

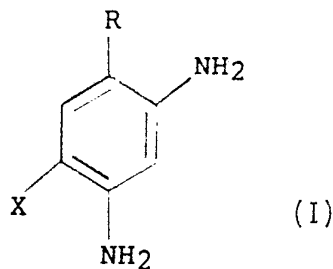


PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation⁵ : A61K 7/13, C07C 211/52	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/04005 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. März 1992 (19.03.92)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/01565 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. August 1991 (17.08.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 28 661.4 10. September 1990 (10.09.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Berliner Allee 65, D-6100 Darmstadt (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : CLAUSEN, Thomas [DE/DE]; Ernst-Pasqué-Straße 35 A, D-6146 Alsbach (DE). WEINGES, Alexa [DE/DE]; Langgewann 41, D-6900 Heidelberg (DE). BALZER, Wolfgang, R. [DE/DE]; Im Kießling 12, D-6146 Alsbach (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: WELLA AKTIENGESELLSCHAFT; Berliner Allee 65, D-6100 Darmstadt (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), SU ⁺ , US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	

(54) Title: OXIDATIVE HAIR-DYEING AGENT AND NEW 5-HALO-2,4-DIAMINOALKYL BENZENES

(54) Bezeichnung: MITTEL ZUR OXIDATIVEN FÄRBUNG VON HAAREN UND NEUE 5-HALOGEN-2,4-DIAMINO-ALKYL BENZOLE



(57) Abstract

The invention concerns an oxidative hair-dyeing agent containing at least one coupling compound of general formula (I) in which R is a branched or straight-chain C₁ to C₄ alkyl residue and X is fluorine or bromine, as well as new 5-halo-2,4-diaminoalkylbenzenes. Coupling compounds of formula (I) can be prepared by simple chemical reactions, are readily soluble in water and have a long storage life, in particular as a component of the hair-dyeing agents described. The hair-dyeing agents proposed give not only a wide range of shades, but also, and in particular, intense reds and highly pure blues.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren mit einem Gehalt an mindestens einer Kupplersubstanz der allgemeinen Formel (I), wobei R einen geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₄-Alkylrest und X Fluor oder Brom darstellt sowie neue 5-Halogen-2,4-diaminoalkylbenzole. Die Kupplersubstanzen der Formel (I) sind durch einfache chemische Reaktionen zugänglich, gut wasserlöslich und weisen, insbesondere als Bestandteil der hier beschriebenen Haarfärbemittel, eine gute Lagerstabilität auf. Die mit dem erfindungsgemäßen Haarfärbemittel erzielbaren Farbergebnisse zeichnen sich, neben der Vielfalt der Farbnuancen, insbesondere durch die Farbintensität der Rottöne und eine gute Farbreinheit der Blautöne aus.

+ BENENNUNGEN VON "SU"

Es ist noch nicht bekannt, für welche Staaten der früheren Sowjetunion eine Benennung der Sowjetunion gilt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU ⁺	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TC	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

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

Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren und neue 5-Halogen-2,4-diaminoalkylbenzole

Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren auf der Basis von 5-Halogen-2,4-diaminoalkylbenzolen als Kupplersubstanzen sowie neue 5-Halogen-2,4-diaminoalkylbenzole.

In der Haarfärbep Praxis haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Hierbei werden die Farbstoffe durch oxidative Kupplung von Entwickler-substanzen und Kupplersubstanzen im Haarschaft erzeugt. Dies führt zu sehr intensiven Haarfärbungen mit sehr guter Farbestechtheit. Außerdem können durch die Kombination geeigneter Entwickler- und Kupplersubstanzen unterschiedliche Farbnuancen erzeugt werden.

Als Entwicklersubstanzen werden bevorzugt 2,5-Diaminotoluol, 1,4-Diaminobenzol, 2-(2'-Hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol, 4-Aminophenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol und 4-Amino-3-methylphenol verwendet.

