

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 880**

51 Int. Cl.:
C07D 213/74 (2006.01)
C07D 401/04 (2006.01)
A61Q 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02292801 .4**
96 Fecha de presentación: **08.11.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1312606**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.05.2003**

54 Título: **NUEVAS BASES DE OXIDACIÓN 2,5-DIAMINOPIRIDINA ÚTILES PARA LA TINCIÓN DE FIBRAS QUERATINICAS.**

30 Prioridad:
14.11.2001 FR 0114717

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.12.2011

73 Titular/es:
L'OREAL
14, RUE ROYALE
75008 PARIS, FR

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

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 369 880 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

Nuevas bases de oxidación 2,5-diaminopiridina útiles para la tinción de fibras queratínicas

5 **Descripción**

La invención tiene por objeto una composición tintórea útil para la tinción de fibras queratínicas que contiene una base de oxidación de tipo 2,5-diaminopiridina, la utilización de esta composición para la tinción de fibras queratínicas así como el procedimiento de tinción que aplica esta composición. La invención tiene también por objeto nuevos compuestos 2,5-diaminopiridinas útiles como base de oxidación.

Se sabe que la tinción de las fibras queratínicas, y en particular del cabello humano, con composiciones tintóreas, contiene precursores de colorantes de oxidación, generalmente denominados bases de oxidación, tales como orto o parafenilendiaminas, orto o paraaminofenoles y compuestos heterocíclicos. Estas bases de oxidación son compuestos incoloros o débilmente coloreados que, asociados a productos oxidantes, pueden dar lugar a compuestos coloreados mediante un proceso de condensación oxidativa.

También se sabe que los matices obtenidos con estas bases de oxidación pueden variarse asociándolos a acopladores o modificadores de coloración, seleccionándose estos últimos particularmente entre las metadiaminas aromáticas, los metaaminofenoles, los metadifenoles y determinados compuestos heterocíclicos tales como compuestos indólicos.

La variedad de moléculas que intervienen a nivel de bases de oxidación y acopladores, permite la obtención de una paleta rica de colores.

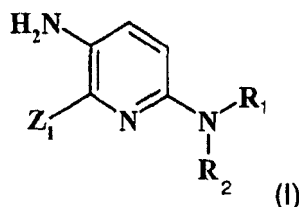
Sin embargo, la coloración denominada "permanente" obtenida gracias a estos colorantes de oxidación, debe satisfacer diversas exigencias determinadas. De esta manera, no debe ser un peligro desde el punto de vista toxicológico, debe permitir obtener matices de intensidad deseada y presentar una buena resistencia frente a agentes externos tales como luz, intemperie, lavado, ondulaciones permanentes, transpiración y rozamientos.

Los colorantes también deben permitir cubrir los cabellos blancos, y finalmente ser lo menos selectivos posible, es decir deben permitir obtener las diferencias de coloración más débiles posibles a lo largo de una misma fibra queratínica, que está en general sensibilizada de manera diferente (es decir, dañada) entre su punta y su raíz.

El uso de las 2,5-diaminopiridinas ya se conoce como base de oxidación en composiciones tintóreas capilares. Por ejemplo, la patente FR1546317 describe un procedimiento de tinción de cabello usando una composición que contiene derivados de piridinas sustituidos en posición 2 por un grupo amino opcionalmente sustituido o un grupo alcoxi, pudiendo estar sustituidas las otras posiciones del núcleo piridínico por uno o dos radicales hidroxilo, amino, alquilo opcionalmente sustituido por un hidroxilo, un amino o un metoxi y más particularmente la 2,3,6-triaminopiridina. Estos derivados de piridinas se aplican de acuerdo con un procedimiento de oxidación garantizado por el agua oxigenada en presencia de una solución acuosa alcalina. Según este documento, la composición que contiene estos derivados de piridina reacciona durante diez horas antes de aplicarse sobre el cabello humano. Se trata por tanto de la utilización de colorantes resultante de la reacción de oxidación formada durante diez horas. Por tanto el procedimiento presenta claramente el inconveniente de ser poco práctico teniendo en cuenta el tiempo necesario para su realización. Además, la persistencia de las coloraciones de cabellos obtenidas usando estas diaminopiridinas son bastante inferiores a las obtenidas clásicamente por la coloración denominada de oxidación y los matices son además muy poco variados. La patente de Estados Unidos 3 359 168 describe el uso de la 2,3,6-triaminopiridina como base de oxidación para la tinción de oxidación del cabello. Estas composiciones proporcionan coloraciones de un verde intenso pero son inestables a luz. También se conocen de las Patentes GB 1 026 978 y GB 1 153 196 composiciones tintóreas que contienen como base (o bases) de oxidación 2,5 diaminopiridinas no sustituidas sobre el núcleo piridínico.

El objeto de la presente invención es proporcionar nuevas composiciones tintóreas para la tinción de fibras queratínicas que no presenten los inconvenientes de la técnica anterior. En particular, el objeto de la presente invención es proporcionar composiciones que presenten tintes potentes, poco selectivos y particularmente resistentes, siendo capaces de generar coloraciones intensas en matices variados, en particular en matices fundamentales.

Este objeto se consigue con la presente invención que tiene por objeto una composición tintórea que comprende, en un medio de tinción apropiado, como base de oxidación, al menos un derivado de 2,5-diaminopiridina de fórmula (I) o las sales de adición correspondientes:



en la que

Z₁ representa un radical OR₃ o NR₄R₅,

5 R₁, R₂, R₄ y R₅ representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un alquilo C₁-C₆, un radical (poli)aminoalquilo C₂-C₆, un radical (poli)alquilaminoalquilo C₂-C₆, un radical amino-hidroalquilo C₂-C₆, un radical acilaminoalquilo C₂-C₆, un radical alcoalquilo C₂-C₆, un radical hidroalcoalquilo C₂-C₆, un radical aminoalcoalquilo C₂-C₆, un radical (poli)hidroalquilo C₂-C₆ un radical carboxialquilo C₂-C₆, un radical sulfonalquilo C₂-C₆;

10 R₁, y R₂ por un lado y R₄ y R₅ por otro lado, independientemente entre sí, forman, con el átomo de nitrógeno al cual están unidos, un heterociclo saturado que comprende de 5 á 8 miembros, opcionalmente sustituido por uno o más radicales seleccionados del grupo constituido por átomos de halógeno, radicales amino, (di)alquilamino, hidroxilo, carboxilo, carboxamido, alquilsulfonilamino, acetamido, alcoxi, radicales alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituidos por uno o más radicales hidroxilo, amino, (di)-alquilamino, alcoxi, hidroalcoxi, amonialcoxi, carboxilo, carboxamido, sulfonamido, sulfonilo, pudiendo contener el heterociclo uno o más heteroátomos adicionales seleccionados entre oxígeno, nitrógeno, opcionalmente sustituido, azufre o un grupo SO₂, no presentando el heterociclo enlaces peróxido ni radicales diazo ni nitrosos;

15 R₃ representa un radical alquilo C₁-C₆, lineal o ramificado, que puede estar sustituido por uno o más radicales seleccionados entre los radicales hidroxilo, amino, mono- o di-alquilamino C₁-C₃ cuya parte alquilo está opcionalmente sustituida por uno o más grupos hidroxilo, amino, alcoalcoxi C₁-C₂, carboxilo; a excepción de la 2,3,6-triaminopiridina y sus sales de adición.

Esta composición permite obtener una coloración más persistente a los lavados con champú, a la luz y una coloración con una mejor cromaticidad.

25 Otro objeto de invención es el uso de la composición de la presente invención para la tinción de fibras queratínicas, en particular las fibras queratínicas humanas tal como el cabello.

La invención también tiene por objeto un procedimiento de tinción que aplica la composición de la invención.

30 En el ámbito de la presente invención, por alquilo se entiende, radicales lineales o ramificados por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, butilo, etc. Un radical alcoxi es un radical alk-O, teniendo el radical alquilo la definición proporcionada anteriormente. El halógeno indica preferentemente Cl, Br, I.

35 Los radicales (poli)aminoalquilo, son radicales alquilo sustituidos por uno o más grupos amino, opcionalmente ellos mismos sustituidos por uno o más alquilos C₁-C₄ que pueden estar sustituidos por uno o más radicales hidroxilo, amino, carboxilo, alcoxi. Los radicales (poli)hidroalquilos son radicales alquilo sustituidos por uno o más sustituyentes hidroxilo.

40 De acuerdo con un modo de realización particular de la composición de la invención, la base de oxidación de fórmula (I) es tal que R₃ indica un radical metilo, etilo, hidroxietilo, carboximetilo, carboxietilo prefiriéndose el radical metilo.

45 De acuerdo con un modo de realización particular de la composición de la invención, la base de oxidación de fórmula (I) es tal que R₁, R₂, R₄ y R₅ representan, independientemente entre sí, un radical (di)alquilaminoalquilo C₂-C₄, un radical carboxialquilo C₂-C₄, un radical sulfonalquilo C₂-C₄, un radical (poli)-hidroalquilo C₂-C₄, un radical (poli)aminoalquilo C₂-C₄.

50 De acuerdo con un modo de realización diferente, R₁ y R₂ por un lado, y R₄ y R₅ por otro lado, independientemente entre sí, forman con el átomo de nitrógeno, al cual están unidos, un heterociclo de 5 á 8 miembros seleccionados entre los heterociclos de pirrolidina, piperidina, homopiperidina, piperazina, homopiperazina, diazepam, pudiendo estar dichos ciclos sustituidos por uno o más radicales alquilo C₁-C₄ opcionalmente sustituidos por uno o más hidroxilo, amino, (di)alquilamino C₁-C₂, carboxilo, carboxamido o sulfonamido.

55 De acuerdo con este último modo de realización R₁ y R₂ por un lado y R₄ y R₅ por otro lado, independientemente entre sí, forman con el átomo de nitrógeno, al cual están unidos, un heterociclo seleccionado entre 2,5-dimetilpirrolidina, ácido pirrolidina 2-carboxílico, ácido 3-hidroxipirrolidina 2-carboxílico, ácido 4-hidroxipirrolidina 2-carboxílico, 2,4-dicarboxipirrolidina, 3-hidroxi-2-hidroxi metilpirrolidina, 2-carboxamidopirrolidina, 3-hidroxi-2-

5 carboxamidopirrolidina, 2-(dietilcarboxamido)pirrolidina, 2-hidroximetil pirrolidina, -3,4-dihidroxi-2-hidroximetil pirrolidina, 3-hidroxipirrolidina, 3,4-dihidroxi pirrolidina, 3-amino pirrolidina, 3-metilamino pirrolidina, 4-amino-3-hidroxi pirrolidina, 3-hidroxi-4-(2-hidroxietyl)amino- pirrolidina, 2,6-dimetilpiperidina, 2-carboxipiperidina, 2-carboxamidopiperidina, 2-hidroximetilpiperidina, 3-hidroxi-2-hidroximetil-piperidina, 3-hidroxipiperidina, 4-hidroxipiperidina, 3-hidroximetilpiperidina, homopiperidina, 2-carboxihomopiperidina, 2-carboxamidohomopiperidina, diazepán, N-metil diazepán, N-(2-hidroxietyl)-diazepan.

10 Preferentemente, R₁ y R₂ por un lado y R₄ y R₅ por otro lado, independientemente entre sí, forman conjuntamente un heterociclo seleccionado entre pirrolidina, 3-hidroxipirrolidina, 3-aminopirrolidina, 3-acetamidopirrolidina, 3-(metilsulfonilamino)-pirrolidina, ácido pirrolidin-2-carboxílico, ácido 3-hidroxipirrolidina 2-carboxílico, piperidina, hidroxipiperidina, homopiperidina, diazepán, N-metil homopiperazina, N β-hidroxietylhomopiperazina.

Entre los compuestos de fórmula (I) que pueden usarse de acuerdo con invención, pueden citarse:

15 2-metoxi-6-(pirrolidin-1-il)-3-aminopiridina
1-(5-amino-6-metoxi-piridin-2-il)-pirrolidin-3-ol
3-amino-2-metoxi-6-(morfolin-4-il) piridina,
3-amino-2-metoxi-6-(piperidin-1-il)-piridina,
20 6-N,N-(2-hidroxietyl)-metilamino)-3-amino-2-metoxipiridina
5,6-diamino-2-pirrolidin-1-il-piridina
N-(5,6-diamino- pirrolidin -2-il)-3-hidroxi-pirrolidina
2,6-di-(pirrolidin-1-il)-5-aminopiridina
6-(pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
6-(3-hidroxipirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
25 6-(3-amino-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
6-(3-acetamido-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
6-(3,4-dihidroxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
6-(2-carboxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
6-(2-carboxi-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
30 6-(2-carboxi-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
6-(2-hidroximetil-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
6-(2-hidroximetil-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
6-(2-hidroximetil-2-hidroxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
6-(2-carboxamido-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
35 6-(2-dimetilcarboxamido-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
6-(2-carboxamido-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
6-(2-carboxamido-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
6-(pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
6-(3-hidroxipirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
40 6-(3-amino-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
6-(3-acetamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
6-(3,4-dihidroxi -pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
6-(2-carboxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
6-(2-carboxi-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
45 6-(2-carboxi-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
6-(2-hidroximetil-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
6-(2-hidroximetil-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
6-(2-hidroximetil-2-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
6-(2-carboxamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
50 6-(2-dimetilcarboxamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
6-(2-carboxamido-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
6-(2-carboxamido-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
6-(pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
6-(3-hidroxipirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
55 6-(3-amino-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
6-(3-acetamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
6-(3,4-dihidroxi -pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
6-(2-carboxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
6-(2-carboxi-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
60 6-(2-carboxi-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
6-(2-hidroximetil-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
6-(2-hidroximetil-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
6-(2-hidroximetil-2-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
6-(2-carboxamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
65 6-(2-dimetilcarboxamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
6-(2-carboxamido-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina

6-(3-amino-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietiloxi)piridina
 6-(3-acetamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietiloxi)piridina
 6-(3,4-dihidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietiloxi)piridina
 6-(2-carboxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietiloxi)piridina
 5 6-(2-carboxi-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietiloxi)piridina
 6-(2-carboxi-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietiloxi)piridina
 6-(2-hidroximetil-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietiloxi)piridina
 6-(2-hidroximetil-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietiloxi)piridina
 10 6-(2-hidroximetil-2-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietiloxi)piridina
 6-(2-carboxamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietiloxi)piridina
 6-(2-dimetilcarboxamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietiloxi)piridina
 6-(2-carboxamido-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietiloxi)piridina
 6-(2-carboxamido-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietiloxi)piridina
 6-(pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 15 6-(3-hidroxipirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(3-amino-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(3-acetoamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(3,4-dihidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(carboxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 20 6-(2-carboxi-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(2-carboxi-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(2-hidroximetil-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(2-hidroximetil-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(2-hidroximetil-2-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 25 6-(2-carboxamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(2-dimetilcarboxamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(2-carboxamido-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(2-carboxamido-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina

30 así como sus sales de adición:

Entre los compuestos de fórmula la (I) que pueden usarse de acuerdo con la invención, se usaran más particularmente:

35 2-metoxi-6-(pirrolidin-1-il)-3-aminopiridina
 5,6-diamino-2-pirrolidin-1-il-piridina
 N-(5,6-diamino-piridin-2-il)-3-hidroxi-pirrolidina
 2,6-di-(pirrolidin-1-il)-5-aminopiridina,

40 así como sus sales de adición

La composición de la presente invención también puede comprender una o más bases de oxidación adicionales clásicamente usadas en tinción de oxidación distintas a las descritas anteriormente. Como ejemplo, estas bases de oxidación adicionales se seleccionan entre las bases de oxidación, por ejemplo, parafenilendiaminas, bis-fenilalquilendiaminas, para-aminofenoles, orto-aminofenoles, bases heterocíclicas distintas a las descritas anteriormente y su sales de adición.

Entre las parafenilendiaminas, pueden citarse como ejemplo, parafenilendiamina, paratolulendiamina, 2-cloro parafenilendiamina, 2,3-dimetil parafenilendiamina, 2,6-dimetil parafenilendiamina, 2,6-dietil parafenilendiamina, 2,5-dimetil parafenilendiamina, N,N-dimetil parafenilendiamina, N,N-dietil parafenilendiamina, N,N-dipropil parafenilendiamina, 4-amino N,N-dietil 3-metil anilina, N,N-bis-(β-hidroxietyl) parafenilendiamina, 4-N,N-bis-(β-hidroxietyl)amino 2-metil anilina, 4-N,N-bis-(p-hidroxietyl)amino 2-cloro anilina, 2-p-hidroxietyl parafenilendiamina, 2-fluoro parafenilendiamina, 2-isopropil parafenilendiamina, N-(β-hidroxietyl) parafenilendiamina, 2-hidroximetil parafenilendiamina, N,N-dimetil 3-metil parafenilendiamina, N,N-(etyl, β-hidroxietyl) parafenilendiamina, N-(β,γ-dihidroxietyl) parafenilendiamina, N-(4'-aminofenil) parafenilendiamina, N-fenil parafenilendiamina, 2-β-hidroxietyl parafenilendiamina, 2-β-acetilaminoetyl parafenilendiamina, N-(β-metoxietyl) parafenilendiamina, 3-hidroxi-1-(4'-amino-fenil)pirrolidina, 2-tienil parafenilendiamina, 2-β hidroxietylamino 5-amino tolueno .

Entre las parafenilendiaminas citadas anteriormente, se prefieren particularmente, parafenilendiamina, paratolulendiamina, 2-isopropil parafenilendiamina, 2-β-hidroxietyl parafenilendiamina, 2-β -hidroxietyl parafenilendiamina, 2,6-dimetil parafenilendiamina, 2,6-dietil parafenilendiamina, 2,3-dimetil parafenilendiamina, N,N-bis-(β-hidroxietyl) parafenilendiamina, 2-cloro parafenilendiamina, 2-β-acetilaminoetyl parafenilendiamina, y sus sales de adición con un ácido.

Entre las bis-fenilalquilendiaminas, pueden citarse como ejemplo, N,N'-bis-(β-hidroxietyl) N,N'-bis-(4'-aminofenil) 1,3-diamino propanol, N,N'-bis-(β-hidroxietyl) N,N'-bis-(4'-aminofenil) etilendiamina, N,N'-bis-(4-aminofenil)

tetrametilendiamina, N,N'-bis-(β -hidroxietil) N,N'-bis-(4-aminofenil) tetrametilendiamina, N,N'-bis-(4-metil-aminofenil) tetrametilendiamina, N,N'-bis-(etil) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-metilfenil) etilendiamina, 1,8-bis-(2,5-diamino fenoxi)-3,6-dioxaoctano, y sus sales de adición.

5 Entre los para-aminofenoles, pueden citarse como ejemplo, para-aminofenol, 4-amino 3-metil fenol, 4-amino 3-fluoro fenol, 4-amino 3-hidroximetil fenol, 4-amino 2-metil fenol, 4-amino 2-hidroximetil fenol, 4-amino 2-metoximetil fenol, 4-amino 2-aminometil fenol, 4-amino 2-(β -hidroxietil aminometil) fenol, 4-amino 2-fluoro fenol, y sus sales de adición.

10 Entre los orto-aminofenoles, pueden citarse como ejemplo, 2-amino fenol, 2-amino 5-metil fenol, 2-amino 6-metil fenol, 5-acetoamido 2-amino fenol, y sus sales de adición.

Entre las bases heterocíclicas, pueden citarse como ejemplo, los derivados piridínicos distintos a los de la invención, los derivados pirimidínicos y los derivados pirazólicos.

15 Entre los derivados piridínicos, pueden citarse los compuestos descritos, por ejemplo, en las patentes GB 1 026 978 y GB 1 153 196, como 2,5-diamino piridina, 2-(4-metoxifenil)amino 3-amino piridina, 2,3-diamino 6-metoxi piridina, 2-(β -metoxietil)amino 3-amino 6-metoxi piridina, 3,4-diamino piridina, y sus sales de adición.

20 Entre los derivados pirimidínicos, pueden citarse los compuestos descritos, por ejemplo, en las patentes DE 2 359 399; JP 88-169 571 ; JP 05 163 124; EP 0 770 375 o en la solicitud de patente WO 96/15765 como 2,4,5,6-tetra-aminopirimidina, 4-hidroxi 2,5,6-triaminopirimidina, 2-hidroxi 4,5,6-triaminopirimidina, 2,4-dihidroxi 5,6-diaminopirimidina, 2,5,6-triaminopirimidina, y los derivados pirazolo-pirimidínicos tales como los mencionados en la solicitud de patente FR-A-2 750 048 y entre los que pueden citarse pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; 2,5-dimetil pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina; pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-3,5-diamina ; 2,7-dimetil pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-3,5-diamina; 3-amino pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-7-ol; 3-amino pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-5-ol; 2-(3-amino pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-7-ilamino)-etanol, 2-(7-amino pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-3-ilamino)-etanol, 2-[(3-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-7-il)-(2-hidroxi-etil)-amino]-etanol, 2-[(7-amino-pirazolo[1,5-a] pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino]-etanol, 5,6-dimetil pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina, 2,6-dimetil pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina, 2,5, N7, N 7-tetrametil pirazolo-[1,5-a]-pirimidin, 3-amino-5-metil-7-imidazolilpropilamino pirazolo-[1,5-a]-pirimidin y sus sales de adición y sus formas tautómeras, cuando existe un equilibrio tautomérico.

30 Entre los derivados pirazólicos, pueden citarse los compuestos descritos en las patentes DE 3 843 892, DE 4 133 957 y en las solicitudes de patente WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 y DE 195 43 988 como 4,5-diamino 1-metil pirazol, 4,5-diamino 1-(β -hidroxietil) pirazol, 3,4-diamino pirazol, 4,5-diamino 1-(4'-clorobencil) pirazol, 4,5-diamino 1,3-dimetil pirazol, 4,5-diamino 3-metil 1-fenil pirazol, 4,5-diamino 1-metil 3-fenil pirazol, 4-amino 1,3-dimetil 5-hidrazino pirazol, 1-bencil 4,5-diamino 3-metil pirazol, 4,5-diamino 3-terc-butil 1-metil pirazol, 4,5-diamino 1-terc-butil 3-metil pirazol, 4,5-diamino 1-(β -hidroxietil) 3-metil pirazol, 4,5-diamino 1-etil 3-metil pirazol, 4,5-diamino 1-etil 3-(4'-metoxifenil) pirazol, 4,5-diamino 1-etil 3-hidroximetil pirazol, 4,5-diamino 3-hidroximetil 1-metil pirazol, 4,5-diamino 3-hidroximetil 1-isopropil pirazol, 4,5-diamino 3-metil 1-isopropil pirazol, 4-amino 5-(2'-aminoetil)amino 1,3-dimetil pirazol, 3,4,5-triamino pirazol, 1-metil 3,4,5-triamino pirazol, 3,5-diamino 1-metil 4-metilamino pirazol, 3,5-diamino 4-(β -hidroxietil)amino 1-metil pirazol, y sus sales de adición de ácido.

35 La base o las bases de oxidación de fórmula (I) o la base o las bases de oxidación adicionales están presentes cada una en general en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 10 % en peso aproximadamente del peso total de la composición tintórea, preferentemente entre el 0,005 y el 6 %.

40 La composición de acuerdo con la invención puede contener uno o más acopladores convencionalmente usados para la tinción de las fibras queratínicas. Entre estos acopladores, pueden citarse particularmente metafenilidiaminas, metaaminofenoles, metadifenoles, los acopladores naftalénicos, los acopladores heteroacíclicos y sus sales de adición.

50 Como ejemplo, puede citarse 2-metil 5-aminofenol, 5-N-(β -hidroxietil)amino 2-metil fenol, 6-cloro-2-metil-5-aminofenol, 3-amino fenol, 1,3-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxi-2-metil benceno, 4-cloro 1,3-dihidroxibenceno, 2,4-diamino 1-(β -hidroxietiloxi) benceno, 2-amino 4-(β -hidroxietilamino) 1-metoxibenceno, 1,3-diaminobenceno, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi) propano, 3-ureido anilina, 3-ureído 1-dimetilamino benceno, sésamol, 1- β -hidroxietilamino-3,4-metilendioxi-benceno, 1 α -naftol, 2 metil-1-naftol, 6-hidroxi indol, 4-hidroxi indol, 4-hidroxi N-metil indol, 2-amino-3-hidroxi piridina, 6-hidroxi benzomorfolina 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, 1-N-(β -hidroxietil)amino-3,4-metilen dioxibenceno, 2,6-bis-(β -hidroxietilamino)tolueno y sus sales de adición.

60 En la composición de la presente invención, el acoplador o los acopladores están generalmente presentes en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 10 % en peso aproximadamente del peso total de la composición tintórea y preferentemente del 0,005 al 6 %.

65 De manera general, las sales de adición de bases de oxidación y los acopladores que pueden usarse en el ámbito de la presente invención se seleccionan particularmente entre las sales de adición con un ácido tales como

clorhidratos, bromhidratos, sulfatos, citratos, succinatos, tartratos, lactatos tosilatos, bencenosulfonatos, fosfatos y acetatos y las sales de adición con una base tales como sosa, potasio, amoniaco, aminas o alcalonaminas.

5 La composición tintórea de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente uno o más colorantes directos que pueden seleccionarse particularmente entre colorantes nitrados de la serie bencénica, colorantes directos catiónicos, colorantes directos azoicos y colorantes directos metínicos.

10 El medio apropiado para la tinción denominado también sustrato de tinción está generalmente constituido por agua o por una mezcla de agua y de al menos un disolvente orgánico para disolver los compuestos que no fuesen suficientemente solubles en agua. Como disolvente orgánico, pueden citarse, por ejemplo, los alcanos inferiores C₁-C₄, tales como etanol e isopropanol; los polioles y éteres de polioles como 2-butoxietanol, propilenglicol, monometiléter de propilenglicol, monoetiléter y monometiléter de dietilenglicol, así como alcoholes aromáticos como alcohol bencílico o fenoxietanol y sus mezclas. Preferentemente los disolventes están presentes en proporciones preferentemente comprendidas entre el 1 y el 40 % en peso aproximadamente con respecto al peso total de la
15 composición tintórea y aún más preferentemente entre el 5 y el 30 % en peso aproximadamente.

20 La composición tintórea de acuerdo con la invención también puede incluir diversos adyuvantes usados clásicamente en las composiciones para la tinción del cabello, tales 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 aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, agentes antioxidantes, agentes de penetración, agentes secuestrantes, perfumes, tampones, agentes dispersantes, agentes de acondicionamiento tales como, por ejemplo, siliconas volátiles o no volátiles, modificadas o no modificadas, agentes filmógenos, ceramidas, agentes conservantes, agentes opacificantes.

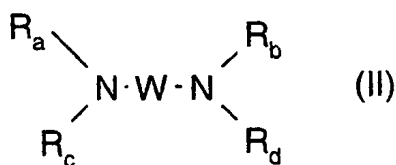
25 Los adyuvantes indicados anteriormente están, en general, presentes en una cantidad comprendida, para cada uno de ellos, entre el 0,01 y el 20 % en peso con respecto al peso de la composición.

30 Por supuesto, el experto en la materia se encargará de seleccionar este compuesto o compuestos eventuales complementarios de tal manera que las propiedades ventajosas intrínsecamente vinculadas con la composición del tinte de oxidación de acuerdo con la invención, no se modifiquen, o no se modifiquen sustancialmente, por la adición o adiciones contempladas.

35 El pH de la composición tintórea de acuerdo con la invención está generalmente comprendido entre 3 y 12 aproximadamente y preferentemente entre 5 y 11 aproximadamente. Puede ajustarse al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalinizantes habitualmente usados en la tinción de fibras queratínicas o también usando sistemas de tampones clásicos.

40 Entre los agentes acidificantes, pueden citarse, como ejemplo, los ácidos minerales u orgánicos como ácido clorhídrico, ácido ortofosfórico, ácido sulfúrico, los ácidos carboxílicos como ácido acético, ácido tártrico, ácido cítrico, ácido láctico, ácidos sulfónicos.

45 Entre los agentes alcalinizantes pueden citarse, como ejemplo, amoniaco, carbonatos alcalinos, alcanolaminas, tales como, mono-, di- y trietanolaminas así como sus derivados, hidróxidos de sodio o de potasio y los compuestos de la siguiente fórmula (II):



50 en la que W es un resto propileno opcionalmente sustituido por grupo hidroxilo o un radical alquilo C₁-C₄; R_a, R_b, R_c y R_d, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄. La composición tintórea de acuerdo con la invención puede presentarse de diversas formas, tal como en forma de líquidos, cremas, geles o de cualquier otra forma apropiada para realizar una tinción de las fibras queratínicas y particularmente del cabello humano.

55 De acuerdo con el procedimiento de tinción de la presente invención, sobre las fibras se aplica la composición de acuerdo con la presente invención, y el color se revela usando un agente oxidante. El color puede revelarse a pH ácido, neutro o alcalino y el agente oxidante puede mezclarse con la composición de la invención justo en el momento del empleo o puede realizarse a partir de una composición oxidante que lo contenga, aplicado simultánea o secuencialmente a la composición de la invención.

60 Según un modo de realización particular, la composición de acuerdo con la presente invención se mezcla,

preferentemente en el momento del empleo, con una composición que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un agente oxidante, estando este agente oxidante presente en una cantidad suficiente para desarrollar una coloración. A continuación, la mezcla obtenida se aplica sobre las fibras queratínicas. Después de un tiempo de exposición de 3 a 50 minutos aproximadamente, preferentemente de 5 a 30 minutos aproximadamente, las fibras queratínicas se aclaran, se lavan con champú, se aclaran de nuevo y después se secan.

Los agentes oxidantes clásicamente usados para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas son, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales tales como perboratos y persulfatos, perácidos y las enzimas oxidasas entre las cuales puede citarse las peroxidases, las oxido-reductasas con 2 electrones, tales como uricasas y oxigenasas de 4 electrones como lacasas. Particularmente se prefiere el peróxido de hidrógeno.

La composición oxidante también puede incluir diversos adyuvantes usados clásicamente en las composiciones para la tinción de cabellos y tales como los definidos anteriormente para la composición de la invención.

El pH de la composición oxidante que incluye el agente oxidante es tal que después de la mezcla con la composición tintórea, el pH de la composición resultante aplicada sobre las fibras queratínicas varía entre 3 y 12 aproximadamente, preferentemente entre 5 y 11. Puede ajustarse al valor deseado mediante agentes acidificantes o alcalinizantes habitualmente usados en la tinción de las fibras queratínicas y tales como los definidos anteriormente.

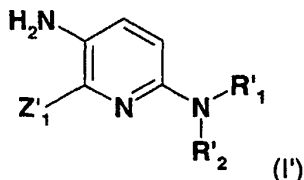
La composición lista para el empleo que finalmente se aplica sobre las fibras queratínicas puede presentarse de diversas formas, tales como en forma de líquidos, cremas, geles o de cualquier otra forma apropiada para realizar una tinción de las fibras queratínicas y particularmente del cabello humano.

Otro objeto de la invención es un dispositivo con varios compartimentos o "kit" de tinción en el que un primer compartimento contiene una composición tintórea de la invención definida anteriormente y un segundo compartimento que contiene una composición oxidante. Este dispositivo puede dotarse de un medio que permita suministrar sobre el cabello la mezcla deseada, tal como los dispositivos descritos en la patente FR-2 586 913 a nombre de la firma solicitante.

Finalmente la invención también tiene por objeto el producto coloreado que puede obtenerse por condensación oxidativa de la composición tintórea de la presente invención, en particular de una composición que comprende al menos una base de oxidación de fórmula (I) tal como se define anteriormente y opcionalmente en presencia de al menos un acoplador y/o de al menos una base de oxidación adicional, en presencia de al menos un agente oxidante.

Estos productos coloreados pueden particularmente presentarse en forma de pigmentos y usarse como colorante directo para la tinción directa del cabello o también incorporarse en los productos cosméticos tales como, por ejemplo, en productos de maquillaje.

Entre los compuestos de fórmula (I), tales como los definidos anteriormente, algunos ya se conocen de por sí y se describen en las patentes FR1546317 y US 3.359.168: 2,3,6-triaminopiridina, en la referencia Khim. Farm. Zh. (1982), 16(11), 1329-32: 6-(4-morfolinil)-2,3-diaminopiridina y 6-(1-piperidinil)-2,3-diaminopiridina y en la referencia: 2,6-di-(4-morfolinil)-3-aminopiridina. Los otros compuestos de fórmula (I) son nuevos y constituyen otro objeto de la invención; se trata de derivados de 2,5-diaminopiridina de fórmula (I').



en la que:

Z'₁ representa un radical OR'₃ o NR'₄R'₅;

R'₁, R'₂, R'₄ y R'₅ representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un radical (poli)aminoalquilo C₂-C₆, un radical (poli)alquilaminoalquilo C₂-C₆, un radical amino-hidroalquilo C₂-C₆, un radical acilaminoalquilo C₂-C₆, un radical alcoalquilo C₂-C₆, un radical hidroalcoalquilo C₂-C₆, un radical aminoalcoalquilo C₂-C₆, un radical (poli)hidroalquilo C₂-C₆, un radical carboxialquilo C₂-C₆, un radical sulfonilalquilo C₂-C₆;

R'₁ y R'₂ por un lado y R'₄ y R'₅ por otro, independientemente entre sí, forman con el átomo de nitrógeno, al cual están unidos, un heterociclo saturado que comprende de 5 a 8 miembros, opcionalmente sustituido por uno o más radicales seleccionados del grupo constituido por átomos de halógeno, radicales aminos, (di)alquilamino, hidroxil, carboxil, carboxamido, alcoxi, radicales alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituidos por uno o más radicales hidroxil, amino, (di)-alquilamino, alcoxi, hidroalcoxi, aminoalcoxi, carboxil, sulfonilo, pudiendo

contener el heterociclo uno o más heteroátomos adicionales seleccionados entre oxígeno, nitrógeno opcionalmente sustituido; azufre o un grupo SO₂, no comprendiendo el heterociclo enlace peróxido ni radicales diazo ni nitroso;

5 R₃ representa un radical alquilo C₁-C₆, lineal o ramificado, que puede estar sustituido por uno o más radicales seleccionados entre los radicales hidroxilo, amino, un radical mono- o di-alquilamino C₁-C₃ cuya parte alquilo está opcionalmente sustituida por uno o más grupos hidroxilo, amino, alcoxi, alcoxialcoxi C₁-C₂, carboxi; con la excepción de 2,3,6-triaminopiridina, 6-(4-morfolinil)-2,3-diaminopiridina, 6-(1-piperidinil)-2,3-diaminopiridina y 2,6-di-(4-morfolinil)-3-aminopiridina así como sus sales de adición.

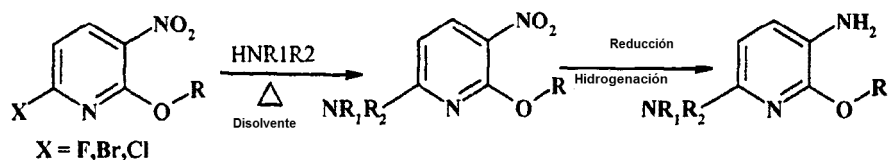
10 Pueden citarse los siguientes compuestos particularmente preferidos:

2-metoxi-6-(pirrolidin-1-il)-3-aminopiridina
 1-(5-amino-6-metoxi-piridin-2-il)-pirrolidin-3-ol
 3-amino-2-metoxi-6-(morfolin-4-il) piridina,
 15 3-amino-2-metoxi-6-(piperidin-1-il)-piridina,
 6-N,N-(2-hidroxietil)-metilamino)-3-amino-2-metoxipiridina
 5,6-diamino-2-pirrolidin-1-il-piridina
 N-(5,6-diamino-piridin-2-il)-3-hidroxi-pirrolidina
 2,6-di-(pirrolidin-1-il)-5-aminopiridina
 20 6-(pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
 6-(3-hidroxipirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
 6-(3-amino-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
 6-(3-acetamido-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
 6-(3,4-dihidroxi -pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
 25 6-(2-carboxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
 6-(2-carboxi-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
 (2-carboxi-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
 6-(2-hidroximetil-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
 6-(2-hidroximetil-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
 30 6-(2-hidroximetil-2-hidroxi-pirrolidin-1-il)-2,8-diaminopiridina
 6-(2-carboxamido-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
 6-(2-dimetilcarboxamido-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
 6-(2-carboxamido-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
 6-(2-carboxamido-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
 35 6-(pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietilamino)piridina
 6-(3-hidroxipirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietilamino)piridina
 6-(3-amino-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietilamino)piridina
 6-(3-acetamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietilamino)piridina
 6-(3,4-dihidroxi -pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietilamino)piridina
 40 6-(2-carboxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietilamino)piridina
 6-(2-carboxi-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietilamino)piridina
 6-(2-carboxi-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietilamino)piridina
 6-(2-hidroximetil-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietilamino)piridina
 45 6-(2-hidroximetil-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietilamino)piridina
 6-(2-hidroximetil-2-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietilamino)piridina
 6-(2-carboxamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietilamino)piridina
 6-(2-dimetilcarboxamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietilamino)piridina
 6-(2-carboxamido-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietilamino)piridina
 6-(2-carboxamido-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-aminopiridina
 50 6-(pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-aminoetilamino)piridina
 6-(3-hidroxipirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-aminoetilamino)piridina
 6-(3-amino-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-aminoetilamino)piridina
 6-(3-acetamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-aminoetilamino)piridina
 6-(3,4-dihidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-aminoetilamino)piridina
 55 6-(2-carboxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-aminoetilamino) piridina
 6-(2-carboxi-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-aminoetilamino)piridina
 6-(2-carboxi-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-aminoetilamino)piridina
 6-(2-hidroximetil-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-aminoetilamino)piridina
 6-(2-hidroximetil-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-aminoetilamino)piridina
 60 6-(2-hidroximetil-2-hidroxi-pirrolidin-1 -ii)-3-amino-2-(2-aminoetilamino)piridina
 6-(2-carboxamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-aminoetilamino)piridina
 6-(2-dimetilcarboxamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-aminoetilamino)piridina
 6-(2-carboxamido-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-aminoetilamino)piridina
 6-(2-carboxamido-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-aminoetilamino)piridina
 65 6-(pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-acetamidoetilamino)piridina
 6-(3-hidroxipirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-acetamidoetilamino)piridina

- 6-(2-carboxamido-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-[metil-(2-acetamidoetil)amino]piridina
 6-(2-carboxamido-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-[metil-(2-acetamidoetil)amino]piridina
 6-(pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metoxipiridina
 6-(3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metoxipiridina
 5 6-(3-amino-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metoxipiridina
 6-(3-acetamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metoxipiridina
 6-(3,4-dihidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metoxipiridina
 6-(2-carboxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metoxipiridina
 6-(2-carboxi-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metoxipiridina
 10 6-(2-carboxi-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metoxipiridina
 6-(2-hidroxi-metil-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metoxipiridina
 6-(2-hidroxi-metil-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metoxipiridina
 6-(2-hidroxi-metil-2-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metoxipiridina
 6-(2-carboxamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metoxipiridina
 15 6-(2-dimetilcarboxamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metoxipiridina
 6-(2-carboxamido-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metoxipiridina
 6-(2-carboxamido-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metoxipiridina
 6-(pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxi-etiloxi)piridina
 6-(3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxi-etiloxi)piridina
 20 6-(3-amino-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxi-etiloxi)piridina
 6-(3-acetamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxi-etiloxi)piridina
 6-(3,4-dihidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxi-etiloxi)piridina
 6-(2-carboxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxi-etiloxi)piridina
 6-(2-carboxi-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxi-etiloxi)piridina
 25 6-(2-carboxi-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxi-etiloxi)piridina
 6-(2-hidroxi-metil-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxi-etiloxi)piridina
 6-(2-hidroxi-metil-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxi-etiloxi)piridina
 6-(2-hidroxi-metil-2-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxi-etiloxi)piridina
 6-(2-carboxamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxi-etiloxi)piridina
 30 6-(2-dimetilcarboxamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxi-etiloxi)piridina
 6-(2-carboxamido-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxi-etiloxi)piridina
 6-(2-carboxamido-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxi-etiloxi)piridina
 6-(pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 35 6-(3-amino-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(3-acetamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(3,4-dihidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(2-carboxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(2-carboxi-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 40 6-(2-carboxi-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(2-hidroxi-metil-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(2-hidroxi-metil-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(2-hidroxi-metil-2-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(2-carboxamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 45 6-(2-dimetilcarboxamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(2-carboxamido-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(2-carboxamido-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina

Estos compuestos pueden sintetizarse según el siguiente esquema de síntesis:

50



La primera etapa consiste en hacer reaccionar un derivado 2-alcoxi-3-nitro-6-halógeno-piridina con una amina de tipo HNR_1R_2 en un disolvente polar de punto de ebullición comprendido entre 70 °C y 180 °C.

55

La temperatura de reacción varía según los derivados de piridina y de la amina nucleófila, de 75 °C a 140 °C.

Preferentemente, como disolvente se seleccionarán, alcoholes tales como etanol, isopropanol, butanol, pentanol, así como el ácido acético, fórmico o dioxano y DMF.

La segunda etapa es una reacción de reducción realizada bien por hidrogenación en catálisis heterogénea, o bien por transferencia de hidrógeno o también por hidruros metálicos o también por el par ácido fórmico - ácido acético en presencia de paladio.

60

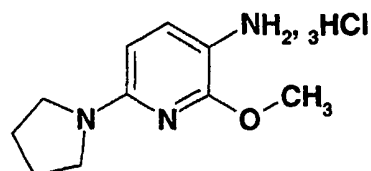
Por ejemplo, se usa el método ampliamente ilustrado en la bibliografía de hidrogenación catalizada por paladio (0), Pd (II) o también por níquel de Raney o PtO₂.

La reducción por transferencia de hidrógeno en la que el ciclohexano reacciona en presencia de paladio se considera también muy eficaz.

5 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención.

Ejemplos

Ejemplo N° 1: Síntesis de 2-metoxi-6-(pirrolidin-1-il)-3-aminopiridina, triclóridrato



10

1. Síntesis de 2-metoxi-3-nitro-6-pirrolidin-1-il-piridina:

15 En un matraz totalmente equipado, se introducen 4,79 g (0,021 moles) de 6-cloro-3-nitro-2-metoxipiridina, 40 ml de etanol y 3,5 ml (0,042 moles) de pirrolidina. La mezcla se lleva a reflujo durante 1 hora con agitación y después la mezcla se enfría a temperatura ambiente. El producto que cristaliza se centrifuga y después se lava con éter diisopropílico. Después del secado, se obtienen 4,6 g de polvo amarillo, Rdt: 96%.

El análisis de espectrometría de masas y de espectroscopia de resonancia magnética se corresponde con la estructura considerada.

20

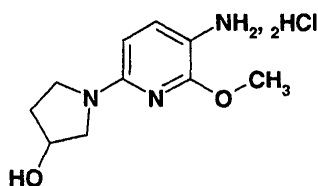
2. Síntesis de 2-metoxi-6-(pirrolidin-1-il)-3-aminopiridina, triclóridrato

25 En una autoclave de 300 ml, se introducen 4 g (0,0179 moles) de 2-Metoxi-3-nitro-6-pirrolidin-1-il-piridina, producto sintetizado de acuerdo con el modo operativo anterior indicado en este documento, 200 ml de etanol y 0,8 g de paladio sobre carbono. La mezcla se reduce durante 2 horas con agitación a una presión 0,080 MPa, a continuación se elimina el catalizador por filtración y después el filtrado se acidifica con ácido clorhídrico. Después de dilución con éter diisopropílico, el precipitado formado se centrifuga y se seca al vacío hasta un peso constante. Se obtienen 2,8 g de polvo Rdt = 67,6%.

30 El análisis de espectrometría de masas y de espectroscopia de resonancia magnética se corresponde con la estructura considerada.

30

Ejemplo N° 2: 1-(5-amino-6-metoxi-piridin-2-il)-pirrolidin-3-ol, diclorhidrato



1. Síntesis de: 1-(6-metoxi-5-nitro-piridin-2-il)-pirrolidin-3-ol

35 En un matraz totalmente equipado, se introducen 2 g (0,0106 moles) de 6-cloro-3-nitro-2-metoxipiridina, 25ml de etanol, 1,9 g de 3-pirrolidinol. La mezcla se lleva a 50 °C durante 1 hora con agitación y después la mezcla se vierte sobre una mezcla de hielo/agua con agitación. El precipitado formado se centrifuga y se seca. Se obtienen 2 g de polvo amarillo.

40 El análisis de espectrometría de masas y de espectroscopia de resonancia magnética se corresponde con la estructura considerada.

40

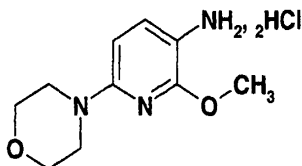
2. Síntesis de 1-(5-amino-6-metoxi-piridin-2-il)-pirrolidin-3-ol, diclorhidrato

45 En una autoclave de 300 ml, se introducen 2 g (8,5 mmoles) de 1-(6-metoxi-5-nitro-piridin-2-il)-pirrolidin-3-ol, 100 ml de etanol y 0,5 g de paladio sobre carbono. Se reduce a una presión de 0,080 MPa durante 1 hora con agitación. A continuación se elimina el catalizador por filtración y después el filtrado se acidifica con ácido clorhídrico. Después de dilución con éter diisopropílico, el precipitado formado se centrifuga y se seca al vacío hasta un peso constante.

50 Se obtienen 2,2 g de polvo beige claro, Rdt = 88%.

50

El análisis de espectrometría de masas y de espectroscopia de resonancia magnética se corresponde con la estructura considerada.

Ejemplo N° 3: 3-amino-2-metoxi-6(morfolin-4-il)piridina, diclorhidrato

5

1. Síntesis de 4-(6-metoxi-5-nitro-piridin-2-il)-morfolina:

En un matraz totalmente equipado, se introducen 4 g (0,02 moles) de 6-cloro-2-metoxi-3-nitro-piridina, 60 ml de etanol, 3,69 ml de morfolina. La mezcla se lleva a reflujo durante dos horas con agitación y después la mezcla se vierte sobre una mezcla de hielo/agua con agitación. El precipitado formado se centrifuga y se seca. Se obtienen 2,2 g de polvo amarillo Rdt = 50%.

El análisis de espectrometría de masas y de espectroscopia de resonancia magnética se corresponde con la estructura considerada.

15

2. Síntesis de 3-amino-2-metoxi-6(morfolin-4-il)piridina, diclorhidrato

En una autoclave de 300 ml, se introducen 2 g (0,01 moles) de 4-(6-metoxi-5-nitro-piridin-2-il)-morfolina, 100 ml de etanol y 0,5 g de paladio sobre carbono. Se reduce a una presión de 0,080 MPa durante una hora con agitación, el catalizador se elimina por filtración y después el filtrado se acidifica con ácido clorhídrico. Después de dilución con éter diisopropílico, el precipitado formado se centrifuga y se seca. Se obtienen 2,2 g de polvo beige claro, Rdt = 88%.

El análisis de espectrometría de masas y de espectroscopia de resonancia magnética se corresponde con la estructura considerada.

25

Ejemplo N° 4: 3-amino-2-metoxi-6(piperidin-1-il)piridina, diclorhidrato1. Síntesis de 2-metoxi-5-nitro-6(piperidin-1-il)piridina

En un matraz totalmente equipado, se introducen 4 g (0,02 moles) de 6-cloro-3-nitro-2-metoxipiridina, 60 ml de etanol, 4,2 ml de piperidina. La mezcla se lleva a reflujo durante 2 horas con agitación y después la mezcla se vierte sobre una mezcla de hielo/agua con agitación. El precipitado formado se centrifuga y se seca. Se obtienen 2 g de polvo amarillo Rdt = 42,5%.

El análisis de espectrometría de masas y de espectroscopia de resonancia magnética se corresponde con la estructura considerada.

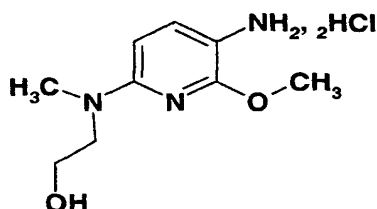
35

2. Síntesis de 3-amino-2-metoxi-6(piperidin-1-il)piridina, diclorhidrato

En una autoclave de 300 ml, se introducen 2 g (0,0085 moles) de 6-metoxi-5-nitro-2-(piperidin-1-il)piridina, 100 ml de etanol y 0,5 g de paladio sobre carbono. Se reduce a una presión de 0,080 MPa durante una hora con agitación. A continuación se elimina el catalizador por filtración y después el filtrado se acidifica con ácido clorhídrico. Después de dilución con éter diisopropílico, el precipitado formado se centrifuga y se seca al vacío hasta un peso constante. Se obtienen 1,8 g de polvo beige claro, Rdt = 75%.

45

El análisis de espectrometría de masas y de espectroscopia de resonancia magnética se corresponde con la estructura considerada.

Ejemplo N° 5: 6-N,N-(2-hidroxietil)-metilamino)-3-amino-2-metoxipiridina, diclorhidrato5 1. Síntesis de 6-N,N-(2-hidroxietil)-metilamino)-3-nitro-2-metoxipiridina:

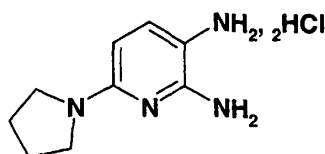
En un matraz totalmente equipado, se introducen 4 g (0,02 moles) de 6-cloro-3-nitro-2-metoxipiridina, 60 ml de etanol, 3,39 ml de 2-metilaminoetanol. La mezcla se lleva a 50 °C durante una hora con agitación. La mezcla se vierte sobre una mezcla de hielo/agua con agitación. El precipitado formado se centrifuga y se seca. Se obtienen 2,5 g de polvo amarillo, Rdt = 56%.

El análisis de espectrometría de masas y de espectroscopia de resonancia magnética se corresponde con la estructura considerada

15 2. Síntesis de 6-N,N-(2-hidroxietil)-metilamino)-3-amino-2-metoxipiridina:

En una autoclave de 300 ml, se introducen 2 g (0,0140 moles) de 6-(N,N-(2-hidroxietil)-metilamino)-3-nitro-2-metoxipiridina, sintetizada de acuerdo con el modo operativo anterior indicado en este documento, 100 ml de etanol y 0,5 g de paladio sobre carbono. La mezcla se reduce durante una hora a una presión de 0,080 MPa con agitación, el catalizador se elimina después por filtración y el filtrado se acidifica después con ácido clorhídrico. Después de dilución con éter diisopropílico, el precipitado formado se centrifuga y se seca. Se obtienen 2 g de polvo, Rdt = 53%.

El análisis de espectrometría de masas y de espectroscopia de resonancia magnética se corresponde con la estructura considerada

25 **Ejemplo N° 6: 2-Pirrolidin-1-il-5,6-diaminopiridina, diclorhidrato**1. Síntesis de 6-amino-5-nitro-2-pirrolidin-1-piridina:

En un matraz totalmente equipado, se introducen 2 g (0,012 moles) de 2-amino-3-nitro-6-cloroxipridina, 30 ml de dioxano, 20 ml de agua y 1,8 g de pirrolidina. La mezcla se lleva a 70 °C durante una hora con agitación y después se vierte sobre una mezcla de hielo/agua con agitación. El precipitado formado se centrifuga y se seca. Se obtienen 2,2 g de polvo amarillo, Rdt = 88%.

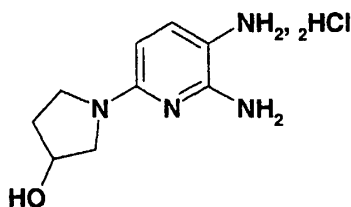
El análisis de espectrometría de masas y de espectroscopia de resonancia magnética se corresponde con la estructura considerada.

2. Síntesis de 5,6-diamino-2-pirrolidin-1-piridina:

En una autoclave de 300 ml, se introducen 2 g de 2-amino-3-nitro-6-pirrolidin-1-il-piridina, sintetizada de acuerdo con el modo operativo anterior indicado en este documento, 100 ml de etanol y 0,5 g de paladio sobre carbono. La mezcla se reduce durante una hora a una presión de 0,080 MPa con agitación. El catalizador se elimina a continuación por filtración y después el filtrado se acidifica con ácido clorhídrico. Después de dilución con éter diisopropílico, el precipitado formado se centrifuga y se seca. Se obtienen 2,1 g de polvo, Rdt = 87,1%.

El análisis de espectrometría de masas y de espectroscopia de resonancia magnética se corresponde con la estructura considerada.

Ejemplo N° 7: N-(5,6-diamino-piridin-2-il)-3-hidroxi-pirrolidina, diclorhidrato



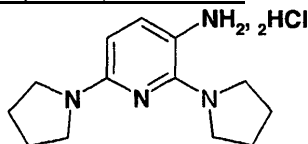
1. Síntesis de N-(6-amino-5-nitropiridin-2-il)-3-hidroxi-pirrolidina:

- 5 En un matraz totalmente equipado, se introducen 2 g (0,012 moles) de 2-amino-3-nitro-6-cloroxipridina, 30 ml de dioxano, 10 ml de agua y 1,8 g de 3-pirrolidinol. La mezcla se lleva a 70 °C durante una hora con agitación y después se vierte sobre una mezcla de hielo/agua con agitación. El precipitado formado se centrifuga y se seca. Se obtienen 2,36 g de polvo amarillo, Rdt = 87,4%.
- 10 El análisis de espectrometría de masas y de espectroscopia de resonancia magnética se corresponde con la estructura considerada

2. Síntesis de N-(5,6-diamino-piridin-2-il)-3-hidroxi-pirrolidina, diclorhidrato:

- 15 En una autoclave de 300 ml, se introducen 2 g de N-(6-amino-5-nitropiridin-2-il)-3-hidroxi-pirrolidina sintetizada de acuerdo con el modo operativo anterior indicado en este documento, 100 ml de etanol y 0,5 g de paladio sobre carbono. La mezcla se reduce durante una hora a una presión de 0,080 MPa con agitación, a continuación se elimina el catalizador por filtración y después el filtrado se acidifica con ácido clorhídrico. Después de dilución con éter diisopropílico, el precipitado formado se centrifuga y se seca. Se obtienen 2,1 g de polvo, Rdt = 88%.
- 20 El análisis de espectrometría de masas y de espectroscopia de resonancia magnética se corresponde con la estructura considerada.

Ejemplo N° 8: 2,6-Di-(pirrolidin-1-il)-3-aminopiridina, diclorhidrato



25 1. Síntesis de 2,6-Di-(pirrolidin-1-il)-3-nitro-piridina:

- 30 En un matraz totalmente equipado, se introducen 2 g (0,012 moles) de 2,6-dicloro-3-nitropiridina, 30 ml de dioxano, 10 ml de agua y 2,9 g de pirrolidina. La mezcla se lleva a 70 °C durante una hora con agitación y después se vierte sobre una mezcla de hielo/agua con agitación. El precipitado formado se centrifuga y se seca. Se obtienen 1,9 g de polvo amarillo, Rdt = 73%.

- 35 El análisis de espectrometría de masas y de espectroscopia de resonancia magnética se corresponde con la estructura considerada.

2. Síntesis de 2,6-di-(pirrolidin-1-il)-3-aminopiridina, diclorhidrato:

- 40 En una autoclave de 300 ml, se introducen 1,5 g (0,0056 moles) de 2,6-Di-(pirrolidin-1-il)-3-nitro-piridina sintetizada de acuerdo con el modo operativo anterior indicado en este documento, 100 ml de etanol y 0,5 g de paladio sobre carbono. La mezcla se reduce durante una hora a una presión de 0,080 MPa con agitación, a continuación el catalizador se elimina por filtración y después el filtrado se acidifica con ácido clorhídrico. Después de dilución con éter diisopropílico, el precipitado formado se centrifuga y se seca. Se obtienen 0,95 g de polvo, Rdt = 56%.

- 45 El análisis de espectrometría de masas y de espectroscopia de resonancia magnética se corresponde con la estructura considerada

EJEMPLOS 1 A 4 DE TINTE EN MEDIO ALCALINO

Ejemplos	1	2	3	4
2,6-di-(pirrolidin-1-il)-3-aminopiridina, diclorhidrato (base)	10 ⁻³ moles	-	-	-
5,6-diamino-2-pirrolidin-1-il-piridina, diclorhidrato (base)	-	10 ⁻³ moles	-	-
N-(5,6-diamino-piridin-2-il)-3-hidroxi-pirrolidina, diclorhidrato (base)	-	-	10 ⁻³ moles	-
2-metoxi-6-(pirrolidin-1-il)-3-aminopiridina, diclorhidrato (base)	-	-	-	10 ⁻³ moles
2,4-diamino-fenoxietanol, diclorhidrato (acoplador)	-	-	10 ⁻³ moles	-
Resorcina (acoplador)	-	-	-	10 ⁻³ moles
2-metil-5-aminofenol (acoplador)	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	-	-
Sustrato de tinción (1)	(*)	(*)	(*)	(*)
Agua desmineralizada c. s. p.	100 g	100 g	100 g	100 g

(*) Sustrato de tinción (1) pH 9,5

Alcohol etílico a 96 °	20 g
Metabisulfito de sodio en solución acuosa al 35%	0,2275 g M.A
Sal pentasódica del ácido dietilentriamino pentaacético	0,48 g M.A
Alquilo C ₈ -C ₁₅ poliglucósido comercializado en solución al 60% con la denominación ORAMIXCG110 por la sociedad SEPPIC	3,6 g M.A
Alcohol bencílico	2,0 g
Polietilenglicol a 8 moles de OE	3,0 g
NH ₄ Cl	4,28 g
Amoniaco al 20% de NH ₃	6,8 g

- 5 El momento del empleo, cada composición se mezcla con un peso igual de agua oxigenada de 20 volúmenes (6% en peso). Se obtiene un pH final de 7.

10 Cada mezcla obtenida se aplica sobre mechones de cabello gris en blanco 95%. Después de 30 minutos de exposición, los mechones se aclaran, se lavan con un champú convencional, se aclaran de nuevo y después se secan.

Se obtuvieron los siguientes resultados de tinción.

Ejemplos	1	2	3	4
Matiz observado	Verde turquesa	Gris oscuro verdoso	Verde oscuro	Azul grisáceo

EJEMPLOS 5 A 7 DE TINTE EN MEDIO ÁCIDO

Se prepararon las siguientes composiciones tintóreas:

Ejemplos	5	6	7
5,6-diamino-2-pirrolidin-1-il-piridina, diclorhidrato (base)	10 ⁻³ moles	-	-
2-metoxi-6-(pirrolidin-1-il)-3-aminopiridina, diclorhidrato (base)	-	10 ⁻³ moles	-
N-(5,6-diamino-piridin-2-il)-3-hidroxi-pirrolidina, diclorhidrato (base)	-	-	10 ⁻³ moles
2,4-diamino-fenoxietanol, diclorhidrato (acoplador)	10 ⁻³ moles	10 ⁻³ moles	-
Resorcina (acoplador)	-	-	10 ⁻³ moles
Sustrato de tinción (2)	(*)	(*)	(*)
Agua desmineralizada c.s.p	100 g	100 g	100 g

(*) Sustrato de tinción (2) pH 7

5	Alcohol etílico a 96 °	20 g
	Metabisulfito de sodio en solución acuosa al 35%	0,2275 g M.A
	Sal pentasódica del ácido dietilentriamino pentacético	0,48 g M.A
	Alquilo C ₈ -C ₁₅ poliglucósido comercializado en solución al 60% con la denominación ORAMIXCG110 por la sociedad SEPPIC	3,6 g M.A
	Alcohol bencílico	2,0 g
	Polietilenglicol a 8 moles de OE	3,0 g
	K ₂ HPO ₄	20,9 g
	KH ₂ PO ₄	10,88 g

En el momento del empleo, cada composición se mezcla con un peso igual de agua oxigenada de 20 volúmenes (6%) en peso) Se obtiene un pH final de 9,5.

10 Cada mezcla obtenida se aplica sobre mechones de cabello gris en blanco 95%. Después de 30 minutos de exposición, los mechones se aclaran, se lavan con un champú convencional, se aclaran de nuevo y después se secan.

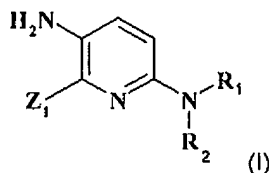
Se obtuvieron los siguientes resultados de tinción:

Ejemplos	5	6	7
Matiz observado	Negro azulado	Azul oscuro	Verde medio

15

REIVINDICACIONES

1. Composición tintórea que comprende, en un medio de tinción apropiado, como base de oxidación, al menos un derivado de 2,5-diaminopiridina de fórmula (I) o las sales de adición correspondientes



5
en la que

Z₁ representa un radical OR₃ o NR₄R₅,

10 R₁, R₂, R₄ y R₅ representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un alquilo C₁-C₆, un radical (poli)aminoalquilo C₂-C₆, un radical (poli)alquilaminoalquilo C₂-C₆, un radical amino-hidroalquilo C₂-C₆, un radical acilaminoalquilo C₂-C₆, un radical alcoalquilo C₂-C₆, un radical hidroalcohalquilo C₂-C₆, un radical aminoalcohalquilo C₂-C₆, un radical (poli)hidroalquilo C₂-C₆ un radical carboxialquilo C₂-C₆, un radical sulfonalquilo C₂-C₆ ;

15 R₁, y R₂ por un lado y R₄ y R₅ por otro lado, independientemente entre sí, forman, con el átomo de nitrógeno al cual están unidos, un heterociclo saturado que comprende de 5 á 8 miembros, opcionalmente sustituido por uno o más radicales seleccionados del grupo constituido por átomos de halógeno, radicales amino, (di)alquilamino, hidroxí, carboxí, carboxamido, alquilsulfonilamino, acetamido, alcoxi, radicales alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituidos por uno o más radicales hidroxí, amino, (di)-alquilamino, alcoxi, hidroalcoxi, aminalcoxi, carboxí, carboxamido, sulfonamido, sulfonilo, pudiendo contener el heterociclo uno o más heteroátomos adicionales

20 seleccionados entre oxígeno, nitrógeno, opcionalmente sustituido, azufre o un grupo SO₂, no presentando el heterociclo enlaces peróxido ni radicales diazo ni nitrosos;
R₃ representa un radical alquilo C₁-C₆, lineal o ramificado, que puede estar sustituido por uno o más radicales seleccionados entre los radicales hidroxí, amino, mono- o di-alquilamino C₁-C₃ cuya parte alquilo está opcionalmente sustituida por uno o más grupos hidroxí, amino, alcohalcoxi C₁-C₂, carboxí; a excepción de la 2,3,6-triaminopiridina y sus sales de adición.

2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 en la que la base de oxidación de fórmula (I) es tal que R₃ indica un radical metilo, etilo, hidroxietilo, carboximetilo, carboxietilo.

30 3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que la base de oxidación de fórmula (I) es tal que R₃ indica el radical metilo.

4. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la base de oxidación de fórmula (I) es tal que R₁, R₂, R₄ y R₅ representan, independientemente entre sí, un radical (di)alquilaminoalquilo C₂-C₄, un radical carboxialquilo C₂-C₄, un radical sulfonalquilo C₂-C₄, un radical (poli)-hidroalquilo C₂-C₄, un radical (poli)aminoalquilo C₂-C₄.

5. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la base de oxidación de fórmula (I) es tal que R₁ y R₂ por un lado y R₄ y R₅ por otro lado, independientemente entre sí, forman, con el átomo de nitrógeno al cual están unidos, un heterociclo de 5 a 8 miembros seleccionado entre los heterociclos pirrolidina, piperidina, homopiperidina, piperazina, homopiperazina, diazepam, pudiendo estar dichos ciclos sustituidos por uno o más radicales alquilo C₁-C₄, opcionalmente sustituidos por uno o más hidroxí, amino, (di)alquilamino C₁-C₂, carboxí, carboxamido o sulfonamido.

45 6. Composición de acuerdo con la reivindicación 5, en la que la base de oxidación de fórmula (I) es tal que R₁ y R₂ por un lado y R₄ y R₅ por otro lado, independientemente entre sí, forman, con el átomo de nitrógeno al cual están unidos, un heterociclo seleccionado entre 2,5-dimetilpirrolidina, ácido pirrolidina 2-carboxílico, ácido 3-hidroxi-pirrolidina 2-carboxílico, ácido 4-hidroxi-pirrolidina 2-carboxílico, 2,4-dicarboxipirrolidina, 3-hidroxi-2-hidroxi-metilpirrolidina, 2-carboxamidopirrolidina, 3-hidroxi-2-carboxamidopirrolidina, 2-(diethylcarboxamido)pirrolidina, 2-hidroxi-metil pirrolidina, -3,4-dihidroxi-2-hidroxi-metil pirrolidina, 3-hidroxi-pirrolidina, 3,4-dihidroxi pirrolidina, 3-amino pirrolidina, 3-metilamino pirrolidina, 4-amino-3-hidroxi pirrolidina, 3-hidroxi-4-(2-hidroxi-etil)amino- pirrolidina, 2,6-dimetilpiperidina, 2-carboxipiperidina, 2-carboxamidopiperidina, 2-hidroxi-metilpiperidina, 3-hidroxi-2-hidroxi-metil-piperidina, 3-hidroxi-piperidina, 4-hidroxi-piperidina, 3-hidroxi-metilpiperidina, homopiperidina, 2-carboxi-homopiperidina, 2-carboxamido-homopiperidina, diazepam, N-metil diazepam, N-(2-hidroxi-etil)-diazepam.

55 7. Composición de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la base de oxidación de fórmula (I) es tal que R₁ y R₂ por un lado y R₄ y R₅ por otro lado, independientemente entre sí, forman conjuntamente un heterociclo seleccionado entre pirrolidina, 3-hidroxi-pirrolidina, 3-aminopirrolidina, 3-acetamidopirrolidina, 3-(metilsulfonilamino)pirrolidina, ácido pirrolidin-2-carboxílico, ácido 3-hidroxi-pirrolidin-2-carboxílico, piperidina, hidroxi-piperidina, homopiperidina, diazepam, N-metilhomopiperidina, N-(β-hidroxi-etil)homopiperidina.

8. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la base de oxidación de fórmula (I) se selecciona entre:

- 5 2-metoxi-6-(pirrolidin-1-il)-3-aminopiridina
 1-(5-amino-6-metoxi-piridina-2-il)-pirrolidin-3-ol
 3-amino-2-metoxi-6-(morfolina-4-il) piridina,
 3-amino-2-metoxi-6-(piperidin-1-il)-piridina,
 6-N,N-(2-hidroxi-etil)-metilamino)-3-amino-2-metoxipiridina
- 10 5,6-diamino-2-pirrolidin-1-il-piridina
 N-(5,6-diamino- pirrolidin -2-il)-3-hidroxi-pirrolidina
 2,6-di-(pirrolidin-1-il)-5-aminopiridina
 6-(pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
 6-(3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
- 15 6-(3-amino-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
 6-(3-acetamido-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
 6-(3,4-dihidroxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
 6-(2-carboxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
 6-(2-carboxi-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
- 20 6-(2-carboxi-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
 6-(2-hidroximetil-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
 6-(2-hidroximetil-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
 6-(2-hidroximetil-2-hidroxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
 6-(2-carboxamido-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
- 25 6-(2-dimetilcarboxamido-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
 6-(2-carboxamido-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
 6-(2-carboxamido-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
 6-(pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
 6-(3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
- 30 6-(3-amino-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
 6-(3-acetamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
 6-(3,4-dihidroxi -pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
 6-(2-carboxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
 6-(2-carboxi-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
- 35 6-(2-carboxi-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
 6-(2-hidroximetil-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
 6-(2-hidroximetil-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
 6-(2-hidroximetil-2-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
 6-(2-carboxamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
- 40 6-(2-dimetilcarboxamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
 6-(2-carboxamido-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
 6-(2-carboxamido-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-metilaminopiridina
 6-(pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
 6-(3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
- 45 6-(3-amino-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
 6-(3-acetamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
 6-(3,4-dihidroxi -pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
 6-(2-carboxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
 6-(2-carboxi-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
- 50 6-(2-carboxi-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
 6-(2-hidroximetil-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
 6-(2-hidroximetil-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
 6-(2-hidroximetil-2-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
 6-(2-carboxamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
- 55 6-(2-dimetilcarboxamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
 6-(2-carboxamido-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
 6-(2-carboxamido-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etilaminopiridina
 6-(pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxi-etilamino)piridina
 6-(3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxi-etilamino)piridina
- 60 6-(3-amino-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxi-etilamino)piridina
 6-(3-acetamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxi-etilamino)piridina
 6-(3,4-dihidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxi-etilamino)piridina
 6-(2-carboxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxi-etilamino)piridina
 6-(2-carboxi-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxi-etilamino)piridina
- 65 6-(2-carboxi-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxi-etilamino)piridina
 6-(2-hidroximetil-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxi-etilamino)piridina

- 5 6-(2-dimetilcarboxamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietiloxi)piridina
 6-(2-carboxamido-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietiloxi)piridina
 6-(2-carboxamido-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietiloxi)piridina
 6-(pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(3-hidroxipirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(3-amino-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(3-acetoamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(3,4-dihidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(carboxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 10 6-(2-carboxi-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(2-carboxi-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(2-hidroximetil-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(2-hidroximetil-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(2-hidroximetil-2-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 15 6-(2-carboxamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(2-dimetilcarboxamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(2-carboxamido-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 6-(2-carboxamido-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
 así como sus sales de adición:

20 9. Composición de acuerdo con la reivindicación 8, en la que la base de oxidación de fórmula (I) se selecciona entre

- 25 2-metoxi-6-(pirrolidin-1-il)-3-aminopiridina
 5,6-diamino-2-(pirrolidin-1-il)piridina
 N-(5,6-diamino-piridin-2-il)-3-hidroxi-pirrolidina
 2,6-di(pirrolidin-1-il)-5-aminopiridina

así como sus sales de adición.

30 10. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que además comprende una o más bases de oxidación adicionales seleccionadas entre parafenilenediaminas, bis-fenilalquilendiaminas, paraaminofenoles, orto-aminofenoles, bases heterocíclicas distintas a las definidas en las reivindicaciones 1 a 9; y sus sales de adición.

35 11. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la base o las bases de oxidación de fórmula (I) o la base o las bases adicionales están cada una presentes en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 10% en peso del peso total de la composición tintórea.

40 12. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende uno o más acopladores seleccionados entre metafenilendiaminas, metaaminofenoles, metadifenoles, acopladores naftalénicos y acopladores heterocíclicos y sus sales de adición.

45 13. Composición de acuerdo con la reivindicación 12, en la que el acoplador o los acopladores están presentes en una cantidad comprendida entre el 0,001% y el 10% en peso del peso total de la composición tintórea.

14. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 que comprende un agente oxidante.

50 15. Composición de acuerdo con la reivindicación 14, en la que el agente oxidante se selecciona entre peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales, perácidos y enzimas oxidasas.

55 16. Procedimiento de tinción de oxidación de fibras queratínicas **caracterizado por que** sobre las fibras se aplica al menos una composición tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, y el color se revela usando un agente oxidante.

60 17. Proceso de acuerdo con la reivindicación 16, en el que el agente oxidante se selecciona entre peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales, perácidos y enzimas oxidasas.

65 18. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 y 17 en el que el agente oxidante se mezcla, en el momento del empleo, con la composición tal como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

19. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 y 17 en el que el agente oxidante se aplica sobre las fibras en forma de composición oxidante simultánea o secuencialmente a la composición tal como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

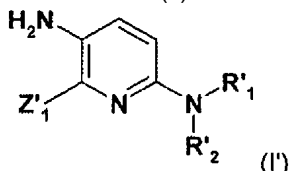
20. Dispositivo con diversos compartimentos o "kit" de tinción con diversos compartimentos, en el que un primer

compartimento tintóreo contiene una composición tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 y un segundo compartimento contiene una composición oxidante.

21 Producto coloreado que puede obtenerse por condensación oxidativa de una composición tal como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

22. El uso de la composición tal como se define de acuerdo con una cualquiera de la reivindicaciones 1 a 9 para la tinción de las fibras queratínicas.

23. Derivado de 2,5-diaminopiridina de la siguiente fórmula (I):



10 en la que

Z'1 representa un radical OR'3 o NR'4R'5;

15 R'1, R'2, R'4 y R'5 representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un radical (poli)aminoalquilo C2-C6, un radical (poli)alquilaminoalquilo C2-C6, un radical amino-hidroalquilo C2-C6, un radical acilaminoalquilo C2-C6, un radical alcoalquilo C2-C6, un radical hidroalcohalquilo C2-C6, un radical aminoalcohalquilo C2-C6, un radical (poli)hidroalquilo C2-C6, un radical carboxialquilo C2-C6, un radical sulfonilalquilo C2-C6;

20 R'1 y R'2 por un lado y R'4 y R'5 por otro, independientemente entre sí, forman con el átomo de nitrógeno, al cual están unidos, un heterociclo saturado que comprende de 5 a 8 miembros, opcionalmente sustituido por uno o más radicales seleccionados del grupo constituido por átomos de halógeno, radicales aminos, (di)alquilamino, hidroxilo, carboxilo, carboxamido, alcoxi, radicales alquilo C1-C6 opcionalmente sustituidos por uno o más radicales hidroxilo, amino, (di)-alquilamino, alcoxi, hidroalcoxi, aminoalcoxi, carboxilo, sulfonilo, pudiendo contener el heterociclo uno o más heteroátomos adicionales seleccionados entre oxígeno, nitrógeno

25 opcionalmente sustituido; azufre o un grupo SO2, no comprendiendo el heterociclo enlace peróxido ni radicales diazo ni nitroso;
R'3 representa un radical alquilo C1-C6, lineal o ramificado, que puede estar sustituido por uno o más radicales seleccionados entre los radicales hidroxilo, amino, un radical mono- o di-alquilamino C1-C3 cuya parte alquilo está opcionalmente sustituida por uno o más grupos hidroxilo, amino, alcohalcoxi C1-C2, carboxilo; con la excepción de 30 2,3,6-triaminopiridina, 6-(4-morfolinil)-2,3-diaminopiridina, 6-(1-piperidinil)-2,3-diaminopiridina y 2,6-di-(4-morfolinil)-3-aminopiridina así como sus sales de adición, a excepción de 2,3-diamino-6-(4-metil-piperazinil)-piridina.

35 24. Derivado de 2,5 diaminopiridina de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 23 seleccionado entre los siguientes compuestos:

2-metoxi-6-(pirrolidin-1-il)-3-aminopiridina
1-(5-amino-6-metoxi-piridin-2-il)-pirrolidin-3-ol
3-amino-2-metoxi-6-(morfolin-4-il) piridina,
40 3-amino-2-metoxi-6-(piperidin-1-il)-piridina,
6-N,N-(2-hidroxietil)-metilamino-3-amino-2-metoxipiridina
5,6-diamino-2-pirrolidin-1-il-piridina
N-(5,6-diamino-piridin-2-il)-3-hidroxi-pirrolidina
2,6-di-(pirrolidin-1-il)-5-aminopiridina
45 6-(pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
6-(3-hidroxipirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
6-(3-amino-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
6-(3-acetamido-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
6-(3,4-dihidroxi -pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
50 6-(2-carboxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
6-(2-carboxi-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
6-(2-carboxi-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
6-(2-hidroximetil-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
6-(2-hidroximetil-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
55 6-(2-hidroximetil-2-hidroxi-pirrolidin-1-il)-2,8-diaminopiridina
6-(2-carboxamido-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
6-(2-dimetilcarboxamido-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
6-(2-carboxamido-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
6-(2-carboxamido-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-2,3-diaminopiridina
60 6-(pirrolidin-1-il)-3-amino-2-(2-hidroxietilamino)piridina

- 6-(3,4-dihidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
- 6-(2-carboxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
- 6-(2-carboxi-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
- 5 6-(2-carboxi-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
- 6-(2-hidroximetil-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
- 6-(2-hidroximetil-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
- 6-(2-hidroximetil-2-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
- 6-(2-carboxamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
- 10 6-(2-dimetilcarboxamido-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
- 6-(2-carboxamido-3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina
- 6-(2-carboxamido-4-hidroxi-pirrolidin-1-il)-3-amino-2-etoxipiridina

así como sus sales de adición.