

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Dezember 2005 (29.12.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/123018 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/13**,
C07C 217/84

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/004612

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. April 2005 (29.04.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 029 797.5 19. Juni 2004 (19.06.2004) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GROSS, Wibke**
[DE/DE]; Viersener Strasse 23, 40549 Düsseldorf (DE).
HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 113,
40595 Düsseldorf (DE). **MAUSBERG, Sandra** [DE/DE];
Kalkumer Feld 5, 40699 Erkrath (DE). **KNÜBEL, Georg**
[DE/DE]; Erfststrasse 26a, 40219 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

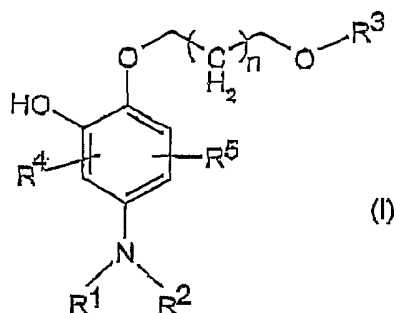
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: AGENT FOR DYEING KERATIN FIBERS

(54) Bezeichnung: MITTEL ZUM FÄRBen VON KERATINHALTIGEN FASERN



(I)

(57) Abstract: The invention relates to the derivatives of the m-aminophenol according to formula (I), and to agents containing said derivative for oxidatively dyeing keratin fibers, especially human hair. The invention also relates to the use of said derivatives for dyeing keratin fibers, and to a corresponding method for dyeing keratin fibers, especially human hair.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Derivate des m-Aminophenols gemäß Formel (I) sowie Mittel zum oxidative Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, das diese Derivate enthält, die Verwendung dieser Derivate zum Färben von keratinhaltigen Fasern, sowie ein entsprechendes Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

WO 2005/123018 A1

"Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern"

Die Erfindung betrifft spezielle Derivate des m-Aminophenols, Mittel zum oxidativen Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, das diese Derivate enthält, die Verwendung dieser Derivate zum Färben von keratinhaltigen Fasern, sowie ein entsprechendes Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

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

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

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

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone, m-Aminophenole und substituierte Pyridinderivate verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere α -Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin,

Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-Amino-4-(2-hydroxyethylamino)-anisol (Lehmans Blau), 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-5-on, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 3-Amino-6-methoxy-2-methylamino-pyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin.

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

Mit Oxidationsfarbstoffen lassen sich intensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften erzielen. Problematisch gestaltet sich nach wie vor eine Bereitstellung von Oxidationshaarfärbungen mit ausreichenden Echtheitseigenschaften, insbesondere in mit sehr guten Licht-, Wasch- und Reibechtheiten.

Färbemittel, enthaltend Derivate eines in 2-Position speziell substituierten 5-Aminophenols sowie deren Verwendung zum Färben von keratinhaltigen Fasern sind bekannt.

In der deutschen Patentanmeldung DE-A1-34 21 694 werden spezielle 2-Alkoxy-5-aminophenol-Derivate als Kupplerkomponente in Mitteln zur oxidativen Färbung von Keratinfasern beschrieben.

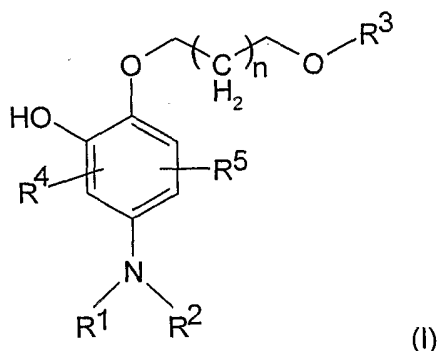
In der deutschen Patentanmeldung DE-A1-31 45 811 werden spezielle 2-Alkoxy-5-aminophenol-Derivate als Kupplerkomponente in Mitteln zur oxidativen Färbung von Keratinfasern beschrieben, mit deren Hilfe intensive Rotfärbungen erzielt werden können.

Jedoch bedürfen die mit den bekannten Kupplern erzielten Färbungen einer Verbesserung der Echtheitseigenschaften, insbesondere der Lichtechtheit.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Färbemittel für keratinhaltige Fasern, insbesondere menschliche Haare, bereitzustellen, die hinsichtlich der Farbtiefe, der Grauabdeckung und den Echtheitseigenschaften, wie beispielsweise Reib-, Wasch-, Schweiß- und Kaltwellechtheit, besonders aber der Lichtechtheit, insbesondere im Rot- und Braunfarbbereich, gegenüber den Oxidationshaarfärbemitteln des Standes der Technik verbessert sind.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Derivate des m-Aminophenols gemäß Formel I in Gegenwart von Entwicklerkomponenten keratinhaltige Fasern oxidativ färben und die resultierenden Färbungen hervorragende Echtheitseigenschaften besitzen. Sie ergeben Ausfärbungen mit vorzüglicher Brillanz und Farbtiefe und führen zu Farbnuancen im Rot- und Braunbereich.

Ein erster Gegenstand der Erfindung sind m-Aminophenol-Derivate gemäß Formel I und dessen Salze,



wobei

R^1 und R^2 stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine lineare oder verzweigte C_1 - C_8 -Alkylgruppe, eine zyklische (C_3 - C_8)-Alkylgruppe, eine C_2 - C_6 -Alkenylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe, eine Aryl- (C_1 - C_6)-alkylgruppe, eine C_1 - C_6 -Monohydroxyalkylgruppe, eine C_2 - C_6 -Polyhydroxyalkylgruppe, eine C_1 - C_6 -Alkoxy- (C_1 - C_6)-alkylgruppe, eine Gruppe $R^I R^{II} N-(CH_2)_m$, worin R^I und R^{II} stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine C_1 - C_6 -Hydroxyalkylgruppe oder eine Aryl- (C_1 - C_6)-alkylgruppe, wobei R^I und R^{II} gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden können, und m steht für eine ganze Zahl von 2 bis 6,

R^3 steht für eine lineare oder verzweigte C_1 - C_8 -Alkylgruppe, eine zyklische (C_3 - C_8)-Alkylgruppe, eine C_2 - C_6 -Alkenylgruppe, eine gegebenenfalls

substituierte Arylgruppe, eine Aryl-(C₁-C₆)-alkylgruppe, eine C₁-C₆-Monohydroxyalkylgruppe, eine C₂-C₆-Polyhydroxyalkylgruppe, eine Gruppe R^{III}R^{IV}N-(CH₂)_q-,

worin R^{III} und R^{IV} stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₁-C₆-Hydroxyalkylgruppe oder eine Aryl-(C₁-C₆)-alkylgruppe, wobei R^{III} und R^{IV} gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden können, und q steht für eine ganze Zahl von 2 bis 6,

eine Gruppe -[(CH₂)_x-O-(CH₂)_y]_m-CH₃,

worin m 1 oder 2 ist, x eine ganze Zahl von 2 bis 6 und y eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist,

R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine lineare oder verzweigte C₁-C₆-Alkylgruppe, eine Nitrogruppe, eine Carboxylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C₁-C₆-Monohydroxyalkylgruppe, eine C₂-C₆-Polyhydroxyalkylgruppe, eine C₁-C₆-Alkoxygruppe, eine Hydroxy-(C₁-C₆)-alkoxygruppe, eine Gruppe R^VR^{VI}N-(CH₂)_s-,

worin R^V und R^{VI} stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₁-C₆-Hydroxyalkylgruppe oder eine Aryl-C₁-C₆-alkylgruppe und s steht für eine ganze Zahl von 0 bis 6,

n steht für eine ganze Zahl von 0 bis 6,

mit der Maßgabe, dass, wenn n gleich Null ist und R³ für ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder eine 2-Hydroxyethylgruppe steht, mindestens ein Rest aus R¹, R², R⁴ und R⁵ kein Wasserstoffatom bedeutet.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht in Formel I n für 0 oder 1.

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, daß mindestens ein Rest R¹ oder R² der Formel I für ein Wasserstoffatom steht.