Die bevorzugt verwendeten Kupplersubstanzen sind dabei m-Phenylendiamin und dessen Derivate, wie zum Beispiel 2,4-Diamino-phenoxyethanol, 2,4-Diaminobenzylalkohol, 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)aminoanisol oder Pyridinderivate wie 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin als Blaukuppler, 1-Naphthol, m-Aminophenol und dessen Derivate, wie 2-Amino-4-chlor-6-methylphenol, 3-Amino-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxyphenoxyethanol und 3-Amino-5-hydroxy-2,6-dimethoxy-pyridin, als Rotkuppler sowie Resorcin, 4-Chlorresorcin,

4,6-Dichlorresorcin, 2-Methylresorcin, 4-Hydroxy-1,2-methylenedioxybenzol, 4-(2'-Hydroxyethyl)amino-1,2-methylenedioxybenzol und 4-Hydroxyindol als Kuppler für den Braun-Blond-Bereich.

An Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare Verwendung finden, sind zahlreiche besondere Anforderungen gestellt. So müssen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und Färbungen in der gewünschten Intensität ermöglichen. Ferner wird für die erzielten Haarfärbungen eine gute Licht-, Dauerwell-, Säure- und Reibechtheit gefordert. Auf jeden Fall aber müssen solche Haarfärbungen 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 Entwickler- und Kupplerkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann.

Die zur Zeit in Haarfärbemitteln zur Erzeugung insbesondere von roten und klaren blauen Farbtönen verwendeten Kupplersubstanzen können die vorstehend genannten Anforderungen jedoch nicht zufriedenstellend erfüllen.

Das von F. Reverdin und P. Crépieux in Chemische Berichte 33, 2505 (1900) beschriebene 5-Chlor-2,4-diaminotoluol ergibt zwar mit Entwicklern vom Typ des p-Phenylendiamins reine, blaue Ausfärbungen; mit Entwicklern wie p-Aminophenol oder dessen Derivaten werden aber nur äußerst schwache, rötliche Ausfärbungen erhalten.

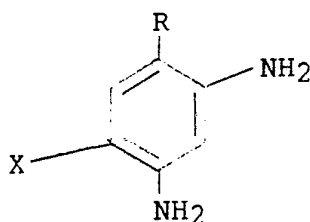
Das aus der DE-OS 34 30 513 bekannte 2,4-Diamino-5-tetrafluorethoxytoluol zeigt zwar im Amestest keine

mutagene Wirkung, jedoch sind Farbtiefe und Lichtechtheit, der mit dieser Kupplersubstanz erzielten Ausfärbungen nicht zufriedenstellend.

Die in der DE-OS 36 22 784 beschriebenen Kupplersubstanzen 2,4-Diamino-5-ethoxytoluol beziehungsweise 2,4-Diamino-5-(2'-hydroxyethyl)oxytoluol besitzen zwar gute toxikologische und anwendungstechnische Eigenschaften, die Synthese dieser Verbindungen, welche vom 3-Hydroxy-4-nitro-toluol ausgeht, ist jedoch aufwendig, da fünf Reaktionsschritte durchgeführt werden müssen, und ist daher hinsichtlich der Synthesedauer (Lohnkosten) sowie der Energiekosten nicht zufriedenstellend.

Demgemäß besteht die Erfindungsaufgabe darin, ein Haarfärbemittel zur oxidativen Färbung von Haaren auf der Basis von in der Haarfärbung üblichen Entwickler-substanzen mit einem Gehalt an neuen Kupplersubstanzen zur Verfügung zu stellen, bei dem die zuvor genannten gestellten Anforderungen an die anwendungstechnischen Eigenschaften und das Herstellungsverfahren der neuen Kupplersubstanz erfüllt werden.

Hierzu wurde nun gefunden, daß ein Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren auf der Basis einer Entwickler-substanz-Kupplersubstanz-Kombination sowie gegebenenfalls anderer Farbkomponenten und in Haarfärbemitteln üblichen Zusätzen, welches mindestens eine Kupplersubstanz der allgemeinen Formel



(I),

wobei R einen geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₄-Alkylrest und X Fluor oder Brom darstellt, oder deren physiologisch verträgliches wasserlösliches Salz enthält, die gestellte Aufgabe in hervorragendem Maß löst.

