



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: A 61 K 7/021
A 61 K 7/13

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



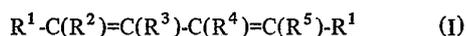
PATENTSCHRIFT A5

636 007

<p>① Gesuchsnummer: 5510/78</p> <p>② Anmeldungsdatum: 22.05.1978</p> <p>③ Priorität(en): 20.05.1977 DE 2722725</p> <p>④ Patent erteilt: 13.05.1983</p> <p>⑤ Patentschrift veröffentlicht: 13.05.1983</p>	<p>⑥ Inhaber: Merck Patent Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Darmstadt 1 (DE)</p> <p>⑦ Erfinder: Dr. Reiner Welters, Darmstadt (DE) Gernot Möschl, Darmstadt (DE) Dr. Hans-Dieter Allardt, Darmstadt (DE)</p> <p>⑧ Vertreter: Bovard AG, Bern 25</p>
--	---

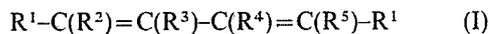
⑤④ Kosmetisches Mittel zur Bräunung der Haut und zum Färben von Haaren.

⑤⑦ Das Mittel enthält als wirksamen Bestandteil mindestens eine Verbindung der Formel I, worin die Substituenten die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung haben. Eine bevorzugte Verbindung der Formel I ist 1,1,6,6-Tetraethoxy-2,4-hexadien. Zusätzlich kann das Mittel zur Regulierung des Farbtons Dihydroxyaceton enthalten. Das Mittel kann in beliebiger, für das Auftragen auf Haut und Haar geeigneter Form vorliegen, wirkt langsam und gibt eine egale Anfärbung.



PATENTANSPRÜCHE

1. Kosmetisches Mittel zur Bräunung der Haut und zum Färben von Haaren, dadurch gekennzeichnet, dass es als wirksamen Bestandteil mindestens eine Verbindung der Formel



worin $R^1 -CH(OR^6)_2$, wobei R^6 für Alkyl mit 1–8 C-Atomen steht, 1,3-Dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl oder 1,3-Dioxan-2-yl, R^2 , R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten, enthält.

2. Kosmetisches Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich Dihydroxyaceton enthält.

3. Kosmetisches Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als wirksamen Bestandteil der Formel I 1,1,6,6-Tetraethoxy-2,4-hexadien enthält.

Es besteht ein Bedürfnis nach Stoffen und kosmetischen Zubereitungen, welche eine Braunfärbung der menschlichen Haut bewirken, ohne dass diese mit Licht geeigneter Wellenlänge bestrahlt werden muss. Alle Hautbräunungen, welche durch Strahlungsenergie bewirkt werden, sind mit entzündlichen Vorgängen im Gewebe verknüpft. Durch Verwendung geeigneter Lichtschutzfilter gelingt es zwar, diese entzündlichen Prozesse auf ein Minimum herabzudrücken, es bleibt aber dennoch eine Reizung der Haut wä re z. B. für Personen besondere zu Spätschäden führen kann.

Die Anwendung von Hautbräunungsmitteln soll die Einwirkung bräunender Lichtstrahlung überflüssig machen und der Haut die gewünschte Farbe verleihen. Bis jetzt hat sich als Hautbräunungsmittel nur Dihydroxyaceton durchgesetzt. Es ist allerdings mit Hilfe dieser Verbindung nur möglich, eine künstliche Gelbbraunpigmentierung hervorzurufen. Eine Rotbraunfärbung der Haut wäre z. B. für Personen mit an sich blasser Hautfarbe wünschenswert.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, geeignete Stoffe bzw. kosmetische Mittel zu finden, welche eine künstliche Rotbraunfärbung der menschlichen Haut ermöglichen.

Es ist bekannt, dass Mucondialdehyd in verdünnter wässriger Lösung Eiweissstoffe und insbesondere auch Haut sehr echt und intensiv schokoladenbraun färbt (Fischer, Löwenberg, «Chem. Ber.», 66, 665 [1933]). Dennoch konnten bisher weder Mucondialdehyd noch seine rein wässrigen Lösungen als Hautbräunungsmittel verwendet werden, da der die Bräunung bewirkende chemische Prozess sehr schnell abläuft und so zu einer fleckigen bzw. streifigen Färbung führt. Die vom Verbraucher gewünschte gleichmässige Hautfärbung konnte nicht erzielt werden.

Es wurde nun gefunden, dass die Verbindungen der Formel I eine gleichmässige Rotbraunfärbung der menschlichen Haut ermöglichen.

Gegenstand der Erfindung ist daher das im Patentanspruch 1 definierte kosmetische Mittel zur Bräunung der Haut und zum Färben von Haaren. Das erfindungsgemässe Mittel kann in der Kosmetik übliche Träger- und/oder Zusatzstoffe enthalten. 1,1,6,6-Tetraethoxy-2,4-hexadien ist als solches bekannt und dessen Herstellung wird in «Chem. Ber.», 66, S. 665 (1933) beschrieben. Es gibt jedoch keinerlei Hinweise auf die Wirksamkeit dieser Verbindung als Bräunungsmittel.

In einer Verbindung der Formel I kann R^1 1,3-Dioxolan-2-yl oder 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl bedeuten. Wenn $R^1 -CH(OR^6)_2$ bedeutet, so ist der Rest R^6 vorzugsweise ein unverzweigter Alkylrest mit 1–8, insbesondere mit 1 oder 2 C-Atomen, wie Methyl oder Ethyl; daneben kann R^6 aber auch verzweigtes Alkyl mit 3–8, insbesondere mit 3 oder 4 C-Atomen bedeuten, beispielsweise Isopropyl oder sec.-Butyl. Darüber hinaus seien noch folgende Alkylreste R^6 genannt: Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Isopentyl und Isohexyl.

Die Reste R^2 bis R^5 sind vorzugsweise gleich und bedeuten insbesondere Wasserstoff. Wenn einer der Reste R^2 bis R^5 ungleich Wasserstoff ist, so sind vorzugsweise jeweils die Reste R^2 und R^5 bzw. R^3 und R^4 gleich.

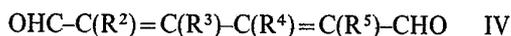
Bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel I, in denen mindestens eines der Symbole R^1 bis R^6 eine der vorstehend differenziert genannten Bedeutungen hat; insbesondere sind solche Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen mindestens eines der Symbole R^1 bis R^6 eine der vorstehend als bevorzugt angegebenen Bedeutungen hat.

Einige dieser bevorzugten Gruppen von Verbindungen können durch die nachstehenden Teilformeln Ia bis Iq gekennzeichnet werden, die sonst der Formel I entsprechen und in denen die nicht näher bezeichneten Symbole die bei der Formel I angegebene Bedeutung haben, worin jedoch

in Ia	$R^3 = R^4 = H;$
in Ib	$R^3 = R^4 = CH_3;$
in Ic	$R^2 = R^5 = H;$
in Id	$R^2 = R^5 = CH_3;$
in Ie	$R^3 = R^4 = H; R^2 = R^5 = CH_3;$
in If	$R^3 = R^4 = CH_3; R^2 = R^5 = H;$
in Ig	$R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = H;$
in Ih	$R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = CH_3;$
in Ii	$R^1 = \text{Dimethoxymethyl, Diethoxymethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl oder 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl};$
in Ij	$R^1 = \text{Dimethoxymethyl, Diethoxymethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl oder 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl und}$
in Ik	$R^3 = R^4 = H;$ $R^1 = \text{Dimethoxymethyl, Diethoxymethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl oder 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl und}$
in Il	$R^3 = R^4 = CH_3;$ $R^1 = \text{Dimethoxymethyl, Diethoxymethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl oder 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl und}$
in Im	$R^2 = R^5 = H;$ $R^1 = \text{Dimethoxymethyl, Diethoxymethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl oder 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl und}$
in In	$R^2 = R^5 = CH_3;$ $R^1 = \text{Dimethoxymethyl, Diethoxymethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl oder 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl,}$
in Io	$R^3 = R^4 = H \text{ und } R^2 = R^5 = CH_3;$ $R^1 = \text{Dimethoxymethyl, Diethoxymethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl oder 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl}$
in Ip	$R^3 = R^4 = CH_3 \text{ und } R^2 = R^5 = H;$ $R^1 = \text{Dimethoxymethyl, Diethoxymethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl oder 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl und}$
in Iq	$R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = H;$ $R^1 = \text{Dimethoxymethyl, Diethoxymethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl oder 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl und}$ $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = CH_2.$

Die Verbindungen der Formel I können nach an sich bekannten und beispielsweise für das Tetraäthylacetal des Mucdialdehyds beschriebenen Methoden hergestellt werden. Bei den nachstehend beschriebenen chemischen Verfahren zur Herstellung von Ausgangsverbindungen, aber auch der Verbindungen der Formel I handelt es sich um Analogieverfahren, welche unter an sich bekannten Reaktionsbedingungen durchgeführt werden können, wie sie in der Literatur (z. B. in Standard-Werken der präparativen organischen Chemie wie HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag Stuttgart) für analoge Reaktionen angegeben sind.

Ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I besteht beispielsweise darin, dass man eine Verbindung der Formel



mit einem acetalisierenden Mittel umsetzt
oder dass man eine Verbindung der Formel



mit einem dehydrobromierenden Mittel umsetzt
oder dass man eine Verbindung der Formel



mit einer Verbindung der Formel



worin

R^9 R^2 oder R^5 bedeutet und

R^1 die angegebene Bedeutung hat,
umsetzt.

Die Verbindungen der Formel IV sind bekannt oder können leicht aus den Verbindungen der Formel VI durch Umsetzen mit einem Wittig-Reagenz $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}-\text{CHO}$ erhalten werden.

Geeignete acetalisierende Mittel, mit denen die Verbindungen der Formel IV zu den Verbindungen der Formel I umgesetzt werden können, sind beispielsweise Alkohole der Formel R^{10}OH sowie Äthylenglykol, Propylenglykol und Trimethylenglykol, gegebenenfalls in Gegenwart von Orthoameisensäureestern der Formel

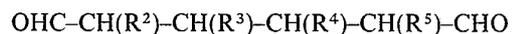


worin

R^{10} Methyl oder Alkyl mit 3–8 C-Atomen bedeutet, oder von sauren Katalysatoren, beispielsweise organischen Säuren, vor allem organischen Carbon- oder Sulfonsäuren, wie Alkancarbonsäuren (z. B. Ameisen-, Butter-, Palmitin- oder Stearinsäure) oder z. B. Benzol-, p-Toluol-, α -Naphthyl- oder Camphersulfonsäure. Auch anorganische Oxide, wie SiO_2 , Al_2O_3 oder ZrO_2 , die gegebenenfalls partiell hydratisiert sein können, oder deren Gemische sind geeignete Katalysatoren.

Als Reaktionstemperaturen sind Zimmertemperatur und schwach erhöhte Temperaturen bis etwa 45°C bevorzugt. Darüber hinaus kommt als Temperaturintervall ein Bereich von -10 bis $+100^\circ\text{C}$ in Frage. Das sich während der Reaktion bildende Wasser kann gegebenenfalls durch azeotrope Destillation entfernt werden. Dazu ist es erforderlich, dem Reaktionsgemisch ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel zuzufügen, beispielsweise Benzol oder Toluol.