In Formel I steht R^1 besonders bevorzugt für ein Wasserstoffatom und R^2 steht besonders bevorzugt für ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine C_1 - C_6 -Monohydroxyalkylgruppe und eine C_2 - C_6 -Polyhydroxyalkylgruppe.

Der Rest R^3 der Formel I steht bevorzugt für eine lineare, insbesondere verzweigte, C_3 - C_8 -Alkylgruppe, eine C_2 - C_6 -Alkenylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Aryl-, insbesondere Phenyl-gruppe oder eine Gruppe $-[(CH_2)_x-O-(CH_2)_y]_m-CH_3$, in der x, y und m wie oben beschrieben definiert sind.

Es ist weiterhin bevorzugt, daß, wenn gemäß Formel I der Rest R^3 für eine Gruppe $-[(CH_2)_x-O-(CH_2)_y]_m-CH_3$ steht, x gleich 2 ist, y gleich 0 und m gleich 1 oder 2 ist.

Besonders bevorzugt steht der Rest R^3 gemäß Formel I für Isopropyl, Vinyl, Allyl, eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe und eine Gruppe $-[(CH_2)_x-O-(CH_2)_y]_m-CH_3$, in der m gleich 1, x gleich 2 und y gleich 0 ist.

Die Reste R^4 und R^5 der Formel I stehen bevorzugt unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Chloratom, eine Methylgruppe oder eine Methoxygruppe.

Vorzugsweise sind die Verbindungen gemäß Formel I ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 5-Amino-2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]phenol, 5-Amino-2-(2-isopropoxyethoxy)phenol, 5-Amino-2-(2-phenoxyethoxy)phenol, 2-(2-Isopropoxyethoxy)-5-(methylamino)phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-(2-isopropoxyethoxy)phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]phenol, 2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]-5-(methylamino)phenol, 5-(Methylamino)-2-(2-phenoxyethoxy)phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-(2-phenoxyethoxy)phenol und den physiologisch verträglichen Salzen der zuvor genannten Verbindungen.

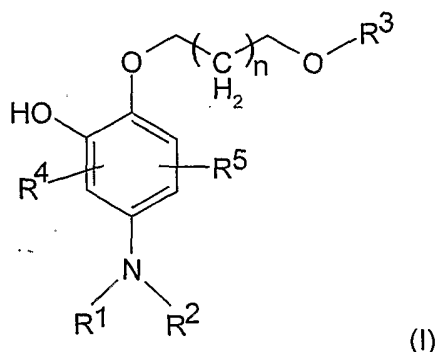
Wenn die erfindungsgemäßen Verbindungen als Salze vorliegen, werden diese bevorzugt durch Umsetzung der Verbindungen gemäß Formel I mit organischen oder anorganischen Säuren gebildet. Die Salze sind bevorzugt physiologisch verträglich.

Im folgenden sollen Beispiele für die als Substituenten im Rahmen dieser Anmeldung genannten Gruppen bzw. Reste erwähnt werden. Beispiele für lineare und verzweigte C_1 - C_8 -Alkylreste sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl und

tert.-Butyl, n-Pentyl und n-Hexyl. Beispiele für zyklische (C_3 - C_8)-Alkylgruppen sind Cyclopentyl und Cyclohexyl. Beispiele für bevorzugte C_2 - C_6 -Alkenylreste sind Vinyl und Allyl. Erfindungsgemäß bevorzugte C_1 - C_6 -Alkoxyreste sind beispielsweise eine Methoxy- oder eine Ethoxygruppe. Weiterhin können als bevorzugte Beispiele für eine C_1 - C_6 -Monohydroxyalkylgruppe eine Hydroxymethyl-, eine 2-Hydroxyethyl-, eine 2-Hydroxypropyl-, eine 3-Hydroxypropyl-, eine 4-Hydroxybutylgruppe, eine 5-Hydroxypentyl- und eine 6-Hydroxyhexylgruppe genannt werden. Eine 2-Hydroxyethylgruppe ist besonders bevorzugt. Beispiele für eine C_2 - C_6 -Polyhydroxyalkylgruppe sind die 2,3-Dihydroxypropylgruppe, 3,4-Dihydroxybutylgruppe und die 2,4-Dihydroxybutylgruppe. Die Methoxyethyl-, Ethoxyethyl-, Methoxypropyl-, Methoxybutyl-, Ethoxybutyl- und die Methoxyhexylgruppe sind Beispiele für erfindungsgemäße C_1 - C_6 -Alkoxy- C_1 - C_6 -alkylgruppen. Eine bevorzugte Hydroxy- C_1 - C_6 -alkoxygruppe ist die 2-Hydroxyethoxygruppe. Bevorzugte Arylgruppen sind Phenyl, Naphthyl und Biphenyl. Beispiele für Halogenatome sind F-, Cl-, Br- oder I-Atome, wobei Cl- und Br-Atome ganz besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Aryl- C_1 - C_6 -alkylgruppen sind Benzyl und 2-Phenylethyl. Die Amino-, Diethylamino-, Dimethylamino-, Di(2-Hydroxyethyl)amino-, (2-Hydroxyethyl)amino-, Aminomethyl-, 2-Aminoethyl-, 3-Aminopropyl-, 2-Dimethylaminoethyl-, Diethylaminomethyl-, Dimethylaminomethyl-, 2-Methylaminoethyl-, 2-Dimethylaminoethyl-, Piperidinomethyl-, Pyrrolidinomethyl-, Morpholinomethyl- sind bevorzugte Reste der Gruppe $R'R''N-(CH_2)_n$, wobei die Diethylaminomethyl-, Piperidinomethyl-, 2-Dimethylaminoethyl-, Dimethylamino- und die Aminogruppe besonders bevorzugt sind. Die weiteren verwendeten Begriffe leiten sich erfindungsgemäß von den hier gegebenen Definitionen ab.

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

- (a) mindestens eine Entwicklerkomponente und
- (b) mindestens ein m-Aminophenol-Derivat gemäß Formel I und/oder dessen physiologisch verträglichen Salze,



wobei

- R^1 und R^2 stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine lineare oder verzweigte C_1 - C_8 -Alkylgruppe, eine zyklische (C_3 - C_8)-Alkylgruppe, eine C_2 - C_6 -Alkenylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe, eine Aryl-(C_1 - C_6)-alkylgruppe, eine C_1 - C_6 -Monohydroxyalkylgruppe, eine C_2 - C_6 -Polyhydroxyalkylgruppe, eine C_1 - C_6 -Alkoxy-(C_1 - C_6)-alkylgruppe, eine Gruppe $R^I R^{II} N-(CH_2)_m$, worin R^I und R^{II} stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine C_1 - C_6 -Hydroxyalkylgruppe oder eine Aryl-(C_1 - C_6)-alkylgruppe, wobei R^I und R^{II} gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden können, und m steht für eine ganze Zahl von 2 bis 6,
- R^3 steht für eine lineare oder verzweigte C_1 - C_8 -Alkylgruppe, eine zyklische (C_3 - C_8)-Alkylgruppe, eine C_2 - C_6 -Alkenylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe, eine Aryl-(C_1 - C_6)-alkylgruppe, eine C_1 - C_6 -Monohydroxyalkylgruppe, eine C_2 - C_6 -Polyhydroxyalkylgruppe, eine Gruppe $R^{III} R^{IV} N-(CH_2)_q$, worin R^{III} und R^{IV} stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine C_1 - C_6 -Hydroxyalkylgruppe oder eine Aryl-(C_1 - C_6)-alkylgruppe, wobei R^{III} und R^{IV} gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden können, und q steht für eine ganze Zahl von 2 bis 6,
eine Gruppe $-(CH_2)_x-O-(CH_2)_y-CH_3$,
worin m 1 oder 2 ist,
 x eine ganze Zahl von 2 bis 6 und
 y eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist,
- R^4 und R^5 stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine lineare oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine Nitrogruppe, eine Carboxylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C_1 - C_6 -Monohydroxyalkylgruppe, eine C_2 - C_6 -Polyhydroxyalkylgruppe, eine C_1 - C_6 -

Alkoxygruppe, eine Hydroxy-(C₁-C₆)-alkoxygruppe,

eine Gruppe R^VR^{VI}N-(CH₂)_s-,

worin R^V und R^{VI} stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₁-C₆-Hydroxyalkylgruppe oder eine Aryl-C₁-C₆-alkylgruppe und s steht für eine ganze Zahl von 0 bis 6,

- n steht für eine ganze Zahl von 0 bis 6,

mit der Maßgabe, dass, wenn n gleich Null ist und R³ für ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder eine 2-Hydroxyethylgruppe steht, mindestens ein Rest aus R¹, R², R⁴ und R⁵ kein Wasserstoffatom bedeutet.