Die Kupplersubstanzen der allgemeinen Formel (I) sind durch einfache chemische Reaktionen aus technisch zugänglichen Ausgangsverbindungen erhältlich und ergeben mit Entwicklersubstanzen wie p-Phenylendiamin klare blaue Ausfärbungen ohne Rotstich. Mit Entwicklersubstanzen vom Typ des p-Aminophenol, lassen sich farbsatte, rote Färbungen erzielen, deren Farbintensität sogar größer ist als bei Ausfärbungen mit dem unsubstituierten 2,4-Diaminotoluol.

Die Kupplersubstanzen der allgemeinen Formel (I) sind gut in Wasser löslich und weisen, insbesondere als Bestandteil der hier beschriebenen Haarfärbemittel, eine ausgezeichnete Lagerstabilität auf.

In dem hier beschriebenen Haarfärbemittel sollen die erfindungsgemäßen Kupplersubstanzen der Formel (I), in einer für die Haarfärbung ausreichenden Menge, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Gewichtsprozent, enthalten sein.

Von den Kupplersubstanzen der allgemeinen Formel (I) sind in dem Haarfärbemittel bevorzugt 5-Brom-2,4-diaminotoluol und 5-Fluor-2,4-diaminotoluol enthalten.

Außerdem können in dem Haarfärbemittel zusätzlich 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, bevorzugt 0,1 bis 3 Gewichtsprozent, mindestens einer weiteren Kupplersubstanz,

beispielsweise Resorcin, 4-Chlorresorcin, 4,6-Dichlorresorcin, 2-Methylresorcin, 2-Amino-4-(2'-hydroxyethylamino)anisol, 2-Amino-4-ethylamino-anisol, 2,4-Diaminobenzylalkohol, m-Phenylendiamin, 5-Amino-2-methylphenol, 2,4-Diamino-phenoxyethanol, 1-Naphthol, m-Aminophenol, 3-Amino-4-chlor-6-methylphenol, 3-Amino-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxyphenoxyethanol, 4-Hydroxy-1,2-methylendioxybenzol, 4-(2'-Hydroxyethylamino)-1,2-methylendioxybenzol, 2,4-Diamino-5-ethoxytoluol, 4-Hydroxyindol, 3-Amino-5-hydroxy-2,6-dimethoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin, enthalten sein.

Von den Entwicklersubstanzen kommen als Bestandteil der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel vor allem 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminobenzylalkohol, 2-(2'-Hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol, 4-Aminophenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2methoxymethylphenol, 4-Amino-2-ethoxymethylphenol sowie Tetraaminopyridin oder deren physiologisch verträglichen Salze in Betracht. Die in dem erfindungsgemäßen Mittel enthaltene Menge der Entwicklersubstanzen soll vorzugsweise 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt jedoch 0,1 bis 3,0 Gewichtsprozent, betragen.

Die üblichen Kuppler- und Entwicklersubstanzen können in dem erfindungsgemäßen Haarfärbemittel jeweils einzeln oder im Gemisch miteinander enthalten sein. Die Gesamtmenge der in dem hier beschriebenen Haarfärbemittel enthaltenen Entwicklersubstanz-Kuppler-substanz-Kombination soll etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 4,0 Gewichtsprozent, betragen.

Die Entwicklersubstanzen werden im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen, bezogen auf die Kupplersubstanzen, eingesetzt. Es ist jedoch nicht nachteilig, wenn die Entwicklersubstanzen diesbezüglich in einem gewissen Überschuß oder Unterschluß vorhanden ist.

Weiterhin kann das Haarfärbemittel dieser Anmeldung zusätzlich auch andere Farbkomponenten, beispielsweise 6-Amino-methylphenol und 2-Amino-5-methylphenol sowie ferner übliche direktziehende Farbstoffe, zum Beispiel Triphenylmethanfarbstoffe wie Basic Violet 14 (C. I. 42 510) und Basic Violet 2 (C. I. 42 520), aromatische Nitrofarbstoffe wie 2-Nitro-1,4-diaminobenzol, 2-Amino-4-nitrophenol, 2-Amino-5-nitrophenol, 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Amino-5-(2'-hydroxyethylamino)-nitrobenzol und 4-(2'-Hydroxyethylamino)-3-nitro-toluol, 1-(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol und Azofarbstoffe wie Acid Brown 4 (C. I. 14 805) sowie Dispersionsfarbstoffe, wie beispielsweise 1,4-Diamino-anthrachinon und 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon, enthalten.

