxidationsmittelzubereitung (Ox) zu mischen und anschließend Komponente A zuzufügen.

**[0184]** Bevorzugt enthält die Oxidationsmittelzubereitung (Ox) als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid und/oder eines seiner festen Anlagerungsprodukte an organische oder anorganische Verbindungen, wie Harnstoff, Melamin sowie Natriumborat.

**[0185]** Bevorzugt beträgt die Menge an Oxidationsmittel im anwendungsbereiten Mittel 0,1 bis 12 Gew.-%,

bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-% insbesondere bevorzugt zu 1 bis 6 Gew.-% (berechnet als 100%-iges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), jeweils bezogen auf das anwendungsbereite Mittel.

**[0186]** Solche Oxidationsmittelzubereitungen sind vorzugsweise wässrige, fließfähige Oxidationsmittelzubereitungen. Dabei sind bevorzugte Zubereitungen dadurch gekennzeichnet, dass die fließfähige Oxidationsmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gewicht, 40 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 55 bis 80 Gew.-%, weiter bevorzugt 60 bis 77,5 Gew.-% und insbesondere 65 bis 75 Gew.-% Wasser enthält.

**[0187]** Erfindungsgemäß kann aber das Oxidationsfärbemittel auch zusammen mit einem Katalysator auf das Haar aufgebracht werden. Solche Katalysatoren sind z. B. bestimmte Enzyme, Iodide, Chinone oder Metallionen.

**[0188]** Geeignete Enzyme sind z. B. Peroxidasen, die die Wirkung geringer Mengen an Wasserstoffperoxid deutlich verstärken können. Weiterhin sind solche Enzyme erfindungsgemäß geeignet, die mit Hilfe von Luftsauerstoff die Oxidationsfarbstoffvorprodukte direkt oxidieren, wie beispielsweise die Laccasen, oder in situ geringe Mengen Wasserstoffperoxid erzeugen und auf diese Weise die Oxidation der Farbstoffvorprodukte biokatalytisch aktivieren. Besonders geeignete Katalysatoren für die Oxidation der Farbstoffvorläufer sind die sogenannten 2-Elektronen-Oxidoreduktasen in Kombination mit den dafür spezifischen Substraten, z. B.

- Pyranose-Oxidase und z. B. D-Glucose oder Galactose,
- Glucose-Oxidase und D-Glucose,
- Glycerin-Oxidase und Glycerin,
- Pyruvat-Oxidase und Benztraubensäure oder deren Salze,
- Alkohol-Oxidase und Alkohol (MeOH, EtOH),
- Lactat-Oxidase und Milchsäure und deren Salze,
- Tyrosinase-Oxidase und Tyrosin,
- Uricase und Harnsäure oder deren Salze,
- Cholinoxidase und Cholin,
- Aminosäure-Oxidase und Aminosäuren.

**[0189]** Ein Einsatz bestimmter Metallionen oder -komplexe kann ebenfalls bevorzugt sein, um verbesserte Bleichwirkungen zu erzielen. Geeignete Metallionen sind beispielsweise Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>4+</sup>, Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, V<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ru<sup>3+</sup> und Al<sup>3+</sup>. Besonders geeignet sind dabei Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> und Mn<sup>2+</sup>. Die Metallionen können prinzipiell in der Form eines beliebigen, physiologisch verträglichen Salzes oder in Form einer Komplexverbindung eingesetzt werden. Bevorzugte Salze sind die Acetate, Sulfate, Halogenide, Lactate, Citrate und Tartrate. Durch Verwendung dieser Metallsalze kann sowohl die Ausbildung der Färbung beschleunigt als auch die Farbnuance gezielt beeinflusst werden. Besonders bevorzugte Mittel enthalten diese Metallionen zu 0,0001 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Mittels.

**[0190]** Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erweisen, wenn die Oxidationsmittelzubereitungen (Ox) mindestens einen Stabilisator oder Komplexbildner enthalten. Besonders bevorzugte Stabilisatoren sind Phenacetin, Alkalibenzoate (Natriumbenzoat) und Salicylsäure.

**[0191]** Erfindungsgemäß bevorzugt ist auch der Einsatz von sogenannten Komplexbildnern. Komplexbildner sind Stoffe, die Metallionen komplexieren können. Bevorzugte Komplexbildner sind sogenannte Chelatkomplexbildner, also Stoffe, die mit Metallionen cyclische Verbindungen bilden, wobei ein einzelner Ligand mehr als eine Koordinationsstelle an einem Zentralatom besetzt, d. h. mindestens "zweizählig" ist. Die Zahl der gebundenen Liganden hängt von der Koordinationszahl des zentralen Ions ab.

**[0192]** Gebräuchliche und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Chelatkomplexbildner sind beispielsweise Polyoxycarbonsäuren, Polyamine, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Nitrilotriessigsäure (NTA) und Hydroxyethandiphosphonsäuren bzw. deren Alkalisalze. Auch komplexbildende Polymere, also Polymere, die entweder in der Hauptkette selbst oder seitenständig zu dieser funktionelle Gruppen tragen, die als Liganden wirken können und mit geeigneten Metall-Atomen in der Regel unter Bildung von Chelat-Komplexen reagieren, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Die Polymer-gebundenen Liganden der entstehenden Metall-Komplexe können dabei aus nur einem Makromolekül stammen oder aber zu verschiedenen Polymerketten gehören. Letzteres führt zur Vernetzung des Materials, sofern die komplexbildenden Polymere nicht bereits zuvor über kovalente Bindungen vernetzt waren.

**[0193]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können alle Komplexbildner des Standes der Technik eingesetzt werden. Diese können unterschiedlichen chemischen Gruppen angehören. Vorzugsweise werden einzeln oder im Gemisch miteinander eingesetzt:

- a) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt wie Gluconsäure,
- b) stickstoffhaltige Mono- oder Polycarbonsäuren wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), N-Hydroxyethylendiamintriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), Ethylendiamindibbernsteinsäure (EDDS), Hydroxyethyliminodiessigsäure, Nitridodiessigsäure-3-propionsäure, Isoserindiessigsäure, N,N-Di-(2-hydroxyethyl)glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)asparaginsäure oder Nitrilotriessigsäure (NTA), Ethylendiamindiglutarsäure (EDGA), 2-Hydroxypropylendiamindibbernsteinsäure (HPDS), Glycinamid-N,N'-dibbernsteinsäure (GADS), Ethylendiamin-N,N'-diglutarsäure (EDDG), 2-Hydroxypropylendiamin-N,N'-dibbernsteinsäure (HPDDS), Diaminoalkyldi-(sulfobernsteinsäure)(DDS), Ethylendicysteinsäure (EDC), Ethylendiamin-N,N'-bis(orthohydroxyphenyl)essigsäure (EDDHA), N-2-Hydroxyethylamin-N,N-diessigsäure, Glyceryliminodiessigsäure, Iminodiessigsäure-N-2-hydroxypropylsulfonsäure, Asparaginsäure-N-carboxymethyl-N-2,5-hydroxypropyl-3-sulfonsäure,  $\beta$ -Alanin-N,N'-diessigsäure, Asparaginsäure-N,N'-diessigsäure, Asparaginsäure-N-monoessigsäure, Dipicolinsäure, sowie deren Salze und/oder Derivate
- c) geminale Diphosphonsäuren wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon und 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate
- d) Aminophosphonsäuren wie Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP), Diethylen-triamin-penta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) sowie deren höhere Homologe, oder Nitrilotri(methylenphosphonsäure),
- e) Phosphonopolycarbonsäuren wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure sowie
- f) Cyclodextrine,
- g) Alkalistannate (Natriumstannat), Alkalipyrophosphate (Tetranatriumpyrophosphat, Dinatriumpyrophosphat), Alkaliphosphate (Natriumphosphat), und Phosphorsäure.

**[0194]** Bei den erfindungsgemäß erforderlichen alkalischen pH-Werten der Behandlungslösungen liegen diese Komplexbildner zumindest teilweise als Anionen vor. Es ist unwesentlich, ob sie in Form der Säuren oder in Form von Salzen eingebracht werden. Im Falle des Einsatzes als Salze sind Alkali-, Ammonium- oder Alkylammoniumsalze, insbesondere Natriumsalze, bevorzugt.

**[0195]** Erfindungsgemäß bevorzugte Komplexbildner sind stickstoffhaltigen Polycarbonsäuren, insbesondere EDTA, und Phosphonate, vorzugsweise Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate und insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) bzw. dessen Di- oder Tetranatriumsalz und/oder Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP) bzw. dessen Hexanatriumsalz und/oder Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) bzw. dessen Hepta- oder Octanatriumsalz.

**[0196]** Die Färbezubereitung und gegebenenfalls die Oxidationsmittelzubereitung können weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. So hat es sich erfindungsgemäß als bevorzugt erwiesen, wenn die Zubereitung mindestens ein Verdickungsmittel enthält. Bezüglich dieser Verdickungsmittel bestehen keine prinzipiellen Einschränkungen. Es können sowohl organische als auch rein anorganische Verdickungsmittel zum Einsatz kommen.

**[0197]** Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Verdickungsmittel um ein anionisches, synthetisches Polymer. Bevorzugte anionische Gruppen sind die Carboxylat- und die Sulfonatgruppe.

**[0198]** Beispiele für anionische Monomere, aus denen die polymeren anionischen Verdickungsmittel bestehen können, sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäureanhydrid und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Dabei können die sauren Gruppen ganz oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegen. Bevorzugte Monomere sind Maleinsäureanhydrid sowie insbesondere 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und Acrylsäure.

**[0199]** Bevorzugte anionische Homopolymere sind unvernetzte und vernetzte Polyacrylsäuren. Dabei können Allylether von Pentaerythrit, von Sucrose und von Propylen bevorzugte Vernetzungsagentien sein. Solche Verbindungen sind beispielsweise unter dem Warenzeichen Carbopol<sup>®</sup> im Handel erhältlich. Ebenfalls bevorzugt ist das Homopolymer der 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, das beispielsweise unter der Be-

zeichnung Rheothik<sup>®</sup> 11–80 im Handel erhältlich ist.

**[0200]** Innerhalb dieser ersten Ausführungsform kann es weiterhin bevorzugt sein, Copolymere aus mindestens einem anionischen Monomer und mindestens einem nichtionogenen Monomer einzusetzen. Bezüglich der anionischen Monomere wird auf die oben aufgeführten Substanzen verwiesen. Bevorzugte nichtionogene Monomere sind Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Itaconsäuremono- und -diester, Vinylpyrrolidinon, Vinylether und Vinylester.

**[0201]** Die anionischen Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Polymerisate oder -Copolymerisate sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Mittels, enthalten.