Die bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Mittel enthalten die bevorzugten Verbindungen der Formel I gemäß erstem Gegenstand der Erfindung.

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

Erfindungsgemäße Mittel können die nachstehenden Inhaltsstoffe in den angegebenen Mengen aufweisen.

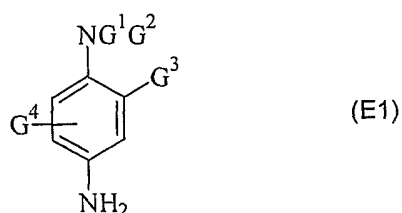
Entwickler	0,05 – 5 %
Kuppler	0,05 – 5 %
Tenside, Emulgatoren	0,1 – 20 %
Fettalkohole und andere	
Emulsionsbildner	0,5 – 20 %
Komplexierungsmittel	0,05 – 10 %
Puffermittel	0,1 – 1,0 %
Löslichkeitsvermittler +	
Lösungsmittel	0,5 – 15 %
pH-Stellmittel	nach Bedarf
Parfümole	0,1 – 0,6 %
Polymere	0,1 – 5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

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

Neben den m-Aminophenolderivaten der Formel (I) enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel ferner mindestens eine Entwicklerkomponente.

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

Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente in den erfindungsgemäßen Mitteln ein p-Phenylendiaminderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Phenylendiaminderivate der Formel (E1)



wobei

- G¹ steht für ein Wasserstoffatom, einen C₁- bis C₄-Alkylrest, einen C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen (C₁- bis C₄)-Alkoxy-(C₁- bis C₄)-alkylrest, einen 4'-Aminophenylrest oder einen C₁- bis C₄-Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe, 3-(1H-Imidazol-1-yl)propyl, einem Phenyl- oder einem 4'-Aminophenylrest substituiert ist;
- G² steht für ein Wasserstoffatom, einen C₁- bis C₄-Alkylrest, einen C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen (C₁- bis C₄)-Alkoxy-(C₁- bis C₄)-alkylrest, 3-(1H-Imidazol-1-yl)propyl, oder einen C₁- bis C₄-Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe substituiert ist;
- G³ steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie ein Chlor-, Brom-, Iod- oder Fluoratom, einen C₁- bis C₄-Alkylrest, einen C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen C₁- bis C₄-Hydroxyalkoxyrest, einen C₁- bis C₄-Acetylaminoalkoxyrest, einen C₁- bis C₄-Mesyloaminoalkoxyrest oder einen C₁- bis C₄-Carbamoylaminoalkoxyrest;
- G⁴ steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder einen C₁- bis C₄-Alkylrest oder
- wenn G³ und G⁴ in ortho-Stellung zueinander stehen, können sie gemeinsam eine verbrückende α,ω-Alkylendioxygruppe, wie beispielsweise eine Ethylendioxygruppe bilden.

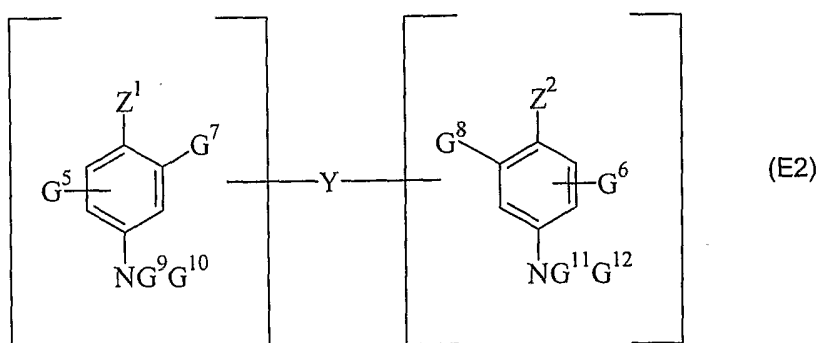
Besonders bevorzugte p-Phenylendiamine der Formel (E1) sind ausgewählt aus p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,3-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Diethyl-p-phenylendiamin, 2,5-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dipropyl-p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methyl-(N,N-diethyl)-anilin, N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-amino-2-methylanilin, 4-N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-amino-2-chloranilin, 2-(β-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(α,β-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Fluor-p-phenylendiamin, 2-

Isopropyl-p-phenylendiamin, N-(β -Hydroxypropyl)-p-phenylendiamin, 2-Hydroxymethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-3-methyl-p-phenylendiamin, N,N-(Ethyl, β -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(β,γ -Dihydroxypropyl)-p-phenylendiamin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin, 2-(β -Hydroxyethoxy)-p-phenylendiamin, 2-(β -Acetylaminoethoxy)-p-phenylendiamin, N-(β -Methoxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-Imidazol-1-yl)propyl]amin und 5,8-Diaminobenzo-1,4-dioxan sowie ihren physiologisch verträglichen Salzen.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte p-Phenylendiaminderivate der Formel (E1) sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-(β -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(α,β -Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin und N,N-Bis-(β -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin.

Es kann erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente Verbindungen in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzen, die mindestens zwei aromatische Kerne enthalten, die mit Amino- und/oder Hydroxylgruppen substituiert sind.

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



wobei:

- Z^1 und Z^2 stehen unabhängig voneinander für einen Hydroxyl- oder NH_2 -Rest, der gegebenenfalls durch einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, durch einen C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkylrest und/oder durch eine Verbrückung Y substituiert ist oder der gegebenenfalls Teil eines verbrückenden Ringsystems ist,
- die Verbrückung Y steht für eine Alkylengruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise eine lineare oder verzweigte Alkylenkette oder einen Alkylenring, die

von einer oder mehreren stickstoffhaltigen Gruppen und/oder einem oder mehreren Heteroatomen wie Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatomen unterbrochen oder beendet sein kann und eventuell durch einen oder mehrere Hydroxyl- oder C₁- bis C₈-Alkoxyreste substituiert sein kann, oder eine direkte Bindung,

- G⁵ und G⁶ stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen C₁- bis C₄-Alkylrest, einen C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen C₁- bis C₄-Aminoalkylrest oder eine direkte Verbindung zur Verbrückung Y,
- G⁷, G⁸, G⁹, G¹⁰, G¹¹ und G¹² stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine direkte Bindung zur Verbrückung Y oder einen C₁- bis C₄-Alkylrest,

mit den Maßgaben, dass

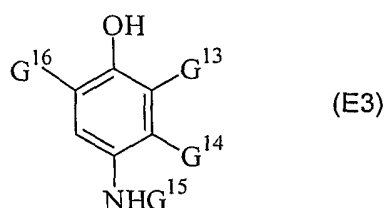
- die Verbindungen der Formel (E2) nur eine Verbrückung Y pro Molekül enthalten und
- die Verbindungen der Formel (E2) mindestens eine Aminogruppe enthalten, die mindestens ein Wasserstoffatom trägt.

Die in Formel (E2) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (E2) sind insbesondere: N,N'-Bis-(β-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, N,N'-Bis-(β-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4-aminophenyl)-ethylendiamin, N,N'-Bis-(4-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Bis-(β-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Bis-(4-methyl-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Diethyl-N,N'-bis-(4-amino-3-methylphenyl)-ethylendiamin, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, N,N'-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, N,N'-Bis-(2-hydroxy-5-aminobenzyl)-piperazin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin und 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan und ihre physiologisch verträglichen Salze.

Ganz besonders bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (E2) sind N,N'-Bis-(β-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, N,N'-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan und 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan oder eines ihrer physiologisch verträglichen Salze.

