(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
9. September 2005 (09.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/083009 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C09B 23/16, A61K 7/13

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013705

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Dezember 2004 (02.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 009 782.8
28. Februar 2004 (28.02.2004) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **WELLA AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **SPECKBACHER, Markus** [DE/CH]; Aumatt 18, CH-3175 Flamatt (CH). **BRAUN, Hans-Jürgen** [DE/CH]; Kapellacker 19, CH-3182 Ueberstorf (CH).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **WELLA AKTIENGESELLSCHAFT**; Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (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, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, 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, 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*

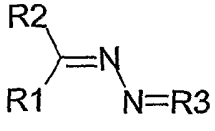
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2005/083009 A1

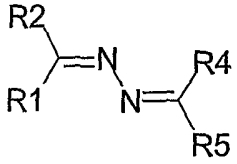
(54) Title: CATIONIC HETEROARYL AZINE DYES, AND DYEING AGENTS CONTAINING SAID COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: KATIONISCHE HETEROARYLAZINFARBSTOFFE UND DIESE VERBINDUNGEN ENTHALTENDE FÄRBEMITTEL

(I)



(II)



(57) Abstract: Disclosed are cationic heteroaryl azine dyes of general formula (I) and (II) as well as dyeing agents for keratin fibers which contain said compounds.

(57) Zusammenfassung: Kationische Heteroarylazinfarbstoffe der allgemeinen Formel (I) und (II), sowie diese Verbindungen enthaltende Färbemittel für Keratinfasern.

Beschreibung

Kationische Heteroarylazinfarbstoffe und diese Verbindungen enthaltende Färbemittel

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neuartige kationische Heteroarylazinfarbstoffe sowie diese Verbindungen enthaltene Färbemittel für Keratinfasern, wie zum Beispiel Haare, Wolle oder Pelze.

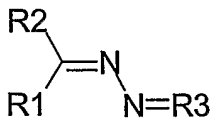
Für das Färben von keratinhaltigen Fasern, kommen im allgemeinen entweder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, oder direktziehende Farbstoffe zur Anwendung. Bei Bedarf können dem oxidativen System oxidationsstabile, direktziehende Farbstoffe zugesetzt werden, um besondere Farbeffekte zu erzielen. Direktziehende Farbstoffe werden in geeignete Trägermassen eingearbeitet, um dann auf die Faser aufgebracht zu werden. Dieses Verfahren, allgemein als Tönung bekannt, ist einfach anzuwenden, ausgesprochen mild und zeichnet sich durch eine geringe Schädigung der Keratinfaser aus, da kein Ammoniak oder Peroxid zugesetzt wird. Die hierbei verwendeten Farbstoffe müssen allerdings einige Anforderungen erfüllen. So müssen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die Erzielung von Färbungen in der gewünschten Intensität und Brillianz ermöglichen. Außerdem müssen die erzielten Färbungen auch eine gute Lichtechtheit und Resistenz gegen Shampoonieren sowie eine gute Reibechtheit besitzen.

Für ein direktziehendes, nicht-oxidatives Färbemittel für Keratinfasern wird in der Regel eine Kombination von verschiedenen nicht-oxidativen Farbstoffen benötigt, um bestimmte Nuancierungen zu erreichen. Da die Auswahl an derartigen Farbstoffen, die die genannten Anforderungen hinreichend erfüllen, beschränkt ist, besteht weiterhin ein großer Bedarf an solchen Farbstoffen.

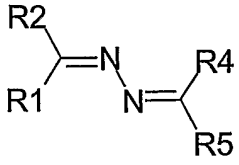
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, direktziehende Farbstoffe zum Färben von Keratinfasern, insbesondere von Haaren, bereitzustellen, die diesen Anforderungen genügen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass kationische Heteroaryl-azinfarbstoffe der allgemeinen Formeln (I) und (II) als direktziehende Farbstoffe in Färbemassen ohne Zusatz eines Oxidationsmittels sehr schonend auf Keratinfasern aufgebracht werden können. Da diese Farbstoffe gegenüber Oxidationsmitteln stabil sind, können sie aber auch in Oxidations-mittel, beispielsweise Peroxide oder Persulfate, enthaltenden aufhellenden Färbemitteln verwendet werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher kationische Heteroaryl-azinfarbstoffe der allgemeinen Formel (I) und (II),



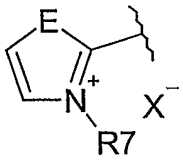
(I)



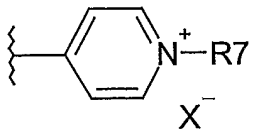
(II)

worin

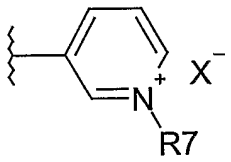
R1 eine Gruppe der Formel (III), (IV), (V) oder (VI) darstellt;



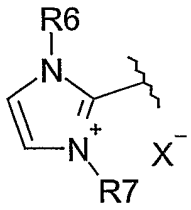
(III)



(IV)



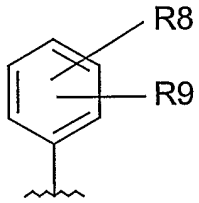
(V)



(VI)

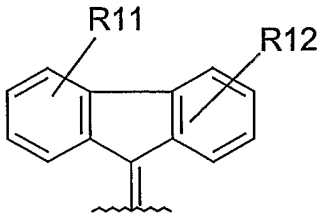
E ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom darstellt;

R2, **R4** und **R5** gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, eine *tert*-Butylgruppe, eine *iso*-Propylgruppe, eine C_1-C_6-Alkylgruppe, eine C_1-C_6-Hydroxyalkylgruppe oder einen Rest der allgemeinen Formel (VII) stehen;

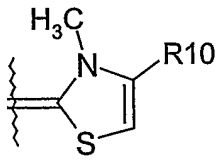


(VII)

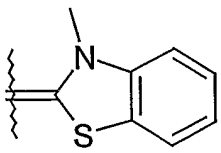
R3 eine Gruppe der Formel (VIII), (IX) oder (X) darstellt;



(VIII)



(IX)



(X)

R6 für Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte C_1-C_6-Alkylgruppe oder eine geradkettige oder verzweigte C_2-C_4-Hydroxyalkylgruppe steht;

R7 eine verzweigte oder lineare C_1-C_6-Alkylgruppe, eine C_2-C_4-Hydroxyalkylgruppe oder eine C_4-C_6-Polyhydroxyalkylgruppe darstellt;
R8 und **R9** gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, eine C_1-C_6-Alkylaminogruppe, eine C_1-C_6-*N,N*-Dialkylaminogruppe, eine C_1-C_6-*N,N*-Dihydroxyalkylaminogruppe, eine C_1-C_6-*N*-hydroxyalkyl-*N*-alkylaminogruppe, eine C_1-C_6-Alkylcyanogruppe, eine Methoxymethylgruppe, eine *tert*-Butylgruppe, eine *iso*-Propylgruppe, eine C_1-C_6-Alkylgruppe, eine C_1-C_6-Alkyloxygruppe oder eine C_1-C_6-Hydroxyalkylgruppe darstellen;
R10 für Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte C_1-C_6-Alkylgruppe oder eine geradkettige oder verzweigte C_2-C_4-Hydroxyalkylgruppe steht;
R11 und **R12** gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, eine C_1-C_6-Alkylaminogruppe, eine C_1-C_6-*N,N*-Dialkylaminogruppe, eine C_1-C_6-*N,N*-Dihydroxyalkylaminogruppe, eine C_1-C_6-*N*-hydroxyalkyl-*N*-alkylaminogruppe, eine C_1-C_6-Alkylcyanogruppe, eine Methoxymethylgruppe, eine *tert*-Butylgruppe, eine *iso*-Propylgruppe, eine C_1-C_6-Alkylgruppe, eine C_1-C_6-Alkyloxygruppe oder eine C_1-C_6-Hydroxyalkylgruppe darstellen; und
X^- ein Anion, vorzugsweise ein Sulfatanion, ein Phosphatanion, ein Hydrogenphosphatanion, ein Oxalatanion, ein Formiatanion, ein Acetatanion, ein Zitratanion, ein Tartratanion, ein Malonatanion, ein Pyruvatanion, ein Iodidanion, ein Chloridanion, ein Bromidanion oder ein Methylsulfatanion, darstellt, wobei das Chloridanion, Bromidanion und das Methylsulfatanion besonders bevorzugt sind.

