



(19)  
 Bundesrepublik Deutschland  
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 026 733 A1** 2005.12.15

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 026 733.2**

(22) Anmeldetag: **28.05.2004**

(43) Offenlegungstag: **15.12.2005**

(51) Int Cl.7: **C07C 217/84**

**C07C 271/40, C07D 263/20, A61K 7/13**

(71) Anmelder:

**Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE**

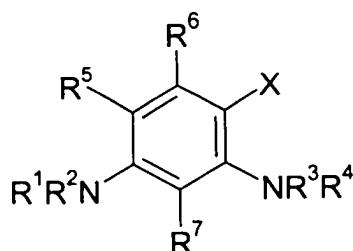
(72) Erfinder:

**Knübel, Georg, Dr., 40219 Düsseldorf, DE;  
 Höffkes, Horst, Dr., 40595 Düsseldorf, DE; Nemitz,  
 Ralph, 41363 Jüchen, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **m-Phenylendiamin-Kupplerkomponenten**

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Mittel zur Färbung keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, enthaltend in einem kosmetisch akzeptablen Träger als Kupplerkomponente mindestens ein m-Phenylendiaminderivat der allgemeinen Formel (I)



mit der Bedeutung

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> unabhängig voneinander H, C<sub>1-6</sub>-Alkyl, C<sub>2-6</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>2-6</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>2-6</sub>-Aminoalkyl, C<sub>2-10</sub>-Alkylaminoalkyl, C<sub>3-12</sub>-Dialkylaminoalkyl,

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> unabhängig voneinander C<sub>1-6</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist durch:

-OH, gegebenenfalls OH-substituiertes C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub> mit R jeweils unabhängig voneinander gegebenenfalls OH-substituiertes C<sub>1-4</sub>-Alkyl,

R<sup>7</sup> H, Halogen oder C<sub>1-6</sub>-Alkoxy, C<sub>1-6</sub>-Alkyl, die gegebenenfalls, außer an dem aromatischen Kern nächstliegenden C-Atom, substituiert sind durch:

-OH, gegebenenfalls OH-substituiertes C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub> mit R jeweils unabhängig voneinander gegebenenfalls OH-substituiertes C<sub>1-4</sub>-Alkyl,

X H, Halogen, C<sub>1-6</sub>-Alkoxy, das gegebenenfalls substituiert ist durch -OH oder C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, oder Salze davon.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zur Färbung keratinischer Fasern, die spezielle m-Phenylendiaminderivate enthalten, ein Verfahren zur Färbung von Haaren mit diesen Mitteln, sowie einen Teil dieser m-Phenylendiaminderivate selbst und Zwischenprodukte, die bei der Herstellung dieser Verbindungen entstehen.

**[0002]** Für das Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, spielen die sogenannten Oxidationsfärbemittel wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Solche Färbemittel enthalten 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.

**[0003]** Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

**[0004]** Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin und 1,3-N,N'-Bis(2-hydroxyethyl)-N,N'-bis(4-aminophenyl)-diaminopropan-2-ol.

**[0005]** Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenole verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5,2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin und 2-Methyl-4-chlor-5-aminophenol.

**[0006]** Mono-Alkyl-substituierte 1,3-Phenylendiamine werden bereits seit längerer Zeit als Kupplerkomponente in oxidativen Haarfarben eingesetzt. So wurde beispielsweise 2,4-Diaminotoluol in der Vergangenheit über viele Jahre eingesetzt, beispielsweise als Blaukuppler für p-Phenylendiamin und p-Tolylendiamin. Auch Di-alkyl-substituierte 1,3-Phenylendiamine wurden bereits als Kupplerkomponente in oxidativen Haarfarben eingesetzt.

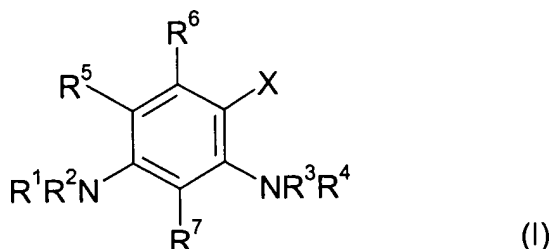
**[0007]** Gute Oxidationsfarbstoffvorprodukte sollen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität und Echtheit ausbilden. Sie sollen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf die Faser besitzen, wobei insbesondere bei menschlichen Haaren keine merklichen Unterschiede zwischen strapaziertem und frisch nachgewachsenem Haar bestehen sollen (Egalisiervermögen). Sie sollen beständig sein gegen Licht, Wärme, Schweiß, Reibung und den Einfluss chemischer Reduktionsmittel, z.B. Dauerwellenflüssigkeiten. Schließlich sollen sie – falls als Haarfärbemittel zur Anwendung kommend – die Kopfhaut nicht zu sehr anfärben, und vor allem sollen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein. Weiterhin soll die erzielte Färbung durch Blondierung leicht wieder aus dem Haar entfernt werden können, falls sie doch nicht den individuellen Wünschen der einzelnen Person entspricht und rückgängig gemacht werden soll.

**[0008]** Allein mit einer Entwicklerkomponente oder einer speziellen Kuppler/Entwicklerkombination gelingt es in der Regel nicht, eine auf dem Haar natürlich wirkende Farbnuance zu erhalten. In der Praxis werden daher üblicherweise Kombinationen verschiedener Entwickler- und/oder Kupplerkomponenten eingesetzt. Es besteht daher ständig Bedarf an neuen, verbesserten Farbstoffkomponenten, die das vorstehende Eigenschaftsprofil zeigen und die auch in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unproblematisch sind.

**[0009]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Kupplerkomponenten zu entwickeln, die die an Oxidationsfarbstoffvorprodukte gestellten Anforderungen, auch hinsichtlich der toxikologischen und dermatologischen Eigenschaften, erfüllen und Färbungen in einem breiten Farbspektrum mit guten Echtheitseigenschaften ermöglichen.

**[0010]** Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass spezielle m-Phenylendiaminderivate den an Kupplerkomponenten gestellten Anforderungen in einem hohen Maße genügen. Die erfindungsgemäßen Kupplerkomponenten ermöglichen insbesondere die Erzeugung von Rottönen mit guten Echtheitseigenschaften.

**[0011]** Ein erster Gegenstand der Erfindung sind daher Mittel zur Färbung keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, enthaltend in einem kosmetisch akzeptablen Träger als Kupperkomponente mindestens ein m-Phenylendiaminderivat der allgemeinen Formel (I)



mit der Bedeutung

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  unabhängig voneinander H,  $C_{1-6}$ -Alkyl,  $C_{2-6}$ -Hydroxyalkyl,  $C_{2-6}$ -Alkoxyalkyl,  $C_{2-6}$ -Aminoalkyl,  $C_{2-10}$ -Alkylaminoalkyl,  $C_{3-12}$ -Dialkylaminoalkyl,

$R^5$ ,  $R^6$  unabhängig voneinander  $C_{1-6}$ -Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist durch:

-OH, gegebenenfalls OH-substituiertes  $C_{1-4}$ -Alkoxy,  $-NH_2$ ,  $-NHR$ ,  $-NR_2$  mit R jeweils unabhängig voneinander gegebenenfalls OH-substituiertes  $C_{1-4}$ -Alkyl,

$R^7$  H, Halogen oder  $C_{1-6}$ -Alkoxy,  $C_{1-6}$ -Alkyl, die gegebenenfalls, außer an dem aromatischen Kern nächstliegenden C-Atom substituiert sind durch:

-OH, gegebenenfalls OH-substituiertes  $C_{1-4}$ -Alkoxy,  $-NH_2$ ,  $-NHR$ ,  $-NR_2$  mit R jeweils unabhängig voneinander gegebenenfalls OH-substituiertes  $C_{1-4}$ -Alkyl,

X H, Halogen,  $C_{1-6}$ -Alkoxy, das gegebenenfalls substituiert ist durch -OH oder  $C_{1-4}$ -Alkoxy, oder Salze davon.

**[0012]** Unter keratinischen Fasern sind dabei erfindungsgemäß Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Obwohl die erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittel in erster Linie zum Färben von Keratinfasern geeignet sind, steht prinzipiell einer Verwendung auch auf anderen Gebieten, insbesondere in der Farbphotographie, nichts entgegen.

**[0013]** Da es sich bei den erfindungsgemäßen m-Phenylendiaminderivaten um Amino-Verbindungen handelt, lassen sich aus diesen in üblicher Weise die bekannten Säureadditionssalze herstellen. Die Erfindung bezieht sich daher sowohl auf die in freier Form vorliegenden Verbindungen als auch auf deren wasserlösliche, physiologisch verträglichen Salze. Beispiele für solche Salze sind die Hydrochloride, die Hydrobromide, die Sulfate, die Phosphate, die Acetate, die Propionate, die Citrate und die Lactate. Die Hydrochloride und die Sulfate sind dabei besonders bevorzugt.

**[0014]** Beispiele für die als Substituenten in den erfindungsgemäßen Verbindungen genannten  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylgruppen, vorzugsweise  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppen, die linear oder verzweigt sein können, sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Pentyl und Hexyl. Ethyl und Methyl sind bevorzugte Alkylgruppen. Als bevorzugte  $C_1$ - bis  $C_6$ -(Mono)hydroxyalkylgruppe können eine Hydroxymethyl-, eine 2-Hydroxyethyl-, eine 3-Hydroxypropyl- oder eine 4-Hydroxybutylgruppe genannt werden. Eine 2-Hydroxyethylgruppe ist besonders bevorzugt.  $C_{2-6}$ -Alkoxyalkylreste weisen insgesamt 2 bis 6 C-Atome auf, die sich auf den Alkoxy- und den Alkylrest verteilen. Es können damit im Alkoxy- bzw. Alkylrest jeweils bis zu 5 C-Atome vorliegen. Bevorzugt handelt es sich um einen  $C_{1-3}$ -Alkoxy- $C_{1-3}$ -Alkylrest, besonders bevorzugt  $C_{1-2}$ -Alkoxy- $C_{1-2}$ -Alkylrest. Sowohl der Alkoxy- als auch der Alkylrest können linear oder verzweigt sein. Sie sind vorzugsweise linear.  $C_{2-6}$ -Aminoalkylreste, vorzugsweise  $C_{2-4}$ -Aminoalkylreste,  $C_{2-10}$ -Alkylaminoalkylreste, vorzugsweise  $C_{2-6}$ -Alkylaminoalkylreste und  $C_{3-12}$ -Dialkylaminoalkylreste, vorzugsweise  $C_{3-9}$ -Dialkylaminoalkylreste können jeweils lineare oder verzweigte Alkylreste aufweisen. Jede einzelne Alkylgruppe weist dabei vorzugsweise 1 bis 3 C-Atome auf. Die in den jeweiligen Gruppen vorliegenden Alkylreste sind vorzugsweise wie vorstehend bei den reinen Alkylresten definiert.

**[0015]** Sofern Reste gegebenenfalls substituiert sind, können, abhängig von der Anzahl der Kohlenstoffatome im Alkyl- oder Alkoxyrest, vorzugsweise 1 bis 3, besonders bevorzugt 1 oder 2, insbesondere ein Substituent vorliegen. Für  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und X können Substituenten vorliegen, die teilweise wiederum durch -OH substituiert sein können. Vorzugsweise liegt dabei nur einer dieser weiteren OH-Substituenten vor.  $C_{1-4}$ -Alkylreste und

$C_{1-4}$ -Alkoxyreste sind wiederum linear oder verzweigt, vorzugsweise linear, und besonders bevorzugt Ethyl oder Methyl. Sofern einer der Reste  $R^1$  bis  $R^7$  und X eine Hydroxylgruppe an einem Alkylrest gebunden enthält, liegt die Hydroxylgruppe vorzugsweise endständig vor, und der Alkylrest ist linear. Ein Hydroxyethylrest ist damit vorzugsweise ein 2-Hydroxyethylrest. Sofern der Rest  $R^7$  ein  $C_{1-6}$ -Alkoxy- oder  $C_{1-6}$ -Alkylrest ist, kann dieser substituiert sein, nicht jedoch an dem C-Atom, das dem aromatischen Kern, an den der Rest  $R^7$  gebunden ist, am nächsten liegt.

**[0016]** Halogen ist im Allgemeinen F, Br, Cl oder I, vorzugsweise Cl oder Br.

**[0017]** Besonders bevorzugt weist ein m-Phenylendiaminderivat der allgemeinen Formel (I) insgesamt maximal vier OH-Gruppen, vorzugsweise maximal zwei OH-Gruppen auf. Es liegen im m-Phenylendiaminderivat der allgemeinen Formel (I) vorzugsweise maximal vier Stickstoffatome, besonders bevorzugt zwei Stickstoffatome vor. Insgesamt liegen, abgesehen von den Hydroxylgruppen, im m-Phenylendiaminderivat der allgemeinen Formel (I) maximal weitere vier Sauerstoffatome, vorzugsweise maximal weitere zwei Sauerstoffatome vor.

**[0018]** Bevorzugte Bedeutungen der Reste werden nachstehend aufgeführt.

**[0019]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_{1-4}$ -Alkyl oder  $C_{2-4}$ -Hydroxyalkyl. Dabei bedeuten besonders bevorzugt  $R^1$  und  $R^3$  Wasserstoff und  $R^2$  und  $R^4$  Wasserstoff oder  $C_{2-4}$ -Hydroxyalkyl.

**[0020]** Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung bedeuten  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander  $C_{1-4}$ -Alkyl.

**[0021]** Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung bedeutet X vorzugsweise Wasserstoff.

**[0022]** Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung bedeutet  $R^7$  vorzugsweise Wasserstoff oder  $C_{1-4}$ -Alkyl.

**[0023]** Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bedeuten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , X Wasserstoff und  $R^5$ ,  $R^6$  Methyl. Dabei bedeutet  $R^7$  besonders bevorzugt Wasserstoff oder Methyl.

**[0024]** Gemäß einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bedeuten  $R^1$ ,  $R^3$ , X,  $R^7$  Wasserstoff,  $R^5$ ,  $R^6$  Methyl und  $R^2$ ,  $R^4$   $-CH_2-CH_2OH$ .

**[0025]** Das erfindungsgemäße Mittel kann ein oder mehrere, beispielsweise mindestens zwei unterschiedliche m-Phenylendiaminderivate, z.B. der allgemeinen Formel (I), enthalten.

**[0026]** Die m-Phenylendiaminderivate der Formel (I) lassen sich mit Hilfe herkömmlicher organischer Methoden herstellen. Beispielfhaft sei an dieser Stelle auf die Versuchsdurchführungen im Rahmen der Ausführungsbeispiele verwiesen.

**[0027]** Die erfindungsgemäßen Mittel zur Färbung keratinischer Fasern enthalten das mindestens eine m-Phenylendiaminderivat der allgemeinen Formel (I) vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel.

**[0028]** Das Mittel zur Färbung keratinischer Fasern kann dabei aus beliebigen geeigneten Mitteln ausgewählt werden, die insbesondere zur Färbung menschlicher Haare geeignet sind. Als kosmetisch akzeptabler Träger wird dabei insbesondere ein ansonsten üblicher Träger von Mitteln zur Färbung menschlicher Haare eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Färbemittel können dabei, abgesehen von den m-Phenylendiaminderivaten der allgemeinen Formel (I) entsprechend bekannter Färbemittel zusammengesetzt sein bzw. die für diese üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Beispiele weiterer geeigneter und erfindungsgemäß bevorzugter Inhaltsstoffe sind nachstehend angegeben.

**[0029]** Erfindungsgemäße Mittel können die nachstehenden Inhaltsstoffe in den angegebenen Mengen aufweisen.

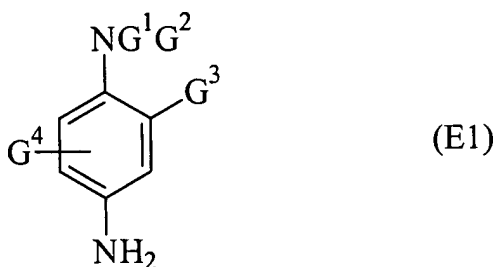
Entwickler	0,05-5 %
Kuppler	0,05-5 %
Tenside, Emulgatoren	0,1-20 %
Fettalkohole und andere Emulsionsbildner	0,5-20 %
Komplexierungsmittel	0,05-10 %
Puffermittel	0,1-1,0 %
Löslichkeitsvermittler + Lösungsmittel	0,5-15 %
pH-Stellmittel	nach Bedarf
Parfümöle	0,1-0,6 %
Polymere	0,1-5 %
Wasser	50-98 %

**[0030]** Geeignete Färbemittel-Zusammensetzungen sind beispielsweise in DE-U1-299 11 819, DE-A-101 25 451, DE-U1-201 11 036 sowie dem Fachbuch Kosmetik, Hrsg. W. Umbach, 2. Aufl. 1995, G. Thieme Verlag Stuttgart, New York beschrieben.

**[0031]** Neben den m-Phenylendiaminderivaten der Formel (I) können die erfindungsgemäßen Färbemittel ferner mindestens eine Entwicklerkomponente enthalten.

**[0032]** Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

**[0033]** Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Phenylendiaminderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Phenylendiaminderivate der Formel (E1)



wobei

- G<sup>1</sup> steht für ein Wasserstoffatom, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylrest, einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylrest, einen (C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-alkylrest, einen 4'-Aminophenylrest oder einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe, einem Phenyl- oder einem 4'-Aminophenylrest substituiert ist;
- G<sup>2</sup> steht für ein Wasserstoffatom, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylrest, einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylrest, einen (C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-alkylrest oder einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe substituiert ist;
- G<sup>3</sup> steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie ein Chlor-, Brom-, Iod- oder Fluoratom, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylrest, einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylrest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxyrest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Acetylaminoalkoxyrest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Mesylaminoalkoxyrest oder einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Carbamoylaminoalkoxyrest;
- G<sup>4</sup> steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest oder
- wenn G<sup>3</sup> und G<sup>4</sup> in ortho-Stellung zueinander stehen, können sie gemeinsam eine verbrückende α,ω-Alkylendioxygruppe, wie beispielsweise eine Ethylendioxygruppe bilden.

**[0034]** Beispiele für die als Substituenten in den Verbindungen genannten C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkylreste sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Butyl. Ethyl und Methyl sind bevorzugte Alkylreste. Bevorzugte C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxyreste sind beispielsweise eine Methoxy- oder eine Ethoxygruppe. Weiterhin können als bevorzugte Beispiele für eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe eine Hydroxymethyl-, eine 2-Hydroxyethyl-, eine 3-Hydroxypropyl- oder eine 4-Hydroxybutylgruppe genannt werden. Eine 2-Hydroxyethylgruppe ist besonders bevorzugt. Eine besonders bevorzugte C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe ist die 1,2-Dihydroxyethylgruppe. Beispiele für Halogenatome sind F-, Cl- oder Br-Atome, Cl-Atome sind ganz besonders bevorzugt. Die weiteren verwendeten Begriffe leiten sich von den hier gegebenen Definitionen ab. Beispiele für stickstoffhaltige Gruppen der For-

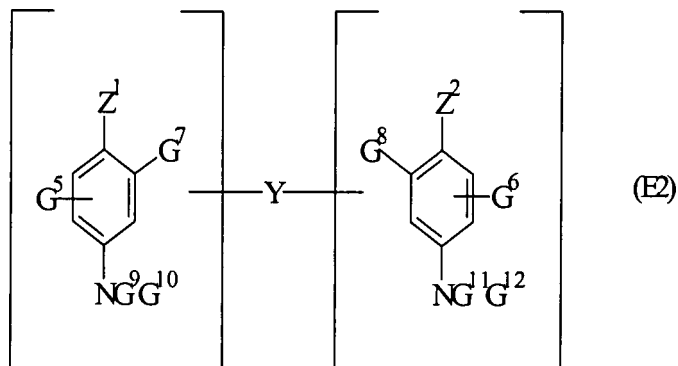
mel (E1) sind insbesondere die Aminogruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monoalkylaminogruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Dialkylaminogruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Trialkylammoniumgruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylaminogruppen, Imidazolium und Ammonium.

**[0035]** Besonders bevorzugte p-Phenylendiamine der Formel (E1) sind ausgewählt aus p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, 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-(β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-amino-2-methylanilin, 4-N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-amino-2-chloranilin, 2-(β-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(α,β-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Fluor-p-phenylendiamin, 2-Isopropyl-p-phenylendiamin, N-(β-Hydroxypropyl)-p-phenylendiamin, 2-Hydroxymethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-3-methyl-p-phenylendiamin, N,N-(Ethyl,β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(β,γ-Dihydroxypropyl)-p-phenylendiamin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin, 2-(β-Hydroxyethoxy)-p-phenylendiamin, 2-(β-Acetylaminoethoxy)-p-phenylendiamin, N-(β-Methoxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin, wobei auch anstelle von 3-methylphenyl allgemein Phenyl oder C<sub>1-6</sub>-Alkylphenyl vorliegen kann, und 5,8-Diaminobenzo-1,4-dioxan sowie ihren physiologisch verträglichen Salzen.

**[0036]** Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt eingesetzte p-Phenylendiaminderivate der Formel (E1) sind p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, 2-(β-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(α,β-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin und N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin.

**[0037]** Es kann erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente Verbindungen einzusetzen, die mindestens zwei aromatische Kerne enthalten, die mit Amino- und/oder Hydroxylgruppen substituiert sind.

**[0038]** 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:

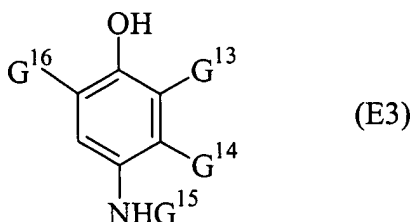
- Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> stehen unabhängig voneinander für einen Hydroxyl- oder NH<sub>2</sub>-Rest, der gegebenenfalls durch einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest, durch einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylrest und/oder durch eine Verbrückung Y substituiert ist oder 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 Alkylring, 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>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxyreste substituiert sein kann, oder eine direkte Bindung,
- G<sup>5</sup> und G<sup>6</sup> stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylrest, einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylrest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Aminoalkylrest oder eine direkte Verbindung zur Verbrückung Y,
- G<sup>7</sup>, G<sup>8</sup>, G<sup>9</sup>, G<sup>10</sup>, G<sup>11</sup> und G<sup>12</sup> stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine direkte Bindung zur Verbrückung Y oder einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest, mit den Maßgaben, dass
- die Verbindungen der Formel (E2) nur eine Verbrückung Y pro Molekül enthalten und
- die Verbindungen der Formel (E2) mindestens eine Aminogruppe enthalten, die mindestens ein Wasserstoffatom trägt.

**[0039]** Die in Formel (E2) verwendeten Substituenten sind analog zu den obigen Ausführungen definiert.

**[0040]** Bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (E2) sind insbesondere: N,N'-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, N,N'-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-ethylendiamin, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Bis-(4-methyl-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Diethyl-N,N'-bis-(4'-amino-3'-methylphenyl)-ethylendiamin, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,3-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-propan-2-ol, 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 und ihre physiologisch verträglichen Salze.

**[0041]** Ganz besonders bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (E2) sind N,N'-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-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 und 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan oder eines ihrer physiologisch erträglichen Salze.

**[0042]** 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:

- G<sup>13</sup> steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylrest, einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylrest, einen (C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-alkylrest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Aminoalkylrest, einen Hydroxy-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-alkylaminorest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxyrest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl-(C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>)-aminoalkylrest oder einen (Di-C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylamino)-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-alkylrest, und
- G<sup>14</sup> steht für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylrest, einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylrest, einen (C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-alkylrest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Aminoalkylrest oder einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Cyanoalkylrest,
- G<sup>15</sup> steht für Wasserstoff, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylrest, einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylrest, einen Phenylrest oder einen Benzylrest, und
- G<sup>16</sup> steht für Wasserstoff oder ein Halogenatom.

**[0043]** Die in Formel (E3) verwendeten Substituenten sind analog zu den obigen Ausführungen definiert.

**[0044]** Bevorzugte p-Aminophenole der Formel (E3) sind insbesondere p-Aminophenol, N-Methyl-p-aminophenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Hydroxymethylamino-4-aminophenol, 4-Amino-3-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-( $\beta$ -hydroxyethoxy)-phenol, 4-Amino-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-methoxymethyl-phenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-( $\beta$ -hydroxyethyl-aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-( $\alpha,\beta$ -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.

**[0045]** Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (E3) sind p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-( $\alpha,\beta$ -dihydroxyethyl)-phenol und 4-Amino-2-(diethylaminomethyl)-phenol.

**[0046]** 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.

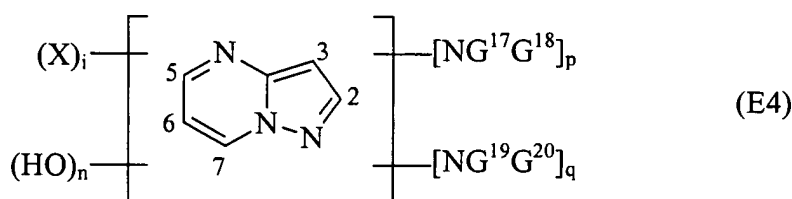
**[0047]** Weiterhin kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus heterocyclischen Entwicklerkomponenten, wie beispielsweise den Pyridin-, Pyrimidin-, Pyrazol-, Pyrazol-Pyrimidin-Derivaten und ihren physiologisch verträglichen Salzen.

**[0048]** Bevorzugte Pyridin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die in den Patenten GB 1 026 978 und GB 1 153 196 beschrieben werden, wie 2,5-Diamino-pyridin, 2-(4'-Methoxyphenyl)-amino-3-amino-pyridin, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 2-( $\beta$ -Methoxyethyl)-amino-3-amino-6-methoxy-pyridin und 3,4-Diamino-pyridin.

**[0049]** Bevorzugte Pyrimidin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die im deutschen Patent DE 2 359 399, der japanischen Offenlegungsschrift JP 02019576 A2 oder in der Offenlegungsschrift WO 96/15765 beschrieben werden, wie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 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.

**[0050]** Bevorzugte Pyrazol-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die in den Patenten DE 3 843 892, DE 4 133 957 und Patentanmeldungen WO 94/08969, WO 94/08970, EP-740 931 und DE 195 43 988 beschrieben werden, wie 4,5-Diamino-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -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-tert.-butyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-tert.-butyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -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-( $\beta$ -aminoethyl)-amino-1,3-dimethylpyrazol, 3,4,5-Triaminopyrazol, 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazol, 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazol und 3,5-Diamino-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino-1-methylpyrazol.

**[0051]** Bevorzugte Pyrazol-Pyrimidin-Derivate sind insbesondere die Derivate des Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin der folgenden Formel (E4) und dessen tautomeren Formen, sofern ein tautomeres Gleichgewicht besteht:



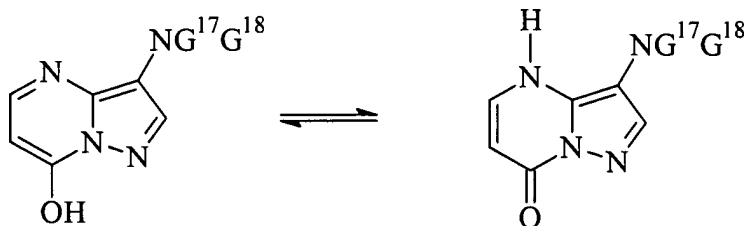
wobei:

- $G^{17}$ ,  $G^{18}$ ,  $G^{19}$  und  $G^{20}$  unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylrest, einen Aryl-Rest, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkylrest, einen  $C_2$ - bis  $C_4$ -Polyhydroxyalkylrest, einen ( $C_1$ - bis  $C_4$ )-Alkoxy-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkylrest, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Aminoalkylrest, der gegebenenfalls durch ein Acetyl-Ureid- oder einen Sulfonyl-Rest geschützt sein kann, einen ( $C_1$ - bis  $C_4$ )-Alkylamino-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkylrest, einen Di-[( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkyl]-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-aminoalkylrest, wobei die Dialkyl-Reste gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkyl- oder einen Di-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-[Hydroxyalkyl]-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-aminoalkylrest,
- die X-Reste stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylrest, einen Aryl-Rest, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkylrest, einen  $C_2$ - bis  $C_4$ -Polyhydroxyalkylrest, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Aminoalkylrest, einen ( $C_1$ - bis  $C_4$ )-Alkylamino-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkylrest, einen Di-[( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkyl]-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-aminoalkylrest, wobei die Dialkyl-Reste gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkyl- oder einen Di-( $C_1$ - bis  $C_4$ -hydroxyalkyl)-aminoalkylrest, einen Aminorest, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl- oder Di-( $C_1$ - bis  $C_4$ -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  $NG^{17}G^{18}$  und  $NG^{19}G^{20}$  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  $NG^{17}G^{18}$  (oder  $NG^{19}G^{20}$ ) und die Gruppe OH belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);

**[0052]** Die in Formel (E4) verwendeten Substituenten sind analog zu den obigen Ausführungen definiert.



**[0053]** Wenn das Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin der obenstehenden Formel (E4) 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:



Unter den Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidinen der obenstehenden Formel (E4) kann man insbesondere nennen:

- Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,5-Dimethyl-pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,5-diamin;
- 2,7-Dimethyl-pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,5-diamin;
- 3-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol;
- 3-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol;
- 2-(3-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-ethanol;
- 2-(7-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-ethanol;
- 2-[(3-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol;
- 2-[(7-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol;
- 5,6-Dimethylpyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,6-Dimethylpyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 3-Amino-7-dimethylamino-2,5-dimethylpyrazol-[1,5-a]-pyrimidin;

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

**[0054]** Die Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidine der obenstehenden Formel (E4) können wie in der Literatur beschrieben durch Zyklisierung ausgehend von einem Aminopyrazol oder von Hydrazin hergestellt werden.

**[0055]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel mindestens eine weitere Kupplerkomponente.

**[0056]** Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5,2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlor-resorcin, 4-Chlor-resorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin und 2-Methyl-4-chlor-5-aminophenol.

**[0057]** Erfindungsgemäß bevorzugte weitere Kupplerkomponenten sind

- m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoroacetylamino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 3-(Diethylamino)-phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methylamino)-benzol, 3-Ethylamino-4-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol,
- o-Aminophenol und dessen Derivate,
- m-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 2,4-Diaminophenoxyethanol, 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, 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol, 2-[(3-[2-Hydroxyethyl]amino)-2-methoxy-5-methylphenyl]amino)ethanol, 3-Amino-4-(2-methoxyethoxy)-5-methylphenylamin, 2-[(3-[2-Hydroxyethyl]amino)-4-methoxy-5-methylphenyl]amino)ethanol und 2-[(3-Morpholin-4-ylphenyl)amino]ethanol,
- o-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 3,4-Diaminobenzoessäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol,
- Di- beziehungsweise Trihydroxybenzolderivate wie beispielsweise Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und

1,2,4-Trihydroxybenzol,

- Pyridinderivate wie beispielsweise 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 und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin,
- Naphthalinderivate wie beispielsweise 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin,
- Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Aminobenzomorpholin,
- Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,
- Pyrazolderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on,
- Indolderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol,
- Pyrimidinderivate, wie beispielsweise 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, oder
- Methylendioxybenzolderivate wie beispielsweise 1-Hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol.

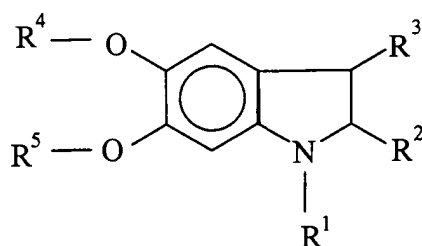
**[0058]** Erfindungsgemäß besonders bevorzugte weitere Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2-({3-[2-Hydroxyethyl]amino}-2-methoxy-5-methylphenyl)amino)ethanol, 2-({3-[2-Hydroxyethyl]amino}-4-methoxy-5-methylphenyl)amino)ethanol und 2-[(3-Morpholin-4-ylphenyl)amino]ethanol.

**[0059]** Als erfindungsgemäß besonders geeignet haben sich die folgenden Kuppler/Entwicklerkombinationen erwiesen:

p-Toluylendiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 1-(2-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)-4,5-diaminopyrazol sowie Bis-(2-Hydroxy-5-aminophenyl)methan jeweils in Kombination mit den Verbindungen aus den Beispielen, insbesondere mit 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,5-dimethylphenyl}amino)ethanol.

**[0060]** In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die Färbemittel mindestens eine Vorstufe eines naturalogenen Farbstoffs enthalten. Als Vorstufen naturalogener Farbstoffe werden bevorzugt solche Indole und Indoline eingesetzt, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe, 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 zweiten bevorzugten Ausführungsform enthalten die Färbemittel mindestens ein Indol- und/oder Indolinderivat.

**[0061]** Besonders gut als Vorstufen naturalogener Haarfarbstoffe geeignet sind Derivate des 5,6-Dihydroxyindolins der Formel (IIa),



(IIa)

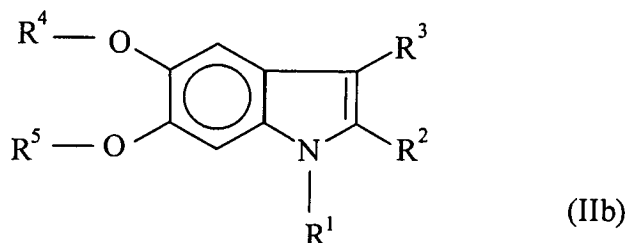
in der unabhängig voneinander

- R<sup>1</sup> 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,
- R<sup>2</sup> steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
- R steht für Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe,
- R<sup>4</sup> steht für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine Gruppe -CO-R<sup>6</sup>, in der R<sup>6</sup> steht für eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, und
- R<sup>5</sup> steht für eine der unter R<sup>4</sup> genannten Gruppen, sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

**[0062]** 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, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure sowie das 6-Hydroxyindolin, das 6-Aminoindolin und das 4-Aminoindolin.

**[0063]** 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.

**[0064]** Als Vorstufen naturalogener Haarfarbstoffe hervorragend geeignet sind weiterhin Derivate des 5,6-Dihydroxyindols der Formel (Iib),



in der unabhängig voneinander

- R<sup>1</sup> steht für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe,
- R<sup>2</sup> steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
- R<sup>3</sup> steht für Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe,
- R<sup>4</sup> steht für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine Gruppe -CO-R<sup>6</sup>, in der R<sup>6</sup> steht für eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, und
- R<sup>5</sup> steht für eine der unter R<sup>4</sup> genannten Gruppen,
- sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

**[0065]** 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, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

**[0066]** 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.

**[0067]** Die Indolin- und Indol-Derivate können in den erfindungsgemäßen Färbemitteln sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z. B. der Hydrochloride, der Sulfate und Hydrobromide, eingesetzt werden. Die Indol- oder Indolin-Derivate sind in diesen üblicherweise in Mengen von 0,05-10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2-5 Gew.-% enthalten.

**[0068]** In einer weiteren Ausführungsform kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, das Indolin- oder Indol-derivat in Färbemitteln in Kombination mit mindestens einer Aminosäure oder einem Oligopeptid einzusetzen. Die Aminosäure ist vorteilhafterweise eine  $\alpha$ -Aminosäure; ganz besonders bevorzugte  $\alpha$ -Aminosäuren sind Arginin, Ornithin, Lysin, Serin und Histidin, insbesondere Arginin.

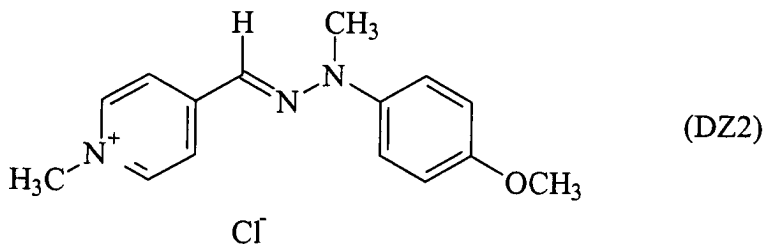
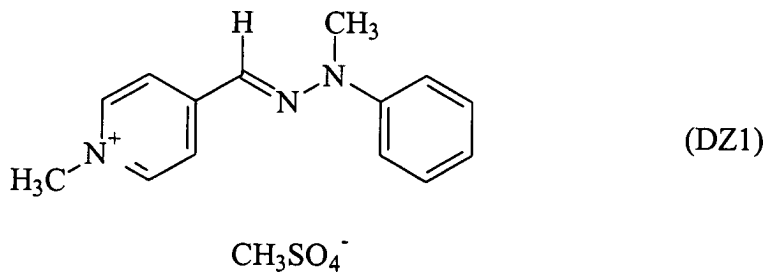
**[0069]** Neben den erfindungsgemäßen m-Phenylendiaminderivaten der Formel (I) können die erfindungsgemäßen Färbemittel in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zur Nuancierung einen oder mehrere direktziehende Farbstoffe enthalten. Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte 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, Acid Yellow 1, Acid Yellow 10, Acid Yellow 23, Acid Yellow 36, HC Orange 1, Disperse Orange 3, Acid Orange 7, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, Acid Red 33, Acid Red 52, HC Red BN, Pigment Red 57:1, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Acid Blue 7, Acid Green 50, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Acid Violet 43, Disperse Black 9, Acid Black 1, und Acid Black 52 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 2-Amino-4-nitrophenol, 1,4-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 3-Nitro-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)-aminophenol, 2-(2'-Hydroxyethyl)-amino-4,6-dinitrophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)amino-4-methyl-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-5-chlor-2-nitrobenzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 1-(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, 4-Ami-

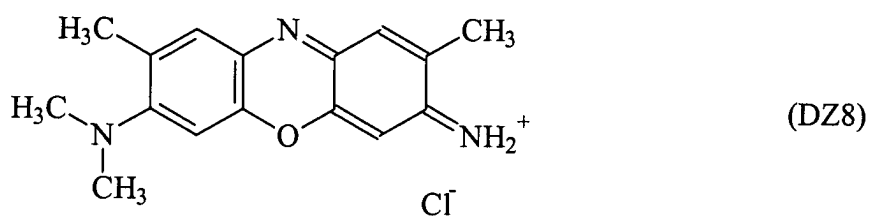
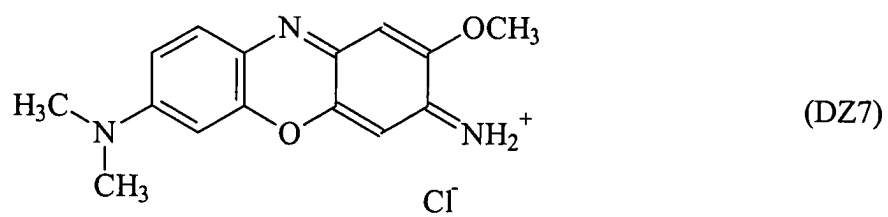
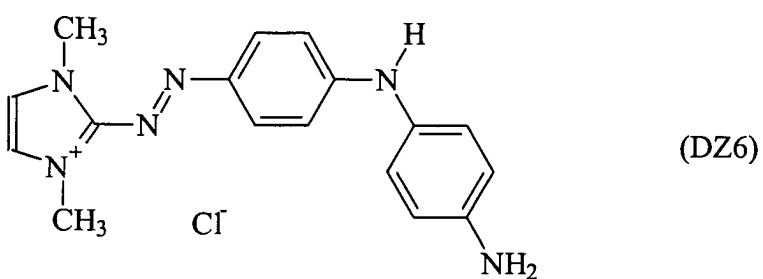
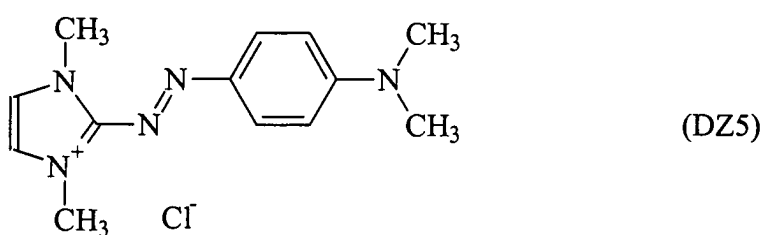
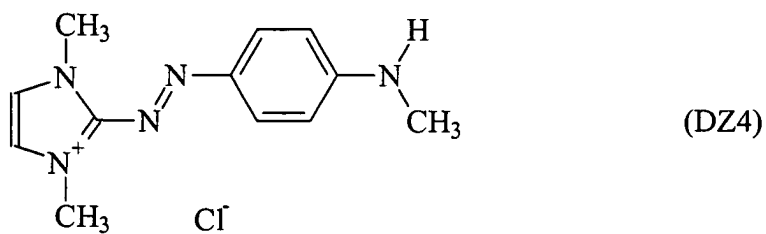
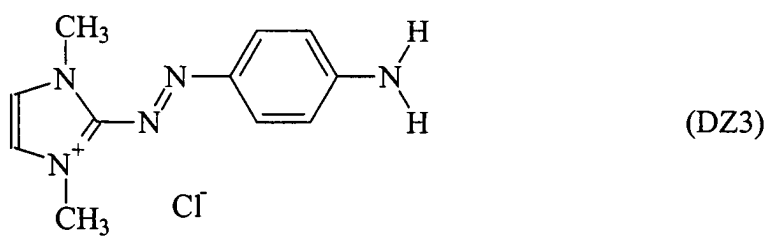
no-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, Pikraminsäure und deren Salze, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol.

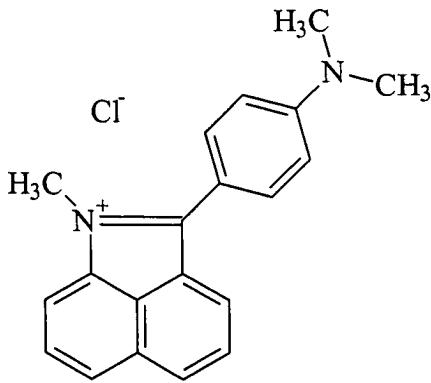
**[0070]** Ferner können die erfindungsgemäßen Mittel einen kationischen direktziehenden Farbstoff enthalten. Besonders bevorzugt sind dabei

- (a) kationische Triphenylmethanfarbstoffe, wie beispielsweise Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Violet 2 und Basic Violet 14,
- (b) aromatische 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.

**[0071]** Bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe der Gruppe (c) sind insbesondere die folgenden Verbindungen:







(DZ9)

**[0072]** 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).

**[0073]** Die kationischen direktziehenden Farbstoffe, die unter der Marke Arianor<sup>®</sup> vertrieben werden, sind erfindungsgemäß ebenfalls ganz besonders bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe.

**[0074]** Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

**[0075]** Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie sie beispielsweise in Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzem Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten sind, enthalten.

**[0076]** Es ist nicht erforderlich, dass die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, 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.

**[0077]** Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärbe- und -tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248-250; direktziehende Farbstoffe) sowie Kapitel 8, Seiten 264-267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe "Dermatology" (Hrg.: Ch., Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das "Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe", herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

**[0078]** Die erfindungsgemäßen Färbemittel können weiterhin alle für solche Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

**[0079]** Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslichmachende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel  $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$ , in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,

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

**[0080]** Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten  $C_8-C_{22}$ -Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Iso-stearinsäure und Palmitinsäure.

**[0081]** Nichtionogene Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykolethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- $C_{12}-C_{22}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- $C_8-C_{22}$ -Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga sowie
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl.

**[0082]** Bevorzugte nichtionische Tenside sind Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel  $R^1O-(Z)_x$ . Diese Verbindungen sind durch die folgenden Parameter gekennzeichnet.

**[0083]** Der Alkylrest  $R^1$  enthält 6 bis 22 Kohlenstoffatome und kann sowohl linear als auch verzweigt sein. Bevorzugt sind primäre lineare und in 2-Stellung methylverzweigte aliphatische Reste. Solche Alkylreste sind beispielsweise 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl, 1-Cetyl und 1-Stearyl. Besonders bevorzugt sind 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl. Bei Verwendung sogenannter "Oxo-Alkohole" als Ausgangsstoffe überwiegen Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

**[0084]** Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside können beispielsweise nur einen bestimmten Alkylrest  $R^1$  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.

**[0085]** Besonders bevorzugt sind solche Alkylpolyglykoside, bei denen  $R^1$

- 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 besteht.

**[0086]** Als Zuckerbaustein Z können beliebige Mono- oder Oligosaccharide eingesetzt werden. 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.

**[0087]** Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside enthalten im Schnitt 1,1 bis 5 Zuckereinheiten. Alkylpolyglykoside mit x-Werten von 1,1 bis 1,6 sind bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Alkylglykoside, bei denen x 1,1 bis 1,4 beträgt.

**[0088]** Die Alkylglykoside können neben ihrer Tensidwirkung auch dazu dienen, die Fixierung von Duftkomponenten auf dem Haar zu verbessern. Der Fachmann wird also für den Fall, dass eine über die Dauer der Haarbehandlung hinausgehende Wirkung des Parfümöles auf dem Haar gewünscht wird, bevorzugt zu dieser Substanzklasse als weiterem Inhaltsstoff der erfindungsgemäßen Zubereitungen zurückgreifen.

**[0089]** 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.

**[0090]** Weiterhin können, insbesondere als Co-Tenside, zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktive Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine  $-COOL^{(-)}$ - oder  $-SO_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammonium-glycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminoethyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-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.

**[0091]** Ebenfalls insbesondere als Co-Tenside geeignet sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkyl- oder Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine  $-COOH$ - oder  $-SO_3H$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das  $C_{12-18}$ -Acylsarcosin.

**[0092]** Erfindungsgemäß können als kationische Tenside insbesondere solche vom Typ der quartären Ammoniumverbindungen, der Esterquats und der Amidoamine eingesetzt werden.

**[0093]** Bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid, 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.

**[0094]** 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 Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Marken 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 und Dehyquart<sup>®</sup> AU-35 sind Beispiele für solche Esterquats.