Weiterhin kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente in den erfindungsgemäßen Mitteln ein p-Aminophenolderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Aminophenolderivate der Formel (E3)



wobei:

- G^{13} steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Monohydroxyalkylrest, einen C_2 - bis C_4 -Polyhydroxyalkylrest, einen (C_1 - bis C_4)-Alkoxy-(C_1 - bis C_4)-alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Aminoalkylrest, einen Hydroxy-(C_1 - bis C_4)-alkylaminorest, einen C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkoxyrest, einen C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkyl-(C_1 -bis C_4)-aminoalkylrest oder einen (Di- C_1 - bis C_4 -Alkylamino)-(C_1 - bis C_4)-alkylrest; und
- G^{14} steht für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Monohydroxyalkylrest, einen C_2 - bis C_4 -Polyhydroxyalkylrest, einen (C_1 - bis C_4)-Alkoxy-(C_1 - bis C_4)-alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Aminoalkylrest oder einen C_1 - bis C_4 -Cyanoalkylrest,
- G^{15} steht für Wasserstoff, einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Monohydroxyalkylrest, einen C_2 - bis C_4 -Polyhydroxyalkylrest, einen Phenylrest oder einen Benzylrest, und
- G^{16} steht für Wasserstoff oder ein Halogenatom.

Die in Formel (E3) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Bevorzugte p-Aminophenole der Formel (E3) sind insbesondere p-Aminophenol, N-Methyl-p-aminophenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Hydroxymethylamino-4-aminophenol, 4-Amino-3-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-(β -hydroxyethoxy)-phenol, 4-Amino-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-methoxymethyl-phenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-(β -

hydroxyethyl-aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-(α,β -dihydroxyethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluorphenol, 4-Amino-2-chlorphenol, 4-Amino-2,6-dichlorphenol, 4-Amino-2-(diethylaminomethyl)-phenol sowie ihre physiologisch verträglichen Salze.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (E3) sind p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-(α,β -dihydroxyethyl)-phenol und 4-Amino-2-(diethylaminomethyl)-phenol.

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

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

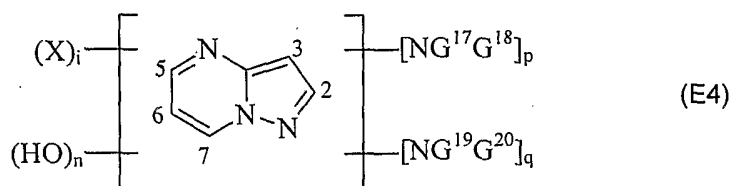
Bevorzugte Pyridin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die in den Patenten GB 1 026 978 und GB 1 153 196 beschrieben werden, wie 2,5-Diamino-pyridin, 2-(4-Methoxyphenyl)-amino-3-amino-pyridin, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 2-(β -Methoxyethyl)-amino-3-amino-6-methoxy-pyridin und 3,4-Diamino-pyridin.

Bevorzugte Pyrimidin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die im deutschen Patent DE 2 359 399, der japanischen Offenlegungsschrift JP 02019576 A2 oder in der Offenlegungsschrift WO 96/15765 beschrieben werden, wie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triaminopyrimidin.

Bevorzugte Pyrazol-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die in den Patenten DE 3 843 892, DE 4 133 957 und Patentanmeldungen WO 94/08969, WO 94/08970, EP-740 931 und DE 195 43 988 beschrieben werden, wie 4,5-Diamino-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-(β -hydroxyethyl)-pyrazol, 3,4-Diaminopyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-chlorbenzyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1,3-dimethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-phenylpyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-phenylpyrazol, 4-Amino-1,3-dimethyl-5-hydrazinopyrazol, 1-Benzyl-4,5-diamino-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-tert.-butyl-1-

methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-tert.-butyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-(β -hydroxyethyl)-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-hydroxymethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-isopropylpyrazol, 4-Amino-5-(β -aminoethyl)-amino-1,3-dimethylpyrazol, 3,4,5-Triaminopyrazol, 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazol, 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazol und 3,5-Diamino-4-(β -hydroxyethyl)-amino-1-methylpyrazol.

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



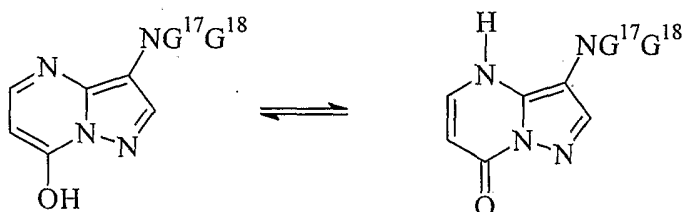
wobei:

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

- oder eine Sulfonsäuregruppe,
- i hat den Wert 0, 1, 2 oder 3,
 - p hat den Wert 0 oder 1,
 - q hat den Wert 0 oder 1 und
 - n hat den Wert 0 oder 1,
- mit der Maßgabe, dass
- die Summe aus p + q ungleich 0 ist,
 - wenn p + q gleich 2 ist, n den Wert 0 hat, und die Gruppen NG¹⁷G¹⁸ und NG¹⁹G²⁰ belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);
 - wenn p + q gleich 1 ist, n den Wert 1 hat, und die Gruppen NG¹⁷G¹⁸ (oder NG¹⁹G²⁰) und die Gruppe OH belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);

Die in Formel (E4) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Wenn das Pyrazolo[1,5-a]pyrimidin der obenstehenden Formel (E4) eine Hydroxygruppe an einer der Positionen 2, 5 oder 7 des Ringsystems enthält, besteht ein tautomeres Gleichgewicht, das zum Beispiel im folgenden Schema dargestellt wird:



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

- Pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,5-Dimethyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3,7-diamin;
- Pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3,5-diamin;
- 2,7-Dimethyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3,5-diamin;
- 3-Aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ol;
- 3-Aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-5-ol;
- 2-(3-Aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-ethanol;
- 2-(7-Aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-ylamino)-ethanol;

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

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

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

Die in den erfindungsgemäßen Mitteln optional zusätzlich enthaltenen Kupplerkomponenten sind bevorzugt ausgewählt aus

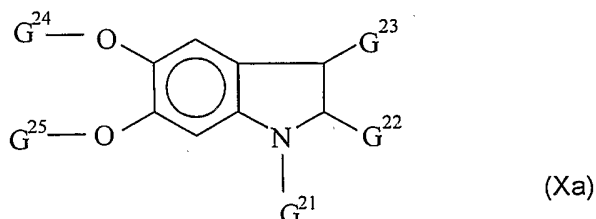
- m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoroacetylamino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol,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

- 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin,
- Naphthalinderivate wie beispielsweise 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin,
 - Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Aminobenzomorpholin,
 - Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,
 - Pyrazolderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on,
 - Indolderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol,
 - Pyrimidinderivate, wie beispielsweise 4,6-Diaminopyrimidin, 4-Amino-2,6-dihydroxypyrimidin, 2,4-Diamino-6-hydroxypyrimidin, 2,4,6-Trihydroxypyrimidin, 2-Amino-4-methylpyrimidin, 2-Amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin und 4,6-Dihydroxy-2-methylpyrimidin, oder
 - Methylendioxybenzolderivate wie beispielsweise 1-Hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol,
- sowie den physiologisch verträglichen Salzen der vorgenannten Verbindungen.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

Als Vorstufen naturanaloger Farbstoffe können in den erfindungsgemäßen Mitteln ferner Indole und Indoline eingesetzt werden, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe, bevorzugt als Substituent am Sechsring, aufweisen. Diese Gruppen können weitere Substituenten tragen, z. B. in Form einer Veretherung oder Veresterung der Hydroxygruppe oder eine Alkylierung der Aminogruppe.