Als geeignete kationische Heteroarylazinfarbstoffe der allgemeinen Formeln (I) und (II) können beispielsweise die folgenden Verbindungen genannt werden:

4-{(*E*)-({Bis[4-(dimethylamino)phenyl]methylen}hydrazono)[4-(dimethylamino)phenyl]-methyl}-1-methylpyridinium-methylsulfat, 1-(2-Hydroxyethyl)-3-{(*Z*)-[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]methyl}-pyridinium-bromid, 4-{(*E*)-[(2*Z*)-2-(3,4-Dimethyl-1,3-thiazol-2(3*H*)-yliden)-hydrazono]methyl}-1-(2-hydroxyethyl)pyridinium-bromid, 2-{(*E*)-[(2*Z*)-2-(3,4-Dimethyl-1,3-thiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]methyl}-3-(methyl)-1-methyl-1*H*-imidazol-3-ium-methylsulfat, 3-(2-Hydroxyethyl)-1-methyl-2-{(*Z*)-[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]methyl}-1*H*-imidazol-3-ium-bromid, 1-(2-Hydroxyethyl)-4-{(*Z*)-[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)-hydrazono]methyl}pyridinium-bromid, 3-(Methyl)-1-methyl-2-{(*Z*)-[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]methyl}-1*H*-imidazol-3-ium-methylsulfat, 3-{(*Z*)-(3,4-Dimethoxyphenyl)[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)-hydrazono]methyl}-1-(2-hydroxyethyl)pyridinium-bromid, 3-{(*Z*)-[4-(Dimethylamino)phenyl][(2*E*)-2-(4-methoxybenzyliden)-hydrazono]methyl}-1-methyl-pyridinium-methylsulfat, 2-{(*Z*)-(2,5-Dimethoxyphenyl)[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]methyl}-3-(2-hydroxyethyl)-1-methyl-1*H*-imidazol-3-ium-bromid, 4-[(*E*)-({Bis[4-(dimethylamino)phenyl]methylene}hydrazono)methyl]-1-(2-hydroxyethyl)-pyridinium-bromid, 4-[(*E*)-({Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-methylen}-hydrazono)methyl]-1-(2-hydroxyethyl)quinolinium-bromid, 4-((*E*)-{[Bis(4-methoxyphenyl)methylen]hydrazono}methyl)-1-methylpyridinium-methylsulfat, 4-[(*E*)-({Bis[4-(dimethylamino)phenyl]methylene}hydrazono)methyl]-1-methylpyridinium-methylsulfat, 4-[(*E*)-({Bis[4-(diethylamino)phenyl]methylen}-hydrazono)methyl]-1-methylpyridinium-methylsulfat, 4-[(*E*)-(9*H*-Fluoren-9-ylidenhydrazono)methyl]-1-methylpyridinium-methylsulfat, 3-[(*E*)-({Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-methylen}hydrazono)methyl]-1-methylpyridinium-methylsulfat, 4-{(*E*)-[(2*Z*)-2-(3,4-Dimethyl-1,3-thiazol-2(3*H*)-

yliden)hydrazono]methyl}-1-methylpyridinium-methylsulfat und 4-[(E)-({Bis[4-(dimethylamino)phenyl]methyliden}hydrazono)methyl]-1-methylquinolinium-methylsulfat.

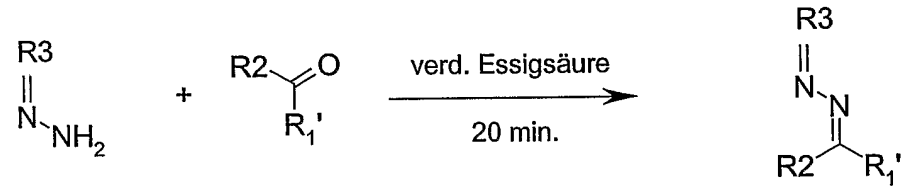
Bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) sind 1-(2-Hydroxyethyl)-3-{(*Z*)-[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]methyl}pyridinium-bromid, 4-{(*E*)-[(2*Z*)-2-(3,4-Dimethyl-1,3-thiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]methyl}-1-(2-hydroxyethyl)pyridinium-bromid, 2-{(*E*)-[(2*Z*)-2-(3,4-Dimethyl-1,3-thiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]methyl}-3-(methyl)-1-methyl-1*H*-imidazol-3-ium-methylsulfat, 3-(2-Hydroxyethyl)-1-methyl-2-{(*Z*)-[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]-methyl}-1*H*-imidazol-3-ium-bromid, 1-(2-Hydroxyethyl)-4-{(*Z*)-[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)-hydrazono]methyl}pyridinium-bromid, 4-[(*E*)-({Bis[4-(dimethylamino)phenyl]methylen}hydrazono)methyl]-1-(2-hydroxyethyl)pyridinium-bromid, 4-[(*E*)-({Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-methylen}-hydrazono)methyl]-1-(2-hydroxyethyl)quinolinium-bromid, 4-[(*E*)-({Bis[4-(dimethylamino)phenyl]methylen}hydrazono)methyl]-1-methylpyridinium-methylsulfat, 4-[(*E*)-({Bis[4-(diethylamino)phenyl]methylen}-hydrazono)methyl]-1-methylpyridinium-methylsulfat, 4-[(*E*)-(9*H*-Fluoren-9-ylidenhydrazono)methyl]-1-methylpyridinium-methylsulfat, 3-[(*E*)-({Bis[4-(dimethylamino)phenyl]methylen}hydrazono)-methyl]-1-methylpyridinium-methylsulfat, 4-{(*E*)-[(2*Z*)-2-(3,4-Dimethyl-1,3-thiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]methyl}-1-methylpyridinium-methylsulfat und 4-[(E)-({Bis[4-(dimethylamino)phenyl]methyliden}hydrazono)methyl]-1-methylquinolinium-methylsulfat.

Die erfindungsgemäßen kationischen Heteroarylazinfarbstoffe der allgemeinen Formeln (I) und (II) sind durch Standardoperationen aus kommerziell erhältlichen oder leicht herstellbaren Komponenten zugänglich.

Aromatische Hydrazonverbindungen können beispielsweise nach S. Hünig et al. (*Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, *No.* 14, Seiten 2618-2632) leicht aus Hydrazinmonohydrat und den entsprechenden Ketonen beziehungsweise Thioketonen erhalten werden.

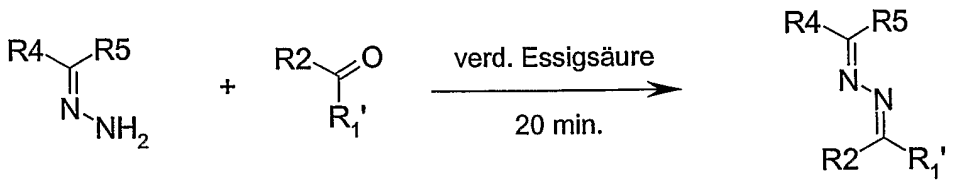
Durch Kondensationsreaktionen der Hydrazone mit heterozyklischen Aldehyden in Lösungsmitteln, wie beispielsweise verdünnter Essigsäure, lassen sich die entsprechenden Heteroarylazinverbindungen der Formel (Ia)/(IIa) herstellen. Ein allgemeiner Syntheseweg ist in Schema 1 dargestellt.

Schema 1:



(Ia)

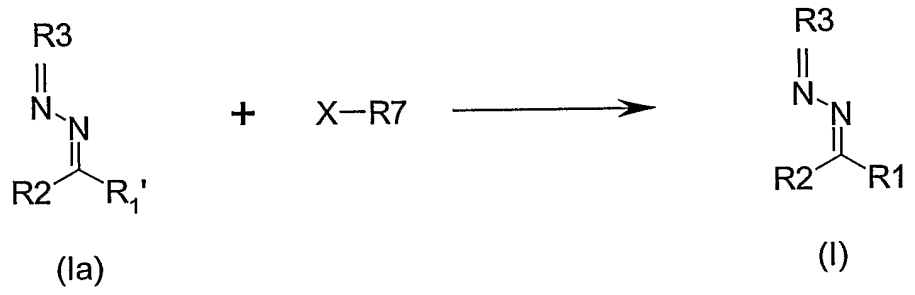
oder



(IIa)

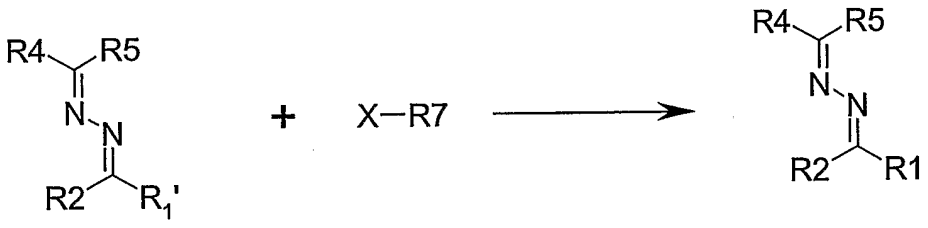
Der kationische Farbstoff der Formel (I) oder (II) wird im abschließenden Schritt gemäß Schema 2, durch Quaternisierung des heterozyklischen Stickstoffatoms in R1' mit einem Alkylierungsmittel der allgemeinen Formel **X-R7** erhalten.

Schema 2:



(Ia) (I)

oder



(IIa) (II)

In Schema 1 und 2 haben die Restgruppen R1, R2, R4, R5 und R7 die vorstehend angegebene Bdeutung, während R1' für einen nicht-quaternisierten Heterozyklus der Formel (III) bis (VI) und X für eine ungeladene Restgruppe X^- steht.

