

# INNOVATIVE FARBSTOFFKONZEPTE ZUM FÄRBen VON HAAREN MIT ANSPRECHENDER ÄSTHETIK

Markus Speckbacher<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Forschungscampus Wella Germany GmbH, Hünfeld, Deutschland

*Farbstoffe faszinieren die Menschheit seit vielen Generationen. Farben wurden auch immer symbolträchtig verwendet. So war die Farbe Rot immer die Farbe der Herrscher, was auch seinerzeit durch natürliche Verknappung zurückzuführen war, wenn man bedenkt, dass man aus 8000 Purpurschnecken nur 1g natürlichen Farbstoff isolieren konnte der dann Verwendung zum Färben von Textilien fand. Im Mittelalter waren dann natürliche Farbstoffe wie Cochenille beliebt, die man damals schon ab 1532 in Mexiko nahezu „industriell“ herstellen konnte. Dies geschah durch die Ausbeutung von Cochenille-Schildläusen, die auf speziellen Kakteen Arten angesetzt wurden, die in großen Plantagen gezüchtet wurden. Ab 1824 hat man solche Plantagen dann auch in Spanien betrieben. 1834 war dann die Geburtsstunde der modernen Farbstoffchemie: Phenol und Anilin wurden im Steinkohleteer entdeckt. Schon 1856 versuchte der britische Student W. Perkin Anilin zu oxidieren in der Hoffnung Chinin zu isolieren das damals zur Bekämpfung der Malaria eingesetzt wurde. Er isolierte aber nach Extraktion mit Alkohol eine schwarzviolette Substanz, ein erster Phenazin Farbstoff, den man Mauvein nannte und sich vorzüglich zum Färben von Seide eignete. 1878 schließlich gelang es A. von Baeyer in München die erste kommerzielle Synthese von Indigo vorzustellen, die es erstmals ermöglichte, Baumwolle in großen Mengen zu färben, ohne auf die natürliche Gewinnung aus Pflanzen der Gattung Indigofera angewiesen zu sein. Das Färben von Haaren wurde seit dem Altertum, ähnlich wie bei Textilien, mit Naturfarbstoffen betrieben. So konnte man mit Küpenfarbstoffen wie Indigo und natürlichem Henna Farbveränderungen erzielen. Anfang des 20. Jahrhunderts wurde dann mit p-Phenylendiamin der erste Oxidationsfarbstoff eingesetzt der dann haltbare, dunkle Färbeergebnisse auf menschlichem Haar lieferte. In der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts entstanden dann in schneller Abfolge viele synthetische Farbstoffe, die für zahlreiche technische Anwendungen eingesetzt wurden. Die Forschung an kosmetischen Farbstoffen wurde dabei ebenfalls eifrig betrieben und stellt nach wie vor einen Schwerpunkt kosmetischer Forschung dar. Somit schließt sich der Kreis der Entwicklung von der Ästhetik zur Funktionalität und zurück zur Ästhetik.*

## **Aktuelle Methoden des Färbens von menschlichen Haaren und ein Blick hinter die chemischen Entwicklungen der Farbstoffe**

### **Grundlagen des permanenten und semipermanenten Färbens von menschlichen Haaren**

Das menschliche Haar besteht aus einer Vielzahl von Fibrillen, die aus alpha-Helix Keratinproteinen aufgebaut sind. Wichtig für das Färben der Faser ist das innere des Haars, der sogenannte Cortex. Dieser wird umgeben von einer schützende Cuticula Schicht, die im gesunden Zustand mit fest geschlossenen Schuppen das Haar umhüllt und so vor Umwelteinflüssen schützt. Das Keratin ist verschiedenen Aminosäuren wie Alanin, Serin, Arginin, Glycin und vor allem Cystein aufgebaut. Besondere Stabilität erhält die Fibrille durch feste Disulfidbrücken. Wird das Haar analysiert, dient die Anzahl an gefundenem, freiem

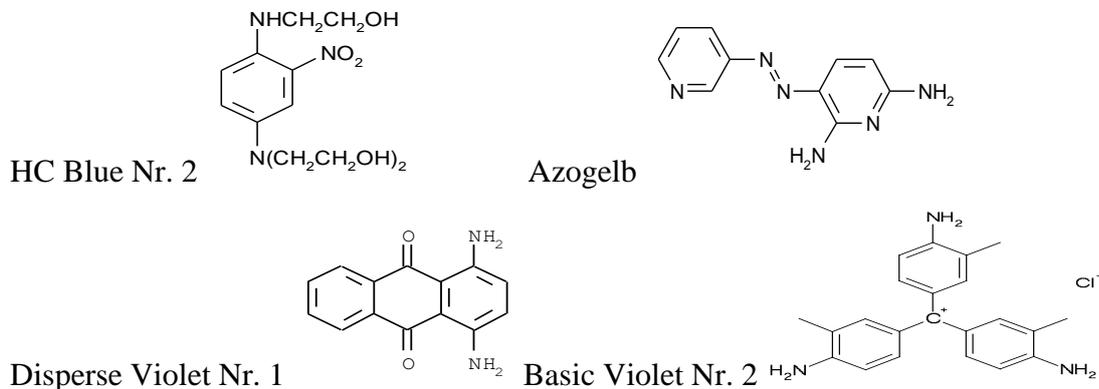
Cystein, als Maß für den Schädigungsgrad des Haares, d.h. je mehr Cystein nachgewiesen werden kann desto mehr Disulfidbrücken sind bereits aufgebrochen und desto mehr ist das Haar geschädigt. Der isoelektrische Punkt des Keratins beträgt  $\text{pH} = 3,6$ .

Das Haar ist damit im juvenilen Zustand sehr gut geschützt, was einen Färbeprozess vor erhebliche Herausforderungen stellt. Dazu muss die Oberfläche des Haares harmonisiert werden, da juveniles Haar vom Ansatz bis in die Spitzen uneinheitlich ist was aufgrund von verschiedensten Umwelteinflüssen nicht verwunderlich ist. Wenn das Haar mehr geschädigt ist, ist es für colorierende Maßnahmen zugänglicher als juveniles Haar. Dies geschieht am einfachsten durch Quellen der Proteinstruktur. Da der isoelektrische Punkt um Sauren liegt, kann man bereits bei  $\text{pH} = 7$  eine semipermanente Färbung mit Direktfarbstoffen durchführen, da man bereits einen gewissen Überschuss an negativen Ladungen auf der Oberfläche erzeugt hat. Erfolgt der Quellungsschritt im alkalischen Milieu mit Ammoniak oder anderen Alkylierungsmitteln wie Monoethanolamin, führt dies bei  $\text{pH} = 9$  zu einem deutlichen Überschuss an negativen Ladungen auf der Oberfläche. In diesem Zustand ist das Haar für eine Färbung zugänglich, da alle Regionen der Haaroberfläche nun harmonisiert sind und Farbstoffe von außen durch die Cuticula in den Kortex eindringen können. Für eine permanente Färbung ist es wichtig, dass die Färbung auch gleichmäßig erfolgt. Typischerweise verhält es sich so, dass das Haar in seiner kompletten Länge allerdings unterschiedliche Konzentrationen an natürlichem Eumelanin und auch Pheomelaninanteilen besitzt. Wenn diese nicht auf ein vergleichbares Niveau gebracht werden, erfolgt die Färbung uneinheitlich. Dazu ist es unumgänglich, dass mit Oxidationsmitteln hier eine gleichmäßige Verteilung der vorhandenen Melaninstrukturen geschaffen wird. Den Grad der Harmonisierung der Oberfläche kann nach Belieben mit verschiedenen Konzentrationen an Wasserstoffperoxid, was das bevorzugte, und gebräuchlichste Oxidationsmittel ist, eingestellt werden.

Die Anforderungen an die Färbemittel sind mannigfaltig, um eine verträgliche kosmetische Applikation durchführen zu können. So müssen diese wasserlöslich sein, ggf. auch applizierbar in wässrig alkoholischen Zubereitungen, und  $\text{pH}$  stabil sein und grundsätzlich in einem Bereich von  $\text{pH} 3-11,5$  ihre volle Färbeleistung entfalten. Eine gute Stabilität gegen Licht und Abrieb muss ebenso gewährleistet sein wie eine zufriedenstellende Waschechtheit. Die Applikationszeit sollte deutlich unter 60 min. liegen und die dazu benötigte Temperatur darf  $40^\circ\text{C}$  nicht überschreiten. Zuletzt müssen alle Haarfarbstoffe in der EU ein sog. Dossier vorweisen, was ihre Unbedenklichkeit in der Anwendung bescheinigt.

Semipermanente Färbungen, auch Tönungen genannt, werden eingesetzt, um farbliche Akzente zu setzen oder kurzfristige, meist modische Farbwechsel zu realisieren die nur bis zu maximal 6 Haarwäschen eine akzeptable Färbung ergeben. Auch werden diese Farbstoffe zur Farbauffrischung eingesetzt. Die Applikation erfolgt bei  $\text{pH} = 7$  und erfordert keine Oxidationsmittel. Damit ist auch grundsätzlich keine Aufhellung damit verbunden. Die Färbung erfolgt auch nicht im Kortex, also im Innern des Haares, sondern es handelt sich dabei ausschließlich um eine Oberflächenfärbung die man auch als Ringfärbung bezeichnet. Die neutralen und kationischen Farbstoffe haften damit durch elektrostatische Wechselwirkungen an der leicht negativ geladenen Oberfläche des Haares. Anionische Farbstoffe werden nur in einem geringen Umfang eingesetzt, da die Farbstoffe grundsätzlich bei diesen Bedingungen schlechter haften und eine starke Tendenz haben die Kopfhaut anzufärben. Viele

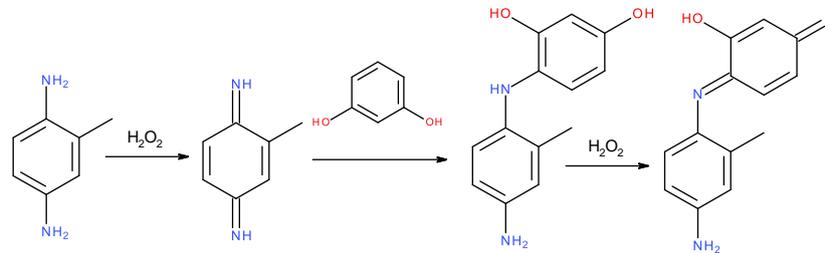
Lederfarbstoffe sind anionische Farbstoffe, die eine sehr gute Haltbarkeit aufweisen, was eben auch die starke Kopfhautanfärbung erklärt. Gängige neutrale und kationische Farbstoffe sind wie folgt:



Die weitaus größte Gruppe an Haarfarbstoffen bilden die sogenannten oxidativen Farbstoffe. Diese sind natürlich keine Farbstoffe im eigentlichen Sinne, sondern in der Regel aromatische Vorstufen die dann direkt im Haar oxidativ zu einem Chromophor gekuppelt werden. Diese Methodik erweist sich als gut handhabbar und gehört zu den permanenten Haarfarben die mindestens 15 Wäschen und auch mehr überstehen, ohne nennenswerte Einbußen beim Farbergebnis. Diese Färbung wird im alkalischen Milieu unter dem Einfluß von Wasserstoffperoxid und Alkalisierungsmitteln bei pH=9 appliziert. Der große Überschuss an negativer Ladung an der Haaaroberfläche ermöglicht es den kleinen oxidativen Vorstufen, leicht in den Kortex des gequollenen Haares zu penetrieren und sich oxidativ mit entsprechenden Partnern zu einem farbigen Chromophor zu kuppeln. Diese Art der Färbung hat den Vorteil dass nun eine gleichmässige Färbung vom Ansatz zur Spitze möglich wird, da wie schon erwähnt, die Oberfläche des Haares und auch die Verteilung des noch vorhandenen natürlichen Melanins harmonisiert ist. Je nach Stärke des Oxidationsmittels kann nun unterschiedlich stark aufgehellt werden um das gewünschte Farbergebnis zu steuern. Die Applikationszeit beträgt etwa 20-30 Minuten bei Raumtemperatur oder moderater Wärmezufuhr bei maximal 35°C. Dabei ist es wichtig dass die Wärmezufuhr einheitlich appliziert wird, da sonst der Längen-Spitzenausgleich, also die gleichmäßige Färbung vom Ansatz zu den Spitzen nicht gewährleistet ist, da Wärme die Kinetik der Kupplungen beeinflusst. Da man in einer Farbnuance eine bestimmte Anzahl unterschiedlicher Kupplungsreaktionen ablaufen lässt, die untereinander ebenfalls unterschiedliche Reaktionskinetiken aufweisen, muss der Frisör entscheiden ob, und wenn ja, wieviel Wärmezufuhr für eine spezielle Farbnuance notwendig wird um das gewünschte Färbeergebnis zu erhalten. Außerdem muss man die grundsätzlich leichtere Aufnahme der Färbung in den naturgemäß geschädigteren Spitzen gegenüber dem Haaransatz berücksichtigen. Nach vollendeter oxidativer Kupplung wird das Haar ausgewaschen und mit einem sauren Conditioner behandelt. Damit wird der natürliche isoelektrische Punkt des Keratins wiederhergestellt und die Fibrillen beginnen sich wieder zu schließen. Der neu applizierte Farbstoff bleibt damit fest im Kortex verankert. Durch die gleichmäßige Aufhellung des natürlichen Melaninbesatzes durch Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel, kann nun mit der vollkommenen Grauabdeckung ein wesentliches Bedürfnis des Kundenwunsches erfolgreich adressiert werden, was mit nicht-oxidativen semipermanenten Farbstoffen nicht möglich wäre. Klassische Oxidationsvorstufen, die man

auch als Entwickler bezeichnet, sind Derivate des p-Phenylendiamins, sowie Diaminopyrazolderivate. Als Kuppler-Substanzen fungieren meta-substituierte Aromaten wie etwa Derivate des Resorcins, Benzomorpholin, Aminophenole etc. Exemplarisch kann eine oxidative Kupplung von p-Toluidin-1,4-diamin mit Resorcin wie folgt skizziert werden:

Abbildung 1:



Mit einer Vielzahl von Entwickler - und Kupplersubstanzen lassen sich auf diese Weise mannigfaltige Kombinationen direkt im Haar herstellen, was in der Gesamtheit zu einer gestimmten Farbnuance führt. Eine geschickte Auswahl an Kombinationen mit den verfügbaren oxidativen Farbvorstufen ermöglicht es dem Formulierer eine Vielzahl von verschiedenen Farbtönen zu formulieren. Namhafte Hersteller können bis zu 200 verschiedene Nuancen in einer Produktlinie realisieren, angefangen von Naturtönen (schwarz/braun/natürliches Blond) über modische Rottöne bis hin zu Spezialblondtönen. Die Wasserstoffperoxidkonzentration liegt üblicherweise im Bereich von 2 Vol. % bei sog. Intensivtönungen und kann von 6 Vol.% über 9 Vol.% bis zu einem Maximum an 12 Vol.% reichen. Je nachdem welcher Aufhellungsgrad und welche Farbtiefe oder auch Brillanz bei modischen Tönen gewünscht wird, kann mit diesem Freiheitsgrad operiert werden.