Die Verbindungen der Formel V sind beispielsweise erhältlich durch Behandeln der Dialdehyde



mit Brom in einem der Lösungsmittel, beispielsweise Chloroform, bei Temperaturen zwischen -20 und -5°C und anschließender Behandlung des Reaktionsgemisches mit einem Alkohol R^{10}OH bei Zimmertemperatur.

Die Verbindungen der Formel V können durch Umsetzen mit einem dehydrobromierenden Mittel zu den gewünschten Verbindungen der Formel I umgewandelt werden. Als dehydrobromierende Mittel verwendet man vorzugsweise feste Alkalimetallhydroxide, insbesondere Kaliumhydroxid, aber auch tertiäre organische Basen, wie Chinolin. Die Dehydrobromierung erfolgt vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, zwischen 90 und 160°C ; es ist besonders vorteilhaft, bei der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches und gegebenenfalls unter vermindertem Druck zu arbeiten.

Die Verbindungen der Formel VI sind bekannt; bevorzugte Verbindungen der Formel VI sind Glyoxal und Diacetyl.

Die Verbindungen der Formel VII können in an sich bekannter Weise aus Triphenylphosphin und den Halogenacetalen $\text{R}^9-\text{CHX}-\text{R}^1$ in Gegenwart einer starken Base, wie Natriumhydrid, hergestellt werden. Die Umsetzung einer Verbindung der Formel VI mit einer Verbindung der Formel VII erfolgt z. B. unter den für Wittig-Reaktionen bekannten Bedingungen.

Die Verbindungen der Formel VIII sind grösstenteils bekannt; neue Verbindungen der Formel VIII können in Analogie zu den entsprechenden bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Das erfindungsgemässe Mittel kann aus den Verbindungen der Formel I und gleichzeitiger Verwendung von Dihydroxyaceton durch Zusatz in der Kosmetik gebräuchlicher Träger- und/oder Zusatzstoffe als fettende oder nicht fettende Cremes, Salben, flüssige Präparate (Lotions, Tinkturen oder Öle) oder auch als Gele hergestellt werden. Geeignete Träger- und/oder Zusatzstoffe sind beispielsweise: Kohlenwasserstoffe, wie festes oder flüssiges Paraffin, Kristallöl, Ceresin, Ozokerit, Montanwachs; pflanzliche oder tierische Öle, Fette und Wachse, wie Oliven-, Erdnuss-, Sesam- oder Mandelöl, Kakaobutter, Bienen-, Erd- oder Carnaubawachs, Wollfett, Walrat; Fettsäuren und Fettsäureester, wie Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Glycerinmono- oder -distearat, Glycerinmonooleat, Isopropylmyristat, Isopropylstearat, Butylstearat; Alkohole, wie Äthyl-, Isopropyl-, Cetyl-, Stearyl-, Palmityl-, Hexyldodecylalkohol; mehrwertige Alkohole wie Glykol, Glycerin, Sorbit, die als Feuchthaltemittel dienen; Emulgatoren der Systeme Öl in Wasser und Wasser in Öl, wobei die handelsüblichen ionogenen oder nichtionogenen, kationen- oder anionenaktiven bzw. ampholytischen Emulgatoren in Frage kommen; Verdickungsmittel, wie Methyl-, Äthyl- oder Carboxymethylcellulose, Polyacrylsäure, Tragant, Agar-Agar, Gelatine. Ferner können natürlich nach Bedarf oder nach Belieben noch weitere Zusatzstoffe, wie Parfums, Konservierungsmittel, Hautpflegemittel oder physiologisch unbedenkliche Farbstoffe, zugesetzt werden.

Das erfindungsgemässe Mittel kann zusätzlich einen oder mehrere UV-Absorber enthalten, wie 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure-Natriumsalz, 3,4-Dimethylphenylglyoxylsäure-Natriumsalz, 4-Phenylbenzophenon, 4-Phenylbenzophenon-2'-carbonsäure-isooctylester, p-Methoxyzimtsäureester, 2-Phenyl-5-methylbenzoxazol, p-Dimethylaminobenoesäureester, DL-Tolyldencampher oder DL-Benzylidencampher.

Im allgemeinen enthält das erfindungsgemässe Mittel 0,03–20,0 Gew.-% an Verbindungen der Formel I. Bevorzugt sind solche Mittel, die 0,1–8,0 Gew.-% Verbindungen der Formel I enthalten.

Besonders bevorzugt sind solche Mittel, die zwischen 0,2 und 4,5 Gew.-% an Verbindungen der Formel I enthalten.

Wie bereits erläutert, sind auch Mittel Gegenstand der Erfindung, welche neben in der der Kosmetik üblichen Träger- und/oder Zusatzstoffen Dihydroxyaceton enthalten. Als Träger- und/oder Zusatzstoffe kommen auch hier die bereits vorstehend genannten Stoffe in Frage. Der Gesamtgehalt an reinen Wirkstoffen liegt bei diesen Mitteln, soweit sie zur Braunfärbung der Haut verwendet werden sollen, beispielsweise zwischen 0,1 und 30,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 15,0 Gew.-%, insbesondere zwischen 1,0 und 12,5 Gew.-%. Dabei kann das Verhältnis zwischen Dihydroxyaceton und den Verbindungen der Formel I über einen weiten Bereich variieren. In der Regel beträgt der Anteil des Dihydroxyacetons, bezogen auf die Gesamtmenge der bräunenden Wirkstoffe, mindestens 40,0 Gew.-% und höchstens etwa 99,85 Gew.-%. Bevorzugt sind jene Mittel, in denen das Dihydroxyaceton (jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der bräunenden Stoffe) 55,0–99,5 Gew.-% und insbesondere 67,0–96,2 Gew.-% ausmacht. Besonders vorteilhaft sind Mittel, in denen auf einen Gewichtsteil Dihydroxyaceton 0,03–0,30, vorzugsweise 0,04–0,20 Gewichtsteile an Verbindungen der Formel I kommen.

Während bei alleiniger Anwendung von Dihydroxyaceton der endgültige Farbton erst nach mehreren Stunden, oft erst am nächsten Tag erreicht wird, ist dies bei dem erfindungsgemässen Mittel – enthaltend eine Verbindung der Formel I neben Dihydroxyaceton – überraschenderweise bereits nach kurzer Zeit, in der Regel innerhalb von etwa 30 Minuten, der Fall. Die Gegenwart einer Verbindung der Formel I hat daher auf die der Gelbbraunfärbung der Haut durch Dihydroxyaceton zugrunde liegende Reaktion einen stark beschleunigenden Einfluss.

Es ist besonders zweckmässig bei den Mitteln, enthaltend eine Verbindung der Formel I neben Dihydroxyaceton, durch Zugabe geeigneter Puffersubstanzen einen pH-Wert von 2–7, insbesondere von 5–6, einzustellen. Als Puffersubstanzen kommen in Frage:

Säuren, bevorzugt organische Säuren im Gemisch mit ihnen korrespondierenden Alkalimetall- oder Ammoniumsalzen. Als Alkalimetallsalze verwendet man zweckmässigerweise die Natriumsalze; als Ammoniumsalze solche, die sich von in der Kosmetik üblichen, vorzugsweise sekundären oder tertiären Aminen ableiten, beispielsweise von Diäthylamin, Triäthanolamin, Bis(2-hydroxypropyl)amin, Diäthanolamin oder Morpholin und auch von Ammoniak. Bevorzugte organische Säuren sind Hydroxycarbonsäuren (Fruchtsäuren), wie Zuckersäuren, Weinsäure, Zitronensäure oder Milchsäure; aber auch andere, vor allem aliphatische Säuren, wie Essigsäure, Bernsteinsäure, Phosphorsäure und auch Chlorwasserstoffsäure.

Das vorstehend beschriebene kosmetische Mittel kann, wie bereits erwähnt, auch zur Braunfärbung des Haares verwendet werden. Es kann dann die Wirkstoffe in bedeutend höheren Konzentrationen enthalten, als für die Hautfärbung

angegeben wurde. Haarfärbemittel nach dieser Erfindung enthalten z. B. zwischen 2,0 und 98,0 Gew.-%, in der Regel zwischen 3,0 und 60,0 Gew.-%, und insbesondere zwischen 5,0 und 15,0 Gew.-%, Verbindungen der Formel I.

Mittel, die mindestens eine Verbindung der Formel I und Dihydroxyaceton enthalten, haben, wenn sie zur Haarfärbung verwendet werden sollen, ähnliche Zusammensetzungen, wie dies vorstehend für die Haarfärbemittel, enthaltend Verbindungen der Formel I, angegeben wurde. Dabei beziehen sich allerdings die genannten Gew.-% auf die Gesamtmenge der färbenden Stoffe. Im Gegensatz zu den Hautfärbemitteln übertrifft aber hier der Anteil der Verbindungen der Formel I in der Regel den Anteil des Dihydroxyacetons. So können beispielsweise auf 1 Gewichtsteil Dihydroxyaceton bis zu 99 Gewichtsteile an Verbindungen der Formel I kommen.

Besonders wertvoll sind auch solche Gemische, die neben einem relativ hohen Gehalt an Verbindungen der Formel I einen Stabilisator und ein Trägermittel enthalten, da sie in einfacher Weise durch Verdünnung und/oder Einarbeitung weiterer kosmetischer Stoffe in die vom Verbraucher gewünschte kosmetische Zubereitung übergeführt werden können. Diese stabilisierten Wirkstoffkonzentrate enthalten bis zu etwa 99 Gew.-%, vorzugsweise 5,0–60,0 Gew.-% und insbesondere 5,0–20,0 Gew.-%, Verbindungen der Formel I neben 0,01–10,0 Gew.-%, vorzugsweise 1,0–3,0 Gew.-%, Stabilisator. Als Stabilisatoren sind tertiäre Amine geeignet, vorzugsweise solche, die mindestens eine längere Kohlenstoffkette mit mehr als 4 und bis zu 22 und insgesamt mehr als 5 C-Atomen enthalten, wie Dimethyldecylamin, Diäthyldecylamin, Dimethylaurylamin, Dimethylmyristylamin, Dimethylcetylamin, Diäthylcetylamin und Dimethylstearylamin. Als Trägermittel, welche man zur Ergänzung auf 100 Gew.-% zufügt, sind trockene kosmetische Trägerstoffe geeignet, vor allem Triglyceride, deren Fettsäurereste insbesondere 8–12 C-Atome besitzen, flüssige Fettsäureester aliphatischer Alkohole und Paraffinöle.

Beispiel 1

a) Man rührt 100 g 2,5-Diformyl-2,4-hexadien, 1 g Ammoniumnitrat, 192 g Triäthoxymethan und 200 ml trockenes Äthanol 48 Stunden lang bei 20 °C, neutralisiert mit α -Picolin, destilliert das Lösungsmittel ab und erhält nach destillativer Reinigung des Rückstands 1,1,6,6-Tetraäthoxy-2,5-dimethyl-2,4-hexadien, Kp. = 135–139 °C/0,27 mbar.

b) Das Ausgangsprodukt ist wie folgt erhältlich: Man rührt 70,4 g trimeres Glyoxal-Dihydrat, 636 g (1-Formyläthyliden)-triphenylphosphoran und 1,8 l trockenes Dimethylformamid 4 Stunden lang unter Stickstoff bei 80 °C, destilliert das Lösungsmittel ab, extrahiert den Rückstand mit 1,2-Dichloräthan, destilliert das 1,2-Dichloräthan ab, löst den Rückstand in Toluol, filtriert und erhält nach Abdestillieren des Lösungsmittels 2,5-Diformyl-2,4-hexadien als Rückstand, der sofort weiterbearbeitet werden kann.

Analog Beispiel 1b sind aus den entsprechenden Ausgangsstoffen der Formel VI durch Umsetzen mit (1-Formyläthyliden)-triphenylphosphoran die in den folgenden Beispielen 2 bis 6 genannten Verbindungen der Formel IV erhältlich.

Beispiel	Verbindung der Formel VI	Verbindung der Formel IV
2	2,3-Dioxobutan	2,5-Diformyl-3,4-dimethyl-2,4-hexadien
3	1,2-Dioxopropan	2,5-Diformyl-3-methyl-2,4-hexadien
4	1,2-Dioxobutan	2,5-Diformyl-3-äthyl-2,4-hexadien
5	2,3-Dioxopentan	2,5-Diformyl-3-äthyl-4-methyl-2,4-hexadien
6	3,4-Dioxohexan	2,5-Diformyl-3,4-diäthyl-2,4-hexadien

Analog Beispiel 1b sind aus den entsprechenden Ausgangsstoffen der Formel VI durch Umsetzen mit Formylmethyl-triphenylphosphoran die in den folgenden

Beispiel	Verbindung der Formel VI	Verbindung der Formel IV
7	2,3-Dioxobutan	1,4-Diformyl-2,3-dimethyl-1,3-butadien
8	1,2-Dioxopropan	1,4-Diformyl-2-methyl-1,3-butadien
9	1,2-Dioxobutan	1,4-Diformyl-2-äthyl-1,3-butadien
10	2,3-Dioxopentan	1,4-Diformyl-2-äthyl-3-methyl-1,3-butadien
11	3,4-Dioxohexan	1,4-Diformyl-2,3-diäthyl-1,3-butadien

Beispielen 7 bis 11 genannten Verbindungen der Formel IV erhältlich:

Analog Beispiel 1b sind aus den entsprechenden Ausgangsstoffen der Formel VI durch Umsetzen mit (1-Formylpropyliden)-triphenylphosphoran die in den folgenden

Beispiel	Verbindung der Formel VI	Verbindung der Formel IV
12	2,3-Dioxobutan	3,6-Diformyl-4,5-dimethyl-3,5-octadien
13	Glyoxal	3,6-Diformyl-3,5-octadien
14	1,2-Dioxopropan	3,6-Diformyl-4-methyl-3,5-octadien
15	1,2-Dioxobutan	3,6-Diformyl-4-äthyl-3,5-octadien
16	2,3-Dioxopentan	3,6-Diformyl-4-äthyl-5-methyl-3,5-octadien
17	3,4-Dioxohexan	3,6-Diformyl-4,5-diäthyl-3,5-octadien

Beispielen 12 bis 17 genannten Verbindungen der Formel IV erhältlich:

Analog Beispiel 1a sind aus den in den Beispielen 2 bis 7 genannten Verbindungen der Formel IV durch Umsetzen mit Triäthoxymethan in Äthanol die in den folgenden Beispielen 17a bis 32 genannten Verbindungen der Formel I erhältlich:

Beispiel	Verbindungen der Formel I
17a	1,1,6,6-Tetraäthoxy-2,3,4,5-tetramethyl-2,4-hexadien
18	1,1,6,6-Tetraäthoxy-2,3,5-trimethyl-2,4-hexadien
19	1,1,6,6-Tetraäthoxy-3-äthyl-2,5-dimethyl-2,4-hexadien
20	1,1,6,6-Tetraäthoxy-3-äthyl-2,4,5-trimethyl-2,4-hexadien
21	1,1,6,6-Tetraäthoxy-3,4-diäthyl-2,5-dimethyl-2,4-hexadien
22	1,1,6,6-Tetraäthoxy-3,4-dimethyl-2,4-hexadien
23	1,1,6,6-Tetraäthoxy-3-methyl-2,4-hexadien
24	1,1,6,6-Tetraäthoxy-3-äthyl-2,4-hexadien
25	1,1,6,6-Tetraäthoxy-3-äthyl-4-methyl-2,4-hexadien
26	1,1,6,6-Tetraäthoxy-3,4-diäthyl-2,4-hexadien
27	1,1,6,6-Tetraäthoxy-2,5-diäthyl-3,4-dimethyl-2,4-hexadien
28	1,1,6,6-Tetraäthoxy-2,5-diäthyl-2,4-hexadien
29	1,1,6,6-Tetraäthoxy-2,5-diäthyl-4-methyl-2,4-hexadien
30	1,1,6,6-Tetraäthoxy-2,3,5-triäthyl-2,4-hexadien
31	1,1,6,6-Tetraäthoxy-2,3,5-triäthyl-4-methyl-2,4-hexadien
32	1,1,6,6-Tetraäthoxy-2,3,4,5-tetraäthyl-2,4-hexadien

Beispiel 33

Man löst 114 g Adipindialdehyd in 600 ml Chloroform bei -10°C , versetzt mit 342 g Brom, gelöst in 500 ml Chloroform, rührt anschliessend bei 0°C bis zur Aufhellung, gibt 800 ml trockenes Methanol zu, rührt 12 Stunden lang bei

20°C , versetzt mit überschüssiger Natronlauge, trennt die organische Phase ab, trocknet über K_2CO_3 , destilliert das Lösungsmittel ab und kocht den Rückstand 30 Minuten lang mit 80 g Natriumhydroxid bei 130°C und 16 mbar in Methanol.

Nach destillativer Reinigung erhält man 1,1,6,6-Tetra-35 methoxy-2,4-hexadien, Kp. = $102-104^{\circ}\text{C}/8$ mbar.

Beispiel 34

Man gibt zu einer Grignardlösung, hergestellt aus 195 g Magnesiumspänen und 25 g 1,4-Dichlorbutan in 240 ml trockenem Tetrahydrofuran, innerhalb von 4 Stunden 483 g 40 Dichlorbutan, gelöst in 1,6 l Tetrahydrofuran, kocht noch 3 Stunden lang, tauscht Tetrahydrofuran kontinuierlich gegen Toluol aus, gibt bei einer Reaktionstemperatur von 100°C innerhalb von 2 Stunden 1550 g Orthoameisensäuretributyl-45 ester zu, versetzt nach einer weiteren Stunde die Suspension mit 5 l Wasser, trennt die organische Phase ab, destilliert das Lösungsmittel ab und reinigt den Rückstand destillativ. Man versetzt ein Gemisch von 740 g der bei $148-152^{\circ}\text{C}/7$ mbar siedenden Fraktion, 500 g Calciumcarbonat und 50 100 ml Dichloräthan bei -5°C innerhalb von 2 Stunden mit 639 g Brom, rührt die orangefarbene Suspension eine weitere Stunde lang bei 20°C , gibt 200 ml Orthoameisensäuretributylester zu, rührt eine weitere Stunde lang, filtriert, wäscht das Filtrat mit 1 l 2gew.-%iger Natronlauge und anschlies-55 send mit Wasser, trocknet die organische Phase mit Natriumsulfat, destilliert das Lösungsmittel ab, gibt den Rückstand zu einer kochenden Mischung von 2 l Butanol und 475 g Natriumhydroxid, destilliert nach 2 Stunden den grössten Teil des Lösungsmittels ab, versetzt den Rückstand 60 mit 1,5 l Wasser, extrahiert mit 1,5 l Cyclohexan, trocknet die organische Phase mit Natriumsulfat, destilliert das Lösungsmittel ab und erhält nach destillativer Reinigung 1,1,6,6-Tetrabutyl-2,4-hexadien, Sdp. = $165-172^{\circ}\text{C}/0,07$ mbar.

In den folgenden Anwendungsbeispielen bedeutet DHA = Dihydroxyaceton und MAA = 1,1,6,6-Tetraäthoxy-2,4-hexadien. Die prozentualen Konzentrationsangaben sind gewichtsmässig.

Beispiel A

Wässrig alkoholische Lotion

Konzentrat, enthaltend 10 Gew.-% von MAA, 1 Gew.-% Cetyltrimethylamin und C ₈ -C ₁₂ -gesättigte Fett-	
säuren-Triglyceride ad 100%	3,0 g
Isopropylmyristat	2,0 g
Diisopropyladipat	3,0 g
Propandiol-(1,2)	5,0 g
DHA	2,0 g
Pufferlösung aus tri-Natriumcitrat und Citronensäure (ca. 0,01 molar) pH-Wert: 5,5	10 g
Wasser, entsalzt	5 g
Parfüm	q. s.
Propanol-(2)	ad 100 g

Anwendung:

Man trägt diese Mischung dünn und gleichmässig, z. B. mittels eines Wattebausches, auf die Haut auf. Nach etwa 30 Minuten ist eine der natürlichen Brauntönung entsprechende Färbung entstanden.

Beispiel B

Wässrig alkoholische Lotion

10%iges Konzentrat von MAA wie Beispiel A	4 g
Isopropylmyristat	5 g
Walrat	0,5 g
Diisopropyladipat	10 g
Wasser, entsalzt	8 g
Parfüm	q. s.
Propanol-(2)	ad 100 g

Anwendung wie Beispiel A, weiterhin besteht die Möglichkeit, den Farbton zu variieren, indem man auf der Haut eine beliebige DHA-Creme mit dem Mittel kombiniert.

Beispiel C

Wässrig öliges Gel

Polysaccharid, strukturviskos (Xanthan Gum), 2%iges wässriges Konzentrat	50 g
10%iges Konzentrat MAA wie Beispiel A	4 g
2-Octyldodecanol	2 g
Polyoxyäthylen-Stearyläther (HLB-Wert ca. 17)	10 g
Polyoxyäthylen-Stearat (HLB-Wert ca. 16)	10 g
Bernsteinsäure (0,1 molar) zu ca. 50% mit Triäthanolamin neutralisiert	5 g
dekoratives anorg. Perlglanzpigment	0,2 g
4-Hydroxybenzoesäuremethylester, Na-Salz	0,3 g
4-Hydroxybenzoesäurepropylester, Na-Salz	0,1 g
Allantoin	0,2 g
Vitamin A + D ₃ + E wasserlöslich	0,3 g
Parfüm	q. s.
Wasser, entsalzt	ad 100 g

Herstellung: Die Tenside werden unter leichter Erwärmung in Wasser gelöst und alle Zutaten, ausser dem Xanthan Gum-Konzentrat, in diese Lösung eingerührt. Diese Mischung wird dann in der gelartigen Polysaccharid-Dispersion homogen verteilt (Planetenrührwerk oder Kneter).

Anwendung wie Beispiel B.

Beispiel D

Bräunungs-, Lichtschutz- und Insektenabwehrcreme
(Typ ö/w)

a) 1,1,6,6-Tetrabutyl-2,4-hexadien	1,5 g
Äthanol 95%ig,	3,0 g
dekoratives anorg. Perlglanzpigment	2,0 g
Parfüm	q. s.
b) Isopropylisostearat	3 g
C ₈ -C ₁₂ ges. Fettsäuren-Triglyceride	3 g
Isopropylmyristat	2 g

Paraffinöl mittelviskos	10 g
Ceresinwachs	2 g
Cetylalkohol zu ca. 10% sulfatiert	15 g
p-Tolylden-Campher	2 g
5 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon	3 g
Caprylsäurediäthylamid	5 g
4-Hydroxybenzoesäurepropylester	0,05 g
c) 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, Triäthanolammoniumsalz 50%ig in Wasser	2 g
10 Allantoin	0,2 g
Pufferlösung wie Beispiel 1	3 g
DHA	4 g
Sorbitlösung 70%ig	3 g
Propandiol-(1,2)	2 g
15 4-Hydroxybenzoesäuremethylester	0,2 g
Wasser, entsalzt	ad 100 g

Herstellung: Die Fettphase b) und die Wasserphase c) werden getrennt auf ca. 75 °C erwärmt. Danach werden die heissen homogenen Mischungen unter Rühren vereinigt. Bei ca. 35 °C werden in die noch fließfähige Emulsion die Zutaten aus a) eingerührt, und anschliessend wird die gesamte Creme in einer Dreiwalzen-Mühle homogenisiert. Anwendung: Diese Formulierung gewährt einen wirkungsvollen Lichtschutz bei gleichzeitiger Braunfärbung der Haut.

Beispiel E

Bräunungs- und Pflegecreme (Typ w/ö)

a) 10%iges Konzentrat von MAA wie Bsp. A	5 g
dekoratives Perlglanzpigment	3 g
30 Parfüm	q. s.
b) Glycerin- und Sorbitan-Fettsäureester (Mischung, HLB-Wert ca. 4,5)	5,4 g
Fettsäureester gering äthoxyliert	6,6 g
Paraffin flüssig	10 g
35 Ceresinwachs	3 g
Bienenwachs	2 g
Vit. A + D ₃ + E + Biotin in ölicher Lösung	0,5 g
Vit.-B ₆ -Trispalmitat	0,1 g
40 C ₈ -C ₁₂ ges. Fettsäuren-Triglyceride	10 g
C ₈ -C ₁₂ teilw. unges. pflanzliche Triglyceride	2 g
Isopropylmyristat	3 g
4-Hydroxybenzoesäurepropylester	0,15 g
c) DHA	2,5 g
45 Allantoin	0,2 g
Calcium-D(+)-pantothenat	0,2 g
Sorbitlösung 70%ig	3,5 g
Glycerin	3 g
4-Hydroxybenzoesäuremethylester	0,15 g
50 Wasser, entsalzt	ad 100 g

Herstellung: Die Fettphase b) und Wasserphase c) werden getrennt auf ca. 70 °C erwärmt, und anschliessend wird langsam c) in b) eingerührt. Die Substanzen aus Teil a) werden bei ca. 35 °C eingerührt. Die noch fließfähige Creme gleicher Temperatur wird anschliessend auf der Dreiwalzenmühle homogenisiert. Anwendung: Die Pflegecreme kann auch als Nachtcreme angewendet werden und erzeugt nach ca. 1 Stunde eine natürliche Braunfärbung.

Beispiel F

Zweikomponenten-Bräunungsmittel zur individuellen
Hauttönung

I. Komponente (Fettgel):

a) 10%iges Konzentrat von MAA wie Bsp. A	10 g
anorg. Perlglanzpigment	1 g
65 Parfüm	q. s.
b) Stearinsäure Erg. B. 6	10 g
Candelillawachs	3 g

Rizinusöl, hydriert (fest)	3 g
Calciumstearat, feinst gepulvert	0,5 g
C ₈ -C ₁₂ ges. Fettsäuren-Triglyceride	ad 100 g

Herstellung: Die Substanzen b) werden geschmolzen und gemischt und unter Rühren abgekühlt. Bei ca. 35 °C werden die unter a) genannten Ingredienzien zugegeben, anschliessend wird evtl. homogenisiert.

II. Komponente (Pflegecreme)

a) Walrat	3 g
Bienenwachs	2 g
Paraffin flüssig	12 g
Ceresinwachs	3,5 g
Cetylalkohol	2 g
C ₈ -C ₁₂ ges. Fettsäuren-Triglyceride	5 g
C ₈ -C ₁₂ teilw. unges. Fettsäuren-Triglyceride	3 g
Glycerin- und Sorbitan Fettsäureester	9 g
Fettsäureester, gering äthoxyliert	6 g
Vit. B ₆ -Trispalmitat	0,2 g
Vit. A + D ₃ + E + Biotin in öliger Lösung	0,5 g
Cholesterin	1 g
4-Hydroxybenzoesäurepropylester	0,2 g
b) Glycerin	3 g
DHA	5 g
Sorbit 70%ig	5 g
Nicotinsäureamid	0,25 g
Panthenol	0,25 g
Magnesiumsulfat-7-hydrat	0,7 g
Guajazulen	0,05 g
4-Hydroxybenzoesäuremethylester	0,15 g
2N Natriumcitratlösung	10 g
2N Natronlauge	7,5 g
c) Parfüm	q.s.

Herstellung: Die geschmolzene, auf ca. 70 °C erwärmte Fettphase (a) wird mit der etwa gleich warmen Wasserphase (b) verrührt. Bei ca. 35 °C wird parfümiert und anschliessend homogenisiert (3-Walzenstuhl o. ä.). Anwendung: Die Komponente I wird in einer Salbenschale (oder Mörser) in einem beliebigen Verhältnis, gemäss dem gewünschten Farbton, mit Komponente II gemischt und gleichmässig auf die Haut verteilt. Die beiden Komponenten können auch hintereinander direkt auf den zu bräunenden Bereich appliziert werden.

Beispiel G

Bräunungsset

Komponente I (Fettgel):

a) 10%iges Konzentrat von MAA wie Bsp. A	15 g
Parfüm	q.s.
anorg. Perlglanzpigment	1 g
b) C ₈ -C ₁₂ ges. Fettsäuren-Triglyceride	ad 100 g
Isopropylmyristat	10 g
Isopropylstearat	10 g
Carnaubawachs	5 g
Cetylalkohol	10 g
Bienenwachs	5 g
Rizinusöl, hydriert	10 g

Herstellung wie Komponente I aus Beispiel F

Komponente II (wässriges Gel):

Polysaccharid, strukturviskos (2%iges Konzentrat)	50 g
Polyoxyäthylen (20)-Stearat	5 g
Polyoxyäthylen (10)-Stearat	2,5 g
Stearinsäure Erg. B6	0,3 g
Propandiol-(1,2)	5 g
Parfüm	q.s.
Perlglanzpigment, anorg.	0,5 g
Bernsteinsäure	4,5 g

Herstellung: Die Tenside, Stearinsäure, Propandiol und Bernsteinsäure werden unter Erwärmung in Wasser gelöst. Diese Mischung wird in das Polysaccharidgel, welches das Perlglanzpigment enthält, eingerührt. Zum Schluss wird parfümiert.

Komponente III

Eine beliebige DHA enthaltende Creme, beispielsweise Komponente II aus Beispiel I, jedoch unter Abänderung der Pufferzusammensetzung. Als Puffersubstanz können 20 g pro 100 g einer 1molaren tri-Natriumcitratlösung mit zusätzlich 2 g einer 10%igen Citronensäure-Lösung verwendet werden.

Man verrührt Komponente I mit bis zu gleichen Gewichtsanteilen der Komponente II und mischt nach kurzem Stehen mit einer beliebigen Menge der Komponente III. Man kann durch diese Kombination eine Creme, die den persönlichen Bedürfnissen entspricht, z. B. für einen Wochenbedarf herstellen, wobei jederzeit eine Korrektur der Zusammensetzung möglich ist.

Beispiel H

Bräunungsset mit flüssigen Komponenten

Komponente I

Hydrophiles Öl

10%iges Konzentrat von MAA gemäss Bsp. I	60 g
Polyoxyäthylensorbitanfettsäureester (HLB-Wert 8)	7 g
Isopropylisostearat	10 g
Isostearylpentanoat	10 g
C ₈ -C ₁₂ ges. Fettsäuren-Triglyceride	ad 100 g
Parfüm	q.s.

Herstellung: Die Komponenten können ohne Erwärmung gemischt werden.

Komponente II

Polyoxyäthylensorbitanstearat	1,5 g
Stearylalkoholpolyglycoläther (HLB-Wert ca. 12)	5 g
Citronensäure	7,5 g
Wasser, entsalzt	ad 100 g

Herstellung: Die Substanzen unter leichtem Erwärmen in Wasser lösen.

Komponente III

Flüssige, gepufferte Emulsion

a) Paraffin, flüssig	15 g
C ₈ -C ₁₂ ges. Fettsäuren-Triglyceride	5 g
C ₈ -C ₁₂ teilw. unges. Fettsäuren-Triglyceride	3 g
Cetylalkohol	2,75 g
b) Isopropylmyristat	3 g
Vit. B ₆ -Trispalmitat	0,1 g
Vit. A + D ₃ + E + Biotin in öliger Lösung	0,3 g
Sorbitanmonostearat	2 g
Polyoxyäthylen-Sorbitanmonostearat	3 g
4-Hydroxybenzoesäurepropylester	0,05 g
Sorbit 70%ig	3 g
Glycerin	2 g
DHA	5 g
Allantoin	0,2 g
Panthenol	0,1 g
Nicotinsäureamid	0,1 g
Wasser, entsalzt	ad 100 g
4-Hydroxybenzoesäuremethylester	0,2 g
tri-Natriumcitrat (1molare Lösung)	20 g
Citronensäure (10%ige Lösung)	2 g
Parfüm	2 g

Herstellung: Die Fettphase a) und die Wasserphase b) werden getrennt auf ca. 75 °C erwärmt, und a wird in b ein-

gerührt, parfümiert (ca. 30–40 °C) und gegebenenfalls homogenisiert.

Anwendung: Ein Bräunungs-Set, enthaltend je 10 g der Komponenten I und II (z. B. in Tropfflaschen) und 100 g der Komponente III (z. B. in Spritzflaschen) kann folgendermaßen angewendet werden:

Man mischt beispielsweise 5 Tropfen von Komponente I und 5 Tropfen von Komponente II und gibt nach kurzer Zeit ca. 4 ml von Komponente III zu. Die entstandene Mischung kann mittels eines Wattebausches auf der Haut verteilt werden. Nach 30–60 Minuten entsteht eine gleichmäßige natürlich anmutende Brauntönung der Haut.

Beispiel I

Haarfärbemittel

Komponente I (Basismischung für flüssige Haarfarben)

Dipropylenglycol	20 g
Ölsäure	30 g
Milchsäure	4 g
Propanol-(2)	10 g

Wasser, entsalzt	ad 100 g
Parfüm	q. s.
Laurylalkoholpolyglycoläther, hochäthoxyliert	5 g

Komponente II

10%iges Konzentrat von MAA gemäss Bsp. 1	40 g
Polyoxyäthylen Fettsäureester (HLB-Wert ca. 9)	10 g
C ₈ -C ₁₂ ges. Fettsäuren-Triglyceride	ad 100 g
10 Parfüm	q. s.

Herstellung: Beide Komponenten werden durch Mischung der Zutaten bei Zimmertemperatur hergestellt. Anwendung: Die Teile werden vor Anwendung etwa im Gewichtsverhältnis 1 : 1 gemischt und auf den zu färbenden Haaren verteilt. Nach einer Wirkungsdauer von ca. 30 Minuten entsteht, je nach Grundton des Haares und angewendeter Färbemittelmenge, ein Farbton zwischen hell kastanienbraun und tiefbraun mit rötlichem Schimmer. Das Haar erhält nach Shampooierung, Spülung und Trocknung bei hoher Elastizität (Sprungkraft) einen ausgezeichneten Glanz.