Besonders gut als Vorstufen naturanaloger Haarfarbstoffe geeignet sind Derivate des 5,6-Dihydroxyindolins der Formel Xa,



in der unabhängig voneinander

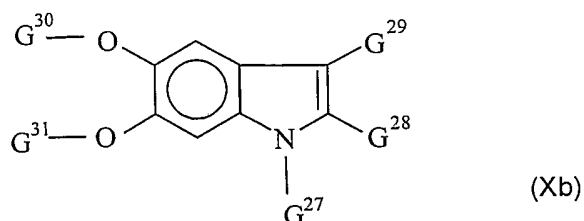
- G^{21} steht für Wasserstoff, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine C_1 - C_4 -Hydroxy-alkylgruppe,
- G^{22} steht für Wasserstoff oder eine $-COOH$ -Gruppe, wobei die $-COOH$ -Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
- G^{23} steht für Wasserstoff oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe,
- G^{24} steht für Wasserstoff, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine Gruppe $-CO-G^{26}$, in der G^{26} steht für eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, und
- G^{25} steht für eine der unter G^{24} genannten Gruppen,

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

Besonders bevorzugte Derivate des Indolins sind das 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure sowie das 6-Hydroxyindolin, das 6-Aminoindolin und das 4-Aminoindolin.

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

Als Vorstufen naturanaloger Haarfarbstoffe hervorragend geeignet sind weiterhin Derivate des 5,6-Dihydroxyindols der Formel Xb,



in der unabhängig voneinander

- G^{27} steht für Wasserstoff, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine C_1 - C_4 -Hydroxyalkylgruppe,
- G^{28} steht für Wasserstoff oder eine $-COOH$ -Gruppe, wobei die $-COOH$ -Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
- G^{29} steht für Wasserstoff oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe,
- G^{30} steht für Wasserstoff, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine Gruppe $-CO-G^{32}$, in der G^{32} steht für eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, und
- G^{31} steht für eine der unter G^{30} genannten Gruppen,
- sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

Besonders bevorzugte Derivate des Indols sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

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

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

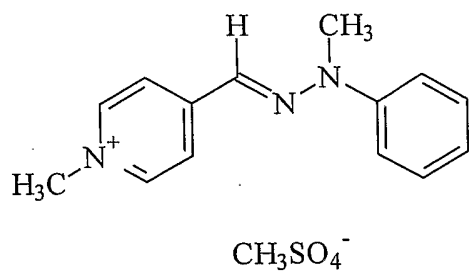
In einer weiteren Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den erfindungsgemäß enthaltenen Ver-

bindungen zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe, wie Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 12, Acid Yellow 1, Acid Yellow 10, Acid Yellow 23, Acid Yellow 36, HC Orange 1, Disperse Orange 3, Acid Orange 7, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, Acid Red 33, Acid Red 52, HC Red BN, Pigment Red 57:1, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Acid Blue 7, Acid Green 50, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Acid Violet 43, Disperse Black 9, Acid Black 1, und Acid Black 52 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 2-Amino-4-nitrophenol, 1,4-Bis-(β -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 3-Nitro-4-(β -hydroxyethyl)-aminophenol, 2-(2-Hydroxyethyl)amino-4,6-dinitrophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)amino-4-methyl-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-(2-hydroxyethyl)-amino-5-chlor-2-nitrobenzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 1-(2-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, Pikraminsäure und deren Salze, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol.

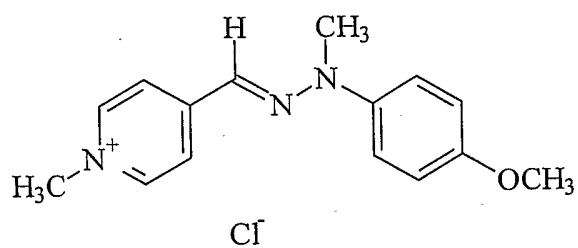
Ferner können die erfindungsgemäßen Mittel bevorzugt einen kationischen direktziehenden Farbstoff enthalten. Besonders bevorzugt sind dabei

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

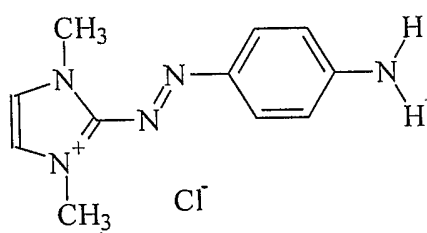
Bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe der Gruppe (c) sind insbesondere die folgenden Verbindungen:



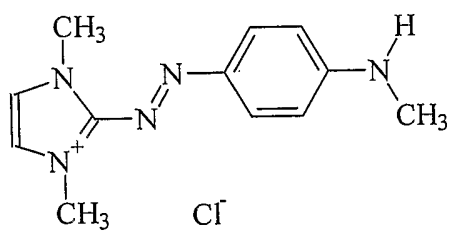
(DZ1) (Basic Yellow 87)



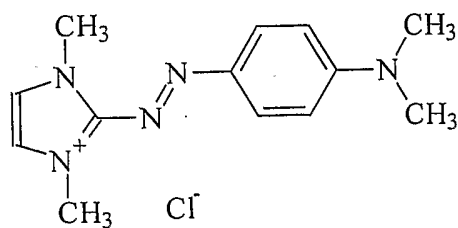
(DZ2)



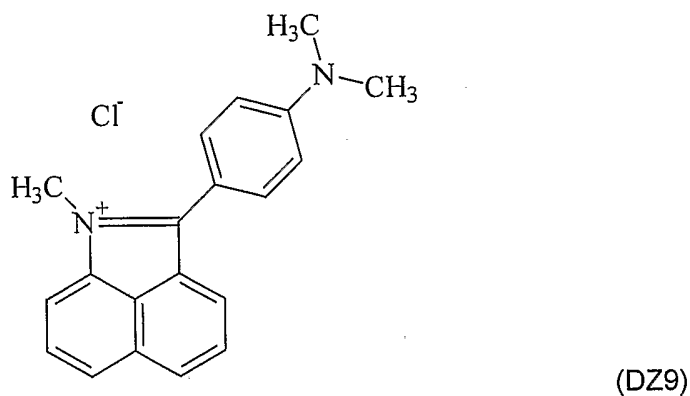
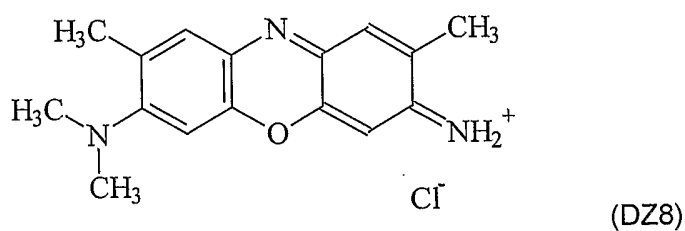
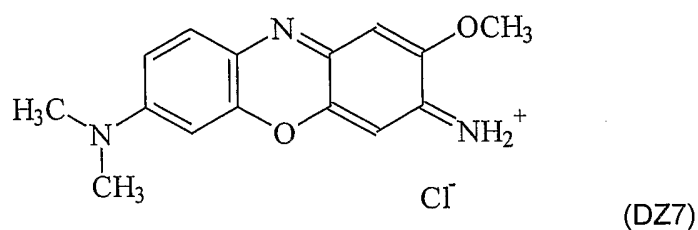
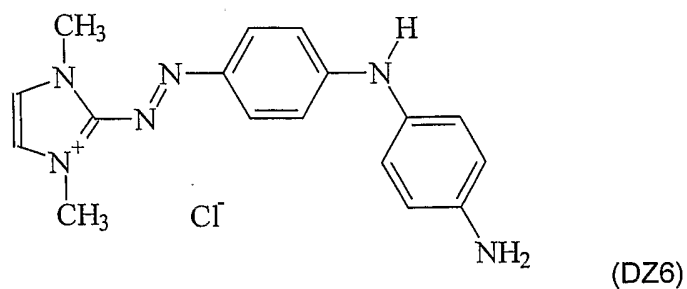
(DZ3) (Basic Orange 31)



(DZ4)



(DZ5) (Basic Red 51)



Die Verbindungen der Formeln (DZ1), (DZ3) und (DZ5) sind ganz besonders bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe der Gruppe (c). Die kationischen direktziehenden Farbstoffe, die unter dem Warenzeichen Arianor[®] vertrieben werden, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugte direktziehende Farbstoffe.

Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen

auf das gesamte Färbemittel.