**[0095]** Die Alkylamidoamine werden üblicherweise durch Amidierung natürlicher oder synthetischer Fettsäuren und Fettsäureschnitte mit Dialkylaminoaminen hergestellt. Eine erfindungsgemäß besonders geeignete Verbindung aus dieser Substanzgruppe stellt das unter der Marke Tegoamid<sup>®</sup> S 18 im Handel erhältliche Stearamidopropyl-dimethylamin dar.

**[0096]** Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

**[0097]** 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 hydroxylamino-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).

**[0098]** Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß INCI-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

**[0099]** Bei den als Tensid eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so dass man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

**[0100]** 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.

**[0101]** Ferner können die erfindungsgemäßen Färbemittel weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe, wie beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallyl-ammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylamino-ethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazolium-methochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Malein-säureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert-Butylacrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fraktionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Maleinsäure und Milchsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline,
- 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,
- Lichtschutzmittel, insbesondere derivatisierte Benzophenone, Zimtsäure-Derivate und Triazine,
- Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes, wie beispielsweise übliche Säuren, insbesondere Genußsäuren und Basen,
- Wirkstoffe wie Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze sowie Bisabolol,
- 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, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Weißdorn, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Fichtennadel, Roßkastanie, Sandelholz, Wacholder, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, 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 Walrat, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA,  $\beta$ -Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
- 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,  $N_2O$ , Dimethylether,  $CO_2$  und Luft,
- Antioxidantien,

enthalten.

**[0102]** Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie die 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.

**[0103]** Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Farbstoffvorprodukte 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. Es ist aber auch denkbar, die Farbstoffvorprodukte in eine pulverförmige oder auch Tabletten-förmige Formulierung zu integrieren.

**[0104]** Unter wässrig-alkoholischen Lösungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung wässrige Lösungen enthaltend 3 bis 70 Gew.-% eines  $C_1$ - $C_4$ -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.

**[0105]** Die eigentliche oxidative Färbung der Fasern kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen Persulfate, Chlorite und insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin sowie Natriumborat in Frage. Erfindungsgemäß kann aber das Oxidationsfärbemittel auch zusammen mit einem Katalysator auf das Haar aufgebracht werden, der die Oxidation der Farbstoffvorprodukte, z.B. durch Luftsauerstoff, aktiviert. Solche Katalysatoren sind z.B. Metallionen, Iodide, Chinone oder bestimmte Enzyme.

**[0106]** Geeignete Metallionen sind beispielsweise  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  und  $Al^{3+}$ . Besonders geeignet sind dabei  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  und  $Mn^{2+}$ . 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 und Tartrate. Durch Verwendung dieser Metallsalze kann sowohl die Ausbildung der Färbung beschleunigt als auch die Farbnuance gezielt beeinflusst werden.

**[0107]** 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.

**[0108]** Das eigentliche Haarfärbemittel wird zweckmäßigerweise unmittelbar vor der Anwendung durch Mischung der Zubereitung des Oxidationsmittels mit der Zubereitung, enthaltend die Farbstoffvorprodukte, hergestellt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepreparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 12 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von in der Regel 5 bis 45 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z.B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

**[0109]** Insbesondere bei schwer färbbarem Haar kann die Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten aber auch ohne vorherige Vermischung mit der Oxidationskomponente auf das Haar aufgebracht werden. Nach einer Einwirkdauer von 20 bis 30 Minuten wird dann – gegebenenfalls nach einer Zwischenspülung – die Oxidationskomponente aufgebracht. Nach einer weiteren Einwirkdauer von 10 bis 20 Minuten wird dann gespült und gewünschtenfalls nachshampooiert. Bei dieser Ausführungsform wird gemäß einer ersten Variante, bei der das vorherige Aufbringen der Farbstoffvorprodukte eine bessere Penetration in das Haar bewirken soll, das entsprechende Mittel auf einen pH-Wert von etwa 4 bis 7 eingestellt. Gemäß einer zweiten Variante wird zunächst eine Luftoxidation angestrebt, wobei das aufgebrachte Mittel bevorzugt einen pH-Wert von 7 bis 10 aufweist. Bei der anschließenden beschleunigten Nachoxidation kann die Verwendung von sauer eingestellten Peroxidisulfat-Lösungen als Oxidationsmittel bevorzugt sein.

**[0110]** Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen m-Phenylendiaminderivate zum Färben keratinischer Fasern.

**[0111]** Ein dritter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Färbung keratinischer Fasern, bei dem ein erfindungsgemäßes Haarfärbemittel auf die Fasern aufgetragen wird und nach einer Einwirkzeit wieder abgespült wird.

**[0112]** Ein vierter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein m-Phenylendiaminderivat der allgemeinen Formel (I) mit der Bedeutung R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, Wasserstoff, R<sup>7</sup> Wasserstoff oder Methyl, X Wasserstoff oder Methoxy, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> Methyl und R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH.

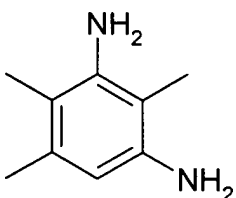
**[0113]** Ein fünfter Gegenstand der Erfindung sind die Zwischenprodukte 4-Methoxy-5,6-dimethyl-1,3-diaminobenzol, 2-Chlorethyl 5-[[2-chlorethoxy)carbonyl]amino]-2-methoxy-3,4-dimethylphenylcarbammat, 3-[2-Methoxy-3,4-dimethyl-5-(2-oxo-1,3-oxazolidin-3-yl)phenyl]-1,3-oxazolidin-2-on, 2-Chlorethyl-3-[[2-chlorethoxy)carbonyl]amino]-4,5-dimethylphenylcarbammat und 3-[2,3-Dimethyl-5-(2-oxo-1,3-oxazolidin-3-yl)phenyl]-1,3-oxazolidin-2-on.

**[0114]** Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

#### Ausführungsbeispiele

##### 1. Synthesen

##### 1.1 1,3-Diamino-2,4,5-trimethylbenzol



## 1.1.1 2-Brom-3,4,6-trimethylanilin

**[0115]** In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 28,4 g 2,4,5-Trimethylanilin gelöst in 100 ml 1,1,1-Trichlorethan bei 0-5 °C vorgelegt, und man tropfte bei dieser Temperatur 33,6 g Brom gelöst in 25 ml Trichlorethan zu. Man rührte 2 h nach und ließ dann über Nacht stehen. Die erhaltene braune Suspension wurde in eine Mischung aus 100 ml verdünnter NaOH und 170 ml Wasser gegeben, mit 1 g Natriumsulfit versetzt, und man rührte für 1 h. Anschließend wurde mehrfach mit MTBE extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wurden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und über Nacht zur Trockne eingeeengt. Die so erhaltene braune Masse (41 g) kristallisierte nach einigen Tagen durch und wurde nochmals aus 30 ml Wasser und 90 ml Ethanol umkristallisiert und unter vermindertem Druck über Nacht getrocknet.

Schmelzpunkt: 58-66 °C  
Ausbeute: 18 g (40 %)

## 1.1.2 2-Brom-5-nitro-3,4,6-trimethylanilin

**[0116]** In einem 250 ml fassenden Dreihalskoben wurden 54 ml konzentrierte Schwefelsäure vorgelegt. Bei 0-10 °C wurden 17,1 g 2-Brom-3,4,6-trimethylanilin portionsweise zugegeben. Anschließend wurde eine Mischung aus 5,6 g Salpetersäure (D = 1,52) und 18 ml konzentrierter Schwefelsäure über 25 min bei 0-5 °C zugetropft. Man ließ bei dieser Temperatur für 2 h nachrühren und goß dann den Ansatz auf Eiswasser. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und dann unter vermindertem Druck getrocknet.

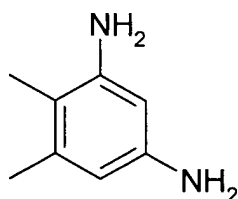
Schmelzpunkt: 109-142 °C  
Ausbeute: 12,3 g (59 %)

## 1.1.3 1,3-Diamino-2,4,5-trimethylbenzoldihydrochlorid

**[0117]** 11,7 g 2-Brom-5-nitro-3,4,6-trimethylanilin gelöst in 300 ml Ethanol wurden mit 1 g Pd/C, 5%ig versetzt und bei 50 °C 6 h mit 50 bar Wasserstoffdruck im Autoklav hydriert. Man filtrierte dann vom Katalysator ab und engte bis zur Trockne ein. Der Rückstand wurde in 50 ml verdünnter NaOH + 100 ml Wasser gelöst und mehrfach mit MTBE extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten Etherphasen wurde eingeeengt und anschließend im Kugelrohr destilliert. Die so erhaltenen 2,7 g halbkristallinen Materials wurden in 20 ml verdünnter HCL + 20 ml EtOH gelöst, und man engte fast bis zur Trockne ein. Der ausgefallene Kristallbrei wurde abgesaugt und unter vermindertem Druck über Nacht getrocknet.

Ausbeute: 2,2 g (33 %)

## 1.2. 1,3-Diamino-5,6-dimethylbenzol



## 1.2.1 3-Nitro-5,6-dimethylanilin

**[0118]** In einem 1 l fassenden Dreihalskolben wurden 270 ml konzentrierte Schwefelsäure vorgelegt. Bei 0-10 °C wurden 34 g 2,3-Dimethylanilin portionsweise zugegeben. Anschließend wurde eine Mischung aus 15 ml Salpetersäure (D = 1,52) und 45 ml konzentrierter Schwefelsäure über 45 min bei -10 °C zugetropft. Man ließ bei -10 bis 0 °C für 1 h nachrühren und goß dann den Ansatz auf Eiswasser. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und dann unter vermindertem Druck über Nacht getrocknet.

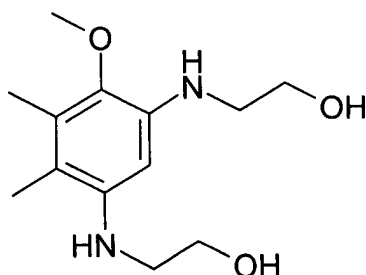
Schmelzpunkt: 98-104 °C  
Ausbeute: 12,8 g (28 %)

## 1.2.2 1,3-Diamino-5,6-dimethylbenzol

**[0119]** 12,8 g 3-Nitro-5,6-dimethylanilin gelöst in 280 ml Ethanol + 20 ml Wasser wurden mit 0,1 g Pd/C, 5%ig versetzt und bei Raumtemperatur für 2 h bei Normaldruck (Wasserstoff) hydriert. Man filtrierte vom Katalysator ab und engte bis zur Trockne ein.

Ausbeute: 8,2 g (33 %)

## 1.3 2-({5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methoxy-3,4-dimethylphenyl}amino)ethanol



## 1.3.1 (2,3-Dimethyl-4,6-dinitrophenyl)-methylether

**[0120]** 50 ml rauchende Salpetersäure wurden bei 5 °C vorgelegt, und man tropfte unter Rühren 10 g 2,3-Dimethylanisol zu. Man ließ 2 h nachrühren und goß dann auf Eis, filtrierte den Niederschlag ab und wusch mit viel Wasser. Im Anschluss wurde mit Sodalösung und Wasser neutral gewaschen und über Nacht im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 10,3 g (62 %)  
Schmelzpunkt: 58-62 °C

## 1.3.2 4-Methoxy-5,6-dimethyl-1,3-diaminobenzol

**[0121]** 100 g (2,3-Dimethyl-4,6-dinitrophenyl)-methylether, 1,5 l Ethanol, 100 ml Wasser und 2 g Pd/C (5 %ig) wurden im Autoklav vorgelegt und bei 50 °C mit 50 bar Wasserstoff-Druck 12 h hydriert. Im Anschluss ließ man abkühlen, filtrierte den Katalysator ab und engte am Rotavapor bis zur Trockne ein.

Ausbeute: 67 g (91 %)  
Schmelzpunkt: 104-108 °C

## 1.3.3 2-Chlorethyl 5-[(2-chlorethoxy)carbonyl]amino-2-methoxy-3,4-dimethylphenylcarbammat

**[0122]** 65 g 4-Methoxy-5,6-dimethyl-1,3-diaminobenzol und 122 g Calciumcarbonat wurden in 11 Dioxan vorgelegt und auf 90 °C erwärmt. Innerhalb von 15 min wurden 141 g 2-Chlorethylchloroformiat zugegeben, und man ließ weitere 4 h bei dieser Temperatur rühren. Im Anschluss ließ man abkühlen und filtrierte die Mineralsalze ab. Das Filtrat wurde auf Eiswasser gegossen und man saugte das ausgefallene Produkt ab (hellbraune Kristalle). Im Anschluss wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 143 g (97 %)  
Schmelzpunkt: 158-160 °C

## 1.3.4 3-[2-Methoxy-3,4-dimethyl-5-(2-oxo-1,3-oxazolidin-3-yl)phenyl]-1,3-oxazolidin-2-on

**[0123]** 200 ml Natronlauge (20 %ig) wurden vorgelegt und auf 45 °C erwärmt. Im Anschluss gab man 143 g 2-Chlorethyl 5-[(2-chlorethoxy)carbonyl]amino-2-methoxy-3,4-dimethylphenylcarbammat portionsweise hinzu, verdünnte mit 200 ml Dioxan und rührte weitere 2 h bei 45 °C nach. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur goß man auf Eis und neutralisierte mit Salzsäure. Man extrahierte mehrfach mit Essigsäureethylester und engte im Vakuum bis zur Trockne ein.

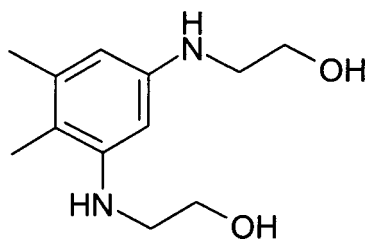
Ausbeute: 49 g (43 %)

## 1.3.5 2-({5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methoxy-3,4-dimethylphenyl}amino)ethanol

**[0124]** 200 ml Natronlauge (20 %ig) wurden vorgelegt und auf 90 – 100 °C erwärmt. 49 g 3-[2-Methoxy-3,4-dimethyl-5-(2-oxo-1,3-oxazolidin-3-yl)phenyl]-1,3-oxazolidin-2-on gelöst in 200 ml Dioxan wurden zugetropft, und man ließ weitere 2 h bei dieser Temperatur rühren. Nach Abkühlung über Nacht auf Raumtemperatur gab man auf 1,5 l Eiswasser. Danach wurde mit HCl neutralisiert und mehrfach mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, und man engte am Rotavapor ein. Anschließend destillierte man im Kugelrohr.

Ausbeute: 9,2 g (23 %)

## 1.4 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,5-dimethylphenyl}amino)ethanol



## 1.4.1 2-Chlorethyl 3-[[2-chlorethoxy)carbonyl]amino]-4,5-dimethylphenylcarbamate

**[0125]** 33 g 5,6-Dimethyl-1,3-diaminobenzol und 77 g Calciumcarbonat wurden in 0,5 l Dioxan vorgelegt und auf 90 °C erwärmt. Innerhalb von 15 min wurden 90 g 2-Chlorethylchloroformiat zugegeben und man ließ weitere 4 h bei dieser Temperatur rühren. Im Anschluss ließ man abkühlen und filtrierte die Mineralsalze ab. Das Filtrat wurde auf Eiswasser gegeben, und man saugte das ausgefallene Produkt ab (rosa Kristalle). Im Anschluss wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 67 g (80 %)  
Schmelzpunkt: 106-108 °C

## 1.4.2 3-[2,3-Dimethyl-5-(2-oxo-1,3-oxazolidin-3-yl)phenyl]-1,3-oxazolidin-2-on

**[0126]** 200 ml Natronlauge (20 %ig) wurden vorgelegt und auf 45 °C erwärmt. Im Anschluss gab man 59 g 2-Chlorethyl 3-[[2-chlorethoxy)carbonyl]amino]-4,5-dimethylphenylcarbamate portionsweise hinzu, verdünnte mit 200 ml Dioxan und rührte weitere 2 h bei 45 °C nach. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur goß man auf Eis und neutralisierte mit Salzsäure. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und über Nacht im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 45 g (86 %)  
Schmelzpunkt: 206 – 207 °C

## 1.4.3 2-({3-[2-Hydroxyethyl]amino)-4,5-dimethylphenyl}amino)ethanol

**[0127]** 200 ml Natronlauge (20 %ig), 45 g 3-[2,3-Dimethyl-5-(2-oxo-1,3-oxazolidin-3-yl)phenyl]-1,3-oxazolidin-2-on und 200 ml Dioxan wurden unter Stickstoff 8 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlung über Nacht auf Raumtemperatur gab man auf 1,5 l Eiswasser. Danach wurde mit HCl neutralisiert und mehrfach mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, und man engte am Rotavapor ein. Anschließend destillierte man im Kugelrohr.

Ausbeute: 2,4 g (7 %)  
Schmelzpunkt: 133-134 °C

## 2. Ausfärbungen

## 2.1 Versuchsdurchführung

**[0128]** Für die Herstellung der Färbecreme wurden 50g einer Cremebasis in einem 250ml Becherglas einge-

wogen und bei 80°C geschmolzen. Die verwendete Cremebasis hatte die folgende Zusammensetzung:

Hydrenol® D <sup>1</sup>	17,0 Gew.-%
Lorol® tech. <sup>2</sup>	4,0 Gew.-%
Texapon® NS0 <sup>3</sup>	40,0 Gew.-%
Dehyton® K <sup>4</sup>	25,0 Gew.-%
Eumulgin® B2 <sup>5</sup>	1,5 Gew.-%
Wasser	12,5 Gew.-%

<sup>1</sup>C<sub>16-18</sub>-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Cetearyl alcohol) (Cognis)

<sup>2</sup>C<sub>12-18</sub>-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Coconut alcohol) (Cognis)

<sup>3</sup>Laurylethersulfat, Natriumsalz (ca. 27,5% Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (Cognis)

<sup>4</sup>N,N-Dimethyl-N-(C<sub>8-18</sub>-kokosamidopropyl)ammoniumacetobetain (ca. 30% Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Aqua (Water), Cocamidopropyl Betaine) (Cognis)

<sup>5</sup>Cetylstearylalkohol mit ca. 20 EO-Einheiten (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-20) (Cognis)

**[0129]** Es wurden jeweils 1/400 Mol der Entwickler- bzw. Kupplerkomponente getrennt in destilliertem Wasser suspendiert bzw. unter Erwärmen gelöst. Anschließend wurde Ammoniak (<1 ml; 25%ige Ammoniaklösung) zugegeben, bis der pH-Wert zwischen 9 und 10 lag.

**[0130]** Die gelösten Farbstoffvorprodukte wurden nacheinander in die heiße Creme eingearbeitet. Anschließend wurde mit destilliertem Wasser auf 97g aufgefüllt und mit Ammoniak ein pH-Wert von 9,5 eingestellt. Nach Auffüllen mit destilliertem Wasser auf 100 g wurde der Ansatz kaltgerührt (< 30°C), wobei eine homogene Creme entstand.

**[0131]** Für die Ausfärbungen wurden (soweit nichts anderes vermerkt ist) jeweils 25 g Färbecreme mit 25 g der folgenden Oxidationsmittelzubereitung vermischt.

Dipicolinsäure	0,1 Gew.-%
Natriumpyrophosphat	0,03 Gew.-%
Turpinal® SL <sup>6</sup>	1,50 Gew.-%
Texapon® N28 <sup>7</sup>	2,00 Gew.-%
Acrysol® 22 <sup>8</sup>	0,60 Gew.-%
Wasserstoffperoxid, 50 %ig	12,0 Gew.-%
Natronlauge, 45%ig	0,80 Gew.-%
Wasser	ad 100

<sup>6</sup>1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (ca. 58 – 61% Aktivsubstanzgehalt; INCI-Bezeichnung: Etidronic Acid, Aqua (Water)) (Solutia)

<sup>7</sup>Laurylethersulfat-Natrium-Salz (mind. 26,5 % Aktivsubstanzgehalt; INCI-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (Cognis)

<sup>8</sup>(ca. 29.5 – 30.5% Festkörper in Wasser; INCI-Bezeichnung: Acrylates/Steareth-20 Methacrylate Copolymer)

**[0132]** In jede der so erhaltenen Mischungen wurde eine Haarsträhne (80 % ergraut; 330 mg bis 370 mg schwer) gegeben. Anschließend wurden die Mischungen und die Haarsträhnen auf jeweils ein Uhrglas gegeben und die Haarsträhnen in die Färbecremes gut eingebettet. Nach 30 Minuten (±1 Minute) Einwirkzeit bei Raumtemperatur wurden die Haarsträhnen entnommen und mit einer wässrigen Texapon® EVR-Lösung (mit speziellen Zusätzen (ca. 34 bis 37% Aktivsubstanzgehalt; INCI-Bezeichnung: Sodium Lauryl Sulfate, Sodium Laureth Sulfate, Lauramide MIPA, Cocamide MEA, Glycol Stearate, Laureth-10) (Cognis)) so oft gewaschen, bis der Farbüberschuß entfernt war. Die Haarsträhnen wurden an der Luft getrocknet, und ihr Farbton wurde unter der Tageslichtlampe (Farbprüfgerät HE240A) bestimmt und notiert (Taschenlexikon der Farben, A. Kerner u. J.H. Wanscher, 3. unveränderte Auflage 1981, MUSTER-SCHMIDT Verlag; Zürich, Göttingen).

**[0133]** Die bei den Ausfärbungs-Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse sind in den nachstehenden Tabellen aufgeführt.

## 2.2 Ausfärbungen mit 1,3-Diamino-5,6-dimethylbenzol

Entwicklerkomponente	Ausfärbung
p-Toluylendiamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	persischrot
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	rahmgelb
p-Aminophenol	braunorange
4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	dunkelviolet
2-(2,5-Diaminophenyl)ethanol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	englischrot
4-Amino-3-methylphenol	tizianrot
4-Amino-2-[(5-amino-2-hydroxyphenyl)methyl]phenol x 2 HCl	fuchsrot

## 2.3 Ausfärbungen mit 1,3-Diamino-2,4,5-trimethylbenzoldihydrochlorid

Entwicklerkomponente	Ausfärbung
p-Toluylendiamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	lackrot
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ockergelb
p-Aminophenol	madeirabraun
4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	tiefviolett
2-(2,5-Diaminophenyl)ethanol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	lackrot
4-Amino-3-methylphenol	braunorange
4-Amino-2-[5-amino-2-hydroxyphenyl)methyl]phenol x 2	rotbraun



## 2.4 Ausfärbungen mit 2-({5-[2-Hydroxyethyl]amino}-2-methoxy-3,4-dimethylphenyl)amino)ethanol

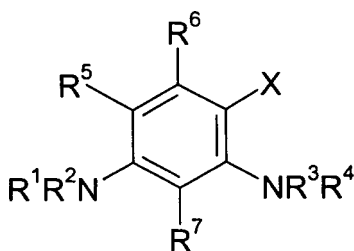
Entwicklerkomponente	Ausfärbung
p-Toluyldiamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	braunrot
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	rotorange
p-Aminophenol	hellbraun
4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	grauviolett
2-(2,5-Diaminophenyl)ethanol 2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	graurot
4-Amino-3-methylphenol	braunorange
4-Amino-2-[5-amino-2-hydroxyphenyl)methyl]phenol x 2 HCl	mattrot

## 2.5 Ausfärbungen mit 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,5-dimethylphenyl)amino)ethanol

Entwicklerkomponente	Ausfärbung
p-Toluyldiamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	granatrot
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	paprikarot
p-Aminophenol	altrosa
4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	dunkelviolet
2-(2,5-Diaminophenyl)ethanol 2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	braunviolett
4-Amino-3-methylphenol	braunrot
4-Amino-2-[5-amino-2-hydroxyphenyl)methyl]phenol x 2 HCl	dunkelrot
2-[(4-aminophenyl)(2-hydroxyethyl)amino]ethanol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	tiefmagenta

## Patentansprüche

1. Mittel zur Färbung keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, enthaltend in einem kosmetisch akzeptablen Träger als Kupperkomponente mindestens ein m-Phenylendiaminderivat der allgemeinen Formel (I)



(I)

mit der Bedeutung

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> unabhängig voneinander H, C<sub>1-6</sub>-Alkyl, C<sub>2-6</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>2-6</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>2-6</sub>-Aminoalkyl,

C<sub>2-10</sub>-Alkylaminoalkyl, C<sub>3-12</sub>-Dialkylaminoalkyl,

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> unabhängig voneinander C<sub>1-6</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist durch:

-OH, gegebenenfalls OH-substituiertes C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub> mit R jeweils unabhängig voneinander gegebenenfalls OH-substituiertes C<sub>1-4</sub>-Alkyl,

R<sup>7</sup> H, Halogen oder C<sub>1-6</sub>-Alkoxy, C<sub>1-6</sub>-Alkyl, die gegebenenfalls, außer an dem aromatischen Kern nächstliegenden C-Atom substituiert sind durch:

-OH, gegebenenfalls OH-substituiertes C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub> mit R jeweils unabhängig voneinander gegebenenfalls OH-substituiertes C<sub>1-4</sub>-Alkyl,

X H, Halogen, C<sub>1-6</sub>-Alkoxy, das gegebenenfalls substituiert ist durch -OH oder C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, oder Salze davon.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Phenylendiaminderivat der allgemeinen Formel (I) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> unabhängig voneinander H, C<sub>1-4</sub>-Alkyl oder C<sub>2-4</sub>-Hydroxyalkyl bedeuten.

3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Phenylendiaminderivat der allgemeinen Formel (I) R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> Wasserstoff und R<sup>2</sup> und R<sup>4</sup> Wasserstoff oder C<sub>2-4</sub>-Hydroxyalkyl bedeuten.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass im Phenylendiaminderivat der allgemeinen Formel (I) R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander C<sub>1-4</sub>-Alkyl bedeuten.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass im Phenylendiaminderivat der allgemeinen Formel (I) X Wasserstoff bedeutet.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass im Phenylendiaminderivat der allgemeinen Formel (I) R<sup>7</sup> Wasserstoff oder C<sub>1-4</sub>-Alkyl bedeutet.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass im Phenylendiaminderivat der allgemeinen Formel (I) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, X Wasserstoff und R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> Methyl bedeuten.

8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass im Phenylendiaminderivat der allgemeinen Formel (I) R<sup>7</sup> Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass im Phenylendiaminderivat der allgemeinen Formel (I) R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, Wasserstoff, R<sup>7</sup> Wasserstoff oder Methyl, X Wasserstoff oder Methoxy, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> Methyl und R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH bedeuten.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens zwei unterschiedliche m-Phenylendiaminderivate enthält.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Entwicklerkomponente enthält.

12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine weitere Kupplerkomponente enthält.

13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es weiterhin mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält.

14. Mittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der direktziehende Farbstoff kationisch ist.

15. Verfahren zur Färbung keratinischer Fasern, bei dem ein Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14 auf die Fasern aufgetragen wird und nach einer Einwirkzeit wieder abgespült wird.

16. Verwendung von m-Phenylendiaminderivaten der allgemeinen Formel (I), wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 9 definiert sind, zur Färbung keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare.

17. m-Phenylendiaminderivat der allgemeinen Formel (I), wie es in Anspruch 9 definiert ist, oder Salz davon.

18. 4-Methoxy-5,6-dimethyl-1,3-diaminobenzol, 2-Chlorethyl 5-[[[(2-chlorethoxy)carbonyl]amino]-2-methoxy-

xy-3,4-dimethylphenylcarbamate, 3-[2-Methoxy-3,4-dimethyl-5-(2-oxo-1,3-oxazolidin-3-yl)phenyl]-1,3-oxazolidin-2-on, 2-Chlorethyl-3-[[2-chlorethoxy]carbonylamino]-4,5-dimethylphenylcarbamate und 3-[2,3-Dimethyl-5-(2-oxo-1,3-oxazolidin-3-yl)phenyl]-1,3-oxazolidin-2-on.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen