

(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
7. März 2002 (07.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/18365 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 333/20, 307/52, 233/54, 277/28, A61K 7/13
- (74) Gemeinsamer Vertreter: WELLA AKTIENGESELLSCHAFT; RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/02840
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, 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, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
14. März 2001 (14.03.2001)
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
100 42 786.3 31. August 2000 (31.08.2000) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): CHASSOT, Laurent [CH/CH]; La Chapellenie, CH-1724 Praroman (CH). BRAUN, Hans-Jürgen [DE/CH]; Kapellacker 19, CH-3182 Überstorf (CH).
- 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.

(54) Title: N-HETEROARYLMETHYL-P-PHENYLENDIAMINE DERIVATIVES AND COMPOUNDS CONTAINING OXIDATION COLOURING AGENTS

(54) Bezeichnung: N-HETEROARYLMETHYL-P-PHENYLENDIAMIN-DERIVATE SOWIE DIESE VERBINDUNGEN ENTHALTENDE OXIDATIONSFÄRBEMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to N-heteroaryl-methyl-p-phenyldiamine derivatives of general formula (I) or the physiologically compatible water soluble salts thereof (I), in addition to oxidation hair colouring agents based on a combination of developing/coupling substances which contain at least one N-Heteroaryl-methyl-p-phenyldiamine derivative of formula (I).

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind N-Heteroaryl-methyl-p-phenyldiamin-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze, sowie Oxidationshaarfärbemittel auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welche mindestens ein N-Heteroaryl-methyl-p-phenyldiamin-Derivat der Formel (I) enthalten.



WO 02/18365 A1

B e s c h r e i b u n g

N-Heteroarylmethyl-p-phenylendiamin-Derivate sowie diese Verbindungen enthaltende Oxidationsfärbemittel

Die Erfindung betrifft neue N-Heteroarylmethyl-p-phenylendiamin-Derivate sowie diese Verbindungen enthaltende Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern.

Auf dem Gebiet der Färbung von Keratinfasern, insbesondere der Haarfärbung, haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels. Als Entwicklersubstanzen werden hierbei insbesondere 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, p-Aminophenol und 1,4-Diaminobenzol eingesetzt, während als Kupplersubstanzen beispielsweise Resorcin, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 3-Aminophenol und Derivate des m-Phenylendiamins zu nennen sind. An Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare verwendet werden, werden neben der Färbung in der gewünschten Intensität zahlreiche zusätzliche Anforderungen gestellt. So müssen die Farbstoffe in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die erzielten Haarfärbungen eine gute Lichtechtheit, Dauerwellechtheit, Säureechtheit und Reibeechtheit aufweisen. Auf jeden Fall aber müssen solche Färbungen ohne Einwirkung von Licht, Reibung und chemischen Mitteln über einen Zeitraum von mindestens 4 bis 6 Wochen stabil bleiben. Außerdem ist es erforderlich, daß durch Kombination geeigneter

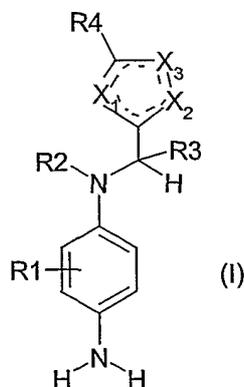
Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann.

In der US 5 540 738 werden Oxidationshaarfärbemittel beschrieben, welche u.a. N-Furfuryl-p-phenylendiamin sowie ein Jodid enthalten. Diese Färbemittel sind jedoch nicht in jeder Hinsicht befriedigend, insbesondere kann ohne den Zusatz von Jodid kein befriedigendes Färbeergebnis erzielt werden.

Es bestand daher weiterhin ein dringendes Bedürfnis für neue Farbstoffvorstufen für Oxidationsfärbemittel, welche auch ohne den Zusatz von Jodid intensive Färbungen von Keratinfasern ermöglichen.

Es wurde nun gefunden, dass intensivere braune, blaue und rote Farbnuancen erhalten werden, wenn man N-Heteroarylmethyl-p-phenylendiamin-Derivate gemäß der allgemeinen Formel (I) zusammen mit üblichen Kupplerverbindungen zur Kupplung bringt.

Gegenstand der vorliegende Erfindung sind daher N-Heteroarylmethyl-p-phenylendiamin-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze,



- X1** gleich Schwefel, Stickstoff, C-R6 oder N-R5 ist;
- X2** gleich Schwefel, Stickstoff, C-R6 oder N-R5 ist
- X3** gleich Schwefel, Stickstoff, Sauerstoff, C-R6 oder N-R5 ist;
- R1** gleich Wasserstoff, einer C₁-C₄-Alkylgruppe oder einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe ist ;
- R2,R3** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C₁-C₆-Alkylgruppe sind;
- R4,R6** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer Cyanogruppe, einer C₁-C₄-Alkoxygruppe, einer C₁-C₆-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Alkylthioethergruppe, einer Mercaptogruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer C₁-C₄-Alkylaminogruppe, einer Di(C₁-C₄)-alkylaminogruppe, einer Di(C₁-C₄-hydroxyalkyl)aminogruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkyl-amino-gruppe, einer Trifluormethangruppe, einer -C(O)CH₃-Gruppe, einer -C(O)CF₃-Gruppe, einer -Si(CH₃)₃-Gruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe oder einer C₃-C₄ Dihydroxyalkylgruppe sind;
- R5** gleich Wasserstoff, einer C₁-C₆-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer Phenylgruppe oder einer Acetylgruppe ist;

wobei mindestens einer und maximal zwei der Reste **X1** bis **X3** gleich C-R6 sind und maximal einer der Reste **X1** bis **X3** gleich Schwefel, Sauerstoff oder N-R5 ist.

Als erfindungsgemäß geeignete Verbindungen der Formel (I) können beispielweise genannt werden:

N-Thiophen-3-ylmethyl-1,4-diamino-benzol, N-Furan-3-ylmethyl-1,4-diamino-benzol, N-(1H-Imidazol-2-ylmethyl)-1,4-diamino-benzol, N-(1H-Pyrol-2-ylmethyl)-1,4-diamino-benzol, N-(N-Methyl-pyrol-2-ylmethyl)-1,4-diamino-benzol, N-Thiophen-2-ylmethyl-1,4-diamino-benzol, N-Thiazol-2-ylmethyl-1,4-diamino-benzol, N-(5-Nitro-thiophen-2-ylmethyl)-1,4-diamino-benzol, N-(3-Methyl-thiophen-2-ylmethyl)-1,4-diamino-benzol, N-(2-Methyl-thiophen-3-ylmethyl)-1,4-diamino-benzol, N-(4-Methyl-thiophen-3-ylmethyl)-1,4-diamino-benzol, N-(5-Methyl-thiophen-2-ylmethyl)-1,4-diamino-benzol, N-(3-Chlor-thiophen-2-ylmethyl)-1,4-diamino-benzol, N-(4-Methyl-thiophen-2-ylmethyl)-1,4-diamino-benzol, N-(4-Chlor-thiophen-2-ylmethyl)-1,4-diamino-benzol, N-(5-Methyl-thiophen-2-ylmethyl)-1,4-diamino-benzol, N-(5-Chlor-thiophen-2-ylmethyl)-1,4-diamino-benzol, 2-[(4-Amino-phenyl)-thiophen-2-ylmethyl-amino]-ethanol, 2-[(4-Amino-phenyl)-1H-Imidazol-2-ylmethyl-amino]-ethanol, N-Methyl-N-thiophen-3-ylmethyl-1,4-diamino-benzol, N-Methyl-N-furan-3-ylmethyl-1,4-diamino-benzol, N-Methyl-N-(1H-imidazol-2-ylmethyl)-1,4-diamino-benzol, N1-(1H-Imidazol-2-ylmethyl)-1,4-diamino-2-methyl-benzol, N4-(1H-Imidazol-2-ylmethyl)-1,4-diamino-2-methyl-benzol, N1-Furan-3-ylmethyl-1,4-diamino-2-methyl-benzol, N4-Furan-3-ylmethyl-1,4-diamino-2-methyl-benzol, N1-Thiophen-2-ylmethyl-1,4-diamino-2-methyl-benzol, N4-thiophen-2-ylmethyl-1,4-diamino-2-methyl-benzol, 2-{5-Amino-2-[(furan-2-ylmethyl)-amino]-phenyl}-ethanol, 2-{6-Amino-3-[(furan-2-ylmethyl)-amino]-phenyl}-ethanol, 2-{5-Amino-2-[(thiophen-3-ylmethyl)-amino]-phenyl}-ethanol, 2-{6-Amino-3-[(thiophen-3-ylmethyl)-amino]-phenyl}-ethanol, 2-{5-Amino-2-[(thiophen-2-ylmethyl)-amino]-phenyl}-ethanol, 2-{6-Amino-3-[(thiophen-2-ylmethyl)-amino]-phenyl}-ethanol;

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I) in denen (i) **R1, R2 und R3** oder **R1, R2, R3 und R4** Wasserstoff bedeuten oder (ii) **R1, R2 und R3** oder **R1, R2, R3 und R4** Wasserstoff bedeuten und **X1** gleich Schwefel oder N-H ist und **X2** gleich Stickstoff oder C-R6 ist und **X3** gleich C-R6 ist oder (iii) **R1, R2 und R3** oder **R1, R2, R3 und R4** gleich Wasserstoff sind und **X3** gleich Schwefel oder Sauerstoff ist und **X1** und **X2** gleich C-R6 sind oder (iv) **R1, R2 und R3** oder **R1, R2, R3 und R4** gleich Wasserstoff sind und **X2** gleich Schwefel oder Sauerstoff ist und **X1** und **X3** gleich C-R6 sind.

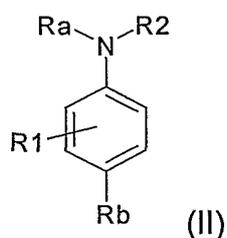
Im Sinne der Gesamterfindung besonders geeignete N-Heteroarylmethyl-p-phenylendiamin-Derivate der Formel (I) sind N-Thiophen-3-ylmethyl-1,4-diamino-benzol, N-Furan-3-ylmethyl-1,4-diamino-benzol, N-(1H-Imidazol-2-ylmethyl)-1,4-diamino-benzol, N-(1H-Pyrrol-2-ylmethyl)-1,4-diamino-benzol und N-Thiophen-2-ylmethyl-1,4-diamino-benzol oder deren physiologisch verträgliche Salze.

Die Verbindungen der Formel (I) können sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie zum Beispiel Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure oder Zitronensäure, eingesetzt werden.

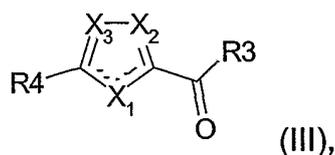
Die Herstellung der erfindungsgemäßen N-Heteroarylmethyl-p-phenylendiamin-Derivate der Formel (I) kann unter Verwendung von bekannten Syntheseverfahren erfolgen. Die Synthese der Verbindungen der Formel (I) kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden:

6

(1) Durch eine reduktive Alkylierung eines substituierten Benzols der Formel (II)



mit einer Heteroarylverbindung der Formel (III)



worin

Rb die Bedeutung NH₂ oder NO₂ hat,

Ra eine Schutzgruppe darstellt, wie sie zum Beispiel in dem Kapitel „Protective Groups“ in Organic Synthesis, Kapitel 7, Wiley Interscience, 1991 beschrieben wird,

X1, X2, X3, R1, R2, R3 und **R4** die in Formel (I) gennante Bedeutung haben, und

(2) Abspaltung der Schutzgruppe oder Abspaltung der Schutzgruppe und Reduktion der Nitrogruppe.

Die Verbindungen der Formel (I) ermöglichen eine breite Palette verschiedener Farbtöne, die sich von blonden über braune, purpurne, violette bis hin zu blauen und schwarzen Farbtönen erstreckt und eignen sich hervorragend für die Verwendung in Färbemitteln für Keratinfasern.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern, wie zum Beispiel Haaren, Pelzen, Federn oder Wolle, und insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welche als Entwicklersubstanz mindestens ein N-Heteroarylmethyl-p-phenylen-diamin-Derivat der vorstehend beschriebenen Formel (I) enthalten.

Das N-Heteroarylmethyl-p-phenylen-diamin-Derivat der Formel (I) wird in dem erfindungsgemäßen Färbemittel vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent verwendet, wobei eine Einsatzmenge von etwa 0,01 bis 5,0 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent besonders bevorzugt ist.

Als Kupplersubstanzen kommen vorzugsweise 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-hydroxyethoxy)-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-hydroxyethoxy)-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-hydroxyethyl)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-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethyl-

amino-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]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-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, 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-Diaminobenzoessäure, 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 und 2,3-Indolindion in Betracht.

Obwohl die vorteilhaften Eigenschaften der hier beschriebenen p-Diaminobenzol-Derivate der Formel (I) es nahelegen, diese als alleinige Entwicklersubstanz zu verwenden, ist es selbstverständlich auch möglich, die p-Diaminobenzol-Derivate der Formel (I) gemeinsam mit bekannten Entwicklersubstanzen, wie zum Beispiel 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, 4-Aminophenol und seinen

Derivaten, beispielsweise 4-Amino-3-methylphenol, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol oder Tetraaminopyrimidinen, einzusetzen.

Die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel jeweils einzeln oder im Gemisch miteinander enthalten sein, wobei die Gesamtmenge an Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel (bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels) jeweils etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,01 bis 5,0 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent, beträgt.

Die Gesamtmenge der in dem hier beschriebenen Färbemittel enthaltenen Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination beträgt vorzugsweise etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, wobei eine Menge von etwa 0,02 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,2 bis 6 Gewichtsprozent besonders bevorzugt ist. Die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen werden im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt; es ist jedoch nicht nachteilig, wenn die Entwicklersubstanzen diesbezüglich in einem gewissen Überschuß oder Unterschuß (beispielsweise in einem Verhältnis (Kuppler : Entwickler) von 1:2 bis 1:0,5) vorhanden sind.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich andere Farbkomponenten, beispielsweise 6-Amino-2-methylphenol und 2-Amino-5-methylphenol, sowie ferner übliche direktziehende Farbstoffe, zum Beispiel Triphenylmethanfarbstoffe wie 4-[(4'-aminophenyl)-(4'-imino-2'',5''-cyclohexadien-1''-yliden)-methyl]-2-methylaminobenzol-monohydrochlorid (C.I. 42 510) und 4-[(4'-amino-3'-methyl-phenyl)-(4''-imino-3''-methyl-2'',5''-cyclohexadien-1''-yliden)-methyl]-2-methyl-aminobenzol monohydrochlorid

(C.I. 42 520), aromatische Nitrofarbstoffe wie 4-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrotoluol, 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Amino-5-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol, 2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol, 4-Chlor-N-(2-hydroxyethyl-2-nitroanilin, 5-Chlor-2-hydroxy-4-nitroanilin, 2-Amino-4-chlor-6-nitrophenol und 1-[(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, Azofarbstoffe wie 6-[(4'-Aminophenyl)azo]-5-hydroxy-naphthalin-1-sulfonsäure-Natriumsalz (C.I. 14 805) und Dispersionsfarbstoffe wie beispielsweise 1,4-Diaminoanthrachinon und 1,4,5,8-Tetraamino-antrachinon, enthalten. Die Färbemittel können diese Farbkomponenten in einer Menge von etwa 0,1 bis 4 Gewichtsprozent enthalten.

Selbstverständlich können die Kupplersubstanzen und Entwickler-substanzen sowie die anderen Farbkomponenten, sofern es Basen sind, auch in Form der physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, beziehungsweise - sofern sie aromatische OH-Gruppen besitzen - in Form der Salze mit Basen, zum Beispiel als Alkaliphenolate, eingesetzt werden.

Darüber hinaus können in den Färbemitteln, falls diese zur Färbung von Haaren verwendet werden sollen, noch weitere übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöle, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein. Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre

Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanamide und oxethylierte Fettsäureester ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent.

Je nach Zusammensetzung kann das erfindungsgemäße Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weist es einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5 auf, wobei die basische Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak erfolgt. Es können aber auch organische Amine, zum Beispiel Monoethanolamin und Triethanolamin, oder auch anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid Verwendung finden. Für eine pH-Einstellung im sauren Bereich kommen

anorganische oder organische Säuren, zum Beispiel Phosphorsäure, Essigsäure Zitronensäure oder Weinsäure, in Betracht.

Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebene Färbemittel unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbbehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm, dieses Gemisches auf das Haar auf.

Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 3- bis 12-prozentigen, vorzugsweise 6-prozentigen, wässrigen Lösung, aber auch Luftsauerstoff in Betracht. Wird eine 6-prozentige Wasserstoffperoxid-Lösung als Oxidationsmittel verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel 5:1 bis 1:2, vorzugeweise jedoch 1:1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haares beabsichtigt ist, verwendet. Man läßt das Gemisch bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel mit einem Gehalt an Diaminobenzol-Derivaten der Formel (I) als Entwicklersubstanz ermöglichen Färbungen

mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibeechtheit anbetrifft. Hinsichtlich der färberischen Eigenschaften bieten die erfindungsgemäßen Färbemittel je nach Art und Zusammensetzung der Farbkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbnuancen, welche sich von blonden über braune, purpurne, violette bis hin zu blauen und schwarzen Farbtönen erstreckt. Hierbei zeichnen sich die Farbtöne durch ihre besondere Farbintensität aus. Die sehr guten färberischen Eigenschaften der Färbemittel gemäß der vorliegenden Anmeldung zeigen sich weiterhin darin, daß diese Mittel insbesondere auch eine Anfärbung von ergrauten, chemisch nicht vorgeschädigten Haaren problemlos und mit guter Deckkraft ermöglichen.

Die in dem erfindungsgemäßen Mittel verwendeten N-Heteroarylmethyl-p-phenylendiamin-Derivate der Formel (I) sind gut in Wasser löslich und ermöglichen Färbungen mit hoher Farbintensität und ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibeechtheit anbetrifft. Sie weisen weiterhin eine ausgezeichnete Lagerstabilität, insbesondere als Bestandteil der vorstehend beschriebenen Färbemittel, auf.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken.

Beispiele

Beispiele 1: Synthese von N-Heteroarylmethyl-p-phenylendiaminen

0,031 g (0,15 mmol) N-(4-Aminophenyl)-carbaminsäure-tert-butylester und 0,1 mmol des entsprechenden Aldehyds werden in 1,2-Dichlorethan gelöst. Anschliessend werden 0,1 ml einer Essigsäurelösung (1-molar in 1,2-Dichlorethan) und 0,06 g $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ (0,3 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wird 5 bis 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 10 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonat extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 4 ml Ethanol und 1,5 ml einer 2,9 molaren ethanolische Salzsäurelösung auf 50 °C erwärmt. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 1 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

a. N-Thiophen-3-ylmethyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: Thiophen-3-carbaldehyd

Ausbeute: 0,025g (90% der Theorie)

Massenspektrum: MH^+ 205(100)

b. N-Furan-3-ylmethyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: Furan-3-carbaldehyd

Ausbeute: 0,025g (95% der Theorie)

Massenspektrum: MH^+ 189(100)

c. N-(1H-Imidazol-2-ylmethyl)-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: Imidazol-2-carbaldehyd

Ausbeute: 0,025g (83% der Theorie)

Massenspektrum: MH^+ 189(100)

d. N-Thiophen-2-ylmethyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid

Verwendete Aldehydderivat: Thiophen-2-carbaldehyd

Ausbeute: 0,025g (90% der Theorie)

Massenspektrum: MH⁺ 205(100)

e. N-Thiazol-2-ylmethyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid

Verwendete Aldehydderivat: Thiazol-2-carbaldehyd

Ausbeute: 0,025g (79% der Theorie)

Massenspektrum: MH⁺ 316(100)

f. N-(5-Nitro-thiophen-2-ylmethyl)-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid

Verwendete Aldehydderivat: 5-Nitro-thiophen-2-carbaldehyd

Ausbeute: 0,025g (77% der Theorie)

Massenspektrum: MH⁺ 250(60)

Beispiele 2: Synthese von N1-Heteroarylmethyl-2-methyl-1,4-diaminobenzolen und N4-Heteroarylmethyl-2-methyl-1,4-diaminobenzolen

0,033 g (0,15 mmol) einer Mischung aus N-(4-Amino-2-methyl-phenyl)-carbaminsäure-tert-butylester und N-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-carbaminsäure-tert-butylester und 0,10 mmol des entsprechenden Aldehyds werden in 1,2-Dichlorethan gelöst. Anschliessend werden 0,1 ml einer Essigsäurelösung (1-molar in 1,2-Dichlorethan) und 0,06 g NaBH(OAc)₃ (0,3 mmol) zugegeben und die Reaktionmischung wird 5 bis 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 10 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonat extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 4 ml

Ethanol und 1,5 ml einer 2,9-molaren ethanolische Salzsäurelösung auf 50 °C erwärmt.

Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 1 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

a. N1-(1H-Imidazol-2-ylmethyl)-1,4-diamino-2-methyl-benzol Hydrochlorid und N4-(1H-Imidazol-2-ylmethyl)-1,4-diamino-2-methyl-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: Imidazol-2-carbaldehyd

Ausbeute: 0,025g (40% der Theorie)

Massenspektrum: MH⁺ 203(100)

b. N1-Furan-3-ylmethyl-1,4-diamino-2-methyl-benzol Hydrochlorid und N4-Furan-3-ylmethyl-1,4-diamino-2-methyl-benzol Hydrochlorid

Verwendete Aldehydderivat: Furan-3-carbaldehyd

Ausbeute: 0,025g (45% der Theorie)

Massenspektrum: MH⁺ 203(100)

c. N1-Thiophen-2-ylmethyl-1,4-diamino-2-methyl-benzol Hydrochlorid und N4-Thiophen-2-ylmethyl-1,4-diamino-2-methyl-benzol Hydrochlorid

Verwendete Aldehydderivat: Thiophen-2-carbaldehyd

Ausbeute: 0,025g (42% der Theorie)

Massenspektrum: MH⁺ 219(100)

Beispiele 3: Synthese von N1-Heteroarylmethyl-2-(2'-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzolen und N4-Heteroarylmethyl-2-(2'-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzolen

0,038 g (0,15 mmol) eine Mischung von N-(4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenyl)-carbaminsäure-tert-butylester und von N-(4-Amino-3-(2-hydroxyethyl)-phenyl)-carbaminsäure-tert-butylester und 0,10 mmol des

entsprechenden Aldehyds werden in 1,2-Dichlorethan gelöst. Anschliessend werden 0,1 ml einer Essigsäurelösung (1-molar in 1,2-Dichlorethan) und 0,06 g $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ (0,3 mmol) zugegeben und die Reaktionmischung wird 5 bis 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 10 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonat extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 4 ml Ethanol und 1,5 ml einer 2,9-molaren ethanolische Salzsäurelösung auf 50 °C erwärmt. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 1 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

a. 2-{5-Amino-2-[(thiophen-3-ylmethyl)-amino]-phenyl}-ethanol

Hydrochlorid und 2-{6-Amino-3-[(thiophen-3-ylmethyl)-amino]-phenyl}-ethanol Hydrochlorid

Verwendete Aldehydderivat: Thiophen-3-carbaldehyd

Ausbeute: 0,025g (38% der Theorie)

Massenspektrum: MH^+ 249(15), $[\text{M-Thienyl}]^+$ 152(100)

b. 2-{5-Amino-2-[(thiophen-2-ylmethyl)-amino]-phenyl}-ethanol

Hydrochlorid und 2-{6-Amino-3-[(thiophen-2-ylmethyl)-amino]-phenyl}-ethanol Hydrochlorid

Verwendete Aldehydderivat: Thiophen-2-carbaldehyd

Ausbeute: 0,025g (38% der Theorie)

Massenspektrum: MH^+ 249(15) , $[\text{M-Thienyl}]^+$ 152(100)

Beispiele 4 bis 16: Haarfärbemittel

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

1,25 mmol	Entwicklersubstanz der Formel (I) gemäss Tabelle 1
1,25 mmol	Kupplersubstanz gemäß Tabelle 1
1,0 g	Kaliumoleat (8-prozentige wässrige Lösung)
1,0 g	Ammoniak (22-prozentige wässrige Lösung)
1,0 g	Ethanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0 g	Wasser

50 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 50 g einer 6-prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1:

Beispiel Nr.	Entwickler- substanz der Formel (I)	Kupplersubstanz			
		I. 1,3-Di- hydroxy- benzol	II. 1,3-Diamino-4- (2'-hydroxy- ethoxy)- benzol-sulfat	III. 5-Amino-2- methyl- phenol	IV. 1-Naphtol
4.	gemäß Beispiel 1a	braun	dunkelblau	purpur	blau
5.	gemäß Beispiel 1b	braun	dunkelblau	purpur	blau
6.	gemäß Beispiel 1c	dunkel- blond	dunkelblau	purpur	blau
7.	gemäß Beispiel 1d	dunkel- blond	blau	purpur	violett
8.	gemäß Beispiel 1e	dunkel- blond	blau	purpur	grau
9.	gemäß Beispiel 1f	dunkel- blond	blau	purpur	blau
10.	gemäß Beispiel 1g	dunkel- blond	blau	purpur	blau

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	Entwickler- substanz der Formel (I)	Kupplersubstanz			
		I. 1,3-Di- hydroxy- benzol	II. 1,3-Diamino-4- (2'-hydroxy- ethoxy)- benzol-sulfat	III. 5-Amino-2- methyl- phenol	IV. 1-Naphtol
11.	gemäß Beispiel 1h	hellbraun	grau	rot	braun
12.	gemäß Beispiel 2a	mittel- blond	blau	purpur	violett
13.	gemäß Beispiel 2b	mittel- blond	blau	purpur	violett
14	gemäß Beispiel 2c	mittel- blond	blau	purpur	violett
15.	gemäß Beispiel 3a	hell- blond	blau	purpur	blau
16.	gemäß Beispiel 3b	hell- blond	blau	purpur	blau

Beispiele 16 bis 56: Haarfärbemittel

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	N-Heteroarylmethyl-p-phenylendiamin der Formel (I) (Entwicklersubstanz E1 bis E4 gemäß Tabelle 2)
U g	Entwicklersubstanz E8 bis E15 gemäß Tabelle 2
Y g	Kupplersubstanz K11 bis K36 gemäß Tabelle 4
Z g	direktziehender Farbstoff D1 bis D3 gemäß Tabelle 3
10,000 g	Kaliumoleat (8-prozentige wässrige Lösung)
10,000 g	Ammoniak (22-prozentige wässrige Lösung)
10,000 g	Ethanol
0,300 g	Ascorbinsäure
ad 100,000 g	Wasser

30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6-prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Beispiele 57 bis 80: Haarfärbemittel

Es werden cremeförmige Farbträgermassen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	N-Heteroarylmethyl-p-phenylendiamin der Formel (I) (Entwicklersubstanz E1 bis E4 gemäß Tabelle 2)
U g	Entwicklersubstanz E8 bis E15 gemäß Tabelle 2
Y g	Kupplersubstanz K11 bis K36 gemäß Tabelle 4
Z g	direktziehender Farbstoff D2 gemäß Tabelle 3
15,0 g	Cetylalkohol
0,3 g	Ascorbinsäure
3,5 g	Natriumlaurylalkoholdiglycoethersulfat, 28-prozentige wässrige Lösung
3,0 g	Ammoniak, 22-prozentige wässrige Lösung
0,3 g	Natriumsulfit, wasserfrei
ad 100,0 g	Wasser

30 g der vorstehenden Färbecreme werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6-prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf das Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 2:

Entwicklersubstanzen	
E1	N-Thiophen-3-ylmethyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid
E2	N-Furan-3-ylmethyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid
E3	N-(1H-Imidazol-2-ylmethyl)-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid
E4	N-Thiophen-2-ylmethyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid
E8	1,4-Diaminobenzol
E9	2,5-Diamino-phenylethanol-sulfat
E10	3-Methyl-4-amino-phenol
E11	4-Amino-2-aminomethyl-phenol-dihydrochlorid
E12	4-Amino-phenol
E13	N,N-Bis(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin-sulfat
E14	4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol-sulfat
E15	2,5-Diaminotoluol-sulfat

Tabelle 3:

Direktziehende Farbstoffe	
D1	2,6-Diamino-3-((pyridin-3-yl)azo)pyridin
D2	6-Chlor-2-ethylamino-4-nitro-phenol
D3	2-Amino-6-chlor-4-nitro-phenol

Tabelle 4:

Kupplersubstanzen	
K11	1,3-Diaminobenzol
K12	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisol-sulfat
K13	1,3-Diamino-4-(2'-hydroxyethoxy)benzol-sulfat
K14	2,4-Diamino-5-fluor-toluol-sulfat
K15	3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin
K16	3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin-dihydrochlorid
K17	2,4-Diamino-5-ethoxy-toluol-sulfat
K18	N-(3-Dimethylamino)phenylharnstoff
K19	1,3-Bis(2,4-Diaminophenoxy)propan-tetrahydrochlorid
K21	3-Amino-phenol
K22	5-Amino-2-methyl-phenol
K23	3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol
K24	5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol-sulfat
K25	1-Naphthol
K26	1-Acetoxy-2-methyl-naphthalin
K31	1,3-Dihydroxy-benzol
K32	2-Methyl-1,3-dihydroxy-benzol
K33	1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol
K34	4-(2'-Hydroxyethyl)amino-1,2-methylenedioxybenzol- hydrochlorid
K35	3,4-Methylenedioxy-phenol
K36	2-Amino-5-methyl-phenol

Tabelle 5: Haarfärbemittel

Beispiel Nr.	17	18	19	20
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)			
E1	0,25	0,20	0,20	0,20
E10	0,30			
E11		0,30		
E12			0,30	
E14				0,30
K31	0,18			0,20
K32		0,22		
K33			0,20	
K25	0,30	0,30		0,30
K26			0,35	
Färbeergebnis	rotbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	27	28	29	30
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)			
E2	0,25	0,20	0,20	0,20
E10	0,30			
E11		0,30		
E12			0,30	
E14				0,30
K31	0,18			0,20
K32		0,22		
K33			0,20	
K25	0,30	0,30		0,30
K26			0,35	
Färbeergebnis	rotbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	37	38	39	40
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)			
E3	0,25	0,20	0,20	0,20
E10	0,30			
E11		0,30		
E12			0,30	
E14				0,30
K31	0,18			0,20
K32		0,22		
K33			0,20	
K25	0,30	0,30		0,30
K26			0,35	
Färbeergebnis	rotbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	47	48	49	50
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)			
E4	0,25	0,20	0,20	0,20
E10	0,30			
E11		0,30		
E12			0,30	
E14				0,30
K31	0,18			0,20
K32		0,22		
K33			0,20	
K25	0,30	0,30		0,30
K26			0,35	
Färbeergebnis	rotbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun

Tabelle 6: Haarfärbemittel

Beispiel Nr.	57	58	59	60	61	62
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E1	1,80	1,80	1,80	0,70	0,70	0,70
K12				0,10	0,10	0,10
K13	1,10	1,10	1,10			
K31	1,10	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
D2				0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

Tabelle 6: (Forsetzung)

Beispiel Nr.	63	64	65	66	67	68
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E2	2,0	2,0	2,0	0,8	0,80	0,80
K12				0,10	0,10	0,10
K13	1,10	1,10	1,10			
K31	1,10	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
D2				0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

Tabelle 6: (Forsetzung)

Beispiel Nr.	69	70	71	72	73	74
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E3	2,0	2,0	2,0	0,8	0,80	0,80
K12				0,10	0,10	0,10
K13	1,10	1,10	1,10			
K31	1,10	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
D2				0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

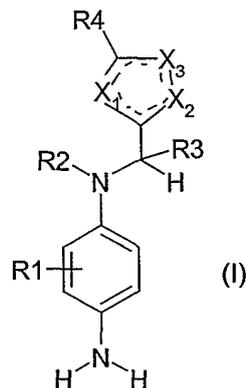
Tabelle 6: (Forsetzung)

Beispiel Nr.	75	76	77	78	79	80
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E4	1,9	1,9	1,9	0,7	0,75	0,75
K12				0,10	0,10	0,10
K13	1,10	1,10	1,10			
K31	1,10	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
D2				0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

Alle Prozentangaben stellen, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsprozent dar.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. N-Heteroarylmethyl-p-phenylendiamin-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze,



worin

- X1** gleich Schwefel, Stickstoff, C-R6 oder N-R5 ist;
- X2** gleich Schwefel, Stickstoff, C-R6 oder N-R5 ist
- X3** gleich Schwefel, Stickstoff, Sauerstoff, C-R6 oder N-R5 ist;
- R1** gleich Wasserstoff, einer C₁-C₄-Alkylgruppe oder einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe ist ;
- R2,R3** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C₁-C₆-Alkylgruppe sind;
- R4,R6** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer Cyanogruppe, einer C₁-C₄-Alkoxygruppe, einer C₁-C₆-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Alkylthioethergruppe, einer Mercaptogruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer C₁-C₄-Alkylaminogruppe, einer Di(C₁-C₄)-alkylaminogruppe, einer Di(C₁-C₄-hydroxy-

alkyl)aminogruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylamino-
gruppe, einer Trifluormethangruppe, einer -C(O)CH₃-
Gruppe, einer -C(O)CF₃-Gruppe, einer -Si(CH₃)₃-
Gruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe oder einer
C₃-C₄ Dihydroxyalkylgruppe sind;

R5 gleich Wasserstoff, einer C₁-C₆-Alkylgruppe, einer
C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer Phenylgruppe oder
einer Acetylgruppe ist;

wobei mindestens einer und maximal zwei der Reste **X1** bis **X3** gleich
C-R6 sind und maximal einer der Reste **X1** bis **X3** gleich Schwefel,
Sauerstoff oder N-R5 ist.

2. N-Heteroarylmethyl-p-phenylendiamin-Derivat gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass (i) **R1**, **R2** und **R3** oder **R1**, **R2**, **R3** und
R4 Wasserstoff bedeuten oder (ii) **R1**, **R2** und **R3** oder **R1**, **R2**, **R3** und
R4 Wasserstoff bedeuten und **X1** gleich Schwefel oder N-H ist und **X2**
gleich Stickstoff oder C-R6 ist und **X3** gleich C-R6 ist oder (iii) **R1**, **R2** und
R3 oder **R1**, **R2**, **R3** und **R4** gleich Wasserstoff sind und **X3** gleich
Schwefel oder Sauerstoff ist und **X1** und **X2** gleich C-R6 sind oder (iv) **R1**,
R2 und **R3** oder **R1**, **R2**, **R3** und **R4** gleich Wasserstoff sind und **X2** gleich
Schwefel oder Sauerstoff ist und **X1** und **X3** gleich C-R6 sind.

3. N-Heteroarylmethyl-p-phenylendiamin-Derivat gemäß Anspruch 1
oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das N-Heteroarylmethyl-p-
phenylendiamin-Derivat der Formel (I) ausgewählt ist aus N-Thiophen-3-
ylmethyl-1,4-diamino-benzol, N-Furan-3-ylmethyl-1,4-diamino-benzol,
N-(1H-Imidazol-2-ylmethyl)-1,4-diamino-benzol, N-(1H-Pyrrol-2-ylmethyl)-
1,4-diamino-benzol und N-Thiophen-2-ylmethyl-1,4-diamino-benzol oder
deren physiologisch verträglichen Salzen.

4. Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, dadurch gekennzeichnet, dass es als Entwicklersubstanz mindestens ein N-Heteroaryl-methyl-p-phenylendiamin-Derivat der Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 3 enthält.

5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es die Verbindung der Formel (I) in einer Menge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthält.

6. Mittel nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupplersubstanz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 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-hydroxyethoxy)-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-hydroxyethoxy)-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-hydroxyethyl)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-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)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]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-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, 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-Methylenedioxy-phenol, 3,4-Methylenedioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylenedioxy-benzol, 3,4-Diaminobenzoessäure, 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 und 2,3-Indolindion.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen, bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels, jeweils in einer Gesamtmenge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten sind.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No
PLT/EP 01/02840

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07D333/20 C07D307/52 C07D233/54 C07D277/28 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 C07D 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, WPI Data, PAJ, 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.
A	US 5 540 738 A (CHAN ET. AL.) 30 June 1996 (1996-06-30) cited in the application claims; examples ---	1-9
A	US 6 042 620 A (BRAUN ET. AL.) 28 March 2000 (2000-03-28) claims; examples ---	1-9
A	US 5 183 941 A (PAN ET.AL.) 2 February 1993 (1993-02-02) claims; examples ---	1-9
A	DE 41 10 995 A (HENKEL) 8 October 1992 (1992-10-08) claims; examples ---	1-9
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*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)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>*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</p> <p>*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</p> <p>*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.</p> <p>*G* document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search 26 June 2001	Date of mailing of the international search report 03/07/2001
--	---

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 Helps, I
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/02840

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 0 984 007 A (L'OREAL) 8 March 2000 (2000-03-08) claims; examples -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/EP 01/02840

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5540738	A	30-07-1996	AT 138556 T	15-06-1996
			AU 659238 B	11-05-1995
			AU 2858992 A	27-05-1993
			BR 9204544 A	01-06-1993
			CA 2082542 A	27-05-1993
			CN 1072590 A	02-06-1993
			DE 69211102 D	04-07-1996
			DE 69211102 T	30-01-1997
			EP 0545257 A	09-06-1993
			HK 196496 A	01-11-1996
			HU 62452 A	28-05-1993
			JP 5194162 A	03-08-1993
			MX 9206778 A	31-05-1994
			NO 924456 A	27-05-1993
			PL 296727 A	06-09-1993
			SG 48923 A	18-05-1998
<hr/>				
US 6042620	A	28-03-2000	DE 19812059 C	23-09-1999
			BR 9901111 A	25-04-2000
			EP 0943614 A	22-09-1999
			JP 11292842 A	26-10-1999
<hr/>				
US 5183941	A	02-02-1993	AU 625127 B	02-07-1992
			AU 5517390 A	22-11-1990
			BR 9002315 A	06-08-1991
			CA 2016834 A	19-11-1990
			EP 0398702 A	22-11-1990
			JP 3027347 A	05-02-1991
			NZ 233654 A	25-02-1993
			ZA 9003779 A	30-01-1991
<hr/>				
DE 4110995	A	08-10-1992	AT 115853 T	15-01-1995
			CA 2107796 A	06-10-1992
			DE 59201029 D	02-02-1995
			DK 578665 T	29-05-1995
			WO 9217156 A	15-10-1992
			EP 0578665 A	19-01-1994
			ES 2066609 T	01-03-1995
			FI 934334 A	01-10-1993
			JP 6505984 T	07-07-1994
			KR 204550 B	15-06-1999
			NO 300953 B	25-08-1997
			PL 170028 B	31-10-1996
<hr/>				
EP 984007	A	08-03-2000	FR 2782719 A	03-03-2000
			JP 2000119546 A	25-04-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen rcl/EP 01/02840

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C07D333/20 C07D307/52 C07D233/54 C07D277/28 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 C07D 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, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 540 738 A (CHAN ET. AL.) 30. Juni 1996 (1996-06-30) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ---	1-9
A	US 6 042 620 A (BRAUN ET. AL.) 28. März 2000 (2000-03-28) Ansprüche; Beispiele ---	1-9
A	US 5 183 941 A (PAN ET. AL.) 2. Februar 1993 (1993-02-02) Ansprüche; Beispiele ---	1-9
A	DE 41 10 995 A (HENKEL) 8. Oktober 1992 (1992-10-08) Ansprüche; Beispiele ---	1-9
	-/--	

<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> 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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
26. Juni 2001	03/07/2001

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 Helps, I
---	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/02840

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 984 007 A (L'OREAL) 8. März 2000 (2000-03-08) Ansprüche; Beispiele -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

RU/EP 01/02840

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5540738 A	30-07-1996	AT 138556 T	15-06-1996
		AU 659238 B	11-05-1995
		AU 2858992 A	27-05-1993
		BR 9204544 A	01-06-1993
		CA 2082542 A	27-05-1993
		CN 1072590 A	02-06-1993
		DE 69211102 D	04-07-1996
		DE 69211102 T	30-01-1997
		EP 0545257 A	09-06-1993
		HK 196496 A	01-11-1996
		HU 62452 A	28-05-1993
		JP 5194162 A	03-08-1993
		MX 9206778 A	31-05-1994
		NO 924456 A	27-05-1993
		PL 296727 A	06-09-1993
		SG 48923 A	18-05-1998
US 6042620 A	28-03-2000	DE 19812059 C	23-09-1999
		BR 9901111 A	25-04-2000
		EP 0943614 A	22-09-1999
		JP 11292842 A	26-10-1999
US 5183941 A	02-02-1993	AU 625127 B	02-07-1992
		AU 5517390 A	22-11-1990
		BR 9002315 A	06-08-1991
		CA 2016834 A	19-11-1990
		EP 0398702 A	22-11-1990
		JP 3027347 A	05-02-1991
		NZ 233654 A	25-02-1993
		ZA 9003779 A	30-01-1991
DE 4110995 A	08-10-1992	AT 115853 T	15-01-1995
		CA 2107796 A	06-10-1992
		DE 59201029 D	02-02-1995
		DK 578665 T	29-05-1995
		WO 9217156 A	15-10-1992
		EP 0578665 A	19-01-1994
		ES 2066609 T	01-03-1995
		FI 934334 A	01-10-1993
		JP 6505984 T	07-07-1994
		KR 204550 B	15-06-1999
		NO 300953 B	25-08-1997
		PL 170028 B	31-10-1996
EP 984007 A	08-03-2000	FR 2782719 A	03-03-2000
		JP 2000119546 A	25-04-2000