



Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer:

392 000 B

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 111/82

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : A61K 7/13

(22) Anmeldetag: 13. 1.1982

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 7.1990

(45) Ausgabetag: 27.12.1990

(30) Priorität:

14. 1.1981 LU 83063 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

DD-PS 12792 GB-PS 707618 GB-PS 741334  
CHEMICAL ABSTRACTS, BD.83, 1975, 113 808 B

(73) Patentinhaber:

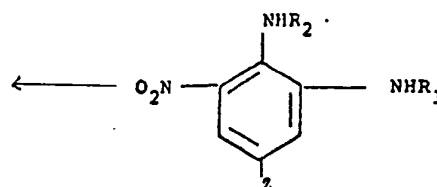
L'OREAL  
F-75008 PARIS (FR).

(72) Erfinder:

BUGAUT ANDREE  
BOULOGNE-BILLANCOURT (FR).  
JUNINO ALEX  
AULNAY-SOUS-BOIS (FR).  
VANDENBOOSCHE JEAN-JACQUES  
AULNAY-SOUS-BOIS (FR).

(54) FÄRBMITTEL FÜR KERATINISCHE FASERN, INSBESONDERE MENSCHLICHE HAARE, UND VERFAHREN ZUR FÄRBUNG KERATINISCHER FASERN UNTER VERWENDUNG DIESER MITTEL

(57) Färbemittel für keratinische Fasern, welches mindestens einen Farbstoff der folgenden Formel (I) in Anteilen von 0,001 bis 5 Gew.%, oder der kosmetisch annehmbaren Salze enthält, worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine mono- oder polyhydroxylierte Alkylgruppe, eine Alkylgruppe, substituiert durch eine Alkoxygruppe, eine Aminoalkylgruppe, deren Aminogruppe gegebenenfalls mit einer Alkylgruppe mono- oder disubstituiert ist, darstellen, wobei der Rest  $R_2$  auch eine Phenylgruppe oder eine mit einer Alkyl-, Hydroxyl- oder Aminogruppe substituierte Phenylgruppe bedeuten kann, Z ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe darstellt und wobei das Mittel einen pH-Wert zwischen 3 und 11,5 und vorzugsweise zwischen 5 und 11,5 aufweist. Weiters betrifft die Erfindung Verfahren zur Färbung keratinischer Fasern unter Anwendung derartiger Mittel.



AT 392 000 B

Die Erfindung betrifft ein Färbemittel für keratinische Fasern, insbesondere menschliche Haare, welches gegebenenfalls in einem kosmetisch annehmbaren Milieu ein Lösungsmittel aus der Gruppe Wasser, niedrige Alkanole, Polyole, Glykole oder Glykoläther oder deren Gemische, kosmetische Hilfsstoffe aus der Gruppe der oberflächenaktiven Mittel, Verdickungsmittel, Penetrationsmittel, Sequestrierungsmittel, filmbildende Mittel, Puffer, Parfüme, alkalisierende oder ansäuernde Agentien sowie einen Nitrophenylendiaminfarbstoff enthält.

Weiters betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Färbung keratinischer Fasern. Es ist allgemein bekannt, keratinischen Fasern und insbesondere menschlichen Haaren eine Direktfärbung oder einen ergänzenden Schimmer im Falle einer Oxidationsfärbung zu verleihen, wobei man Nitroderivate der Benzolreihe dafür verwendet.

Aus der GB-PS 741 334 und DD-PS 12 792 sind Nitroparaphenylendiamine für Färbemittel bekannt geworden. Diese sind jedoch völlig verschieden von den der vorliegenden Erfindung zugrundeliegenden Orthophenylendiaminen.

Der Artikel Chemical Abstracts, Bd. 83, 1975, 113 808b bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Orthophenylendiamin, welches in 6-Stellung durch selektive Reduktion des 2,6-Dinitroanilins nitriert ist. Diese Druckschrift gibt keinen Hinweis darauf, daß diese Verbindung als Haarfärbemittel verwendet werden könnte.

In der GB-PS 707 618 ist eine allgemeine Formel  $(\text{NO}_2)_m \text{RX}_n (\text{NHR}')_p$  genannt, die wohl allgemein die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen umfaßt. Allerdings ist in dieser Druckschrift kein einziges 3-Nitro-orthophenylendiamin beschrieben, sondern nur solche Verbindungen, bei denen die Nitrogruppe in Stellung 4 oder 5 steht.

Gegenüber dieser GB-PS 707 618 wurden Vergleichsversuche durchgeführt, die der nachfolgenden Beschreibung zu entnehmen sind. Alle die bisher bekannt gewordenen Verbindungen können jedoch nicht den Anforderungen hinsichtlich Stabilität gegenüber Lichteinwirkung und Selektivität entsprechen.

Die Patentinhaberin hat nun gefunden, daß man zur Erzielung von Rottönen auf keratinischen Fasern, entgegen der allgemeinen Annahme, Nitro-orthophenylendiamine einsetzen kann. Dies ist insbesondere überraschend, wenn man berücksichtigt, daß 4-Nitro-orthophenylendiamin gelbe Färbungen verleiht.

Außerdem wurde festgestellt, daß die unter Verwendung dieser Farbstoffklasse erhaltenen Kapillarfärbungen eine gute Stabilität gegenüber Lichteinwirkung besitzen.

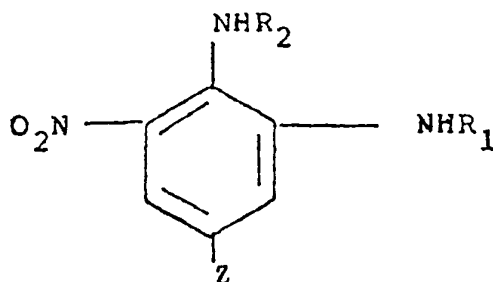
Weiters weisen diese Farbstoffe den Vorteil auf, daß sie wenig oder gar nicht selektiv sind. Die Selektivität stellt, wie bekannt ist, ein praktisches Problem im Bereich der Haarfärbung dar. Dieses Problem geht auf die unterschiedliche Sensibilisierung des Haares von der Wurzel bis zur Spitze zurück. Der Friseur hat es in der Tat im allgemeinen mit einem Haar zu tun, dessen Sensibilisierung des frisch gewachsenen Ansatzes (Wurzel) praktisch gleich Null ist, das aber Partien aufweist, die durch eine vorherige Färbebehandlung, Entfärbung oder Dauerwellung stark sensibilisiert ist und welches an den Spitzen, die bereits mehreren dieser Behandlungen unterzogen worden sind und die tagtäglich der Einwirkung von Licht und Wetter ausgesetzt sind, eine sehr starke Sensibilisierung aufweist.

Die Patentinhaberin hat nun gefunden, daß die neue Klasse der 3-Nitro-orthophenylendiamine es erlaubt, Farbintensitäten zu erhalten, die ungeachtet der Tatsache, ob das Haar dauergewellt ist oder nicht, ziemlich gleich sind.

Außerdem konnte festgestellt werden, daß die gemäß der Erfindung verwendeten Farbstoffe in den Trägern der Oxidationsfarbstoffe und insbesondere im ammoniakalischen Milieu in Gegenwart von Reduktionsmitteln besonders stabil sind, wodurch es möglich ist, dieselben mit Oxidationsfarbstoffen zu assoziieren, um Nuancen mit einem vollen Schimmer zu erhalten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Färbemittel für keratinische Fasern zur Verfügung zu stellen, welche 3-Nitroorthophenylendiamine enthalten.

Das Färbemittel für keratinische Fasern gemäß der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel mindestens einen Farbstoff der folgenden Formel (I) in Anteilen von 0,001 bis 5 Gew.-%



worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine mono- oder polyhydroxylierte Alkylgruppe, eine Alkylgruppe, substituiert durch eine Alkoxygruppe, eine Aminoalkylgruppe, deren Aminogruppe gegebenenfalls mit einer Alkylgruppe mono- oder disubstituiert ist, darstellen, wobei der Rest  $R_2$  auch eine Phenylgruppe oder eine mit einer Alkyl-, Hydroxyl- oder Aminogruppe substituierte Phenylgruppe bedeuten kann, Z ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe darstellt, sowie der kosmetisch annehmbaren Salze der Verbindung gemäß Formel (I) enthält, und daß das Mittel einen pH-Wert zwischen 3 und 11,5 und vorzugsweise zwischen 5 und 11,5 aufweist.

In der vorstehend genannten Formel weist jeder Alkylrest bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome auf und jede Alkoxygruppe bedeutet vorzugsweise Methoxy oder Äthoxy.

Unter den besonders bevorzugten Gruppen sind zu nennen für  $R_2$ : ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butylgruppe, eine  $\beta$ -Hydroxyäthylgruppe, eine  $\beta$ -Hydroxypropylgruppe, eine  $\beta,\gamma$ -Dihydroxypropylgruppe, eine N,N-Diäthylaminoäthylgruppe, eine p-Hydroxyphenylgruppe oder eine  $\beta$ -Methoxyäthylgruppe; für  $R_1$ : ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Äthyl-,  $\beta$ -Hydroxyäthylgruppe und für Z ein Wasserstoffatom und eine Methylgruppe.

Verbindungen, mit welchen besonders bevorzugte Ergebnisse im Rahmen der vorliegenden Erfindung erhalten werden, entsprechen der Formel (I), worin Z obligatorisch eine Methylgruppe darstellt. Außerdem werden besonders bevorzugte Resultate erhalten, mit Verbindungen der Formel (I), in welchen  $R_2$  von Wasserstoff verschieden ist und insbesondere Methyl oder  $\beta$ -Hydroxyäthyl bedeutet. Diese Verbindungen weisen sich insbesondere durch ihre Unschädlichkeit aus.

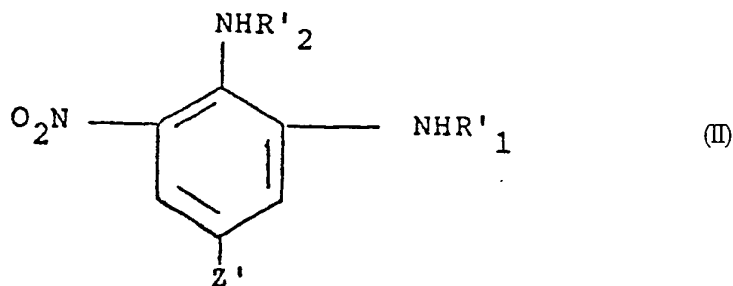
Die Verbindungen können auch in Form ihrer kosmetisch annehmbaren Salze, wie z. B. in Form des Chlorhydrats, Sulfats etc. verwendet werden.

Die besonders bevorzugt verwendeten Verbindungen gemäß der Erfindung erlauben es, kupferfarbene Nuancen zu erhalten, die mehr oder weniger reich an Rottönen sind und die 7,5 YR bis 10 R nach der Bewertung von Munsell entsprechen.

Die Nuance wird bezeichnet durch H in der Beziehung von Munsell, wonach eine Farbe definiert ist durch die Formel HV/C, wobei die drei Parameter jeweils die Nuance oder "Hue" (H), die Intensität oder "value" (V) und die Reinheit oder "chromaticité" (C) bedeuten und der Schrägstrich auf eine Vereinbarung zurückgeht.

In bezug auf die Beziehung von Munsell wird auf die Veröffentlichung in "Official Digest", April 1964, Seiten 373 bis 377, verwiesen.

Unter den gemäß Erfindung verwendeten Verbindungen stellen die Verbindungen der Formel (II) neue Verbindungen dar:

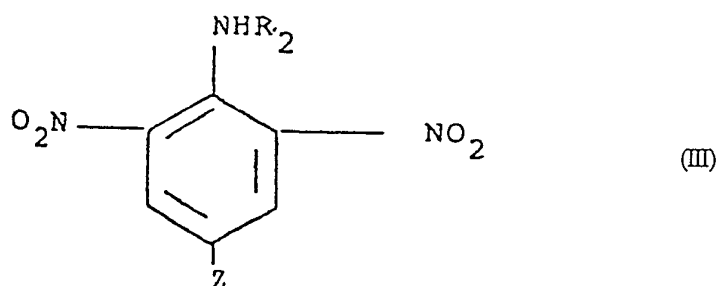


worin  $R'_1$  und  $R'_2$  unabhängig voneinander bedeuten: ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine mono- oder polyhydroxylierte Alkylgruppe, eine Alkylgruppe, die substituiert ist durch eine Alkoxygruppe, eine Aminoalkylgruppe, deren Aminogruppe gegebenenfalls mit einer Alkylgruppe mono- oder disubstituiert ist; wobei der Rest  $R'_2$  auch eine Phenylgruppe oder eine mit einer Alkyl-, Hydroxyl- oder Aminogruppe substituierte Phenylgruppe bedeuten kann und Z' ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe bedeutet, unter der Voraussetzung daß:

$R'_1$ ,  $R'_2$  und Z' nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten können, wenn  $R'_2$  Methyl oder Phenyl darstellt,  $R'_1$  und Z' nicht beide gleichzeitig Wasserstoff bedeuten können, wenn Z' Methyl bedeutet, mindestens eine der Gruppen  $R'_1$  oder  $R'_2$  von Wasserstoff verschieden ist, wenn  $R'_1$  und  $R'_2$  Methyl darstellen, Z' von Wasserstoff verschieden ist. Mitumfaßt sind auch die kosmetisch annehmbaren Salze der Verbindungen der Formel (I).

Das Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, besteht hinsichtlich der Verbindungen der Formel (I), in

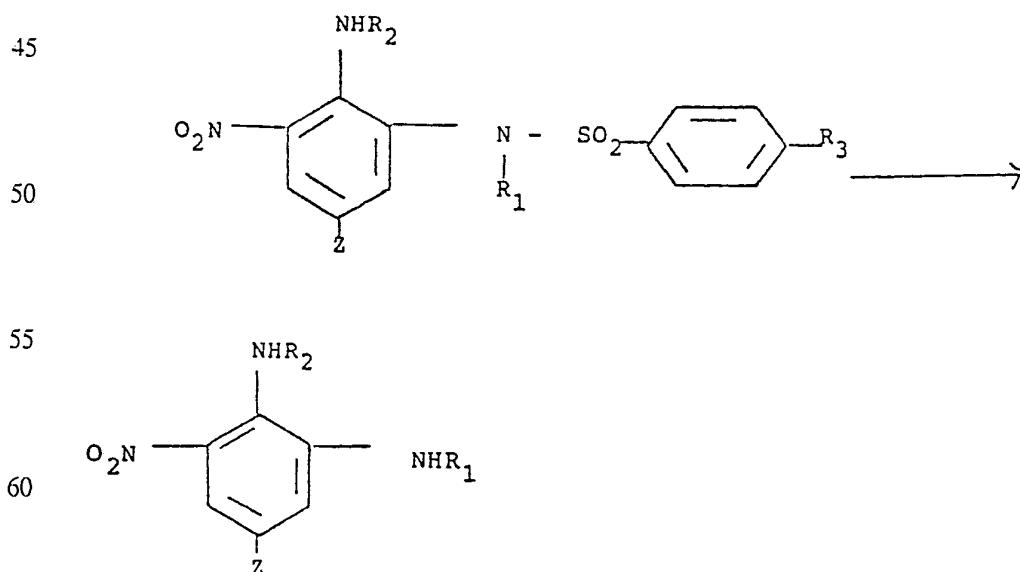
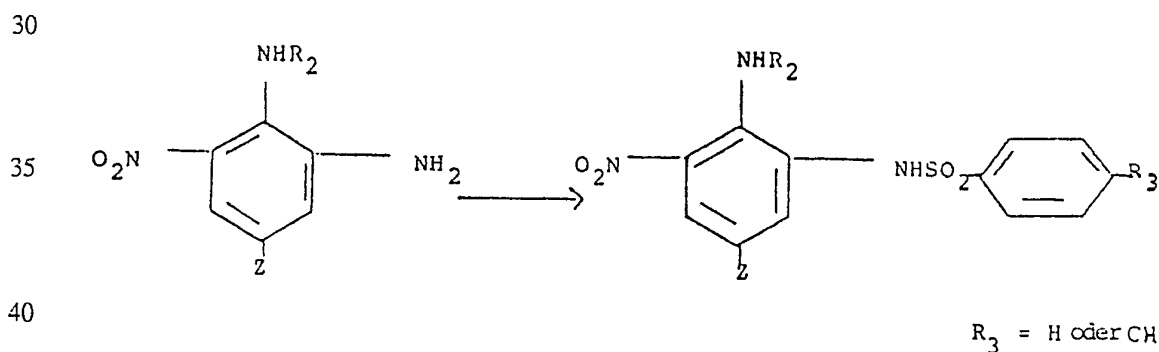
welchen  $R_1$  Wasserstoff bedeutet, in der Durchführung einer selektiven Reduktion der Verbindungen der Formel (III):



20 wobei die selektive Reduktion entweder mit Hilfe von Alkalisulfit gemäß M. Kamel, M. I. Ali und M. M. Kamel, Tetrahedron 1966, Band 22, Seite 3353, oder durch Wasserstofftransfer von Cyclohexen auf die Verbindung der Formel (III) in Gegenwart von Palladium auf Kohle als Katalysator gemäß Ian D. Entwistle, Robert A. W. Johnstone und T. Jeffery Povall, JCS Perkin I 1975, Seite 1300, durchgeführt wird.

25 Die Verbindungen der Formel (I), in welchen  $R_1$  Alkyl oder substituiertes Alkyl darstellt, können durch selektive Benzolsulfonierung oder Paratoluolsulfonierung der Verbindungen der Formel (I), in welchen  $R_1$  Wasserstoff darstellt, erhalten werden. Man läßt daraufhin auf die auf diese Weise erhaltenen Arylsulfonamide ein Halogenalkan der Formel  $XR_1$ , worin X ein Halogenatom und  $R_1$  Alkyl oder substituiertes Alkyl bedeutet, einwirken, worauf man nach Substitution die Sulfonamide hydrolysiert.

Das Reaktionsschema kann im wesentlichen wie folgt wiedergegeben werden:



Eine bestimmte Zahl der intermediären Verbindungen der Formel (III) sind bekannt. In üblicher Weise können die Verbindungen der Formel (III) erhalten werden durch Einwirkung von Ammoniak oder von Aminen der Formel  $R_2NH_2$ , worin  $R_2$  die gleiche Bedeutung wie vorstehend angegeben hat, auf die denitrierten, chlorierten oder methoxylierten Verbindungen, wobei man sich die Mobilität des Chloratoms oder der Methoxygruppe zunutze macht.

Die Mittel gemäß der Erfindung können zur Direktfärbung keratinischer Fasern verwendet werden oder zur Oxidationsfärbung dieser Fasern, wobei in diesem Falle die Verbindungen der Formel (I) der Grundfärbung, welche durch oxidative Entwicklung des Prekursors eines Oxidationsfarbstoffes erhalten wurde, einen ergänzenden Schimmer verleihen. Diese Mittel enthalten die Verbindungen der Formel (I) in Anteilen zwischen 0,001 und 5 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 0,01 und 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Färbemittels.

Sie können anionische, kationische, nichtionische und amphotere oberflächenaktive Agentien sowie deren Gemische enthalten. Diese oberflächenaktiven Produkte liegen in den Mitteln gemäß der Erfindung in Anteilen zwischen 0,5 und 55 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 4 und 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vor.

Das kosmetische Vehikel besteht im allgemeinen aus Wasser; man kann auch den Mitteln organische Lösungsmittel zugeben, um die Verbindungen zu solubilisieren, welche in Wasser nicht in ausreichendem Maße löslich wären. Unter diesen Lösungsmitteln sind zu nennen: niedrige Alkanole, wie Äthanol und Isopropanol, Polyole, wie Glycerol, Glykole oder Glykoläther, wie Butoxy-2 Äthanol, Äthylenglykol, Äthylenglykolmonoäthyläther, Propylenglykol, Diäthylenglykol-monoäthyläther und -monomethyläther, sowie analoge Produkte und deren Gemische. Diese Lösungsmittel liegen vorzugsweise in Anteilen zwischen 1 und 75 Gew.-% und insbesondere zwischen 5 und 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vor.

Die Mittel können verdickt werden, was vorzugsweise mit folgenden Substanzen durchgeführt wird: Natriumalginat, Gummiarabikum, Cellulosederivate, wie Methylcellulose, Hydroxyäthylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Carboxymethylcellulose und verschiedene Polymere, die zur Verdickung dienen, wie insbesondere Acrylsäurederivate. Es ist außerdem auch möglich, mineralische Verdickungsmittel zu verwenden, wie z. B. Bentonit. Die Verdickungsmittel liegen vorzugsweise in Anteilen zwischen 0,5 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,5 und 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vor.

Die Mittel gemäß der Erfindung können auch verschiedene Hilfsstoffe enthalten, wie sie gewöhnlich in Haarfärbemitteln enthalten sind, insbesondere Penetrierungsmittel, Sequestrierungsmittel, filmbildende Agentien, Puffer, Konservierungsmittel und Parfüme.

Die Mittel können in verschiedener Form vorliegen, wie z. B. als Flüssigkeiten, Cremes, Gelen und jeder anderen geeigneten Form, um eine Haarfärbung durchzuführen. Sie können außerdem auch in Aerosolfaschen in Gegenwart eines Treibmittels konditioniert sein.

Der pH-Wert dieser Färbemittel liegt zwischen 3 und 11,5, vorzugsweise zwischen 5,5 und 11,5. Man stellt den gewünschten Wert mit Hilfe eines Alkalisierungsmittels, wie z. B. Ammoniak, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumcarbonat, Natrium- oder Kaliumhydroxid, Alkanolaminen, wie z. B. Mono-, Di- oder Triäthanolamin, Alkylaminen, wie Äthylamin oder Triäthylamin, oder mit Hilfe eines ansäuernden Agens, wie Phosphorsäure, Salzsäure, Weinsäure, Essigsäure, Milchsäure oder Zitronensäure, ein.

Wenn die Mittel zur Direktfärbung von Haaren verwendet werden sollen, können sie außer den Verbindungen gemäß der Erfindung weitere Direktfarbstoffe enthalten, wie z. B. Azofarbstoffe oder Anthrachinonfarbstoffe, wie Tetraminoanthrachinon, Nitrofarbstoffe der Benzolreihe, die sich von denen der Formel (I) unterscheiden, insbesondere die folgenden Verbindungen:

Methyl-2 nitro-6-anilin,  
Nitro-3 amino-4 phenol,  
Nitro-3 N-β-hydroxyethylamino-4 phenol,  
Nitro-3 amino-4 methyl-6 phenol,  
Amino-3 nitro-4 phenol,  
Amino-2 nitro-3 phenol,  
Nitro-3, N-β-hydroxyethylamino-6 anisol,  
N-β,γ-dihydroxypropylamino-3 nitro-4 anisol,  
(N-Methylamino-3, nitro-4)phenoxyäthanol,  
(N-Methylamino-3, nitro-4)phenyl,β,γ-dihydroxypropyläther,  
N,N'(β-Hydroxyethyl)nitro paraphenylendiamin,  
Nitro-3,N'-methylamino-4, N,N-(di-β-hydroxyäthyl)-anilin,  
Methyl-2 amino-4 nitro-5 N-β-hydroxyäthylanilin,  
Methyl-2 amino-4 nitro-5 N-β-diäthylaminoäthylanilin,  
Methyl-2 amino-4 nitro-5 N-methylanilin.

Die Konzentration dieser Direktfarbstoffe, die sich von den Farbstoffen der Formel (I) unterscheiden, können zwischen 0,001 und 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, betragen.

Die Mittel werden auf die keratinischen Fasern aufgebracht, worauf man sie 5 bis 70 min einwirken läßt,

daraufhin werden die Fasern gespült, gegebenenfalls gewaschen, von neuem gespült und getrocknet.

Die erfindungsgemäßen Mittel können auch als Kapillarlotion für Wasserwellen verwendet werden, wobei sie einesteils dem Haar eine leichte Färbung bzw. Tönung verleiht und zum anderen den Halt der Wasserwelle verbessern. In diesem Fall liegen sie in Form wäßriger, alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösungen vor, wobei sie mindestens ein kosmetisches Harz enthalten; ihre Anwendung erfolgt auf feuchtes, vorher gewaschenes und gespültes Haar, welches gegebenenfalls eingelegt und dann getrocknet wird.

Die in den Wasserwellotionen verwendeten kosmetischen Harze können insbesondere darstellen: Polyvinylpyrrolidon; Crotonsäure-Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat, Semiester von Maleinsäureanhydrid-Butylvinyläther-Copolymeren und Maleinsäureanhydrid-Methylvinyläther-Copolymeren, sowie sämtliche andere kationische, anionische, nichtionische oder amphotere Polymere, wie sie gewöhnlich in diesem Typ von Mitteln verwendet werden. Die kosmetischen Harze liegen in den Mitteln gemäß der Erfindung in Anteilen von 1 bis 3 Gew.-% und vorzugsweise von 1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vor.

Wenn die Mittel zur Oxidationsfärbung verwendet werden, werden die Verbindungen der Formel (I) gemäß der Erfindung im wesentlichen im Hinblick darauf verwendet, der letztlich erzielten Färbung einen Schimmer zu verleihen.

Die Mittel enthalten dann in Verbindung mit mindestens einem Nitrofarbstoff der Formel (I) Prekursoren von Oxidationsfarbstoffen.

Sie können z. B. Paraphenylendiamine enthalten wie: Paraphenylendiamin, Paratoluyldiamin, Dimethyl-2,6 paraphenylendiamin, Dimethyl-2,6 methoxy-3 paraphenylendiamin, N-( $\beta$ -Methoxyäthyl)-paraphenylendiamin, N,N-Di( $\beta$ -hydroxyäthyl)amino-4 anilin, N,N-(Äthyl, carbamylmethyl) amino-4 anilin, sowie deren Salze.

Sie können auch Paraaminophenole enthalten, wie z. B. Paraaminophenol, N-Methyl paraaminophenol, Chloro-2 amino-4 phenol, Chloro-3 amino-4 phenol, Methyl-2 amino-4 phenol sowie deren Salze.

Sie können auch heterocyclische Derivate enthalten, wie z. B.: Diamino-2,5 pyridin, N,N-Diethylamino-5 amino-2 pyridin, Amino-7 benzomorpholin, Amino-2 hydroxy-5 pyridin.

Die Mittel gemäß der Erfindung können in Verbindung mit Prekursoren von Oxidationsfarbstoffen vom "Para-Typ" Kopplungssubstanzen enthalten, wie sie nach dem Stand der Technik bekannt sind.

Als Kopplungssubstanzen sind insbesondere zu nennen: Metadiphenole, wie Resorcin, Methyl-2 resorcin, Metaaminophenole, wie Metaminophenol, Methyl-2 amino-5 phenol, Methyl-2 N-( $\beta$ -hydroxyäthyl) amino-5 phenol, Hydroxy-6 benzomorpholin und deren Salze, Metaphenylendiamine, wie (Diamino-2,4)phenoxyäthanol, Diamino-2,4 phenyl  $\beta$ -aminoäthylether, Amino-6 benzomorpholin, [N-( $\beta$ -Hydroxyäthyl) amino-2 amino-4] phenoxyäthanol, (Diamino-2,4)phenyl  $\beta$ , $\gamma$ -di-hydroxypropyläther und deren Salze, Metaacylaminophenole, Metaureidophenole, Metacarbalcoxyaminophenole, wie Methyl-2 acetylamino-5 phenol, Methyl-2 ureido-5 phenol, Methyl-2 carbäthoxyamino-5 phenol.

Es können als weitere Kopplungssubstanzen, die in den Mitteln gemäß der Erfindung verwendet werden, genannt werden:  $\alpha$ -Naphthol, Kopplungssubstanzen mit einer aktiven Methylengruppe, wie Diketonverbindungen und Pyrazolone, sowie heterocyclische Kopplungssubstanzen, wie Diamino-2,4 pyridin sowie deren Salze.

Die Mittel enthalten außer den Prekursoren von Oxidationsfarbstoffen reduzierende Agentien, wie insbesondere Natriumsulfit, Thioglykolsäure, Thiomilchsäure, Natriumbisulfit, Ascorbinsäure und Hydrochinon. Diese Reduktionsmittel sind in Anteilen zwischen 0,05 und 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorhanden. Die Prekursoren von Oxidationsfarbstoffen können in den Mitteln gemäß der Erfindung in Konzentrationen zwischen 0,001 und 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,03 und 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorliegen. Die Kopplungssubstanzen können ebenfalls in Anteilen zwischen 0,001 und 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,015 und 2 Gew.-%, vorliegen. Ihr pH-Wert beträgt vorzugsweise 7 bis 11,5 und wird mit Hilfe einer der vorstehend definierten Alkalisierungsmittel eingestellt.

Die Patentinhaberin hat gefunden, daß die Verbindungen gemäß der Erfindung in solchen Mitteln besonders stabil sind.

Das Verfahren zur Färbung keratinischer Fasern ist in erster Linie dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Fasern ein Mittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 aufbringt, 5 bis 70 Minuten auf dieselben einwirken läßt, die Fasern spült, gegebenenfalls wäscht und von neuem spült und dann diese trocknet. Gemäß einem weiteren Kennzeichen der Erfindung ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man auf die gewaschenen und gespülten Fasern ein Mittel, wie es in Anspruch 5 definiert ist, aufbringt und dann die Haare gegebenenfalls einlegt und sie trocknet. Weiters kann man auf die Fasern ein Mittel, wie es in den Ansprüchen 6 oder 7 definiert ist, aufbringen, gegebenenfalls unter Zugabe eines Oxidationsmittels, daraufhin 10 bis 50 Minuten lang einwirken lassen, die Haare spülen, sie gegebenenfalls mit einem Shampooonierungsmittel waschen, sie von neuem spülen und trocknen.

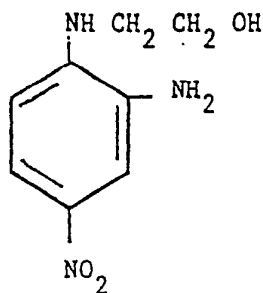
Das Oxidationsmittel wird vorzugsweise aus der Gruppe Wasserstoffperoxid, Harnstoffperoxid oder Persalze gewählt. Man verwendet insbesondere eine Wasserstoffperoxidlösung zu 6 Gew.-%.

Sobald man auf die keratinischen Fasern das Färbemittel mit dem Oxidationsmittel aufgebracht hat, läßt man 10 bis 50 Minuten, vorzugsweise 15 bis 30 Minuten, einwirken, daraufhin spült man die keratinischen Fasern, wäscht gegebenenfalls mit einem Shampooonierungsmittel und spült von neuem und trocknet dann die Haare.

Gegenüber der GB-PS 707 618 wurden folgende Vergleichsversuche durchgeführt:

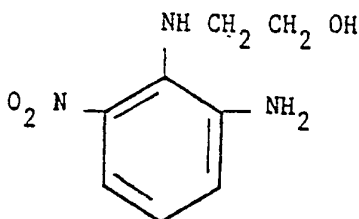
1. Es wurde die Verwitterungsbeständigkeit von Färbungen mit einer Zusammensetzung gemäß Beispiel 1 der GB-PS 707 618 mit jener des Herstellungsbeispiels 12 der vorliegenden Erfindung verglichen.

Der Farbstoff gemäß Beispiel 1 der GB-PS 707 618 weist folgende Formel auf:



N-β-hydroxyäthylamino-2, nitro-5 anilin

Der Farbstoff gemäß Herstellungsbeispiel 12 der vorliegenden Erfindung entspricht der folgenden Formel:



N-β-hydroxyäthylamino-2, nitro-3 anilin

Folgende zwei Färbemittel wurden hergestellt:

LÖSUNG A (GB-PS 707 618)

|                                                |     |   |
|------------------------------------------------|-----|---|
| N-β-hydroxyäthylamino-2, nitro-5 anilin        | 1   | g |
| 2-Butoxyäthanol                                | 10  | g |
| Alfol C <sub>16</sub> /C <sub>18</sub> (50/50) | 8   | g |
| Lanettewachs                                   | 0,5 | g |
| Cemulsol B                                     | 1   | g |
| Oleinsäurediäthanolamid                        | 1,5 | g |
| Ammoniak wie notwendig auf pH = 10,6           |     |   |
| Wasser auf                                     | 100 | g |

LÖSUNG B (Beispiel 12 der vorliegenden Erfindung)

Diese Lösung wies die gleiche Zusammensetzung wie die zuvor beschriebene Lösung A auf, wobei aber das N-β-hydroxyäthylamino-2, nitro-5 anilin durch 1 g des N-β-hydroxyäthylamino-2, nitro-3 anilin ersetzt wurde.

Die Lösungen A und B wurden auf graue Haare mit 90 % Anteil weißer Haare bei Umgebungstemperatur für 20 Minuten in einer Menge von ungefähr 2 g pro Locke zu je etwa 1 g aufgetragen.

Die Locken wurden gespült und mit Shampooiermittel gewaschen, worauf sie neuerlich gespült und

getrocknet wurden.

Die gefärbten Locken wurden daraufhin "schwachen Bewitterungstests" unterworfen.

Mit Hilfe der Munsell-Tafel wurde die Färbung der Locken vor und nach den Versuchen bewertet und die Abnahme der Färbung  $\Delta E$  unter Anwendung der Formel von Nickerson ausgerechnet:

$$\Delta E = 0,4 Co dH + 6 dV + 3 dC$$

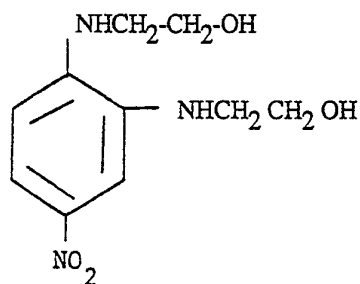
| Farbstoff                    | Untersuchung "schwache Verwitterung" |               |      |     |     |
|------------------------------|--------------------------------------|---------------|------|-----|-----|
|                              | Anfangsfärbung                       | Farbe         | dH   | dV  | dC  |
| Erfindung<br>0,5 Y 5,1/3,3   |                                      | 2,95 Y 5,3/2  | 2,45 | 0,2 | 1,3 |
| GB-PS 707 618<br>0,3 Y 5/7,7 |                                      | 3,8 Y 5,2/5,2 | 3,5  | 0,2 | 2,5 |

#### Ergebnis

Es zeigt sich, daß das Färbmittel gemäß vorliegender Erfindung eine beträchtlich verbesserte Verwitterungsbeständigkeit gegenüber dem Färbemittel gemäß GB-PS 707 618 aufweist.

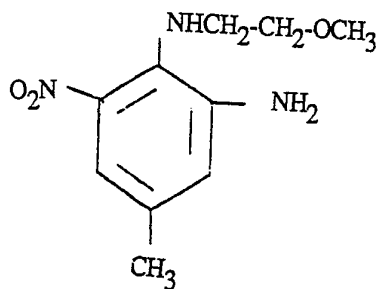
2. Im folgenden wird die Verwitterungsbeständigkeit von Färbungen untersucht, die zum einen mit der Verbindung gemäß Beispiel 4 der GB-PS 707 618 und zum anderen mit der Verbindung des Herstellungsbeispiels 2 der vorliegenden Erfindung durchgeführt wurden.

Die Verbindung gemäß GB-PS 707 618 entspricht folgender Formel:



1,2-di(β-hydroxyäthyl)amino-4-nitrobenzol

Die Verbindung gemäß vorliegender Erfindung entspricht folgender Formel:



N-β-Methoxyäthylamino-2, nitro-3, methyl-5 anilin



Die beiden folgenden Färbemittel wurden hergestellt, wobei jedes die gleiche molare Konzentration Farbstoff, nämlich 0,005 Mol pro 100 g Färbemittel enthielten.

### LÖSUNG A

|    |                                                |         |
|----|------------------------------------------------|---------|
| 5  | 1,2-di(β-hydroxyäthyl)amino-4-nitrobenzol      | 1,205 g |
|    | 2-Butoxyäthanol                                | 10 g    |
|    | Alfol C <sub>16</sub> /C <sub>18</sub> (50/50) | 8 g     |
|    | Lanettewachs E                                 | 0,5 g   |
| 10 | Cemulsol B                                     | 1 g     |
|    | Oleinsäurediäthanolamid                        | 1,5 g   |
|    | Ammoniak auf pH = 10,6                         |         |
|    | Wasser auf                                     | 100 g   |

### LÖSUNG B

Diese Lösung wies die gleiche Zusammensetzung wie die Lösung A auf, wobei statt des 1,2-di(β-hydroxyäthyl)amino-4-nitrobenzols 1,125 g N-β-Methoxyäthyl-2, amino-2, nitro-3, methyl-5 anilin eingesetzt wurde.

Die Lösungen A und B wurden auf die entfärbten Haarlocken bei Umgebungstemperatur für 20 Minuten einwirken gelassen, wobei etwa 2 g Lösung pro Haarlocke zu je 1 g angewendet wurden. Die Haare wurden dann gespült, shampooiert, ein zweites Mal gespült und daraufhin getrocknet. Die gefärbten Strähnen wurden dann der Untersuchung "schwache Verwitterung" unterworfen.

Mit Hilfe der Tafeln von Munsell wurde die Färbung der Strähnen vor und nach dem Test bewertet und die Abnahme der Färbung ΔE unter Anwendung der Formel von Nickerson berechnet:

$$\Delta E = 0,4 Co dH + 6 dV + 3 dC$$

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

| Farbstoff         | Anfangsfärbung | Färbung nach dem Test "schwache Verwitterung" | Abbau |     |     |      |
|-------------------|----------------|-----------------------------------------------|-------|-----|-----|------|
|                   |                |                                               | dH    | dV  | dC  | ΔE   |
| GB-PS 707 618 (A) | 8,1 YR 6,3/8,4 | 2,15 Y 6,8/4,7                                | 4,05  | 0,5 | 3,7 | 27,7 |
| Erfindung (B)     | 8,5 YR 6,6/5,3 | 0,75 Y 6,8/3,3                                | 2,25  | 0,2 | 2,1 | 12,2 |

### Ergebnis

Auch hier verleiht das erfindungsgemäße Färbemittel eine verbesserte Stabilität gegen Verwitterung, verglichen mit dem Mittel gemäß GB-PS 707 618.

Bei den vorgehend erwähnten Tests wurden die gefärbten Locken einem Bewitterungstest unter Lichteinfluß unterworfen, wobei eine Xenotest-Apparatur Verwendung fand. Die Abschwächung und der Abbau der Färbung der Haarlocken wurde unter beschleunigten Bedingungen untersucht und mit Proben verglichen, die dem Vergleich dienten (z. B. mit einem zweiten Satz gefärbter Locken).

Jede gefärbte Haarlocke, die dem Bewitterungstest unterworfen wurde, wurde mit der im folgenden beschriebenen Apparatur und Mitteln behandelt:

Der Xenotest besteht darin, die gefärbten Haarproben einer Xenotest-Apparatur auszusetzen, um die Abschwächung und den Abbau der gefärbten Haarproben unter beschleunigten Bedingungen zu bewirken. Diese Apparatur ist detailliert in dem "Journal of the Society of Dyers and Colourists", Bd. 79, S. 263 bis inkl. 731,

beschrieben:

Der Xenotest war in Übereinstimmung mit den Angaben des Echtheitscode Ed. 1973, S. 29 (Paragraph 3 - 21: 3.22) französischer Standard NF 07-069 betreffend diese Apparatur eingestellt. Im besonderen wurden 6 KG 1 Filter und Schwarzfilter 001471 (EL von QLG) angewendet und die Belichtungszeit betrug

5 12 Sekunden während jeder Arbeitszeit von 24 Sekunden.

Die Temperatur der Kammer wurde auf ein Minimum (offen s), d. h.  $21^{\circ} \pm 1^{\circ} \text{C}$  gehalten.

Die Feuchtigkeit um die Locken betrug niemals weniger als 20 %, und die relative Feuchtigkeit in der Kammer war niemals niedriger als 65 %.

10 Die Sprühvorrichtung wurde auf einen 30-minütigen Zyklus eingestellt, wobei jeweils 5 Minuten Sprühen, 5 Minuten ohne Sprühen, 5 Minuten mit Sprühen und dann 15 Minuten ohne Sprühen vorgesehen war. Das erste Besprühen begann spätestens 5 Minuten nach Testbeginn.

Der Lichtbewitterungstest wurde als ein solcher definiert, bei dem die gefärbten Haarproben einer Lichtenergiemenge ausgesetzt werden, die gleich ist 1/416 jener elektrischen Energie, die über ein Jahr gespeichert werden kann, und wobei 4 Sprühzyklen durchgeführt wurden. Nach dem Bewitterungstest wurden die

15 gefärbten Haarproben gewaschen und getrocknet.

Die Farbdifferenz zwischen jeder untersuchten Probe und ihrer entsprechenden Kontrollprobe wurde nach der Bewertung von Munsell ausgedrückt, um die Abschwächung oder den Abbaupindex  $\Delta E$  nach Nickerson zu bestimmen.

20 Im allgemeinen wird nach der Bewertung von Munsell eine Farbe durch die Formel HV/C ausgedrückt, in der die drei Parameter den Farbton (H), die Helligkeit (V) und die Sättigung (C) bedeuten und wobei der Schrägstrich nur einer Konvention entspricht und kein Verhältnis darstellt (ASTM D 1535-68).

Der Abbau- oder Abschwächungsindex  $\Delta E$  der Farbe kann nach der Nickerson-Formel ausgedrückt werden:

$$25 \quad \Delta E = 0,4 C_0 dH + 6 dV + 3 dC$$

Diese Formel ist z. B. im "Journal of the Optical Society of America", Bd. 34, Nr. 9, Sept. 1944, S. 550-570, beschrieben.

30 In der Nickerson-Formel bedeutet  $\Delta E$  den Gesamtabbau der Farbe, dH, dV und dC bedeuten die Änderung der Absolutwerte der Parameter H, V und C und  $C_0$  bedeutet die Sättigung der anfänglichen Färbung des gefärbten Haarteiles, der nicht dem Bewitterungstest ausgesetzt wurde.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne diese zu beschränken.

#### 35 Beispiel 1

Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

|    |                                         |     |   |
|----|-----------------------------------------|-----|---|
|    | Amino-2 nitro-3 methyl-5 N-methylanilin | 0,9 | g |
|    | Butoxy-2 äthanol                        | 10  | g |
| 40 | Alfol C <sub>16/18</sub> (50/50)        | 8   | g |
|    | Lanettewachs                            | 0,5 | g |
|    | Cemulsol B                              | 1   | g |
|    | Oleindiäthanolamid                      | 1,5 | g |
|    | Triäthanolamin                          | 1   | g |
| 45 | Wasser bis auf                          | 100 | g |

Dieses Mittel hat einen pH-Wert von 9.

50 Dieses Gemisch ergibt nach 25 minütigem Auftragen bei 28 °C auf entfärbte Haare nach deren Spülen und Schamponieren eine Färbung von 2,0 YR 5,5/8 gemäß Munsell.

Im folgenden werden auf die gleiche Weise wie vorstehend angegeben die in Tabelle I aufgeführten Mittel hergestellt, wobei der gleiche Träger wie in Beispiel 1 verwendet wurde, das Alkalisierungsmittel sowie der pH-Wert in der Tabelle präzisiert sind. Die Färbebedingungen, wie die Temperatur, die Spülung und die

55 Waschung sind die gleichen wie im Beispiel 1. In jedem Falle wurde eine ausreichende Wassermenge zugegeben, um das Mittel auf 100 g aufzufüllen.

Bei Anwendung des Mittels von Beispiel 2 auf einem zu 90 % natürlich weißem Haar, welches vorher dauergewellt worden ist, und wobei im übrigen auf die gleiche Weise verfahren wurde, erhielt man eine Färbung von 7,5 YR 6/8 gemäß Munsell, die identisch ist mit der bei zu 90 % natürlich weißem Haar, das unter den gleichen Bedingungen gefärbt wurde, festgestellten Färbung.

60

Tabelle I

| Bei-<br>spiel | Farbstoff                                         |      | Mittel                      |     |      | Färbung         |                 |                          |
|---------------|---------------------------------------------------|------|-----------------------------|-----|------|-----------------|-----------------|--------------------------|
|               |                                                   | % g  | alkalisieren-<br>des Mittel | % g | pH   | Einwir-<br>kung | entfärbte Haare | zu 90 % wei-<br>ßes Haar |
| 1             | Amino-2-nitro-3-methyl-5-N-methylanilin           | 0,9  | Triäthanol-amin             | 1   | 9    | 25 min          | 2 YR 5,5/8      |                          |
| 2             | Nitro-3 orthophenylen diamin                      | 0,35 | Triäthanol-amin             | 1   | 9    | 30              |                 | 7,5 YR 6/8               |
| 3             | N-Methylamino-2-nitro-3 anilin                    | 1    | Ammoniak (21 Gew.-%)        | 1   | 10,6 | 30              |                 | 7,5 YR 6/9               |
| 4             | N-β-Hydroxyäthylamino-2 nitro-3 anilin            | 2    | Ammoniak (21 Gew.-%)        | 1   | 10,6 | 20              | 5 YR 6/11       |                          |
| 5             | Amino-2 nitro-3 N-methyl-anilin                   | 2    | Ammoniak (21 Gew.-%)        | 2   | 11   | 25              | 10 R 5/10       | 1,5 YR 4/8               |
| 6             | Amino-2 nitro-3, N-methyl-anilin                  | 1    | Ammoniak (21 Gew.-%)        | 1   | 10,5 | 25              |                 | 5 YR 4/7                 |
| 7             | N-β-Hydroxyäthylamino-2 nitro-3 anilin            | 1    |                             |     |      |                 |                 |                          |
| 8             | Tetraaminoanthrachinon                            | 0,25 |                             |     |      |                 |                 |                          |
| 9             | N-Methylamino-2 nitro-3 anilin                    | 1,2  |                             |     | 7,5  | 25              |                 | 3 YR 4/3                 |
| 10            | N,N'-β-Hydroxyäthyl nitro-p-phenylendiamin        | 0,31 |                             |     |      |                 |                 |                          |
| 11            | Tetraaminoanthrachinon                            | 0,4  |                             |     |      |                 |                 |                          |
| 12            | N-Methylamino-2 nitro-3 methyl-5 anilin           | 0,25 | Ammoniak (21 Gew.-%)        | 0,8 | 10   | 30              | 6 YR 7/4        |                          |
| 13            | (4'-Hydroxyphenyl)amino-2 nitro-3 methyl-5 anilin | 0,35 | Monoäthanolamin             | 1   | 10   | 30              | 6 YR 8/4        |                          |

Beispiel 10

Es wird das folgende Färbemittel hergestellt:

|                                                  |      |   |
|--------------------------------------------------|------|---|
| Amino-2, nitro-3, methyl-5, N-methylanilin       | 0,5  | g |
| Nitro-3, N'-methylamino-4, N-β-aminoäthyl-anilin | 0,1  | g |
| (N-Methylamino-3, nitro-4)phenoxyäthanol         | 0,28 | g |
| Äthanol mit 96°                                  | 5    | g |
| Propylenglykol                                   | 5    | g |
| Fettsäure-Diäthanolamide von Kopra               | 2,2  | g |
| Laurylsäure                                      | 0,8  | g |
| Äthylenglykolmonoäthyläther                      | 2    | g |
| Monoäthanolamin                                  | 1,1  | g |
| Wasser bis auf                                   | 100  | g |
| pH 10,5                                          |      |   |

Dieses Gemisch ergibt bei 25 minütiger Einwirkung bei 30 °C auf bis zur Weißfärbung entfärbte Haare nach dem Spülen und Schamponieren eine helle kupferrote Färbung.

Beispiel 11

5 Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

|    |                                                  |      |   |
|----|--------------------------------------------------|------|---|
|    | Amino-2, nitro-3, methyl-5 anilin                | 0,5  | g |
|    | Nitro-3, N'-β-hydroxyäthylamino-4 phenol         | 0,15 | g |
|    | Tetraminoanthrachinon                            | 0,10 | g |
| 10 | Butoxy-2 äthanol                                 | 10   | g |
|    | Cemulsol NP <sub>4</sub>                         | 12   | g |
|    | Cemulsol NP <sub>9</sub>                         | 15   | g |
|    | Oleinalkohol, oxyäthyliert mit 2 Mol Äthylenoxid | 1,5  | g |
| 15 | Oleinalkohol, oxyäthyliert mit 4 Mol Äthylenoxid | 1,5  | g |
|    | Triäthanolamin                                   | 2    | g |
|    | Wasser bis auf pH 9                              | 100  | g |

20 Dieses Gemisch verleiht bei 35 minütigem Auftragen bei 30 °C auf strohblond entfärbten Haaren denselben nach dem Spülen und Schamponieren eine mittelstarke kupferfarbene kastanienbraune Färbung.

Beispiel 12

25 Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

|    |                                                        |      |   |
|----|--------------------------------------------------------|------|---|
|    | Nitro-3 orthophenylendiamin                            | 0,3  | g |
|    | Nitro-3 N'-methylamino-4, N,N-di-β-hydroxy-äthylanilin | 0,11 | g |
| 30 | N,N'-β-hydroxyäthyl nitroparaphenylen diamin           | 0,11 | g |
|    | Alkohol mit 96 Vol. %                                  | 10   | g |
|    | Carboxymethylcellulose                                 | 2    | g |
|    | Ammoniumlaurylsulfat                                   | 5    | g |
|    | Monoäthanolamin                                        | 2    | g |
| 35 | Wasser bis auf pH 10,5                                 | 100  | g |

40 Dieses Gemisch verleiht bei 25 minütigem Auftragen bei 30 °C auf strohblond entfärbten Haaren denselben nach dem Spülen und Schamponieren eine stark kupferfarbene kastanienbraune Färbung.

Beispiel 13

Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

|    |                                                         |      |   |
|----|---------------------------------------------------------|------|---|
| 45 | N-Butylamino-2 nitro-3 methyl-5 anilin                  | 0,3  | g |
|    | Nitro-3, N'-methylamino-4, N,N-di-β-hydroxy-äthylanilin | 0,05 | g |
|    | Butoxy-2 äthanol                                        | 10   | g |
|    | Fettsäure-diäthanolamide von Kopra                      | 2,2  | g |
|    | Laurylsäure                                             | 0,8  | g |
| 50 | Äthylenglykolmonoäthyläther                             | 2    | g |
|    | Monoäthanolamin                                         | 1    | g |
|    | Wasser bis auf pH 8,5                                   | 100  | g |

55 Dieses Gemisch verleiht bei 30 minütigem Auftragen bei 28 °C auf bis zur Weißfärbung entfärbte Haare denselben nach dem Spülen und Schamponieren eine hellbeige Färbung mit goldenem Schimmer.

60

Beispiel 14

Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

|    |                                                      |     |   |
|----|------------------------------------------------------|-----|---|
| 5  | N-β-Diäthylaminoäthylamino-2 nitro-3 methyl-5 anilin | 1   | g |
|    | Butoxy-2 äthanol                                     | 5   | g |
|    | Laurylalkohol mit 10,5 Mol Äthylenoxid               | 5   | g |
|    | Ammoniak mit 21 Gew.-%                               | 1   | g |
| 10 | Wasser bis auf pH 9                                  | 100 | g |

Wenn dieses Färbemittel 25 Minuten lang bei 28 °C auf entfärbte Haare aufgetragen wird, so verleiht es diesen nach dem Spülen und Schamponieren eine Färbung von 6,5 YR 5/10 gemäß Munsell.

15 Beispiel 15

Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

|    |                                                              |     |   |
|----|--------------------------------------------------------------|-----|---|
| 20 | N-β-Hydroxypropylamino-2 nitro-3 methyl-5 anilin-chlorhydrat | 0,5 | g |
|    | Propylenglykol                                               | 10  | g |
|    | Carboxymethylcellulose                                       | 10  | g |
|    | Monoäthanolamin                                              | 5   | g |
|    | Wasser bis auf                                               | 100 | g |

25 Dieses Gemisch verleiht bei 25 minütigem Auftragen bei 30 °C auf bis zur Weißfärbung entfärbte Haare denselben nach dem Spülen und Schamponieren eine Färbung von 4 YR 7/7 gemäß Munsell.

Beispiel 16

Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

|    |                                                                  |      |   |
|----|------------------------------------------------------------------|------|---|
| 30 | N-β,γ-dihydroxypropylamino-2 nitro-3 methyl-5 anilin-chlorhydrat | 1,82 | g |
|    | Nitro-3, N-β-hydroxyäthylamino-4 phenol                          | 0,3  | g |
| 35 | Nitro-3, N'-methylamino-4, N,N-di-β-hydroxy-äthylanilin          | 0,5  | g |
|    | Butoxy-2 äthanol                                                 | 10   | g |
|    | Laurylsäure-monoäthanolamid                                      | 1,5  | g |
|    | Laurylsäure                                                      | 1    | g |
|    | Hydroxyäthylcellulose                                            | 5    | g |
| 40 | Monoäthanolamin                                                  | 4    | g |
|    | Wasser bis auf pH 10                                             | 100  | g |

45 Dieses Gemisch verleiht einem zu 90 % natürlich weißem Haar bei 25 minütigem Auftragen bei 30 °C eine rot-kupferfarbene, hell-kastanienbraune Färbung.

Beispiel 17

Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

|    |                                                 |     |   |
|----|-------------------------------------------------|-----|---|
| 50 | N-β-Methoxyäthylamino-2 nitro-3 methyl-5 anilin | 0,6 | g |
|    | Butoxy-2 Äthanol                                | 10  | g |
|    | Carbopol 934                                    | 2   | g |
|    | Monoäthanolamin                                 | 2   | g |
| 55 | Wasser bis auf pH 8,8                           | 100 | g |

Dieses Färbemittel ergibt bei 30 minütigem Auftragen bei 30 °C auf entfärbte Haare nach dem Spülen und Schamponieren eine Färbung von 7,5 YR 7/6 gemäß Munsell.

60

Beispiel 18

Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

|    |                                                              |       |   |
|----|--------------------------------------------------------------|-------|---|
| 5  | N-β-Hydroxypropylamino-2 nitro-3 methyl-5 anilin-chlorhydrat | 1     | g |
|    | Paraphenylendiamin                                           | 0,25  | g |
|    | Paraaminophenol                                              | 0,065 | g |
|    | Resorcin                                                     | 0,2   | g |
|    | Metaaminophenol                                              | 0,08  | g |
| 10 | Methyl-2, N-β-hydroxyäthylamino-5 phenol                     | 0,05  | g |
|    | Butoxy-2 äthanol                                             | 8     | g |
|    | Carboxymethylcellulose                                       | 2     | g |
|    | Ammoniumlaurylsulfat                                         | 5     | g |
|    | Ammoniumacetat                                               | 1     | g |
| 15 | Propylenglykol                                               | 8     | g |
|    | Masquol DTPA                                                 | 2     | g |
|    | Thioglykolsäure                                              | 0,4   | g |
|    | Ammoniak mit 21 Gew.-%                                       | 10    | g |
| 20 | Wasser bis auf pH 10,6                                       | 100   | g |

Zum Zeitpunkt der Anwendung fügt man 100 g Wasserstoffperoxid zu 6 Gew.-% zu.

Dieses Gemisch ergibt bei 30 minütigem Auftragen bei 30 °C auf strohblond entfärbte Haare nach dem Spülen und Schamponieren eine mittlere kastanienbraune Färbung mit kupferfarbenem Schimmer.

25

Beispiel 19

Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

|    |                                          |       |   |
|----|------------------------------------------|-------|---|
|    | Amino-2, nitro-3 methyl-5 anilin         | 0,8   | g |
| 30 | Paraphenylendiamin                       | 0,18  | g |
|    | Paraaminophenol                          | 0,05  | g |
|    | Resorcin                                 | 0,12  | g |
|    | Metaaminophenol                          | 0,115 | g |
|    | Diamino-2,4 phenoxyäthanol-dichlorhydrat | 0,03  | g |
| 35 | Cemulsol NP <sub>4</sub>                 | 12    | g |
|    | Cemulsol NP <sub>9</sub>                 | 15    | g |
|    | Oleinalkohol mit 2 Mol Äthylenoxid       | 1,5   | g |
|    | Oleinalkohol mit 4 Mol Äthylenoxid       | 1,5   | g |
|    | Propylenglykol                           | 6     | g |
| 40 | Trilon B                                 | 0,12  | g |
|    | Ammoniak mit 21 Gew.-%                   | 11    | g |
|    | Thioglykolsäure                          | 0,6   | g |
|    | Wasser bis auf pH 10,5                   | 100   | g |

45

Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 100 g Wasserstoffperoxid zu 6 Gew.-% zu.

Dieses Gemisch verleiht bei 30 minütiger Einwirkung bei -30 °C einem zu 90 % natürlich weißem Haar nach dem Spülen und Schamponieren eine kupferfarbene, mittelstarke kastanienbraune Färbung.

50

Beispiel 20

Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

|    |                                                         |     |   |
|----|---------------------------------------------------------|-----|---|
|    | N-β-Diäthylaminoäthylamino-2 nitro-3 methyl-5 anilin    | 1,5 | g |
| 55 | Nitro-3, N'-methylamino-4, N,N-di-β-hydroxy-äthylanilin | 0,2 | g |
|    | Butoxy-2 äthanol                                        | 10  | g |
|    | Carboxymethylcellulose                                  | 10  | g |
|    | Monoäthanolamin                                         | 5   | g |
| 60 | Wasser bis auf pH 10                                    | 100 | g |

Dieses Gemisch verleiht bei 30 minütiger Anwendung bei 30 °C einem bis zur Weißfärbung entfärbtem Haar nach dem Spülen und Schamponieren eine aschfarbene Beigefärbung.

Beispiel 21

5 Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

|    |                                                 |     |   |
|----|-------------------------------------------------|-----|---|
|    | N-β-Hydroxyäthylamino-2 nitro-3 methyl-5 anilin | 1,2 | g |
|    | Butoxy-2 äthanol                                | 10  | g |
|    | Laurylsäure-monoäthanolamid                     | 1,5 | g |
| 10 | Laurylsäure                                     | 1   | g |
|    | Hydroxyäthylcellulose                           | 5   | g |
|    | Monoäthanolamin                                 | 2   | g |
|    | Wasser bis auf                                  | 100 | g |
|    | pH 10                                           |     |   |

15

Dieses Gemisch verleiht einem bis zur Weißfärbung entfärbten Haar bei 25 minütiger Anwendung bei 28 °C nach dem Spülen und Schamponieren eine Färbung von 5 YR 8/6 gemäß Munsell.

Beispiel 22

20 Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

|    |                                                 |      |   |
|----|-------------------------------------------------|------|---|
|    | N-β-Hydroxyäthylamino-2 nitro-3 methyl-5 anilin | 1,21 | g |
|    | Paraphenylendiamin                              | 0,5  | g |
|    | Resorcin                                        | 0,1  | g |
| 25 | Metaaminophenol                                 | 0,21 | g |
|    | Orthoaminophenol                                | 0,17 | g |
|    | Carbopol 934                                    | 1,5  | g |
|    | Alkohol mit 96 Vol.-%                           | 11   | g |
|    | Butoxy-2 äthanol                                | 5    | g |
| 30 | Trimethyl-cetyl-ammoniumbromid                  | 1    | g |
|    | Trilon B                                        | 0,1  | g |
|    | Ammoniak mit 21 Gew.-%                          | 10   | g |
|    | Thioglykolsäure                                 | 0,2  | g |
|    | Wasser bis auf                                  | 100  | g |
| 35 | pH 10,5                                         |      |   |

Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 100 g Wasserstoffperoxid zu 6 Gew.-% zu.

Dieses Gemisch ergibt bei 25 minütiger Anwendung bei 28 °C auf einem zu 90 % natürlich weißem Haar nach dem Spülen und Schamponieren eine dunkel kastanienbraune Färbung mit kupferfarbenem Schimmer.

40

Beispiel 23

Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

|    |                                 |       |   |
|----|---------------------------------|-------|---|
|    | Nitro-3 orthophenylendiamin     | 0,5   | g |
| 45 | Methyl-2, nitro-6 anilin        | 0,2   | g |
|    | Paraphenylendiamin              | 0,08  | g |
|    | Methyl-2 resorcin               | 0,045 | g |
|    | Metaaminophenol                 | 0,06  | g |
|    | Cemulsol NP <sub>4</sub>        | 21    | g |
| 50 | Cemulsol NP <sub>9</sub>        | 24    | g |
|    | Oleinsäure                      | 4     | g |
|    | Butoxy-2 äthanol                | 3     | g |
|    | Äthanol mit 96 Vol.-%           | 10    | g |
|    | Masquol DTPA                    | 2,5   | g |
| 55 | Natriumbisulfitlösung mit 35° B | 1     | g |
|    | Ammoniak mit 21 Gew.-%          | 10    | g |
|    | Wasser bis auf                  | 100   | g |
|    | pH 11                           |       |   |

60

Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 80 g Wasserstoffperoxid zu 6 Gew.-% zu.

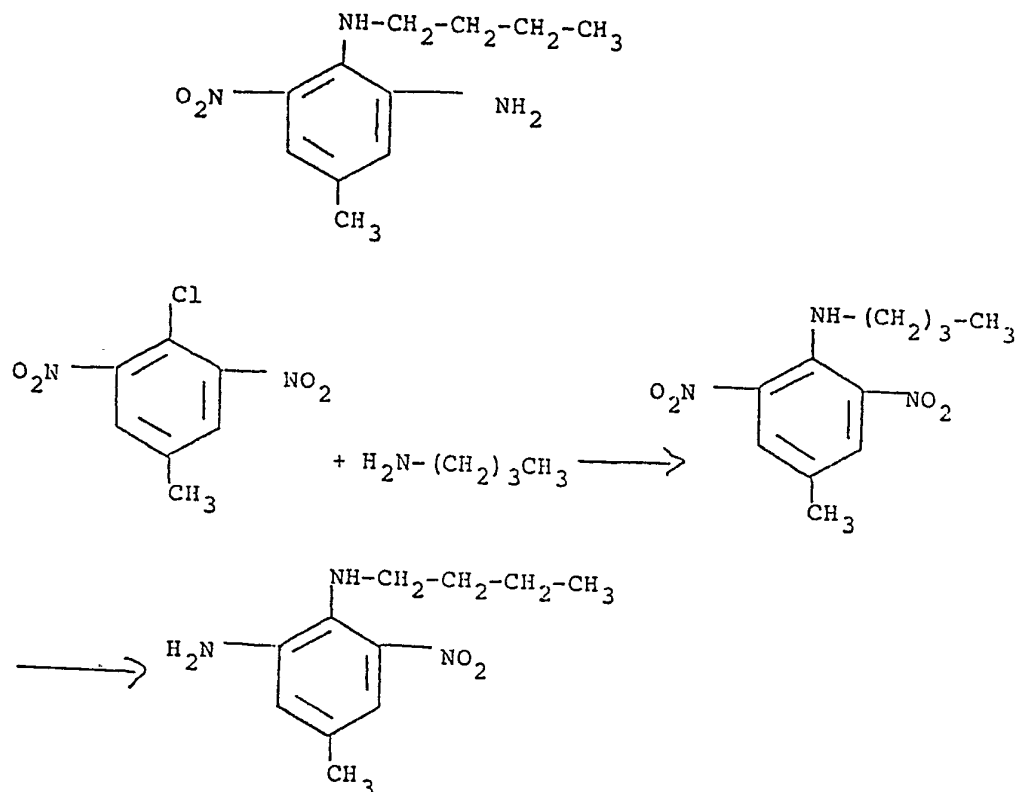
Dieses Gemisch ergibt bei 25 minütiger Anwendung bei 30 °C auf einem zu 90 % natürlich weißem Haar

nach dem Spülen und Schamponieren eine stark goldene dunkelblonde Färbung.

Die folgenden Beispiele sollen dazu dienen, die Herstellungsverfahren der neuen Verbindungen, welche gemäß der Erfindung verwendet werden, zu erläutern.

#### Herstellungsbeispiel 1

##### Herstellung von N-Butylamino-2, nitro-3, methyl-5 anilin



#### a) Herstellung von Dinitro-2,6 methyl-4 N-butylanilin

Man gibt nach und nach unter Rühren innerhalb von 10 min 0,05 Mol (10,8 g) Dinitro-2,6 methyl-4 chlorbenzol in 25 ml Butylamin, wobei man gegebenenfalls das Reaktionsgemisch kühlt, so daß dieses nicht über 50 °C ansteigt. Nach Beendigung der Zugabe setzt man das Rühren weitere 5 min fort und gießt dann das Reaktionsgemisch in 100 ml Eiswasser. Das gewünschte Produkt präzipitiert, es wird zentrifugiert, mit Wasser gewaschen und in Äthanol umkristallisiert. Nach dem Trocknen in Vakuum schmilzt es bei 52 °C.

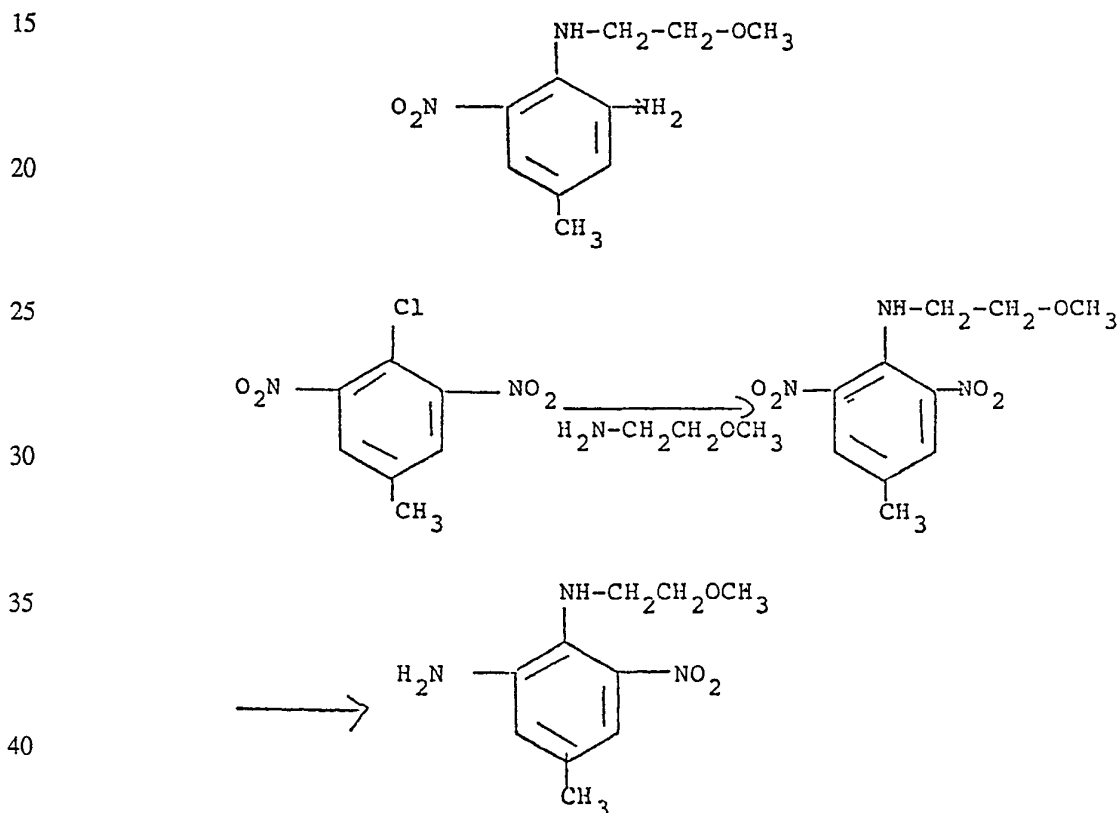
| Analyse | Berechnet für<br>$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$ | Gefunden |
|---------|-------------------------------------------------------------------|----------|
| C %     | 52,17                                                             | 52,13    |
| H %     | 5,93                                                              | 6,04     |
| N %     | 16,60                                                             | 16,59    |
| O %     | 25,30                                                             | 25,34    |

#### b) Herstellung von N-Butylamino-2, nitro-3, methyl-5 anilin

Man gibt 0,041 Mol (10,4 g) Dinitro-2,6 methyl-4 N-butylanilin zu 50 ml Äthanol, welches 10,8 g Cyclohexen und 2,8 g Pd/C (10 %) enthält. Man hält das Reaktionsgemisch 1 h lang unter Rückfluß und filtriert dann in der Wärme, um den Katalysator zu entfernen. Das Filtrat wird daraufhin auf -15 °C abgekühlt. Das gewünschte Produkt kristallisiert aus. Es wird zentrifugiert, mit wenig eisgekühltem Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es schmilzt bei 68 °C.



|   | Analyse | Berechnet für<br>$C_{11}H_{17}N_3O_2$ | Gefunden |
|---|---------|---------------------------------------|----------|
| 5 | C %     | 59,19                                 | 59,33    |
|   | H %     | 7,62                                  | 7,75     |
|   | N %     | 18,83                                 | 18,98    |
|   | O %     | 14,35                                 | 14,44    |

Herstellungsbeispiel 210 Herstellung von N-β-Methoxyäthylamino-2. nitro-3. methyl-5 anilina) Herstellung von Dinitro-2,6 methyl-4 N-β-methoxy-äthylanilin

50 Man gibt nach und nach unter Rühren innerhalb von 10 min 0,05 Mol (10,8 g) Dinitro-2,6 methyl-4 chlorbenzol zu 25 ml Methoxyäthylamin, wobei man gegebenenfalls das Reaktionsgemisch kühlt, so daß dieses nicht über 50 °C steigt. Nach Beendigung der Zugabe setzt man das Rühren 5 min lang fort und gießt dann das Reaktionsgemisch in 100 ml Eiswasser. Das gewünschte Produkt fällt dabei aus. Es wird zentrifugiert, mit Wasser gewaschen und in Äthanol umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Vakuum schmilzt es bei 75 °C.

|    | Analyse | Berechnet für<br>$C_{10}H_{13}N_3O_5$ | Gefunden |
|----|---------|---------------------------------------|----------|
| 55 | C %     | 47,06                                 | 47,08    |
|    | H %     | 5,13                                  | 4,99     |
|    | O %     | 31,34                                 | 31,07    |
| 60 | N %     | 16,47                                 | 16,50    |

b) Herstellung von N-Methoxyäthylamino-2, nitro-3, methyl-5 anilin

Man löst 0,03 Mol (7,65 g) Dinitro-2,6 methyl-4, N-β-methoxyäthylanilin in 38 ml absolutem Alkohol, welcher 12,3 g Cyclohexen und 3,8 g Pd/C (10 %) enthält. Dann hält man die alkoholische Lösung 15 min lang unter Rückflußtemperatur. Man filtriert das Reaktionsgemisch in der Wärme, um den Katalysator zu entfernen. Nach dem Abkühlen gibt man 15 ml Alkohol, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, zu. Das gewünschte Produkt fällt als Chlorhydrat aus. Man zentrifugiert das Chlorhydrat und wäscht es mit wenig Alkohol, dann bringt man dasselbe in Wasser in Lösung. Diese wäßrige Lösung wird mit Hilfe von Ammoniak alkalisiert, um das gewünschte Produkt auszufällen, welches zentrifugiert, mit Wasser gewaschen und in Äthanol umkristallisiert wird. Es schmilzt bei 71 °C.

10

| Analyse | Berechnet für<br>$C_{10}H_{15}N_3O_3$ | Gefunden |
|---------|---------------------------------------|----------|
| C %     | 53,33                                 | 53,46    |
| H %     | 6,67                                  | 6,70     |
| N %     | 18,67                                 | 18,55    |
| O %     | 21,33                                 | 21,27    |

15

Herstellungsbeispiel 3Herstellung von Nitro-2, methyl-4, amino-6 hydroxy-4' diphenylamin

20

25

30

35

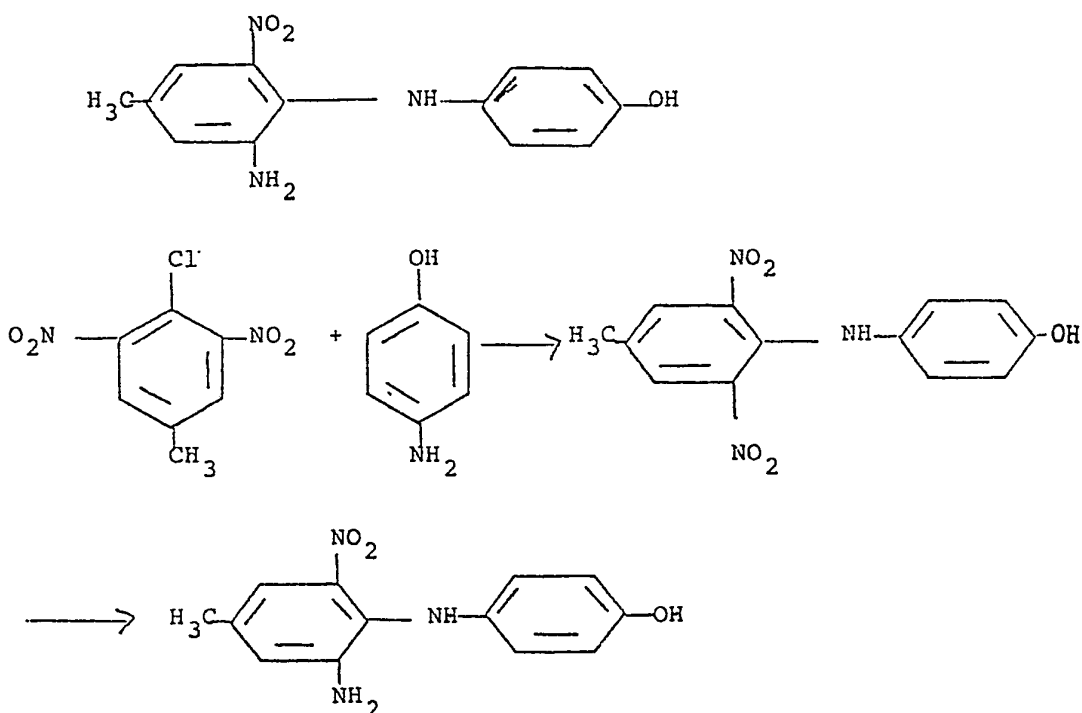
40

45

50

55

60

a) Herstellung von Dinitro-2,6 methyl-4, hydroxy-4' diphenylamin

Man erwärmt 2 h lang 0,1 Mol (10,9 g) Paraaminophenol und 0,05 Mol (10,83 g) Dinitro-2,6 methyl-4 chlorbenzol in 60 ml Alkohol auf Rückflußtemperatur. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wird dieses zentrifugiert und das unlösliche Dinitro-2,6 methyl-4, hydroxy-4' diphenylamin mit Alkohol gewaschen. Nach Umkristallisieren in Alkohol und Trocknen im Vakuum schmilzt das Produkt bei 192 °C.

b) Herstellung von Nitro-2, methyl-4, amino-6 hydroxy-4' diphenylamin

Nach Zugabe von 0,038 Mol (11 g) Dinitro-2,6 methyl-4, hydroxy-4' diphenylamin zu 200 ml Alkohol, welcher 20 ml Ammoniak mit 21 Gew.-% enthält, leitet man in diese Lösung 30 min lang Schwefelwasserstoff. Man bringt daraufhin das Reaktionsgemisch 2 h lang auf Rückflußtemperatur. Die alkoholische Lösung wird nach Abkühlen filtriert, dann zur Trockne im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird in 150 ml 2n Salzsäure aufgenommen. Man filtriert, um Unlösliches zu entfernen. Dann alkalisiert man das Filtrat mit Hilfe von Ammoniak. Das gewünschte Produkt fällt dabei aus. Es wird zentrifugiert, mit Wasser gewaschen, dann in Äthanol umkristallisiert. Das Produkt schmilzt bei 163 °C.

| Analyse | Berechnet für<br>$C_{13}H_{13}N_3O_2$ | Gefunden |
|---------|---------------------------------------|----------|
| C %     | 60,23                                 | 60,03    |
| H %     | 5,02                                  | 5,11     |
| N %     | 16,22                                 | 16,25    |
| O %     | 18,53                                 | 18,55    |

Herstellungsbeispiel 4

Herstellung von N-β-Hydroxyäthylamino-2, nitro-3, methyl-5 anilin

20

25

30

35

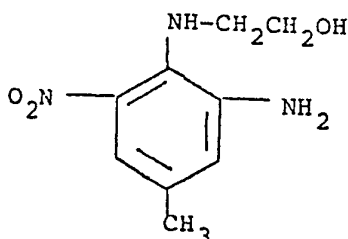
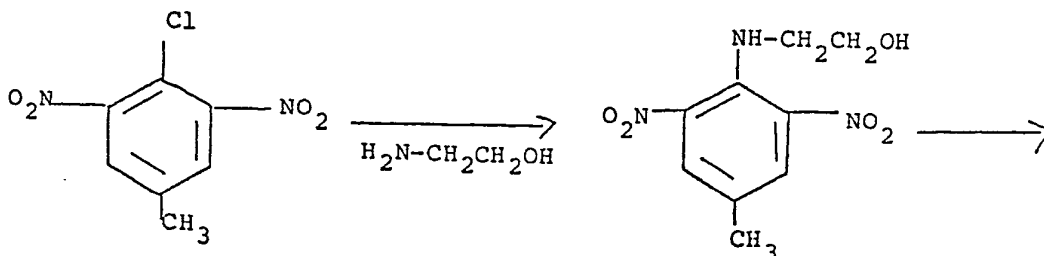
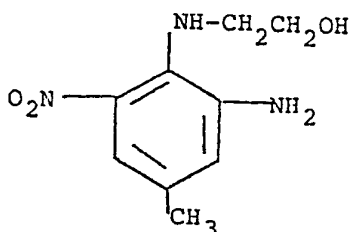
40

45

50

55

60



a) Herstellung von Dinitro-2,6 methyl-4, N-β-hydroxy-äthylanilin

Man gibt nach und nach unter Rühren, innerhalb von 10 min, 0,35 Mol (76 g) Dinitro-2,6 methyl-4 chlorbenzol in 150 ml Äthanolamin, wobei man gegebenenfalls das Reaktionsgemisch kühlt, so daß dieses nicht über 75 °C ansteigt. Nach Beendigung der Zugabe setzt man das Rühren 5 min lang fort und gießt dann das Reaktionsgemisch in 600 g Eiswasser. Das gewünschte Produkt fällt dabei aus. Dieses wird zentrifugiert, mit Wasser gewaschen, dann in Äthanol umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Vakuum schmilzt dieses bei 131 °C.

|   | Analyse | Berechnet für<br>$C_9H_{11}N_3O_5$ | Gefunden |
|---|---------|------------------------------------|----------|
| 5 | C %     | 44,81                              | 44,93    |
|   | H %     | 4,56                               | 4,49     |
|   | N %     | 17,43                              | 17,32    |
|   | O %     | 33,20                              | 33,00    |

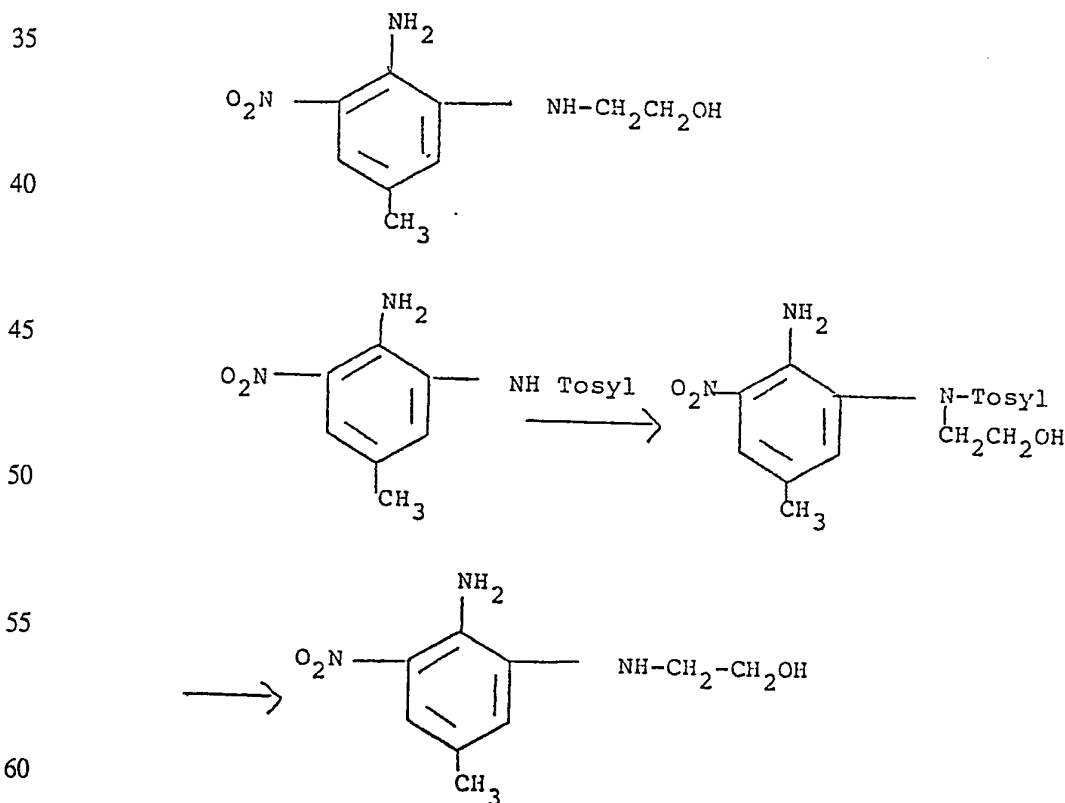
b) Herstellung von N-β-Hydroxyäthylamino-2, nitro-3, methyl-5 anilin

- 10 Nach Zugabe von 0,4 Mol (96,4 g) Dinitro-2,6 methyl-4, N-β-hydroxyäthylanilin zu 1500 ml absolutem Alkohol, welcher 160 ml Ammoniak mit 21 Gew.-% enthält, läßt man 30 min lang durch diese alkoholische Lösung Schwefelwasserstoff perlen. Die Temperatur steigt auf 50 °C an und fällt dann wieder ab. Man stellt dann die Einleitung von Schwefelwasserstoff ein und bringt das Reaktionsgemisch 1 h lang auf Rückflußtemperatur.
- 15 Nach Konzentrierung der alkoholischen Lösung auf 300 ml filtriert man die Mineralsalze ab. Das Filtrat wird daraufhin zur Trockne eingedampft. Der auf diese Weise in Form eines roten Öles erhaltene Rückstand wird in 80 ml Äthanol mit 96 Vol.-% in Lösung gebracht. Nach Zugabe von 170 ml Äthanol-HCl (7 Mol HCl pro Liter Alkohol) und Abkühlung auf 0 °C zentrifugiert man das gewünschte Produkt, welches in Form des Chlorhydrats ausfällt. Nach dem Waschen mit Alkohol wird das Chlorhydrat in 300 ml Wasser gelöst. Durch Neutralisation dieser Lösung mit Ammoniak fällt das N-β-Hydroxyäthylamino-2, nitro-3, methyl-5 anilin aus. Man
- 20 zentrifugiert dieses Produkt, wäscht es mit Wasser und kristallisiert es dann in Alkohol mit 96 Vol.-% um. Nach dem Trocknen im Vakuum schmilzt es bei 96 °C.

|    | Analyse | Berechnet für<br>$C_9H_{13}N_3O_3$ | Gefunden |
|----|---------|------------------------------------|----------|
| 25 | C %     | 51,18                              | 51,09    |
|    | H %     | 6,16                               | 6,21     |
|    | N %     | 19,91                              | 20,06    |
|    | O %     | 22,75                              | 22,79    |

30 Herstellungsbeispiel 5

Herstellung von Amino-2, nitro-3, methyl-5 N-β-hydroxyäthyl anilin



a) Herstellung von Amino-2, nitro-3, methyl-5 N-β-hydroxyäthyl, N-tosyl anilin

Man löst 0,087 Mol (28 g) Amino-2, nitro-3, methyl-5, N-tosylanilin in 85 ml DMF, welches vorher im kochenden Wasserbad erwärmt worden ist. Man gibt dann 9,7 g Ätzkalk zu und anschließend innerhalb von 30 min nach und nach unter Rühren 0,174 Mol (21,75 g) Glykolbromhydrin, wobei man ständig auf dem kochenden Wasserbad erwärmt. Nach 1 1/2 h filtriert man das warme Reaktionsgemisch und gießt daraufhin das Filtrat in 250 ml Eiswasser. Das gewünschte Produkt fällt dabei aus. Es wird zentrifugiert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach Umkristallisation in Essigsäure und Trocknen im Vakuum schmilzt es bei 201 °C.

| Analyse | Berechnet für<br>$C_{16}H_{19}N_3O_5S$ | Gefunden |
|---------|----------------------------------------|----------|
| C %     | 52,60                                  | 52,47    |
| H %     | 5,21                                   | 5,14     |
| N %     | 11,51                                  | 11,41    |
| O %     | 21,92                                  | 21,81    |
| S %     | 8,77                                   | 8,68     |

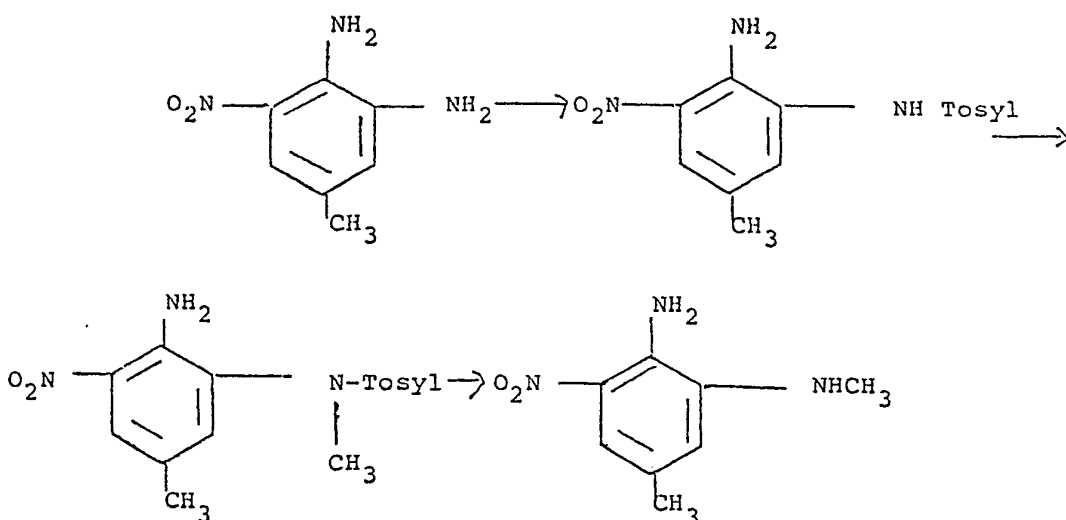
b) Herstellung von Amino-2, nitro-3, methyl-5 N-β-hydroxyäthylanilin

Man gibt unter Rühren 0,0458 Mol (16,7 g) Amino-2, nitro-3, methyl-5, N-β-hydroxyäthyl, N-tosyl anilin in 167 ml konzentrierte Schwefelsäure, welche 48 ml Wasser enthält. Das Gemisch wird 1 h lang auf dem kochenden Wasserbad erwärmt, dann über 850 g zerkleinertes Eis gegossen. Die schwefelsaure Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert. Das gewünschte Produkt fällt aus. Nach dem Zentrifugieren, Waschen mit Wasser, Trocknen im Vakuum und Umkristallisieren in Äthanol schmilzt es bei 166 °C.

| Analyse | Berechnet für<br>$C_9H_{13}O_3N_2$ | Gefunden |
|---------|------------------------------------|----------|
| C %     | 51,18                              | 50,93    |
| H %     | 6,16                               | 6,20     |
| N %     | 19,91                              | 19,85    |
| O %     | 22,75                              | 22,68    |

Herstellungsbeispiel 6

Herstellung von Amino-2, nitro-3, methyl-5 N-methylanilin



a) Herstellung von Amino-2, nitro-3, methyl-5, N-tosylanilin

Man löst 0,15 Mol (25,05 g) Amino-2, nitro-3, methyl-5 anilin in 75 ml Pyridin und gibt dann nach und nach unter Rühren bei einer Temperatur zwischen 40 und 45 °C 0,165 Mol (31,4 g) Paratoluolsulfochlorid zu. Nach Beendigung der Zugabe setzt man das Rühren eine weitere h bei 45 °C fort und gießt dann das Reaktionsgemisch in 450 ml Eiswasser und neutralisiert das Pyridin mit Hilfe von Salzsäure. Das gewünschte Produkt, welches ausfällt, wird zentrifugiert, mit Wasser gewaschen, und dann in Essigsäure umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Vakuum schmilzt es bei 184 °C.

| 10 | Analyse | Berechnet für<br>$C_{14}H_{15}N_3O_4S$ | Gefunden |
|----|---------|----------------------------------------|----------|
|    | C %     | 52,34                                  | 52,33    |
|    | H %     | 4,67                                   | 4,69     |
|    | N %     | 13,08                                  | 12,89    |
| 15 | O %     | 19,94                                  | 19,86    |
|    | S %     | 9,97                                   | 10,12    |

b) Herstellung von Amino-2, nitro-3, methyl-5, N-methyl, N-tosyl anilin

Man löst 0,246 Mol (79 g) Amino-2, nitro-3, methyl-5 N-tosylanilin in 260 ml einer normalen Natriumhydroxidlösung bei 40 °C. Man gibt nach und nach, innerhalb von 3 h, 0,286 Mol (30 ml) Methylsulfat zu, wobei man die Temperatur auf ca. 40 °C hält. Gegen Ende der Zugabe von Methylsulfat hält man den pH-Wert des Reaktionsgemisches alkalisch, indem man gleichzeitig 20 ml normale Natriumhydroxidlösung zugibt. Nach dem Abkühlen auf ca. 10 °C zentrifugiert man das gewünschte Produkt, welches ausfällt. Man wäscht mit normaler Natriumhydroxidlösung und anschließend mit Wasser und kristallisiert in Essigsäure um. Nach dem Trocknen im Vakuum schmilzt das Produkt bei 208 °C.

| 30 | Analyse | Berechnet für<br>$C_{15}H_{17}N_3O_4S$ | Gefunden |
|----|---------|----------------------------------------|----------|
|    | C %     | 53,73                                  | 53,81    |
|    | H %     | 5,07                                   | 5,11     |
|    | N %     | 12,54                                  | 12,39    |
|    | O %     | 19,10                                  | 19,01    |
| 35 | S %     | 9,55                                   | 9,41     |

c) Herstellung von Amino-2, nitro-3, methyl-5 N-methyl anilin

In 354 ml konzentrierte Schwefelsäure, welche 60 ml Wasser enthält, und vorher auf 90 °C erwärmt worden war, gibt man nach und nach unter Rühren, innerhalb 1 h 15 min, 0,1785 Mol (59,8 g) Amino-2, nitro-3, N-methyl, N-tosyl anilin. Man setzt das Erwärmen noch 15 min lang fort und gießt dann das Reaktionsgemisch in 1,5 kg Eiswasser. Das gewünschte Produkt fällt in Form seines Sulfates aus. Es wird zentrifugiert, mit wenig Eiswasser gewaschen. Das Sulfat wird in Wasser suspendiert; durch Zugabe von Ammoniak unter Rühren setzt man Amino-2, nitro-3, methyl-5 N-methylanilin frei, welches zentrifugiert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Das Produkt schmilzt bei 113 °C.

| 50 | Analyse | Berechnet für<br>$C_8H_{11}N_3O_2$ | Gefunden |
|----|---------|------------------------------------|----------|
|    | C %     | 53,04                              | 53,12    |
|    | H %     | 6,08                               | 6,13     |
|    | N %     | 23,20                              | 23,14    |
|    | O %     | 17,68                              | 17,54    |

Herstellungsbeispiel 7Herstellung von Amino-2, nitro-3, N-methylanilin

5

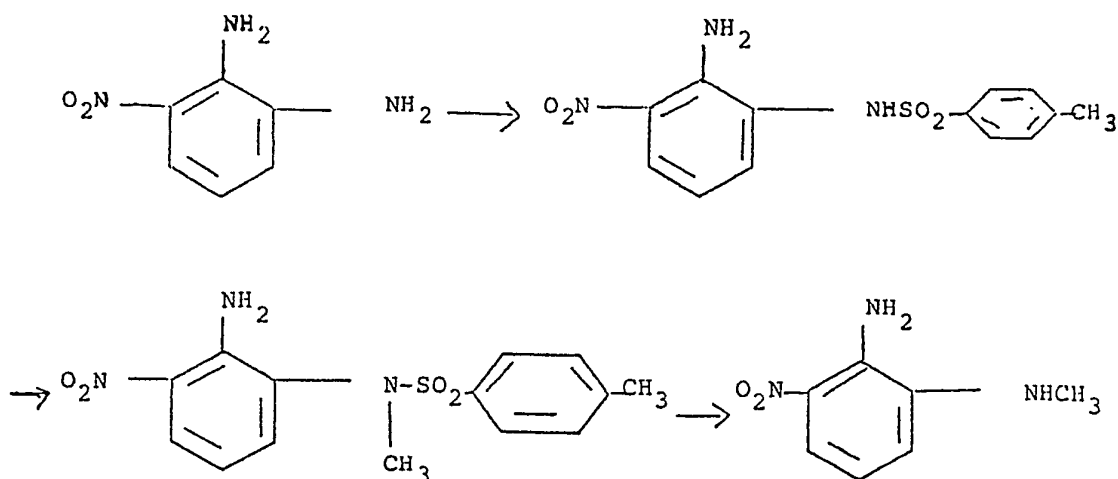
10

15

20

25

30

a) Herstellung von Amino-2, nitro-3, N-tosylanilin

Man löst 0,1 Mol (15,3 g) Nitro-3 orthophenylendiamin in 50 ml Pyridin und gibt dann nach und nach unter Rühren bei einer Temperatur zwischen 40 und 45 °C 0,11 Mol (21 g) Paratoluolsulfochlorid zu. Nach Beendigung der Zugabe setzt man das Rühren weitere 15 min fort und gießt dann das Reaktionsgemisch in 250 ml Eiswasser. Das gewünschte Produkt fällt aus. Es wird zentrifugiert, mit Wasser gewaschen und mit Hilfe von Essigsäure umkristallisiert. Das Produkt schmilzt bei 195 °C.

b) Herstellung von Amino-2, nitro-3, N-methyl N-tosylanilin

Man löst 0,093 Mol (28,5 g) Amino-2, nitro-3, N-tosylanilin in 112 ml normaler Natriumhydroxidlösung bei 30 °C. Man gibt nach und nach unter Rühren, innerhalb 1 h 30 min, 0,122 Mol (15,45 g) Methylsulfat zu. Die Temperatur hält sich dabei zwischen 35 und 40 °C. Gegen Ende der Zugabe von Methylsulfat gibt man gleichzeitig nach und nach 3 ml einer 10N Natriumhydroxidlösung zu, um den pH-Wert alkalisch zu halten.

Man kühlt das Reaktionsgemisch ab und zentrifugiert das Produkt, welches ausfällt. Es wird mit einer normalen Natriumhydroxidlösung gewaschen, dann mit Wasser und mit Alkohol. Nach dem Umkristallisieren in Essigsäure und Trocknen im Vakuum schmilzt das Produkt bei 183 °C.

c) Herstellung von Amino-2, nitro-3, N-methylanilin

In 230 ml konzentrierte Schwefelsäure, welche 23 ml Wasser enthält, und vorher auf 90 °C erwärmt worden war, gibt man nach und nach, innerhalb von 10 min, unter Rühren 0,0716 Mol (23 g) Amino-2, nitro-3, N-methyl, N-tosylanilin. Nach Beendigung der Zugabe hält man das Reaktionsgemisch 5 min lang auf 90 °C und gießt dieses dann über zerkleinertes Eis. Die auf diese Weise erhaltene wäßrige Lösung wird mit Hilfe von Ammoniak alkalisiert, um das gewünschte Produkt auszufällen. Dieses wird daraufhin zentrifugiert, mit Wasser gewaschen und in 40 ml Alkohol umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Vakuum schmilzt es bei 93 °C.

| Analyse | Berechnet für<br>C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> | Gefunden |
|---------|------------------------------------------------------------------------------|----------|
| C %     | 50,30                                                                        | 50,51    |
| H %     | 5,39                                                                         | 5,31     |
| N %     | 25,15                                                                        | 25,04    |
| O %     | 19,16                                                                        | 19,02    |

Herstellungsbeispiel 8Herstellung von N-β-Hydroxypropylamino-2-nitro-3-methyl-5-anilin-chlorhydrat

5

10

15

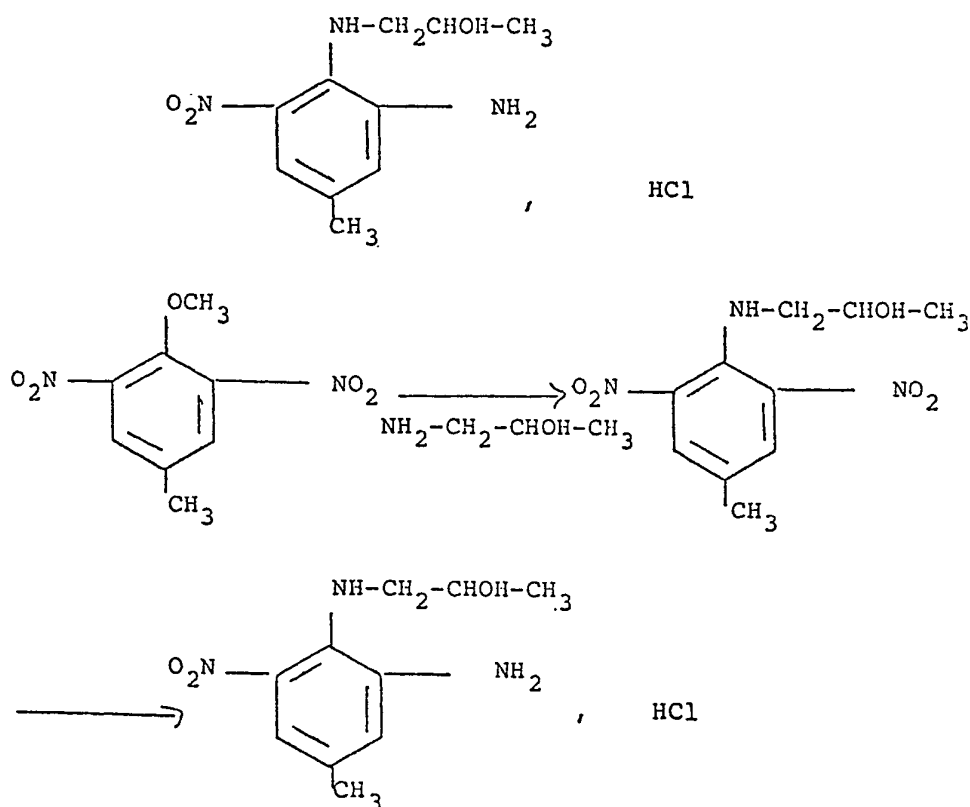
20

25

30

35

40



45

a) Herstellung von Dinitro-2,6-methyl-4-N-β-hydroxypropyl-anilin

Man gibt nach und nach unter Rühren 0,05 Mol (10,6 g) Dinitro-2,6-methyl-4-anisol in 30 ml Amino-1-propanol-2. Man hält das Reaktionsgemisch 30 min lang auf 60 °C und gießt dieses dann in 120 g Eiswasser. Das gewünschte Produkt fällt dabei aus. Es wird zentrifugiert, mit Wasser gewaschen und dann mit Hilfe eines wäßrig alkoholischen Gemisches umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Vakuum schmilzt es bei 80 °C.

50

55

| Analyse | Berechnet für<br>$C_{10}H_{13}N_3O_5$ | Gefunden |
|---------|---------------------------------------|----------|
| C %     | 47,06                                 | 47,05    |
| H %     | 5,13                                  | 5,10     |
| O %     | 31,34                                 | 31,44    |
| N %     | 16,47                                 | 16,36    |

b) Herstellung von N-β-Hydroxypropylamino-2-nitro-3-methyl-5-anilin-chlorhydrat

Man löst 0,02 Mol (5,10 g) Dinitro-2,6-methyl-4-N-β-hydroxypropyl-anilin in 40 ml absolutem Alkohol, welcher 0,1 Mol (8,6 g) Cyclohexen enthält. Dazu gibt man 2,5 g Pd/C (10 %) und bringt daraufhin die alkoholische Lösung 10 min lang auf Rückflußtemperatur. Nach dem Abkühlen filtriert man das

60

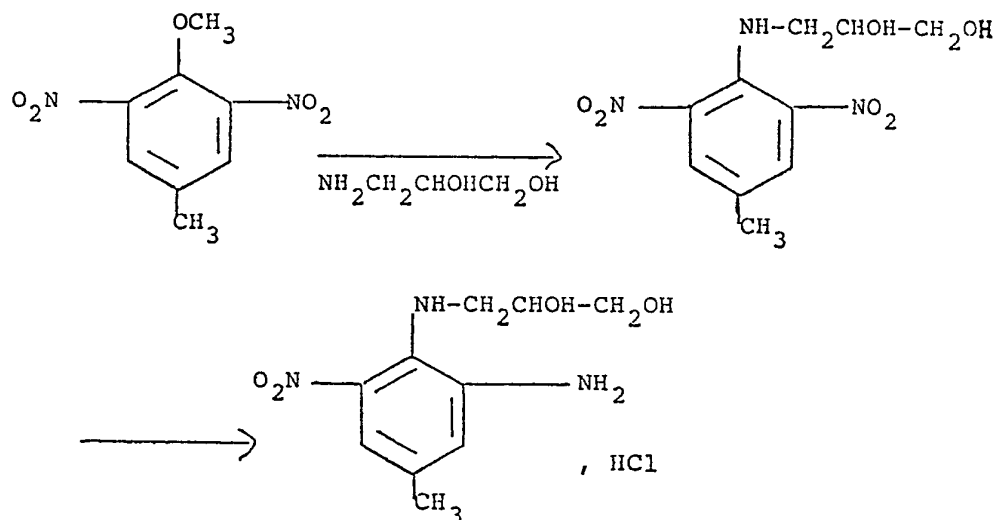
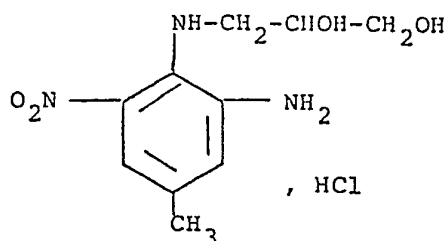


Reaktionsgemisch, um den Katalysator zu entfernen. Man zieht im Vakuum ca. 20 ml Alkohol ab und fügt dann 7 ml Äthanol zu, welches mit Chlorwasserstoffgas gesättigt ist. Nach dem Abkühlen auf -10 °C kristallisiert das gewünschte Produkt aus. Dieses wird zentrifugiert, mit wenig Alkohol gewaschen und dann mit Hilfe von absolutem Alkohol umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Vakuum schmilzt das gewünschte Chlorhydrat unter Zersetzung zwischen 145 und 50 °C.

| Analyse | Berechnet für<br>$C_{10}H_{15}N_3O_2 \cdot HCl$ | Gefunden |
|---------|-------------------------------------------------|----------|
| C %     | 45,89                                           | 45,96    |
| H %     | 6,12                                            | 6,14     |
| N %     | 16,06                                           | 16,19    |
| O %     | 18,36                                           | 18,43    |
| Cl %    | 13,58                                           | 12,76    |

#### Herstellungsbeispiel 9

#### Herstellung von N-β,γ-Dihydroxypropylamino-2, nitro-3, methyl-5 anilin-chlorhydrat



#### a) Herstellung von Dinitro-2,6 methyl-4 N-β,γ-dihydroxy-propylanilin

Man löst 0,05 Mol (10,6 g) Dinitro-2,6 methyl-4 anisol in 50 ml absolutem Alkohol. Zu dieser Lösung gibt man nach und nach, unter Rühren, 0,1 Mol (9,1 g) Amino-1 propandiol-2,3. Man hält die Lösung 3,5 h bei

Rückflußtemperatur. Dann zieht man den Alkohol im Vakuum ab und fügt 40 ml Eiswasser zu dem verbleibenden roten Öl zu. Das gewünschte Produkt kristallisiert dabei. Es wird zentrifugiert und mit Wasser gewaschen. Nach Umkristallisation mit Hilfe eines wäßrig-alkoholischen Gemisches und Trocknung im Vakuum schmilzt das Produkt bei 118 °C.

5

| Analyse | Berechnet für<br>$C_{10}H_{13}N_3O_6$ | Gefunden |
|---------|---------------------------------------|----------|
| C %     | 44,28                                 | 44,33    |
| H %     | 4,80                                  | 4,80     |
| N %     | 15,50                                 | 15,72    |
| O %     | 35,42                                 | 35,80    |

10

b) Herstellung von N-β,γ-Dihydroxypropyl amino-2, nitro-3, methyl-5 anilin-chlorhydrat

Man löst 0,03 Mol (8,13 g) Dinitro-2,6 methyl-4 N-β,γ-dihydroxypropylanilin in 60 ml absolutem Alkohol, welcher 12,3 g Cyclohexen enthält. Dazu gibt man 4 g Pd/C (10 %). Man hält die alkoholische Lösung 10 min auf Rückflußtemperatur. Nach dem Abkühlen filtriert man das Reaktionsgemisch, um den Katalysator zu entfernen. Man dampft etwa 30 ml Alkohol im Vakuum ab und gibt dann 8 ml Äthanol zu, welches mit Chlorwasserstoffgas gesättigt ist. Nach dem Abkühlen auf -10 °C fällt das gewünschte Produkt aus. Man zentrifugiert das Chlorhydrat, wäscht es mit wenig Äthylether und trocknet es im Vakuum. Nach zwei Umkristallisationen in absolutem Alkohol schmilzt das gewünschte Produkt unter Zersetzung zwischen 130 und 134 °C.

20

| Analyse | Berechnet für<br>$C_{10}H_{15}N_3O_4, HCl$ | Gefunden |
|---------|--------------------------------------------|----------|
| C %     | 43,24                                      | 43,18    |
| H %     | 5,77                                       | 5,82     |
| N %     | 15,14                                      | 15,30    |
| O %     | 23,06                                      | 23,10    |
| Cl %    | 12,79                                      | 12,88    |

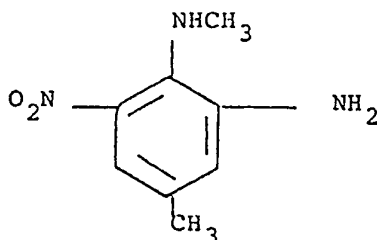
30

Herstellungsbeispiel 10

Herstellung von N-Methylamino-2, nitro-3, methyl-5 anilin

35

40

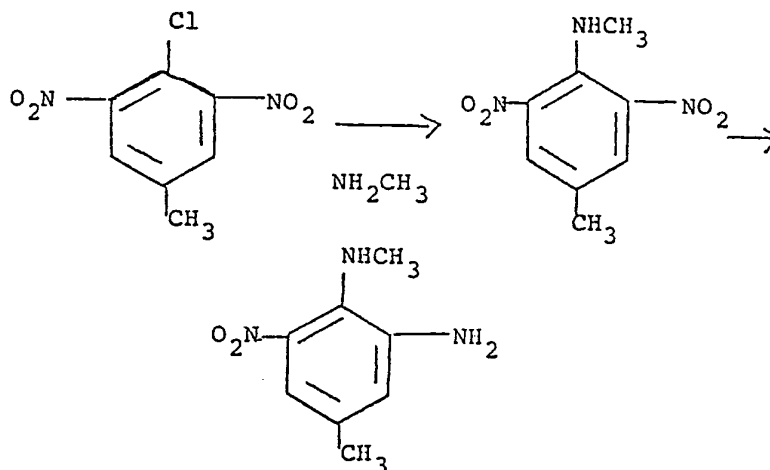


45

50

55

60



a) Herstellung von Dinitro-2,6 methyl-4, N-methylanilin

Zu 40 ml einer Lösung von 33 % Methylamin in Äthanol gibt man nach und nach, unter Rühren, 0,05 Mol (18 g) Dinitro-2,6 methyl-4 chlorbenzol. Die Temperatur steigt auf 50 °C und das gewünschte Produkt fällt alsbald aus. Nach Beendigung der Zugabe rührt man weitere 5 min, zentrifugiert dann und wäscht das Dinitro-2,6 methyl-4 N-methylanilin mit Wasser, welches nach Umkristallisation in Alkohol und Trocknen im Vakuum bei 132 °C schmilzt.

| Analyse | Berechnet für<br>$C_8H_9N_3O_4$ | Gefunden |
|---------|---------------------------------|----------|
| C %     | 45,50                           | 45,40    |
| H %     | 4,27                            | 4,38     |
| N %     | 19,91                           | 19,94    |
| O %     | 30,33                           | 30,26    |

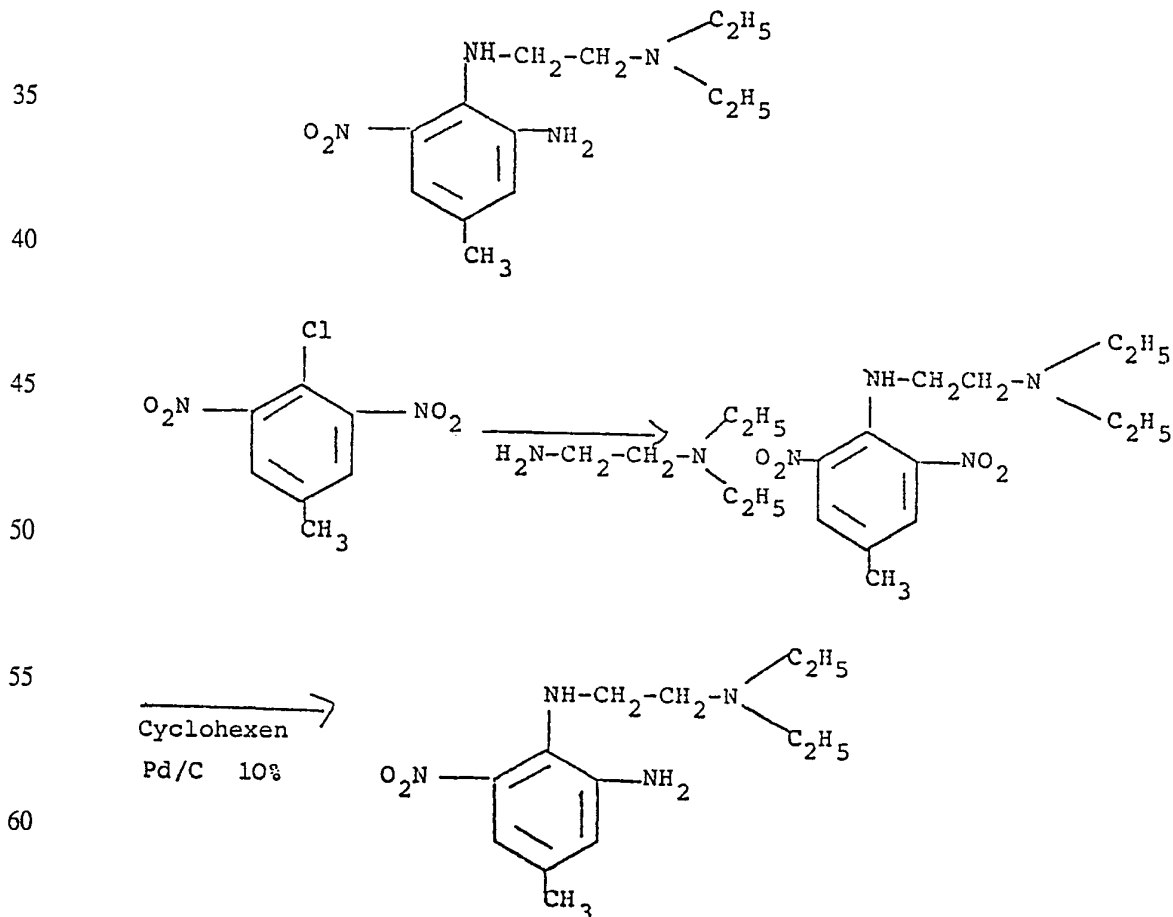
b) Herstellung von N-Methylamino-2, nitro-3, methyl-5 anilin

Man löst 0,0407 Mol (8,6 g) Dinitro-2,6 methyl-4 N-methylanilin in 45 ml Alkohol, welcher 0,203 mol (16,7 g) Cyclohexen enthält. Dazu gibt man 4,3 g Pd/C (10 %ig). Man bringt das Gemisch 20 min lang auf Rückflußtemperatur und filtriert dann das kochend heiße Reaktionsgemisch, um den Katalysator zu entfernen. Bei Abkühlung des Filtrates kristallisiert das gewünschte Produkt aus. Dieses wird sodann zentrifugiert, mit wenig Alkohol gewaschen und in Äthanol umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Vakuum schmilzt es bei 131 °C.

| Analyse | Berechnet für<br>$C_8H_{11}N_3O_2$ | Gefunden |
|---------|------------------------------------|----------|
| C %     | 53,04                              | 53,07    |
| H %     | 6,08                               | 6,06     |
| N %     | 23,20                              | 23,26    |
| O %     | 17,68                              | 17,57    |

Herstellungsbeispiel 11

Herstellung von N-β-Diäthylaminoäthylamino-2, nitro-3, methyl-5 anilin



a) Herstellung von Dinitro-2,6 methyl-4, N,N-diäthyl-amino äthylanilin

Man gibt nach und nach unter Rühren, innerhalb von 10 min, 0,05 Mol (10,8 g) Dinitro-2,6 methyl-4 chlorbenzol in 25 ml N,N-Diäthylaminoäthylamin, wobei man das Reaktionsgemisch kühlt, so daß dieses nicht über 50 °C ansteigt. Nach Beendigung der Zugabe rührt man noch weitere 5 min und gießt dann das Reaktionsgemisch in 150 ml Eiswasser. Das gewünschte Produkt fällt dabei aus. Es wird zentrifugiert, mit Wasser gewaschen und in Äthanol umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Vakuum schmilzt es bei 72 °C.

| Analyse | Berechnet für<br>$C_{13}H_{20}N_4O_4$ | Gefunden |
|---------|---------------------------------------|----------|
| C %     | 52,70                                 | 52,59    |
| H %     | 6,76                                  | 6,79     |
| N %     | 18,92                                 | 18,99    |
| O %     | 21,62                                 | 21,50    |

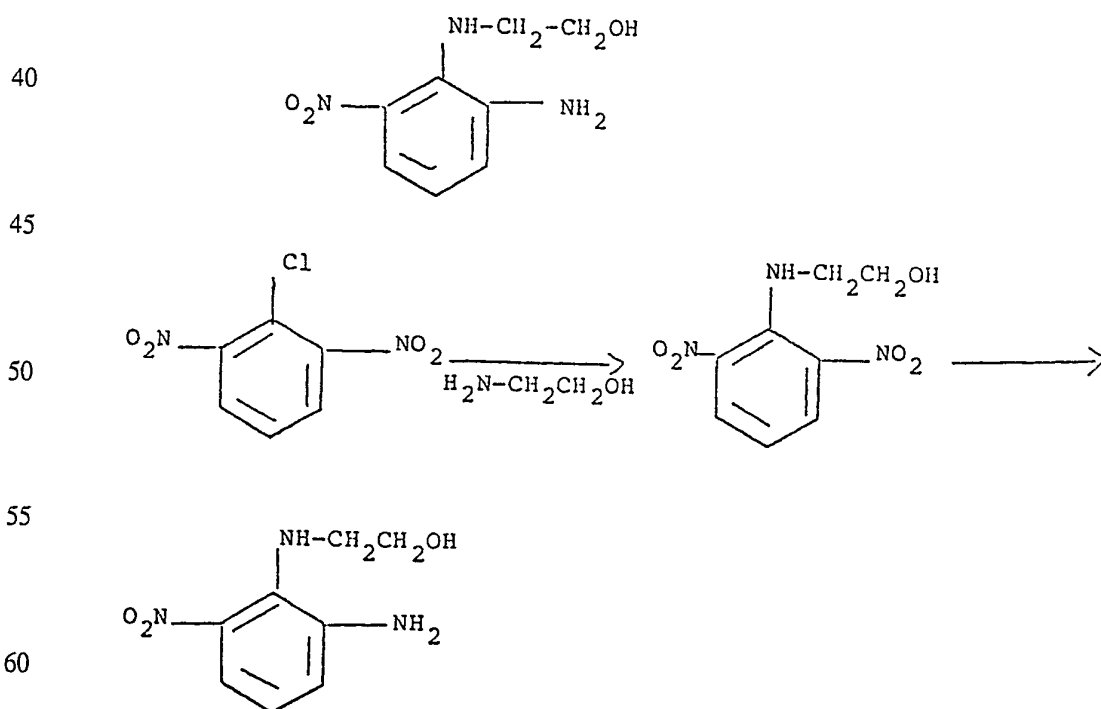
b) Herstellung von N-β-Diäthylaminoäthyl amino-2, nitro-3, methyl-5 anilin

Man löst 0,03 Mol (8,52 g) Dinitro-2,6 methyl-4, N,N-diäthylaminoäthylanilin in 42 ml Äthanol, welches 0,15 Mol (12,3 g) Cyclohexen und 4,3 g Pd/C (10 %ig) enthält. Man hält das Reaktionsgemisch 30 min auf Rückflußtemperatur und filtriert dann im kochenden Zustand, um den Katalysator zu entfernen. Nach dem Abkühlen gibt man zu dem Filtrat 30 ml Äthanol-HCl (welches 7 Mol Chlorwasserstoffgas pro Liter enthält). Das gewünschte Produkt fällt als Chlorhydrat aus. Man zentrifugiert das Chlorhydrat, wäscht es mit ein wenig Aceton und löst es in 30 ml Wasser auf. Durch Neutralisation dieser wäßrigen Lösung mit Hilfe von Ammoniak fällt das N-β-Diäthylaminoäthylamino-2, nitro-3, methyl-5 anilin aus. Man zentrifugiert dieses Produkt, wäscht es mit Wasser und kristallisiert es dann in Alkohol mit 95 Vol.% um. Nach dem Trocknen im Vakuum schmilzt es bei 45 °C.

| Analyse | Berechnet für<br>$C_{13}H_{22}N_4O_2$ | Gefunden |
|---------|---------------------------------------|----------|
| C %     | 58,65                                 | 58,75    |
| H %     | 8,27                                  | 8,29     |
| N %     | 21,05                                 | 21,03    |
| O %     | 12,03                                 | 11,92    |

Herstellungsbeispiel 12

Herstellung von N-β-Hydroxyäthylamino-2, nitro-3, anilin



a) Herstellung von Dinitro 2,6-N-β-hydroxyäthylanilin

Man gibt nach und nach, unter Rühren, 0,05 Mol (10,125 g) Dinitro-2,6 chlorbenzol in 25 ml Äthanolamin, wobei man das Reaktionsgemisch kühlt, so daß die Temperatur nicht über 50 °C ansteigt. Man gießt das Reaktionsgemisch in 100 ml Eiswasser. Das gewünschte Produkt fällt dabei aus. Dieses wird zentrifugiert, mit Wasser gewaschen und in Äthanol umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Vakuum schmilzt es bei 100 °C.

|    | Analyse | Berechnet für<br>$C_8H_9N_3O_5$ | Gefunden |
|----|---------|---------------------------------|----------|
| 10 | C %     | 42,29                           | 42,36    |
|    | H %     | 3,96                            | 4,05     |
|    | N %     | 18,50                           | 18,44    |
|    | O %     | 35,24                           | 35,30    |

15

b) Herstellung von N-β-Hydroxyäthylamino-2, nitro-3 anilin

Nach Zugabe von 0,04 Mol (9,1 g) Dinitro-2,6 N-β-hydroxy-äthylanilin zu 160 ml absolutem Äthanol, welches 16 ml Ammoniak mit 21 Gew.-% enthält, läßt man 30 min lang Schwefelwasserstoff durch diese alkoholische Lösung perlen. Daraufhin stellt man die Gaseinleitung ab und bringt das Reaktionsgemisch 2 h lang auf Rückflußtemperatur. Man filtriert die kochende alkoholische Lösung, um die mineralischen Salze zu eliminieren und dampft dann das Filtrat zur Trockne ein. Der erhaltene rote Rückstand wird in der Wärme in Alkohol wieder aufgelöst. Durch Abkühlen kristallisiert das gewünschte Produkt aus. Man zentrifugiert dieses, wäscht es mit ein wenig kaltem Alkohol und trocknet es im Vakuum. Es schmilzt bei 78 °C.

25

|    | Analyse | Berechnet für<br>$C_8H_{11}N_3O_3$ | Gefunden |
|----|---------|------------------------------------|----------|
|    | C %     | 48,73                              | 48,88    |
|    | H %     | 5,58                               | 5,61     |
| 30 | N %     | 21,32                              | 21,46    |
|    | O %     | 24,37                              | 24,49    |

Die verschiedenen Handelsnamen, welche in den vorstehenden Beispielen verwendet wurden, werden nachfolgend im Detail erläutert:

CARBOPOL 934: Acrylsäurepolymer mit einem Molekulargewicht von 2 bis 3 Millionen, erhältlich durch die Firma Goodrich Chemical Company.

CEMULSOL NP<sub>4</sub>: Nonylphenol mit 4 Mol Äthylenoxid, erhältlich durch die Firma Rhône Poulenc.

CEMULSOL NP<sub>9</sub>: Nonylphenyl mit 9 Mol Äthylenoxid, erhältlich durch die Firma Rhône Poulenc.

ALFOL C<sub>16/18</sub> (50/50): Cetylstearylalkohol, erhältlich durch die Firma Condéa.

Lanettewachs E: Teilweise sulfatierter Cetylstearylalkohol, erhältlich durch die Firma Henkel.

CEMULSOL B: Äthoxyliertes Rizinusöl, erhältlich durch die Firma Rhône Poulenc.

MASQUOL DTPA: Diäthylentriaminpentaessigsäure-natriumsalz.

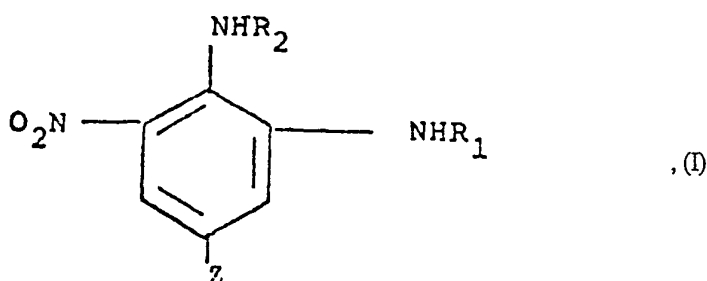
TRILON B: Äthylendiamintetraessigsäure-natriumsalz.

55

60

# PATENTANSPRÜCHE

1. Färbemittel für keratinische Fasern, insbesondere menschliche Haare, welches gegebenenfalls in einem kosmetisch annehmbaren Milieu ein Lösungsmittel aus der Gruppe Wasser, niedrige Alkanole, Polyole, Glykole oder Glykoläther oder deren Gemische, kosmetische Hilfsstoffe aus der Gruppe der oberflächenaktiven Mittel, Verdickungsmittel, Penetrationsmittel, Sequestrierungsmittel, filmbildende Mittel, Puffer, Parfüme, alkalisierende oder ansäuernde Agentien sowie einen Nitrophenylendiaminfarbstoff enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Mittel mindestens einen Farbstoff der folgenden Formel (I) in Anteilen von 0,001 bis 5 Gew.-%



worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine mono- oder polyhydroxylierte Alkylgruppe, eine Alkylgruppe, substituiert durch eine Alkoxygruppe, eine Aminoalkylgruppe, deren Aminogruppe gegebenenfalls mit einer Alkylgruppe mono- oder disubstituiert ist, darstellen, wobei der Rest  $R_2$  auch eine Phenylgruppe oder eine mit einer Alkyl-, Hydroxyl- oder Aminogruppe substituierte Phenylgruppe bedeuten kann, Z ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe darstellt, sowie der kosmetisch annehmbaren Salze der Verbindung gemäß Formel (I) enthält, und daß das Mittel einen pH-Wert zwischen 3 und 11,5 und vorzugsweise zwischen 5 und 11,5 aufweist.

2. Färbemittel für keratinische Fasern gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es mindestens einen Farbstoff der Formel (I) enthält, worin Z Wasserstoff oder Methyl bedeutet,  $R_2$  Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl,  $\beta$ -Hydroxyäthyl,  $\beta$ -Hydroxypropyl,  $\beta,\gamma$ -Dihydroxypropyl,  $\beta$ -Methoxyäthyl, N,N-Diäthylaminoäthyl, p-Hydroxyphenyl, und  $R_1$  Wasserstoff, Methyl, Äthyl oder  $\beta$ -Hydroxyäthyl darstellt.

3. Mittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Farbstoff der Formel (I) entspricht, worin Z Methyl bedeutet oder worin  $R_2$  verschieden von Wasserstoff ist.

4. Mittel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, zur Verwendung bei der Direktfärbung von Haaren, **dadurch gekennzeichnet**, daß es außerdem andere Direktfarbstoffe aus der Gruppe der Azofarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Nitroderivate der Benzolreihe, die sich von denen der Formel (I) unterscheiden, enthält.

5. Mittel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 zur Verwendung als Wasserwellenlotion, **dadurch gekennzeichnet**, daß es in Form einer wäßrigen, alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Lösung vorliegt, welche mindestens ein kosmetisches Harz enthält.

6. Mittel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 zur Verwendung bei der Oxidationsfärbung, **dadurch gekennzeichnet**, daß es außerdem mindestens einen Farbstoffvorläufer, der durch Oxidation entwickelt wird, enthält.
- 5 7. Mittel gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß es einen pH-Wert zwischen 7 und 11,5 aufweist und außerdem ein Reduktionsmittel enthält.
- 10 8. Verfahren zur Färbung keratinischer Fasern, **dadurch gekennzeichnet**, daß man auf die Fasern ein Mittel, wie es in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 definiert ist, aufbringt, 5 bis 70 min auf dieselben einwirken läßt, die Fasern spült, gegebenenfalls wäscht und von neuem spült und dann diese trocknet.
- 15 9. Verfahren zur Färbung keratinischer Fasern, **dadurch gekennzeichnet**, daß man auf die gewaschenen und gespülten Fasern ein Mittel, wie es im Anspruch 5 definiert ist, aufbringt und dann die Haare gegebenenfalls einlegt und sie trocknet.
- 20 10. Verfahren zur Färbung keratinischer Fasern, **dadurch gekennzeichnet**, daß man auf die Fasern ein Mittel, wie es in den Ansprüchen 6 oder 7 definiert ist, aufbringt, gegebenenfalls unter Zugabe eines Oxidationsmittels, daraufhin 10 bis 50 min lang einwirken läßt, die Haare spült, sie gegebenenfalls mit einem Shampooonierungsmittel wäscht, sie von neuem spült und trocknet.

25