**[0202]** Bevorzugte anionische Copolymere sind beispielsweise Copolymere aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylestern, wie sie unter der INCI-Deklaration Acrylates Copolymere vertrieben werden. Ein bevorzugtes Handelsprodukt ist beispielsweise Aculyn<sup>®</sup> 33 der Firma Rohm & Haas. Weiterhin bevorzugt sind aber auch Copolymere aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylestern und den Estern einer ethylenisch ungesättigten Säure und einem alkoxylierten Fettalkohol. Geeignete ethylenisch ungesättigte Säuren sind insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure und Itaconsäure, geeignete alkoxylierte Fettalkohole sind insbesondere Steareth-20 oder Ceteth-20. Derartige Copolymere werden von der Firma Rohm & Haas unter der Handelsbezeichnung Aculyn<sup>®</sup> 22 sowie von der Firma National Starch unter den Handelsbezeichnungen Structure<sup>®</sup> 2001 und Structure<sup>®</sup> 3001 vertrieben.

**[0203]** Bevorzugte anionische Copolymere sind weiterhin Acrylsäure-Acrylamid-Copolymere sowie insbesondere Polyacrylamidcopolymere mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren. Ein besonders bevorzugtes anionisches Copolymer besteht aus 70 bis 55 Mol-% Acrylamid und 30 bis 45 Mol-% 2-Acrylamido-2-methylpropane sulfonsäure, wobei die Sulfonsäuregruppe ganz oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegt. Dieses Copolymer kann auch vernetzt vorliegen, wobei als Vernetzungsagentien bevorzugt polyolefinisch ungesättigte Verbindungen wie Tetraallyloxythan, Allylsucrose, Allylpentaerythrit und Methylenbisacrylamid zum Einsatz kommen. Ein solches Polymer ist in den Handelsprodukten Sepigel<sup>®</sup> 305 und Simulgel<sup>®</sup> 600 der Firma SEPPIC enthalten. Die Verwendung dieser Verbindungen, die neben der Polymerkomponente eine Kohlenwasserstoffmischung (C<sub>13</sub>-C<sub>14</sub>-Isoparaffin beziehungsweise Isohexadecan) und einen nichtionogenen Emulgator (Laureth-7 beziehungsweise Polysorbate-80) enthalten, hat sich im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre als besonders vorteilhaft erwiesen.

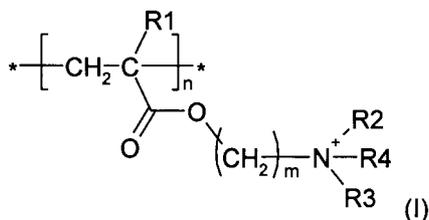
**[0204]** Auch Polymere aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether, insbesondere solche mit Vernetzungen, sind bevorzugte Verdickungsmittel. Ein mit 1,9-Decadien vernetztes Maleinsäure-Methylvinylether-Copolymer ist unter der Bezeichnung Stabileze<sup>®</sup> QM im Handel erhältlich.

**[0205]** Bevorzugt kann das erfindungsgemäße Mittel zusätzlich mindestens ein anionisches Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Polymerisat oder -Copolymerisat. Bevorzugte Polymerisate dieser Art sind:

- Polymerisate z. B. aus wenigstens 10 Gew.-% Acrylsäure-Niedrigalkylester, 25 bis 70 Gew.-% Methacrylsäure und ggf. bis zu 40 Gew.-% eines weiteren Comonomeren,
- Mischpolymerisate aus 50 bis 75 Gew.-% Ethylacrylat, 25 bis 35 Gew.-% Acrylsäure und 0 bis 25 Gew.-% anderer Comonomeren bekannt. Geeignete Dispersionen dieser Art sind im Handel erhältlich, z. B. unter der Handelsbezeichnung Latekoll<sup>®</sup> D (BASF).
- Copolymerisate aus 50 bis 60 Gew.-% Ethylacrylat, 30 bis 40 Gew.-% Methacrylsäure und 5 bis 15 Gew.-% Acrylsäure, vernetzt mit Ethylenglycoldimethacrylat.

**[0206]** Gemäß einer weiteren Ausführungsform handelt es sich bei dem Verdickungsmittel um einen kationischen synthetischen Polymer. Bevorzugte kationische Gruppen sind quartäre Ammoniumgruppen. Insbesondere solche Polymere, bei denen die quartäre Ammoniumgruppe über eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe an eine aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Derivaten aufgebaute Polymerhauptkette gebunden sind, haben sich als besonders geeignet erwiesen.

**[0207]** Homopolymere der allgemeinen Formel (I),



in der R1 = -H oder -CH<sub>3</sub> ist, R2, R3 und R4 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppen, m = 1, 2, 3 oder 4, n eine natürliche Zahl und X<sup>-</sup> ein physiologisch verträgliches organisches oder anorganisches Anion ist, sowie Copolymere, bestehend im wesentlichen aus den in Formel (I) aufgeführten Monomereinheiten sowie nichtionogenen Monomereinheiten, sind besonders bevorzugte kationische polymere Gelbildner. Im Rahmen dieser Polymeren sind diejenigen erfindungsgemäß bevorzugt, für die mindestens eine der folgenden Bedingungen gilt:

- R1 steht für eine Methylgruppe
- R2, R3 und R4 stehen für Methylgruppen
- m hat den Wert 2.

**[0208]** Als physiologisch verträgliches Gegenionen X<sup>-</sup> kommen beispielsweise Halogenidionen, Sulfationen, Phosphationen, Methosulfationen sowie organische Ionen wie Lactat-, Citrat-, Tartrat- und Acetationen in Betracht. Bevorzugt sind Halogenidionen, insbesondere Chlorid.

**[0209]** Ein besonders geeignetes Homopolymer ist das, gewünschtenfalls vernetzte, Poly(methacryloxyethyltrimethylammonium Chlorid) mit der INCI-Bezeichnung Polyquaternium-37. Die Vernetzung kann gewünschtenfalls mit Hilfe mehrfach olefinisch ungesättigter Verbindungen, beispielsweise Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan, Methylenbisacrylamid, Diallylether, Polyallylpolyglycerylether, oder Allylethern von Zuckern oder Zuckerderivaten wie Erythritol, Pentaerythritol, Arabitol, Mannitol, Sorbitol, Sucrose oder Glucose erfolgen. Methylenbisacrylamid ist ein bevorzugtes Vernetzungsmittel.

**[0210]** Das Homopolymer wird bevorzugt in Form einer nichtwässrigen Polymerdispersion, die einen Polymeranteil nicht unter 30 Gew.-% aufweisen sollte, eingesetzt. Solche Polymerdispersionen sind unter den Bezeichnungen Salcare<sup>®</sup> SC 95 (ca. 50% Polymeranteil, weitere Komponente: Mineralöl (INCI-Bezeichnung: Mineral Oil) und Tridecyl-polyoxypropylen-polyoxyethylen-ether (INCI-Bezeichnung: PPG-1-Trideceth-6)) und Salcare<sup>®</sup> SC 96 (ca. 50% Polymeranteil, weitere Komponenten: Mischung von Diestern des Propylenglykols mit einer Mischung aus Capryl- und Caprinsäure (INCI-Bezeichnung: Propylene Glycol Dicaprylate/Dicaprate) und Tridecyl-polyoxypropylen-polyoxyethylen-ether (INCI-Bezeichnung: PPG-1-Trideceth-6)) im Handel erhältlich.

**[0211]** Copolymere mit Monomereinheiten gemäß Formel (I) enthalten als nichtionogene Monomereinheiten bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester und Methacrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester. Unter diesen nichtionogenen Monomeren ist das Acrylamid besonders bevorzugt. Auch diese Copolymere können, wie im Falle der Homopolymeren oben beschrieben, vernetzt sein. Ein erfindungsgemäß bevorzugtes Copolymer ist das vernetzte Acrylamid-Methacryloxyethyltrimethylammoniumchlorid-Copolymer. Solche Copolymere, bei denen die Monomeren in einem Gewichtsverhältnis von etwa 20:80 vorliegen, sind im Handel als ca. 50%-ige nichtwässrige Polymerdispersion unter der Bezeichnung Salcare<sup>®</sup> SC 92 erhältlich.

**[0212]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden natürlich vorkommende Verdickungsmittel eingesetzt. Bevorzugte Verdickungsmittel dieser Ausführungsform sind beispielsweise nichtionischen Guargums. Erfindungsgemäß können sowohl modifizierte als auch unmodifizierte Guargums zum Einsatz kommen. Nichtmodifizierte Guargums werden beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Jaguar<sup>®</sup> C von der Firma Rhone Poulenc vertrieben. Erfindungsgemäß bevorzugte modifizierte Guargums enthalten C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppen. Bevorzugt sind die Gruppen Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl und Hydroxybutyl. Derart modifizierte Guargums sind im Stand der Technik bekannt und können beispielsweise durch Reaktion der Guargums mit Alkylenoxiden hergestellt werden. Der Grad der Hydroxyalkylierung, der der Anzahl der verbrauchten Alkylenoxidmoleküle im Verhältnis zur Zahl der freien Hydroxygruppen der Guargums entspricht, liegt bevorzugt zwischen 0,4 und 1,2. Derart modifizierte Guargums sind unter den Handelsbezeichnungen Jaguar<sup>®</sup> HP8, Jaguar<sup>®</sup> HP60, Jaguar<sup>®</sup> HP120, Jaguar<sup>®</sup> DC 293 und Jaguar<sup>®</sup> HP105 der Firma Rhone Poulenc im Handel erhältlich.

**[0213]** Weiterhin geeignete natürliche Verdickungsmittel sind ebenfalls bereits aus dem Stand der Technik bekannt.

**[0214]** Gemäß dieser Ausführungsform bevorzugt sind weiterhin Biosaccharidgums mikrobiellen Ursprungs, wie die Skleroglucangums oder Xanthangums, Gums aus pflanzlichen Exsudaten, wie beispielsweise Gummi arabicum, Ghatti-Gummi, Karaya-Gummi, Tragant-Gummi, Carrageen-Gummi, Agar-Agar, Johannisbrotkernmehl, Pektine, Alginate, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Cellulose-derivate, wie beispielsweise Methylcellulose, Carboxyalkylcellulosen und Hydroxyalkylcellulosen.

**[0215]** Bevorzugte Hydroxyalkylcellulosen sind insbesondere die Hydroxyethylcellulosen, die unter den Bezeichnungen Cellosize® der Firma Amerchol und Natrosol® der Firma Hercules vertrieben werden. Geeignete Carboxyalkylcellulosen sind insbesondere die Carboxymethylcellulosen, wie sie unter den Bezeichnungen Blano® von der Firma Aqualon, Aquasorb® und Ambergum® von der Firma Hercules und Cellgon® von der Firma Montello vertrieben werden.

**[0216]** Bevorzugt sind weiterhin Stärke und deren Derivate. Stärke ist ein Speicherstoff von Pflanzen, der vor allem in Knollen und Wurzeln, in Getreide-Samen und in Früchten vorkommt und aus einer Vielzahl von Pflanzen in hoher Ausbeute gewonnen werden kann. Das Polysaccharid, das in kaltem Wasser unlöslich ist und in siedendem Wasser eine kolloidale Lösung bildet, kann beispielsweise aus Kartoffeln, Maniok, Bataten, Maranta, Mais, Getreide, Reis, Hülsenfrüchte wie beispielsweise Erbsen und Bohnen, Bananen oder dem Mark bestimmter Palmensorten (beispielsweise der Sagopalme) gewonnen werden. Erfindungsgemäß einsetzbar sind natürliche, aus Pflanzen gewonnene Stärken und/oder chemisch oder physikalisch modifizierte Stärken. Eine Modifizierung lässt sich beispielsweise durch Einführung unterschiedlicher funktioneller Gruppen an einer oder mehreren der Hydroxylgruppen der Stärke erreichen. Üblicherweise handelt es sich um Ester, Ether oder Amide der Stärke mit gegebenenfalls substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Resten. Besonders vorteilhaft ist eine mit einer 2-Hydroxypropylgruppe veretherte Maisstärke, wie sie beispielsweise von der Firma National Starch unter der Handelsbezeichnung Amaze® vertrieben wird.

**[0217]** Aber auch nichtionische, vollsynthetische Polymere, wie beispielsweise Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidinon, sind als erfindungsgemäße Verdickungsmittel einsetzbar. Bevorzugte nichtionische, vollsynthetische Polymere werden beispielsweise von der Firma BASF unter dem Handelsnamen Luviskol® vertrieben. Derartige nichtionische Polymere ermöglichen, neben ihren hervorragenden verdickenden Eigenschaften, auch eine deutliche Verbesserung des sensorischen Gefühls der resultierenden Zubereitungen.

**[0218]** Als anorganische Verdickungsmittel haben sich Schichtsilikate (polymere, kristalline Natriumdisilicate) als besonders geeignet im Sinne der vorliegenden Erfindung erwiesen. Insbesondere Tone, insbesondere Magnesium Aluminium Silicate, wie beispielsweise Bentonit, besonders Smektite, wie Montmorillonit oder Hectorit, die gegebenenfalls auch geeignet modifiziert sein können, und synthetische Schichtsilikate, wie beispielsweise das von der Firma Süd Chemie unter der Handelsbezeichnung Optigel® vertriebene Magnesiumschichtsilikat, sind bevorzugt.

**[0219]** Weiterhin können der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zusätzlich mindestens eine gegebenenfalls hydratisierte SiO<sub>2</sub>-Verbindung zugesetzt. Dazu kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, die gegebenenfalls hydratisierten SiO<sub>2</sub>-Verbindungen in Mengen von 0,05 Gew.-% bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,15 Gew.-% bis 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in Mengen von 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die erfindungsgemäße wasserfreie Zusammensetzung, einzusetzen. Die Mengenangaben geben dabei jeweils den Gehalt der SiO<sub>2</sub>-Verbindungen (ohne deren Wasseranteil) in den Mitteln wieder.

**[0220]** Hinsichtlich der gegebenenfalls hydratisierten SiO<sub>2</sub>-Verbindungen unterliegt die vorliegende Erfindung prinzipiell keinen Beschränkungen. Bevorzugt sind Kieselsäuren, deren Oligomeren und Polymeren sowie deren Salze. Bevorzugte Salze sind die Alkalisalze, insbesondere die Kalium und Natriumsalze. Die Natriumsalze sind ganz besonders bevorzugt.

**[0221]** Die gegebenenfalls hydratisierten SiO<sub>2</sub>-Verbindungen können in verschiedenen Formen vorliegen. Erfindungsgemäß bevorzugt werden die SiO<sub>2</sub>-Verbindungen in Form von Kieselgelen (Silicagel) oder besonders bevorzugt als Wasserglas eingesetzt. Diese SiO<sub>2</sub>-Verbindungen können teilweise in wässriger Lösung vorliegen.

**[0222]** Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind Wassergläser, die aus einem Silikat der Formel (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(Na<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>(K<sub>2</sub>O)<sub>p</sub> gebildet werden, wobei n steht für eine positive rationale Zahl und m und p stehen unabhängig voneinander für eine positive rationale Zahl oder für 0, mit den Maßgaben, dass mindestens einer der Parameter m oder p von 0 verschieden ist und das Verhältnis zwischen n und der Summe aus m und p zwi-

schen 1:4 und 4:1 liegt.

**[0223]** Neben den durch die Summenformel beschriebenen Komponenten können die Wassergläser in geringen Mengen noch weitere Zusatzstoffe, wie beispielsweise Phosphate oder Magnesiumsalze, enthalten.

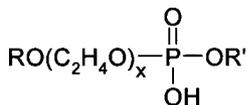
**[0224]** Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Wassergläser werden unter anderem von der Firma Henkel unter den Bezeichnungen Ferrosil® 119, Natronwasserglas 40/42, Portil® A, Portil® AW und Portil® W und von der Firma Akzo unter der Bezeichnung Britesil® C20 vertrieben.

**[0225]** Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Mittel zur Farbveränderung bzw. die Färbezubereitung (FZ) und gegebenenfalls die Oxidationsmittelzubereitung (Ox) als fließfähige Zubereitungen konfektioniert.

**[0226]** Vorzugsweise wird den fließfähigen Zubereitungen (FZ) und gegebenenfalls der Oxidationsmittelzubereitung (Ox) weiterhin ein Emulgator bzw. ein Tensid zugesetzt, wobei oberflächenaktive Substanzen je nach Anwendungsgebiet als Tenside oder als Emulgatoren bezeichnet werden und aus anionischen, kationischen, zwitterionischen, amphoteren und nichtionischen Tensiden und Emulgatoren ausgewählt sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen, so dass erfindungsgemäße Mittel, die zusätzlich anionische, zwitterionische oder nichtionische Tenside enthalten, bevorzugt sind. Diese Stoffe werden nachfolgend ausführlich beschrieben.

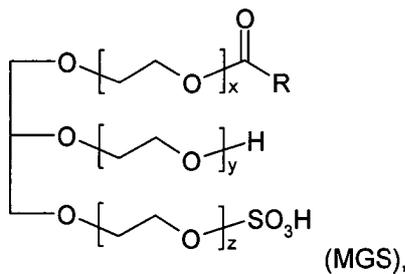
**[0227]** Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie beispielsweise eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 8 bis 30 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 bis 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare und verzweigte Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel  $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_2\text{COOH}$ , in der R eine lineare Alkylgruppe mit 8 bis 30 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 8 bis 24 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 8 bis 24 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 8 bis 24 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 8 bis 24 C-Atomen,
- lineare  $\alpha$ -Olefinsulfonate mit 8 bis 24 C-Atomen,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 8 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen,
- $\alpha$ -Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen,
- Alkylsulfate der Formel  $\text{ROSO}_3\text{H}$ , in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 8 bis 30 C-Atomen ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether,
- 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,
- Alkyl- und/oder Alkenyletherphosphate der Formel



in der R bevorzugt für einen aliphatischen, gegebenenfalls ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, R' für Wasserstoff, einen Rest  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{R}$  und x und y unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 10 steht,

- sulfatierte Fettsäurealkylenglykolester der Formel  $\text{RC}(\text{O})\text{O}(\text{alkO})_n\text{SO}_3\text{H}$ , in der R für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen, gesättigten und/oder ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, alk für  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CHCH}_3\text{CH}_2$  und/oder  $\text{CH}_2\text{CHCH}_3$  und n für eine Zahl von 0,5 bis 5 steht,
- Monoglyceridsulfate und Monoglyceridethersulfate der Formel (MGS)



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, und x, y und z in Summe für 0 oder für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 10 stehen. Typische Beispiele für im Sinne der Erfindung geeignete Monoglycerid(ether)sulfate sind die Umsetzungsprodukte von Laurinsäuremonoglycerid, Kokosfettsäuremonoglycerid, Palmitinsäuremonoglycerid, Stearinsäuremonoglycerid, Ölsäuremonoglycerid und Talgfettsäuremonoglycerid sowie deren Ethylenoxidaddukte mit Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure in Form ihrer Natriumsalze. Vorzugsweise werden Monoglyceridsulfate der Formel (MGS) eingesetzt, in der R für einen linearen Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht.

**[0228]** Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül.

**[0229]** Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat-, Sulfonat- oder Sulfat-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 Kokosacylaminoethyl-N,N-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 INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

**[0230]** Unter amphoteren Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl- oder C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine COOH- oder SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete amphotere 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 24 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte amphotere Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Acylsarcosin.

**[0231]** Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die erfindungsgemäßen Färbemittel weitere, nichtionogene grenzflächenaktive Stoffe, enthalten. Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 1 bis 50 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare und verzweigte Fettalkohole mit 8 bis 30 C-Atomen, wie beispielsweise beispielsweise Lauryl-, Myristyl-, Cetyl-, aber auch Stearyl-, Isostearyl- und Oleylalkohol, an Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- mit einem Methyl- oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest endgruppenverschlossene Anlagerungsprodukte von 1 bis 50 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare und verzweigte Fettalkohole mit 8 bis 30 C-Atomen, an Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie beispielsweise die unter den Verkaufsbezeichnungen Dehydol<sup>®</sup> LS, Dehydol<sup>®</sup> LT (Cognis) erhältlichen Typen,
- Polyglycerinester und alkoxylierte Polyglycerinester, wie beispielsweise Poly(3)glycerindiisostearat (Handelsprodukt: Lameform<sup>®</sup> TGI (Henkel)) und Poly(2)glycerinpolyhydroxystearat (Handelsprodukt: Dehymuls<sup>®</sup> PGPH (Henkel)).
- Polyolfettsäureester, wie beispielsweise das Handelsprodukt Hydagen<sup>®</sup> HSP (Cognis) oder Sovermol-Typen (Cognis),
- höher alkoxylierte, bevorzugt propoxylierte und insbesondere ethoxylierte, Mono-, Di- und Triglyceride, wie beispielsweise Glycerinmonolaurat + 20 Ethylenoxid und Glycerinmonostearat + 20 Ethylenoxid,
- Aminoxide,
- Hydroxymischether,

- Sorbitanfettsäureester und Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester wie beispielsweise die Polysorbate und Sorbitanmonolaurat + 20 Mol Ethylenoxid (EO),
- Zuckerfettsäureester und Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Zuckerfettsäureester,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide und Fettamine,
- Fettsäure-N-alkylglucamide,
- Alkylphenole und Alkylphenolalkoxylate mit 6 bis 21, insbesondere 6 bis 15 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette und 1 bis 30 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten; bevorzugte Vertreter dieser Klasse sind beispielsweise Nonylphenol + 9 EO und Octylphenol + 8 EO;
- Alkylpolyglykoside entsprechend der allgemeinen Formel  $RO-(Z)_x$ , wobei R für Alkyl, Z für Zucker sowie x für die Anzahl der Zuckereinheiten steht. Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside können lediglich einen bestimmten Alkylrest R enthalten. Üblicherweise werden diese Verbindungen aber ausgehend von natürlichen Fetten und Ölen oder Mineralölen hergestellt. In diesem Fall liegen als Alkylreste R Mischungen entsprechend den Ausgangsverbindungen bzw. entsprechend der jeweiligen Aufarbeitung dieser Verbindungen vor.