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

Es ist nicht erforderlich, daß die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen Oxidationsfarbstoffvorprodukte bzw. die fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Färbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

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

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

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslichmachende, anionische

Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykoether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

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

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

Palmitinsäure.

Nichtionogene Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

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

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

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

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside können beispielsweise nur einen bestimmten Alkylrest R^1 enthalten. Üblicherweise werden diese Verbindungen aber ausgehend von natürlichen Fetten und Ölen oder Mineralölen hergestellt. In diesem Fall liegen als Alkylreste R Mischungen entsprechend den Ausgangsverbindungen bzw. entsprechend der jeweiligen Aufarbeitung dieser Verbindungen vor.

Besonders bevorzugt sind solche Alkylpolyglykoside, bei denen R^1

- im wesentlichen aus C_8 - und C_{10} -Alkylgruppen,
- im wesentlichen aus C_{12} - und C_{14} -Alkylgruppen,

- im wesentlichen aus C₈- bis C₁₆-Alkylgruppen oder
- im wesentlichen aus C₁₂- bis C₁₆-Alkylgruppen besteht.

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

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

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

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

Weiterhin können, insbesondere als Co-Tenside, zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktive Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine -COO⁽⁻⁾- oder -SO₃⁽⁻⁾-Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinat, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammonium-glycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethyl-hydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Ebenfalls insbesondere als Co-Tenside geeignet sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C₈-C₁₈-Alkyl- oder Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C₁₂₋₁₈-Acylsarcosin.

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

Bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid, sowie die unter den INCI-Bezeichnungen Quaternium-27 und Quaternium-83 bekannten Imidazolium-Verbindungen. Die langen Alkylketten der oben genannten Tenside weisen bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatome auf.

Bei Esterquats handelt es sich um bekannte Stoffe, die sowohl mindestens eine Esterfunktion als auch mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe als Strukturelement enthalten. Bevorzugte Esterquats sind quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Triethanolamin, quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen und quaternierten Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Marken Stepantex[®], Dehyquart[®] und Armocare[®] vertrieben. Die Produkte Armocare[®] VGH-70, ein N,N-Bis(2-Palmitoyloxyethyl)dimethylammoniumchlorid, sowie Dehyquart[®] F-75 und Dehyquart[®] AU-35 sind Beispiele für solche Esterquats.

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

Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

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

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

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

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von

Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingengerter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Ferner können die erfindungsgemäßen Färbemittel weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe, wie beispielsweise

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

- Parfümöle, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsmittel und -vermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fructzucker und Lactose,
- quaternierte Amine wie Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkylimidazolium-methosulfat
- Entschäumer wie Silikone,
- Farbstoffe zum Anfärben des Mittels,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol,
- Lichtschutzmittel, insbesondere derivatisierte Benzophenone, Zimtsäure-Derivate und Triazine,
- Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes, wie beispielsweise übliche Säuren, insbesondere Genußsäuren und Basen,
- Wirkstoffe wie Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze sowie Bisabolol,
- Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen, insbesondere solche der Gruppen A, B₃, B₅, B₆, C, E, F und H,
- Pflanzenextrakte wie die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Weißdorn, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Fichtennadel, Roßkastanie, Sandelholz, Wacholder, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Malve, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Thymian, Melisse, Hauhechel, Huflattich, Eibisch, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel,.
- Cholesterin,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA, β -Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere

- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
 - Pigmente,
 - Stabilisierungsmittel für Wasserstoffperoxid und andere Oxidationsmittel,
 - Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft,
 - Antioxidantien,
- enthalten.

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

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Farbstoffvorprodukte bevorzugt in einem geeigneten wässrigen, alkoholischen oder wässrig-alkoholischen Träger. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger beispielsweise Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, wie beispielsweise Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Es ist aber auch denkbar, die Farbstoffvorprodukte in eine pulverförmige oder auch Tabletten-förmige Formulierung zu integrieren.

Unter wässrig-alkoholischen Lösungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung wässrige Lösungen enthaltend 3 bis 70 Gew.-% eines C₁-C₄-Alkohols, insbesondere Ethanol bzw. Isopropanol, zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Mittel können zusätzlich weitere organische Lösemittel, wie beispielsweise Methoxybutanol, Benzylalkohol, Ethylidiglykol oder 1,2-Propylenglykol, enthalten. Bevorzugt sind dabei alle wasserlöslichen organischen Lösemittel.

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

Metallionen, Iodide, Chinone oder bestimmte Enzyme.

Geeignete Metallionen sind beispielsweise Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} und Al^{3+} . Besonders geeignet sind dabei Zn^{2+} , Cu^{2+} und Mn^{2+} . Die Metallionen können prinzipiell in der Form eines beliebigen, physiologisch verträglichen Salzes oder in Form einer Komplexverbindung eingesetzt werden. Bevorzugte Salze sind die Acetate, Sulfate, Halogenide, Lactate und Tartrate. Durch Verwendung dieser Metallsalze kann sowohl die Ausbildung der Färbung beschleunigt als auch die Farbnuance gezielt beeinflusst werden.

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

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

Ein dritter Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Färbemittel des zweiten Gegenstandes der Erfindung auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 15-30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

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

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

Ein vierter Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Verbindungen der ersten Gegenstandes zum Färben keratinhaltiger Fasern, insbesondere menschlicher Haare.

Ein fünfter Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des Mittels des zweiten Erfindungsgegenstandes zum Färben keratinhaltiger Fasern, insbesondere menschlicher Haare.

Beispiele

Beispiel 1

1.1 Darstellung von 5-Amino-2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]phenol, Hydrochlorid (K1)

Die Substanz kann analog der folgenden zweistufigen Reaktionssequenz ausgehend von 3,4-Methylenedioxy-nitrobenzol und Diethylenglykolmonomethylether dargestellt werden:

1. Stufe: Darstellung von 2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]-5-nitrophenol

In 200 ml Diethylenglykolmonomethylether werden 18,0 g (0,272 mol) Kaliumhydroxid gelöst, dann werden 25,0 g (0,147 mol) 3,4-Methylenedioxy-nitrobenzol hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 3 Stunden auf 110°C erwärmt. Nach dem Abkühlen gießt man auf ca. 500 ml Eiswasser und saugt den entstandenen Feststoff ab. Das Filtrat wird mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 4 – 5 gebracht und ca. 12 Stunden lang im Kühlschrank stehen gelassen. Der nach dieser Zeit gebildete Feststoff wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Produkt kann nach dem Trocknen ohne weitere Reinigung in der zweiten Stufe eingesetzt werden.

Ausbeute: 30,0 g (80 %)

Schmelzpunkt.: 79 – 82 °C

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 3,24 (s, 3H); 3,49 (t, 2H); 3,64 (t, 2H), 3,81 (t, 2H); 4,28 (t, 2H); 7,11 (arom., d, 1H); 7,67 (arom. d, 1H); 7,72 (arom., dd, 1H); 10,03 (br., OH)

2. Stufe: Darstellung von 5-Amino-2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]phenol, Hydrochlorid

Es werden 30,8 g (0,120 mol) 5-Nitro-2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]phenol aus Stufe 1 in 400 ml Ethanol gelöst. Nach der Zugabe des Hydrierkatalysators (5 % Pd/C) wird bis zur theoretischen Wasserstoffaufnahme bei Normaldruck hydriert. Anschließend wird vom Katalysator abfiltriert und die Reaktionsmischung in ein Gemisch aus 15 ml Salzsäure (konz.) und 20 ml Ethanol gegossen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand getrocknet.