Eine Blondierung hingegen benötigt noch weitaus stärkere Oxidationsmittel. Hier kommen Kombinationen aus Wasserstoffperoxid mit verschiedenen Konzentrationen (bis max. 12Vol.%) und Persulfaten, meist deren Ammonium - und Kaliumsalze, auch Percarbonate, zum Einsatz. Dabei werden reaktive Sauerstoffradikale gebildet, die das Melanin angreifen und abbauen können. Man nutzt die unterschiedlichen Kinetiken der verschiedenen Persulfatsalze aus, um eine gleichmäßige Aufhellung, und vor allem den gewünschten Aufhellungsgrad, in einer bestimmten Zeit zu erreichen. Aufgrund der starken Oxidationswirkung, nicht nur auf das Melanin, sondern auch auf die Keratinfibrillen ist ein Bleichvorgang auf 30-40 min. beschränkt, um die Keratinschädigung in einem akzeptablen Rahmen zu halten. Häufig beobachtet man dabei eine unschöne gelb/orange Färbung nach der Blondierung. Dies kommt durch einen unvollständigen Abbau der langen Eumelaninketten zustande, da Oligomere des Eumelanins immer noch gelblich gefärbt sind. Dazu kommt die höhere Resistenz von Phäomelanin gegenüber radikalischen Angriffen reaktiver Sauerstoffspezies. Phäomelanin ist hauptsächlich für natürliche Rottöne verantwortlich, ein unvollständiger Abbau führt daher zu vermehrten, unerwünschten gelb-orangen Nuancen. Die Verteilung von Eumelanin und Phäomelanin sowie die Länge der Polymerketten wird maßgeblich von ethnischen Faktoren bestimmt. Daher müssen die Farb - und Blondierungstechniken sehr individuell von Frisören eingestellt und vor der Anwendung bewertet werden. Diesem unschönen gelb/orange Farbergebnis nach der Blondierung kann mit sog. „Glossing-Anwendungen“, die direktziehende Blaufarbstoffe enthalten, entgegengewirkt werden. Der unerwünschte Gelbstich wird dadurch optisch

abgepuffert. Der Nachteil ist allerdings, dass sich diese Farbstoffe mit der Zeit wieder auswaschen und somit die Haltbarkeit von modischen Blondtönen ebenfalls eine große Herausforderung für die Forschung bleibt. Die folgende Abbildung zeigt schematisch eine elektronenmikroskopische Aufnahme von unbehandeltem Haar (links) und blondiertem Haar (rechts). Man sieht deutlich die entstandenen Hohlräume, wo das Melanin abgebaut wurde. Dadurch verliert das Haar auch an Festigkeit was man auch als Schädigungseffekt wahrnimmt.

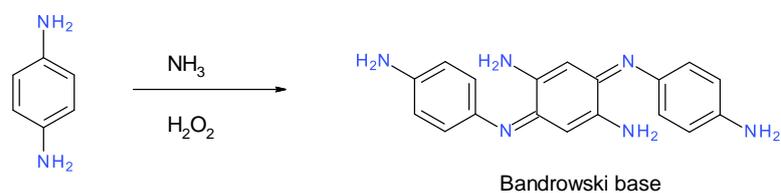
Abbildung 2:



### Aktuelle Entwicklungen und Herausforderungen in der chemischen Synthese von oxidativen Farbvorstufen

Wie bereits erwähnt finden p-Phenylendiamine breite Anwendung im permanenten Färbesektor. Dies ist bedingt durch ihre große Reaktivität bei Kontakt mit Oxidationsmitteln. Da die para-substituierten Aromaten sehr leicht die Chinon-Struktur bilden, entstehen hochreaktive Zwischenstufen die mit anderen, elektronenreichen Aromaten koppeln können. Leider werden p-Phenylendiamine sehr leicht von T-Zell Rezeptoren, einem Proteinkomplex, der auf der Oberfläche von T-Lymphozyten verankert ist, als körperfremde Stoffe erkannt, was dann der Auslöser für allergische Reaktionen sein kann. Das doppelte Kupplungsprodukt mit sich selbst, die sogenannte Bandrowski-Base<sup>1</sup>, ist als ein besonders schwerwiegender allergieauslösender Stoff bekannt.

Abbildung 3:



Diese Selbstkupplung lässt sich nicht ausschließen und stellt daher ein enormes Risiko für Verbraucher dar. Deswegen ist die Suche nach alternativen Derivaten von p-Phenylendiamin Gegenstand der Forschung. Seit einigen Jahrzehnten kennt man das etwas weniger allergieauslösende p-Toluidindiamin. Die ortho-ständige Methylgruppe erweist sich aber nicht als ausreichend groß, um einer Bindung an die T-Zell Rezeptoren vollständig zu entgehen. Der entscheidende Durchbruch gelang der Forschung der Firma Wella mit der Präsentation des p-Phenylendiamin Derivates 2-Methoxymethyl-paraphenylendiamin, auch kurz als MBB (Methoxymethy-diamino-Benzene Base) bezeichnet. Die verlängerte Kette in ortho-Position

verhindert nun weitestgehend das Andocken der Substanz an die T-Zell Rezeptoren und somit entgeht es in deutlich größerem Ausmaß als die anderen Vertreter einer Immunantwort<sup>2</sup>. Dieses Design wurde bewusst so gestaltet, dass man trotz einer ausladenden Seitenkette aber keine elektronische Verschiebung der oxidativ gebildeten Farbstoffe provoziert. Die Methoxymethyl-Gruppe kann die Elektronendichte im aromatischen Kern nicht entscheidend beeinflussen. Damit ist es als direkter Ersatz der traditionellen p-Phenylendiamine verwendbar, ohne dass Einbußen bei der Färbeleistung erkennbar sind. Neueinführungen von Rohstoffen bedeutet aber für eine Firma in der Regel immer, wie etwa neuartige Moleküle mit überzeugenderen Färbereigenschaften oder wie im Beispiel des 2-Methoxymethylparaphenylendiamins, einer deutlich verbesserten Verträglichkeit, der als Kundenvorteil wahrgenommen wird, dass die Preise für die entsprechenden Rohstoffe steigen. Um Fortschritt und Innovation im ökonomischen Gleichgewicht zu halten, müssen hier überlegene Synthesemethoden entwickelt werden. Dies ist ein jahrelanger Prozess, der durch vielfältige Stufen der Entwicklung führt. Die größte Herausforderung stellt immer die geforderte Reinheit der Materialien dar. In der EU ist es üblich, dass behördlicherseits ein Dossier erstellt wird, das die genauen Anforderungen definiert, die sich dann in einer Produktspezifikation niederschlagen. Nach der üblichen Entwicklungsarbeit im Labormaßstab erfolgt die Überführung in den Pilotmaßstab und dann die Skalierung auf einen typischen großtechnischen Batch-Prozess, der pro Ansatz 300kg und mehr betragen kann. Exemplarisch sollen hier nun 3 verschiedene Synthesemöglichkeiten dieser vermeintlich einfachen Struktur behandelt werden. Ein erster Ansatz geht davon aus, den ersten Stickstoff als Nitrogruppe in das gut zugängliche Chlorbenzylchlorid einzuführen<sup>3</sup>:

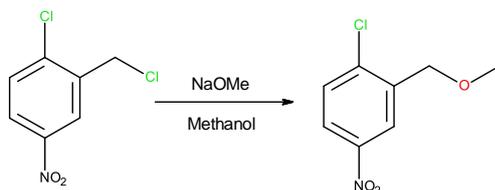
Abbildung 4:



Anschließend wird der Ether durch klassische Williamson

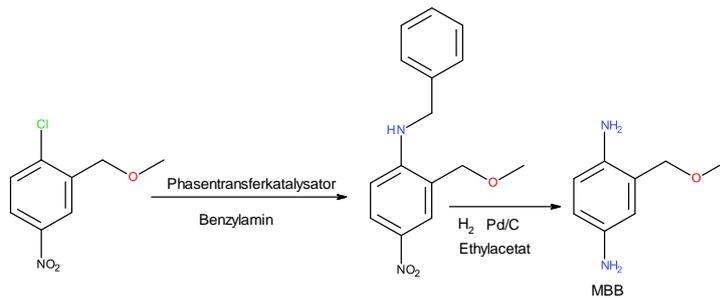
Ethersynthese aufgebaut:

Abbildung 5:



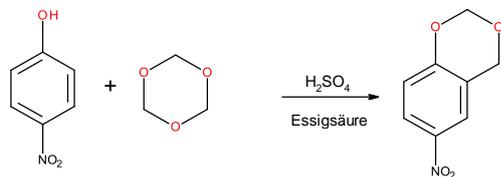
Durch nukleophile aromatische Substitution mit Benzylamin gelingt die Einführung des zweiten Stickstoffs glatt, da die para-ständige Nitrogruppe den nukleophilen Angriff unterstützt. Es gibt auch Versuche, den Stickstoff direkt mit Ammoniak unter Druck einzuführen, was prinzipiell möglich ist. Allerdings bleiben die Ausbeuten hinter der Variante mit Benzylamin deutlich zurück und die Produktionskosten für die apparative Durchführung steigern sich dadurch enorm, so dass das teurere Benzylamin gegenüber Ammoniak trotzdem ökonomische Vorteile bringt. Die gleich darauffolgende Hydrierung reduziert zum einen die Nitrogruppe und zum anderen wird die Benzylgruppe als Toluol abhydriert, was dann das gewünschte Produkt liefert.

Abbildung 6:



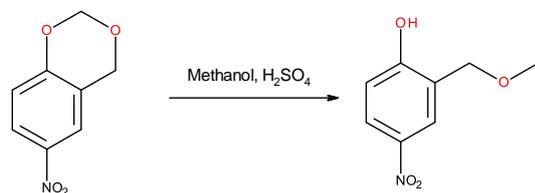
Eine weitere Möglichkeit MBB zu synthetisieren, beginnt mit der Bildung eines zyklischen Ethers ausgehend von p-Nitrophenol mit Trioxan, dem zyklischen Derivat des Formaldehyds unter Katalyse von Essigsäure unter schwefelsauren Bedingungen<sup>4</sup>.

Abbildung 7:



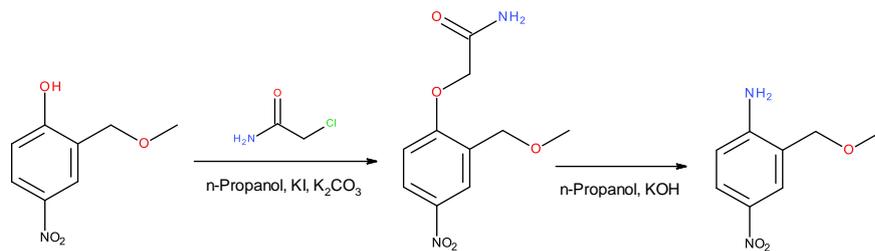
Die Öffnung des alicyclischen Rings wird dann, erneut unter stark schwefelsauren Bedingungen, durch mehrstündiges Erhitzen in Methanol, idealerweise unter Druck im geschlossenen Reaktor, durchgeführt.

Abbildung 8:



Eine besondere Herausforderung beim Aufbau von Para-Phenylendiaminen, besonders wenn sie substituiert sind, ist die Einführung des zweiten Stickstoffs. In diesem Fall kann die phenolische OH-Gruppe in einer SN<sub>2</sub>-Reaktion mit Chloressigsäureamid zur Reaktion gebracht werden. Durch Aktivierung mit Kaliumkarbonat als Base kann der Angriff des Säurechlorids gut ablaufen. Besonders vorteilhaft ist es, um die Ausbeute zu steigern, wenn man vorher einen Halogenaustausch durchführt um statt dem Chlorid, mit einem Iodid, eine bessere Abgangsgruppe zu haben. Dies gelingt sehr gut mit einer intramolekularen Finkelstein Reaktion, die ebenfalls nach einem SN<sub>2</sub>-Mechanismus abläuft. Bei der so gebildeten Zwischenstufe kann nun der elektronenziehende Effekt der para-ständigen Nitrogruppe ausgenutzt werden, um eine intramolekulare Umlagerung zu provozieren. Unter Einwirkung von starken Basen wie Kaliumhydroxid, gelingt diese, als Smiles Reaktion bekannte Umlagerung, sehr elegant und führt nun sehr vorteilhaft zur Einführung der gewünschten Aminogruppe. Die terminale Aminogruppe greift intramolekular den aromatischen Kohlenstoff an der 1-Stellung an und vollendet den Austausch des Sauerstoffs mit dem gewünschten Stickstoff eben an dieser Position. Die Verwendung von n-Propanol bleibt aber wichtig, um den höheren Siedepunkt dieses Alkohols auszunutzen, da die Umlagerung Temperaturen von deutlich >85°C erfordert.

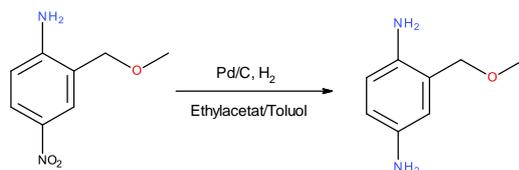
Abbildung 9:



Die nachfolgende

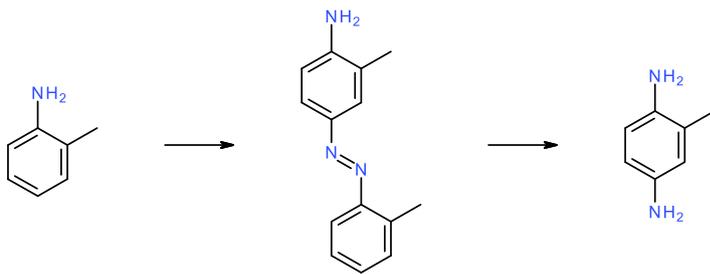
Hydrierung der verbleibenden Nitrogruppe erfolgt zweckmäßig mit Wasserstoff auf Palladium/Kohle als Standardkatalysator in Ethylacetat. Dabei ist zu beachten, dass es vorteilhaft ist, wenn man im leicht alkalischen Bereich arbeitet, da sonst die Ethergruppe teilweise zur Hydroxy-methyl Gruppe oder gar zur Methylgruppe abhydriert wird. Dies würde zu unerwünschten Nebenprodukten führen, die aber durch die oben erwähnte Spezifikation klar limitiert sind. Dabei wird der Katalysator mit wässrigem Ammoniak vor der Reaktion gewaschen und kann dann direkt eingesetzt werden. Die Isolierung birgt auch noch gewisse Schwierigkeiten, da die Kristallisationsneigung des MBB deutlich weniger ausgeprägt ist als beispielsweise von PPD. Die raumerfüllende Seitengruppe stört bei der Ausbildung eines Kristallgitters, und dies muss bei der Isolierung berücksichtigt werden, da sonst amorphes, an der Oberfläche sehr reaktionsfähiges, also oxidationsanfälliges Produkt entstehen würde. Dies färbt das Material sehr schnell dunkel und das Material verliert damit seine kosmetische Akzeptanz, da reines, gut kristallisiertes MBB leicht beige gefärbt ist. Dazu muss eine etwas aufwendige Isolierung mit Hilfe eines Lösungsmittelaustausches nach der Hydrierung gemacht werden. Das Ethylacetat, das sich als vorteilhaftes Lösungsmittel zur Unterdrückung von Nebenprodukten während der Hydrierung bewährt hat, muss schrittweise mittels Destillation im milden Vakuum mit Toluol ausgetauscht werden, wo das MBB eine deutlich schlechtere Löslichkeit besitzt. Bei der Reduktion der Temperatur, kristallisiert dann reines MBB bei etwa 40°C aus.

Abbildung 10:



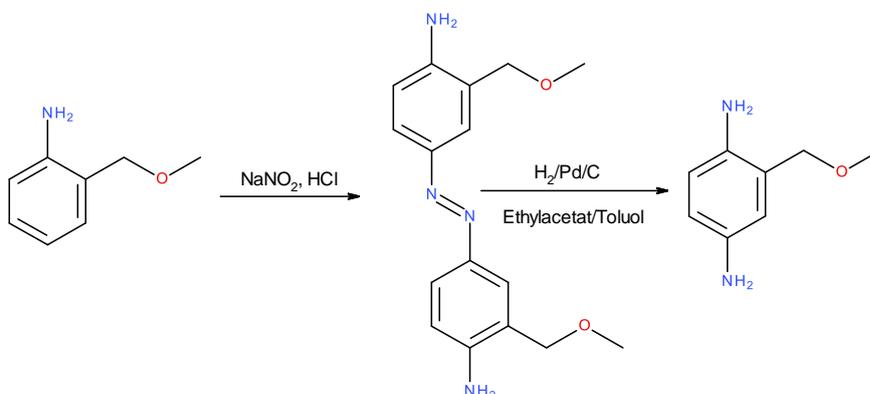
Eine weitere Möglichkeit MBB zu synthetisieren, ergibt sich aus der Adaption des bekannten *Dupont Prozesses* in Anlehnung an die großtechnisch etablierte Produktion von PPD und p-Toluidin-1,4-diamin<sup>5</sup>. Dabei nutzt man die Möglichkeit aus, ganz allgemein, durch eine Diazotierung und anschließender Spaltung der neu gebildeten Azoverbindung, einen Stickstoff, vornehmlich in der para-Stellung einzuführen. Nach *Dupont* gelingt dies eben auch durch das Prinzip der Selbstkupplung, wobei kein separater Stickstoffdonor mittels Diazotierung bereitgestellt werden muss. Der Vorteil ist dann, dass die beiden aromatischen Spaltamine identisch sind und somit keine Nebenprodukte gebildet werden die aufwendig abgetrennt werden müssen. Allgemein läuft dies nach folgendem Schema ab:

Abbildung 11:



Dabei nutzt man die Möglichkeit der Selbstkupplung aus, die mit einer vorherigen Diazotierung des Anilinderivates einhergeht, was dann direkt mit dem nicht diazotierten Anilinderivat kuppelt. Die anschließende reduktive Spaltung der Azogruppe mittels Wasserstoffhydrierung liefert dann 2 Einheiten des gewünschten PPD-Derivats, was eine attraktive Atomökonomie in Aussicht stellt. Diese Technik lässt sich auch vorteilhaft auf die Gewinnung von MBB abbilden. Dazu muss aber erst das Startmolekül in technischen Mengen verfügbar gemacht werden. Das dafür notwendige 2-Methoxy-methyl-anilin ist bei weitem ein nicht so verbreiteter Grundstoff wie etwa das p-Nitrophenol. Eine gut zugängliche Substanz stellt das 2-Nitro-benzylalkohol dar, das in einem ersten Schritt hydriert wird und anschließend mit Methanol in schwefelsaurer Lösung methyliert wird. Das so erhaltene 2-Methoxy-methyl-anilin<sup>6</sup> kann nun für die Diazotierung eingesetzt werden. Bei der Diazotierung muss man allerdings beachten, dass die Reaktion auch über ein Triazen-Derivat als Zwischenverbindung abläuft, die sich dann zur gewünschten Azoverbindung umlagert. Die Reaktionsführung, die u.a. eine genaue Kontrolle des pH-Wertes erfordert, ist hier durchaus anspruchsvoll, um die Bildung von Nebenprodukten zu minimieren. Der so erhaltene Azofarbstoff kann gut isoliert werden und anschließend reduktiv unter Wasserstoffhydrierung selektiv gespalten werden. Auch hier gilt wie bei der oben beschriebenen Synthese, dass der Hydrierkatalysator vor der Reaktion mit wässrigem Ammoniak leicht alkalisch eingestellt wird, um ein eventuelles Abhydrieren der Methoxymethyl-Gruppe zu verhindern. Grundsätzlich erfolgt die Isolierung wie oben beschrieben, mit Hilfe eines aufwendigeren Lösungsmittelaustausches von Ethylacetat hin zu Toluol, wo das MBB dann kristallisiert werden kann.

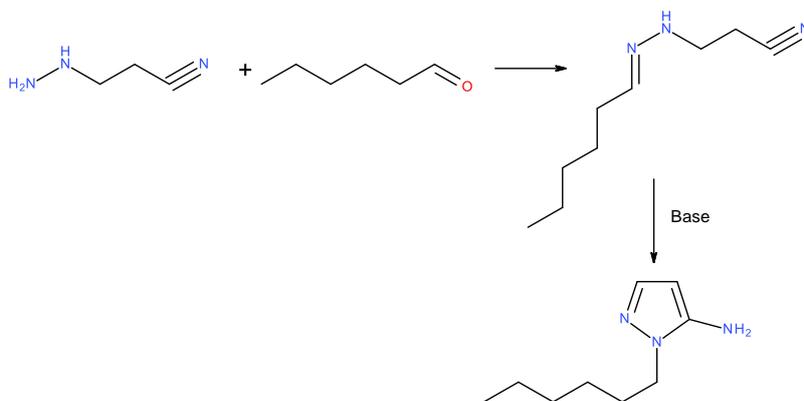
Abbildung 12:



Es sind für das MBB in den letzten 15 Jahren weitere bedeutsame Synthesemöglichkeiten publiziert worden und sie sind auch heute noch Gegenstand intensiver Forschung, da das Streben nach ständiger Verbesserung von Synthesemethoden einerseits ökonomischen Aspekten zu folgen ein wichtiges industrielles Thema bleibt, und andererseits auch Umweltaspekte (vgl. Green Chemistry) immer stärker in den Vordergrund rücken. Die staatliche Regulation der chemischen Produktion nimmt weltweit zu, was ausdrücklich zu begrüßen ist. Dies stellt die Industrie aber vor immer neue Herausforderungen. Nachteile, wie der großvolumige Einsatz von organischen Lösungsmitteln, die oft nicht recycelt werden können, da es sich am Ende um Lösungsmittelgemische handelt, langes Erhitzen über einen längeren Zeitraum und andere energieintensive Prozesstechniken erfordern es, hier weiter nach nachhaltigeren Methoden zu forschen.

Das MBB ist ein sehr gutes Beispiel wie die kosmetische Industrie auf Nachhaltigkeit und Konsumentensicherheit reagiert, weil dadurch, wie beschrieben, ein echter „game-changer“ auf den Markt gebracht wurde, um das Risiko von allergischen Sensibilisierungen bei der Anwendung von permanenten Haarfarben weiter drastisch zu senken. Das ist nicht nur von Bedeutung für den Endkonsumenten aber gerade auch im Hinblick auf professionelle Anwender, wo eine Berufsunfähigkeit schnell zum Dilemma werden kann. In den letzten 2 Jahrzehnten gelangen aber auch weitere Durchbrüche bei absolut neuen Farbnuancen, gerade im Hinblick auf die wichtigen brillanten Rottöne. Die Entwicklung des N-Hydroxyethyl-4,5-diamino-pyrazol Sulfats als dominanter Rotentwickler hat den Markt nachhaltig verändert. Ein Nachteil dieser Substanzklasse ist aber die etwas schlechtere Haltbarkeit der Rottöne gegenüber Naturtönen. Die Wella Forschung hat sich dieser Thematik erneut angenommen und das Problem durch die Einführung einer C-6 Alkylkette weiter verbessert<sup>7</sup>. Der längere Alkylrest bringt im Gegensatz zum Hydroxyethyl-Rest ein deutlich unpolares Element in das Molekül. Dadurch ist zwar die Formulierung aufgrund der etwas reduzierten Wasserlöslichkeit etwas schwieriger, aber die Haltbarkeit gegenüber Shampoo-Behandlungen ist deutlich verbessert. Die Synthese erfolgt in mehreren Schritten, beginnend mit dem ersten Zwischenprodukt Cyanoethyl-hydrazin, das aus der Kondensation von Hydrazin mit Acrylnitril entsteht. Dieses wird dann mit Hexanon zur Reaktion gebracht, um das Rückgrat des Pyrazols mit dem korrektem Substitutionsmuster festzulegen. Die unmittelbare Behandlung mit einer starken Base ermöglicht den Ringschluss, ohne die Zwischenstufe isolieren zu müssen.

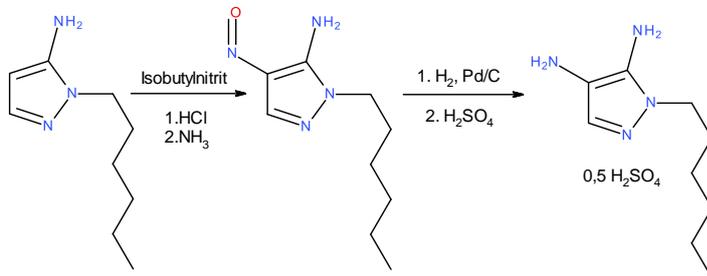
Abbildung 13:



Die Einführung des vicinalen Stickstoffs gelingt mit einer spezifischen Nitrosierung mit Isobutylnitrit als Reagens.

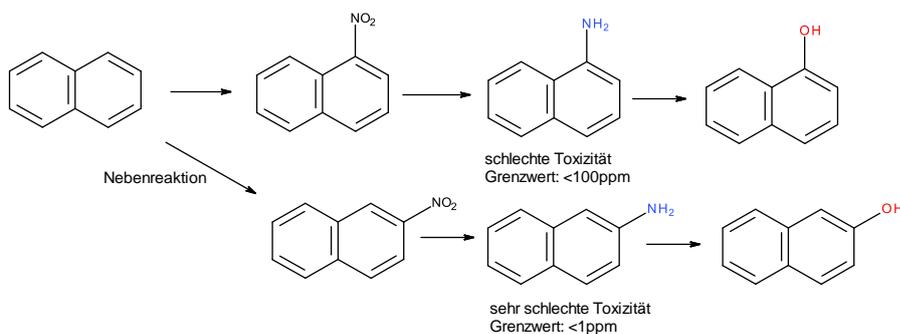
Die stark salzsaure Lösung muss dann mit Ammoniak neutralisiert werden, bevor mit dem letzten Schritt, die palladiumkatalysierte Hydrierung mit Wasserstoff, das N-Hexyl-4,5-diamino-pyrazol Hemisulfat, erhalten werden kann.

Abbildung 14:



Dieses Material wird im größeren Tonnenmaßstab kommerziell seit 2018 verwendet. Grundsätzlich bleibt die Erforschung neuartiger aromatischer Amine, die als Oxidationsfarbstoffvorstufen verwendet werden können, ein zentrales Gebiet der Haarfarbstoffforschung. Das ist zum einen dadurch bedingt, dass regulatorische Eingriffe spürbarer werden, d.h. dass es immer wieder zu Verboten einzelner Substanzen in der EU kommt, zum anderen sucht man eben auch nach Materialien, die verbesserte Färbereigenschaften aufweisen oder eben, wie im Falle des MBB, auch bessere Verträglichkeiten für den Konsumenten aufweisen. Der Forschung nach alternativen Synthesemethoden für bekannte Substanzen bleibt allerdings auch ein zentraler Punkt der industriellen Forschung. Die Gründe dafür können, wie bereits oben beschrieben, sehr vielfältig sein. Manchmal kommt es auch auf den Syntheseweg darauf an, ob stark reglementierte Verunreinigungen auftreten, oder nicht. Daher legt die Syntheseforschung auch hier ein besonderes Augenmerk auf diese Fälle. Ein Beispiel dafür ist die Synthese von alpha-Naphthol, eine gebräuchliche Kupplervorstufe im oxidativen Färbesystem. Es gibt grundsätzlich 2 verschiedene Möglichkeiten die OH-Gruppe an der 1-Position einzuführen. Eine erste Möglichkeit besteht darin das Naphthalin unter Standardbedingungen zu Nitrieren. Dabei kommt es allerdings zu einer Nebenreaktion an der 2-Position. Die folgende Hydrierung zum entsprechenden Naphthylamin stellt die nächste Zwischenstufe dar. Diese beiden Zwischenstufen sind sehr stark kanzerogen, das 2-Naphthylamin als potentiell Nebenprodukt ist sogar auf <1ppm Gehalt im Rohstoff reglementiert. Das Naphthol wird schließlich durch Diazotierung des Naphthylamins mit anschließender „Phenolverkochung“ erhalten.

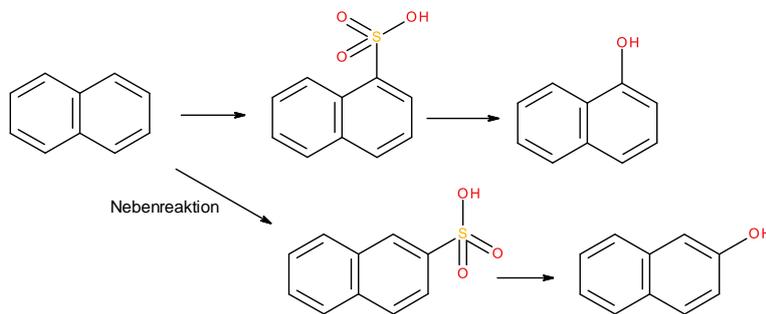
Abbildung 15:



Es bleibt hier aber problematisch, die Grenzwerte für die beiden Naphthylamine in der großtechnischen Synthese im Endprodukt einzuhalten.

Alternativ dazu bietet sich die Sulfonierung des Naphthalins an. Unter stark sauren Bedingungen mit Schwefelsäure und Oleum wird bevorzugt die 1-Position am Naphthalin substituiert. Es gibt aber auch hier die unerwünschte Nebenreaktion in der 2-Position. Anschließend erfolgt unter stark alkalischen Bedingungen in der Alkalischmelze die Umwandlung in das jeweilige Naphthol-Derivat. Das 2-Naphthol hat eine verträgliche Toxizität und kann durch Umkristallisation bzw. Destillation gut vom Hauptprodukt abgereichert werden. Die eventuell noch anfallenden sulfonierten Zwischenstufen sind toxikologisch eher unbedenklich.

Abbildung 16:



Allerdings stellt dies einen sehr energieintensiven Prozess dar, vor allem, was die Sulfonierung betrifft. Außerdem besteht die Gefahr, dass unangenehm riechende schwefelhaltige Komponenten das Material im ppm-Bereich kontaminieren können, was für eine kosmetische Qualität nicht präferiert ist. Am Ende ist es wichtig, verschiedene Synthesewege großtechnisch zur Auswahl zu haben und um dann jeweils entscheiden zu können welcher Batch tatsächlich akzeptiert werden kann. Dies ist nur ein Beispiel, die die komplexe Versorgungslage (Supply Chain) von stark reglementierten Rohstoffen der kosmetischen Industrie illustrieren soll.

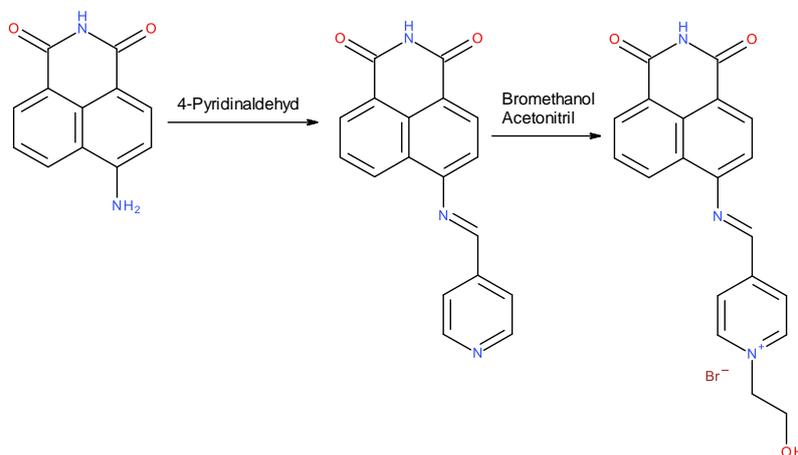
## Alternative Färbesysteme – Innovative Konzepte zur Färbung von Haaren

### Innovationen mit neuartigen Farbstoffen für bestehende Färbetechniken

Ein besonderes Interesse gilt seit vielen Jahrzehnten, auch in der kosmetischen Industrie, die Erforschung neuer Farbstoffe. Auch wenn bereits sehr viele verschiedene Substanzklassen beschrieben sind, gelingt es immer wieder, neue Farbstoffe mit sehr speziellen Eigenschaften, maßgeschneidert für die jeweiligen kosmetischen Anwendungen, zu kreieren. Basierend auf gebräuchlichen, aber auch weniger übliche Substanzklassen, entstehen eine Vielzahl von innovativen Konzepten, neue Farbstoffe auf deren Wirksamkeit in bestehenden Formulierungen, zu testen und etwaige Verbesserungen gegenüber etablierten Stoffen festzustellen. Speziell im Bereich der Haarfarbe ist oft der Farbstoff an sich, das entscheidende Material, um sich von der Konkurrenz, also dem Stand der Technik, abzugrenzen. Dabei spielen auch Nischenmärkte eine gewisse Rolle. Ein wichtiger Punkt für Konsumenten ist immer, dass das Haar natürlichen Glanz aufweist. Dies wird naturgemäß mit gesundem, wenig

geschädigtem Haar assoziiert. Eine Möglichkeit ist es, fluoreszierende Farbstoffe zu verwenden, die, speziell auf dunklerem Naturhaar oder in Naturtönen vorgefärbt, einen besonderen Glanzeffekt aufweisen. Dabei ist es wichtig, dass es sich um eine möglichst kurzweilige Emission handelt, also idealerweise im grünen Bereich, so dass der Farbstoff an sich nur eine schwach gelbliche Eigenfärbung aufweist. Das ergibt den besten Effekt. Eine weitere wichtige Voraussetzung für den Einsatz in kosmetischen Mitteln ist natürlich auch eine ausreichende Wasserlöslichkeit. Das stellt oft eine große Hürde dar, da viele technische Farbstoffe eben in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Anionische Farbstoffe sind, wie bereits erwähnt, ungünstig, da sie eine große Tendenz zur Anfärbung der Kopfhaut haben. Viel besser sind daher kationische Farbstoffe geeignet. Optische Effekte, wie etwas die Fluoreszenz sind aber oft in Wasser, aufgrund des quenchenden Verhaltens von Wasser auch oft schwierig zu realisieren. Man hat nun gefunden, dass zum einen Naphthalinderivate und andererseits heterozyklische Hydrazonefarbstoffe geeignet sind, diese Effekte sehr schön zu zeigen<sup>8, 9</sup>. Kommerziell gut erhältliches 4-Amino-naphthalindicarboximid lässt sich mit 4-Pyridinaldehyd in essigsauerm Medium leicht zu einer Schiff'schen Base kondensieren. Mit Bromethanol steht ein gebräuchliches Reagenz zur Verfügung um den Pyridinstickstoff zu quaternisieren um somit eine kationische Ladung zu erzeugen. In diesem speziellen Fall ist der quaternisierte Stickstoff aber nicht nur ein kationisches Zentrum, sondern stellt auch eine starke Akzeptorwirkung dar, was einen bathochromen Effekt auslöst. Der so gebildete Farbstoff ist leicht gelb und verfügt durch die starren Bindungen, also dass keine freien Drehungen der Symmetrieachse gegeben sind, über eine ausgeprägte Fluoreszenz.

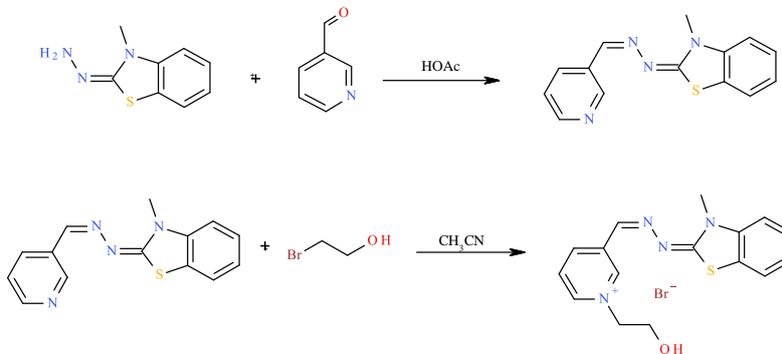
Abbildung 17:



Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden auch einige neuartige, heterozyklische Hydrazonefarbstoffe untersucht<sup>10</sup>. Dabei wurde gefunden, dass diejenigen die einen Pyridinrest enthalten, wobei der Pyridinstickstoff in Position 3 steht, die besten Fluoreszenzeigenschaften aufweist. N-Methyl-benzothiazolhydrazin stellt hierbei eine hervorragende Ausgangsverbindung dar, die kommerziell gut zugänglich ist und sich leicht mit heterozyklischen Aldehyden kondensieren lässt. Im essigsaueren Medium gelingt die Kondensation glatt mit nahezu quantitativer Ausbeute. Die darauffolgende Quaternisierung des Pyridinstickstoffs erfolgt vorteilhaft in Acetonitril mit Bromethanol. Auch hier ist die positive Ladung nicht nur

ein kationisches Zentrum, sondern stellt einen starken Akzeptor dar, der für eine ausreichende bathochrome Verschiebung sorgt. Wahlweise kann statt Bromethanol auf Dimethylsulfat eingesetzt werden, was dann zur analogen, methylierten Verbindung führt.

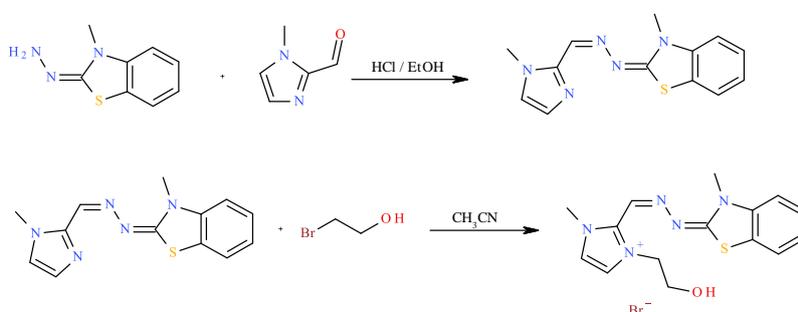
Abbildung 18:



Die stark grüne Fluoreszenz verleiht dem Haar einen strahlenden Glanz, wobei die gelbe Eigenfarbe des Farbstoffs wunschgemäß in den Hintergrund rückt. Sehr deutlich wird dieser Effekt aber unter UV-Licht sichtbar, wie es in vielen Vergnügungstätten (Clubs etc.) eingesetzt wird. Hier ist der grüne Fluoreszenzeffekt sehr deutlich zu sehen und kann als optisches Highlight aufgefasst werden und geht weit über einen normalen Glanzeffekt, wie er unter normalem Sonnenlicht auftritt, hinaus.

Basierend auf diesen ermutigenden Ergebnissen, wurde eine ganze Reihe neuartiger Hydrazonfarbstoffe synthetisiert. Da die Farbstoffe bis auf sehr wenige Ausnahmen nicht oxidationsstabil sind, kommt ein Einsatz nur im semipermanenten Tönungsbereich in Betracht. Aber gerade hier ist es wichtig mit Farbstoffen hoher Brillanz zu arbeiten, da Tönungen, wie eingangs erwähnt, häufig zu Farbauffrischungen oder sonstigen modischen Akzenten zum Einsatz kommen. So lassen sich mit anderen heterozyklischen Aldehyden, wie beispielsweise 4-Pyridinaldehyd oder N-Methyl-2-imidazolaldehyd und anschließender Quaternisierung mit Dimethylsulfat oder Bromethanol, äußerst brillante Farbstoffe darstellen. Im Falle der einfachen Methylierungen, zeigen diese Farbstoffe eine schmale und sehr scharfe Absorption im UV-Spektrum, was deren Brillanz erklärt.

Abbildung 19:

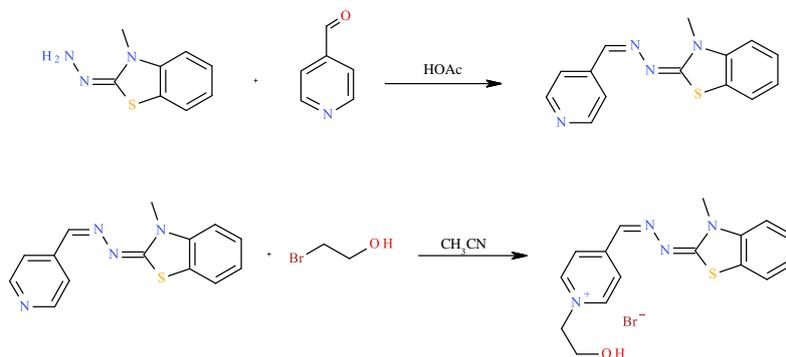


Dieser Farbstoff zeigt erneut eine starke grüne Fluoreszenz und kann ebenfalls für die oben erwähnten Anwendungen in Betracht gezogen werden. Die Verwendung von N-Methyl-5-methyl-2 thiazolhydrazin anstatt N-Methyl-benzothiazolhydrazin führt zu sehr kräftig

leuchtenden Rottönen. Die Haltbarkeit dieser Farbstoffreihe ist ermutigend und für den Einsatz in semipermanenten Tönungen absolut ausreichend.

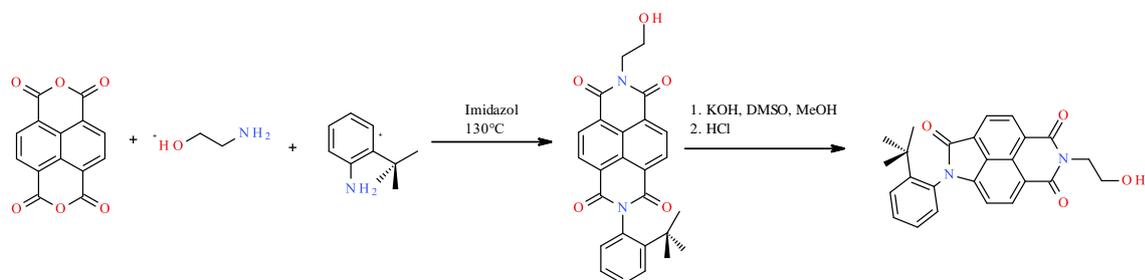
Die Verwendung von 4-Pyridinaldehyd führt zu einem bemerkenswerten Farbstoff dieser Reihe. Das mit Bromethanol quaternisierte Derivat verfügt über eine, in dieser Stoffklasse bemerkenswert, extreme Toleranz gegenüber stark oxidativen, radikalischen Einflüssen, wie sie in Blondierungen üblich ist. Damit kann dieser Farbstoff, der in oxidierendem Medium, also in Formulierungen das Wasserstoffperoxid und Ammonium- oder Kaliumpersulfaten enthalten, eingesetzt werden, ohne dass eine Zersetzung beobachtet wird. Er ergibt einen ansprechenden satten Goldton.

Abbildung 20:



Farbstoffe, die in stark oxidierenden Formulierungen stabil sind, sind immer schon Gegenstand der Forschung gewesen. Es hat sich gezeigt, dass nur eine relativ kleine Anzahl von Verbindungen diesen stark radikalischen Bedingungen standhalten können, die eben dann auch noch in kosmetischen Formulierungen verarbeitet werden können. So wurden beispielsweise weitere Naphthalinfarbstoffe untersucht. Die kleineren Einheiten gegenüber den nächsthöheren Homologen, den bekannten Perylenfarbstoffen, die als sehr stabile Pigmente gelten, sollten in dieser Hinsicht ähnliche Ergebnisse liefern. Die Naphthalinbisimide<sup>8</sup> sind farblos, eine Ringverengung zum Lactamimid allerdings bringt schon eine beachtliche bathochrome Verschiebung. Das folgende Derivat hat sich als äußerst stabil in Blondierungsformulierungen erwiesen, so dass eine maximale Aufhellung mit gleichzeitiger Färbung möglich wird. Der Farbstoff ergibt unter diesen stark oxidativen Bedingungen einen satten Goldton.

Abbildung 21:

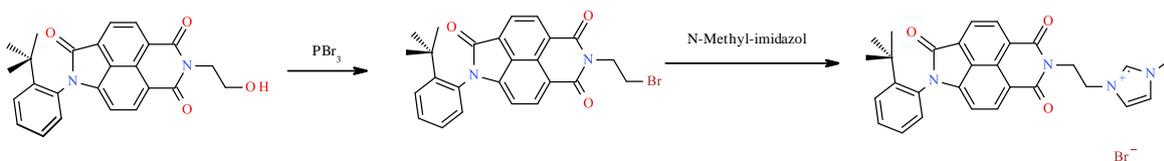


Die Synthese gelingt für unsymmetrisch substituierte Naphthalinimide bzw. Naphthalin-Lactamimide, der nicht auf die rylenehomologen Perylenderivate angewendet werden kann. Bei der Darstellung von unsymmetrisch substituierten Perylenderivaten muss der Umweg über ein

Perylen-monoimid-monoanhydrid, das durch halbseitige Verseifung des entsprechenden Bisimids hergestellt wird, beschränkt werden. Anschließend kann der andere gewünschte Rest separat einkondensiert werden. Bei den Naphthalinderivaten kann das unsymmetrisch substituierte Bisimid in einer einstufigen Reaktion erhalten werden. Die Bildung von Nebenprodukten (z.B. symmetrisch substituierte Vertreter) kann durch langsames Zutropfen der Aminkomponenten zurückgedrängt werden.

Die Umlagerung (Ringverengungsreaktion) zu den stark gefärbten orangen Naphthalinlactamimiden führt man zweckmäßig in einer DMSO/Methanol-Mischung (3:1) und pulverisiertem Kaliumhydroxid durch. Auch diese Farbstoffreihe lässt sich durch kationische Vertreter bereichern. So führt eine weitere Derivatisierung zu stabilen kationischen Farbstoffen, die in leicht oxidativen Medien, wie sie etwas in oxidativen Haarfarben üblich ist, also nur mit Wasserstoffperoxidkonzentrationen bis 12 Vol. %, eingesetzt werden können. Dabei wird die Hydroxyfunktion in eine gute Abgangsgruppe überführt, und mit N-Methyl-imidazol quaternisiert.

Abbildung 21:

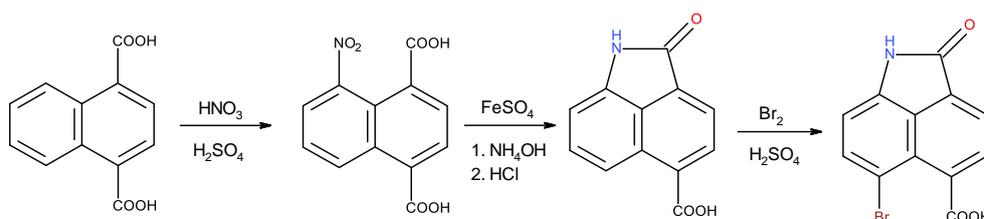


Es lässt sich feststellen, dass diese Lactamimide auf Naphthalinbasis geeignet sind, gelbe bis orange Ausfärbungen, zuweilen eben auch sehr ansprechende Goldtöne, zu erhalten. Eine weitere Ausdehnung des Farbspektrums in den bathochromen Rotbereich wäre natürlich wünschenswert, da die Naphthalinbasis offensichtlich ein stabiles aromatisches Rückgrat darstellt.

Eine weitere Modifikation bietet sich nun mit einer weiteren Ringverengung zum Bislactam an. Ausgehend von 1,4-Dicarbonsäure-naphthalin lässt sich nach Nitrierung in der 8-Position und anschließender Reduktion der Nitrogruppe mit in situ erfolgender, intramolekularer Ringschlusskondensation, das Carbonsäure-naphthostyryl darstellen.

Die folgende Bromierung liefert nun die geeignete Verbindung, um mit einem aromatischen Amin, eine Ullmann Kondensation zu bewerkstelligen, die den zweiten Lactamring vollendet.

Abbildung 22:



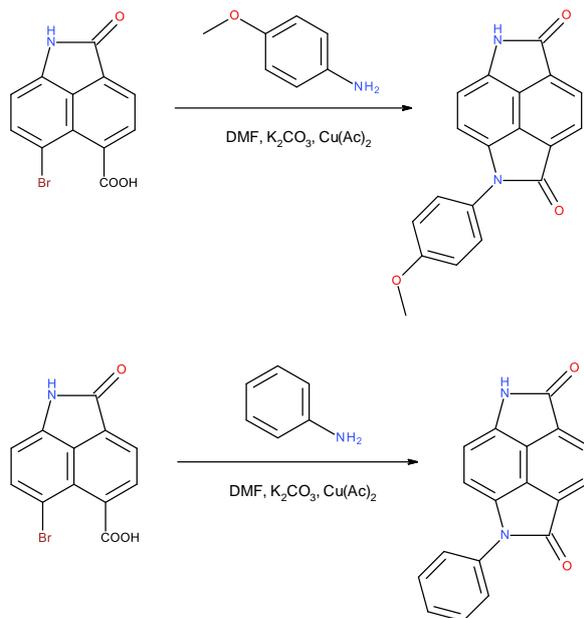
Die Ullmann Kondensation in DMF, mit Kaliumcarbonat als Base und Kupferacetat als Katalysator, und Anilin (ergibt einen intensiven roten Farbstoff) oder auch 4-methoxy-anilin (ergibt einen intensiv violetten Farbstoff) als Amino-Aromaten, liefert die gewünschten

Zielverbindungen in sehr zufriedenstellenden Ausbeuten, die ebenfalls unter stark oxidativen Bedingungen eingesetzt werden können.

Besonders hervorzuheben ist bei dieser Reaktionsführung, dass die Reduktion der Nitrogruppe vorteilhaft mit Eisensulfat durchgeführt werden kann, was die Komplexität in Grenzen hält, vor allem weil der Ringschluss zum Lactam, also zum Carbonsäure-naphthostyryl, dann in situ quantitativ verläuft.

Auch die Bromierung ist regioselektiv, was die Bildung von Nebenprodukten stark einschränkt.

Abbildung 23:



Aber auch direktziehende Farbstoffe, die nicht den harschen Blondierungsbedingungen widerstehen sind interessant, sondern auch solche die nur im nicht-oxidativen Bereich eingesetzt werden können. Und auch werden nicht immer brillante Farbtöne gebraucht. In vielen Anwendungen spielen Naturtöne eine wichtige Rolle.

So werden häufig dunkle Farbstoffe benötigt, um sogenannte kältere Naturfarben in Mischungen natürlich erscheinen zu lassen. Also solche, die sich nicht durch eine spezifische bathochrome Verschiebung auszeichnen, also weniger Rotverschiebung aufweisen.

Schwarze Farbstoffe sind da gut geeignet, um in Formulierungen die entsprechenden Effekte zu liefern. Andererseits sind schwarze Farbstoffe nicht häufig, wenn man von polymeren Strukturen, wie dem natürlichen Melanin oder sonstigen polymeren Strukturen, die größere Aromaten enthalten, absieht. Interessant sind da kleinere Farbstoffe, die eben auch wieder die Fähigkeit besitzen im Verbund mit anderen Farbstoffen gleichmäßig in den Haarkortex zu penetrieren.

Solche Materialien müssen gewisse Anforderungen erfüllen, die nicht trivial sind. Um eine Absorption über das gesamte sichtbare Spektrum zu gewährleisten, um letztlich wirklich schwarz zu erscheinen, verlangt dies ein variables Substitutionsmuster in einem einzigen

Chromophor. Heterozyklische Azofarbstoffe haben sich hier bewährt, vor allem wenn es mehrere Möglichkeiten im Moleküldesign gibt, verschiedene Donor – und Akzeptorgruppen einzuführen.

Eine Kumulation von mehreren funktionellen Gruppen ist unerlässlich, um eine Absorption über das gesamte sichtbare Spektrum zu erlangen. Ausgehend von heterozyklischen Azofarbstoffen, wie etwa Thiazolazofarbstoffen, kann man durch geeignete weitere Substitution mit Donor – und Akzeptorgruppen die bereits blauen Thiazolazofarbstoffen zu Schwarzfarbstoffen konvertieren.

Das entscheidende Element im Moleküldesign liegt hier darin, die noch freien Positionen des Thiazol-Fünfrings, also die Positionen 4 und 5 zu substituieren. Idealerweise führt man in die 4-Position einen Donor ein und in die 5-Position einen Akzeptor.

Dieses Arrangement bringt weitere zusätzliche Absorptionen im kürzerwelligen Bereich zu den bereits vorhandenen längerwelligen Absorptionen des Thiazolazofarbstoffs. Sehr vorteilhaft kann der Thiazolring an der 4-Position mit einem Choratom ersetzt werden und an die 5-Position lässt sich mit Hilfe einer Vilsmeier Reaktion eine Formylgruppe anfügen.

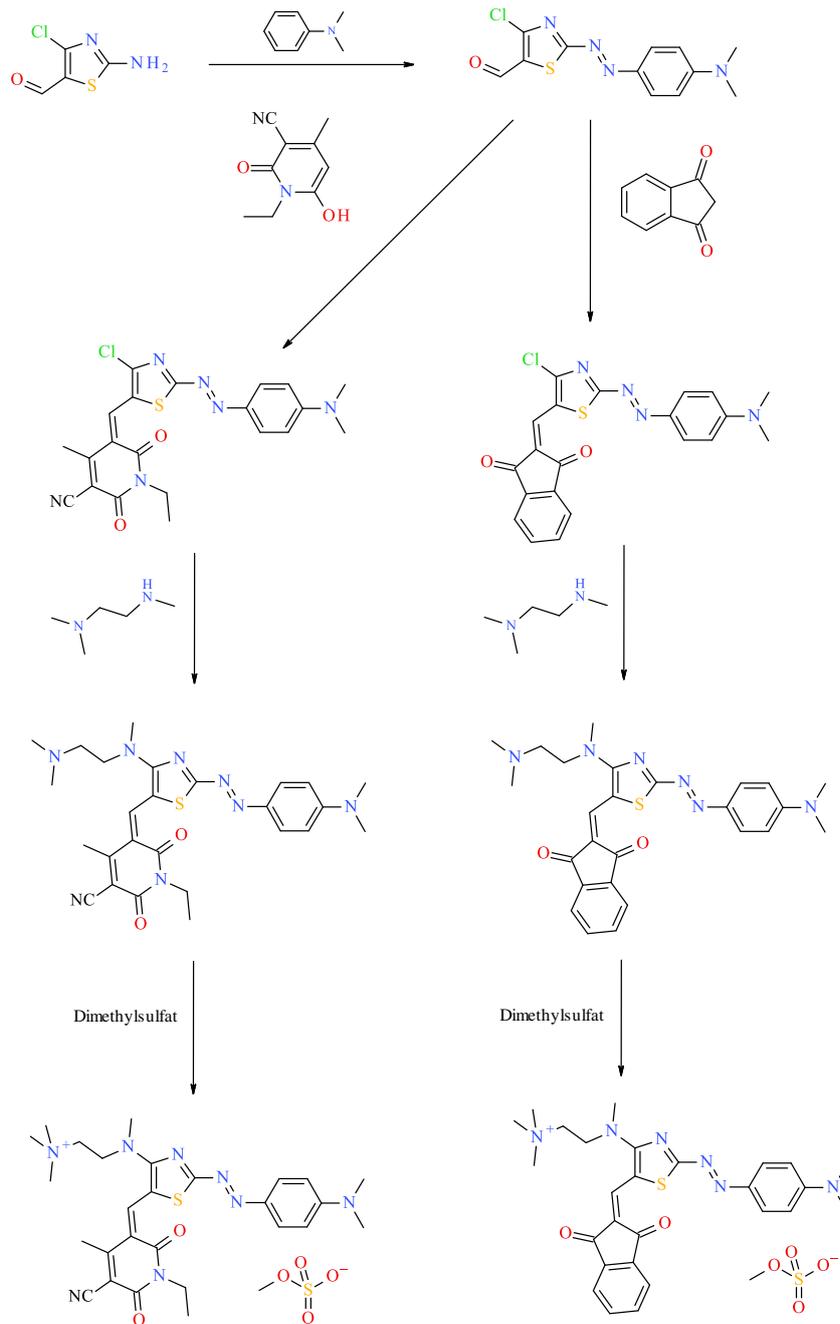
Das Choratom kann nun mit einem nukleophilen Donor substituiert werden, während die Formylgruppe mit C-H-aciden Verbindungen (z.B. Indan-1,3-dionen) reagieren kann, um hier einen starken Akzeptor einzufügen. Grundsätzlich sind eine Vielzahl von C-H-aciden Verbindungen hier denkbar. Das Indan-1,3-dion und akzeptorsubstituierte (z.B. durch die Einführung einer Cyano-Gruppe) Pyridin-1,3-dione sind bestens geeignet, um ein starkes Akzeptormoment in den Chromophor einzubauen.

Idealerweise wird dann in einem letzten Schritt noch eine Methylierung in der Peripherie durchgeführt, um eine kationische Ladung einzuführen, damit eine gute Wasserlöslichkeit gewährleistet ist.

In diesem Fall ist es wünschenswert, wenn die kationische Ladung nicht teil des Chromophors ist, um das Moleküldesign auf den gewünschten Wellenlängenbereich zu fokussieren<sup>11</sup>.

Es ist natürlich für manche Anwendungen interessant, trotz der berechtigten und bereits schon erwähnten Vorbehalte gegenüber anionischen Farbstoffen, trotzdem anionische Vertreter im Portfolio zu haben, vor allem bei solchen, die natürliche Töne bedienen können. Durch eine Veresterung mit Sulfonsäurederivaten, lassen sich anionische Sulfonsäureester für diese Klasse wahlweise in der Peripherie darstellen (z.B. an den Alkylresten des Anilinstickstoffs). Es gibt kleine, und besondere Märkte, wie etwa Japan, wo andere Frisörtechniken als in der westlichen Hemisphäre vorherrschen und wo anionische Direktfarbstoffe durchaus gebräuchlich sind. Sollten durch regulatorische Maßnahmen hier manche, bereits existierende Farbstoffe, bedroht sein, hat man mit dieser Farbstoffklasse eine gute Alternative.

Abbildung 24:

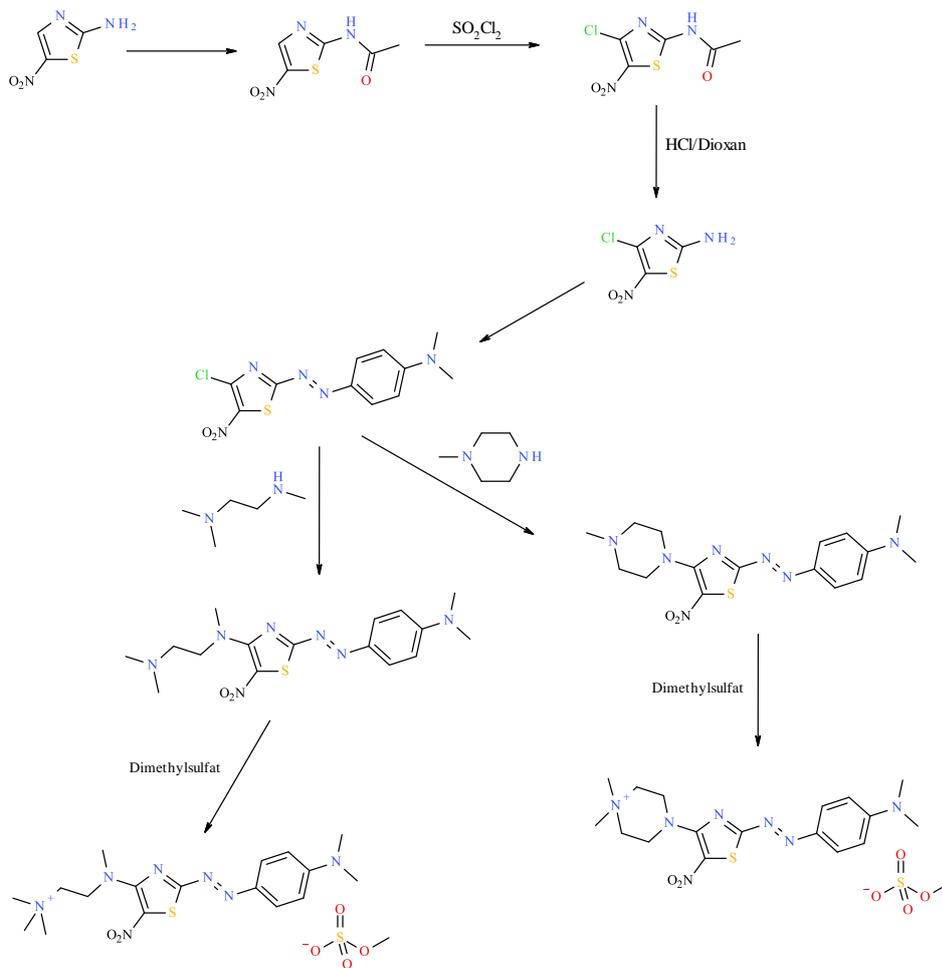


Dies ist ein typisches Beispiel eines Moleküldesigns, das alle Bedingungen berücksichtigt, die ein Chromophor für eine bestimmte Anwendung erfüllen muss.

Statt der Indan-1,3-dion Gruppe kann man auch auf die ebenfalls leicht zugängliche Nitrogruppe im Substitutionsmuster des Thiazolrings zurückgreifen.

Als Donorgruppe kann wie oben beschrieben wahlweise ein zyklisches (z.B. N-Methylpiperidin) oder aliphatisches sekundäres Amin verwenden.

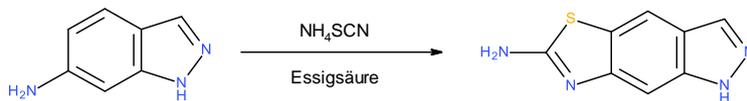
Abbildung 25:



Ein wichtiger Gegenstand der aktuellen Forschung an direktziehenden Farbstoffen bleibt allerdings die Suche nach Chromophoren die mittleren oxidative Bedingungen widerstehen, wie sie in permanenten Haarfärbemitteln vorkommen. Azofarbstoffe haben sich da in der Vergangenheit bereits vielfach bewährt. So ist es nicht verwunderlich, dass sich viele Publikationen mit der weiteren Derivatisierung von Azofarbstoffen, vornehmlich von heterozyklischen Vertretern, beschäftigen. In einem ersten Schritt müssen daher erstmal die entsprechenden heterozyklischen, aromatischen Vorstufen, die dann für eine Diazotierung zugänglich sind, synthetisch geplant werden. Einfache Heterozyklen wie Imidazol, Thiazol oder Thiophen spielen dabei immer wieder eine Rolle<sup>12, 13</sup>. Imidazol hat auch noch den Vorteil, dass durch Methylierung des  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Stickstoffs eine Quaternisierung möglich wird, wobei man, wie schon beschrieben, nicht nur ein kationisches Zentrum aufgebaut werden kann sondern auch noch ein starker Akzeptor eingeführt werden kann, der über das elektronenziehende Maß des unveränderten Heterozyklus hinausgeht. Thiazole sind für diese Operation weniger geeignet da die Stabilität der kationisierten Thiazole deutlich schlechter ist im Vergleich zu den kationisierten Imidazolen. Es wurde allerdings überraschend gefunden, dass die Stabilität des Thiazoliumsalzes erhöht werden kann, wenn an den Thiazolring eine Pyridineinheit ankondensiert ist. Eine lukrative Möglichkeit den Chromophor zu erweitern, um eine solide bathochrome Verschiebung zu erlangen, ist dabei die Vergrößerung des heterozyklischen aromatischen Systems. Eine Kombination aus verschiedene bekannten

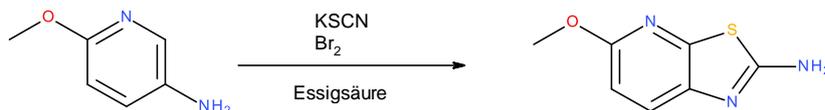
Heterozyklen zu einem neuen, größeren aromatischen Verbund ist hier das Mittel der Wahl. Exemplarisch sollen hier 3 Möglichkeiten aufgezeigt werden. Im ersten Beispiel soll eine Indazoleinheit mit einem Thiazol verknüpft werden. Dazu lässt man 6-Aminoindazol mit Ammoniumthiocyanat unter Kupfersulfatkatalyse in Eisessig reagieren. Die Kondensation von Rhodanid mit einem Anilinderivat ist eine gebräuchliche Methode um eine Thiazoleinheit anzukondensieren.

Abbildung 26:



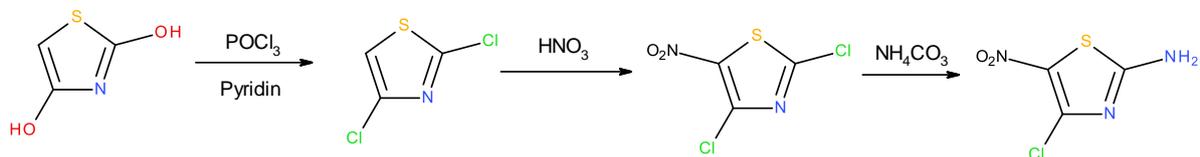
Diese Methodik kann nun weiters angewandt werden, um eine Thiazoleinheit an einen Pyridinkern anzukondensieren. Anstatt Kupfersalzen lässt sich der Ringschluss auch mit elementarem Brom vorteilhaft bewerkstelligen. In diesem Fall geht man von kommerziell erhältlichem 6-Methoxy-3-amino-pyridin aus.

Abbildung 27:



In einem dritten Beispiel wird ein Thiazolring an allen möglichen Positionen substituiert, um die Akzeptorwirkung der Thiazoleinheit im finalen Azofarbstoff maximal zu erhöhen, da, wie oben erwähnt, eine kationische Ladung, um die Akzeptoreigenschaft zu erhöhen, mit einem Stabilitätsverlust bei Thiazolen einhergeht. Dazu wird in einer 3-stufigen Synthese 2,4-dihydroxy-thiazol mit Phosphorylchlorid zweifach chloriert und anschließend die noch freie 5-Position unter Standardbedingungen mit Salpetersäure nitriert. Diese Zwischenstufe wird dann elegant mit Ammoniumcarbonat versetzt um das Chlor an der 2-Position, die durch den benachbarten Schwefel und den Stickstoff am stärksten aktiviert ist, in eine Aminogruppe zu überführen, was dann direkt zur gewünschten Zielverbindung führt, die man als orangen Niederschlag erhält.

Abbildung 28:

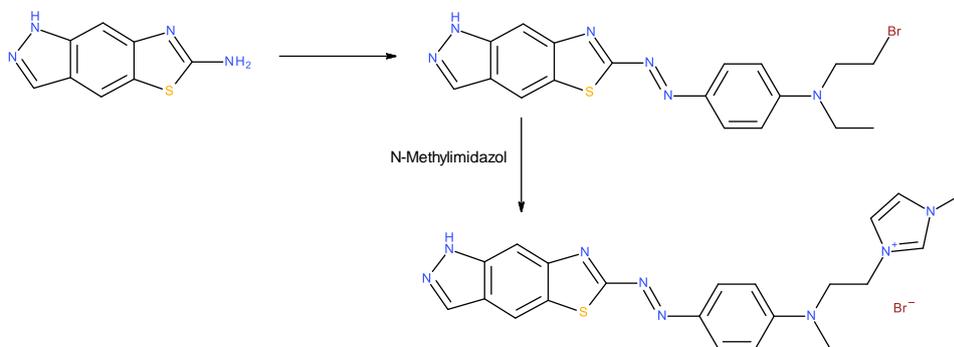


Mit diesen Bausteinen lassen sich nun völlig neue heterozyklische Azofarbstoffe darstellen, die dann über die gewünschte bathochrome Verschiebung verfügen aber auch stabil gegenüber milden oxidativen Bedingungen sind. Der Einsatz dieser direktziehenden Farbstoffe kommt eine immer größere Bedeutung zu, da sie ambivalent mit dem traditionellen oxidativen Färbesystem von Entwickler – und Kupplersubstanzen eingesetzt werden können. Das kommerzielle oxidative Permanentfärbesystem hat sicherlich auch manche Schwachstellen, da nicht jede Nuance mit den zur Verfügung stehenden Farbstoffvorstufen formuliert werden

kann. Diese optischen Lücken können dann eben sehr gut von oxidationsstabilen, also vornehmlich gegenüber wasserstoffperoxidhaltigen Formulierungen (bis max. 12 Vol.%), geschlossen werden.

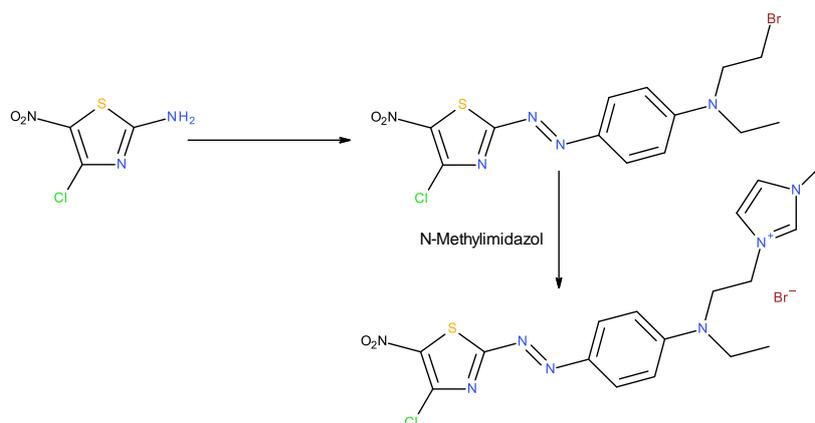
Bei heterozyklischen, aromatischen Aminen ist es notwendig, die Bedingungen für eine erfolgreiche Diazotierung anzupassen. Einfache Bedingungen, wie verdünnte Salzsäure mit Natriumnitrit wie es sehr vorteilhaft mit einfachen Aromaten wie etwa Sulfanilsäure anzuwenden ist, funktionieren hier nur in Ausnahmefällen. Die Diazotierung des Bausteins, das eine Indazolgruppe mit einer Thiazoleinheit verbindet (1H-pyrazolo[3,4-f][1,3]benzothiazol-6-amine) kann in einer Mischung aus Salzsäure, Phosphorsäure und Natriumnitrit über mind. 3,5 Stunden bei 0°C vollständig diazotiert werden und sofort mit N-brommethyl-N'-ethyl-anilin gekuppelt werden. Die finale, kationische Substanz erhält man durch umgehende Substitution des Bromankers mit N-Methylimidazol als leuchtend, kirschroten Farbstoff.

Abbildung 29:



Ganz analog, mit sehr ähnlichen Bedingungen für die Diazotierung und anschließende Kupplung mit N-brommethyl-N'-ethyl-anilin, kann 2-Amino-4-chlor-5-nitro-thiazol als Baustein eingesetzt werden. Der so erhaltene Azofarbstoff wird sogleich mit N-Methylimidazol quaternisiert, was einen rubinroten, oxidationsstabilen, kationischen Farbstoff liefert.

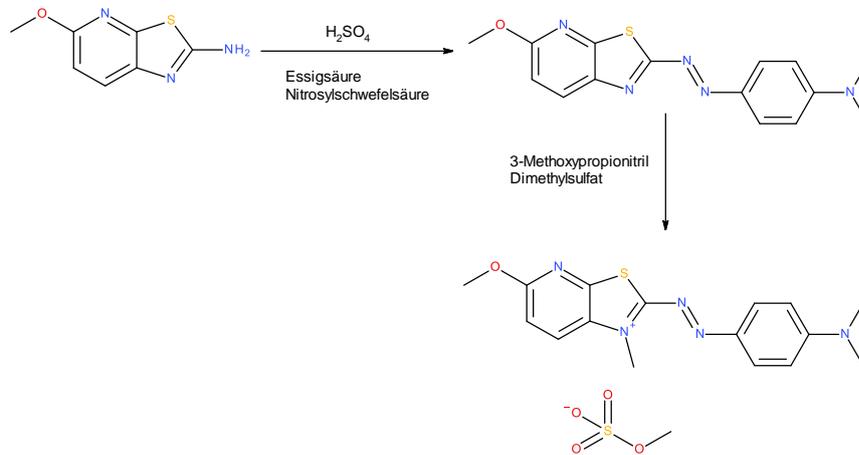
Abbildung 30:



Die Diazotierung der Pyridylthiazolium-Vorstufe (5-methoxythiazolo[5,4-b]pyridin-2-amine) erweist sich als ausgesprochen schwierig. Dennoch wurde mit einer Mischung, bestehend aus Essigsäure, konzentrierter Schwefelsäure und 40% Nitrosylschwefelsäure, die geeigneten Bedingung gefunden, um die Diazotierung vollständig zu realisieren und mit N,N-Dimethyl-

anilin zum analogen Azofarbstoff in beachtlicher Ausbeute von 77% zu kuppeln. Die anschließende Methylierung des Thiazol-Stickstoffs gelingt mit Dimethylsulfat in 3-Methoxypropionitril und liefert in guten Ausbeuten einen farbintensiven, capriblauen, kationischen, oxidationsstabilen Farbstoff.

Abbildung 31:



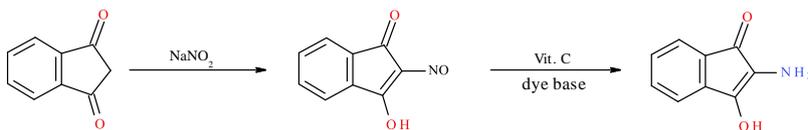
## Innovative, neuartige Färbesysteme

Wenn man von neuartigen Färbesystemen spricht, bezieht sich das immer auf grundsätzliche Alternativen zur bestehenden Technik. Das oben ausführlich dargelegte Prinzip der oxidativen Haarfärbung bleibt sicherlich ein wesentlicher und unverzichtbarer Teil des globalen Marktes, doch gibt es einige Anstrengungen Haare mit völlig neuen Ansätzen zu färben, die oxidativ arbeiten können, was aber nicht zwingend erforderlich ist, um trotzdem eine haltbare Färbung zu generieren. Im Folgenden werden zwei verschiedene Thematiken angesprochen, die die Möglichkeiten an alternativen Methoden aufzeigen sollen.

Eine Thematik beschäftigt sich damit, das Prinzip der Kupplung von verschiedenen Substanzen, die dann einen Farbstoff im Haar erzeugen, aufzugreifen, aber unter nicht-oxidativen Bedingungen. Im Gegenteil, es gibt auch die Möglichkeit eine farbige Substanz durch reduktive Bedingungen zu realisieren, also ein permanentes Haarfärbesystem, z.B. bestehend aus Oxim- und Carbonylverbindungen zur Verfügung zu stellen, mit dem die erzielten Färbungen einerseits schonend auf die Faser aufgebracht werden können, sowie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sind und andererseits auch ein intensives und brillantes Färbeergebnis ermöglichen<sup>14, 15</sup>. Modische und leuchtende Farbtöne auf Haaren können erzeugt werden, wenn auf die Faser ein reduktives Färbemittel aufgebracht wird, das aus Oximverbindungen, mindestens einer reaktiven Carbonylverbindung und Ascorbinsäure (Vitamin C) als Reduktionsmittel besteht. Die Oximverbindungen werden dabei zu den entsprechenden Aminen reduziert, die wiederum sogleich mit den reaktiven Carbonylverbindungen zu farbigen Substanzen reagieren, die direkt im Haar erzeugt werden. Die erhaltenen Färbungen sind äusserst waschbeständig und haltbar. Obwohl naturgemäss während des Reduktionsprozesses kein Wasserstoffperoxid verwendet werden kann, ist eine Aufhellung des Naturfarbtons, sofern dies gewünscht wird, im Rahmen einer Vorbehandlung

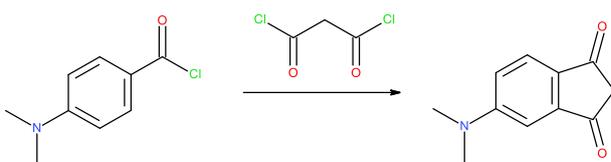
möglich aber nicht zwingend nötig. Die Oximverbindungen können durch Nitrosierung von CH-aciden Verbindungen erzeugt werden. Als C-H-acide Verbindungen werden im Allgemeinen solche Verbindungen angesehen, die ein, an ein aliphatisches Kohlenstoffatom gebundenes Wasserstoffatom tragen, wobei aufgrund von elektronenziehenden Substituenten eine Aktivierung der entsprechenden Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung bewirkt wird. Diese reaktiven Carbonylverbindungen besitzen mindestens eine Carbonylgruppe als reaktive Gruppe. Dabei ist die Auswahl an Aldehydverbindungen mannigfaltig. Es können auch Naturstoffe wie Pyridoxal (Vitamin B6) oder Retinalderivate zum Einsatz kommen. Oximverbindungen sind durch Nitrosierung der C-H-aciden Ausgangsverbindungen präparativ zugänglich. Diese sind entweder im Fachhandel erhältlich oder durch Standardoperationen aus kommerziell verfügbaren oder leicht herstellbaren Komponenten zugänglich. Sobald die beiden Komponenten in einer geeigneten Formulierung auf das Haar aufgebracht wurden, kann die Oximverbindung sehr leicht mit Ascorbinsäure zum entsprechenden Amin reduziert werden. Diese Amine sind bereits im Laborversuch außerordentlich instabil und verfügen deshalb über eine große Reaktivität. Dies macht man sich bei diesem Färbeprozess zu Nutze, da diese Amine sehr schnell mit den jeweiligen Aldehyden zu Azomethinen, auch Schiff'sche Basen genannt, reagieren. Diese sind oft brillant gefärbt und verfügen über eine gute Haltbarkeit, da sie, ähnlich wie die Entwickler- und Kupplerverbindungen des oxidativen Systems, vor der Reduktion durch Vitamin C, auf das Haar aufgebracht werden und somit ausreichend penetrieren können. Die Kupplung zum farbigen Azomethin erfolgt dadurch im Kortex des Haares, was die gute Haltbarkeit erklärt. Die initiale Oximverbindung kann beispielsweise aus 1,3-Indandion mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung sehr vorteilhaft dargestellt werden, die mit dem entsprechenden Nitroso-Derivat im Gleichgewicht steht und dann mit Ascorbinsäure umgehend zum Amin reduziert wird.

Abbildung 32:



Substituierte 1,3-Indandione lassen sich beispielsweise nach Literaturangaben (G. Sartori et al., J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1, 1992, 2985-2988) durch Friedel-Crafts-Cyclo-Acylierung (Kreuzkondensation) aus aromatischen Carbonsäurechloriden, wasserfreiem Aluminiumchlorid und Malonyldichlorid herstellen.

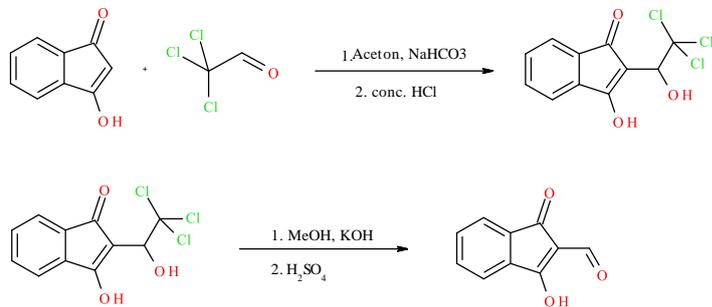
Abbildung 33:



Aromatische und heteroaromatische Aldehyde, Bisaldehyde und Ketone sind in großer Zahl kommerziell verfügbar oder aus Standardreaktionen erhältlich. Carbaldehyde sind ebenfalls durch Standardoperationen aus den entsprechenden CH-aciden Verbindungen zugänglich.

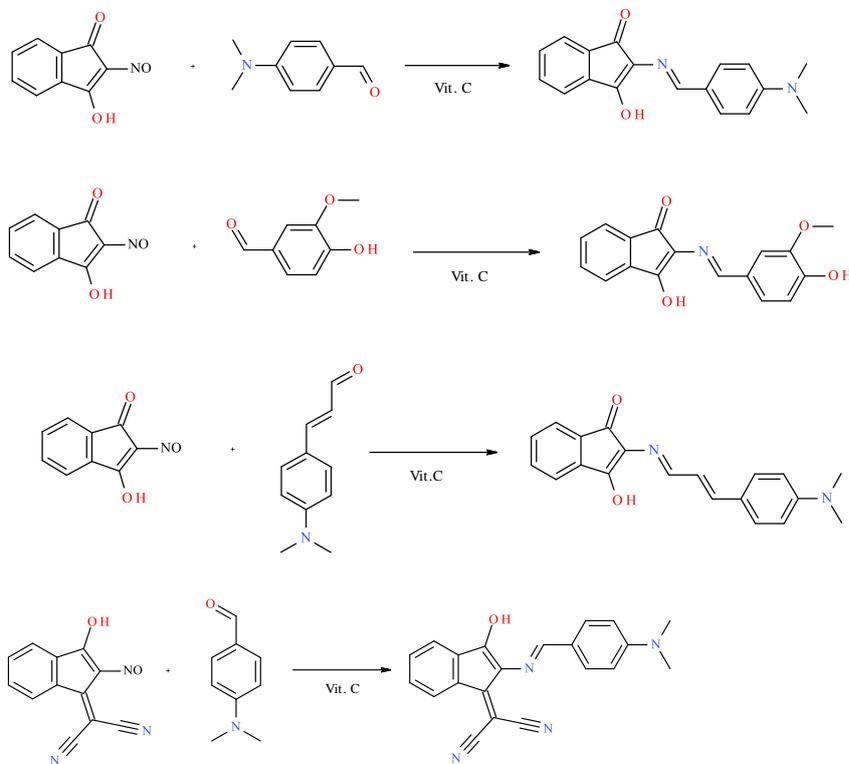
1,3-Indanon-2-carbaldehyd ist beispielsweise nach Gudrinietse et.al. (Zhurnal Organicheskoi Khimii, Vol. 9, No. 2, 1973, 336-338) durch eine Aldolkondensation von 1,3-Indandion mit Chloral und anschließender alkalischer Hydrolyse leicht herstellbar.

Abbildung 34:



Die auf dem Haar ablaufenden Kupplungsreaktionen sind in Abbildung 35 exemplarisch dargestellt und können, wie erwähnt, auf eine Vielzahl von Oximverbindungen und reaktiven Carbonylverbindungen ausgeweitet werden. Ein Nuancieren von speziellen Farbtönen ist, analog dem oxidativen Färbesystem, absolut möglich, da die verschiedenen, im Haar gebildeten Azomethine unterschiedlich gefärbt sind und somit additiv gemischt werden können. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Kupplung zu den Azomethinen bei Raumtemperatur oder sehr moderater Wärmezufuhr vollständig umsetzbar ist was der Realität in einem Frisörsalon entspricht.

Abbildung 35:

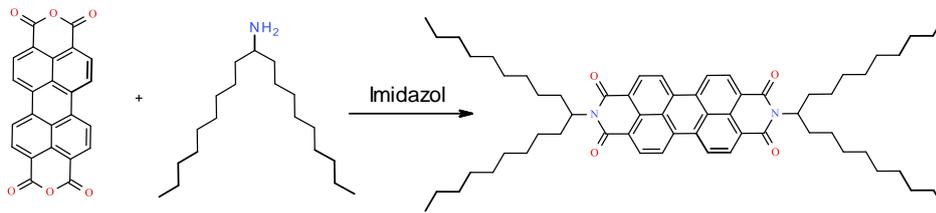


Gegenstand sehr aktueller Forschung für neuartige Haarfärbetechniken, ist die Verwendung von Polymeren in Kombination von Farbstoffen oder Pigmenten. Die Idee dabei ist, möglichst wenig invasiv auf das Haar einzuwirken, also der gänzliche Verzicht auf Oxidationsmittel. Die

oxidative Aufhellung kann dabei als Option einer Vorbehandlung bleiben, ähnlich wie oben für das reduktive System beschrieben, aber eben nicht zwingend notwendig für das Aufbringen einer permanenten Haarfarbe. Die Pigmente oder Farbstoffe werden dabei auch nicht in den Haarkortex penetriert, was ja eine alkalische Quellung erforderlich machen würde, sondern die Färbemasse wird direkt auf der Oberfläche des Haares aufgetragen. Das Polymernetzwerk immobilisiert dann die Farbstoffe und härten dann auf der Oberfläche aus. Sie können dann bei Bedarf mit geeigneten Reagenzien wieder komplett entfernt werden. Eine interessante Möglichkeit ist es, farbstarke Perylenfarbstoffe (Perylenbisdicarboximide) zu verwenden, da diese stark hydrophob sind, und somit wässrigen Operationen wie Haarwäschen mit einer gewissen Resistenz begegnen können<sup>16</sup>. Stark hydrophobe, rein organisch lösliche Perylene werden am Imidstickstoff mit sog. Schwalbenschwanz-Resten bestückt. Es handelt sich hierbei um sekundäre, verzweigte, langkettige aliphatische Reste die, mit denen man, je nach Länge der Alkylketten, die Hydrophobie steuern kann. Viele Vertreter dieser Farbstoffklasse zeigen eine beachtliche Festkörperfluoreszenz mit einer Quantenausbeute von >90%, was für die Brillanz der Färbung vorteilhaft ist. Die langkettigen Reste verhindern effektiv die Bildung von fluoreszenzlöschenden Aggregaten. Außerdem ermöglichen die hydrophoben Alkylketten eine perfekte Vernetzung in polymeren Medien, wie etwa Acrylaten, via van der Waals Kräften und unterstützen dabei die homogene Verteilung der Farbstoffe auf der Faser und dem filmformenden Polymer, um lokale Kumulationen zu verhindern. Dies ist für ein gleichmäßiges Färbeergebnis von großer Wichtigkeit. Hinzu kommen die hohen molaren Extinktionskoeffizienten der Perylenfarbstoffe (>85.000) so dass ein starkes Farbeergebnis auch bereits bei verdünnten Lösungen möglich ist. Die Aktivierung der filmformenden, quervernetzenden Polymere, die aus Acrylaten und Polysiliconen bestehen können, erfolgt einfach mittels Wärme, die im Frisörsalon mit einem Fön realisiert werden kann. Als Vorbehandlung vor dem Auftragen der filmformenden Polymere hat es sich bewährt, quaternäre, kationische Polyelektrolyte aufzutragen, da diese die Aufnahme der Farbstoffe auf der Faser beschleunigen und deutlich für die Haltbarkeit der Färbung günstig beeinflussen. Vorteilhaft können hier Polyvinylpyridine hervorgehoben werden. Für die Applikation auf dem Haar werden die stark hydrophoben Farbstoffe in Mischungen aus Ethanol und n-Butanol vorgelöst und direkt als möglichst konzentrierte Lösung zusammen mit der wässrigen, quervernetzenden Polymerlösung aufgetragen und sofort mit dem Fön aktiviert. Da der Schmelzpunkt der langkettigen Perylenfarbstoffe im Vergleich zu Vertretern mit kürzeren Ketten herabgesetzt ist, können diese hydrophoben Vertreter auch durch Diffusion unter Wärmeeinwirkung zusammen mit der Polymerlösung besser am Haar aufziehen. Des Weiteren ist positiv hervorzuheben, dass die Perylenfarbstoffe nahezu chemisch inert sind. Sie neigen nicht zur Bildung von Nebenprodukten beim Färbeprozess und verändern sich chemisch in ihrer Struktur nicht. Die stark hydrophoben Farbstoffe können mit Hilfe von stark hydrophoben Reagenzien, wie etwa Pflegeölen natürlichen Ursprungs, komplett aus dem Polymerverband herausgelöst werden, da die Perylene nicht kovalent mit dem quervernetzten Polymernetzwerk verknüpft waren. Somit bleibt nur der farblose Polymerfilm auf der Haaroberfläche zurück. Die Perylenfarbstoffe, im Besonderen die Perylenbisdicarboximide, können weiter modifiziert werden, um den Chromophor zu verändern, so dass mehrere verschiedenfarbige Perylene zum Einsatz kommen können. Der Grundchromophor lässt sich aus kommerziellem Perylenbisdicarbonsäureanhydrid, einem bekannten Rotpigment, mit den entsprechenden

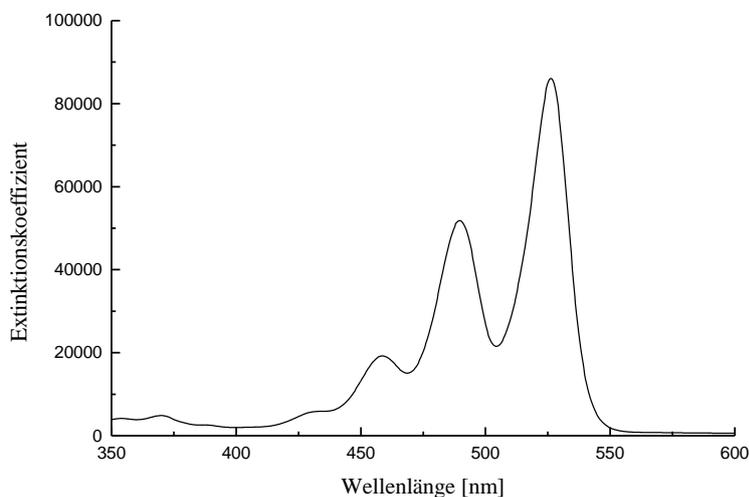
langkettigen, verzweigten primären Aminen mit sekundärem Kohlenstoffatom, umsetzen und liefert so direkt die entsprechenden Perylenbisdicarboximide.

Abbildung 36:



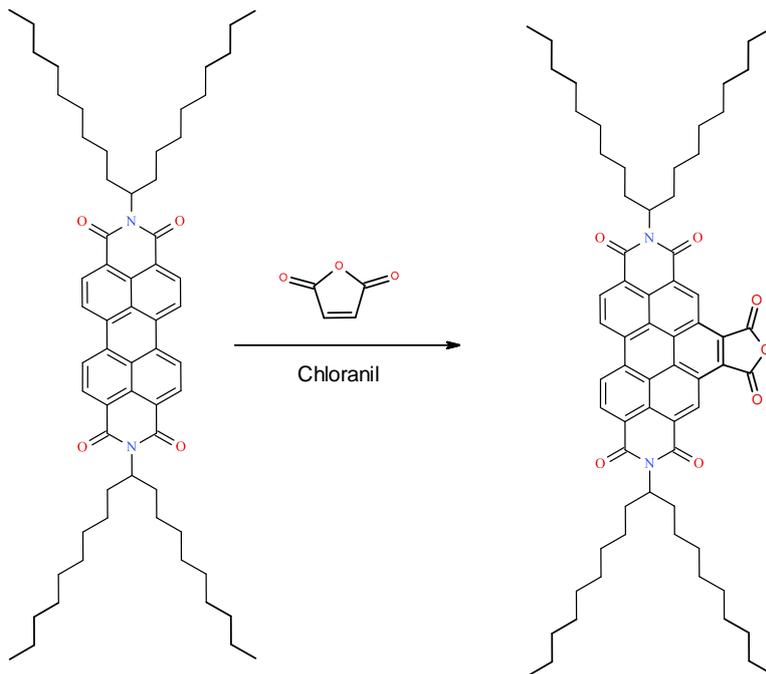
Dieser Farbstoff ist leuchtend rot und zeigt im UV/VIS -Spektrum 3 signifikante Absorptionen bei 525, 490 und 460nm.

Abbildung 37:



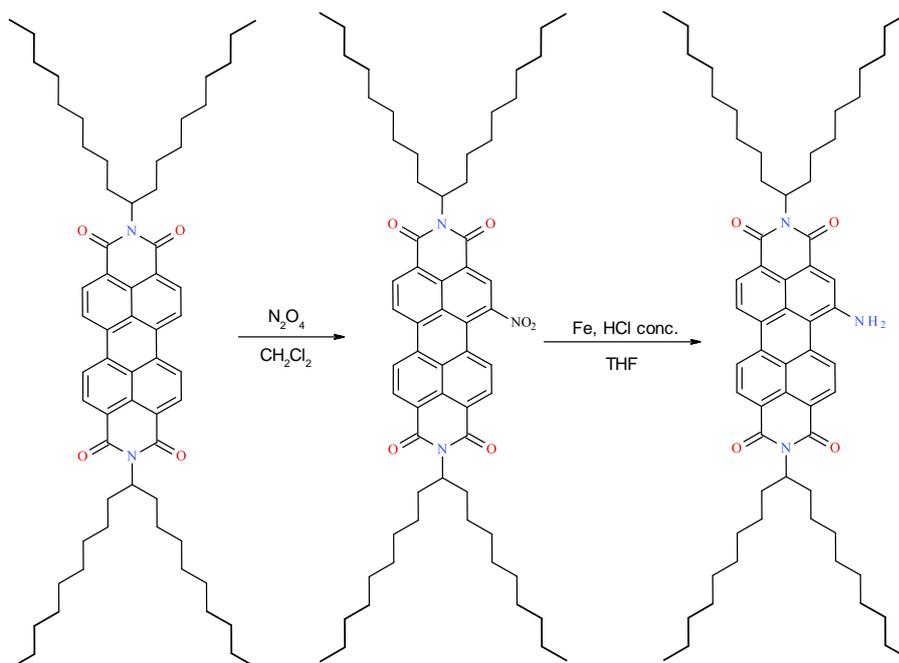
Modifikationen der Perylenfarbstoffe können am aromatischen Kern durchgeführt werden. Da die Ausdehnung der delokalisierten Elektronen an den Imidstickstoffen durch Knoten im HOMO und LUMO effektiv begrenzt ist, kann der Chromophor farberweiternd nur am aromatischen System substituiert werden. Eine Möglichkeit zu einer hypsochromeren Verschiebung der Absorption zu kommen, besteht in der Möglichkeit einen Akzeptor einzuführen. Dabei hat sich ein Maleinsäureanhydrid-Rest bewährt. Direkt am aromatischen Kern kann mit Maleinsäureanhydrid eine 4+2 Cycloaddition im Sinne einer Diels-Alder Reaktion durchgeführt werden. Da der Perylenkern als *Dien* nicht besonders aktiviert ist, dauert die Reaktion sehr lange und muss bei Temperaturen um die 140°C durchgeführt werden. Die Rearomatisierung erfolgt zweckmäßig im Beisein von Chloranil. Nach mehreren Tagen Reaktionszeit erhält man aber durchaus gute Ausbeuten. Der so erhaltene Chromophor weist ebenfalls die typische 3-Bandenstruktur der Perylenbisdicarboximide auf, nur deutlich hypsochrom verschoben mit Maxima bei 468, 438 und 413nm. Die Verbindung besitzt auch eine deutliche grüne Festkörperfluoreszenz mit 2 Maxima bei 478 und 507nm.

Abbildung 38:



Eine weitere interessante Modifikation kann in der elektronenreichen Thali-Position des Perylenkerns erfolgen. Die initiale Nitrierung und anschließende Hydrierung der zuvor eingeführten Nitrogruppe, führt zu einem Amino-Perylenbisdicarboximid.

Abbildung 39:



Die Nitrierung erfolgt unter sehr milden Bedingungen bei Raumtemperatur mit Distickstoff-Tetraoxid in Methylenechlorid mit Amidosulfonsäure als Katalysator. Die Reaktion benötigt nur kurze Reaktionszeiten und verläuft regiospezifisch, da nur die elektronenreichste Thali-Position

nitriert wird. Die Nitrogruppe ist, wie erwartet, ein effektiver Fluoreszenzquencher, was man während des Reaktionsverlaufs deutlich beobachten kann, da sich die initial stark fluoreszierende Lösung sehr schnell in eine nicht fluoreszierende, rote Lösung umwandelt. Dieser Farbstoff ist deutlich bathochrom verschoben, bedingt durch die starke Donorwirkung der freien Aminogruppe. Den so erhaltenen Nitrofarbstoff unterzieht man nun einer Hydrierung, die man vorteilhaft mit Eisen und verdünnter Salzsäure in THF durchführt. In THF besitzt der Farbstoff eine vorzügliche Löslichkeit und man kann mit Eisen/HCl ohne Druck (im Vergleich zu Palladium katalysierten Wasserstoffhydrierungen) komfortabel arbeiten. Das UV/VIS -Spektrum ist stark bathochrom verschoben und zeigt 2 Maxima bei 420 und 572nm. Die langwellige Absorption führt allerdings auch zu einem Verlust an Brillanz was sich auch im signifikant geringeren Absorptionskoeffizienten niederschlägt. Die schwache Fluoreszenz kann bei 684nm detektiert werden. Diese leicht rötliche Fluoreszenz ergibt aber auf dem Haar einen interessanten Farbeffekt, je nach Lichteinfall.

## LITERATUR

- 1) W.M. Lauer and C.J. Sunde, The structure and mechanism of formation of the Bandrowski base, *J. Org. Chem.* 1938, 03, 3, 261–264
- 2) Goebel C, Troutman J, Hennen J, Rothe H, Schlatter H, Gerberick GF, Blömeke B., Introduction of a methoxymethyl side chain into p-phenylenediamine attenuates its sensitizing potency and reduces the risk of allergy induction, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2014 Feb 1, 274(3), 480-7
- 3) Göttel O., Geibel W., Verfahren zur Synthese von 2-Methoxymethyl-1,4-Benzoldiamin, EP 2 621 885
- 4) Göttel O., Pirello A., Hayoz A., Braun H.J., Verfahren zur Synthese von 1,4 Diamino-2-methoxymethyl-benzol, DE 199 57 282
- 5) Charles Hopkins Rolston, Production of p-phenylenediamine, EP 0052511
- 6) Abel H., Osan A., Speckbacher M., Weber I., Garret G. S., Telescoping synthesis of 2-methoxymethyl-p-phenylenediamine, US 9,695,109
- 7) Geibel W., Weber I., Osan A., Speckbacher M., 1-Hexyl-1H-Pyrazole-4,5-diamine hemisulphate, and its use in dyeing compositions, US 8,784,505
- 8) Speckbacher M., Braun H.J., Chassot J., Neutral and cationic naphthalene derivatives and dyes containing said compounds for dyeing keratin fibers, WO2005075574
- 9) Speckbacher M., Braun H.J., Lightening direct hair dyes containing cationic naphthalene derivatives, WO2005074872
- 10) Speckbacher M., Braun H.J., Cationic heteroaryl azine dyes and colorants for keratin fibers containing said compounds, WO2005083009
- 11) Speckbacher M., Braun H.J., Chassot J., Dark colored azo dyes, EP1915984
- 12) Speckbacher M., Braun H.J., Hair dyes containing cationic pyridinylthiazole azo-derivatives, DE102004056403
- 13) Pasquier C., Tunguely E., Speckbacher M., Marguet A. Braun H.J., Cationic azo dye for oxidative coloring keratin fiber, EP1820536
- 14) Speckbacher M., Braun H.J., Reductive colorant for keratin fibers comprising a carbonyl compound and an oxime, EP1707187
- 15) Speckbacher M., Chassot J., Braun H.J., Reductive colorant for keratin fibers comprising a carbonyl compound and an oxime ester, EP1707188
- 16) Speckbacher M., Weber I., Braun P., Afflerbach M., Mohr C., Godfrey S. P., Herrlein M. K., Crne M., McKelvey G., Gross A., et al, Hair coloring composition and methods for its application and removal, WO2020008074