**[0232]** Als nichtionische Tenside eignen sich insbesondere  $C_8$ - $C_{22}$ -Alkylmono- und oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga. Insbesondere die nichtethoxylierten Verbindungen haben sich als besonders geeignet erwiesen.

**[0233]** Besonders bevorzugt sind solche Alkylpolyglykoside der Formel  $RO-(Z)_x$ , bei denen R

- im Wesentlichen aus  $C_8$ - und  $C_{10}$ -Alkylgruppen,
- im Wesentlichen aus  $C_{12}$ - und  $C_{14}$ -Alkylgruppen,
- im Wesentlichen aus  $C_8$ - bis  $C_{16}$ -Alkylgruppen oder
- im Wesentlichen aus  $C_{12}$ - bis  $C_{16}$ -Alkylgruppen oder
- im Wesentlichen aus  $C_{16}$  bis  $C_{18}$ -Alkylgruppen besteht.

**[0234]** Diese Verbindungen sind dadurch gekennzeichnet, dass als Zuckerbaustein Z beliebige Mono- oder Oligosaccharide eingesetzt werden können. Üblicherweise werden Zucker mit 5 bzw. 6 Kohlenstoffatomen sowie die entsprechenden Oligosaccharide eingesetzt. Solche Zucker sind beispielsweise Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose, Ribose, Xylose, Lyxose, Allose, Altrose, Mannose, Gulose, Idose, Talose und Sucrose. Bevorzugte Zuckerbausteine sind Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose und Sucrose; Glucose ist besonders bevorzugt.

**[0235]** Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside enthalten im Schnitt 1,1 bis 5 Zuckereinheiten. Alkylpolyglykoside mit x-Werten von 1,1 bis 2,0 sind bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Alkylglykoside, bei denen x 1,1 bis 1,8 beträgt.

**[0236]** Auch die alkoxylierten Homologen der genannten Alkylpolyglykoside können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Diese Homologen können durchschnittlich bis zu 10 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten pro Alkylglykosideinheit enthalten.

**[0237]** Als weitere bevorzugte nichtionische Tenside haben sich die Alkylenoxid-Anlagerungsprodukte an gesättigte lineare Fettalkohole und Fettsäuren mit jeweils 2 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol bzw. Fettsäure erwiesen. Zubereitungen mit hervorragenden Eigenschaften werden ebenfalls erhalten, wenn sie als nichtionische Tenside Fettsäureester von ethoxyliertem Glycerin enthalten.

**[0238]** Besonders bevorzugte nichtionogene oberflächenaktive Substanzen sind dabei wegen der einfachen Verarbeitbarkeit Substanzen, die kommerziell als Feststoffe oder Flüssigkeiten in reiner Form erhältlich sind. Die Definition für Reinheit bezieht sich in diesem Zusammenhang nicht auf chemisch reine Verbindungen. Vielmehr können, insbesondere wenn es sich um Produkte auf natürlicher Basis handelt, Mischungen verschiedener Homologen eingesetzt werden, beispielsweise mit verschiedenen Alkylkettenlängen, wie sie bei Produkten auf Basis natürlicher Fette und Öle erhalten werden. Auch bei alkoxylierten Produkten liegen üblicherweise Mischungen unterschiedlicher Alkoxylierungsgrade vor. Der Begriff Reinheit bezieht sich in diesem Zusammenhang vielmehr auf die Tatsache, dass die gewählten Substanzen bevorzugt frei von Lösungsmitteln, Stellmitteln und anderen Begleitstoffen sein sollen.

**[0239]** 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.

**[0240]** Die anionischen, nichtionischen, zwitterionischen oder amphoteren Tenside werden in Mengen von 0,1 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des anwendungsbereiten Mittels, eingesetzt.

**[0241]** Erfindungsgemäß bevorzugt sind ebenfalls kationische Tenside vom Typ quaternärer Ammoniumverbindungen, der Esterquats und der Amidoamine. Bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearylmethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid, sowie die unter den INCI-Bezeichnungen Quaternium-27 und Quaternium-83 bekannten Imidazolium-Verbindungen. Die langen Alkylketten der oben genannten Tenside weisen bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatome auf. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

**[0242]** 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-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil<sup>®</sup>-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

**[0243]** Die Alkylamidoamine werden üblicherweise durch Amidierung natürlicher oder synthetischer Fettsäuren und Fettsäureschnitte mit Dialkylaminoaminen hergestellt und zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus. Eine erfindungsgemäß besonders geeignete Verbindung aus dieser Substanzgruppe stellt das unter der Bezeichnung Tegoamid<sup>®</sup> S 18 im Handel erhältliche Stearamidopropyl-dimethylamin dar.

**[0244]** Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats". Bei Esterquats handelt es sich um bekannte Stoffe, die sowohl mindestens eine Esterfunktion als auch mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe als Strukturelement enthalten. Bevorzugte Esterquats sind quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Triethanolamin, quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen und quaternierten Estersalzen von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Stepantex<sup>®</sup>, Dehyquart<sup>®</sup> und Armocare<sup>®</sup> vertrieben. Die Produkte Armocare<sup>®</sup> VGH-70, ein N,N-Bis(2-Palmitoyloxyethyl)dimethylammoniumchlorid, sowie Dehyquart<sup>®</sup> F-75, Dehyquart<sup>®</sup> C-4046, Dehyquart<sup>®</sup> L80 und Dehyquart<sup>®</sup> AU-35 sind Beispiele für solche Esterquats.

**[0245]** Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat<sup>®</sup> 100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

**[0246]** Die kationischen Tenside sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

**[0247]** In einer bevorzugten Ausführungsform können nicht-ionische, zwitterionische und/oder amphotere Tenside sowie deren Mischungen bevorzugt sein.

**[0248]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann die Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffes durch Emulgatoren gesteigert werden. Solche Emulgatoren sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 4 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<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Polyole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere an Glycerin,
- Ethylenoxid- und Polyglycerin-Anlagerungsprodukte an Methylglucosid-Fettsäureester, Fettsäurealkano-

lamide und Fettsäureglucamide,

- C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga, wobei Oligomerisierungsgrade von 1,1 bis 5, insbesondere 1,2 bis 2,0, und Glucose als Zuckerkomponente bevorzugt sind,
- Gemische aus Alkyl-(oligo)-glucosiden und Fettalkoholen zum Beispiel das im Handel erhältliche Produkt Montanov<sup>®</sup> 68,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Partialester von Polyolen mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen mit gesättigten Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen,
- Sterine, wobei als Sterine eine Gruppe von Steroiden verstanden wird, die am C-Atom 3 des Steroid-Gerüsts eine Hydroxylgruppe tragen und sowohl aus tierischem Gewebe (Zoosterine; Beispiele sind Cholesterin und Lanosterin), aus pflanzlichen Fetten (Phytosterine; Beispiele sind Ergosterin, Stigmasterin und Sitosterin) wie auch aus Pilzen und Hefen (Mykosterine) isoliert werden können.
- Phospholipide, vor allem Glucose-Phospholipide, die z. B. als Lecithine bzw. Phosphatidylcholine aus z. B. Eidotter oder Pflanzensamen (z. B. Sojabohnen) gewonnen werden,
- Fettsäureester von Zuckern und Zuckeralkoholen, wie Sorbit
- Polyglycerine und Polyglycerinderivate wie beispielsweise Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat (Handelsprodukt Dehymuls<sup>®</sup> PGPH)
- Lineare und verzweigte Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen und deren Na-, K-, Ammonium-, Ca-, Mg- und Zn-Salze.

**[0249]** Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Emulgatoren bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des anwendungsbereiten Mittel.

**[0250]** Bevorzugt können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mindestens einen nichtionogenen Emulgator bzw. Tensid mit einem HLB-Wert von 8 bis 18, gemäß den im Römpp-Lexikon Chemie (Hrg. J. Falbe, M. Regitz), 10. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, (1997), Seite 1764, aufgeführten Definitionen enthalten. Nichtionogene Emulgatoren bzw. Tenside mit einem HLB-Wert von 10–15 können erfindungsgemäß besonders bevorzugt sein.

**[0251]** Unter den genannten Emulgatoren-Typen können die Emulgatoren, welche kein Ethylenoxid und/oder Propylenoxid im Molekül enthalten ganz besonders bevorzugt sein.

**[0252]** Insbesondere bevorzugt sind in den erfindungsgemäßen Mitteln zusätzlich Proteine und/oder Proteinderivate pflanzlicher oder tierischer Herkunft wie beispielsweise Erbsen-, Soja-, Weizen- und Mandelproteinhydrolysat oder Akazienprotein sowie Collagen- oder Keratinhydrolysat enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Proteine und/oder Proteinderivate pflanzlicher oder tierischer Herkunft bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des gesamten Mittels.

**[0253]** Weiterhin ist es bevorzugt, in die erfindungsgemäßen Mittel mindestens ein pflanzliches Öl und/oder mindestens ein Pflanzenextrakt einzuarbeiten.

**[0254]** Die pflanzlichen Öle werden bevorzugt durch Pressen erhalten. Beispiele verwendbarer pflanzliche Öle sind Macadamianussöl, Kukuinussöl, Palmöl, Amaranthsaamenöl, Pfirsichkernöl, Avocadoöl, Olivenöl, Kokosöl, Rapsöl, Sesamöl, Jojobaöl, Sojaöl, Erdnussöl, Nachtkerzenöl und Teebaumöl.

**[0255]** Das pflanzliche Öl ist in dem erfindungsgemäßen Mittel bevorzugt in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des gesamten Mittels, enthalten.

**[0256]** Bevorzugt werden die Pflanzenextrakte durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln (wie beispielsweise Ethanol, Isopropanol, Diethylether, Benzin, Benzol, Chloroform) oder durch Wasserdampfdestillation gewonnen. Bevorzugte Pflanzenextrakte sind beispielsweise Extrakte von Blüten (Lindenblüten, Kamillen, Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stängeln und Blättern (Cassis, Rosskastanie, Rooibos, Birke, Melisse, Klee, Weinblättern, Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Cassis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen, Litchi), Wurzeln (Macis, Angelics, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian, Rosmarin), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen, Sandelholz), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax).

**[0257]** Besonders bevorzugt werden die Pflanzenextrakte ausgewählt aus mindestens einem Extrakt aus der

Gruppe Hamamelis (*Hamamelis virginiana* L.), Weinblättern (*Vitis vinifera* L.), Rosen (*Rosa gallica* L.), Sandelholz (*Pterocarpus Santalinus*), Rooibos (*Aspalathus linearis*), Rosskastanie (*Aesculus Hippocastanum* L.), Klee (insbesondere Rotklee, *Trifolium pratense*), Zimt (*Cinnamomum zeylanicum* nees) und Cassis (insbesondere aus Cassis Blättern, *Ribes nigrum* L.).

**[0258]** Die Pflanzenextrakte sind in dem erfindungsgemäßen Mittel bevorzugt in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des gesamten Mittels, enthalten.