Ausbeute: 28,3 g (90 %)

Schmelzpunkt: 122 – 123°C

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 3,24 (s, 3H); 3,48 (t, 2H); 3,59 (t, 2H), 3,71 (t, 2H); 4,10 (t, 2H); 6,78 (arom., dd, 1H); 6,91 (arom. d, 1H); 6,98 (arom., d, 1H); 9,70 (br., OH); 10,09 (br., NH₂)

1.2 Ausfärbung von 5-Amino-2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]phenol, Hydrochlorid (K1) auf Haarsträhnen

Für die Herstellung der Färbecreme wurden 50 g einer Cremebasis in einem 250 mL Becherglas eingewogen und bei 80°C geschmolzen. Die verwendete Cremebasis hatte die folgende Zusammensetzung:

Hydrenol® D ¹	17.0 Gew.-%
Lorol® techn. ²	4.0 Gew.-%
Texapon® NSO ³	40.0 Gew.-%
Dehyton® K ⁴	25.0 Gew.-%
Eumulgin® B2 ⁵	1.5 Gew.-%
Wasser	12.5 Gew.-%

- 1 C₁₆-C₁₈-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Cetearyl alcohol) (Cognis Deutschland)
- 2 C₁₂-C₁₈-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Coconut Alcohol) (Cognis Deutschland)
- 3 Natriumlaurylethersulfat (27 % Aktivsubstanz INCI: Sodium Laureth Sulfate)
- 4 N,N-Dimethyl-N-(C₈-C₁₈-kokosamidpropyl)ammoniumacetobetain (ca. 30 % Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Aqua (Water), Cocamidopropyl Betaine) (Cognis Deutschland)
- 5 Cetylstearylalkohol mit ca. 20 EO-Einheiten (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-20)

Es wurden jeweils 1/400 Mol der Entwickler- bzw. Kupplerkomponente (siehe Tabelle 1 bzw. Tabelle 2) getrennt in destilliertem Wasser suspendiert bzw. unter Erwärmen gelöst. Anschließend wurde Ammoniak (<1 mL; 25 %ige Ammoniaklösung) zugegeben bis der pH-Wert zwischen 9 und 10 lag.

Die gelösten Farbstoffvorprodukte wurden nacheinander in die heiße Creme eingearbeitet. Anschließend wurde mit destilliertem Wasser auf 97 g aufgefüllt und mit Ammoniak ein pH-Wert von 9.5 eingestellt. Nach Auffüllen mit destilliertem Wasser auf 100 g wurde der Ansatz kaltgerührt (<30°C), wobei eine homogene Creme entstand.

Für die Ausfärbungen wurden 25g der Färbecreme mit 25 g einer wässrigen 6 %igen Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt.

In jede der so erhaltenen Mischungen wurde eine Haarsträhne (80 % ergraut; 330 mg bis 370 mg schwer) gegeben. Anschließend wurden die Mischungen und die Haarsträhnen auf jeweils ein Uhrglas gegeben und die Haarsträhnen gut eingebettet. Nach 30 Minuten Einwirkzeit bei Raumtemperatur wurden die Haarsträhnen entnommen und mit einer wässrigen Texapon® EVR-Lösung⁹ so oft gewaschen, bis der Farbüberschuß entfernt war. Die Haarsträhnen wurden an der Luft getrocknet.

- 9 Tensidmischung (ca. 34 bis 37 % Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Sodium Lauryl sulfate, Sodium Laureth Sulfate, Lauramide MIPA, Cocamide MEA, Glycol Stearate, Laureth-19) (Cognis Deutschland)

Die bei den Ausfärbungs-Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 1:

Mittel	Entwickler	Kuppler	erhaltene Nuance
1	p-Toluylendiamin	K1	dunkelbraun
2	2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin	K1	graurubin
3	p-Aminophenol	K1	beigebraun
4	2-(β -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin	K1	dunkelbraun
5	4-Amino-3-methylphenol	K1	beigebraun
6	Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)methan	K1	mittelbraun
7	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol	K1	neutralrot

K1: 5-Amino-2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]phenol, Hydrochlorid

Beispiel 2

2.1 Darstellung von 5-Amino-2-(2-isopropoxyethoxy)phenol, Hydrochlorid (K2)

Die Substanz kann analog der folgenden zweistufigen Reaktionssequenz ausgehend von 3,4-Methylenedioxy-nitrobenzol und 2-Isopropoxyethanol dargestellt werden:

1. Stufe: Darstellung von 2-(2-Isopropoxyethoxy)-5-nitrophenol

In 200 ml 2-Isopropoxyethanol werden 15,2 g (0,272 mol) Kaliumhydroxid gelöst, dann werden 25,0 g (0,147 mol) 3,4-Methylenedioxy-nitrobenzol hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 3 Stunden auf 110°C erwärmt. Nach dem Abkühlen gießt man auf ca. 500 ml Eiswasser und saugt den entstandenen Feststoff ab. Das Filtrat wird mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 4 – 5 gebracht und ca. 12 Stunden lang im Gefrierschrank bei -18 °C stehen gelassen. Der nach dieser Zeit gebildete Feststoff wird abgesaugt und mehrfach mit Wasser gewaschen. Das Produkt kann nach dem Trocknen ohne weitere Reinigung in der zweiten Stufe eingesetzt werden.

Ausbeute: 28,9 g (80 %)

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 1,11 (d, 6H); 3,68 (sep, 1H); 3,82 (t, 2H), 4,20 (t, 2H); 7,13 (d, 1H); 7,78 (s, 1H); 7,87 (d, 1H)

2. Stufe: Darstellung von 5-Amino-2-(2-isopropoxyethoxy)phenol, Hydrochlorid

Es werden 28,0 g (0,116 mol) 2-(2-Isopropoxyethoxy)-5-nitrophenol aus Stufe 1 in 400 ml Ethanol gelöst. Nach der Zugabe des Hydrierkatalysators (5 % Pd/C) wird bis zur theoretischen Wasserstoffaufnahme bei Normaldruck hydriert. Anschließend wird vom Katalysator abfiltriert und die Reaktionsmischung in ein Gemisch aus 10 ml Salzsäure (konz.) und 20 ml Ethanol gegossen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand getrocknet.

Ausbeute: 21,5 g (75 %)

Schmelzpunkt: 112 – 115°C

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 1,20 (d, 6H); 3,85 (sep, 1H); 3,90 (t, 2H), 4,23 (t, 2H); 6,91 (d, 1H); 6,95 (s, 1H); 7,11 (d, 1H)

2.2 Ausfärbung von 5-Amino-2-(2-isopropoxyethoxy)phenol, Hydrochlorid (K2) auf Haarsträhnen

Die Versuchsdurchführung erfolgt wie unter Punkt 1.2 beschrieben. Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

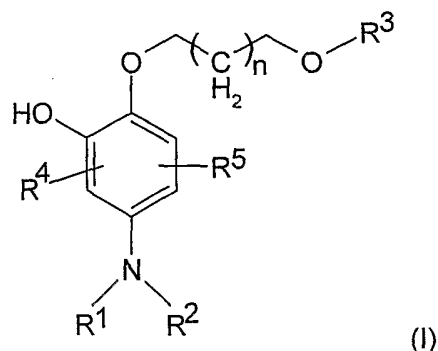
Tabelle 2:

Mittel	Entwickler	Kuppler	erhaltene Nuance
1	p-Toluylendiamin	K2	violettbraun
2	2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin	K2	amarantrot
3	p-Aminophenol	K2	kaneelbraun
4	2-(β -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin	K2	dunkelbraun
5	4-Amino-3-methylphenol	K2	kaneelbraun
6	Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)methan	K2	cognacbraun
7	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol	K2	türkischrot

K2: 5-Amino-2-(2-isopropoxyethoxy)phenol, Hydrochlorid

Patentansprüche

1. Verbindungen gemäß Formel I und dessen physiologisch verträglichen Salze,



wobei

R^1 und R^2 stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine lineare oder verzweigte C_1 - C_8 -Alkylgruppe, eine zyklische (C_3 - C_8)-Alkylgruppe, eine C_2 - C_6 -Alkenylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe, eine Aryl-(C_1 - C_6)-alkylgruppe, eine C_1 - C_6 -Monohydroxyalkylgruppe, eine C_2 - C_6 -Polyhydroxyalkylgruppe, eine C_1 - C_6 -Alkoxy-(C_1 - C_6)-alkylgruppe, eine Gruppe $R^I R^{II} N-(CH_2)_m$, worin R^I und R^{II} stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine C_1 - C_6 -Hydroxyalkylgruppe oder eine Aryl-(C_1 - C_6)-alkylgruppe, wobei R^I und R^{II} gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden können, und m steht für eine ganze Zahl von 2 bis 6,

R^3 steht für eine lineare oder verzweigte C_1 - C_8 -Alkylgruppe, eine zyklische (C_3 - C_8)-Alkylgruppe, eine C_2 - C_6 -Alkenylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe, eine Aryl-(C_1 - C_6)-alkylgruppe, eine C_1 - C_6 -Monohydroxyalkylgruppe, eine C_2 - C_6 -Polyhydroxyalkylgruppe, eine Gruppe $R^{III} R^{IV} N-(CH_2)_q$,

worin R^{III} und R^{IV} stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine C_1 - C_6 -Hydroxyalkylgruppe oder eine Aryl-(C_1 - C_6)-alkylgruppe, wobei R^{III} und R^{IV} gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden können, und q steht für eine ganze Zahl von 2 bis 6,

eine Gruppe $-[(CH_2)_x-O-(CH_2)_y]_m-CH_3$,

worin m 1 oder 2 ist,

x eine ganze Zahl von 2 bis 6 und

y eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist,

R^4 und R^5 stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine lineare oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine zyklische (C_3 - C_8)-Alkylgruppe, eine Nitrogruppe, eine Carboxylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C_1 - C_6 -Monohydroxyalkylgruppe, eine C_2 - C_6 -Polyhydroxyalkylgruppe, eine C_1 - C_6 -Alkoxygruppe, eine Hydroxy- $(C_1$ - $C_6)$ -alkoxygruppe, eine Gruppe $R^V R^VI N-(CH_2)_s$,

worin R^V und R^VI stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine C_1 - C_6 -Hydroxyalkylgruppe oder eine Aryl- C_1 - C_6 -alkylgruppe und s steht für eine ganze Zahl von 0 bis 6,

n steht für eine ganze Zahl von 0 bis 6,

mit der Maßgabe, dass, wenn n gleich Null ist und R^3 für ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder eine 2-Hydroxyethylgruppe steht, mindestens ein Rest aus R^1 , R^2 , R^4 und R^5 kein Wasserstoffatom bedeutet.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I n für 0 oder 1 steht.
3. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I R^1 für ein Wasserstoffatom steht und R^2 für ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine C_1 - C_6 -Monohydroxyalkylgruppe und eine C_2 - C_6 -Polyhydroxyalkylgruppe steht.
4. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I R^3 für eine lineare oder verzweigte C_3 - C_8 -Alkylgruppe, eine C_2 - C_6 -Alkenylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe oder eine Gruppe $-[(CH_2)_x-O-(CH_2)_y]_m-CH_3$, worin m 1 oder 2, x eine ganze Zahl von 2 bis 6 und y eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist, steht.

5. Verbindungen nach Anspruch 1, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus
5-Amino-2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]phenol,
5-Amino-2-(2-isopropoxyethoxy)phenol,
5-Amino-2-(2-phenoxyethoxy)phenol,
2-(2-Isopropoxyethoxy)-5-(methylamino)phenol,
5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-(2-isopropoxyethoxy)phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-
2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]phenol,
2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]-5-(methylamino)phenol,
5-(Methylamino)-2-(2-phenoxyethoxy)phenol,
5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-(2-phenoxyethoxy)phenol
und den Salzen der zuvor genannten Verbindungen.
6. Mittel zum Färben keratinhaltiger Fasern, enthaltend
(a) mindestens eine Entwicklerkomponente und
(b) mindestens eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.
7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens einen direktziehenden Farbstoff, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel, enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine zusätzliche Kupplerkomponente als Oxidationsfarbstoffvorprodukt enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es Oxidationsmittel, insbesondere H_2O_2 , in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, enthält.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es anionische, zwitterionische oder nichtionische Tenside enthält.
11. Verwendung mindestens einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zum Färben keratinhaltiger Fasern.

12. Verwendung mindestens eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 6 bis 10 zum Färben keratinhaltiger Fasern.
13. Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Färbemittel, gemäß einem der Ansprüche 6 bis 10 auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 15-30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/004612

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/13 C07C217/84

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 36 12 637 A1 (L'OREAL) 16 October 1986 (1986-10-16) claims 1,8-18; example 10 -----	1-13
X	DE 43 30 711 A1 (HENKEL KGAA, 40589 DUESSELDORF, DE) 16 March 1995 (1995-03-16) the whole document -----	1-13
A	DE 34 21 694 A1 (L'OREAL; L'OREAL, PARIS, FR) 13 December 1984 (1984-12-13) cited in the application the whole document -----	1-13
A	DE 31 45 811 A1 (WELLA AG) 26 May 1983 (1983-05-26) cited in the application the whole document -----	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 September 2005

Date of mailing of the international search report

14/09/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Österle, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/004612

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3612637	A1	16-10-1986	LU 85852 A1	05-11-1986
			FR 2580278 A1	17-10-1986
			GB 2173813 A ,B	22-10-1986
			JP 61238769 A	24-10-1986
			US 5015769 A	14-05-1991
			US 4740622 A	26-04-1988
DE 4330711	A1	16-03-1995	WO 9507068 A1	16-03-1995
DE 3421694	A1	13-12-1984	FR 2547300 A1	14-12-1984
			BE 899893 A1	13-12-1984
			CA 1216305 A1	06-01-1987
			CH 661723 A5	14-08-1987
			GB 2142920 A ,B	30-01-1985
			IT 1196713 B	25-11-1988
			JP 1853012 C	21-06-1994
			JP 5066363 B	21-09-1993
			JP 60058468 A	04-04-1985
			US 4954131 A	04-09-1990
			US 4985042 A	15-01-1991
			US 4863480 A	05-09-1989
DE 3145811	A1	26-05-1983	AU 552971 B2	26-06-1986
			AU 9059882 A	01-06-1983
			BR 8207966 A	04-10-1983
			WO 8301771 A1	26-05-1983
			ES 8405758 A1	01-10-1984
			FR 2516507 A1	20-05-1983
			GB 2111490 A ,B	06-07-1983
			JP 58501948 T	17-11-1983
			US 4588410 A	13-05-1986

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/004612

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/13 C07C217/84

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 36 12 637 A1 (L'OREAL) 16. Oktober 1986 (1986-10-16) Ansprüche 1,8-18; Beispiel 10 -----	1-13
X	DE 43 30 711 A1 (HENKEL KGAA, 40589 DUESSELDORF, DE) 16. März 1995 (1995-03-16) das ganze Dokument -----	1-13
A	DE 34 21 694 A1 (L'OREAL; L'OREAL, PARIS, FR) 13. Dezember 1984 (1984-12-13) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-13
A	DE 31 45 811 A1 (WELLA AG) 26. Mai 1983 (1983-05-26) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-13

☐

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. September 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/09/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Österle, C

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/004612

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3612637	A1	16-10-1986	LU 85852 A1 05-11-1986 FR 2580278 A1 17-10-1986 GB 2173813 A ,B 22-10-1986 JP 61238769 A 24-10-1986 US 5015769 A 14-05-1991 US 4740622 A 26-04-1988
DE 4330711	A1	16-03-1995	WO 9507068 A1 16-03-1995
DE 3421694	A1	13-12-1984	FR 2547300 A1 14-12-1984 BE 899893 A1 13-12-1984 CA 1216305 A1 06-01-1987 CH 661723 A5 14-08-1987 GB 2142920 A ,B 30-01-1985 IT 1196713 B 25-11-1988 JP 1853012 C 21-06-1994 JP 5066363 B 21-09-1993 JP 60058468 A 04-04-1985 US 4954131 A 04-09-1990 US 4985042 A 15-01-1991 US 4863480 A 05-09-1989
DE 3145811	A1	26-05-1983	AU 552971 B2 26-06-1986 AU 9059882 A 01-06-1983 BR 8207966 A 04-10-1983 WO 8301771 A1 26-05-1983 ES 8405758 A1 01-10-1984 FR 2516507 A1 20-05-1983 GB 2111490 A ,B 06-07-1983 JP 58501948 T 17-11-1983 US 4588410 A 13-05-1986