Die erfindungsgemäßen kationischen Heteroarylazinfarbstoffe der allgemeinen Formel (I) und (II) ermöglichen eine gleichmäßige Färbung von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, mit einer guten Stabilität gegen Licht, Schweiß und Shampoonieren. Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und (II) ergeben eine intensive, brillante Färbung von Keratinfasern, insbesondere von menschlichen Haaren, aber auch Wolle, Pelzen oder anderen Fasermaterialien, unter schonenden Bedingungen.

Bei besonderer Anregung, beispielsweise durch UV-Licht läßt sich zudem häufig eine ausgeprägte Festkörperfluoreszenz der gefärbten Faser beobachten.

Außerdem ermöglichen einige Verbindungen der Formel (I) oder (II) (zum Beispiel 1-(2-Hydroxyethyl)-3-{(*Z*)-[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]methyl}-pyridinium-bromid oder 2-{(*E*)-[(2*Z*)-2-(3,4-Dimethyl-1,3-thiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]methyl}-3-(methyl)-1-methyl-1*H*-imidazol-3-ium-methylsulfat) eine natürliche Aufhellung von unbehandeltem Naturhaar ohne Zusatz von chemischen Oxidationsmitteln.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher
(a) ein Mittel zum nicht-oxidativen Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren,
(b) ein Mittel zum gleichzeitigen Aufhellen und Färben von Keratinfasern, das neben dem Farbstoff der Formel (I) und (II) ein Oxidationsmittel enthält, und
(c) ein oxidatives Färbemittel für Keratinfasern auf der Basis mindestens einer Oxidationsfarbstoffvorstufe,

wobei die Mittel **(a)**, **(b)** und **(c)** dadurch gekennzeichnet sind, dass sie jeweils mindestens ein Derivat der allgemeinen Formel (I) oder (II) enthalten.

Die kationischen Heteroarylazinfarbstoffe der allgemeinen Formeln (I) und (II) sind in den erfindungsgemäßen Färbemitteln vorzugsweise in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 8 Gewichtsprozent, enthalten.

Das erfindungsgemäße Färbemittel **(a)** kann neben den Farbstoffen der allgemeinen Formel (I) und (II) zusätzlich noch weitere bekannte direktfärbende Farbstoffe aus der Gruppe bestehend aus Nitrofarbstoffen, Azofarbstoffen, Athrachinonfarbstoffen und Triphenylmethanfarbstoffen, wie zum Beispiel, 1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol, (HC Blue No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol, (HC Violet No. 1), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 10), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 9), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, (HC Violet No. 2); 1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7), 2-Amino-4,6-dinitro-phenol, 1,4-Diamino-2-nitrobenzol (CI76070), 4-Amino-2-nitro-diphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-Amino-2-nitro-1-((prop-2-en-1-yl)amino)-benzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-

nitrophenol, 4-[(2-Nitrophenyl)amino]phenol (HC Orange No. 1), 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2), 4-(2,3-Dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, (HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino] -2-nitrobenzol (HC Red No. 11), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitro-phenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoesäure, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 3-Amino-6-(methylamino)-2-nitropyridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14), 1,2-Diamino-4-nitrobenzol (CI76020), 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5), 1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol, (HC Yellow No. 4), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitrophenol, 1-Amino-2-methyl-6-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2,3-(Dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11), 3-[(2-Aminoethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid, (HC Yellow No.9), 1-[(2-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)-amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol, (HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 10), 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol, (HC Yellow No. 13), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15), 2,4-Dinitro-1-hydroxy-naphthalin, 1,4-Di[(2,3-dihydroxy-

propyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI61545, Disperse Blue 23), 1-Amino-4-hydroxy-9,10-anthrachinon (CI60710, Disperse Red 15), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon, 7-Beta-D-glucopyranosyl-9,10-dihydro-1-methyl-9,10-dioxo-3,5,6,8-tetrahydroxy-2-anthracencarbonsäure (CI75470, Natural Red 4), 1-[(3-Aminopropyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Red No. 8), 1,4-Diamino-9,10-anthrachinon (CI61100, Disperse Violet No. 1), 1-Amino-4-(methylamino)-9,10-anthrachinon (CI61105, Disperse Violet No. 4, Solvent Violet No. 12), N-(6-((3-Chlor-4-(methylamino)phenyl)imino)-4-methyl-3-oxo-1,4-cyclohexadien-1-yl)harnstoff (HC Red No. 9), 2-((4-(Di(2-hydroxyethyl)amino)phenyl)amino)-5-((2-hydroxyethyl)amino)-2,5-cyclohexadien-1,4-dion (HC Green No. 1), 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon (CI75480, Natural Orange No. 6), 1,2-Dihydro-2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indol-2-yliden)-3H-indol-3-on (CI73000), 1,3-Bis(dicyanomethylen)indan, Di[4-(diethylamino)phenyl][4-(ethylamino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI42595; Basic Blue No. 7), Di[4-(dimethylamino)phenyl][4-(phenylamino)naphthyl]-carbenium-chlorid (CI44045; Basic Blue No. 26), Basic Blue No. 77, 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (CI56059; Basic Blue No. 99), Tri(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chlorid (CI42520; Basic Violet No. 2), Di(4-aminophenyl)(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chlorid (CI42510; Basic Violet No. 14), 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12250; Basic Brown No. 16), 3-[(4-Amino-2,5-dimethoxyphenyl)-azo]-N,N,N-trimethylbenzolaminium-chlorid (CI112605, Basic Orange No. 69), 1-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (Basic Brown No. 17), 1-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12251; Basic Brown No. 17), 2-((4-Aminophenyl)azo)-

1,3-dimethyl-1H-imidazol-3-ium-chlorid (Basic Orange No. 31), 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenylphenazinium-chlorid (CI50240; Basic Red No. 2), 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (CI11055; Basic Red No. 22), 1,3-Dimethyl-2-((4-dimethylamino)phenyl)azo-1H-imidazol-3-ium-chlorid (Basic Red No. 51), 2-Hydroxy-1-[(2-methoxy-phenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalin-chlorid (CI12245; Basic Red No. 76), 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonio)phenyl)azo]-pyrazol-5-on-chlorid (CI12719; Basic Yellow No. 57), 1-Methyl-4-((methyl-phenyl-hydrazono)methyl)-pyridinium-methylsulfat (Basic Yellow No. 87), 1-(2-Morpholiniumpropylamino)-4-hydroxy-9,10-anthrachinon-methylsulfat, 1-[(3-(Dimethyl-propylaminium)propyl)amino]-4-(methylamino)-9,10-anthrachinon-chlorid,1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methyl-4-[(4-nitrophenyl)-azo]-benzol (CI11210, Disperse Red No. 17), 1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzol, (Disperse Black No. 9), 4-[(4-Aminophenyl)azo]-1-[di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methylbenzol, (HC Yellow No. 7), 2,6-Diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin und 2-((4-(Ethyl(2-hydroxyethyl)-amino)-2-methylphenyl)azo)-5-nitro-1,3-thiazol (CI111935; Disperse Blue No. 106), alleine oder im Gemisch miteinander enthalten.

Das erfindungsgemäße Färbemittel **(b)**, das sich durch einen Gehalt an einem Oxidationsmittel, vorzugsweise Wasserstoffperoxid und/oder Persulfaten beziehungsweise Perboraten, und insbesondere Persulfaten oder einer Mischung aus Wasserstoffperoxid und Persulfaten, auszeichnet, kann neben den Farbstoffen der allgemeinen Formel (I) und (II) zusätzlich noch weitere oxidationsstabile direktfärbende Farbstoffe, wie zum Beispiel 3-(2',6'-Diaminopyridyl-3'-azo)-pyridin (= 2,6-Diamino-3-((pyridin-3-yl)azo)pyridin, 2-((4-(Ethyl(2-hydroxyethyl)-amino)-2-methylphenyl)azo-5-

nitro-1,3-thiazol (Disperse Blue 106), N,N-Di(2-hydroxyethyl)-3-methyl-4-((4-nitrophenyl)azo)-anilin (Disperse Red 17, CI 11210), 3-Diethylamino-7-(4-dimethylaminophenylazo)-5-phenyl-phenaziniumchlorid (CI 11050), 4-(2-Thiazolylazo)-resorcin, 4-(((4-Phenylamino)azo)benzosulfonsäure-natriumsalz (Orange IV), 1-((3-Aminopropyl)amino)-9,10-anthracendion (HC Red No. 8), 3',3",4,5,5',5",6,7-Octabromphenolsulfonphtalein (Tetrabromphenol Blue), 1-((4-Amino-3,5-dimethylphenyl)-(2,6-dichlorphenyl)-methylen)-3,5-dimethyl-4-imino-2,5-cyclohexadien-Phosphorsäure (1:1) (Basic Blue 77), 3',3",5',5"-Tetrabrom-m-kresolsulfonphthalein, 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure-Dinatriumsalz (Acid Yellow 1, CI 10316), 4-[2'-Hydroxy-1'-naphthyl)azo]-benzosulfonsäure-Natriumsalz (Acid Orange 7, CI 15510), 3',6'-Dihydroxy-2',4',5',7'-tetraiodospiro-[isobenzo-furan-1(3H), 9'(9H)-xanthen]-3-on-Dinatriumsalz (Acid Red 51, CI 45430), 6-Hydroxy-5-((2-methoxy-5-methyl-4-sulfophenyl)azo)-2-Naphthalin-sulfonsäuredinatriumsalz (FD&C Red 40, CI 16035), 2,4-Dinitro-1-naphthol-Natriumsalz (Acid Yellow 24; CI 10315), 2',4',5',7'-tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxy-Spiro(isobenzofuran-1(3H), 9'[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (Acid Red 92; CI 45410), 4-(2-Hydroxy-1-naphthylazo)-3-methyl-benzolsulfonsäure-natriumsalz (Acid Orange 8, CI 15575), 2-Amino-1,4-naphthalindion, Dithizon (1,5-Diphenylthiocarbazon), N-(2-Hydroxyethyl))-2-nitro-4-trifluormethyl)anilin (HC Yellow 13), N-(2-hydroxyethyl)-4-nitro-anilin und 4-Chlor-N-(2,3-dihydroxypropyl)-2-nitro-anilin, enthalten.

Die vorgenannten direktziehenden Farbstoffe können in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 4 Gewichtsprozent enthalten sein, wobei der Gesamtgehalt an Farbstoffen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel vorzugsweise etwa

0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, beträgt.

Das erfindungsgemäße Oxidationsfärbemittel **(c)**, das vor der Anwendung mit einem Oxidationsmittel (insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen) vermischt wird, enthält neben den Farbstoffen der allgemeinen Formel (I) und (II) zusätzlich Oxidationsfarbstoffvorstufen. Als geeignete Oxidationsfarbstoffvorstufen können beispielsweise die folgenden Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen und mit sich selbst kuppelnden Verbindungen genannt werden:
(i) Entwicklersubstanzen: 1,4-Diamino-benzol (p-Phenylendiamin), 1,4-Diamino-2-methyl-benzol (p-Toluylendiamin), 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-3,5-diethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-diaminobenzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-2-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-3-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(pyridin-3-yl)benzol, 2,5-Diamino-biphenyl, 1,4-Diamino-2-methoxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-aminomethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-hydroxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2-(2-(Acetylamino)ethoxy)-1,4-diamino-benzol, 4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethylamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin, 4-Dipropylamino-anilin, 4-[Ethyl(2-hydroxyethyl)-amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-2-methyl-anilin, 4-[(2-Methoxyethyl)amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-anilin,4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,4-Bis[(4-Aminophenyl)amino]-butan, 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-3-fluor-phenol,

4-Methylamino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluor-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxy-ethyl)-amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diamino-pyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidon, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methylphenyl)-methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorphenyl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol, 2-Amino-5-methyl-phenol, allein oder im Gemisch miteinander.

(ii) Kupplersubstanzen: N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxy-ethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxy-ethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxypropoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxy-ethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)-amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diamino-phenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxy-ethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol,

3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxy-ethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 5-Amino-2-methoxy-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol, 2,3-Indolindion, allein oder im Gemisch miteinander.

(iii) Mit sich selbst kuppelnde Verbindungen: 2-Amino-5-methylphenol, 2-Amino-6-methylphenol, 2-Amino-5-ethoxyphenol oder 2-Propyl-amino-5-aminopyridin.

Die Gesamtmenge der in dem erfindungsgemäßen Färbemittel **(c)** enthaltenen Oxidationsfarbstoffvorstufen beträgt etwa 0,01 bis 12 Gewichtsprozent, insbesondere etwa 0,2 bis 6 Gewichtsprozent.

Das erfindungsgemäße Färbemittel **(a)**, **(b)** oder **(c)** kann weiterhin alle für derartige Zubereitungen bekannten und üblichen Zusatzstoffe, beispielsweise Parfümöle, Komplexbildner, Wachse, Konservierungsstoffe, Verdicker, Antioxidantien, Alginate, Guar Gum, haarpflegende Substanzen, wie zum Beispiel kationische Polymere oder Lanolinderivate, oder anionische, nichtionische, amphotere oder kationische oberflächenaktive Substanzen enthalten. Vorzugsweise werden amphotere oder nichtionische oberflächenaktive Substanzen, beispielsweise Betaintenside, Propoinate und Glycinate, wie zum Beispiel Cocoamphoglycinate oder Cocoamphdiglacinate, ethoxylierte Tenside mit 1 bis 1000 Ethylenoxid-Einheiten, vorzugsweise mit 1 bis 300 Ethylenoxid-Einheiten, wie zum Beispiel Glyceridalkoxylate, beispielsweise mit 25 Ethylenoxid-Einheiten ethoxyliertes Rizinusöl, Polyglycolamide, ethoxylierte Alkohole und ethoxylierte Fettalkohole (Fettalkoholalkoxylate) und ethoxylierte Fettsäurezuckerester, insbesondere ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, eingesetzt. Die vorgenannten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die oberflächenaktiven Substanzen in einer Konzentration von 0,1 bis 30 Gewichtsprozent, und die Pflegestoffe in einer Menge von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

Das erfindungsgemäße Färbemittel **(a)**, **(b)** oder **(c)** kann, insbesondere wenn es ein Haarfärbemittel ist, in Form eines Pulvers oder Granulates, das vor der Anwendung in einer wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Zubereitung

gelöst wird, oder aber einer wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösung, einer Creme, eines Gels, einer Emulsion oder eines Aerosolschaumes vorliegen, wobei das Haarfärbemittel sowohl in Form eines Einkomponentenpräparates als auch in Form eines Mehrkomponenten-präparates, beispielsweise in Form eines Zweikomponentenpräparates, bei dem das jeweilige Farbstoffderivat der allgemeinen Formeln (I) und (II) getrennt von den übrigen Bestandteilen abgepackt wird und die Herstellung des gebrauchsfertigen Haarfärbemittels erst unmittelbar vor der Anwendung durch Vermischen der beiden Komponenten erfolgt, konfektioniert sein kann.

Das erfindungsgemäße Färbemittel **(a)**, **(b)** oder **(c)** weist einen pH von etwa 2 bis 11, vorzugsweise etwa 5 bis 10, und insbesondere einem neutralen bis basischen pH-Wert von etwa 7 bis 10, auf. Zur Einstellung des erfindungs-gemäßen pH-Wertes sind sowohl organische als auch anorganische Säuren oder Basen geeignet. Als geeignete Säuren sind insbesondere die folgenden Säuren zu nennen: α-Hydroxycarbonsäuren, wie zum Beispiel Glycolsäure, Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder Äpfelsäure, Ascorbinsäure, Gluconsäurelacton, Essigsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure, sowie Mischungen dieser Säure. Als geeignete Basen sind inbesondere Natrium-carbonat, Natriumhydrogencarbonat, Alkanolamine, beispielsweise Mono-ethanolamin oder Triethanolamin, Ammoniak, Aminomethylpropanol und Natriumhydroxid sowie deren Mischungen zu nennen.

Das erfindungsgemäße Färbemittel kann je nach Einsatzzweck mit einem oder mehreren Oxidationsmitteln (Aufhellung; Oxidationsfärbemittel) oder ohne ein Oxidationsmittel (nicht-oxidative Färbemittel) verwendet werden.

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Färbemittels **(a)**, **(b)** oder **(c)** erfolgt in der Regel indem man eine für die Haarfärbung ausreichende Menge, je nach Haarlänge etwa 30 bis 120 Gramm, des Haarfärbemittels auf das Haar aufträgt, das Haarfärbemittel bei etwa 15 bis 45 Grad Celsius etwa 1 bis 60 Minuten, vorzugsweise 5 bis 30 Minuten, einwirken läßt, das Haar anschließend gründlich mit Wasser ausspült, gegebenenfalls mit einem Shampoo wäscht und abschließend trocknet.

Erforderlichenfalls wird das Mittel vor der Anwendung mit einem Oxidationsmittel vermischt.

Das vorstehend beschriebene Färbemittel kann weiterhin, sofern keine Oxidationsmittel der Färbemasse zugesetzt werden, für kosmetische Mittel übliche natürliche oder synthetische Polymere beziehungsweise modifizierte Polymere natürlichen Urprungs enthalten, wodurch gleichzeitig mit der Färbung eine Festigung der Haare erreicht wird. Solche Mittel werden im allgemeinen als Tönungsfestiger oder Farbfestiger bezeichnet.
Von den für diesen Zweck in der Kosmetik bekannten synthetischen Polymeren seien beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol oder Polyacrylverbindungen wie Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure, basische Polymerisate von Estern der Polyacrylsäure, Polymethylacrylsäure und Aminoalkohole, beispielsweise deren Salze oder Quaternisierungsprodukte, Polyacrylnitril, Polyvinylacetate sowie Copolymerisate aus derartigen Verbindungen, wie zum Beispiel Polyvinylpyrrolidon-Vinylacetat, erwähnt; während als natürliche Polymere oder modifizierte natürliche Polymere beispielsweise Chitosan (entacetyliertes Chitin) oder Chitosanderivate, eingesetzt werden können.

Die vorgenannten Polymere können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel **(a)** in der für solche Mittel üblichen Mengen, insbesondere in einer Menge von etwa 1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten sein. Der pH-Wert des erfindungsgemässen Tönungsfestigers oder Farbfestigers beträgt vorzugsweise etwa 6 bis 9.

Die Anwendung des Haarfärbemittels mit zusätzlicher Festigung erfolgt in bekannter und üblicher Weise durch Befeuchten des Haares mit dem Festiger, Festlegen (Einlegen) des Haares zur Frisur und anschließende Trocknung.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel **(a)**, **(b)** und **(c)** ermöglichen eine gleichmäßige, intensive und dauerhafte Färbung von Keratinfasern (beispielsweise menschlichen Haaren, Wolle oder Pelzen) ohne nennenswerte Anfärbung der Haut beziehungsweise Kopfhaut, wobei diese Färbung auch im Falle des Färbemittels **(a)** fünf und mehr Haarwäschen ohne ein merkliches Verblassen der Haarfarbe überdauert.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne diesen hierauf zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1: Darstellung von 1-(2-Hydroxyethyl)-3-{(*Z*)-[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]methyl}pyridinium-bromid

Stufe 1: Darstellung von Nicotinaldehyd((2*E*)-3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazon

1,50 g (6,42 mmol) 2,3-Dihydro-3-methyl-2-benzothiazolon-hydrazon-hydrochlorid und 0,69 g (6,42 mmol) 3-Pyridincarboxaldehyd werden bei Raumtemperatur in 10%iger Essigsäure 30 Minuten lang gerührt. Anschließend wird der Ansatz mit 2 N Natronlauge schwach alkalisch eingestellt, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,21 g (70% der Theorie), blassgelbe Nadeln

^{1}H-NMR ($CDCl_3$/300 MHz): δ = 3,64 (s, 3H, Methyl), 7,05-7,13 (m, 2H, Phenyl), 7,28-7,37 (m, 2H, Phenyl), 7,46 (d, *J*= 8,4 *Hz*, 1H, Pyridyl), 8,15 (d, *J*= 11,4 *Hz*, 1H, Pyridyl), 8,39 (s, 1H, Olefin), 8,59 (d, *J*= 8,4 *Hz*, 1H, Pyridyl), 8,90 (s, 1H, Pyridyl).

Stufe 2: Darstellung von 1-(2-Hydroxyethyl)-3-{(*Z*)-[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]methyl}pyridinium-bromid

1,21 g (4,51 mmol) Nicotinaldehyd((2E)-3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3H)yliden)-hydrazon aus Stufe 1 und 0,85 g (6,76 mmol) Bromethanol werden 2 Stunden lang in Acetonitril unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Essigester gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,20 g (68 % der Theorie), leuchtend gelbes Pulver

Schmelzpunkt: 181 °C

Beispiel 2: Darstellung von 4-{(*E*)-[(2*Z*)-2-(3,4-Dimethyl-1,3-thiazol-2(3*H*)-yliden)-hydrazono]methyl}-1-(2-hydroxyethyl)pyridinium-bromid

Stufe 1: Darstellung von Isonicotinaldehyd((2*Z*)-3,4-dimethyl-1,3-thiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazon

Analog Beispiel 1 werden 0,20 g (1,12 mmol) *N*-Methyl-5-methyl-2-thiazolhydrazon-hydrochlorid und 0,12 g (1,12 mmol) 4-Pyridincarboxaldehyd bei Raumtemperatur in 10 % Essigsäure 30 Minuten lang gerührt. Anschließend wird der Ansatz mit 2 N Natronlauge schwach alkalisch eingestellt, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,18g (70 % der Theorie), orange-gelbe Nadeln

^{1}H-NMR ($CDCl_3$/300 MHz): δ = 2,17 (s, 3H, Methyl), 3,39 (s, 3H, Methyl), 6,16 (s, 1H, Thiazol), 7,58 (d, *J*= 6,0 *Hz*, 2H, Pyridyl), 8,21 (s, 1H, Olefin), 8,56 (d, *J*= 6,0 *Hz*, 2H, Pyridyl).

Stufe 2: Darstellung von 4-{(*E*)-[(2*Z*)-2-(3,4-Dimethyl-1,3-thiazol-2(3*H*)-yliden)-hydrazono]methyl}-1-(2-hydroxyethyl)pyridinium-bromid

0,15 g (0,64 mmol) Isonicotinaldehyd((2Z)-3,4-dimethyl-1,3-thiazol-2(3H)-yliden)-hydrazon aus Stufe 1 und 0,12 g (0,96 mmol) Bromethanol werden 2 Stunden lang in Acetonitril unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungs-mittels wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Essigester gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,11 g (49 % der Theorie), rotes Pulver

Schmelzpunkt: 169 °C

Beispiel 3: Darstellung von 4-[(*E*)-(9*H*-Fluoren-9-ylidenhydrazono)methyl]-1-methyl-pyridinium-methylsulfat

Stufe 1: Darstellung von Isonicotinaldehyd-9*H*-fluoren-9-ylidenhydrazon

Analog Beispiel 1 werden 1,50 g (7,72 mmol) 9-Fluorenon-hydrazon und 0,82 g (7,72 mmol) 4-Pyridincarboxaldehyd bei Raumtemperatur in 10%iger Essigsäure 30 Minuten lang gerührt. Anschließend wird der Ansatz mit 2 N Natronlauge schwach alkalisch eingestellt, die ausgefallenen Kristalle werden sodann abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die wäßrige Phase wird anschließend mit Essigester extrahiert, um nicht ausgefallenes Produkt zu isolieren.

Ausbeute: 1,95 g (89 % der Theorie), dunkelgelbes Pulver

^{1}H-NMR (d_6-DMSO/300 MHz): δ = 7,32-7,44 (m, 2H, Fluoren), 7,54-7,60 (m, 2H, Fluoren), 7,83-7,92 (m, 2H, Fluoren), 7,02-7,05 (m, 1H, Fluoren), 8,56 (d, *J*= 6,9 *Hz*, 2H, Pyridyl), 8,81 (s, 1H, Olefin), 8,12 (d, *J*= 6,9 *Hz*, 2H, Pyridyl).

Stufe 2: Darstellung von 4-[(*E*)-(9*H*-Fluoren-9-ylidenhydrazono)methyl]-1-methyl-pyridinium-methylsulfat

0,84 g (2,96 mmol) Isonicotinaldehyd-9*H*-fluoren-9-ylidenhydrazon aus Stufe 1 und 0,56 g (4,44 mmol) Dimethylsulfat werden 45 Minuten lang in Aceton unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Essigester gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,02 g (84 % der Theorie), hellgelbes Pulver

Schmelzpunkt: 224 °C

Beispiel 4: Darstellung von 1-(2-Hydroxyethyl)-4-{(*Z*)-[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]methyl}pyridinium-bromid

Stufe 1: Darstellung von Isonicotinaldehyd((2*E*)-3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazon

Analog Beispiel 1 werden 2,00 g (8,56 mmol) 2,3-Dihydro-3-methyl-2-benzothiazolon-hydrazon-hydrochlorid und 0,92 g (8,56 mmol) 4-Pyridin-carboxaldehyd bei Raumtemperatur in 10% Essigsäure 30 Minuten lang gerührt. Anschließend wird der Ansatz mit 2 N Natronlauge schwach alkalisch eingestellt, die ausgefallenen Kristalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,05 g (89 % der Theorie), blassgelbe Nadeln

^{1}H-NMR ($CDCl_3$/300 MHz): δ = 3,66 (s, 3H, Methyl), 7,07-7,15 (m, 2H, Phenyl), 7,30-7,36 (m, 1H, Phenyl), 7,46-7,49 (m, 1H, Phenyl), 7,63 (d, *J*= 2,1 *Hz*, 2H, Pyridyl), 8,31 (s, 1H, Olefin), 8,66 (d, *J*= 2,1 *Hz*, 2H, Pyridyl).

Stufe 2: Darstellung von 1-(2-Hydroxyethyl)-4-{(*Z*)-[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]methyl}pyridinium-bromid

1,00 g (3,73 mmol) Isonicotinaldehyd((2*E*)-3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazon aus Stufe 1 und 0,70 g (5,59 mmol) Bromethanol werden 2 Stunden in Acetonitril unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Essigester gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,39 g (27% der Theorie), hellrotes Pulver

Schmelzpunkt: 175 °C

Beispiel 5: Darstellung von 3-(2-Hydroxyethyl)-1-methyl-2-{(*Z*)-[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]methyl}-1*H*-imidazol-3-ium-bromid

Stufe 1: Darstellung von 1-Methyl-1*H*-imidazol-2-carbaldehyd((2*E*)-3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazon

Analog Beispiel 1 werden 1,27 g (5,45 mmol) 2,3-Dihydro-3-methyl-2-benzothiazolon-hydrazon-hydrochlorid und 0,60 g (5,45 mmol) 1-Methyl-2-imidazol-carboxaldehyd bei Raumtemperatur in 40 ml einer Mischung aus HCl und Ethanol (1:2) 30 Minuten lang gerührt. Anschließend wird der Ansatz mit 2 N Natronlauge schwach alkalisch eingestellt, das ausgefallene Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,19 g (81% der Theorie), farblose Nadeln

^{1}H-NMR ($CDCl_3$/300 MHz): δ = 3,62 (s, 3H, Methyl), 4,01, (s, 3H, Methyl), 6,98-7,12 (m, 3H, Phenyl), 7,28 (m, 1H, Phenyl), 7,33 (d, *J*= 8,7 *Hz*, 1H, Imidazolyl), 7,42 (d, *J*= 8,4 *Hz*, 1H, Imidazolyl), 8,46 (s, 1H, Olefin).

Stufe 2: Darstellung von 3-(2-Hydroxyethyl)-1-methyl-2-{(*Z*)-[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]methyl}-1*H*-imidazol-3-ium-bromid

1,00 g (3,68 mmol) 1-Methyl-1*H*-imidazol-2-carbaldehyd((2*E*)-3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazon aus Stufe 1 und 0,69 g (5,52 mmol) Bromethanol werden 2 Stunden in Acetonitril unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Essigester gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,03 g (71 % der Theorie), grüngelbes Pulver

Schmelzpunkt: 242 °C

Beispiel 6: Darstellung von 4-[(*E*)-({Bis[4-(dimethylamino)phenyl]methylen}-hydrazono)methyl]-1-methylpyridinium-methylsulfat

Stufe 1: Darstellung von Isonicotinaldehyd{bis[4-(dimethylamino)phenyl]-methylen}hydrazon

In 40 ml 10%iger Essigsäure werden 1,66 g (5,66 mmol) Bis[4-(dimethyl-amino)phenyl]-methanon-hydrazon und 0,63 g (5,88 mmol) 4-Pyridin-carboxaldehyd bei Raumtemperatur 30 Minuten lang gerührt. Anschließend wird der Ansatz mit 2 N Natronlauge schwach alkalisch eingestellt, das ausgefallene Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die wäßrige Phase wird anschließend mit Essigester extrahiert, um nicht ausgefallenes Produkt zu isolieren.

Ausbeute: 1,98 g (91 % der Theorie), orange Nadeln

^{1}H-NMR ($CDCl_3$/300 MHz): δ = 3,05 (s, 12H, 4 Methylgruppen), 6,73 (d, *J*= 8,7 *Hz*, 4H, Phenyl), 7,32 (d, *J*= 8,7 *Hz*, 2H, Phenyl), 7,58 (d, *J*= 5,7 *Hz*, 2H, Pyridyl), 7,65 (d, *J*= 9,0 *Hz*, 2H, Phenyl), 8,63 (d, *J*= 5,4 *Hz*, 2H, Pyridyl).

Stufe 2: Darstellung von 4-[(*E*)-({bis[4-(dimethylamino)phenyl]methylen}-hydrazono)methyl]-1-methylpyridinium-methylsulfat

0,54 g (1,46 mmol) Isonicotinaldehyd{bis[4-(dimethylamino)phenyl]-methylen}-hydrazon der Stufe 1 und 0,92 g (7,30 mmol) Dimethylsulfat werden 45 Minuten lang in Aceton unter Rückfluss gekocht. Nach dem

Abziehen des Lösungsmittels wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Essigester gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,64 g (88 % der Theorie), dunkelrotes Pulver

Schmelzpunkt: 202 °C

Beispiel 7: Darstellung von 3-[(*E*)-({Bis[4-(dimethylamino)phenyl]methylen}-hydrazono)methyl]-1-methylpyridinium-methylsulfat

Stufe 1: Darstellung von Nicotinaldehyd{bis[4-(dimethylamino)phenyl]-methylen}-hydrazon

Analog Beispiel 6 werden 1,66 g (5,66 mmol) Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-methanon-hydrazon und 0,63 g (5,88 mmol) 3-Pyridincarboxaldehyd bei Raumtemperatur 30 Minuten lang gerührt. Anschließend wird der Ansatz mit 2 N Natronlauge schwach alkalisch eingestellt, das ausgefallene Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die wäßrige Phase wird anschließend mit Essigester extrahiert, um nicht ausgefallenes Produkt zu isolieren.

Ausbeute: 2,04 g (94 % der Theorie), orange-gelbe Nadeln

^{1}H-NMR ($CDCl_3$/300 MHz): δ = 2,98 (s, 12H, 4 Methylgruppen), 6,96 (d, *J*= 8,6 *Hz*, 4H, Phenyl), 7,30 (d, *J*= 8,7 *Hz*, 2H, Phenyl), 7,46-7,52 (m, 1H, Pyridyl), 7,62 (d, *J*= 8,7 *Hz*, 2H, Phenyl), 8,12-8,41 (m, 2H, Pyridyl), 8,66 (s, 1H, Pyridyl).

Stufe 2: Darstellung von 3-[(*E*)-({Bis[4-(dimethylamino)phenyl]methylen}-hydrazono)methyl]-1-methylpyridinium-methylsulfat

0,76 g (2,05 mmol) Nicotinaldehyd{bis[4-(dimethylamino)phenyl]-methylen}-hydrazon aus Stufe 1 und 1,29 g (10,25 mmol) Dimethylsulfat werden 45 Minuten lang in Aceton unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Essigester gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,81 g (79 % der Theorie), rotes Pulver

Schmelzpunkt: 193 °C

Beispiel 8: Darstellung von 2-{(*E*)-[(2*Z*)-2-(3,4-Dimethyl-1,3-thiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]methyl}-3-(methyl)-1-methyl-1*H*-imidazol-3-ium-methylsulfat

Stufe 1: (2Z)-3,4-Dimethyl-2-{(2E)-[(1-methyl-1H-imidazol-2-yl)methylidene]hydrazono}-2,3-dihydro-1,3-thiazol

Analog Beispiel 1 werden 3,00 g (11,13 mmol) *N*-Methyl-5-methyl-2-thiazolhydrazon-hydrochlorid und 1,38 g (12,24 mmol) 1-Methyl-2-imidazolcarboxaldehyd bei Raumtemperatur in 10 %iger Essigsäure 30 Minuten lang gerührt. Anschließend wird der Ansatz mit 2 N Natronlauge schwach alkalisch eingestellt, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,50g (58 % der Theorie), braunes Pulver

^{1}H-NMR ($CDCl_3$/300 MHz): δ = 2,17 (s, 3H, Methyl), 3,45 (s, 3H, Methyl), 4,01 (s, 3H, Methyl), 5,77 (s, 1H, Thiazol), 6,95 (m, 1H, Imidazol), 7,14 (m, 1H, Imidazol), 8,43 (s, 1H, Olefin).

Stufe 2: Darstellung von 2-{(*E*)-[(2*Z*)-2-(3,4-Dimethyl-1,3-thiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]methyl}-3-(methyl)-1-methyl-1*H*-imidazol-3-ium-methylsulfat

1,40 g (5,95 mmol) (2Z)-3,4-Dimethyl-2-{(2E)-[(1-methyl-1H-imidazol-2-yl)methylidene]hydrazono}-2,3-dihydro-1,3-thiazol aus Stufe 1 und 7,58 g (59,50 mmol) Dimtehylsulfat werden 2 Stunden lang in Aceton unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Essigester gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,04 g (95 % der Theorie), gelbgrünes Pulver

Schmelzpunkt: 186 °C

Beispiele 9 - 17: Färbemittel (ohne Oxidationsmittel)

2,5 mmol	Farbstoff der allgemeinen Formel (I) und (II)
5,0 g	Ethanol
4,0 g	Decylpolyglucose
0,2 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat
ad 100,0 g	Wasser, vollentsalzt

Die Färbelösung wird durch Zugabe von Ammoniak auf einen pH-Wert von 7 bis 10 eingestellt.

Die Haarfärbung erfolgt, indem man eine für die Haarfärbung ausreichende Menge des Färbemittels auf das Haar (Beispiele **9-16**: *gebleichtes Naturhaar*; Beispiel **17**: *hellbraunes Naturhaar*) aufträgt, nach einer Einwirkzeit von 30

Minuten bei 40 °C das Haar mit lauwarmen Wasser spült und sodann trocknet.

Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1:

Beispiel Nr.	Farbstoff gemäß Beispiel (...)	Färbeergebnis
9	1-(2-Hydroxyethyl)-3-{(*Z*)-[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]-methyl}pyridinium-bromid **(1)**	leuchtend gelb; starke Fluoreszenz bei UV-Anregung
10	4-{(*E*)-[(2*Z*)-2-(3,4-Dimethyl-1,3-thiazol-2(3*H*)-yliden)-hydrazono]methyl}-1-(2-hydroxyethyl)-pyridinium-bromid **(2)**	brillantes hellrot
11	4-[(*E*)-(9*H*-Fluoren-9-ylidenhydrazono)-methyl]-1-methyl-pyridinium-methylsulfat **(3)**	gelb
12	1-(2-Hydroxyethyl)-4-{(*Z*)-[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]-methyl}pyridinium-bromid **(4)**	leuchtend orange starke Fluoreszenz bei UV-Anregung
13	3-(2-Hydroxyethyl)-1-methyl-2-{(*Z*)-[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)-hydrazono]methyl}-1*H*-imidazol-3-ium bromid **(5)**	zitronengelb
14	4-[(*E*)-({Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-methylen}-hydrazono)methyl]-1-methyl-pyridinium-methylsulfat **(6)**	dunkles Weinrot

15	3-[(*E*)-({Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-methylen}-hydrazono)methyl]-1-methyl-pyridinium-methylsulfat **(7)**	orange
16	2-{(*E*)-[(2*Z*)-2-(3,4-Dimethyl-1,3-thiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]methyl}-3-(methyl)-1-methyl-1*H*-imidazol-3-ium-methylsulfat **(8)**	brillantes Gelb, starke grün-gelbe Fluoreszenz bei UV-Anregung
17	2-{(*E*)-[(2*Z*)-2-(3,4-Dimethyl-1,3-thiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]methyl}-3-(methyl)-1-methyl-1*H*-imidazol-3-ium-methylsulfat **(8)**	deutlich aufgehelltes Naturhaar

Beispiel 18 + 19: Färbemittel zum gleichzeitigen Aufhellen und Färben (mit Oxidationsmittel)

Aufhellende Pulverbasis **P:**

20,0 g	Kaliumpersulfat
30,0 g	Ammoniumpersulfat
24,0 g	Natriumsilicat
12,5 g	Magnesiumoxid
5,0 g	Hydroxyethylcellulose
6,0 g	Seifenperlen
2,0 g	Disperse Kieselsäure
0,5 g	Dinatrium-EDTA

gebrauchsfertiges Färbemittel

0,1 g	Farbstoff der allgemeinen Formeln (I) und (II)
5,0 g	aufhellende Pulverbasis **P**
10,0 g	Wasserstoffperoxid (12% in Wasser)

Die angegebenen Komponenten werden zu einer homogenen Masse vermischt, so dass keine Farbstoffpatikel mehr zu erkennen sind. Dann wird eine für die Haarfärbung ausreichende Menge des vorgenannten Färbemittels auf das Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 45 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmen Wasser ausgespült und mit einem sauren Konditioner behandelt, erneut ausgespült und getrocknet.

Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2:

Beispiel Nr.	**Farbstoff gemäß Beispiel (...)**	**Färbeergebnis**
18	1-(2-Hydroxyethyl)-4-{(*Z*)-[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]-methyl}pyridinium-bromid **(4)**	goldorange
19	3-(2-Hydroxyethyl)-1-methyl-2-{(*Z*)-[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)-hydrazono]methyl}-1*H*-imidazol-3-ium bromid **(5)**	zitronengelb, gelbgrüne Fluoreszenz bei UV- Anregung

Beispiel 20 - 25: Oxidationshaarfärbemittel

Es wird die folgende cremeförmige Farbträgermasse hergestellt:

23,0 g	Cetylalkohol
10,0 g	Laurylalkohol-diglycolethersulfat-Natriumsalz (28%ige wäßrige Lösung)
0,3 g	Ascorbinsäure
0,4 g	Natriumsulfit
0,4 g	Isopropylalkohol
X g	Farbstoff der Formel (I)/(II) gemäß Tabelle 3
Y g	Entwicklersubstanz(en) gemäß Tabelle 3
Z g	Kupplersubstanzen gemäß Tabelle 3
ad 100,0 g	Wasser, vollentsalzt

Es werden die folgenden Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) und (II) sowie Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eingesetzt (siehe Tabelle 3)

Vor der Anwendung werden 20 g der obengenannten Farbträgermasse mit 20 g einer 6%igen Wasserstoffperoxid-Emulsion vermischt. Das so erhaltene gebrauchsfertige Oxidationshaarfärbemittel wird auf das Haar aufgetragen und nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 40 °C mit Wasser ausgespült, sodann mit einem sauren Konditioner behandelt und getrocknet.

Die eingesetzten Farbstoffe sowie das Ergebnis der Färbebehandlung ist in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3:

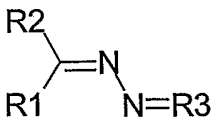
Beispiel Nr.	eingesetzte Farbstoffe a) Farbstoffe der Formel (I)/(II) b) Entwicklersubstanzen c) Kupplersubstanzen	Färbe-ergebnis
20	a) --- b) 0,055 g 1,4-Diamino-2-methylbenzol-sulfat c) 0,014 g 1,3-Dihydroxybenzol; 0,015 g 1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol	beige-braun
21	a) 0,1 g 1-(2-Hydroxyethyl)-4-{(*Z*)-[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]-methyl}pyridinium-bromid **(4)** b) 0,055 g 1,4-Diamino-2-methylbenzol-sulfat c) 0,014 g 1,3-Dihydroxybenzol; 0,015 g 1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol	mittelblond
22	a) 0,1 g 3-(2-Hydroxyethyl)-1-methyl-2-{(*Z*)-[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)-hydrazono]methyl}-1*H*-imidazol-3-ium-bromid **(5)** b) 0,055 g 1,4-Diamino-2-methylbenzol-sulfat c) 0,014 g 1,3-Dihydroxybenzol; 0,015 g 1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol	goldbraun
23	a) --- b) 0,028 g 1,4-Diamino-2-methylbenzol-sulfat; 0,015 g 4-Amino-3-methylphenol c) 0,010 g 1,3-Dihydroxybenzol; 0,010 g 1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol; 0,010 g 3-Aminophenol	schwache Graubraun

24	**a)** 0,1 g 1-(2-Hydroxyethyl)-4-{(*Z*)-[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]-methyl}pyridinium-bromid **(4)** **b)** 0,028 g 1,4-Diamino-2-methylbenzol-sulfat; 0,015 g 4-Amino-3-methylphenol **c)** 0,010 g 1,3-Dihydroxybenzol; 0,010 g 1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol; 0,010 g 3-Aminophenol	braunsilbr
25	**a)** 0,1 g 3-(2-Hydroxyethyl)-1-methyl-2-{(*Z*)-[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)-hydrazono]methyl}-1*H*-imidazol-3-ium-bromid **(5)** **b)** 0,028 g 1,4-Diamino-2-methylbenzol-sulfat; 0,015 g 4-Amino-3-methylphenol **c)** 0,010 g 1,3-Dihydroxybenzol; 0,010 g 1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol; 0,010 g 3-Aminophenol	grausilbri glänzend

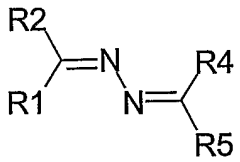
Alle Prozentangaben stellen –soweit nicht anders angegeben- Gewichtsprozent dar.

Patentansprüche

1. Kationische Heteroarylazinfarbstoffe der allgemeinen Formel (I) und (II),



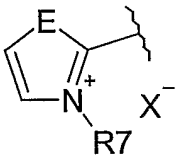
(I)



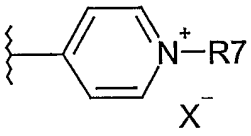
(II)

worin

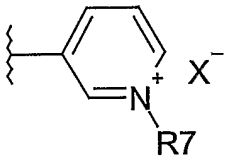
R1 eine Gruppe der Formel (III), (IV), (V) oder (VI) darstellt;



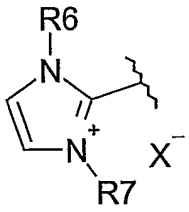
(III)



(IV)



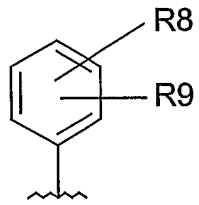
(V)



(VI)

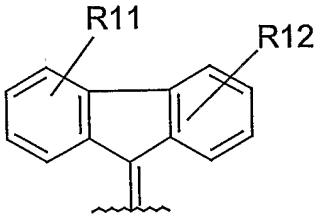
E ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom darstellt;

R2, **R4** und **R5** gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, eine *tert*-Butylgruppe, eine *iso*-Propylgruppe, eine C_1-C_6-Alkylgruppe, eine C_1-C_6-Hydroxyalkylgruppe oder einen Rest der allgemeinen Formel (VII) stehen;

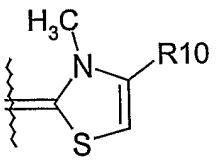


(VII)

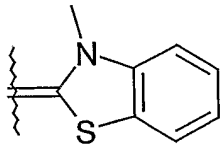
R3 eine Gruppe der Formel (VIII), (IX) oder (X) darstellt;



(VIII)



(IX)



(X)

R6 für Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte C_1-C_6-Alkylgruppe oder eine geradkettige oder verzweigte C_2-C_4-Hydroxyalkylgruppe steht;
R7 eine verzweigte oder lineare C_1-C_6-Alkylgruppe, eine C_2-C_4-Hydroxyalkylgruppe oder eine C_4-C_6-Polyhydroxyalkylgruppe darstellt;
R8 und **R9** gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, eine C_1-C_6-Alkylaminogruppe, eine C_1-C_6-*N,N*-Dialkylaminogruppe, eine C_1-C_6-*N,N*-Dihydroxyalkylaminogruppe, eine C_1-C_6-*N*-hydroxyalkyl-*N*-alkylaminogruppe, eine C_1-C_6-Alkylcyanogruppe, eine Methoxymethylgruppe, eine *tert*-Butylgruppe, eine *iso*-Propylgruppe, eine C_1-C_6-Alkylgruppe, eine C_1-C_6-Alkyloxygruppe oder eine C_1-C_6-Hydroxyalkylgruppe darstellen;
R10 für Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte C_1-C_6-Alkylgruppe oder eine geradkettige oder verzweigte C_2-C_4-Hydroxyalkylgruppe steht;
R11 und **R12** gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, eine C_1-C_6-Alkylaminogruppe, eine C_1-C_6-*N,N*-Dialkylaminogruppe, eine C_1-C_6-*N,N*-Dihydroxyalkylaminogruppe, eine C_1-C_6-*N*-hydroxyalkyl-*N*-alkylaminogruppe, eine C_1-C_6-Alkylcyanogruppe, eine Methoxymethylgruppe, eine *tert*-Butylgruppe, eine *iso*-Propylgruppe, eine C_1-C_6-Alkylgruppe, eine C_1-C_6-Alkyloxygruppe oder eine C_1-C_6-Hydroxyalkylgruppe darstellen; und
X^- ein Anion darstellt.

2. Kationische Heteroarylazinfarbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Anion ein Sulfatanion, ein Phosphatanion, ein Hydrogenphosphatanion, ein Oxalatanion, ein Formiatanion, ein Acetatanion, ein Zitratanion, ein Tartratanion, ein Malonatanion, ein Pyruvatanion, ein Iodidanion, ein Chloridanion, ein Bromidanion oder ein Methylsulfatanion ist.

3. Kationische Heteroarylazinfarbstoffe gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausgewählt sind aus 1-(2-Hydroxyethyl)-3-{(*Z*)-[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]methyl}-pyridinium-bromid, 4-{(*E*)-[(2*Z*)-2-(3,4-Dimethyl-1,3-thiazol-2(3*H*)-yliden)-hydrazono]methyl}-1-(2-hydroxyethyl)pyridinium-bromid, 2-{(*E*)-[(2*Z*)-2-(3,4-Dimethyl-1,3-thiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]methyl}-3-(methyl)-1-methyl-1*H*-imidazol-3-ium-methylsulfat, 3-(2-Hydroxyethyl)-1-methyl-2-{(*Z*)-[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]-methyl}-1*H*-imidazol-3-ium-bromid, 1-(2-Hydroxyethyl)-4-{(*Z*)-[(2*E*)-2-(3-methyl-1,3-benzothiazol-2(3*H*)-yliden)-hydrazono]methyl}pyridinium-bromid, 4-[(*E*)-({Bis[4-(dimethylamino)-phenyl]methylen}hydrazono)methyl]-1-(2-hydroxyethyl)pyridinium-bromid, 4-[(*E*)-({Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-methylen}-hydrazono)methyl]-1-(2-hydroxyethyl)quinolinium-bromid, 4-[(*E*)-({Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-methylen}hydrazono)methyl]-1-methylpyridinium-methylsulfat, 4-[(*E*)-({Bis[4-(diethylamino)phenyl]methylen}-hydrazono)methyl]-1-methylpyridinium-methylsulfat, 4-[(*E*)-(9*H*-Fluoren-9-ylidenhydrazono)methyl]-1-methyl-pyridinium-methylsulfat, 3-[(*E*)-({Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-methylen}-hydrazono)-methyl]-1-methylpyridinium-methylsulfat, 4-{(*E*)-[(2*Z*)-2-(3,4-Dimethyl-1,3-thiazol-2(3*H*)-yliden)hydrazono]methyl}-1-methylpyridinium-methylsulfat und 4-[(E)-({Bis[4-

(dimethylamino)phenyl]methyliden}hydrazono)methyl]-1-methylquinolinium-methylsulfat.

4. Mittel zum nicht-oxidativen Färben von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, dass es einen kationischen Heteroarylazinfarbstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 enthält.

5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein für kosmetische Mittel übliches natürliches Polymer, synthetisches Polymer oder modifiziertes Polymer natürlichen Ursprungs enthält und in Form eines Tönungsfestigers oder Farbfestigers vorliegt.

6. Mittel zum gleichzeitigen Aufhellen und Färben von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, dass es (a) ein Oxidationsmittel sowie (b) mindestens einen kationischen Heteroarylazinfarbstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 enthält.

7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus Wasserstoffperoxid, Persulfaten, Perboraten und Mischungen dieser Verbindungen.

8. Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern auf der Basis von Oxidationsfarbstoffvorstufen, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen kationischen Heteroarylazinfarbstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 enthält.

9. Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,01 bis 12 Gewichtsprozent mindestens einer Oxidationsfarbstoffvorstufe enthält.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der kationische Heteroarylazinfarbstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent enthalten ist.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/013705

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09B23/16 A61K7/13

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 C09B A61K

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, 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	GB 885 521 A (J. R. GEIGY S.A) 28 December 1961 (1961-12-28) page 1, line 43 - line 60; examples 2,3,17	1,2
A	-& GB 885 520 A (J. R. GEIGY S.A) 28 December 1961 (1961-12-28) page 1, line 10 - page 2, line 21	1,2
X	GB 808 308 A (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT) 4 February 1959 (1959-02-04) claims; example 1	1,2
A	WO 03/060015 A (CIBA SPECIALITY CHEMICALS HOLDING INC; ELIU, VICTOR PAUL; FROEHLING, B) 24 July 2003 (2003-07-24) claims; examples	1-11

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
21 April 2005	29/04/2005

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Ginoux, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/EP2004/013705

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 234 569 A (LION CORPORATION) 28 August 2002 (2002-08-28) paragraph '0090!	1-11

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/013705

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 885521 A	28-12-1961	GB 885520 A	28-12-1961
		FR 1227962 A	26-08-1960
		FR 1235612 A	08-07-1960
		NL 240573 A	
GB 885520 A	28-12-1961	FR 1227962 A	26-08-1960
		FR 1235612 A	08-07-1960
		GB 885521 A	28-12-1961
		NL 240573 A	
GB 808308 A	04-02-1959	NONE	
WO 03060015 A	24-07-2003	AU 2003201617 A1	30-07-2003
		BR 0306887 A	28-12-2004
		WO 03060015 A1	24-07-2003
		EP 1468049 A1	20-10-2004
		US 2005000034 A1	06-01-2005
EP 1234569 A	28-08-2002	AU 1556901 A	12-06-2001
		EP 1234569 A1	28-08-2002
		WO 0139736 A1	07-06-2001
		US 2003106166 A1	12-06-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/013705

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09B23/16 A61K7/13

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09B A61K

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, 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	GB 885 521 A (J. R. GEIGY S.A) 28. Dezember 1961 (1961-12-28) Seite 1, Zeile 43 - Zeile 60; Beispiele 2,3,17	1,2
A	-& GB 885 520 A (J. R. GEIGY S.A) 28. Dezember 1961 (1961-12-28) Seite 1, Zeile 10 - Seite 2, Zeile 21	1,2
X	GB 808 308 A (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT) 4. Februar 1959 (1959-02-04) Ansprüche; Beispiel 1	1,2
A	WO 03/060015 A (CIBA SPECIALITY CHEMICALS HOLDING INC; ELIU, VICTOR PAUL; FROEHLING, B) 24. Juli 2003 (2003-07-24) Ansprüche; Beispiele	1-11

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. April 2005	29/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Ginoux, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/013705

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 234 569 A (LION CORPORATION) 28. August 2002 (2002-08-28) Absatz '0090!	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internes Aktenzeichen
PCT/EP2004/013705

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 885521	A	28-12-1961	GB	885520 A	28-12-1961
			FR	1227962 A	26-08-1960
			FR	1235612 A	08-07-1960
			NL	240573 A	
GB 885520	A	28-12-1961	FR	1227962 A	26-08-1960
			FR	1235612 A	08-07-1960
			GB	885521 A	28-12-1961
			NL	240573 A	
GB 808308	A	04-02-1959	KEINE		
WO 03060015	A	24-07-2003	AU	2003201617 A1	30-07-2003
			BR	0306887 A	28-12-2004
			WO	03060015 A1	24-07-2003
			EP	1468049 A1	20-10-2004
			US	2005000034 A1	06-01-2005
EP 1234569	A	28-08-2002	AU	1556901 A	12-06-2001
			EP	1234569 A1	28-08-2002
			WO	0139736 A1	07-06-2001
			US	2003106166 A1	12-06-2003