**[0259]** Weiterhin kann das erfindungsgemäße Mittel zusätzlich mindestens ein Saccharid als Mono-, Di-, Oligo- und/oder Polysaccharid enthalten. Bevorzugt sind hierbei Mono-, Di- und/oder Oligosaccharide, wie insbesondere D-Glucose, D-Galactose, D-Mannose, D-Fructose, L-Arabinose, D-Xylose, D-Ribose, 2-Desoxy-D-ribose, Saccharose, Maltose, Lactose, Galactose, Trehalose, Cellobiose, Gentiobiose und Isomaltose.

**[0260]** Besonders bevorzugt ist eine Kombination aus D-Glucose und D-Fructose. D-Glucose und D-Fructose können dem erfindungsgemäßen Mittel jeweils in ihrer isolierten Form oder z. B. als Honig bzw. Honigextrakt zugesetzt werden.

**[0261]** Ferner können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidinon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidinon, Vinylpyrrolidinon/Vinylacetat-Copolymere, Polyethylenglykole und Polysiloxane;
- Silikone wie flüchtige oder nicht flüchtige, geradkettige, verzweigte oder cyclische, vernetzte oder nicht vernetzte Polyalkylsiloxane (wie Dimethicone oder Cyclomethicone), Polyarylsiloxane und/oder Polyalkylarylsiloxane, insbesondere Polysiloxane mit organofunktionelle Gruppen, wie substituierten oder unsubstituierten Aminen (Amodimethicone), Carboxyl-, Alkoxy- und/oder Hydroxylgruppen (Dimethiconcopolyole), lineare Polysiloxan(A)-Polyoxyalkylen(B)-Blockcopolymer, gepfropften Silikonpolymere mit nicht silikonhaltigem, organischen Grundgerüst oder mit Polysiloxan-Grundgerüst, wie beispielsweise das unter der IN-CI-Bezeichnung Bis-PEG/PPG-20/20 Dimethicone vertriebene Handelsprodukt Abil B 8832 der Firma Degussa, oder deren Gemischen;
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallyl-ammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylamino-ethylmethacrylat-Vinylpyrrolidinon-Copolymere, Vinylpyrrolidinon-Imidazolium-methochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol;
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methyl-methacrylat/tert-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Diallyldimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere, t-Butylaminoethylmethacrylat/N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid/Acrylat/(Methacrylat)-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidinon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Malein-säureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-t-Butyl-acrylamid-Terpolymere,
- weitere 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-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose, Maleinsäure und Milchsäure,
- 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, Dimethylisobutylid und Cyclodextrine,
- Lösungsmittel und -vermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose,
- quaternierte Amine wie Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkylimidazolium-methosulfat
- Entschäumer wie Silikone,
- Farbstoffe zum Anfärben des Mittels,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol,

- weitere Aminosäuren und Oligopeptide, insbesondere Arginin und/oder Serin,
- Proteinhydrolysate auf tierischer und/oder pflanzlicher Basis, wie beispielsweise Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Seiden- und Milcheiweiß-Proteinhydrolysate, oder Mandel-, Reis-, Erbsen-, Kartoffel- und Weizenproteinhydrolysate, sowie in Form ihrer Fettsäure-Kondensationsprodukte oder gegebenenfalls anionisch oder kationisch modifizierten Derivate,
- Lichtschutzmittel, insbesondere derivatisierte Benzophenone, Zimtsäure-Derivate und Triazine,
- Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes, wie beispielsweise übliche Säuren, insbesondere Genusssäuren und Basen,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothenensäure, Pantolacton, Allantoin, Pyrrolidinoncarbonsäuren und deren Salze sowie Bisabolol,
- Polyphenole, insbesondere Hydroxyzimtsäuren, 6,7-Dihydroxycumarine, Hydroxybenzoesäuren, Catechine, Tannine, Leukoanthocyanidine, Anthocyanidine, Flavanone, Flavone und Flavonole;
- Ceramide, bevorzugt die Sphingolipide wie Ceramide I, Ceramide II, Ceramide 1, Ceramide 2, Ceramide 3, Ceramide 5 und Ceramide 6, oder Pseudoceramide, wie insbesondere N-(C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Acyl)-(C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-acyl)-hydroxyprolin,
- Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen, insbesondere solche der Gruppen A, B<sub>3</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>, C, E, F und H,
- Pflanzenextrakte wie die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennnessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Weißdorn, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Fichtennadel, Roskastanie, Sandelholz, Wacholder, Kokosnuss, Mango, Aprikose, Limone, Litchi, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Malve, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Thymian, Melisse, Hauhechel, Huflattich, Eibisch, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel,
- Cholesterin,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,
- Fettsäurealkanolamide,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
- Pigmente,
- Stabilisierungsmittel für Wasserstoffperoxid und andere Oxidationsmittel,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N<sub>2</sub>O, Dimethylether, CO<sub>2</sub> und Luft,
- Antioxidantien.

**[0262]** Die Auswahl dieser weiteren Stoffe wird der Fachmann gemäß der gewünschten Eigenschaften der Mittel treffen.

**[0263]** Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie der eingesetzten Mengen dieser Komponenten wird ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten einschlägigen Handbücher, z. B. Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen.

**[0264]** Die zusätzlichen Wirk- und Hilfsstoffe werden in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von jeweils 0,0001 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,0005 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Anwendungsmischung, eingesetzt.

**[0265]** Für das Färbeergebnis kann es vorteilhaft sein, den Färbemitteln Ammonium- oder Metallsalze zugeben. 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 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte anwendungsbereite Färbemittel, enthalten.

**[0266]** In einigen Fällen hat es sich gezeigt, dass es zur Steigerung der Färbeleistung insbesondere positiv ist, wenn das erfindungsgemäße Mittel Ammoniumverbindungen enthält. Als weiteren Bestandteil können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen daher mindestens eine Ammoniumverbindung aus der Gruppe Ammoniumchlorid, Ammoniumcarbonat, Ammoniumbicarbonat, Ammoniumsulfat und/oder Ammoniumcarbamat

enthalten. Vorzugsweise sind die Ammoniumverbindungen in einer Menge von 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Mittels, enthalten.

**[0267]** Färbeprozesse auf Keratinfasern laufen üblicherweise im alkalischen Milieu ab. Um die Keratinfasern und auch die Haut so weit wie möglich zu schonen, ist die Einstellung eines zu hohen pH-Wertes jedoch nicht wünschenswert. Daher ist es bevorzugt, wenn der pH-Wert des anwendungsbereiten Mittels zwischen 6,5 und 10,0, insbesondere zwischen 7,0 und 9,5, liegt.

**[0268]** Bei den pH-Werten im Sinne der vorliegenden Erfindung handelt es sich um pH-Werte, die bei einer Temperatur von 22°C gemessen wurden.

**[0269]** In einer weiteren Ausführungsform sind daher solche Mittel erfindungsgemäß bevorzugt, die einen pH-Wert von 6,5 bis 10,0, bevorzugt zwischen 7,0 und 9,5 besitzen.

**[0270]** Zur Einstellung des pH-Werts nutzt der Fachmann Acidifizierungsmittel und Alkalisierungsmittel. Gebräuchliche Acidifizierungsmittel sind verdünnte Mineralsäuren, insbesondere verdünnte Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure, sowie Genussäuren, von denen Citronensäure und Weinsäure besonders bevorzugt eingesetzt werden.

**[0271]** Die zur Einstellung des bevorzugten pH-Wertes erfindungsgemäß verwendbaren Alkalisierungsmittel können aus der Gruppe, die gebildet wird aus organischen Alkalisierungsmitteln, Ammoniak, Alkalimetallhydroxiden, Alkanolaminen, Alkalimetallmetasilikaten, Alkalimetallphosphaten und Alkalimetallhydrogenphosphaten ausgewählt werden.

**[0272]** Als Alkalimetallionen dienen bevorzugt Lithium, Natrium, Kalium, insbesondere Natrium oder Kalium.

**[0273]** Erfindungsgemäß einsetzbare, organische Alkalisierungsmittel werden bevorzugt ausgewählt aus Alkanolaminen aus primären, sekundären oder tertiären Aminen mit einem C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgrundkörper, der mindestens eine Hydroxylgruppe trägt. Besonders bevorzugte Alkanolamine werden aus der Gruppe ausgewählt, die gebildet wird, aus 2-Aminoethan-1-ol (Monoethanolamin), 3-Aminopropan-1-ol, 4-Aminobutan-1-ol, 5-Aminopentan-1-ol, 1-Aminopropan-2-ol (Monoisopropanolamin), 1-Aminobutan-2-ol, 1-Aminopentan-2-ol, 1-Aminopentan-3-ol, 1-Aminopentan-4-ol, 2-Amino-2-methylpropanol, 2-Amino-2-methylbutanol, 3-Amino-2-methylpropan-1-ol, 1-Amino-2-methylpropan-2-ol, 3-Aminopropan-1,2-diol, 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, N,N-Dimethyl-ethanolamin, Methylglucamin, Triethanolamin, Diethanolamin und Triisopropanolamin. Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte Alkanolamine werden ausgewählt aus der Gruppe 2-Aminoethan-1-ol (Monoethanolamin), 2-Amino-2-methylpropan-1-ol, 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol und Triethanolamin. Insbesondere bevorzugte Alkanolamine sind Monoethanolamin und Triethanolamin.

**[0274]** Bevorzugt sind die Alkanolamine in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des anwendungsbereiten Mittels, enthalten.

**[0275]** Weitere erfindungsgemäß vorteilhafte organische Alkalisierungsmittel sind basische Aminosäuren, die bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe werden, die gebildet wird aus L-Arginin, D-Arginin, D/L-Arginin, L-Lysin, D-Lysin, D/L-Lysin. Besonders bevorzugt wird L-Arginin, D-Arginin und/oder D/L-Arginin als Alkalisierungsmittel im Sinne der Erfindung eingesetzt.

**[0276]** Es hat sich aber im Rahmen der Untersuchungen zur vorliegenden Erfindung herausgestellt, dass weiterhin erfindungsgemäß bevorzugte Mittel dadurch gekennzeichnet sind, dass sie zusätzlich ein anorganisches Alkalisierungsmittel enthalten. Das erfindungsgemäße, anorganische Alkalisierungsmittel wird bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, Natriumphosphat, Kaliumphosphat, Natriumsilicat, Kaliumsilicat, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat.

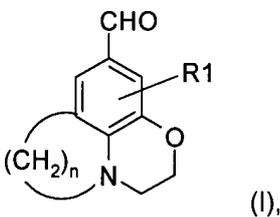
**[0277]** Die als erfindungsgemäßes Alkalisierungsmittel einsetzbaren Alkalimetallhydroxide werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

**[0278]** Es kann erfindungsgemäß vorteilhaft sein, insbesondere zur Vermeidung von Reizungen der Haut und der Schleimhäute, dass das Mittel ammoniakarm, bevorzugt ammoniakfrei ist.

