



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 527**

51 Int. Cl.:
C07D 231/54 (2006.01)
A61K 8/49 (2006.01)
A61Q 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06122216 .2**
96 Fecha de presentación : **22.11.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1764082**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.03.2007**

54 Título: **Derivados de 4-5-diamino-N,N-dihidro-pirazol-3-ona utilizados para el teñido de las fibras queratínicas.**

30 Prioridad: **01.12.2003 FR 03 50950**
18.02.2004 FR 04 50297

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.10.2011

73 Titular/es: **L'Oréal**
14, Rue Royale
75008 Paris, FR

72 Inventor/es: **Vidal, Laurent y**
Fadli, Aziz

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 365 527 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Derivados de 4-5-diamino-N,N-dihidro-pirazol-3-ona utilizados para el teñido de las fibras queratínicas

5 **Antecedentes de la invención**

La invención se refiere a una composición para el teñido de las fibras queratínicas y, en particular, de las fibras queratínicas humanas como el cabello, que comprenden al menos un derivado de diamino-N,N-dihidropirazolona o una de sus sales de adición como base de oxidación y un procedimiento que la aplica. También se refiere a unos derivados de la amino-N,N-dihidropirazolona, así como a unos derivados de la diamino-N,N-dihidropirazolona o a una de sus sales de adición como tales y a su obtención.

Es habitual teñir las fibras queratínicas, y en particular las fibras queratínicas humanas como el cabello, con composiciones tintóreas que comprenden unos precursores de colorante por oxidación, en particular unas orto o para-fenilenediaminas, unos orto o para-aminofenoles, unos compuestos heterocíclicos como unos derivados de diaminopirazol, unos derivados de pirazolo[1,5-a]pirimidina, unos derivados de pirimidina, unos derivados de piridina, unos derivados de 5,6-dihidroindola, unos derivados de 5,6-dihidroindolina denominados de forma general bases de oxidación. Los precursores de colorantes por oxidación, o bases de oxidación, son unos compuestos incoloros o débilmente coloreados que, asociados a unos productos oxidantes, pueden dar lugar mediante un proceso de condensación oxidativa a unos compuestos coloreados o colorantes.

También es conocido que se pueden hacer variar los tonos que se obtienen con estas bases de oxidación asociándolas a unos acopladores o modificadores de coloración, estos últimos seleccionándose en particular entre las meta-fenilenediaminas, los meta-aminofenoles, los meta-hidroxifenoles y algunos compuestos heterocíclicos como, por ejemplo, unos derivados de pirazolo[1,5-b]-triazoles, unos derivados de pirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazoles, unos derivados de pirazolo[1,5-a]pirimidinas, unos derivados de piridina, unos derivados de pirazol-5-ona, unos derivados de indolina y unos derivados de indol.

La variedad de las moléculas que intervienen al nivel de las bases de oxidación y de los acopladores permite la obtención de una rica paleta de colores.

La coloración denominada "permanente" que se obtiene por medio de estos colorantes por oxidación debe satisfacer, por otra parte, un cierto número de exigencias. De este modo, esta no debe presentar problemas en el plano toxicológico, debe permitir obtener matices en la intensidad deseada, presentar una buena resistencia frente a agentes externos como la luz, las inclemencias, el lavado, las permanentes, la transpiración y las fricciones.

Los colorantes también deben permitir cubrir las canas y ser en fin lo menos selectivos posibles, es decir, permitir obtener unas diferencias de color lo más mínimas posible a lo largo de una misma fibra queratínica, que puede en efecto estar sensibilizada de forma diferente (p. ej. dañada) entre su punta y su raíz. También deben presentar una buena estabilidad química en las formulaciones. Deben presentar un buen perfil toxicológico.

La utilización de una base de oxidación como los derivados de para-fenilenediamina y de para-aminofenol permiten obtener una gama de colores bastante amplia con un pH básico sin alcanzar, no obstante, unos tonos de buena cromaticidad confiriendo así al cabello unas excelentes propiedades de intensidad de color, de variedad de tonos, de uniformidad del color y de resistencia a los agentes externos.

La utilización de estas bases con pH neutro resulta, además, ineficaz para alcanzar una gama de tonos variados, en particular para los tonos cálidos.

Ya se ha propuesto en la patente DE3843892 la utilización de algunos derivados de diaminopirazole, en particular para los tonos de rojo a rojo cobrizo. No obstante, esta propuesta no permite alcanzar unas buenas propiedades de cromaticidad, de resistencia a los agentes externos como el lavado y la luz. Además, la amplitud de la gama de tonos es limitada.

Por otra parte, se conoce de la solicitud de patente EP 1 250 909 la utilización de un derivado de pirazol, en particular el 3,4-diamino-5-hidropirazol, como colorante por oxidación para el teñido del cabello.

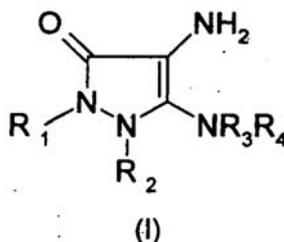
También se conoce de la solicitud de patente EP 0 873 745 la utilización de la 1-fenil-3-carboxamido-4-aminopirazol-5-ona como base de oxidación y la 1-fenil-3-metil-pirazol-5-ona como acoplador para la coloración de las fibras queratínicas.

Ahora bien, la solicitante ha descubierto de forma totalmente sorprendente que unos nuevos compuestos de diamino-N,N-dihidro-pirazolona de fórmula (I) son apropiados para su utilización como precursores de coloración por oxidación y permiten obtener una coloración con tonos variados, potente, cromática, estética, poco selectiva y que

resiste bien a las diferentes agresiones que puede sufrir el cabello, como los champús, la luz, el sudor y las deformaciones permanentes.

5 La solicitante también ha descubierto de manera sorprendente que las coloraciones que se obtienen con pH neutro son intensas.

10 La presente invención se refiere, por lo tanto, a una composición tintórea de las fibras queratínicas que comprende, en un medio de teñido apropiado, como base de oxidación, al menos un derivado de la diamino-N,N-dihidropirazolona de fórmula (I) o una de sus sales de adición:



en la que:

15 R₁, R₂, R₃ y R₄, idénticos o diferentes, representan:

- un radical alquilo en C₁-C₆ lineal o ramificado eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionado dentro del grupo formado por un radical OR₅, un radical NR₆R₇, un radical carboxi, un radical sulfónico, un radical carboxamido CONR₆R₇, un radical sulfonamido SO₂NR₆R₇, un heteroarilo, un arilo eventualmente sustituido por un grupo (C₁-C₄)alquilo, un hidroxilo, un alcoxi en C₁-C₂, un amino, un (di)alquil(C₁-C₂)amino;
- un radical arilo eventualmente sustituido por uno o varios (C₁-C₄)alquilo, hidroxilo, alcoxi en C₁-C₂, amino, (di)alquil(C₁-C₂)amino;
- un radical heteroarilo con 5 o 6 eslabones, eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionados entre (C₁-C₄)alquilo, (C₁-C₂)alcoxi;

R₃ y R₄ también pueden representar un átomo de hidrógeno;

30 R₅, R₆ y R₇, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; un radical alquilo lineal o ramificado en C₁-C₄ eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionados dentro del grupo formado por un hidroxilo, un alcoxi en C₁-C₂, un carboxamido CONR₈R₉, un sulfonilo SO₂R₈, un arilo eventualmente sustituido por un (C₁-C₄)alquilo, un hidroxilo, un alcoxi en C₁-C₂, un amino, un (di)alquil(C₁-C₂)amino; un arilo eventualmente sustituido por un (C₁-C₄)alquilo, un hidroxilo, un alcoxi en C₁-C₂, un amino, un (di)alquil(C₁-C₂)amino;

35 R₆ y R₇, idénticos o diferentes, también pueden representar un radical carboxamido CONR₈R₉; un sulfonilo SO₂R₈;

R₈ y R₉, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; radical alquilo en C₁-C₄ lineal o ramificado eventualmente sustituidos por uno o varios hidroxilo, alcoxi en C₁-C₂;

40 R₃ y R₄ pueden formar con el átomo de nitrógeno, al que están unidos, un heterociclo saturado o insaturado, que consta de 5 a 7 eslabones, eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionados dentro del grupo formado por los átomos de halógeno, los radicales amino, (di)alquil(C₁-C₄)amino, hidroxilo, carboxi, carboxamido, (C₁-C₂)alcoxi, los radicales alquilo en C₁-C₄ eventualmente sustituidos por uno o varios radicales hidroxilo, amino, (di)alquilamino, alcoxi, carboxi, sulfonilo;

45 R₃ y R₄ también pueden formar junto con el átomo de nitrógeno, al cual están unidos, un heterociclo de 5 o 7 eslabones cuyos átomos de carbono se pueden remplazar por un átomo de oxígeno o de nitrógeno eventualmente sustituido.

50 La presente invención permite en particular obtener una coloración de las fibras queratínicas tenaz, resistente a la luz y a los lavados.

Otro objeto de la invención es un procedimiento de teñido de las fibras queratínicas que aplica la composición de la presente invención, así como la utilización de esta composición para el teñido de las fibras queratínicas.

55

La invención también tiene por objeto unos nuevos derivados de amino-N,N-dihidropirazolona, así como unos derivados de diamino-N,N-dihidro-pirazolona.

5 La invención se refiere, por último, a unos nuevos procedimientos de síntesis de estos derivados de (di)amino-N,N-dihidropirazolona de fórmulas (I') e (I'') o sus sales de adición.

Tal y como se ha indicado con anterioridad, la composición comprende al menos un derivado de diamino-N,N-dihidro-pirazolona de fórmula (I) o una de sus sales de adición.

10 De forma más particular, en la fórmula (I) los radicales R₁ y R₂, idénticos o diferentes, se seleccionan entre:

- un radical alquilo en C₁-C₄ eventualmente sustituido por un hidroxilo, un (C₁-C₂)alcoxi, un (di)alquil(C₁-C₂)amino;
- un radical fenilo.

15 De preferencia, los radicales R₁ y R₂, idénticos o no, se seleccionan entre un radical metilo, etilo, 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo, 2-hidroxipropilo, fenilo.

20 En lo que se refiere a los radicales R₃ y R₄, estos últimos, idénticos o diferentes, se seleccionan de forma más particular entre un átomo de hidrógeno; un radical alquilo en C₁-C₄ lineal o ramificado, eventualmente sustituido por uno o varios hidroxilo, (C₁-C₂)alcoxi, amino, un (di)alquil(C₁-C₂)amino; un radical fenilo eventualmente sustituido por un radical hidroxilo, amino, (C₁-C₂)alcoxi.

25 De preferencia, los radicales R₃ y R₄, idénticos o no, se seleccionan entre un átomo de hidrógeno, un metilo, etilo, isopropilo, 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo, 2-hidroxipropilo, 2-carboxietilo. De acuerdo con un modo de realización particular, los radicales R₃ y R₄ representan un átomo de hidrógeno.

30 De acuerdo con otro modo de realización, los radicales R₃ y R₄ forman junto con el átomo de nitrógeno, al que están unidos, un ciclo de 5 o 7 eslabones seleccionado entre los heterociclos pirrolidina, piperidina, homopiperidina, piperazina, homopiperazina; dichos ciclos pudiéndose sustituir por uno o varios radicales hidroxilo, amino, (di)alquil(C₁-C₂)amino, carboxilo, carboxamido, alquilo en C₁-C₄ eventualmente sustituido por uno o varios hidroxilo, amino, (di)alquilamino en C₁-C₂.

35 De forma más particular, los radicales R₃ y R₄ forman junto con el átomo de nitrógeno, al que están unidos, un ciclo de 5 o 7 eslabones seleccionado entre la pirrolidina, la 2,5-dimetilpirrolidina, el ácido pirrolidina-2-carboxílico, el ácido 3-hidroxipirrolidina-2-carboxílico, el ácido 4-hidroxipirrolidina-2-carboxílico, la 2,4-dicarboxipirrolidina, la 3-hidroxilo-2-hidroximetilpirrolidina, la 2-carboxamidopirrolidina, la 3-hidroxilo-2-carboxamidopirrolidina, la 2-(dietilcarboxamido)pirrolidina, la 2-hidroximetil pirrolidina, la 3,4-dihidroxilo-2-hidroximetil pirrolidina, la 3-hidroxipirrolidina, la 3,4-dihidroxilo pirrolidina, la 3-amino pirrolidina, la 3-metilamino pirrolidina, la 3-dimetilaminopirrolidina, la 4-amino-3-hidroxilo pirrolidina, la 3-hidroxilo-4-(2-hidroxietil)amino-pirrolidina, la piperidina, la 2,6-dimetilpiperidina, la 2-carboxipiperidina, la 2-carboxamidopiperidina, la 2-hidroximetilpiperidina, la 3-hidroxilo-2-hidroximetilpiperidina, la 3-hidroxipiperidina, la 4-hidroxipiperidina, la 3-hidroximetilpiperidina, la homopiperidina, la 2-carboxihomopiperidina, la 2-carboxamidohomopiperidina, la homopiperazina, la N-metil-homopiperazina, la N-(2-hidroxietil)-homopiperazina.

45 De preferencia, los radicales R₃ y R₄ forman junto con el átomo de nitrógeno, al que están unidos, un ciclo de 5 o 7 eslabones seleccionado entre la pirrolidina, la 3-hidroxipirrolidina, la 3-aminopirrolidina, la 3-dimetilamino-pirrolidina, el ácido pirrolidina-2-carboxílico, el ácido 3-hidroxipirrolidina-2-carboxílico, la piperidina, la hidroxipiperidina, la homopiperidina, el diazepam, la N-metil homopiperazina, la N β-hidroxietilhomopiperazina.

50 De acuerdo con un modo de realización aun más preferente de la invención, los radicales R₃ y R₄ forman junto con el átomo de nitrógeno, al que están unidos, un ciclo de 5 eslabones como la pirrolidina, la 3-hidroxipirrolidina, la 3-aminopirrolidina, la 3-dimetilamino pirrolidina.

55 Los compuestos de fórmula (I) eventualmente se pueden salificar mediante unos ácidos minerales fuertes como, por ejemplo, HCl, HBr, HI, H₂SO₄, H₃PO₄, o unos ácidos orgánicos como, por ejemplo, el ácido acético, láctico, tártrico, cítrico o succínico, bencenosulfónico, para-toluenosulfónico, fórmico o metanosulfónico.

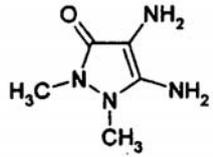
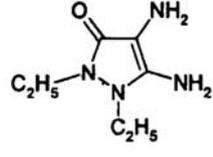
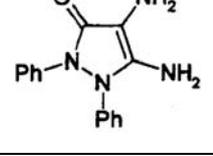
60 También pueden estar en forma de solvatos, por ejemplo, un hidrato o un solvato de alcohol lineal o ramificado como el etanol o el isopropanol.

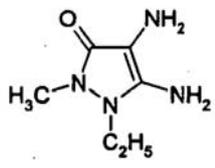
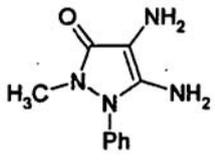
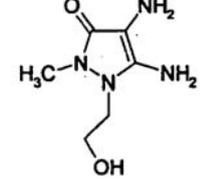
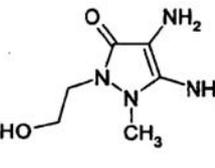
A modo de ejemplos de derivados de fórmula (I), se pueden citar los compuestos que se presentan a continuación o sus sales de adición.

- 4,5-diamino-1,2-dimetil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4-amino-5-metilamino-1,2-dimetil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4-amino-5-dimetilamino-1,2-dimetil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4-amino-5-(2-hidroxietil)amino-1,2-dimetil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 5 4-amino-5-(pirrolidin-1-il)-1,2-dimetil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4-amino-5-(piperidin-1-il)-1,2-dimetil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4,5-diamino-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4-amino-5-metilamino-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4-amino-5-dimetilamino-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 10 4-amino-5-(2-hidroxietil)amino-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4-amino-5-(pirrolidin-1-il)-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4-amino-5-(piperidin-1-il)-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4,5-diamino-1,2-dietil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4,5-diamino-1,2-fenil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 15 4,5-diamino-1-etil-2-metil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4,5-diamino-2-etil-1-metil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4,5-diamino-1-fenil-2-metil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4,5-diamino-1-(2-hidroxietil)-2-metil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4,5-diamino-2-(2-hidroxietil)-1-metil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 20 4-amino-5-dimetilamino-1,2-dietil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4-amino-1,2-dietil-5-etilamino-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4-amino-1,2-dietil-5-isopropilamino-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4-amino-1,2-dietil-5-(2-hidroxi-etilamino)-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4-amino-5-(2-dimetilamino-etilamino)-1,2-dietil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 25 4-amino-5-[bis-(2-hidroxi-etil)-amino]-1,2-dietil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4-amino-1,2-dietil-5-(3-imidazol-1-il-propilamino)-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4-amino-5-dimetilamino-1,2-dietil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4-amino-1,2-dietil-5-etilamino-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4-amino-1,2-dietil-5-isopropilamino-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 30 4-amino-1,2-dietil-5-(2-hidroxi-etilamino)-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4-amino-5-(2-dimetilamino-etilamino)-1,2-dietil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4-amino-5-[bis-(2-hidroxi-etil)-amino]-1,2-dietil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4-amino-1,2-dietil-5-(3-imidazol-1-il-propilamino)-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4-amino-1,2-dietil-5-(3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 35 4-amino-1,2-dietil-5-pirrolidin-1-il-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4-amino-5-(3-dimetilamino-pirrolidin-1-il)-1,2-dietil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
 4-amino-1,2-dietil-5-(4-metil-piperazin-1-il)-pirazolidin-3-ona

algunos de los cuales están representados a continuación para ilustrar los nombres con sus estructuras químicas:

40

	4,5-diamino-1,2-dimetil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
	4,5-diamino-1,2-dietil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
	4,5-diamino-1,2-difenil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona

	4,5-diamino-1-etil-2-metil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
	4,5-diamino-1-fenil-2-metil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
	4,5-diamino-1-(2-hidroxi-etil)-2-metil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona
	4,5-diamino-2-(2-hidroxi-etil)-1-metil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona

Entre estos compuestos, los derivados de diamino-N,N-dihidropirazolona de fórmula (I) o sus sales de adición especialmente preferentes son los: 4,5-diamino-1,2-dimetil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona, 4,5-diamino-1,2-dietil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona, 4,5-diamino-1,2-di-(2-hidroxi-etil)-1,2-dihidro-pirazol-3-ona.

5 La o las bases de oxidación de la invención están presentes, de forma general, cada una en una cantidad comprendida aproximadamente entre un 0,001 y un 10 % en peso del peso total de la composición tintórea, de preferencia entre un 0,005 y un 6 %.

10 La composición tintórea de la invención puede contener uno o varios acopladores utilizados de forma habitual para el teñido de fibras queratínicas. Entre estos acopladores, se pueden citar en particular las meta-fenilenodiaminas, los meta-aminofenoles, los meta-difenoles, los acopladores naftalénicos, los acopladores heterocíclicos y sus sales de adición.

15 A modo de ejemplo, se pueden citar el 2-metil 5-aminofenol, el 5-N-(β-hidroxi-etil)amino 2-metil fenol, el 6-cloro-2-metil-5-aminofenol, el 3-amino fenol, el 1,3-dihidroxi benceno, el 1,3-dihidroxi 2-metil benceno, el 4-cloro 1,3-dihidroxi benceno, el 2,4-diamino 1-(β-hidroxi-etiloxi) benceno, el 2-amino 4-(β-hidroxi-etilamino) 1-metoxibenceno, el 1,3-diamino benceno, el 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi) propano, la 3-ureido anilina, el 3-ureido 1-dimetilamino benceno, el sesamol, el 1-β-hidroxi-etilamino-3,4-metilenodioxibenceno, el α-naftol, el 2-metil-1-naftol, el 6-hidroxi indol, el 4-hidroxi indol, el 4-hidroxi N-metil indol, la 2-amino-3-hidroxi piridina, la 6-hidroxi benzomorfolina, la 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, el 1-N-(β-hidroxi-etil)amino-3,4-metileno dioxibenceno, el 2,6-bis-(β-hidroxi-etilamino)tolueno y sus sales de adición con un ácido.

25 En la composición de la presente invención, el o los acopladores están cada uno presentes de forma general en una cantidad comprendida aproximadamente entre un 0,001 y un 10 % en peso del peso total de la composición tintórea, de preferencia entre un 0,05 y un 6 %.

30 La composición de la presente invención puede comprender, por otra parte, una o varias bases de oxidación adicionales que se utilizan de forma habitual en el teñido por oxidación, diferentes de las que se han descrito con anterioridad. A modo de ejemplo, estas bases de oxidación adicionales se seleccionan entre las para-fenilenodiaminas, las bis-fenilalquilendiaminas, los para-aminofenoles, los bis-para-aminofenoles, los orto-aminofenoles, las orto-fenilenodiaminas, las bases heterocíclicas diferentes de los derivados de fórmula (I) tal y como se han definido con anterioridad y sus sales de adición.

35 Entre las para-fenilenodiaminas, se pueden citar a modo de ejemplo la para-fenilenodiamina, la para-toluilenodiamina, la 2-cloro para-fenilenodiamina, la 2,3-dimetil para-fenilenodiamina, la 2,6-dimetil para-fenilenodiamina, la 2,6-dietil para-fenilenodiamina, la 2,5-dimetil para-fenilenodiamina, la N,N-dimetil para-

fenilenodiamina, la N,N-dietil para-fenilenodiamina, la N,N-dipropil para-fenilenodiamina, la 4-amino N,N-dietil 3-metil anilina, la N,N-bis-(β -hidroxietil) para-fenilenodiamina, la 4-N,N-bis-(β -hidroxietil)amino 2-metil anilina, la 4,N,N-bis-(β -hidroxietil)amino 2-cloro anilina, la 2- β -hidroxietil para-fenilenodiamina, la 2-fluoro para-fenilenodiamina, la 2-isopropil para-fenilenodiamina, la N-(β -hidroxipropil) para-fenilenodiamina, la 2-hidroximetil para-fenilenodiamina, la N,N-dimetil 3-metil para-fenilenodiamina, la N,N-(etil, β -hidroxietil) para-fenilenodiamina, la N-(β , γ -dihidroxipropil) para-fenilenodiamina, la N-(4'-aminofenil) para-fenilenodiamina, la N-fenil para-fenilenodiamina, la 2- β -hidroxietiloxi para-fenilenodiamina, la 2- β -acetilaminoetiloxi para-fenilenodiamina, la N-(β -metoxietil) para-fenilenodiamina, la 4-aminofenilpirrolidina, la 2-tienil para-fenilenodiamina, el 2- β hidroxietilamino 5-amino tolueno, la 3-hidroxi 1-(4'-aminofenil)pirrolidina y sus sales de adición un ácido.

Entre las para-fenilenodiaminas que se han citado en el párrafo anterior, la para-fenilenodiamina, la para-toluilenodiamina, la 2-isopropil para-fenilenodiamina, la 2- β -hidroxietil para-fenilenodiamina, la 2- β -hidroxietiloxi para-fenilenodiamina, la 2,6-dimetil para-fenilenodiamina, la 2,6-dietil para-fenilenodiamina, la 2,3-dimetil para-fenilenodiamina, la N,N-bis-(β -hidroxietil) para-fenilenodiamina, la 2-cloro para-fenilenodiamina, la 2- β -acetilaminoetiloxi para-fenilenodiamina y sus sales de adición con un ácido son en particular preferentes.

Entre las bis-fenilalquilenodiaminas, se pueden citar a modo de ejemplo, el N,N'-bis-(β -hidroxietil) N,N'-bis-(4'-aminofenil) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hidroxietil) N,N'-bis-(4'-aminofenil) etilenodiamina, la N,N'-bis-(4'-aminofenil) tetrametilenodiamina, la N,N'-bis-(β -hidroxietil) N,N'-bis-(4'-aminofenil) tetrametilenodiamina, la N,N'-bis-(4'-metil-aminofenil) tetrametilenodiamina, la N,N'-bis-(etil) N,N'-bis(4'-amino, 3'-metilfenil) etilenodiamina, el 1,8-bis-(2,5-diamino fenoxi)-3,6-dioxaoctano, y sus sales de adición con un ácido.

Entre los para-aminofenoles, se pueden citar a modo de ejemplo, el para-aminofenol, el 4-amino 3-metil fenol, el 4-amino 3-fluoro fenol, el 4-amino 3-hidroximetil fenol, el 4-amino 2-metil fenol, el 4-amino 2-hidroximetil fenol, el 4-amino 2-metoximetil fenol, el 4-amino 2-aminometil fenol, el 4-amino 2-(β -hidroxietil aminometil)fenol, el-4 amino 2-fluoro fenol, y sus sales de adición con un ácido.

Entre los orto-aminofenoles, se pueden citar a modo de ejemplo, el 2-amino fenol, el 2-amino 5-metil fenol, el 2-amino 6-metil fenol, el 5-acetamido 2-amino fenol, y sus sales de adición con un ácido.

Entre las bases heterocíclicas, se pueden citar a modo de ejemplo los derivados piridínicos, los derivados pirimidínicos y los derivados pirazólicos.

Entre los derivados piridinídicos, se pueden citar los compuestos que se describen en las patentes GB 1 026 978 y GB 1 153 196, como el 2,5 diamino piridina, la 2-(4-metoxifenilo)amino 3-amino piridina, la 2,3-diamino 6-metoxi piridina, la 2-(β -metoxietil)amino 3-amino 6-metoxi piridina, la 3,4-diamino piridina, y sus sales de adición con un ácido.

Otras bases de oxidación piridinicas útiles en la presente invención son las bases de oxidación 3-amino pirazolo-[1,5-a]-piridinas o sus sales de adición que se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente FR 2 801 308. A modo de ejemplo, se pueden citar la pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina; la 2-acetilamino pirazolo-[1,5-a] piridin-3-ilamina; la 2-morfolin-4-il-pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina, el ácido 3-amino-pirazolo-[1,5-a]piridin-2-carboxílico; la 2-metoxi pirazolo[1,5-a]piridina-3-ilamino; la (3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-7-il)-metanol; el 2-(3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-5-il)-etanol; el 2-(3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-7-il)-etanol; el (3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-2-il)-metanol; la 3,6-diamino-pirazolo[1,5-a]piridina; la 3,4-diamino-pirazolo[1,5-a]piridina; la pirazolo[1,5-a]piridina-3,7-diamina; la 7-morfolin-4-il-pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina; la pirazolo[1,5-a]piridina-3,5-diamina; la 5-morfolin-4-il-pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina; el 2-[3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-5-il)-(2-hidroxietil)-amino]-etanol; el 2-[(3-amino-pirazolo[1,5-a]piridin-7-il)-(2-hidroxietil)-amino]etanol; el 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-5-ol; el 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-4-ol; el 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-6-ol; el 3-amino-pirazolo[1,5-a]piridina-7-ol; así como sus sales de adición con un ácido o con una base.

Entre los derivados pirimidínicos se pueden citar los compuestos que se describen, por ejemplo, en las patentes DE 23 59 399; JP 88-169571; JP 05-63124; EP 0 770 375 o en la solicitud de patente WO 96/15765 como la 2,4,5,6-tetra-aminopirimidina, la 4-hidroxi 2,5,6-triaminopirimidina, la 2-hidroxi 4,5,6-triaminopirimidina, la 2,4-dihidroxi 5,6-diaminopirimidina, la 2,5,6-triaminopirimidina, la 2-hidroxi 4,5,6-triaminopirimidina, la 2,4-dihidroxi 5,6-diaminopirimidina, la 2,5,6-triaminopirimidina, y los derivados pirazolo-pirimidínicos como los que se mencionan en la solicitud de patente FR-A-2 750 048 y entre los que se pueden citar la pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina; la 2,5-dimetilpirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina; la pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,5-diamina; la 2,7-dimetil pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,5-diamina; el 3-amino pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-7-ol; el 3-amino pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-5-ol; el 2-(3-amino pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-7-ilamino)-etanol, el 2-(7-amino pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-3-ilamino)-etanol, el 2-[(3-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-7-il)-(2-hidroxi-etil)-amino]-etanol, el 2-[(7-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxietil)-amino]-etanol, la 5,6-dimetil pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina, la 2,6-dimetil pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina, la 2, 5, N 7, N 7-tetrametil pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina, la 3-amino-5-metil-7-imidazolilpropilamino pirazolo-[1,5-a]-pirimidina y sus sales de adición con un ácido y sus formas tautómeras, cuando existe un equilibrio

tautomérico.

Entre los derivados pirazólicos se pueden citar los compuestos que se describen en las patentes DE 38 43 892, DE 41 33 957 y en las solicitudes de patente WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 y DE 195 43 988 como el 5 4,5-diamino 1-metil pirazol, el 4,5-diamino 1-(β -hidroxietil) pirazol, el 3,4-diamino pirazol, el 4,5-diamino 1-(4'-clorobencil) pirazol, el 4,5-diamino 1,3-dimetil pirazol, el 4,5-diamino 3-metil 1-fenil pirazol, el 4,5-diamino 1-metil 3-fenil pirazol, el 4-amino 1,3-dimetil 5-hidrazino pirazol, el 1-bencil 4,5-diamino 3-metil pirazol, el 4,5-diamino 3-terc-butil 1-metil pirazol, el 4,5-diamino 1-terc-butil 3-metil pirazol, el 4,5-diamino 1-(β -hidroxietil) 3-metil pirazol, el 4,5-diamino 1-etil 3-metil pirazol, el 4,5-diamino 1-etil 3-(4'-metoxifenil) pirazol, el 4,5-diamino 1-etil 3-hidroximetil pirazol, 10 el 4,5-diamino 3-hidroximetil 1-metil pirazol, el 4,5-diamino 3-hidroximetil 1-isopropil pirazol, el 4,5-diamino 3-metil 1-isopropil pirazol, el 4-amino 5-(2'-aminoetil)amino 1,3-dimetil pirazol, el 3,4,5-triamino pirazol, el 1-metil 3,4,5-triamino pirazol, el 3,5-diamino 1-metil 4-metilamino pirazol, el 3,5-diamino 4-(i-hidroxietil)amino 1-metil pirazol, y sus sales de adición con un ácido.

15 La o las bases de oxidación presentes en la composición de la invención están presentes cada una de forma general en una cantidad comprendida aproximadamente entre un 0,001 y un 10 % en peso del peso total de la composición tintórea, de preferencia entre un 0,005 y un 6 %.

20 De una manera general, las sales de adición de las bases de oxidación y de los acopladores que se pueden utilizar en el campo de la invención se seleccionan en particular entre las sales de adición con un ácido como los clorhidratos los bromhidratos, los sulfatos, los citratos, los sulfatos, los tartratos, los lactatos, los tosilatos, los benzenosulfonatos, los fosfatos y los acetatos, y las sales de adición con una base como la sosa, el potasio, el amoníaco, las aminas o las alcanolaminas.

25 La composición tintórea de acuerdo con la invención puede contener, por otra parte, uno o varios colorantes directos que se pueden seleccionar en particular entre los colorantes nitrados de la serie bencénica, los colorantes directos azoicos, los colorantes directos metínicos. Estos colorantes directos pueden ser de naturaleza no iónica, aniónica o catiónica.

30 El medio apropiado para el teñido, también denominado soporte de teñido, es un medio cosmético constituido de forma general por agua o por una mezcla de agua y de al menos un disolvente orgánico para solubilizar los compuestos que no sean lo suficientemente solubles en agua. Como disolvente orgánico, se pueden citar, por ejemplo, los alcoholes inferiores en C₁-C₄, como el etanol y el isopropanol; los polioles y éteres de polioles como el 2-butoxietanol, el propilenglicol, el monometiléter de propilenglicol, el monoetiléter y el monometiléter del 35 dietilenglicol, así como los alcoholes aromáticos como el alcohol bencílico o el fenoxietanol, y sus mezclas.

Los disolventes están, de preferencia, presentes en unas proporciones de preferencia comprendidas aproximadamente entre un 1 y un 40 % en peso con respecto al peso total de la composición tintórea, e incluso de forma más preferente aproximadamente entre un 5 y un 30 % en peso.

40 La composición tintórea de acuerdo con la invención también puede contener diferentes aditivos que se utilizan de forma habitual en las composiciones para el teñido del cabello, como agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros, zwitteriónicos o sus mezclas; polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros, zwitteriónicos o sus mezclas; agentes espesantes minerales u orgánicos, y en particular los espesantes asociativos polímeros 45 aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros; agentes antioxidantes, agentes de penetración agentes quelantes, perfumes, tampones, agentes dispersantes, agentes de acondicionamiento como, por ejemplo, siliconas volátiles o no volátiles, modificadas o no modificadas; agentes filmógenos, ceramidas, agentes de conservación, agentes opacificantes.

50 Los aditivos del párrafo anterior están presentes de forma general en cantidades comprendidas para cada uno de ellos entre un 0,01 y un 20 % en peso con respecto al peso de la composición tintórea.

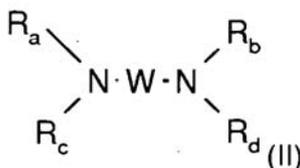
Obviamente, el experto en la materia se preocupará por seleccionar aquel o aquellos compuestos complementarios de tal manera que las propiedades ventajosas ligadas de forma intrínseca a la composición de teñido por oxidación 55 de acuerdo con la invención no se alteren, o al menos no lo hagan de forma sustancial, por la o las adiciones consideradas.

El pH de la composición tintórea de acuerdo con la invención está comprendido de forma general entre 3 y 12 aproximadamente, y de preferencia entre 5 y 11 aproximadamente. Se puede ajustar al valor deseado por medio de 60 agentes acidificantes o alcalinizantes que se utilizan de forma habitual en el teñido de fibras queratínicas o incluso por medio de sistemas tampones habituales.

Entre los agentes acidificantes, se pueden citar, a modo de ejemplo, los ácidos minerales u orgánicos, como el ácido clorhídrico, el ácido ortofosfórico o el ácido sulfúrico, los ácidos carboxílicos, como el ácido acético, el ácido tártrico,

el ácido cítrico, el ácido láctico o los ácidos sulfónicos.

Entre los agentes alcalinizantes se pueden citar, a modo de ejemplo, el amoníaco, los carbonatos alcalinos, las alcanolaminas como las mono-, di- y trietanolaminas, así como sus derivados, los hidróxidos de sodio o de potasio y los compuestos de la siguiente fórmula (II):



en la que W es un residuo de propileno eventualmente sustituido por un grupo hidroxilo o un radical alquilo en C₁-C₄; R_a, R_b, R_c y R_d, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo en C₁-C₄ o hidroxialquilo en C₁-C₄.

La composición tintórea de acuerdo con la invención se puede presentar bajo diferentes formas, como en forma de líquidos, de cremas, de geles, o bajo cualquier otra forma apropiada para realizar un teñido de las fibras queratínicas, y en particular del cabello humano.

El procedimiento de la presente invención es un procedimiento en el que se aplica sobre las fibras la composición de acuerdo con la presente invención tal y como se ha definido con anterioridad, y se revela el color por medio de un agente oxidante. El color se puede revelar con pH ácido, neutro o alcalino y el agente oxidante se puede añadir a la composición de la invención en el mismo momento de su uso o se puede aplicar por medio de una composición oxidante que lo contenga, aplicada de forma simultánea o secuencial a la composición de la invención.

De acuerdo con un modo de realización particular, la composición de acuerdo con la presente invención se mezcla, de preferencia en el momento de su uso, con una composición que contiene, en un medio apropiado para el teñido, al menos un agente oxidante, este agente oxidante estando presente en una cantidad suficiente para revelar un tinte. La mezcla que se obtiene se aplica a continuación sobre las fibras queratínicas. Tras un tiempo de exposición de 3 a 50 minutos aproximadamente, de preferencia de 5 a 30 minutos aproximadamente, las fibras queratínicas se aclaran, se lavan con champú, se aclaran de nuevo y a continuación se secan.

Los agentes oxidantes que se utilizan de forma habitual para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas son, por ejemplo, el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos, los persales como los perboratos y persulfatos, los perácidos y las enzimas oxidasas entre las que se pueden citar las peroxidasas, las oxido-reductasas con 2 electrones, como las uricasas, y las oxigenasas con 4 electrones, como las lacasas. El peróxido de hidrógeno se prefiere de forma particular.

La composición oxidante también puede contener diferentes aditivos que se utilizan de forma habitual en las composiciones para el teñido del cabello y tal y como se han definido con anterioridad.

El pH de la composición oxidante que contiene el agente oxidante es tal que tras la mezcla con la composición tintórea, el pH de la composición resultante que se aplica sobre las fibras queratínicas varía de preferencia entre 3 y 12 aproximadamente, e incluso de forma más preferente entre 5 y 11. Se puede ajustar al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalinizantes que se utilizan de forma habitual en el teñido de las fibras queratínicas y tal y como se han definido con anterioridad.

La composición lista para utilizarse que se aplica finalmente sobre las fibras queratínicas se puede presentar bajo diferentes formas, como en forma de líquidos, de cremas, de geles, o bajo cualquier otra forma apropiada para realizar un teñido de las fibras queratínicas, y en particular del cabello humano.

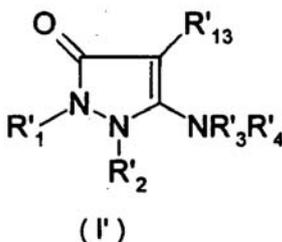
La invención también tiene por objeto un dispositivo con varios compartimentos o "kit" de teñido en el que un primer compartimento contiene la composición tintórea de la presente invención que se ha definido con anterioridad y un segundo compartimento contiene una composición oxidante. Este dispositivo puede estar equipado con un medio que permita aplicar sobre el cabello la mezcla deseada, tal y como los dispositivos que se describen en la patente FR-2 586 913 a nombre de la solicitante.

Por medio de este dispositivo, se pueden teñir las fibras queratínicas por medio de un procedimiento que comprende la mezcla de una composición tintórea, que comprende al menos una base de oxidación de fórmula (I), con un agente oxidante, y la aplicación de la mezcla que se obtiene sobre las fibras queratínicas durante el tiempo

suficiente para revelar la coloración deseada.

La presente invención también tiene por objeto la utilización para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas, y en particular de las fibras queratínicas humanas como el cabello, de un derivado de diamino-N,N-dihidropirazolona de fórmula (I) o una de sus sales de adición tal y como se ha definido con anterioridad.

También constituyen otro objeto de la presente invención, los derivados de amino-N,N-dihidro-pirazolona de la siguiente fórmula (I'), y sus sales de adición:



en la que:

R'1 y R'2, idénticos o diferentes, representan:

- un radical alquilo en C₁-C₆ lineal o ramificado eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionado dentro del grupo formado por un radical OR'₅, un radical NR'₆R'₇, un radical carboxi, un radical sulfónico, un radical carboxamido CONR'₆R'₇, un radical sulfonamido SO₂NR'₆R'₇, un heteroarilo, un arilo eventualmente sustituido por un grupo (C₁-C₄)alquilo, un hidroxilo, un alcoxi en C₁-C₂, un amino, un (di)alquil(C₁-C₂)amino;
- un radical heteroarilo con 5 o 6 eslabones eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionados entre (C₁-C₄)alquilo, (C₁-C₂)alcoxi;

R'3 y R'4 idénticos o diferentes, representan:

- un radical alquilo en C₁-C₆ lineal o ramificado eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionado dentro del grupo formado por un radical OR'₅, un radical NR'₆R'₇, un radical carboxi, un radical sulfónico, un radical carboxamido CONR'₆R'₇, un radical sulfonamido SO₂NR'₆R'₇, un heteroarilo, un arilo eventualmente sustituido por un grupo (C₁-C₄)alquilo, un hidroxilo, un alcoxi en C₁-C₂, un amino, un (di)alquil(C₁-C₂)amino;
- un radical arilo eventualmente sustituido por uno o varios (C₁-C₄)alquilo, hidroxilo, alcoxi en C₁-C₂, amino, (di)alquil(C₁-C₂)amino;
- un radical heteroarilo con 5 o 6 eslabones, eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionados entre (C₁-C₄)alquilo, (C₁-C₂)alcoxi;

R'3 y R'4 también pueden representar un átomo de hidrógeno;

R'3 y R'4 pueden formar con el átomo de nitrógeno, al que están unidos, un heterociclo saturado o insaturado, que consta de 5 a 7 eslabones, eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionados dentro del grupo formado por los átomos de halógeno, los radicales amino, (di)alquil(C₁-C₄)amino, hidroxilo, carboxi, carboxamido, (C₁-C₂)alcoxi, los radicales alquilo en C₁-C₄ eventualmente sustituidos por uno o varios radicales hidroxilo, amino, (di)alquilamino, alcoxi, carboxi, sulfonilo;

R'3 y R'4 también pueden formar junto con el átomo de nitrógeno, al cual están unidos, un heterociclo de 5 o 7 eslabones cuyos átomos de carbono se pueden sustituir por un átomo de oxígeno o de nitrógeno eventualmente sustituido;

R'5, R'6 y R'7, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; un radical alquilo lineal o ramificado en C₁-C₄ eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionados dentro del grupo formado por un hidroxilo, un alcoxi en C₁-C₂, un carboxamido CONR'₆R'₉, un sulfonilo SO₂R'₈, un arilo eventualmente sustituido por un (C₁-C₄)alquilo, un hidroxilo, un alcoxi en C₁-C₂, un amino, un (di)alquil(C₁-C₂)amino; un arilo eventualmente sustituido por un (C₁-C₄)alquilo, un hidroxilo; un alcoxi en C₁-C₂, un amino, un (di)alquil(C₁-C₂)amino;

R'6 y R'7, idénticos o diferentes, también pueden representar un radical carboxamido CONR'₈R'₉; un sulfonilo SO₂R'₈;

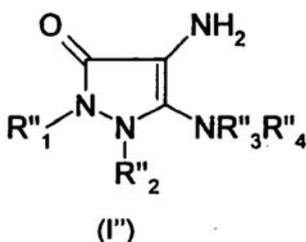
R'₈ y R'₉, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; radical alquilo en C₁-C₄ lineal o ramificado eventualmente sustituidos por uno o varios hidroxilo, alcoxi en C₁-C₂;

5 R'₁₃ representa un grupo nitro, nitroso o arilazo AR-N = N-, el radical arilo Ar estando eventualmente sustituido por un radical alquilo en C₁-C₄, amino, (di)alquil(C₁-C₄)amino alcoxi en C₁-C₂, sulfónico, carboxi o halógeno.

a condición de que

- 10
- R'₁ y R'₂ no representen de forma simultánea un radical metilo cuando R'₃ y R'₄ representan un átomo de hidrógeno y
 - R'₁₃ no represente un grupo Ar-N = N- cuando R'₃ y R'₄ representan simultáneamente un átomo de hidrógeno.

15 Otro objeto de la presente invención también lo constituyen los derivados de diamino-N,N-dihidropirazolona de la siguiente fórmula (I''), y sus sales de adición:



20 en la que:

R''₁ y R''₂, idénticos o diferentes, representan:

- 25
- un radical alquilo en C₁-C₆ lineal o ramificado eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionados dentro del grupo formado por un radical OR''₅, un radical NR''₆R''₇, un radical carboxi, un radical sulfónico, un radical carboxamido CONR''₆R''₇, un radical sulfonamido SO₂NR''₆R''₇, un heteroarilo, un arilo eventualmente sustituido por un grupo (C₁-C₄)alquilo, un hidroxilo, un alcoxi en C₁-C₂, un amino, un (di)alquil(C₁-C₂)amino;
- 30
- un radical heteroarilo con 5 o 6 eslabones eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionados entre (C₁-C₄)alquilo, (C₁-C₂)alcoxi;

R''₃ y R''₄, idénticos o diferentes, representan:

- 35
- un radical alquilo en C₁-C₆ lineal o ramificado eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionados dentro del grupo formado por un radical OR''₅, un radical NR''₅R''₇, un radical carboxi, un radical sulfónico, un radical carboxamido CONR''₆R''₇, un radical sulfonamido SO₂NR''₆R''₇, un heteroarilo, un arilo eventualmente sustituido por un grupo (C₁-C₄)alquilo, un hidroxilo, un alcoxi en C₁-C₂, un amino, un (di)alquil(C₁-C₂)amino;
- 40
- un radical arilo eventualmente sustituido por uno o varios (C₁-C₄)alquilo, hidroxilo, alcoxi en C₁-C₂, amino, (di)alquil(C₁-C₄)amino;
 - un radical heteroarilo con 5 o 6 eslabones, eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionados entre (C₁-C₄)alquilo, (C₁-C₂)alcoxi;

45 R''₃ y R''₄ también pueden representar un átomo de hidrógeno;

50 R''₅, R''₆ y R''₇, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; un radical alquilo lineal o ramificado en C₁-C₄ eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionados dentro del grupo formado por un hidroxilo, un alcoxi en C₁-C₂, un carboxamido CONR''₈R''₉, un sulfonilo SO₂R''₈, un arilo eventualmente sustituido por un (C₁-C₄)alquilo, un hidroxilo, un alcoxi en C₁-C₂, un amino, un (di)alquil(C₁-C₂)amino; un arilo eventualmente sustituido por un (C₁-C₄)alquilo, un hidroxilo, un alcoxi en C₁-C₂, un amino, un (di)alquil(C₁-C₂)amino;

R''₉ y R''₇, idénticos o diferentes, también pueden representar un radical carboxamido CONR''₈R''₉; un sulfonilo SO₂R''₆;

R''₈ y R''₉, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, radical alquilo en C₁-C₄ lineal o ramificado eventualmente sustituidos por uno o varios hidroxilo, alcoxi en C₁-C₂;

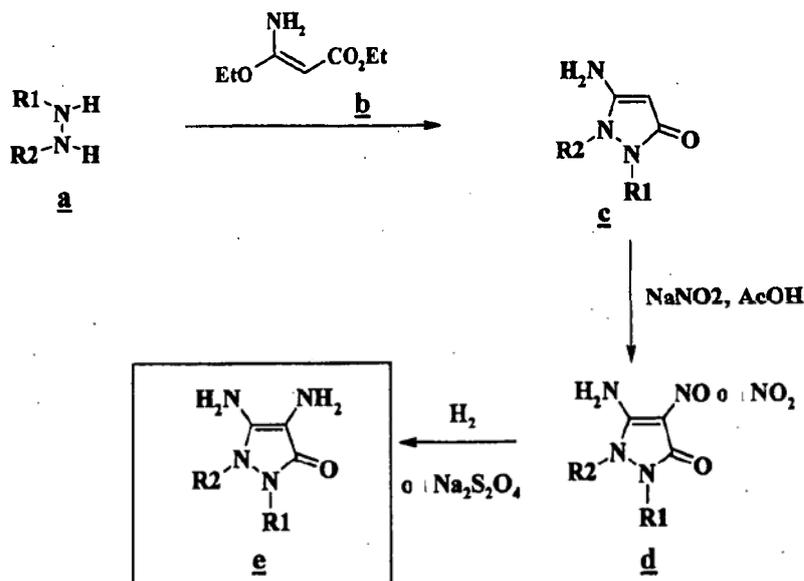
5 R''₃ y R''₄ pueden formar con el átomo de nitrógeno, al que están unidos, un heterociclo, saturado o insaturado, que consta de 5 a 7 eslabones, eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionados dentro del grupo formado por los átomos de halógeno, los radicales amino, (di)alquil(C₁-C₄)amino, hidroxilo, carboxilo, carboxamido, (C₁-C₂)alcoxi; los radicales alquilo en C₁-C₄ eventualmente sustituidos por uno o varios radicales hidroxilo, amino, (di)alquilamino, alcoxi, carboxilo, sulfonilo;

10 R''₃ y R''₄ también pueden formar junto con el átomo de nitrógeno, al cual están unidos, un heterociclo con 5 o 7 eslabones cuyos átomos de carbono se pueden sustituir por un átomo de oxígeno o de nitrógeno eventualmente sustituido;

15 a condición de que R''₁ y R''₂ no representen de forma simultánea un radical metilo cuando R''₃ y R''₄ representan un átomo de hidrógeno.

Los derivados de amino-N,N-dihidropirazolona y de diamino-N,N-dihidropirazolona de acuerdo con la invención y cuyos radicales R'₃ y R'₄, por una parte, y R''₃ y R''₄, por otra parte, representan un átomo de hidrógeno se pueden obtener a partir de intermediarios y de vías de síntesis que se han descrito en diferentes publicaciones y en particular en las siguientes referencias: J. Het. Chem., 2001, 38(3), 613-616, Helvetica Chimica Acta, 1950, 33, 1183-1194, J. Org. Chem., 23, 2029 (1958), J. Am. Chem. Soc., 73, 3240 (1951), J. Am. Chem. Soc., 84, 590 (1962), Justus Liebig Ann. Chem., 686, 134 (1965), Tetrahedron. Lett., 31, 2859-2862 (1973), las patentes US 4128425 y US 2841584 y las referencias citadas.

25 De acuerdo con esas referencias, los compuestos de fórmula (I) que tienen los radicales R₃ y R₄ iguales a unos átomos de hidrógeno se pueden obtener por medio de la vía de síntesis que se representa a continuación en el esquema A:

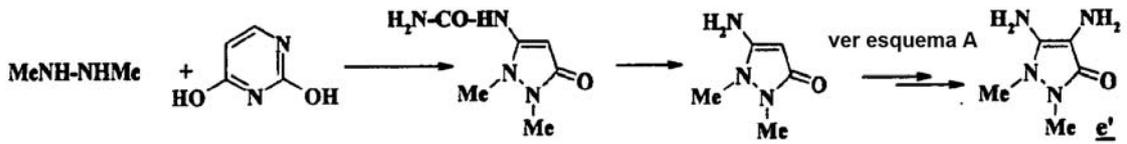


30

Esquema A

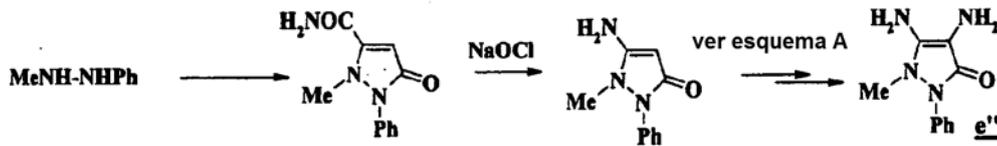
Los compuestos de acuerdo con la invención y cuyos radicales R₁ y R₂ representan de forma simultánea un grupo metilo y los radicales R₃ y R₄ unos átomos de hidrógeno se pueden obtener inspirándose en el método que se describe en el documento Justus Lieb. Ann. Chem., 686, 134 (1965) (esquema B):

35



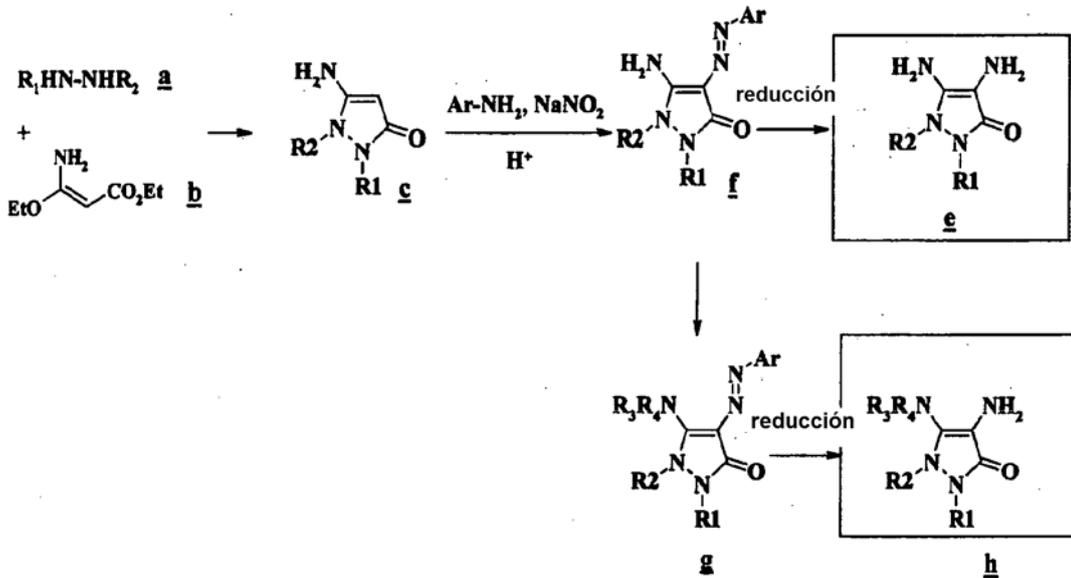
Esquema B

- 5 Los compuestos de acuerdo con la invención y cuyo radical R_1 representa un grupo metilo R_2 , un radical fenilo, y los radicales R_3 y R_4 unos átomos de hidrógeno se pueden obtener inspirándose en el método que se describe en los documentos J. Org. Chem., 23, 2029 (1958), J. Am. Chem. Soc., 73, 3240 (1951) (esquema C):



Esquema C

De acuerdo con un nuevo procedimiento, los compuestos de la fórmula (I) se pueden obtener de acuerdo con la síntesis que se ilustra en el esquema E:



Esquema E

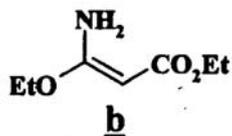
- 20 De acuerdo con este nuevo procedimiento, se aplican las siguientes etapas:

a) etapa 1: se hace reaccionar un compuesto a

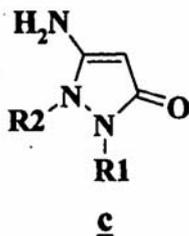


25

con un compuesto b:

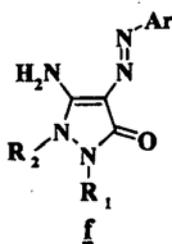


para obtener un compuesto 5-amino-1,2-dihidro-pirazol-3-ona **c**:



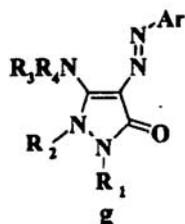
5

b) etapa 2: se hace reaccionar el derivado **c** que se obtiene de este modo con una sal de arildiazonio (Ar-NH_2 , NaNO_2 , H^+) para obtener un compuesto azoico **f**:



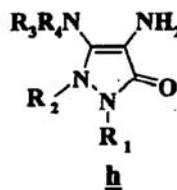
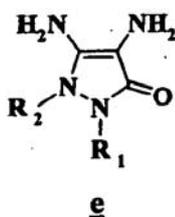
10

c) etapa 3: se realiza eventualmente una etapa de funcionalización del grupo amina primaria del compuesto azoico que da **f** para obtener el siguiente compuesto **g**:



15

d) etapa 4: se realiza una reacción de reducción del compuesto azoico **f** o **g** para obtener, respectivamente, un compuesto **e** o **h** aminado:



20

La etapa eventual de funcionalización del grupo amina primaria en posición 5 en amina secundaria y terciaria NR_3R_4 ,

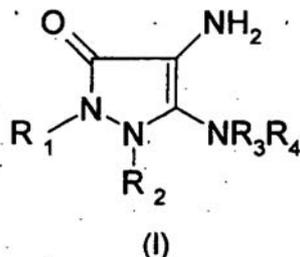
para obtener los compuestos g, se realiza de acuerdo con los métodos habituales de síntesis orgánica (halogenuro de alquilo, O-sulfonato de alquilo, trialkilamonio de alquilo, aminación reductora, etc., véase por ejemplo, el documento Advanced Organic Chemistry, 3ª edición, 1985, J. March, Willey Interscience).

5 La reducción del grupo azoico conduce a los compuestos e y h de acuerdo con la invención.

10 La etapa de reducción se realiza de la forma habitual, por ejemplo llevando a cabo una reacción de hidrogenación mediante catálisis heterogénea en presencia de Pd/C, Pd(II)/C, Ni/Ra, etc., o incluso llevando a cabo una reacción de reducción mediante un metal, por ejemplo mediante cinc, hierro, estaño, etc. (véanse los documentos Advanced organic Chemistry, 3ª edición, J. March, 1985, Willey Interscience y Reduction in organic Chemistry, M. Hudlicky, 1983, Ellis Horwood Series Chemical Science),

REIVINDICACIONES

1. Composición tintórea de las fibras queratínicas que comprende, en un medio de teñido apropiado, como base de oxidación, al menos un derivado de la diamino-N,N-dihidro-pirazolona de fórmula (I) o una de sus sales de adición o solvatos:



en la que:

R₁, R₂, R₃ y R₄, idénticos o diferentes, representan:

- un radical alquilo en C₁-C₆ lineal o ramificado eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionado dentro del grupo formado por un radical OR₅, un radical NR₆R₇, un radical carboxi, un radical sulfónico, un radical carboxamido CONR₆R₇, un radical sulfonamido SO₂NR₆R₇, un heteroarilo, un arilo eventualmente sustituido por un grupo (C₁-C₄)alquilo, un hidroxilo, un alcoxi en C₁-C₂, un amino, un (di)alquil(C₁-C₂)amino;
- un radical arilo eventualmente sustituido por uno o varios (C₁-C₄)alquilo, hidroxilo, alcoxi en C₁-C₂, amino, (di)alquil(C₁-C₂)amino;
- un radical heteroarilo con 5 o 6 eslabones, eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionados entre (C₁-C₄)alquilo, (C₁-C₂)alcoxi;

R₃ y R₄ también pueden representar un átomo de hidrógeno;

R₅, R₆ y R₇, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; un radical alquilo lineal o ramificado en C₁-C₄ eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionados dentro del grupo formado por un hidroxilo, un alcoxi en C₁-C₂, un carboxamido CONR₈R₉, un sulfonilo SO₂R₈, un arilo eventualmente sustituido por un (C₁-C₄)alquilo, un hidroxilo, un alcoxi en C₁-C₂, un amino, un (di)alquil(C₁-C₂)amino; un arilo eventualmente sustituido por un (C₁-C₄)alquilo, un hidroxilo, un alcoxi en C₁-C₂, un amino, un (di)alquil(C₁-C₂)amino;

R₆ y R₇, idénticos o diferentes, también pueden representar un radical carboxamido CONR₈R₉; un sulfonilo SO₂R₈;

R₈ y R₉, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; radical alquilo en C₁-C₄ lineal o ramificado eventualmente sustituidos por uno o varios hidroxilo, alcoxi en C₁-C₂;

R₃ y R₄ pueden formar con el átomo de nitrógeno, al que están unidos, un heterociclo saturado o insaturado, que consta de 5 a 7 eslabones, eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionados dentro del grupo formado por los átomos de halógeno, los radicales amino, (di)alquil(C₁-C₄)amino, hidroxilo, carboxi, carboxamido, (C₁-C₂)alcoxi, los radicales alquilo en C₁-C₄ eventualmente sustituidos por uno o varios radicales hidroxilo, amino, (di)alquilamino, alcoxi, carboxi, sulfonilo;

R₃ y R₄ también pueden formar junto con el átomo de nitrógeno, al cual están unidos, un heterociclo de 5 o 7 eslabones cuyos átomos de carbono se pueden remplazar por un átomo de oxígeno o de nitrógeno eventualmente sustituido.

2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 en la que R₁ y R₂ se seleccionan entre un radical alquilo en C₁-C₄ eventualmente sustituido por un hidroxilo, un (C₁-C₂)alcoxi, un amino, un (di)alquil(C₁-C₂)amino o un radical fenilo.

3. Composición de acuerdo con la reivindicación 2 en la que R₁ y R₂ se seleccionan entre un radical metilo, etilo, 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo, 2-hidroxipropilo o fenilo.

4. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que R₃ y R₄ se seleccionan entre un átomo de hidrógeno; un radical alquilo en C₁-C₄ lineal o ramificado eventualmente sustituido por uno o varios hidroxilo, (C₁-C₂)alcoxi, amino, un (di)alquil(C₁-C₂)amino; un radical fenilo eventualmente sustituido por un

radical hidroxilo, amino, (C₁-C₂)alcoxi.

- 5 5. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que R₃ y R₄ se seleccionan entre un átomo de hidrógeno, un radical metilo, etilo, isopropilo, 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo, 2-hidroxipropilo, 2-carboxietilo.
6. Composición de acuerdo con la reivindicación 5 en la que R₃ y R₄ representan un átomo de hidrógeno.
- 10 7. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que R₃ y R₄ forman junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos un ciclo con 5 o 7 eslabones seleccionado entre los heterociclos pirrolidina, piperidina, homopiperidina, piperazina, homopiperazina; dichos ciclos pudiendo sustituirse por uno o varios radicales hidroxilo, amino, (di)alquil(C₁-C₂)amino, carboxilo, carboxamido, alquilo en C₁-C₄ eventualmente sustituido por uno o varios hidroxilo, amino, (di)alquilamino en C₁-C₂.
- 15 8. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que R₃ y R₄ forman junto con el átomo de nitrógeno, al que están unidos, un ciclo de 5 o 7 eslabones seleccionado entre la pirrolidina, la 2,5-dimetilpirrolidina, el ácido pirrolidina-2-carboxílico, el ácido 3-hidroxipirrolidina-2-carboxílico, el ácido 4-hidroxipirrolidina-2-carboxílico, la 2,4-dicarboxipirrolidina, la 3-hidroxi-2-hidroximetilpirrolidina, la 2-carboxamidopirrolidina, la 3-hidroxi-2-carboxamidopirrolidina, la 2-(dietilcarboxamido)pirrolidina, la 2-hidroximetilpirrolidina, la 3,4-dihidroxi-2-hidroximetilpirrolidina, la 3-hidroxipirrolidina, la 3,4-dihidroxi pirrolidina, la 3-amino pirrolidina, la 3-metilamino pirrolidina, la 3-dimetilaminopirrolidina, la 4-amino-3-hidroxi pirrolidina, la 3-hidroxi-4-(2-hidroxietil)amino-pirrolidina, la piperidina, la 2,6-dimetilpiperidina, la 2-carboxipiperidina, la 2-carboxamidopiperidina, la 2-hidroximetilpiperidina, la 3-hidroxi-2-hidroximetilpiperidina, la 3-hidroxipiperidina, la 4-hidroxipiperidina, la 3-hidroximetilpiperidina, la homopiperidina, la 2-carboxihomopiperidina, la 2-carboxamidohomopiperidina, la homopiperazina, la N-metil-homopiperazina, la N-(2-hidroxietil)-homopiperazina.
- 20 9. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y 7 a 8, en la que R₃ y R₄ forman junto con el átomo de nitrógeno, al que están unidos, un ciclo de 5 o 7 eslabones seleccionado entre la pirrolidina, la 3-hidroxipirrolidina, la 3-aminopirrolidina, la 3-dimetilamino-pirrolidina, el ácido pirrolidina-2-carboxílico, el ácido 3-hidroxipirrolidina-2-carboxílico, la piperidina, la hidroxipiperidina, la homopiperidina, el diazepán, la N-metilhomopiperazina, la N β-hidroxietilhomopiperazina.
- 30 10. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y 7 a 9, en la que R₃ y R₄ forman junto con el átomo de nitrógeno, al que están unidos, un ciclo con 5 eslabones como la pirrolidina, la 3-hidroxipirrolidina, la 3-aminopirrolidina, la 3-dimetilamino-pirrolidina.
- 35 11. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el compuesto de fórmula (I) o una de sus sales de adición se selecciona entre 4,5-diamino-1,2-dimetil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona; 4-amino-5-metilamino-1,2-dimetil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona; 4-amino-5-dimetilamino-1,2-dimetil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona; 4-amino-5-(2-hidroxietil)amino-1,2-dimetil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona; 4-amino-5-(pirrolidin-1-il)-1,2-dimetil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona; 4-amino-5-(piperidin-1-il)-1,2-dimetil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona; 4,5-diamino-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidro-pirazol-3-ona; 4-amino-5-metilamino-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidro-pirazol-3-ona; 4-amino-5-dimetilamino-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidro-pirazol-3-ona; 4-amino-5-(2-hidroxietil)amino-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidro-pirazol-3-ona; 4-amino-5-(pirrolidin-1-il)-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidro-pirazol-3-ona; 4-amino-5-(piperidin-1-il)-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidro-pirazol-3-ona; 4,5-diamino-1,2-dietil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona; 4,5-diamino-1,2-fenil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona; 4,5-diamino-1-etil-2-metil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona; 4,5-diamino-2-etil-1-metil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona; 4,5-diamino-1-fenil-2-metil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona; 4,5-diamino-1-(2-hidroxietil)-2-metil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona; 4,5-diamino-2-(2-hidroxietil)-1-metil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona.
- 40 12. Composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11, en la que el compuesto de fórmula (I) o una de sus sales de adición se selecciona entre 4,5-diamino-1,2-dimetil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona, 4,5-diamino-1,2-dietil-1,2-dihidro-pirazol-3-ona, 4,5-diamino-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidro-pirazol-3-ona.
- 45 13. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además un acoplador seleccionado entre las meta-fenilenodiaminas, los meta-aminofenoles, los meta-difenoles, los acopladores naftalénicos, los acopladores heterocíclicos y sus sales de adición, así como sus mezclas.
- 50 14. Composición de acuerdo con la reivindicación 13 en la que la cantidad de cada uno de los acopladores está comprendida entre un 0,001 y un 10 % en peso del peso total de la composición tintórea.
- 55 15. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende una base de oxidación adicional seleccionada entre las para-fenilenodiaminas, las bis-fenilalquilenodiaminas, los para-aminofenoles, los bis-para-aminofenoles, los orto-aminofenoles, los orto-fenilenodiaminas, las bases heterocíclicas diferentes de los derivados de fórmula (I) tal y como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 y

sus sales de adición, así como sus mezclas.

16. Composición de acuerdo con la reivindicación 15 en la que la cantidad de cada una de las bases de oxidación está comprendida entre un 0,001 y un 10 % en peso del peso total de la composición tintórea.

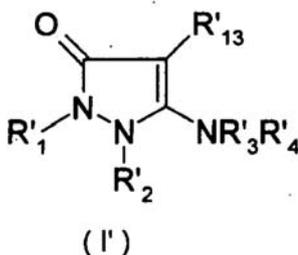
17. Procedimiento de teñido de las fibras queratínicas, **que se caracteriza por que** una composición tal y como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 se aplica sobre las fibras queratínicas en presencia de un agente oxidante durante un tiempo suficiente para revelar la coloración deseada.

18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17 en el que el agente oxidante se selecciona entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos, los persales, los perácidos y las enzimas oxidasas.

19. Dispositivo de varios compartimentos en el que un primer compartimento contiene una composición tintórea tal y como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 y un segundo compartimento contiene un agente oxidante.

20. Utilización para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas de una composición tal y como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.

21. Derivados de amino-N,N-dihidro-pirazolona de fórmula (I') o sus sales de adición:



en la que:

R¹ y R², idénticos o diferentes, representan:

- un radical alquilo en C₁-C₆ lineal o ramificado eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionado dentro del grupo formado por un radical OR⁵, un radical NR⁶R⁷, un radical carboxi, un radical sulfónico, un radical carboxamido CONR⁶R⁷, un radical sulfonamido SO₂NR⁶R⁷, un heteroarilo, un arilo eventualmente sustituido por un grupo (C₁-C₄)alquilo, un hidroxilo, un alcoxi en C₁-C₂, un amino, un (di)alquil(C₁-C₂)amino;
- un radical heteroarilo con 5 o 6 eslabones eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionados entre (C₁-C₄)alquilo, (C₁-C₂)alcoxi;

R³ y R⁴ idénticos o diferentes, representan:

- un radical alquilo en C₁-C₆ lineal o ramificado eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionado dentro del grupo formado por un radical OR⁵, un radical NR⁶R⁷, un radical carboxi, un radical sulfónico, un radical carboxamido CONR⁶R⁷, un radical sulfonamido SO₂NR⁶R⁷, un heteroarilo, un arilo eventualmente sustituido por un grupo (C₁-C₄)alquilo, un hidroxilo, un alcoxi en C₁-C₂, un amino, un (di)alquil(C₁-C₂)amino;
- un radical arilo eventualmente sustituido por uno o varios (C₁-C₄)alquilo, hidroxilo, alcoxi en C₁-C₂, amino, (di)alquil(C₁-C₂)amino;
- un radical heteroarilo con 5 o 6 eslabones, eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionados entre (C₁-C₄)alquilo, (C₁-C₂)alcoxi;

R³ y R⁴ también pueden representar un átomo de hidrógeno;

R³ y R⁴ pueden formar con el átomo de nitrógeno, al que están unidos, un heterociclo saturado o insaturado, que consta de 5 a 7 eslabones, eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionados dentro del grupo formado por los átomos de halógeno, los radicales amino, (di)alquil(C₁-C₄)amino, hidroxilo, carboxi, carboxamido, (C₁-C₂)alcoxi, los radicales alquilo en C₁-C₄ eventualmente sustituidos por uno o varios radicales hidroxilo, amino,

(di)alquilamino, alcoxi, carboxi, sulfonilo;

5 R'_3 y R'_4 también pueden formar junto con el átomo de nitrógeno, al cual están unidos, un heterociclo de 5 o 7 eslabones cuyos átomos de carbono se pueden sustituir por un átomo de oxígeno o de nitrógeno eventualmente sustituido;

10 R'_5 , R'_6 y R'_7 , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; un radical alquilo lineal o ramificado en C_1 - C_4 eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionados dentro del grupo formado por un hidroxilo, un alcoxi en C_1 - C_2 , un carboxamido $\text{CONR}'_6\text{R}'_9$, un sulfonilo $\text{SO}_2\text{R}'_8$, un arilo eventualmente sustituido por un (C_1 - C_4)alquilo, un hidroxilo, un alcoxi en C_1 - C_2 , un amino, un (di)alquil(C_1 - C_2)amino; un arilo eventualmente sustituido por un (C_1 - C_4)alquilo, un hidroxilo; un alcoxi en C_1 - C_2 , un amino, un (di)alquil(C_1 - C_2)amino;

R'_6 y R'_7 , idénticos o diferentes, también pueden representar un radical carboxamido $\text{CONR}'_8\text{R}'_9$; un sulfonilo $\text{SO}_2\text{R}'_8$;

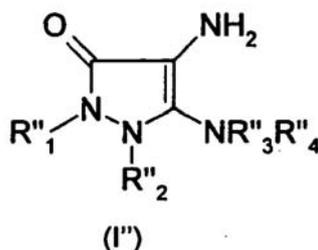
15 R'_8 y R'_9 , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; radical alquilo en C_1 - C_4 lineal o ramificado eventualmente sustituidos por uno o varios hidroxilo, alcoxi en C_1 - C_2 ;

20 R'_{13} representa un grupo nitro, nitroso o arilazo $\text{AR-N} = \text{N-}$, el radical arilo Ar estando eventualmente sustituido por un radical alquilo en C_1 - C_4 , amino, (di)alquil(C_1 - C_4)amino alcoxi en C_1 - C_2 , sulfónico, carboxi o halógeno.

a condición de que

- R'_1 y R'_2 no representen de forma simultánea un radical metilo cuando R'_3 y R'_4 representan un átomo de hidrógeno y
- R'_{13} no represente un grupo $\text{Ar-N} = \text{N-}$ cuando R'_3 y R'_4 representan simultáneamente un átomo de hidrógeno.

22. Derivados de la diamino-N,N-dihidro-pirazolona de fórmula (I'') o sus sales de adición:



30

en la que:

35 R''_1 y R''_2 , idénticos o diferentes, representan:

- un radical alquilo en C_1 - C_6 lineal o ramificado eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionados dentro del grupo formado por un radical OR''_5 , un radical $\text{NR}''_6\text{R}''_7$, un radical carboxi, un radical sulfónico, un radical carboxamido $\text{CONR}''_6\text{R}''_7$, un radical sulfonamido $\text{SO}_2\text{NR}''_6\text{R}''_7$, un heteroarilo, un arilo eventualmente sustituido por un grupo (C_1 - C_4)alquilo, un hidroxilo, un alcoxi en C_1 - C_2 , un amino, un (di)alquil(C_1 - C_2)amino;
- un radical heteroarilo con 5 o 6 eslabones eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionados entre (C_1 - C_4)alquilo, (C_1 - C_2)alcoxi;

45 R''_3 y R''_4 , idénticos o diferentes, representan:

- un radical alquilo en C_1 - C_6 lineal o ramificado eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionados dentro del grupo formado por un radical OR''_5 , un radical $\text{NR}''_5\text{R}''_7$, un radical carboxi, un radical sulfónico, un radical carboxamido $\text{CONR}''_6\text{R}''_7$, un radical sulfonamido $\text{SO}_2\text{NR}''_6\text{R}''_7$, un heteroarilo, un arilo eventualmente sustituido por un grupo (C_1 - C_4)alquilo, un hidroxilo, un alcoxi en C_1 - C_2 , un amino, un (di)alquil(C_1 - C_2)amino;
- un radical arilo eventualmente sustituido por uno o varios (C_1 - C_4)alquilo, hidroxilo, alcoxi en C_1 - C_2 , amino, (di)alquil(C_1 - C_4)amino;
- un radical heteroarilo con 5 o 6 eslabones, eventualmente sustituido por uno o varios radicales

50

seleccionados entre (C₁-C₄)alquilo, (C₁-C₂)alcoxi;

R''₃ y R''₄ también pueden representar un átomo de hidrógeno;

5 R''₅, R''₆ y R''₇, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; un radical alquilo lineal o ramificado en C₁-C₄ eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionados dentro del grupo formado por un hidroxilo, un alcoxi en C₁-C₂, un carboxamido CONR''₈R''₉, un sulfonilo SO₂R''₈, un arilo eventualmente sustituido por un (C₁-C₄)alquilo, un hidroxilo, un alcoxi en C₁-C₂, un amino, un (di)alquil(C₁-C₂)amino; un arilo eventualmente sustituido por un (C₁-C₄)alquilo, un hidroxilo, un alcoxi en C₁-C₂, un amino, un (di)alquil(C₁-C₂)amino;

10 R''₉ y R''₇, idénticos o diferentes, también pueden representar un radical carboxamido CONR''₈R''₉; un sulfonilo SO₂R''₆;

15 R''₈ y R''₉, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, radical alquilo en C₁-C₄ lineal o ramificado eventualmente sustituidos por uno o varios hidroxilo, alcoxi en C₁-C₂;

20 R''₃ y R''₄ pueden formar con el átomo de nitrógeno, al que están unidos, un heterociclo, saturado o insaturado, que consta de 5 a 7 eslabones, eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionados dentro del grupo formado por los átomos de halógeno, los radicales amino, (di)alquil(C₁-C₄)amino, hidroxilo, carboxilo, carboxamido, (C₁-C₂)alcoxi; los radicales alquilo en C₁-C₄ eventualmente sustituidos por uno o varios radicales hidroxilo, amino, (di)alquilamino, alcoxi, carboxilo, sulfonilo;

25 R''₃ y R''₄ también pueden formar junto con el átomo de nitrógeno, al cual están unidos, un heterociclo con 5 o 7 eslabones cuyos átomos de carbono se pueden sustituir por un átomo de oxígeno o de nitrógeno eventualmente sustituido;

a condición de que R''₁ y R''₂ no representen de forma simultánea un radical metilo cuando R''₃ y R''₄ representan un átomo de hidrógeno.

30 23. Derivados de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 21 o 22, para los que R''₁, R''₂, R'₁ y R'₂, de forma independiente los unos de los otros, se seleccionan entre un radical alquilo en C₁-C₄ eventualmente sustituido por un hidroxilo, un (C₁-C₂)alcoxi, un amino, un (di)alquil(C₁-C₂)amino.

35 24. Derivados de acuerdo con la reivindicación 23, para los que R''₁, R''₂, R'₁ y R'₂, de forma independiente los unos de los otros, se seleccionan entre un radical metilo, etilo, 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo, 2-hidroxipropilo.

40 25. Derivados de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 24, para los que R''₃, R''₄, R'₃ y R'₄, de forma independiente los unos de los otros, se seleccionan entre un átomo de hidrógeno; un radical alquilo en C₁-C₄ lineal o ramificado eventualmente sustituido por uno o varios hidroxilo, (C₁-C₂)alcoxi, amino, un (di)alquil(C₁-C₂)amino; un radical fenilo eventualmente sustituido por un radical hidroxilo, amino, (C₁-C₂)alcoxi.

45 26. Derivados de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 25, para los que R''₃, R''₄, R'₃ y R'₄, de forma independiente los unos de los otros, se seleccionan entre un átomo de hidrógeno, un metilo, etilo, isopropilo, 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo, 2-hidroxipropilo, 2-carboxietilo.

50 27. Derivados de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 26, para los que R''₃, R''₄, por una parte, R'₃ y R'₄, por otra parte, forman junto con el átomo de nitrógeno, al cual están unidos, un ciclo con 5 o 7 eslabones seleccionado entre los heterociclos pirrolidina; piperidina; homopiperidina; piperazina; homopiperazina; dichos ciclos pudiendo sustituirse por uno o varios radicales hidroxilo; amino; (di)alquil(C₁-C₂)amino; carboxilo; carboxamido; alquilo en C₁-C₄ eventualmente sustituido por uno o varios hidroxilo, amino, (di)alquilamino en C₁-C₂.

55 28. Derivados de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 24 y 27, para los que R''₃, R''₄, por una parte, R'₃ y R'₄, por otra parte, forman junto con el átomo de nitrógeno, al cual están unidos, un ciclo de 5 o 7 eslabones seleccionado entre la pirrolidina, el 2,5-dimetilpirrolidina, el ácido pirrolidina-2-carboxílico, el ácido 3-hidroxipirrolidina-2-carboxílico, el ácido 4-hidroxipirrolidina-2-carboxílico, la 2,4-dicarboxipirrolidina, la 3-hidroxil-2-hidroximetilpirrolidina, la 2-carboxamidopirrolidina, la 3-hidroxil-2-carboxamidopirrolidina, la 2-(dietilcarboxamido)pirrolidina, la 2-hidroximetil pirrolidina, la 3,4-dihidroxil-2-hidroximetil pirrolidina, la 3-hidroxipirrolidina, la 3,4-dihidroxil pirrolidina, la 3-amino pirrolidina, la 3-metilamino pirrolidina, la 3-dimetilamino pirrolidina, la 4-amino-3-hidroxil pirrolidina, la 3-hidroxil-4-(2-hidroxietil)amino pirrolidina, la piperidina, la 2,6-dimetilpiperidina, la 2-carboxipiperidina, la 2-carboxamidopiperidina, la 2-hidroximetilpiperidina, la 3-hidroxil-2-hidroximetilpiperidina, la 3-hidroxipiperidina, la 4-hidroxipiperidina, la 3-hidroximetilpiperidina, la homopiperidina, la 2-carboxilhomopiperidina, la 2-carboxamidohomopiperidina, la homopiperazina, la N-metil-homopiperazina, la N-(2-hidroxietil)-homopiperazina.

60

29. Derivados de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 24 y 27 a 28, para los que R''₃, R''₄, por una parte, R'₃ y R'₄, por otra parte, forman junto con el átomo de nitrógeno, al cual están unidos, un ciclo con 5 o 7 eslabones seleccionado entre la pirrolidina, la 3-hidroxipirrolidina, la 3-amino pirrolidina, la 3-dimetilamino-pirrolidina, el ácido pirrolidina-2-carboxílico, el ácido 3-hidroxipirrolidina 2-carboxílico, la piperidina, la hidroxipiperidina, la homopiperidina, el diazepán, la N-metil homopiperazina, la N β-hidroxietilhomopiperazina.

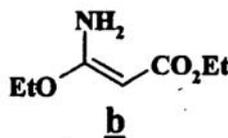
30. Derivados de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 24 y 27 a 29, para los que R''₃, R''₄, por una parte, R'₃ y R'₄, por otra parte, forman junto con el átomo de nitrógeno, al cual están unidos, un ciclo con 5 eslabones como la pirrolidina, la 3-hidroxipirrolidina, la 3-aminopirrolidina, la 3-dimetilamino-pirrolidina.

31. Procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula (I) tal y como se ha definido en las composiciones de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **que se caracteriza por que** se aplican las siguientes etapas:

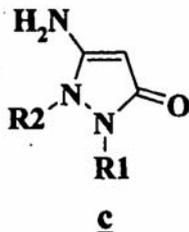
a) etapa 1: se hace reaccionar un compuesto a



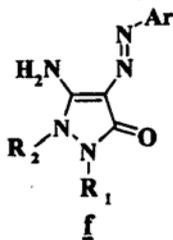
con un compuesto b:



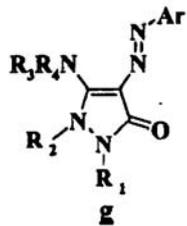
para obtener un compuesto 5-amino-1,2-dihidro-pirazol-3-ona c:



b) etapa 2: se hace reaccionar el derivado c que se obtiene de este modo con una sal de arildiazonio (Ar-NH₂⁺Y⁻) para obtener un compuesto azoico f:



c) etapa 3: se realiza eventualmente una etapa de funcionalización del grupo amina primaria del compuesto azoico que da f para obtener el siguiente compuesto g:



d) etapa 4: se realiza una reacción de reducción del compuesto azoico f o g para obtener, respectivamente, un compuesto e o h aminado:

5