Weitere geeignete direkt auf das Haar aufziehende Farbstoffe sind beispielsweise im Buch von J. C. Johnson "Hair Dyes", Noyes Data Corp., Park Ridge, USA (1973), Seiten 3 - 91 und 113 - 139 (ISBN: 0-8155-0477-2) beschrieben.

Selbstverständlich können die Kuppler- und Entwickler-substanzen sowie die anderen Farbkomponenten, sofern es Basen sind, auch in Form der physiologisch verträglichen Säureadditionssalze, wie beispielsweise als Hydrochlorid beziehungsweise Sulfat oder - sofern sie aromatische OH-Gruppen besitzen - in Form der Salze

mit Basen, zum Beispiel als Alkaliphenolate, eingesetzt werden.

Das Haarfärbemittel kann ferner direktziehende Farbstoffe und mit sich selbst kuppelnde Farbstoffvorstufen in einer Menge von 0,1 bis 4,0 Gewichtsprozent enthalten.

Darüber hinaus können in dem Haarfärbemittel noch übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, Parfümöle, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker, Pflegestoffe und andere vorhanden sein.

Die Zubereitungsform kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wäßrige-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 und Isopropanol oder Glykole wie Glycerin und 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte

Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate, weiterhin Vaseline, 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 Haarfärbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weist es einen pH-Wert im alkalischen Bereich zwischen 8,0 bis 11,5 auf, wobei die 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 die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebenen Haarfärbemittel unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbebehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 60 bis 200 g, dieses Gemisches auf das Haar auf.

Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat in Form der 3 bis 12 %igen, vorzugsweise 6 %igen wäßrigen Lösungen, in Betracht.

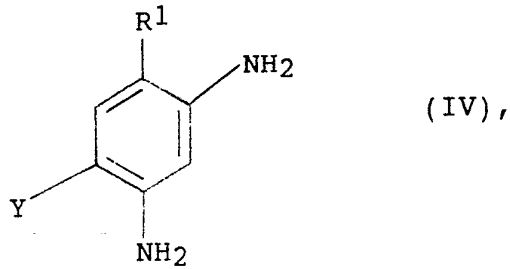
Wird eine 6 %ige Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationsmittel verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel 5 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise jedoch 1 : 1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haares beabsichtigt ist, verwendet.

Man läßt das Gemisch bei 15 bis 50 °C 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.

Das erfindungsgemäße Haarfärbemittel führt zu Haarfärbungen mit ausgezeichneten Echtheitseigenschaften, insbesondere was die Licht-, Wasch- und Reibechtheit anbetrifft, und läßt sich mit Reduktionsmitteln wieder abziehen. Hinsichtlich der färberischen Möglichkeiten bietet das erfindungsgemäße Haarfärbemittel je nach Art und Zusammensetzung der Farbkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbnuancen. Bemerkenswert ist die große Farbtintensität der erzielbaren roten und die Farbreinheit der erzielbaren blauen Färbungen.

Schließlich ist mit Hilfe des beschriebenen Haarfärbemittels auch eine Anfärbung von ergrauten und chemisch nicht vorgeschädigtem Haar problemlos und mit sehr guter Deckkraft möglich. Die dabei erhaltenen Färbungen sind, unabhängig von der unterschiedlichen Struktur des Haares, gleichmäßig und sehr gut reproduzierbar.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist weiterhin ein neues 5-Halogen-2,4-diamino-alkylbenzol der allgemeinen Formel



wobei R¹ einen geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₄-Alkylrest bedeutet und Y Fluor oder Brom darstellt, unter der Voraussetzung, daß Y nicht Brom bedeutet, wenn R¹ der Methylrest ist.

Als Beispiel für die neuen Verbindungen der Formel (IV) sei das 5-Fluor-2,4-diamino-toluol genannt.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

B e i s p i e l e**Beispiel 1: Haarfärbelösung**

0,80 g	5-Fluor-2,4-diamino-toluol
2,80 g	2-Methyl-1,4-diaminobenzolsulfat
0,60 g	4-(2'-Hydroxyethyl)amino-1,2-methylen- dioxybenzol
0,10 g	m-Aminophenol
0,45 g	3-Amino-5-hydroxy-2,6-dimethoxypyridin- hydrochlorid
0,40 g	Natriumsulfit, wasserfrei
10,00 g	Laurylalkohol-diglykoethersulfat (28 %ige wäßrige Lösung)
10,00 g	Isopropanol
20,00 g	Ammoniak (22 %ige wäßrige Lösung)
<u>54,85 g</u>	Wasser, vollentsalzt
100,00 g	

50 g der vorstehenden Haarfärbelösung werden kurz vor der Anwendung mit 50 ml einer 6 %igen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Das Gemisch wird sodann auf blonde menschliche Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von dreißig Minuten bei vierzig Grad Celsius wird das Haar mit Wasser gespült und getrocknet. Das Haar ist schwarz gefärbt.

Beispiel 2: Haarfärbemittel in Gelform

0,15 g	5-Fluor-2,4-diamino-toluol
1,10 g	2-(2'-Hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol- sulfat
0,20 g	Resorcin

0,05 g	m-Aminophenol
0,40 g	Natriumsulfit, wasserfrei
15,00 g	Ölsäure
7,00 g	Isopropanol
10,00 g	Ammoniak (22 %ige wäßrige Lösung)
<u>66,10 g</u>	Wasser
100,00 g	

Man vermischt kurz vor der Anwendung 50 g dieses Haarfärbemittels in Gelform mit 50 ml einer 6 %igen Wasserstoffperoxidlösung. Das Gemisch wird sodann auf blonde menschliche Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von dreißig Minuten bei 40 Grad Celsius wird das Haar mit Wasser gespült und sodann getrocknet. Das Haar hat eine natürliche mittelblonde Färbung angenommen.

Beispiel A: Herstellung von 5-Fluor-2,4-diamino-toluol

Stufe 1: 5-Fluor-2,4-dinitro-toluol

5,5 g 3-Fluortoluol werden mit einem erkalteten Gemisch von 10,9 ml konzentrierter H_2SO_4 und 9,3 ml konzentrierter HNO_3 nitriert. Die Mischung wird 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf Eis gegossen. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt mit H_2O gewaschen und nach Umkristallisation aus Alkohol werden 5,8 g (58 % der Theorie) schwach gelb gefärbte Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 80 Grad Celsius erhalten.

1H -NMR(D_6 -DMSO):

δ =	2,64 (s; 3 H, -CH ₃)
	7,85 (d; J = 12 Hz, 1 H, 6-H)
	8,76 ppm (d; J = 7,1 Hz, 1 H, 3-H)

MS (70 eV): m/e = 200 (M⁺)

Stufe 2: 5-Fluor-2,4-diamino-toluol

2 g (0,01 ml) 5-Fluor-2,4-dinitro-toluol aus Stufe 1 werden mit katalytischen Mengen Palladium/Kohlenstoff (10 % Pd) in 50 ml absoluten Ethanol hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wird das Lösungsmittel vollständig abdestilliert und das erhaltene Produkt aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 0,7 g (50 % der Theorie) 5-Fluor-2,4-diamino-toluol, das bei 112 Grad Celsius unter Zersetzung schmilzt.

¹H-NMR(D₆ -DMSO:

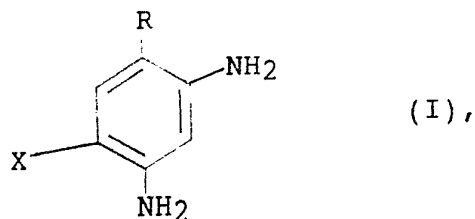
δ = 2,49 (s; 3 H, -CH₃)
 4,36 (s; 2 H, NH₂)
 4,54 (s; 2 H, NH₂)
 6,03 (d; J = 8,6 Hz, 3-H)
 6,54 ppm (d; J = 12 Hz, 6-H)

MS (70 eV): m/e = 140 (M⁺)

Alle in der vorliegenden Anmeldung angegebenen Prozentzahlen stellen, sofern nicht anders vermerkt, Gewichtsprozent dar.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination sowie gegebenenfalls anderer Farbkomponenten und in Haarfärbemitteln üblichen Zusätzen, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Kupplersubstanz der allgemeinen Formel

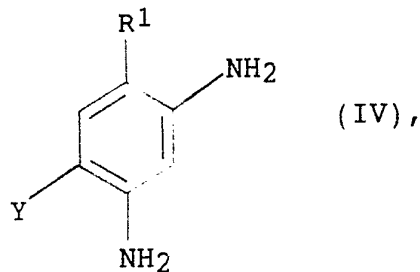


wobei R einen geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₄-Alkylrest bedeutet und X Fluor oder Brom darstellt, oder deren physiologisch verträgliches wasserlösliches Salz enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es die Kupplersubstanz der allgemeinen Formel (I) in einer Menge von 0,01 bis 5 Gewichtsprozent enthält.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Kupplersubstanz 5-Brom-2,4-diaminotoluol enthält.
4. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Kupplersubstanz 5-Fluor-2,4-diaminotoluol enthält.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich mindestens eine weitere Kupplersubstanz enthält, welche ausgewählt ist aus Resorcin, 4-Chlorresorcin, 4,6-Dichlorresorcin, 2-Methylresorcin, 2-Amino-4-(2'-hydroxyethylamino)anisol, 2-Amino-4-ethylaminoanisol, 2,4-Diaminobenzylalkohol, m-Phenylendiamin, 5-Amino-2-methylphenol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1-Naphthol, m-Aminophenol, 3-Amino-4-chlor-6-methylphenol, 3-Amino-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxyphenoxyethanol, 4-Hydroxy-1,2-methylenedioxybenzol, 4-(2'-Hydroxyethylamino)-1,2-methylenedioxybenzol, 2,4-Diamino-5-ethoxytoluol, 4-Hydroxyindol, 3-Amino-5-hydroxy-2,6-dimethoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin enthalten sein.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklersubstanz ausgewählt ist aus 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminobenzylalkohol, 2-(2'-Hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol, 4-Aminophenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-methoxymethylphenol, 4-Amino-2-ethoxymethylphenol sowie Tetraaminopyrimidin oder deren physiologisch verträglichen Salzen.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge der Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent beträgt.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Farbkomponente enthält, welche ausgewählt ist aus 6-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-5-methylphenol, Basic Violet 14 (C. I. 42 510), Basic Violet 2 (C. I. 42 520), 2-Nitro-1,4-diaminobenzol, 2-Amino-4-nitrophenol, 2-Amino-5-nitrophenol, 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Amino-5-(2'-hydroxyethylamino)-nitrobenzol, 4-(2'-Hydroxyethylamino)-3-nitrotoluol, 1-(2'-Ureidoethyl)-amino-4-nitrobenzol, Acid Brown 4 (C. I. 14 805), 1,4-Diaminoanthrachinon und 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon.
9. 5-Halogen-2,4-diamino-alkylbenzol der allgemeinen Formel



wobei R¹ einen geradkettigen oder verzweigten C₁-bis C₄-Alkylrest bedeutet und Y Fluor oder Brom darstellt, unter der Voraussetzung, daß Y nicht Brom bedeutet, wenn R¹ der Methylrest ist.

10. 5-Fluor-2,4-diamino-toluol

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/01565

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁵ A61K7/13;	C07C211/52	
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁵	A61K ;	C07C
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	GB, A, 2054666 (L'OREAL) 18 February 1981 see the whole document ---	1,5,6,8
A	US, A, 4031160 (KALOPISSIS, G.) 21 June 1977 see the whole document ---	1,5,6,8
A	FR, A, 2542193 (BRISTOL-MYERS COMPANY) 14 September 1984 see the whole document ---	1,5,6,8
A	EP, A, 0252351 (WELLA AG) 13 January 1988 see the whole document ---	1,5,6,8
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <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</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>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
13 December 1991 (13.12.91)	3 January 1992 (03.01.92)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9101565
SA 50265**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 13/12/91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-2054666	18-02-81	FR-A- 2461494	06-02-81
		BE-A- 884417	22-01-81
		CA-A- 1151070	02-08-83
		CH-A- 645804	31-10-84
		DE-A, C 3028131	12-02-81
		JP-B- 1028004	31-05-89
		JP-C- 1549871	09-03-90
		JP-A- 56020506	26-02-81
		US-A- 4324553	13-04-82
US-A-4031160	21-06-77	BE-A- 676735	18-08-66
		CH-A- 451409	
		CH-A- 496655	30-09-70
		CH-A- 496656	30-09-70
		CH-A- 496657	30-09-70
		DE-A- 1543809	11-12-69
		DE-A- 1543808	11-12-69
		DE-A- 1619614	04-06-70
		FR-A- 1461395	
		GB-A- 1143588	
		GB-A- 1143589	
		NL-A- 6602821	07-11-66
		NL-A- 7114617	25-01-72
		US-A- 3591323	06-07-71
US-A- 4101576	18-07-78		
FR-A-2542193	14-09-84	US-A- 4566876	28-01-86
		AU-B- 552400	29-05-86
		AU-A- 2516084	13-09-84
		BE-A- 899111	10-09-84
		CA-A- 1223278	23-06-87
		CH-A- 660182	31-03-87
		DE-A- 3408301	13-09-84
		FR-A, B 2555572	31-05-85
		GB-A, B 2139218	07-11-84
		JP-A- 59170148	26-09-84
		NL-A- 8400729	01-10-84
		SE-A- 8401331	11-09-84
EP-A-0252351	13-01-88	DE-A- 3622784	21-01-88

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

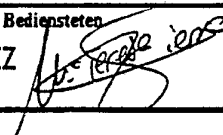
**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9101565
SA 50265**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 13/12/91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0252351		AU-B- 589795	19-10-89
		AU-A- 7693587	29-01-88
		WO-A- 8800042	14-01-88
		US-A- 4854935	08-08-89

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

I. KLASSEFIZIKATION DES ANMELDUNGS-GEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 A61K7/13; C07C211/52		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	A61K ; C07C	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	GB,A,2 054 666 (L'OREAL) 18. Februar 1981 siehe das ganze Dokument ---	1,5,6,8
A	US,A,4 031 160 (KALOPISSIS, G.) 21. Juni 1977 siehe das ganze Dokument ---	1,5,6,8
A	FR,A,2 542 193 (BRISTOL-MYERS COMPANY) 14. September 1984 siehe das ganze Dokument ---	1,5,6,8
A	EP,A,0 252 351 (WELLA AG) 13. Januar 1988 siehe das ganze Dokument ---	1,5,6,8
<p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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 nahelegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
13. DEZEMBER 1991	03. 01. 92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	SIERRA GONZALEZ 	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9101565
 SA 50265

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 13/12/91
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

13/12/91

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A-2054666	18-02-81	FR-A- 2461494	06-02-81
		BE-A- 884417	22-01-81
		CA-A- 1151070	02-08-83
		CH-A- 645804	31-10-84
		DE-A, C 3028131	12-02-81
		JP-B- 1028004	31-05-89
		JP-C- 1549871	09-03-90
		JP-A- 56020506	26-02-81
		US-A- 4324553	13-04-82
US-A-4031160	21-06-77	BE-A- 676735	18-08-66
		CH-A- 451409	
		CH-A- 496655	30-09-70
		CH-A- 496656	30-09-70
		CH-A- 496657	30-09-70
		DE-A- 1543809	11-12-69
		DE-A- 1543808	11-12-69
		DE-A- 1619614	04-06-70
		FR-A- 1461395	
		GB-A- 1143588	
		GB-A- 1143589	
		NL-A- 6602821	07-11-66
		NL-A- 7114617	25-01-72
US-A- 3591323	06-07-71		
US-A- 4101576	18-07-78		
FR-A-2542193	14-09-84	US-A- 4566876	28-01-86
		AU-B- 552400	29-05-86
		AU-A- 2516084	13-09-84
		BE-A- 899111	10-09-84
		CA-A- 1223278	23-06-87
		CH-A- 660182	31-03-87
		DE-A- 3408301	13-09-84
		FR-A, B 2555572	31-05-85
		GB-A, B 2139218	07-11-84
		JP-A- 59170148	26-09-84
		NL-A- 8400729	01-10-84
		SE-A- 8401331	11-09-84
EP-A-0252351	13-01-88	DE-A- 3622784	21-01-88

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9101565
 SA 50265

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

13/12/91

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0252351		AU-B- 589795	19-10-89
		AU-A- 7693587	29-01-88
		WO-A- 8800042	14-01-88
		US-A- 4854935	08-08-89

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82