**[0279]** Die Begriffe „ammoniakarm“ bzw. „ammoniakfrei“ im Sinne der Erfindung beziehen sich dabei auf die dem Mittel zugesetzte Ammoniakmenge, wobei der Ammoniakzusatz sowohl als wässrige, alkoholische, wässrig-alkoholische oder anderweitige Lösung als auch durch Ammoniakgaseinleitung oder durch Zusatz von verflüssigtem Ammoniak erfolgen kann. Der Zusatz von Ammoniak kann aber auch durch Verwendung von Ammonium-Salzen erfolgen, wobei das Ammonium-Kation je nach pH-Wert der Zubereitung im Gleichgewicht mit seiner korrespondierenden Base, dem Ammoniak selbst, steht. Die Begriffe „ammoniakfrei“ bzw. „ammoniakarm“ im Sinne der Erfindung beziehen sich daher auch auf Mittel, die Ammonium-Salze in den entsprechenden Mengen enthalten.

**[0280]** Bevorzugte, ammoniakarme Mittel enthalten weniger als 2 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% zugesetzten Ammoniak, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Anwendungszubereitung. Ammoniakfrei im Sinne der Erfindung sind solche Mittel, denen kein Ammoniak durch eine der oben beschriebenen Methoden zugesetzt wurde. Solche Mittel sind ganz besonders bevorzugt.

**[0281]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von mindestens einer Verbindung gemäß Formel (I) in einer Komponente A,

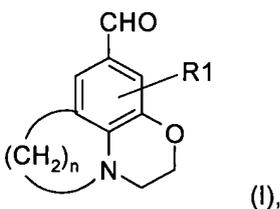


worin R1 und n wie im ersten Erfindungsgegenstand definiert sind, zusammen mit mindestens einer C,H-aciden Verbindung in einer Komponente B als färbende Komponenten in Haarfärbemitteln.

**[0282]** In einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man diejenigen Verbindungen gemäß Formel (I) als färbende Komponente in Haarfärbemitteln, welche aus den im ersten Erfindungsgegenstand benannten bevorzugten und besonders bevorzugten Vertretern ausgewählt werden.

**[0283]** Darüber hinaus kann es bevorzugt sein, zusätzlich mindestens ein Reaktionsprodukt RP aus einer Verbindung gemäß Formel (I) und einer C,H-aciden Verbindung als färbende Komponente in Haarfärbemitteln zu verwenden.

**[0284]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Färbemittel, enthaltend in einem kosmetischen Träger in einer Komponente A mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I),



worin R1 und n wie im ersten Erfindungsgegenstand definiert sind, und in einer Komponente B mindestens eine C,H-acide Verbindung,

auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, für eine Einwirkzeit, bevorzugt von 5 bis 45 Minuten, insbesondere bevorzugt von 15 bis 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

**[0285]** Während der Einwirkzeit des Mittels auf der Faser kann es vorteilhaft sein, den Färbvorgang durch Wärmezufuhr zu unterstützen. Die Wärmezufuhr kann durch eine externe Wärmequelle, wie z. B. warme Luft eines Warmluftgebläses, als auch, insbesondere bei einer Haarfärbung am lebenden Probanden, durch die Körpertemperatur des Probanden erfolgen. Bei letzterer Möglichkeit wird üblicherweise die zu färbende Partie mit einer Haube abgedeckt.

**[0286]** Insbesondere liegt die Temperatur während der Einwirkzeit von 5 bis 60 Minuten zwischen 10°C und 40°C, insbesondere zwischen 20°C und 38°C.

**[0287]** Dabei können die Verbindungen gemäß Formel (I) und die C,H-aciden Verbindungen der Komponente B, insbesondere deren vorstehend benannte bevorzugte und besonders bevorzugte Vertreter, als farbgebende Komponenten 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) oder den C,H-aciden Verbindungen der Komponente B zugesetzt werden. Zwischen dem Auftragen der einzelnen Komponenten können bis zu 30 Minuten Zeitabstand liegen. Auch eine Vorbehandlung der Fasern mit der Salzlösung ist möglich.

**[0288]** Vor der Anwendung des erfindungsgemäßen Mittels in dem erfindungsgemäßen Verfahren kann es wünschenswert sein, die zu färbende keratinhaltige Faser einer Vorbehandlung zu unterziehen. Die zeitliche Abfolge des dazu erforderlichen Vorbehandlungsschritts und der Anwendung des erfindungsgemäßen Mittels muss nicht unmittelbar nacheinander sein, sondern es kann zwischen dem Vorbehandlungsschritt und der Anwendung des erfindungsgemäßen Mittels ein Zeitraum von bis maximal zwei Wochen liegen. Dazu eignen sich mehrere Vorbehandlungsmethoden. Bevorzugt wird die Faser V1 vor der Anwendung des erfindungsgemäßen Mittels einer Blondierung oder V2 vor der Anwendung des erfindungsgemäßen Mittels einer oxidativen Färbung unterzogen.

**[0289]** Entsprechende erfindungsgemäße Verfahren, bei denen die keratinhaltigen Fasern, bevor ein erfindungsgemäßes Färbemittel zur Anwendung kommt, im Rahmen einer Vorbehandlung mit einem Blondiermittel blondiert oder mit einem Oxidationsfärbemittel gefärbt wurden, sind bevorzugt.

**[0290]** Im Rahmen der Vorbehandlung V1 wird die keratinhaltige Faser mit einem Blondiermittel behandelt. Das Blondiermittel enthält neben einem Oxidationsmittel, wie üblicherweise Wasserstoffperoxid, bevorzugt mindestens ein als Oxidations- und Bleichverstärker wirksames anorganisches Persalz, wie z. B. ein Peroxodisulfat von Natrium, Kalium oder Ammonium. Färbungen gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens erhalten durch die Vorbehandlung V1 eine besondere Brillanz und Farbtiefe.

**[0291]** Im Rahmen der Vorbehandlung V2 wird ein Mittel enthaltend vorgenannte Oxidationsfarbstoffvorprodukte als Entwickler- und gegebenenfalls Kupplerkomponenten sowie gegebenenfalls vorgenannte Derivate des Indols bzw. Indolins auf die Faser aufgetragen und nach einer Einwirkzeit gegebenenfalls unter Zusatz von vorgenannten geeigneten Oxidationsmitteln auf dem Haar für 5 bis 45, bevorzugt 10 bis 30 Minuten auf der Keratinfaser belassen. Danach wird das Haar gespült. Durch die anschließende Anwendung des erfindungsgemäßen Mittels kann vorhandenen Oxidationsfärbungen eine neue Farbnuance verliehen werden. Wählt man die Farbnuance des erfindungsgemäßen Mittels in der gleichen Farbnuance der oxidativen Färbung aus, so kann die Färbung vorhandener Oxidationsfärbungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgefrischt werden. Es zeigt sich, dass die Farbauffrischung oder Nuancierung gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens einer Farbauffrischung bzw. Nuancierung allein mit herkömmlichen direktziehenden Farbstoffen in der Farbbrillanz und Farbtiefe überlegen ist.

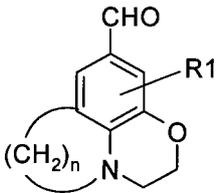
**[0292]** Enthält das Haarfärbemittel neben den Verbindungen gemäß Formel (I) der Komponente A und den C,H-aciden Verbindungen der Komponente B zusätzlich als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid oder ein wasserstoffperoxidhaltiges Oxidationsmittelgemisch, so liegt der pH-Wert des wasserstoffperoxidhaltigen Haarfärbemittels vorzugsweise in einem pH-Bereich von pH 7 bis pH 11, besonders bevorzugt pH 8 bis pH 10. Das Oxidationsmittel kann unmittelbar vor der Anwendung mit dem Haarfärbemittel gemischt und die Mischung auf das Haar aufgebracht werden. Werden die Verbindungen der Formel I und die Komponente B in einem zweistufigen Verfahren auf das Haar appliziert, ist das Oxidationsmittel in einer der beiden Verfahrensstufen zusammen mit der entsprechenden farbgebenden Komponente anzuwenden. Zu diesem Zweck kann es bevorzugt sein, das Oxidationsmittel mit einer der farbgebenden Komponenten in einem Container zu konfektionieren.

**[0293]** Die Verbindungen gemäß Formel (I) der Komponente A und den C,H-aciden Verbindungen der Komponente B können entweder in getrennten Containern oder gemeinsam in einem Container gelagert werden, entweder in einer flüssigen bis pastösen Zubereitung (wässrig oder wasserfrei) oder als Feststoff, beispielsweise als trockenes Pulver. Werden die Komponenten gemeinsam in einer flüssigen Zubereitung gelagert, so sollte diese zur Verminderung einer Reaktion der Komponenten weitgehend wasserfrei sein und einen sauren pH-Wert besitzen. Werden die Komponenten gemeinsam gelagert, so ist es bevorzugt, diese als Feststoff, insbesondere in Form eines bevorzugt mehrschichtigen Formkörpers, z. B. als Tablette zu konfektionieren. Im Falle der mehrschichtigen Formkörper werden die Verbindungen gemäß Formel (I) der Komponente A in eine

Schicht und die C,H-aciden Verbindungen der Komponente B in eine andere Schicht eingearbeitet, wobei zwischen diesen Schichten vorzugsweise eine weitere Schicht als Trennschicht liegt. Die Trennschicht ist frei von Verbindungen der Komponenten A und B.

**[0294]** 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, insbesondere 30°C bis 80°C, Wassers hinzugefügt und eine homogene Mischung hergestellt.

**[0295]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Mittel zur Farbveränderung keratinischer Fasern, welches durch Vermischen von mindestens zwei Komponenten erhalten wird, wobei die erste Komponente (Komponente A) mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) und/oder eines ihrer physiologisch verträglichen Salze von



(I) enthält,

worin R1 und n wie im ersten Erfindungsgegenstand definiert sind, und die zweite Komponente (Komponente B) mindestens eine C,H-acide Verbindung enthält, zur Nuancierung von Oxidationsfärbungen von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren. Bei der Verwendung ist es unerheblich, ob die Nuancierung gleichzeitig während der oxidativen Färbung erfolgt, oder die oxidative Färbung zeitlich vor der Nuancierung liegt.

**[0296]** Die Färbungen keratinhaltiger Fasern sind bekanntermaßen Umwelteinflüssen, wie beispielsweise Licht, Reibung oder Waschungen, ausgesetzt und können dadurch an Brillanz und Farbtiefe verlieren. Schlimmstenfalls stellt sich gegebenenfalls eine Nuancenverschiebung der Färbung ein. Solche gealterten Färbungen keratinhaltiger Fasern können, wenn der Anwender es wünscht, durch eine Farbauffrischung wieder annähernd in den farblichen Zustand versetzt werden, wie er sich unmittelbar nach der ursprünglichen Färbung präsentierte. Es ist erfindungsgemäß, für eine solche Farbauffrischung eine Kombination aus einer Komponente A, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I), und aus einer Komponente B, enthaltend mindestens eine C,H-acide Verbindung, zu verwenden.

**[0297]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von einem Mittel zur Farbveränderung keratinischer Fasern, welches durch Vermischen von mindestens zwei Komponenten erhalten wird, wobei die erste Komponente (Komponente A) mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) und/oder eines ihrer physiologisch verträglichen Salze von



(I) enthält,

worin R1 und n wie im ersten Erfindungsgegenstand definiert sind, und die zweite Komponente (Komponente B) mindestens eine C,H-acide Verbindung enthält, zur Farbauffrischung von mit oxidativen Färbemitteln gefärbten keratinhaltigen Fasern.

**[0298]** Bezüglich weiterer bevorzugter Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verfahren bzw. der erfindungsgemäßen Verwendung gilt mutatis mutandis das zu den erfindungsgemäßen Mitteln Gesagte.

**[0299]** Eine bevorzugte Darreichungsform des erfindungsgemäßen Mittels ist eine Verpackungseinheit (Kit-of-Parts), welche in getrennt voneinander konfektionierten Containern

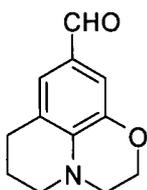
- mindestens eine Komponente A, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) und/oder eines ihrer physiologisch verträglichen Salze,
- mindestens eine Komponente B, enthaltend mindestens eine C,H-acide Verbindung,
- gegebenenfalls mindestens eine Komponente C, enthaltend mindestens eine reaktive Carbonylverbin-

– sowie gegebenenfalls auch gemeinsam mit Komponente A konfektioniert sein kann,  
– sowie gegebenenfalls mindestens eine Oxidationsmittelzubereitung, enthaltend Wasserstoffperoxid oder eine festen Anlagerungsverbindung von Wasserstoffperoxid an anorganische oder organische Verbindungen.

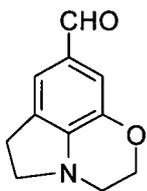
**[0300]** Bevorzugt enthält die Mehrkomponentenverpackungseinheit (Kit-of-Parts) zusätzlich eine Gebrauchsanleitung. Darüber hinaus kann es bevorzugt sein, wenn weiterhin eine Applikationshilfe, wie beispielsweise ein Kamm, eine Bürste oder ein Pinsel, und/oder eine persönliche Schutzausrüstung, wie beispielsweise Einweg-Handschuhe, dem Kit beigelegt ist.

**[0301]** Bezüglich weiterer bevorzugter Ausführungsformen der Mehrkomponentenverpackungseinheit (Kit-of-Parts) gilt mutatis mutandis das zu den erfindungsgemäßen Mitteln Gesagte.

**[0302]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist 2,3,6,7-Tetrahydro-5H-[1,4]oxazino[2,3,4-ij]chinolin-9-carbaldehyd:



**[0303]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist 2,3,5,6-Tetrahydro[1,4]oxazino[2,3,4-hi]indol-8-carbaldehyd.



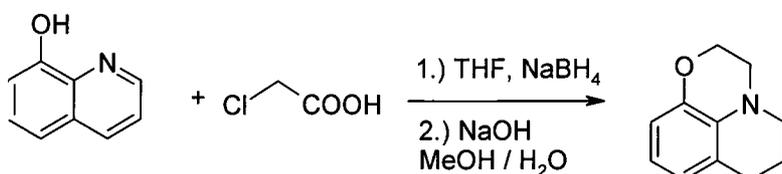
**[0304]** Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung beispielhaft darstellen, ohne sie jedoch darauf zu beschränken und im Schutzzumfang einzuschränken.

#### Beispiele

##### 1. Synthesebeispiele:

Synthese von 2,3,6,7-Tetrahydro-5H-[1,4]oxazino[2,3,4-ij]chinolin-9-carbaldehyd

1. Stufe: Synthese von 2,3,6,7-Tetrahydro-5H-pyrido[1,2,3-d,e]-1,4-benzoxazin



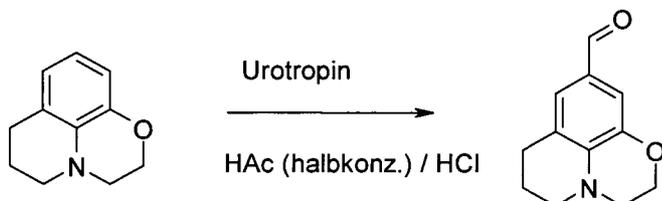
**[0305]** Es wurden 17,4 g (0,12 mol) 8-Hydroxychinolin und 226,8 g (2,40 mol) Chloressigsäure in 300 mL Tetrahydrofuran gelöst. Diese Mischung wurde mittels eines Wasserbades gekühlt und gut gerührt. Zu diesem Gemisch wurden 20,4 g (0,54 mol) Natriumborhydrid portionsweise innerhalb von 50 Minuten hinzugefügt, wobei das Reaktionsgemisch aufschäumte. Nach Beendigung der Zugabe wurde für 3 h auf 80°C erwärmt. Danach wurde die Reaktionslösung im Vakuum komplett eingedampft, der Rückstand mit 750 mL Wasser verdünnt, mit 8%iger Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und anschließend dreimal mit jeweils 150 bis 200 mL Methyl-tert-butylether extrahiert. Die organische Phase wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und dann komplett am Rotationsverdampfer eingedampft. Das auf diese Weise erhaltene Zwischenprodukt wurde in 600 ml 80% wässrigem Methanol gelöst und mit 50 ml einer 2 N Natronlaugebehandlung. Nach 18 ständigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch

im Vakuum komplett am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde mit 900 mL Wasser verdünnt und die Wasserphase dreimal mit jeweils 200 bis 250 mL Methyl-tert-butylether ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde wieder über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer komplett eingengt. Das Produkt blieb in Form eines dunkelbraunen Öls zurück. Ausbeute: 9,2 g (44%)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 1,92 (m, 2H); 2,68 (t, 2H); 3,01 (t, 2H); 3,11 (t, 2H); 4,20 (t, 2H); 6,44 (m, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 21,5; 26,2; 46,9; 48,2; 64,1; 113,0; 116,9; 121,0; 122,6; 132,7; 143,1.

## 2. Stufe: Synthese von 2,3,6,7-Tetrahydro-5H-[1,4]oxazino[2,3,4-ij]chinolin-9-carbaldehyd (A1)



**[0306]** Zu einer Lösung von 9,2 g (0,05 mol) 2,3,6,7-Tetrahydro-5H-pyrido[1,2,3-d,e]-1,4-benzoxazin in 40 mL halbkonzentrierter Essigsäure wurden 13,1 g (0,09 mol) Urotropin (Hexamethylentetramin) gegeben und das resultierende Gemisch für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf 60°C abgekühlt war, wurden 38 mL halbkonzentrierte Salzsäurelösung hinzugegeben. Das hellbraune Reaktionsgemisch wurde auf ca. 200 mL Eis gegossen und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt, dann wurde das ausgefallene Produkt abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 7,3 g (68%).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 1,91 (m, 2H); 2,75 (t, 2H); 3,24 (t, 2H); 3,37 (t, 2H); 4,19 (t, 2H); 6,98 (s, 1H); 7,10 (s, 1H); 9,53 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 20,2; 26,3; 46,9; 48,2; 63,2; 113,2; 120,9; 124,8; 138,7; 142,1; 172,0; 189,5.

## 2. Färbebeispiele

### [0307]

Wässrige Gelformulierung für Komponente A	Gel 1
Aldehyd-Derivat (A1)	10 mmol
Natrosol HR 250	2 g
NaOH (50%ige, wässrige Lösung)	evtl. einige Tropfen
Wasser, vollentsalzt	ad 100 g

**[0308]** Der Aldehyd (Substanz A) wurde in wenig Wasser gelöst bzw. suspendiert. Zur Erhöhung der Löslichkeit wurde bei Bedarf mit einigen Tropfen 50%iger Natronlauge alkalisiert. Anschließend wurde mit Wasser auf 98 g aufgefüllt und bis zur vollständigen Lösung des Aldehyds gerührt (teilweise unter gelindem Erwärmen auf ca. 40°C). Anschließend wurde unter Rühren Natrosol hinzugegeben und der Quellvorgang abgewartet.

Wässrige Gelformulierung für Komponente B	Gel 2
C,H-acide Verbindung	10 mmol
Natrosol HR 250	2 g
Wasser, vollentsalzt	ad 100 g

**[0309]** Die C,H-acide Verbindung (Substanz B) wurde zunächst unter Rühren in wenig Wasser gelöst, dann wurde mit Wasser auf 98 g aufgefüllt. Unter Rühren wurde das Natrosol zugegeben und der Quellvorgang abgewartet.

**[0310]** Die beiden wässrigen Gelformulierungen (Gel 1 und Gel 2) wurden im Verhältnis 1:1 vermischt, dann wurde mit Ammoniak bzw. Weinsäure der pH-Wert eingestellt.

**[0311]** Dieses so erhaltene gebrauchsfertige Haarfärbemittel wurde auf eine Haarsträhne zu 90% ergrauten, nicht vorbehandelten Menschenhaares aufgebracht (Flottenverhältnis Gelmischung/Haare = 2:1) und mit einer Applicette gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 32°C wurde die Strähne mit lauwar-

mem Wasser ausgespült und danach im warmen Luftstrom getrocknet. Die Färbungen wurden visuell unter einer Tageslichtlampe beurteilt.

## Substanz A

A1 2,3,6,7-Tetrahydro-5H-[1,4]oxazino[2,3,4-ij]chinolin-9-carbaldehyd

## Substanz B

B1 1,2-Dihydro-1,3,4,6-tetramethyl-2-oxo-pyrimidiniumhydrogensulfat

B2 1-Allyl-1,2-dihydro-3,4,6-trimethyl-2-oxopyrimidiniumbromid

B3 1,2-Dihydro-1-(2-hydroxyethyl)-3,4,6-trimethyl-2-oxopyrimidinium-p-toluolsulfonat

**[0312]**

Substanz A	Substanz B	pH-Wert	Farbnuanze/Intensität
A1	B1	9,5	violettblau/+++
A1	B1	8,5	blauviolett/+++
A1	B1	7,0	blauviolett/+++
A1	B2	9,3	schwarzblau/+++
A1	B2	8,6	dunkelblau/+++
A1	B2	7,2	schwarzblau/+++
A1	B3	9,5	dunkelblau/+++
A1	B3	8,4	dunkelblau/+++
A1	63	7,2	schwarzblau/+++

Farbintensität:

+++ = hoch

++ = mittel

+ = schlecht

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

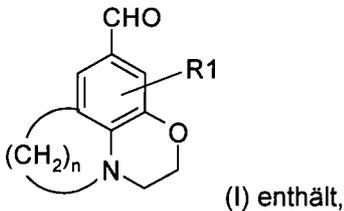
- EP 1534227 [0015]
- EP 1778176 [0015]
- EP 1789014 [0015]
- WO 2006/119819 [0015]
- WO 2007/079802 [0015]
- WO 2008/074578 [0015]
- WO 2004/022016 A1 [0044]
- EP 998908 A2 [0161]

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- H. Baumann et. al., Liebigs Ann. Chem. (1968), 717, 124–136 [0063]
- Römpp-Lexikon Chemie (Hrg. J. Falbe, M. Regitz), 10. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, (1997), Seite 1764 [0250]
- Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989 [0263]

## Patentansprüche

1. Mittel zur Farbveränderung keratinischer Fasern, **dadurch gekennzeichnet**, dass es durch Vermischen von mindestens zwei Komponenten erhalten wird, wobei die erste Komponente (Komponente A) mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) und/oder eines ihrer physiologisch verträglichen Salze



worin

R1 ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Carboxygruppe, eine Sulfonsäuregruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-carbonylgruppe, eine Nitrilgruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Mono-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)aminogruppe, eine Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)aminogruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Heteroarylgruppe steht,

und

n für eine natürliche Zahl von 2 bis 5 steht,

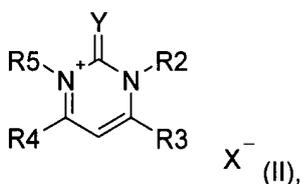
und die zweite Komponente (Komponente B) mindestens eine C,H-acide Verbindung enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) und/oder eines ihrer physiologisch verträglichen Salze enthält, worin R1 für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppe oder ein Halogenatom steht.

3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) und/oder eines ihrer physiologisch verträglichen Salze enthält, worin n für eine der Zahlen 2 oder 3 steht.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A als Verbindung gemäß Formel (I) 2,3,6,7-Tetrahydro-5H-[1,4]oxazino-[2,3,4-ij]chinolin-9-carbaldehyd und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze enthält.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B als C,H-acide Verbindung mindestens eine Verbindung enthält, die ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus Verbindungen gemäß Formel (II),



worin

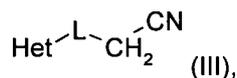
R2 für eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Heteroarylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Heteroaryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe steht,

R3 und R4 jeweils unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Heteroaryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe steht,

unter der Massgabe, dass mindestens einer der Substituenten R3 und R4 ungleich Wasserstoff ist, und dass der Substituent an dem C-Atom, welches mit dem Heterocyclus gemäß Formel (II) verknüpft ist, mindestens zwei Wasserstoffatome trägt,

R5 für eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Heteroaryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe steht,

und X<sup>-</sup> für ein physiologisch verträgliches Anions steht,  
aus Verbindungen gemäß Formel (III)



worin

Het für einen gegebenenfalls substituierten Heteroaromaten steht und  
L für eine direkte Bindung oder eine Carbonylgruppe steht,  
und/oder deren physiologisch verträglichen Salzen.

6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B als C,H-acide Verbindung mindestens eine Verbindung gemäß Formel (III) enthält, worin sich der Rest Het ableitet von einem Heteroaromaten ausgewählt aus Furan, Thiophen, Pyrrol, Isoxazol, Isothiazol, Imidazol, Oxazol, Thiazol, Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, 1,2,3-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,3,5-Triazin, Benzopyrrol, Benzofuran, Benzothiofuran, Benzimidazol, Benzoxazol, Indazol, Benzoisoxazol, Benzoisothiazol, Indol, Chinolin, Isochinolin, Cinnolin, Phthalazin, Chinazolin, Chinoxalin, Acridin, Benzochinolin, Benzoisochinolin, Phenazin, Benzocinnolin, Benzochinazolin, Benzochinoxalin, Phenoxazin, Phenothiazin, Nephthyrin, Phenanthrolin, Indolizin, Chinolizin, Carbolin, Purin, Pteridin und Cumarin, wobei die vorgenannten Heteroaromaten mit mindestens einer Gruppe ausgewählt aus einem Halogenatom, einer Nitrogruppe, einer Thiogruppe, einer Thio-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylgruppe, einer Heteroarylgruppe, einer Arylgruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxygruppe, einer Hydroxygruppe, einer (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Hydroxyalkylgruppe, einer (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Polyhydroxyalkylgruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylgruppe, einer Aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylgruppe, einer Aminogruppe, einer Mono-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)aminogruppe, einer Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)aminogruppe, einer Dialkylaminoalkylgruppe-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NR'R", worin n eine ganze Zahl von 2 und 6 ist und R' und R" unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe bedeutet, welche gegebenenfalls zusammen einen Ring bilden können, substituiert sein können.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B als C,H-acide Verbindung mindestens eine Verbindung enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird aus Salzen des 1,2-Dihydro-1,3,4,6-tetramethyl-2-oxopyrimidiniums, Salzen des 1,2-Dihydro-1,3,4-trimethyl-2-oxopyrimidiniums, Salzen des 1,2-Dihydro-1,3,4,6-tetramethyl-2-thioxopyrimidiniums, Salzen des 1-Allyl-1,2-dihydro-3,4,6-trimethyl-2-oxopyrimidiniums, Salzen des 1,2-Dihydro-1-(2-hydroxyethyl)-3,4,6-trimethyl-2-oxopyrimidiniums und aus 2-(Cyanomethyl)benzimidazol.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich in einer Komponente C mindestens eine reaktive Carbonylverbindung enthält, die ausgewählt wird, aus der Gruppe, bestehend aus 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 4-Hydroxy-2-methoxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxy-5-methoxybenzaldehyd, 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 3,5-Dibrom-4-hydroxy-benzaldehyd, 4-Hydroxy-3-nitrobenzaldehyd, 3-Brom-4-hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-methylbenzaldehyd, 3,5-Dimethyl-4-hydroxy-benzaldehyd, 5-Brom-4-hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd, 4-Diethylamino-2-hydroxybenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-methoxybenzaldehyd, Coniferylaldehyd, 2-Methoxybenzaldehyd, 3-Methoxybenzaldehyd, 4-Methoxybenzaldehyd, 2-Ethoxybenzaldehyd, 3-Ethoxybenzaldehyd, 4-Ethoxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-2,3-dimethoxy-benzaldehyd, 4-Hydroxy-2,5-dimethoxy-benzaldehyd, 4-Hydroxy-2,6-dimethoxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-2-methyl-benzaldehyd, 4-Hydroxy-2,3-dimethyl-benzaldehyd, 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-benzaldehyd, 4-Hydroxy-2,6-dimethyl-benzaldehyd, 3,5-Diethoxy-4-hydroxy-benzaldehyd, 2,6-Diethoxy-4-hydroxy-benzaldehyd, 3-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd, 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd, 2-Ethoxy-4-hydroxy-benzaldehyd, 3-Ethoxy-4-hydroxy-benzaldehyd, 4-Ethoxy-2-hydroxy-benzaldehyd, 4-Ethoxy-3-hydroxy-benzaldehyd, 2,3-Dimethoxybenzaldehyd, 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, 2,6-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxybenzaldehyd, 2,3,4-Trimethoxybenzaldehyd, 2,3,5-Trimethoxybenzaldehyd, 2,3,6-Trimethoxybenzaldehyd, 2,4,6-Trimethoxybenzaldehyd, 2,4,5-Trimethoxybenzaldehyd, 2,5,6-Trimethoxybenzaldehyd, 2-Hydroxybenzaldehyd, 3-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxybenzaldehyd, 2,3-Dihydroxybenzaldehyd, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 2,4-Dihydroxy-3-methyl-benzaldehyd, 2,4-Dihydroxy-5-methyl-benzaldehyd, 2,4-Dihydroxy-6-methyl-benzaldehyd, 2,4-Dihydroxy-3-methoxy-benzaldehyd, 2,4-Dihydroxy-5-methoxy-benzaldehyd, 2,4-Dihydroxy-6-methoxy-benzaldehyd, 2,5-Dihydroxybenzaldehyd, 2,6-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxy-2-methyl-benzaldehyd, 3,4-Dihydroxy-5-methyl-benzaldehyd, 3,4-Dihydroxy-6-methyl-benzaldehyd, 3,4-Dihydroxy-2-methoxy-benzaldehyd, 3,5-Dihydroxybenzaldehyd, 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd, 2,3,5-Trihydroxybenzaldehyd, 2,3,6-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,6-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 2,5,6-Trihydroxybenzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Diethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-hydroxybenzaldehyd, 4-Pyrrolidinobenzaldehyd, 4-Morpholinobenzaldehyd, 2-Morpholinobenzaldehyd, 4-Piperidinobenzaldehyd, 3,5-Dichlor-4-hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-3,5-di-

iod-benzaldehyd, 3-Chlor-4-hydroxybenzaldehyd, 5-Chlor-3,4-dihydroxybenzaldehyd, 5-Brom-3,4-dihydroxybenzaldehyd, 3-Chlor-4-hydroxy-5-methoxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-iod-5-methoxybenzaldehyd, 2-Methoxy-1-naphthaldehyd, 4-Methoxy-1-naphthaldehyd, 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 2,4-Dihydroxy-1-naphthaldehyd, 4-Hydroxy-3-methoxy-1-naphthaldehyd, 2-Hydroxy-4-methoxy-1-naphthaldehyd, 3-Hydroxy-4-methoxy-1-naphthaldehyd, 2,4-Dimethoxy-1-naphthaldehyd, 3,4-Dimethoxy-1-naphthaldehyd, 4-Dimethylamino-1-naphthaldehyd, 2-Nitrobenzaldehyd, 3-Nitrobenzaldehyd, 4-Nitrobenzaldehyd, 4-Methyl-3-nitrobenzaldehyd, 3-Hydroxy-4-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, 6-Nitropiperonal, 2-Nitropiperonal, 5-Nitrovanillin, 2,5-Dinitrosalicylaldehyd, 5-Brom-3-nitrosalicylaldehyd, 4-Nitro-1-naphthaldehyd, 2-Nitrozimtaldehyd, 3-Nitrozimtaldehyd, 4-Nitrozimtaldehyd, 4-Dimethylaminozimtaldehyd, 2-Dimethylaminobenzaldehyd, 2-Chlor-4-dimethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-methylbenzaldehyd, 4-Diethylamino-zimtaldehyd, 4-Dibutylamino-benzaldehyd, 4-Diphenylamino-benzaldehyd, 4-(1-Imidazolyl)-benzaldehyd und Piperonal.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Komponente A gemäß der Formel (I), die C,H-aciden Verbindungen der Komponente B und gegebenenfalls die reaktiven Carbonyl-Verbindungen der Komponente C jeweils in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, 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, Arginin, Histidin, Pyrrolidin, Prolin, Pyrrolidinon, Pyrrolidon-5-carbonsäure, Pyrazol, 1,2,4-Triazol, Piperazidin oder deren beliebigen Gemischen enthält.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 6,5 bis 10,0, bevorzugt zwischen 7,0 und 9,5 besitzt.

12. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Farbauffrischung von mit oxidativen Färbemitteln gefärbten keratinhaltigen Fasern.

13. Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Färbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11 auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, für eine Einwirkzeit, vorzugsweise von 5 bis 45 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

14. 2,3,6,7-Tetrahydro-5H-[1,4]oxazino[2,3,4-ij]chinolin-9-carbaldehyd.

15. 2,3,5,6-Tetrahydro[1,4]oxazino[2,3,4-hi]indol-8-carbaldehyd.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen