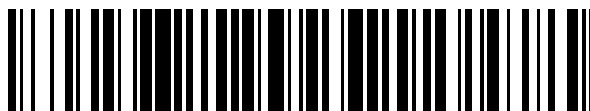


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 456**

51 Int. Cl.:  
**C07D 207/14** (2006.01)  
**C07D 521/00** (2006.01)  
**C07F 9/09** (2006.01)  
**C07D 417/04** (2006.01)  
**C07D 401/04** (2006.01)  
**C07D 487/08** (2006.01)  
**A61Q 5/10** (2006.01)  
**A61K 8/49** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03290597 .8**  
96 Fecha de presentación: **11.03.2003**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1348695**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.10.2003**

54 Título: **Derivados de para-fenilendiamina con grupo pirrolidinilo substituidos por un radical catiónico y utilización de estos derivados para la coloración de fibras queratínicas**

30 Prioridad:  
**27.03.2002 FR 0203847**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**05.07.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**05.07.2012**

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

72 Inventor/es:  
**Sabelle, Stéphane;  
Ramos, Laure;  
Leduc, Madeleine y  
Philippe, Michel**

74 Agente/Representante:  
**Ungría López, Javier**

ES 2 384 456 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 para-fenilendiamina con grupo pirrolidinilo substituidos por un radical catiónico y utilización de estos derivados para la coloración de fibras queratínicas.

5 La invención tiene por objeto nuevos derivados de para-fenilendiamina con grupo pirrolidinilo substituidos por un radical catiónico y las composiciones tintóreas que los contienen, así como el procedimiento de tinción de fibras queratínicas a partir de estas composiciones.

10 Es conocida la tinción de las fibras queratínicas, y en particular del cabello humano, con composiciones tintóreas que contienen precursores de colorante de oxidación, en particular orto- o para-fenilendiaminas, orto- o para-aminofenoles y compuestos heterocíclicos, tales como derivados de diaminopirazol, derivados de pirazolo[1,5-a]pirimidina, derivados de pirimidinas, derivados de piridina, derivados de 5,6-dihidroxiindol y derivados de 5,6-dihidroxiindolina, generalmente llamados bases de oxidación. Los precursores de colorantes de oxidación, o bases de oxidación, son compuestos incoloros o débilmente coloreados que, asociados a productos oxidantes, pueden dar lugar por un proceso de condensación oxidativa a compuestos coloreados y colorantes.

15 Se sabe igualmente que se pueden hacer variar las tonalidades obtenidas con estas bases de oxidación asociándolas a copulantes o modificadores de coloración, siendo estos últimos especialmente seleccionados entre las meta-diaminas aromáticas, los meta-aminofenoles, los meta-hidroxifenoles y ciertos compuestos heterocíclicos, tales como, por ejemplo, derivados de pirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazoles, derivados de pirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazoles, derivados de pirazolo[1,5-a]pirimidinas, derivados de piridina, derivados de pirazol-5-ona, derivados de indolina y derivados de indol.

20 La variedad de las moléculas puestas en juego a nivel de las bases de oxidación y de los copulantes permite la obtención de una rica paleta de colores.

25 La coloración llamada "permanente", obtenida gracias a estos colorantes de oxidación, debe por otra parte satisfacer un cierto número de exigencias. Así, no debe presentar inconvenientes en el plano toxicológico y debe permitir obtener tonalidades en la intensidad deseada y presentar una buena persistencia frente a los agentes exteriores (luz, intemperie, lavado, ondulación permanente, transpiración, fricciones).

30 Los colorantes deben también permitir cubrir el cabello blanco y ser finalmente lo menos selectivos posible, es decir, permitir obtener cambios de coloración lo más débiles posible a todo lo largo de una misma fibra queratínica, que puede estar, en efecto, diferentemente sensibilizada (es decir, deteriorada) entre su punta y su raíz. Deben igualmente presentar una buena estabilidad química en las formulaciones. Deben presentar un buen perfil toxicológico.

En el ámbito de la coloración capilar, la para-fenilendiamina y la para-toluendiamina son bases de oxidación ampliamente utilizadas. Permiten obtener, con copulantes de oxidación, tonalidades variadas.

35 Sin embargo, existe una necesidad de descubrir nuevas bases de oxidación que presenten un mejor perfil toxicológico que la para-fenilendiamina y la para-toluendiamina, permitiendo al mismo tiempo conferir al cabello excelentes propiedades de intensidad de color, de variedad de tonalidades, de uniformidad del color y de tenacidad a los agentes exteriores.

40 Es ya conocida la utilización de derivados de para-fenilendiamina substituidos por un grupo pirrolidínico como base de oxidación para la coloración de fibras queratínicas. Por ejemplo, la patente EE.UU. 5.851.237 describe la utilización de derivados 1-(4-aminofenil)pirrolidina eventualmente substituidos en el núcleo bencénico con el fin de reemplazar la para-fenilendiamina.

La patente EE.UU. 5.993.491 propone la utilización de derivados de N-(4-aminofenil)-2-hidroximetilpirrolidina eventualmente substituidos en el núcleo bencénico y en el heterociclo pirrolidínico en posición 4 por un radical hidroxilo con el fin de reemplazar la para-fenilendiamina.

45 La solicitud de patente JP 11-158048 propone composiciones que contienen al menos un compuesto seleccionado entre derivados de 4-aminoanilina eventualmente substituidos en el núcleo bencénico y uno de cuyos átomos de nitrógeno está comprendido en un anillo de 5 a 7 eslabones carbonados.

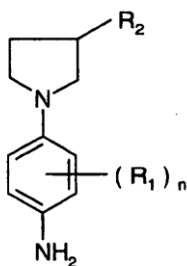
50 El documento WO 01/68043 describe ya bases de oxidación de tipo para-fenilendiamina substituida en uno de los átomos de nitrógeno por un radical pirrolidinilo. Los documentos FR 2.766.178 y WO 99/03819 describen por otra parte bases de oxidación catiónicas. Se establece claramente que estos compuestos no permiten conferir al cabello una coloración de calidad equivalente a la obtenida con la para-fenilendiamina o con la para-toluendiamina, debido a una falta de intensidad y de uniformidad del color.

Existe, pues, una necesidad real de descubrir nuevas bases de oxidación que presenten a la vez un buen perfil

toxicológico y propiedades tales que las composiciones que las contengan permitan conferir al cabello excelentes propiedades de intensidad de color, de variedad de tonalidades, de uniformidad del color y de tenacidad frente a las diferentes agresiones exteriores que puede sufrir el cabello.

5 El fin de la presente invención es desarrollar nuevas composiciones tintóreas que no presenten los inconvenientes de las bases de oxidación de la técnica anterior, aportando nuevas composiciones tintóreas para la tinción de fibras queratínicas que no degradan las fibras queratínicas, siendo al mismo tiempo capaces de generar coloraciones intensas en tonalidades variadas, poco selectivas, particularmente resistentes y que presentan un buen perfil toxicológico.

10 Se alcanza este fin con la presente invención, que tiene por objeto derivados de para-fenilendiamina substituidos por un grupo pirrolidinilo de fórmula (I) y sus sales de adición:



donde

- n está comprendido entre 0 y 4, entendiéndose que, cuando n es superior o igual a 2, entonces los radicales  $R_1$  pueden ser idénticos o diferentes;
- $R_1$  representa un átomo de halógeno; una cadena hidrocarbonada  $C_1-C_6$ , alifática o alicíclica, saturada o insaturada, pudiendo estar la cadena interrumpida por uno o más átomos de oxígeno, de nitrógeno, de silicio o de azufre o por un grupo  $SO_2$ ; o un radical onio Z, no llevando el radical  $R_1$  unión peróxido, ni radicales diazo, nitro o nitroso;
- $R_2$  representa un radical onio Z de fórmula (II), (III) o (IV) tal como se define más adelante o un radical  $-X-C=NR_8-NR_9R_{10}$  donde X representa un átomo de oxígeno o un radical  $-NR_{11}$  y  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  y  $R_{11}$  representan un hidrógeno, un radical alquilo  $C_1-C_4$  o un radical hidroxialquilo  $C_1-C_4$ .

La invención tiene también por objeto una composición tintórea que contiene, en un medio apropiado para la tinción de fibras queratínicas, al menos un derivado de para-fenilendiamina de fórmula (I) como base de oxidación.

25 Otro objeto de la invención es la utilización de esta composición para la tinción de fibras queratínicas y el procedimiento de tinción de fibras queratínicas, en particular las fibras queratínicas humanas, tales como el cabello, que utiliza la composición de la presente invención.

La composición de la presente invención permite, en particular, obtener una coloración de fibras queratínicas cromática, potente, poco selectiva y tenaz.

30 En el marco de la invención, una cadena hidrocarbonada alifática es una cadena lineal o ramificada que puede contener insaturaciones de tipo alqueno o alquino. Una cadena hidrocarbonada alicíclica es una cadena ramificada saturada o insaturada que no contiene estructura cíclica aromática.

Cuando la cadena está interrumpida por un átomo Y de oxígeno, de azufre, de nitrógeno o de silicio o  $SO_2$ , se obtiene, por ejemplo, una unidad  $CH_2-Y-CH_2$ .

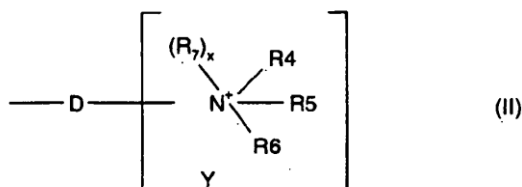
Se entiende mediante el término "onio" un radical cuaternario de una base nitrogenada.

35 A modo de ejemplo,  $R_1$  puede ser un átomo de cloro o un radical metilo, etilo, isopropilo, vinilo, alilo, metoximetilo, hidroxietilo, 1-carboximetilo, 1-aminometilo, 2-carboxietilo, 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo, 1,2-dihidroxietilo, 1-hidroxi-2-aminoetilo, 1-amino-2-hidroxietilo, 1,2-diaminoetilo, metoxi, etoxi, aliloxi o 2-hidroxietiloxi.

40 En la fórmula (I), cuando n es igual a 1,  $R_1$  es preferentemente un átomo de halógeno o una cadena hidrocarbonada  $C_1-C_6$ , alifática o alicíclica, saturada o insaturada, pudiendo uno o más átomos de carbono estar reemplazados por un átomo de oxígeno, de nitrógeno, de silicio o de azufre o por un grupo  $SO_2$ , no llevando el radical  $R_1$  unión peróxido ni radicales diazo, nitro o nitroso. Preferentemente,  $R_1$  es seleccionado entre el cloro, el bromo o un radical

alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxialcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. A modo de ejemplo, R<sub>1</sub> es seleccionado entre un radical metilo, hidroximetilo, 2-hidroxietilo, 1,2-dihidroxietilo, metoxi, isopropiloxi o 2-hidroxietoxi.

El radical onio Z de fórmula (II) es



5

donde

10

- D es un enlace covalente o una cadena de alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>, lineal o ramificada, que puede estar interrumpida por uno o más heteroátomos seleccionados entre el oxígeno, el azufre o el nitrógeno y que puede estar substituida por uno o más radicales hidroxilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o amino, y que puede llevar una o más funciones cetona;

15

- R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub>, tomados por separado, representan un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>, un radical monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polihidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical arilo, un radical bencilo, un radical amidoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un radical aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> cuya amina está mono- di- o trisubstituida por un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, amido o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonilo, con la condición de que, cuando D es un enlace covalente, entonces R<sub>4</sub> represente un radical arilo, un radical bencilo, un radical amidoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un radical aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> cuya amina está mono-, di- o trisubstituida por un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, amido o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonilo;

20

- R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub>, juntos dos a dos, forman con el átomo de nitrógeno al que están unidos un anillo saturado carbonado de 4, 5, 6 ó 7 eslabones que puede contener uno o más heteroátomos, tal como, por ejemplo, un anillo de azetidina, un anillo de pirrolidina, un anillo de piperidina, un anillo de piperazina o un anillo de morfolina, pudiendo el anillo catiónico estar substituido por un átomo de halógeno, un radical hidroxilo, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polihidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical carboxilo, un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, un radical tío (-SH), un radical tioalquilo (-R-SH) C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)tío, un radical amino o un radical amino mono-, di- o trisubstituido por un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, amido o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonilo;

25

30

- R<sub>7</sub> representa un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical polihidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>; un radical arilo; un radical bencilo; un radical aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> cuya amina está mono- o disubstituida por un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, amido o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonilo; un radical carboxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical carbamilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical trifluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical sulfonamidoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical N-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; o un radical N-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonamidoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

35

- x es 0 ó 1:
  - cuando x = 0, entonces el brazo de unión está unido al átomo de nitrógeno portador de los radicales R<sub>4</sub> a R<sub>6</sub>;
  - cuando x = 1, entonces dos de los radicales R<sub>4</sub> a R<sub>6</sub> forman conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están unidos un anillo saturado de 4, 5, 6 ó 7 eslabones y D está unido a un átomo de carbono del anillo saturado;

40

- Y es un contraión.

45

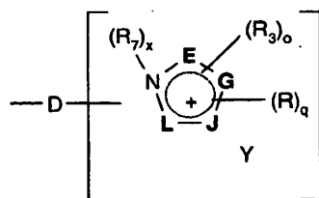
En la fórmula (II), cuando x es igual a 0, entonces R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> por separado son seleccionados preferentemente entre un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical polihidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un radical alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical amidoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, o R<sub>4</sub> con R<sub>5</sub> forman

5 juntos un anillo de azetidina o un anillo de pirrolidina, piperidina, piperazina o morfolina, siendo seleccionado  $R_6$  en este caso entre un radical alquilo  $C_1-C_6$ , un radical monohidroxi alquilo  $C_1-C_6$ , un radical polihidroxi alquilo  $C_2-C_6$ , un radical aminoalquilo  $C_1-C_6$ , un radical aminoalquilo mono- o disustituido por un radical alquilo ( $C_1-C_6$ ), alquil( $C_1-C_6$ )carbonilo, amido o alquil( $C_1-C_6$ )sulfonilo, un radical carbamila alquilo  $C_1-C_6$ , un radical trialquil( $C_1-C_6$ )silanoalquilo  $C_1-C_8$ , un radical alquil( $C_1-C_6$ )carboxialquilo  $C_1-C_6$ , un radical alquil( $C_1-C_6$ )carbonilalquilo  $C_1-C_6$  o un radical N-alquil( $C_1-C_6$ )carbamila alquilo  $C_1-C_6$ .

10 Cuando  $x$  es igual a 1, entonces  $R_7$  es preferentemente seleccionado entre un radical alquilo  $C_1-C_6$ ; un radical monohidroxi alquilo  $C_1-C_6$ ; un radical polihidroxi alquilo  $C_2-C_6$ ; un radical aminoalquilo  $C_1-C_6$ , un radical aminoalquilo  $C_1-C_6$  cuya amina está mono- o disustituida por un radical alquilo ( $C_1-C_6$ ), alquil( $C_1-C_6$ )carbonilo, amido o alquil( $C_1-C_6$ )sulfonilo; un radical carbamila alquilo  $C_1-C_6$ ; un radical trialquil( $C_1-C_6$ )silanoalquilo  $C_1-C_6$ ; un radical alquil( $C_1-C_6$ )carboxialquilo  $C_1-C_6$ ; un radical alquil( $C_1-C_6$ )carbonilalquilo  $C_1-C_6$  o un radical N-alquil( $C_1-C_6$ )carbamila alquilo  $C_1-C_6$ ;  $R_4$  con  $R_5$  forman juntos un anillo de azetidina, pirrolidina, piperidina, piperazina o morfolina, siendo  $R_6$  seleccionado en este caso entre un radical alquilo  $C_1-C_6$ ; un radical monohidroxi alquilo  $C_1-C_6$ ; un radical polihidroxi alquilo  $C_2-C_6$ ; un radical aminoalquilo  $C_1-C_6$ , un radical aminoalquilo  $C_1-C_6$  cuya amina está mono- o disustituida por un radical alquilo ( $C_1-C_6$ ), alquil( $C_1-C_6$ )carbonilo, amido o alquil( $C_1-C_6$ )sulfonilo; un radical carbamila alquilo  $C_1-C_6$ ; un radical trialquil( $C_1-C_6$ )silanoalquilo  $C_1-C_6$ ; un radical alquil( $C_1-C_6$ )carboxialquilo  $C_1-C_6$ ; un radical alquil( $C_1-C_6$ )carbonilalquilo  $C_1-C_6$ ; o un radical N-alquil( $C_1-C_6$ )carbamila alquilo  $C_1-C_6$ .

En la fórmula (II), D es preferentemente un enlace covalente o una cadena de alquileo que puede estar sustituida.

El radical onio Z correspondiente a la fórmula (III) es



(III)

- 20 donde
- D es un enlace covalente o una cadena de alquileo  $C_1-C_{14}$ , lineal o ramificada, que puede estar interrumpida por uno o más heteroátomos seleccionados entre el oxígeno, el azufre o el nitrógeno y que puede estar sustituida por uno o más radicales hidroxilo, alcoxi  $C_1-C_6$  o amino, y que puede llevar una o más funciones cetona;
  - los vértices E, G, J y L, idénticos o diferentes, representan un átomo de carbono, de oxígeno, de azufre o de nitrógeno, para formar un anillo pirrólico, pirazólico, imidazólico, triazólico, oxazólico, isooxazólico, tiazólico o isotiazólico;
  - q es un número entero comprendido entre 0 y 4 inclusive;
  - o es un número entero comprendido entre 0 y 3 inclusive;
  - q+o es un número entero comprendido entre 0 y 4;
  - los R, idénticos o diferentes, representan un átomo de halógeno, un radical hidroxilo, un radical alquilo  $C_1-C_6$ , un radical monohidroxi alquilo  $C_1-C_6$ , un radical polihidroxi alquilo  $C_2-C_6$ , un radical alcoxi  $C_1-C_6$ , un radical trialquil( $C_1-C_6$ )silanoalquilo  $C_1-C_6$ , un radical amido, un radical carboxilo, un radical alquilcarbonilo  $C_1-C_6$ , un radical tío, un radical tioalquilo  $C_1-C_6$ , un radical alquil( $C_1-C_6$ )tío, un radical amino, un radical amino mono- o disustituido por un radical alquilo ( $C_1-C_6$ ), alquil( $C_1-C_6$ )carbonilo, amido o alquil( $C_1-C_6$ )sulfonilo, un radical monohidroxi alquilo  $C_1-C_6$  o un radical polihidroxi alquilo  $C_2-C_6$ , entendiéndose que los radicales R son llevados por un átomo de carbono;
  - los  $R_3$ , idénticos o diferentes, representan un radical alquilo  $C_1-C_6$ , un radical monohidroxi alquilo  $C_1-C_6$ , un radical polihidroxi alquilo  $C_2-C_6$ , un radical trialquil( $C_1-C_6$ )silanoalquilo  $C_1-C_6$ , un radical alcoxi( $C_1-C_6$ )alquilo  $C_1-C_6$ , un radical carbamila alquilo  $C_1-C_6$ , un radical alquil( $C_1-C_6$ )carboxialquilo  $C_1-C_6$  o un radical bencilo, entendiéndose que los radicales  $R_3$  son llevados por un nitrógeno;
  - $R_7$  representa un radical alquilo  $C_1-C_6$ ; un radical monohidroxi alquilo  $C_1-C_6$ ; un radical polihidroxi alquilo  $C_2-C_6$ ; un radical arilo; un radical bencilo; un radical aminoalquilo  $C_1-C_6$ , un radical aminoalquilo  $C_1-C_6$

5 cuya amina está substituida por un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, amido o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonilo; un radical carboxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical carbamilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical trifluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical sulfonamidoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical N-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; o un radical N-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonamidoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

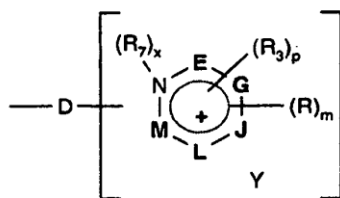
- x es 0 ó 1:
  - cuando x = 0, el brazo de unión D está unido al átomo de nitrógeno,
  - cuando x = 1, el brazo de unión D está unido a uno de los vértices E, G, J o L;

10 • Y es un contraión.

A modo de ejemplo, los vértices E, G, J y L pueden formar un anillo pirrólico, imidazólico, pirazólico, oxazólico, tiazólico y triazólico, preferentemente imidazólico.

Entre los radicales R<sub>2</sub> de fórmula (III), se prefieren los radicales en los cuales x es igual a 0 y D es un enlace covalente o una cadena de alquileo que puede estar substituida.

15 El radical onio Z correspondiente a la fórmula (IV) es



(IV)

donde:

- 20 • D es un enlace covalente o una cadena de alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>, lineal o ramificada, que puede estar interrumpida por uno o más heteroátomos seleccionados entre un átomo de oxígeno, de azufre o de nitrógeno y que puede estar substituida por uno o más radicales hidroxilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o amino, y que puede llevar una o más funciones cetona;
- los vértices E, G, J, L y M, idénticos o diferentes, representan un átomo de carbono, de oxígeno, de azufre o de nitrógeno, para formar un anillo seleccionado entre los anillos piridínicos, pirimidínicos, pirazínicos, triazínicos y pirdazínicos;
- 25 • p es un número entero comprendido entre 0 y 3 inclusive;
- m es un número entero comprendido entre 0 y 5 inclusive;
- p+m es un número entero comprendido entre 0 y 5;
- 30 • los R, idénticos o diferentes, representan un átomo de halógeno, un radical hidroxilo, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polihidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical carboxilo, un radical alquilcarbonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical tío, un radical tioalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)tío, un radical amino, un radical amino substituido por un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, amido o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonilo, un radical monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un radical polihidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, entendiéndose que los radicales R son llevados por un átomo de carbono;
- 35 • los R<sub>3</sub>, idénticos o diferentes, representan un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polihidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical carbamilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un radical bencilo, entendiéndose que los radicales R<sub>3</sub> son llevados por un nitrógeno;
- 40 • R<sub>7</sub> representa un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical polihidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>; un radical arilo; un radical bencilo; un radical aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>

cuya amina está mono- o disubstituida por un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, amido o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonilo; un radical carboxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical carbamilaalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical trifluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical sulfonamidoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical N-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamilaalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; o un radical N-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonamidoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

- x es 0 ó 1:
  - cuando x = 0, el brazo de unión D está unido al átomo de nitrógeno;
  - cuando x = 1, el brazo de unión D está unido a uno de los vértices E, G, J, L o M;

- Y representa un contraión.

Preferentemente, los vértices E, G, J, L y M forman con el nitrógeno del anillo un anillo piridínico y pirimidínico.

Quando x es igual a 0, entonces R es preferentemente seleccionado entre un radical hidroxilo, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohidroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polihidroalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical alquilcarbonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amino, un radical amino mono- o disubstituido por un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, amido o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonilo, un radical monohidroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un radical polihidroalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, y R<sub>3</sub> es seleccionado entre un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohidroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polihidroalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un radical carbamilaalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

Quando x es igual a 1, R<sub>7</sub> es preferentemente seleccionado entre un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical monohidroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical polihidroalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>; un radical aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> cuya amina está mono- o disubstituida por un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, un radical amido o un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonilo; un radical carbamilaalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; o un radical N-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamilaalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; R es seleccionado entre un radical hidroxilo, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohidroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polihidroalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical alquilcarbonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amino o un radical amino mono- o disubstituido por un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, amido o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonilo; y R<sub>3</sub> es seleccionado entre un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohidroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polihidroalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un radical carbamilaalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

Preferentemente, R, R<sub>7</sub> y R<sub>3</sub> son radicales alquilo que pueden estar substituidos.

El radical R<sub>2</sub> puede también representar un radical onio de fórmula -XP(O)(O-)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, donde X representa un átomo de oxígeno o un radical -NR<sub>11</sub>, representando R<sub>11</sub> un hidrógeno, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un radical hidroalquilo.

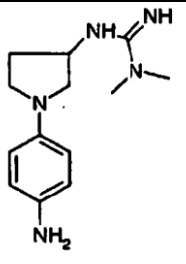
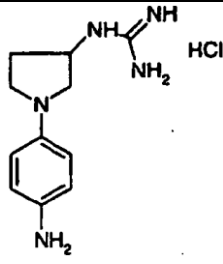
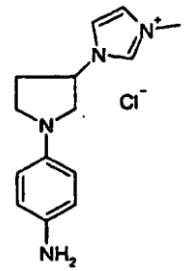
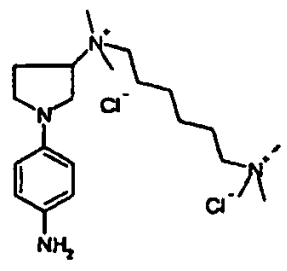
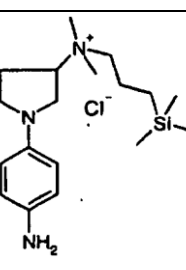
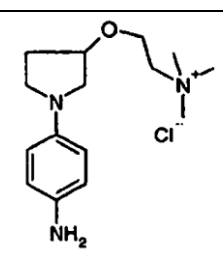
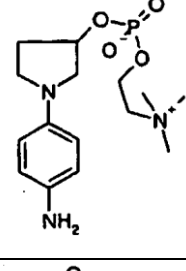
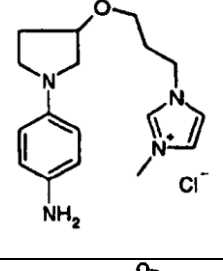
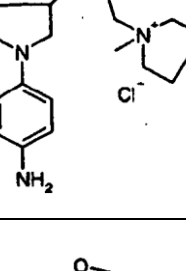
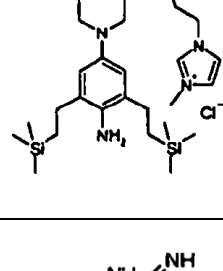
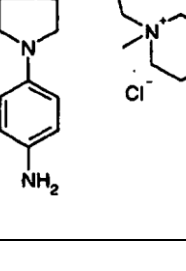
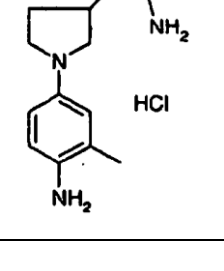
En el marco de la invención, R<sub>2</sub> puede también representar un radical guanidina de fórmula -X-C=NR<sub>8</sub>-NR<sub>9</sub>R<sub>10</sub>, representando X un átomo de oxígeno o un radical -NR<sub>11</sub> y representando R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> y R<sub>11</sub> un hidrógeno, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un radical hidroalquilo. Según un modo de realización particular, X es -NR<sub>11</sub>, R<sub>8</sub> es un hidrógeno y R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> son seleccionados entre el hidrógeno o un radical alquilo, preferentemente metilo.

El pKa del radical guanidina R<sub>2</sub> es en general tal que este substituyente esté presente en forma catiónica (=NR<sub>8</sub>H<sup>+</sup>) en las condiciones clásicas de tinción del cabello por oxidación.

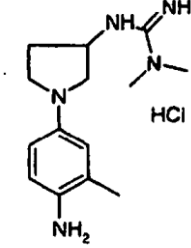
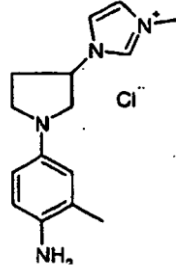
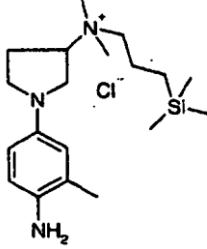
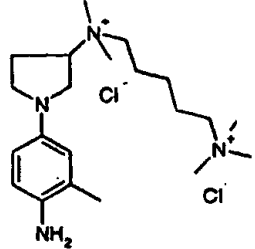
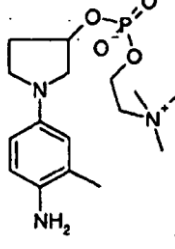
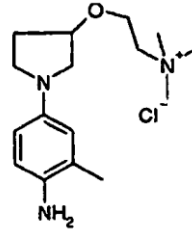
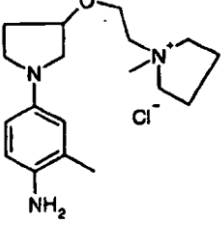
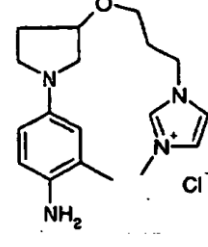
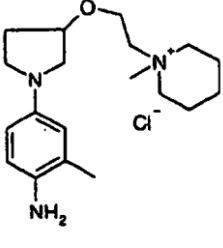
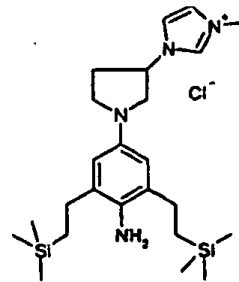
En el marco de la invención, el contraión puede ser seleccionado entre un átomo de halógeno, tal como el bromo, el cloro, el flúor o el yodo, un hidróxido, un citrato, un succinato, un tartrato, un lactato, un tosilato, un mesilato, un bencenosulfonato, un acetato, un hidrógeno sulfato o un alquilsulfato C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tal como, por ejemplo, el metilsulfato o el etilsulfato.

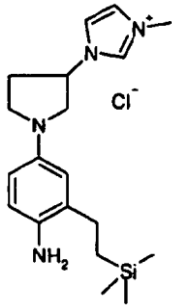
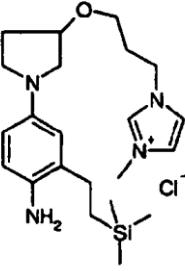
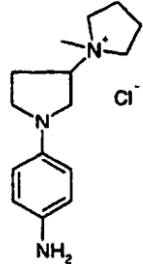
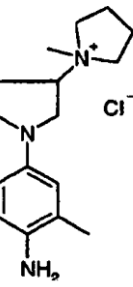
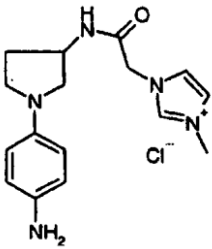
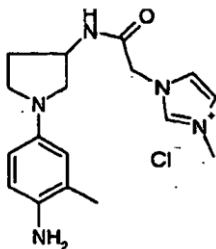
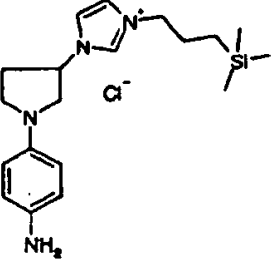
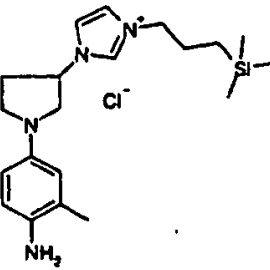
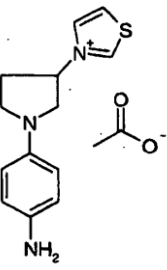
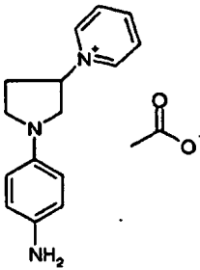
A modo de ejemplos de derivados de fórmula (I), se pueden citar:

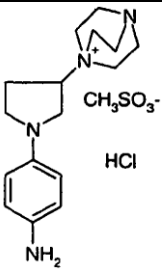
Fórmula	Nomenclatura	Fórmula	Nomenclatura
---------	--------------	---------	--------------

	N'-[1-(4-Aminofenil)pirrolidin-3-il]-N,N-dimetilguanidina		N-[1-(4-Aminofenil)pirrolidin-3-il]guanidina
	3-[1-(4-Aminofenil)pirrolidin-3-il]-1-metil-3H-imidazol-1-io; cloruro		[1-(4-Aminofenil)pirrolidin-3-il]-1-(3-dimetilammonio)propil-3H-imidazol-1-io; dicloruro
	[1-(4-Aminofenil)pirrolidin-3-il]dimetil-(3-trimetilsilanilpropil)ammonio; cloruro		{2-[1-(4-Aminofenil)pirrolidin-3-il]etil}trimetilammonio; cloruro
	[1-(4-Aminofenil)pirrolidin-3-il]oxofosforilcolina		3-{3-[1-(4-Aminofenil)pirrolidin-3-il]etil}propil-1-metil-3H-imidazol-1-io; cloruro
	1-{2-[1-(4-Aminofenil)pirrolidin-3-il]etil}etil-1-metilpirrolidinio; cloruro		3-{3-[1-(5-Trimetilsilaniletil-4-amino-3-trimetilsilaniletilfenil)pirrolidin-3-il]etil}propil-1-metil-3H-imidazol-1-io; cloruro
	1-{2-[1-(4-Aminofenil)pirrolidin-3-il]etil}etil-1-metilpiperidinio; cloruro		N-[1-(4-Amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]guanidina



	<p>N'-[1-(4-Amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]-N,N-dimetilguanidina</p>		<p>3-[1-(4-Amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]-1-metil-3H-imidazol-1-io; cloruro</p>
	<p>[1-(4-Amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]-dimetil-(3-trimetilsilanilpropilamonio); cloruro</p>		<p>[1-(4-Amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]-(-trimetilamonio)hexil)-dimetilamonio; dicloruro</p>
	<p>[1-(4-Amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]oxo-fosforilcolina</p>		<p>{2-[1-(4-Amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]oxi}etil}trimetilamonio; cloruro</p>
	<p>1-{2-[1-(4-Amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]oxi}etil}-1-metilpirrolidinio; cloruro</p>		<p>3-{3-[1-(4-Amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]oxi}propil}-1-metil-3H-imidazol-1-io; cloruro</p>
	<p>1-{2-[1-(4-Amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]oxi}etil}-1-metilpiperidina</p>		<p>3-[1-(5-Trimetilsilanil-etil-4-amino-3-trimetilsilaniletifenil)pirrolidin-3-il]-1-metil-3H-imidazol-1-io; cloruro</p>

	<p>3-[1-(4-Amino-3-trimethylsilylphenyl)pyrrolidin-3-yl]-1-metil-3H-imidazol-1-io; cloruro</p>		<p>3-{3-[1-(4-Amino-3-trimethylsilyloxypropyl)pyrrolidin-3-yl]propil}-1-metil-3H-imidazol-1-io; cloruro</p>
	<p>1'-(4-Amino-fenil)-1-metil[1,3']bipirrolidinil-1-io; cloruro</p>		<p>1'-(4-Amino-3-metil-fenil)-1-metil[1,3']bipirrolidinil-1-io; cloruro</p>
	<p>3-[[1-(4-Aminofenil)pirrolidin-3-ilcarbamoil]-metil]-1-metil-3H-imidazol-1-io; cloruro</p>		<p>3-[[1-(4-Amino-3-metil-fenil)pirrolidin-3-ilcarbamoil]-metil]-1-metil-3H-imidazol-1-io; cloruro</p>
	<p>3-[1-(4-Aminofenil)pirrolidin-3-il]-1-(3-trimethylsilylpropil)-3H-imidazol-1-io; cloruro</p>		<p>3-[1-(4-Amino-3-metil-fenil)pirrolidin-3-il]-1-(3-trimethylsilylpropil)-3H-imidazol-1-io; cloruro</p>
	<p>Acetato de 3-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]-tiazol-3-ium</p>		<p>Acetato de 1-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]piridinio</p>

	<p>1-[1-(4-Aminofenil)-pirrolidin-3-il]-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]-octano; metanosulfonato; clorhidrato</p>		
-----------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--	--

Entre estos compuestos, son particularmente preferidos los compuestos siguientes:

- N'-[1-(4-Aminofenil)pirrolidin-3-il]-N,N-dimetilguanidina
- N-[1-(4-Aminofenil)pirrolidin-3-il]guanidina
- 5 - Cloruro de 3-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]-1-metil-3H-imidazol-1-io
- Cloruro de [1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]dimetil-(3-trimetilsilanilpropil)amonio
- N'-[1-(4-Amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]-N,N-dimetilguanidina
- N-[1-(4-Amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]guanidina
- Cloruro de 3-[1-(4-amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]-1-metil-3H-imidazol-1-io
- 10 - Cloruro de [1-(4-amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]dimetil(3-trimetilsilanilpropil)amonio
- Cloruro de 3-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]-1-(3-trimetilsilanilpropil)-3H-imidazol-1-io
- Cloruro de 3-[1-(4-amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]-1-(3-trimetilsilanilpropil)-3H-imidazol-1-io
- Cloruro de 1'-(4-aminofenil)-1-metil-[1,3']bipirrolidinil-1-io
- Cloruro de 1'-(4-amino-3-metilfenil)-1-metil-[1,3']bipirrolidinil-1-io
- 15 - Cloruro de 3-[[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]carbamoi]metil]-1-metil-3H-imidazol-1-io
- Cloruro de 3-[[1-(4-amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]carbamoi]metil]-1-metil-3H-imidazol-1-io
- Cloruro de 1'-(4-aminofenil)-1-metil-[1,3']bipirrolidinil-1-io.

Según un modo de realización particular, la cadena D incluye un radical fosforilo. A modo de ejemplo, se pueden citar la [1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]oxofosforilcolina y la [1-(4-amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]oxofosforilcolina.

- 20 La composición tintórea de la presente invención contiene, en un medio apropiado para la tinción de las fibras queratínicas, en particular del cabello humano, como base de oxidación, un derivado de fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente.

- 25 La o las bases de oxidación de la invención están, en general, presentes cada una de ellas 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%.

La composición tintórea de la invención puede contener uno o más copulantes convencionalmente utilizados para la tinción de fibras queratínicas. Entre estos copulantes, se pueden citar especialmente las meta-fenilendiaminas, los meta-aminofenoles, los meta-difenoles, los copulantes naftalénicos, los copulantes heterocíclicos y sus sales de adición.

- 30 A modo de ejemplo, se pueden citar el 2-metil-5-aminofenol, el 5-N-(β-hidroxietil)amino-2-metilfenol, el 6-cloro-2-metil-5-aminofenol, el 3-aminofenol, el 1,3-dihidroxibenceno, el 1,3-dihidroxi-2-metilbenceno, el 4-cloro-1,3-dihidroxibenceno, el 2,4-diamino-1-(β-hidroxietiloxi)benceno, el 2-amino-4-(β-hidroxietilamino)-1-metoxibenceno, el 1,3-diaminobenceno, el 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)propano, la 3-ureidoanilina, el 3-ureido-1-dimetilaminobenceno, el sesamol, el 1-R-hidroxietilamino-3,4-metilendioxibenceno, el α-naftol, el 2 metil-1-naftol, el 6-hidroxiindol, el 4-hidroxiindol, el 4-hidroxi-N-metilindol, la 2-amino-3-hidroxipiridina, la 6-hidroxi benzomorfolina, la 3,5-diamino-2,6-
- 35

dimetoxipiridina, el 1-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-3,4-metilendioxicbenzeno, el 2,6-bis( $\beta$ -hidroxietilamino)tolueno y sus sales de adición con un ácido.

En la composición de la presente invención, el o los copulantes están cada uno generalmente presentes 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%.

La composición de la presente invención puede además incluir una o más bases de oxidación adicionales clásicamente utilizadas en tinción de oxidación distintas de las descritas anteriormente. A modo de ejemplo, estas bases de oxidación adicionales son seleccionadas entre las para-fenilendiaminas distintas de las antes descritas, las bisfenilalquilendiaminas, los para-aminofenoles, los bis-para-aminofenoles, los orto-aminofenoles, las bases heterocíclicas y sus sales de adición.

Entre las para-fenilendiaminas, se pueden citar a modo de ejemplo, la para-fenilendiamina, la para-toluilendiamina, la 2-cloro-para-fenilendiamina, la 2,3-dimetil-para-fenilendiamina, la 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, la 2,6-dietil-para-fenilendiamina, la 2,5-dimetil-para-fenilendiamina, la N,N-dimetil-para-fenilendiamina, la N,N-dietil-para-fenilendiamina, la N,N-dipropil-para-fenilendiamina, la 4-amino-N,N-dietil-3-metilnilina, la N,N-bis( $\beta$ -hidroxietil)-para-fenilendiamina, la 4-N,N-bis( $\beta$ -hidroxietil)amino-2-metilnilina, la 4-N,N-bis( $\beta$ -hidroxietil)amino-2-cloroanilina, la 2- $\beta$ -hidroxietil-para-fenilendiamina, la 2-fluoro-para-fenilendiamina, la 2-isopropil-para-fenilendiamina, la N-( $\beta$ -hidroxipropil)-para-fenilendiamina, la 2-hidroximetil-para-fenilendiamina, la N,N-dimetil-3-metil-para-fenilendiamina, la N,N-(etil- $\beta$ -hidroxietil)-para-fenilendiamina, la N-( $\beta,\gamma$ -dihidroxipropil)-para-fenilendiamina, la N-(4'-aminofenil)-para-fenilendiamina, la N-fenil-para-fenilendiamina, la 2- $\beta$ -hidroxietiloxi-para-fenilendiamina, la 2- $\beta$ -acetilaminoetiloxi-para-fenilendiamina, la N-( $\beta$ -metoxietil)-para-fenilendiamina, la 4-aminofenilpirrolidina, la 2-tienil-para-fenilendiamina, el 2- $\beta$ -hidroxietilamino-5-aminotolueno, la 3-hidroxi-1-(4'-aminofenil)pirrolidina y sus sales de adición con un ácido.

Entre las para-fenilendiaminas citadas anteriormente, son particularmente preferidas la para-fenilendiamina, la para-toluilendiamina, la 2-isopropil-para-fenilendiamina, la 2- $\beta$ -hidroxietil-para-fenilendiamina, la 2- $\beta$ -hidroxietiloxi-para-fenilendiamina, la 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, la 2,6-dietil-para-fenilendiamina, la 2,3-dimetil-para-fenilendiamina, la N,N-bis( $\beta$ -hidroxietil)-para-fenilendiamina, la 2-cloro-para-fenilendiamina, la 2- $\beta$ -acetilaminoetiloxi-para-fenilendiamina y sus sales de adición con un ácido.

Entre las bisfenilalquilendiaminas, se pueden citar, a modo de ejemplo, el N,N'-bis( $\beta$ -hidroxietil)-N,N'-bis(4'-aminofenil)-1,3-diaminopropanol, la N,N'-bis( $\beta$ -hidroxietil)-N,N'-bis(4'-aminofenil)etilendiamina, la N,N'-bis(4'-aminofenil)tetrametilendiamina, la N,N'-bis( $\beta$ -hidroxietil)-N,N'-bis(4'-aminofenil)tetrametilendiamina, la N,N'-bis(4'-metilaminofenil)tetrametilendiamina, la N,N'-bis(etil)-N,N'-bis(4'-amino-3'-metilfenil)etilendiamina, el 1,8-bis(2,5-diaminofenoxi)-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-metilfenol, el 4-amino-3-fluorofenol, el 4-amino-3-hidroximetilfenol, el 4-amino-2-metilfenol, el 4-amino-2-hidroximetilfenol, el 4-amino-2-metoximetilfenol, el 4-amino-2-aminometilfenol, el 4-amino-2-( $\beta$ -hidroxietilaminometil)fenol, el 4-amino-2-fluorofenol y sus sales de adición con un ácido.

Entre los orto-aminofenoles, se pueden citar, a modo de ejemplo, el 2-aminofenol, el 2-amino-5-metilfenol, el 2-amino-6-metilfenol, el 5-acetamido-2-aminofenol 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 piridínicos, se pueden citar los compuestos descritos, por ejemplo, en las patentes GB 1.026.978 y GB 1.153.196, como la 2,5-diaminopiridina, la 2-(4-metoxifenil)amino-3-aminopiridina, la 2,3-diamino-6-metoxipiridina, la 2-( $\beta$ -metoxietil)amino-3-amino-6-metoxipiridina, la 3,4-diaminopiridina y sus sales de adición con un ácido.

Otras bases de oxidación piridínicas útiles en la presente invención son las bases de oxidación 3-aminopirazolo[1,5-a]piridinas o sus sales de adición descritas, 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-acetilaminopirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina, la 2-morfolin-4-il-pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina, el ácido 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-carboxílico, la 2-metoxipirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina, el (3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-7-il)-metanol, el 2-(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-5-il)etanol, el 2-(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-7-il)etanol, el (3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)metanol, la 3,6-diaminopirazolo[1,5-a]piridina, la 3,4-diaminopirazolo[1,5-a]piridina, la pirazolo[1,5-a]piridino-3,7-diamina, la 7-morfolin-4-il-pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina, la pirazolo[1,5-a]piridino-3,5-diamina, la 5-morfolin-4-il-pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina, el 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-5-il)-(2-hidroxietil)amino]etanol, el 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-7-il)-(2-hidroxietil)amino]etanol, el 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-5-ol, el 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-4-ol, el 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-6-ol y el 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-7-ol, así como sus sales de adición con un ácido.

o con una base.

Entre los derivados pirimidínicos, se pueden citar los compuestos descritos, por ejemplo, en las patentes DE 2.359.399, JP 88-169571, JP 05-63124 y EP 0.770.375 o en la solicitud de patente WO 96/15765, como la 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, la 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina, la 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, la 2,4-dihidroxi-5,6-diaminopirimidina o la 2,5,6-triaminopirimidina, y los derivados pirazolopirimidínicos, tales como los mencionados en la solicitud de patente FR-A-2.750.048 y entre los cuales se pueden citar la pirazolo[1,5-a]pirimidino-3,7-diamina, la 2,5-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidino-3,7-diamina, la pirazolo[1,5-a]pirimidino-3,5-diamina, la 2,7-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidino-3,5-diamina, el 3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-7-ol, el 3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol, el 2-(3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamino)etanol, el 2-(7-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-3-ilamino)etanol, el 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-7-il)-(2-hidroxietil)amino]etanol, el 2-[(7-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxietil)amino]etanol, la 5,6-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidino-3,7-diamina, la 2,6-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidino-3,7-diamina, la 2,5,N7,N7-tetrametilpirazolo[1,5-a]pirimidino-3,7-diamina, la 3-amino-5-metil-7-imidazolilpropilaminopirazolo[1,5-a]pirimidina y sus sales de adición con un ácido y sus formas tautoméricas, cuando existe un equilibrio tautomérico.

Entre los derivados pirazólicos, se pueden citar los compuestos descritos en las patentes DE 3.843.892 y DE 4.133.957 y en las solicitudes de patente WO94/08969, WO 94/08970, FR-A-2.733.749 y DE 195 43 988, como el 4,5-diamino-1-metilpirazol, el 4,5-diamino-1-( $\beta$ -hidroxietil)pirazol, el 3,4-diaminopirazol, el 4,5-diamino-1-(4'-clorobencil)pirazol, el 4,5-diamino-1,3-dimetilpirazol, el 4,5-diamino-3-metil-1-fenilpirazol, el 4,5-diamino-1-metil-3-fenilpirazol, el 4-amino-1,3-dimetil-5-hidrazinopirazol, el 1-bencil-4,5-diamino-3-metilpirazol, el 4,5-diamino-3-terc-butil-1-metilpirazol, el 4,5-diamino-1-terc-butil-3-metilpirazol, el 4,5-diamino-1-( $\beta$ -hidroxietil)-3-metilpirazol, el 4,5-diamino-1-etil-3-metilpirazol, el 4,5-diamino-1-etil-3-(4'-metoxifenil)pirazol, el 4,5-diamino-1-etil-3-hidroximetilpirazol, el 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-metilpirazol, el 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-isopropilpirazol, el 4,5-diamino-3-metil-1-isopropilpirazol, el 4-amino-5-(2'-aminoetil)amino-1,3-dimetilpirazol, el 3,4,5-triaminopirazol, el 1-metil-3,4,5-triaminopirazol, el 3,5-diamino-1-metil-4-metilaminopirazol, el 3,5-diamino-4-( $\beta$ -hidroxietil)amino-1-metilpirazol y sus sales de adición con un ácido.

La o las bases de oxidación presentes en la composición de la invención están, en general, presentes cada una de ellas 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%.

En general, las sales de adición de las bases de oxidación y de los copulantes utilizables en el marco de la invención son especialmente seleccionadas entre las sales de adición con un ácido, tales como los clorhidratos, los bromhidratos, los sulfatos, los citratos, los succinatos, los tartratos, los lactatos, los tosilatos, los bencenosulfonatos, los fosfatos y los acetatos, y las sales de adición con una base, tal como la sosa, la potasa, el amoníaco, las aminas o las alcanolaminas.

La composición tintórea conforme a la invención puede además contener uno o más colorantes directos, que pueden ser especialmente seleccionados entre los colorantes nitrados de la serie bencénica, los colorantes directos azoicos y los colorantes directos metínicos. Estos colorantes directos pueden ser de naturaleza no iónica, aniónica o catiónica.

El medio apropiado para la tinción, también llamado soporte de tinción, está generalmente constituido por agua o por una mezcla de agua y de al menos un solvente orgánico para solubilizar los compuestos que no serían suficientemente solubles en agua. A modo de solvente orgánico, se pueden citar, por ejemplo, los alcoholes inferiores C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tales como el etanol y el isopropanol, y los polioles y éteres de polioles, como el 2-butoxietanol, el propilenglicol, el éter monometílico de propilenglicol y el éter monoetilico y el éter monometílico del dietilenglicol, así como los alcoholes aromáticos, como el alcohol bencílico o el fenoxietanol, y sus mezclas.

Los solventes están preferentemente presentes en proporciones preferentemente comprendidas entre el 1 y el 40% en peso aproximadamente con respecto al peso total de la composición tintórea, y aún más preferiblemente entre el 5 y el 30% en peso aproximadamente.

La composición tintórea conforme a la invención puede igualmente contener diversos adyuvantes clásicamente utilizados en las composiciones para la tinción del cabello, tales como agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfotéricos o zwitteriónicos o sus mezclas, polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfotéricos o zwitteriónicos o sus mezclas, agentes espesantes minerales u orgánicos, y en particular los espesantes asociativos poliméricos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfotéricos, 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 y agentes opacificantes.

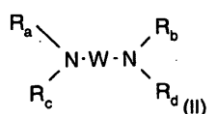
Los adyuvantes anteriores están, en general, presentes en una cantidad comprendida para cada uno de ellos entre el 0,01 y el 20% en peso con respecto al peso de la composición.

Por supuesto, el experto en la técnica velará por seleccionar este o estos eventuales compuestos complementarios de tal forma que las propiedades ventajosas intrínsecamente ligadas a la composición de tinción de oxidación según la invención no resulten alteradas, o no lo sean substancialmente, por la o las adiciones contempladas.

5 El pH de la composición tintórea conforme a la invención está generalmente comprendido entre 3 y 12 aproximadamente, y preferentemente entre 5 y 11 aproximadamente. Puede ser ajustado al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalinizantes habitualmente utilizados en tinción de las fibras queratínicas, o bien con la ayuda de sistemas tampón clásicos.

10 Entre los agentes acidificantes, se pueden citar, a modo de ejemplo, los ácidos minerales u orgánicos, como el ácido clorhídrico, el ácido orto-fosfórico, el ácido sulfúrico, los ácidos carboxílicos, como el ácido acético, el ácido tartárico, el ácido cítrico y el ácido láctico, y los ácidos sulfónicos.

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



15 donde W es un resto de propileno eventualmente sustituido por un grupo hidroxilo o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub> y R<sub>d</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

20 La composición tintórea según la invención puede presentarse en formas diversas, tales como en forma de líquidos, de cremas o de geles, o en cualquier otra forma apropiada para realizar una tinción de las fibras queratínicas, y especialmente del cabello humano.

25 El procedimiento de la presente invención es un procedimiento en el cual se aplica sobre las fibras la composición según la presente invención tal como se ha definido anteriormente y se revela el color con ayuda de un agente oxidante. Se puede revelar el color a pH ácido, neutro o alcalino y el agente oxidante puede ser añadido a la composición de la invención justo en el momento de su empleo, o puede ser utilizado a partir de una composición oxidante que lo contenga, aplicada simultánea o secuencialmente con respecto a la composición de la invención.

30 Según un modo de realización particular, se mezcla la composición según la presente invención, preferentemente en el momento de su empleo, con una composición que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un agente oxidante, estando presente este agente oxidante en una cantidad suficiente para desarrollar una coloración. Se aplica después la mezcla obtenida sobre las fibras queratínicas. Después de un tiempo de reposo de 3 a 50 minutos aproximadamente, preferentemente 5 a 30 minutos aproximadamente, se aclaran las fibras queratínicas, se lavan con champú, se aclaran de nuevo y luego se secan.

35 Los agentes oxidantes clásicamente utilizados para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas son, por ejemplo, el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos, las persales, tales como los perboratos y persulfatos, los perácidos y las enzimas oxidasas, entre las cuales se pueden citar las peroxidadas, las oxidoreductasas de 2 electrones, tales como las uricasas, y las oxigenasas de 4 electrones, como las lacasas. El peróxido de hidrógeno resulta particularmente preferido.

La composición oxidante puede igualmente contener diversos adyuvantes clásicamente utilizados en las composiciones para la tinción del cabello y tales como los definidos anteriormente.

40 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 aplicada sobre las fibras queratínicas varía preferentemente entre 3 y 12 aproximadamente, y aún más preferiblemente entre 5 y 11. Puede ser ajustado al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalinizantes habitualmente utilizados en tinción de las fibras queratínicas y tales como los definidos anteriormente.

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

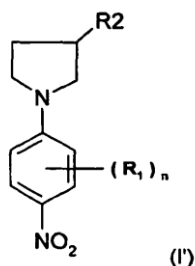
La invención tiene también por objeto un dispositivo de varios compartimentos o "kit" de tinción, en el cual un primer compartimento guarda la composición tintórea de la presente invención antes definida y un segundo compartimento guarda una composición oxidante. Este dispositivo puede ir equipado de un medio que permita administrar sobre el

cabello la mezcla deseada, tal como los dispositivos descritos en la patente FR-2.586.913 a nombre de la solicitante.

A partir de este dispositivo, es posible teñir las fibras queratínicas a partir de un procedimiento que comprende la mezcla de una composición tintórea que tiene al menos una base de oxidación de fórmula (I) con un agente oxidante y la aplicación de la mezcla obtenida sobre las fibras queratínicas durante un tiempo suficiente para desarrollar la coloración deseada.

5

La presente invención tiene también por objeto compuestos nitro de la fórmula (I') siguiente, que son compuestos intermediarios en la síntesis de los derivados de fórmula (I).



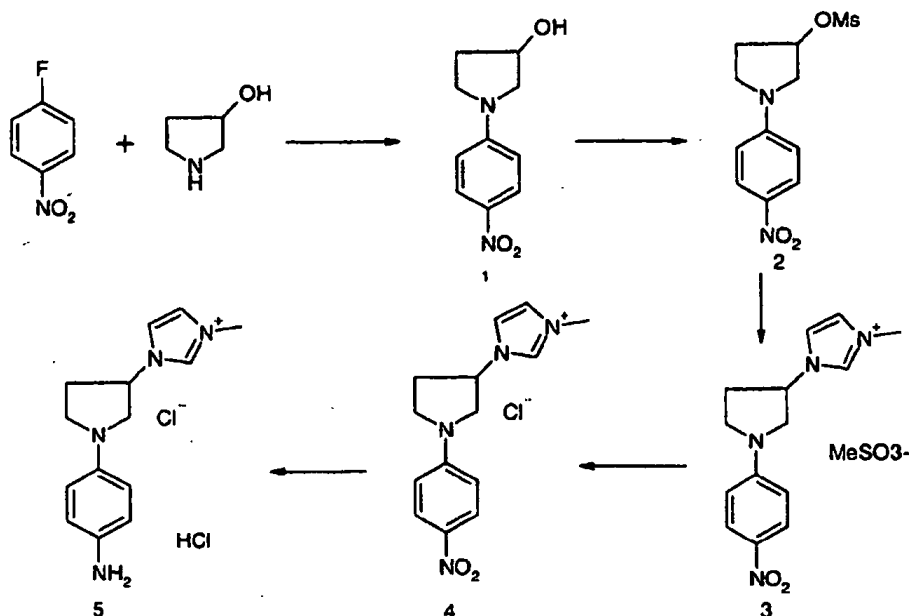
donde  $R_1$ ,  $n$  y  $R_2$  son tal como se ha definido anteriormente.

10 Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención sin, no obstante, presentar un carácter limitativo.

«Los compuestos de la presente invención pueden ser obtenidos por aplicación o adaptación de los métodos conocidos. En particular, pueden ser obtenidos por adaptación de los métodos descritos anteriormente.»

### Ejemplos

#### Ejemplo 1: síntesis del cloruro de 1-metil-3-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]-3H-imidazol-1-ilo, clorhidrato



15

#### Síntesis del 1-(4-nitrofenil)pirrolidin-3-ol (1)

En un matraz de tres bocas, se introducen 2 g de 1-fluoro-4-nitrobenzene (0,0155 mol), 1,3 g de hidrógeno carbonato de sodio (0,0155 mol) y 15 ml de una mezcla de dioxano/agua (8/2). Se añaden a esta mezcla rápidamente 1,35 g de 3-pirrolidinol (0,0155 mol) racémico. Se calienta la mezcla heterogénea a reflujo (87°C) durante 10 horas. Se vierte entonces la mezcla de reacción en agua helada; se obtiene un precipitado amarillo, que se filtra y se aclara con agua. Tras secar a vacío en presencia de  $P_2O_5$ , se obtuvieron 2,95 g de un sólido amarillo (rendimiento 97%).

20

## ES 2 384 456 T3

RMN <sup>1</sup>H (DMSO d<sub>6</sub>, 200 MHz. ppm) conforme al producto esperado: 8,04 (d, J = 9 Hz, 2H); 6,58 (d, J = 9 Hz, 2H); 5,06 (d, J =3,6 Hz, 1H); 4,41 (m, 1H); 3,45 (m, 3H); 3,20 (m, 1 H); 2,04 (m, 2H).

Análisis elemental:				
%	C	H	N	O
Calculado	57,89	5,81	13,45	23,05
Encontrado	57,17	5,72	13,23	23,28

5 Síntesis del éster de ácido metanosulfónico del 1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-ilo (2)

Se añaden a 83,3 g (0,4 mol) de N-(4-nitrofenil)-3-hidroxipirrolidina (1) en solución en 625 ml de THF anhidro y 72,7 ml (0,6 mol) de trietilamina gota a gota 40 ml (0,516 mol) de cloruro de mesilo a 5°C. Se deja regresar a temperatura ambiente y se vierte luego en hielo. Tras escurrir y secar el precipitado, se obtienen 109 g de polvo amarillo (2).

Punto de fusión: 203°C.

10 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz-DMSO) ppm: 8,09 (d, 2H); 6,68 (d, 2H); 5,47 (m, 1H); 3,77-3,48 (m, 4H); 3,28 (s, 3H); 2,35 (m, 2H).

Masa ESI+: m/z=287 [MH+].

Síntesis del metanosulfonato de 1-metil-3-[1-(4-nitrofenil)pirrolidin-3-il]-3H-imidazol-1-io (3)

15 Se calientan 23 g (0,08 mol) del éster del ácido metanosulfónico del 1-(4-nitrofenil)pirrolidin-3-ilo (2) durante 8 horas a 85°C en 150 g de 1-metilimidazol (1,82 mol). Se agita esta solución en 2 l de acetato de etilo hasta la cristalización. Tras filtración y secado, se obtienen 24 g de polvo amarillo (3).

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz-DMSO) ppm: 9,44 (s, 1H); 8,29 (d, 2 H); 8,07 (m, 1H); 7,96 (m, 1H); 6,91 (d, 2H); 5,48 (m, 1H); 4,16 (m, 1H); 4,02 (s, 3H); de 3,98 a 3,79 (m, 4H); 2,85 (m, 1H); 2,69 (m, 1H); 2,50 (s, 3H).

Masa ESI+: m/z=273 [M+].

20 Síntesis del cloruro de 1-metil-3-[1-(4-nitrofenil)pirrolidin-3-il]-3H-imidazol-1-io (4)

Se agitan 23 g (0,0624 mol) de metanosulfonato de 1-metil-3-[1-(4-nitrofenil)pirrolidin-3-il]-3H-imidazol-1-io (3) en solución en 200 ml de agua con 500 g de resinas intercambiadoras de iones Amberlite IRA-402 durante 14 horas; se separa la resina por filtración y se concentra el filtrado y se recoge después en isopropanol. Se recupera el polvo amarillo por filtración y luego se seca. Se obtienen 16,5 g de cloruro de 1-metil-3-[1-(4-nitrofenil)pirrolidin-3-il]-3H-imidazol-1-io (4).

25 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz-DMSO) ppm: 9,35 (s, 1H); 8,11 (m, 2H); 8,90 (m, 1H); 7,78 (m, 1H); 6,71 (m, 2H); 5,31 (m, 1H); 4,37 (m, 1H); de 3,98 a 3,95 (m, 1H); 3,85 (s, 3H); de 3,83 a 3,69 (m, 4H); de 2,51 a 2,49,(m, 2H).

Masa ESI+: m/z=307 [M+].

Síntesis del cloruro de 1-metil-3-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]-3H-imidazol-1-io, clorhidrato (5)

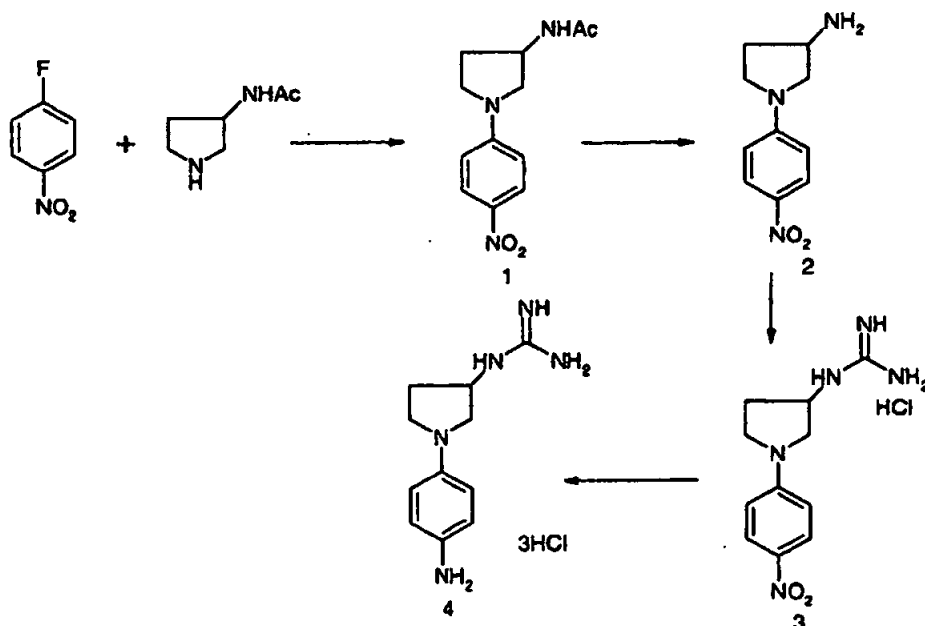
30 Se hidrogenan 16 g (0,0518 mol) del derivado (4) anterior en solución en 600 ml de etanol en presencia de paladio sobre carbón bajo una presión de hidrógeno de 8 bares. Tras filtración del catalizador, se aísla el derivado (5) esperado en forma de clorhidrato.

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz-DMSO) ppm; 8,86 (s, 1H); 7,59 (t, 1H); 7,54 (t, 1H); 7,41 (m, 2H); 6,89 (m, 2H); 5,33 (m, 1H); 3,97 (m, 3H); 3,85 (m, 2H); 3,71 (m, 1H); 3,50 (m, H); 2,76 (m, 1H); 2,51 (m, 1H).

35 Masa ESI+: m/z=243 [M+].

**Ejemplo 2: síntesis del triclorhidrato de N-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]guaninidina**





#### Síntesis de la N-[1-(4-nitrofenil)pirrolidin-3-il]acetamida (1)

- 5 Tras disolución de 56,4 g de 1-fluoro-4-nitrobenzene (0,4 mol) y de 51,2 g de 3-acetamidopirrolidina (0,4 mol) en 400 ml de NMP, se añaden bajo atmósfera de nitrógeno 66,4 g de carbonato de potasio (0,48 mol) y se calienta a 100°C durante 18 h. Se deja enfriar y se vierte luego el medio de reacción en 2 l de agua. Se filtra el precipitado amarillo formado, se lava con agua y se seca después en una estufa a vacío sobre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Se obtienen así 100 g (100%) de N-[1-(4-nitrofenil)pirrolidin-3-il]acetamida (1) en forma de un sólido amarillo.

#### Síntesis de la 1-(4-nitrofenil)pirrolidin-3-ilamina (2)

- 10 En un matraz de tres bocas de 2 l, se introducen en suspensión 100 g (0,4 mol) de N-[1-(4-nitrofenil)pirrolidin-3-il]acetamida (1) en una solución que contiene 300 ml de ácido clorhídrico al 37% y 660 ml de agua. Se calienta el medio de reacción a 90°C durante 7 h 45 min. Tras enfriar, se neutraliza el medio suavemente con 300 ml de sosa acuosa al 35% (pH=8 aproximadamente). Se filtra entonces el sólido resultante y se lava luego con agua hasta la neutralidad de las aguas de lavado. Se seca luego el producto a vacío sobre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Se obtienen así 74 g (89%) de 1-(4-nitrofenil)pirrolidin-3-ilamina (2) en forma de un sólido amarillo.

#### 15 Síntesis de la N-[1-(4-nitrofenil)pirrolidin-3-il]guaninidina (3)

Se calientan 2,07 g (0,01 mol) de [1-(4-nitrofenil)pirrolidin-3-il]amina (2) a 90°C en 10 ml de DMF. Se añaden lentamente 1,32 g (0,009 mol) de monoclóhidrato de 1-amidinopirazol al medio de reacción. Se calienta durante 8 horas. Se precipita así un sólido amarillo. Se filtra el sólido así obtenido, se lava con etanol y se seca a vacío, para obtener 2 g de un polvo amarillo (3) (70%).

- 20 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO) ppm: 8,08 (m, 2H), 6,66 (m, 2H), 4,34 (m, 1H), 3,72 (m, 2H), 3,56 (m, 1H), 3,48 (m, 1H), 3,33 (m, 1H), 2,31 (m, 1H), 2,02 (m, 1H).

Masa ESI+: m/z=250(MH+).

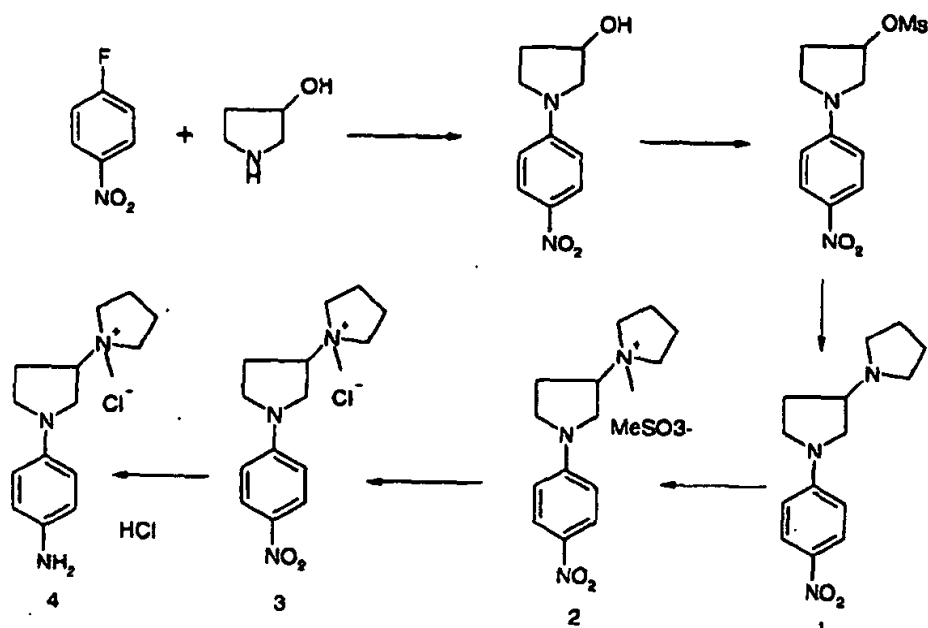
#### Síntesis del triclóhidrato de N-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]guaninidina (4)

- 25 Se hidrogenan 1,8 g (0,063 mol) del derivado anterior (3) en solución en 50 ml de etanol y 550 ml de agua en presencia de paladio sobre carbón bajo una presión de hidrógeno de 8 bares; tras la filtración del catalizador, se aísla el derivado esperado (4) en forma de clorhidrato (60%).

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO) ppm: 7,52 (m, 2H), 7,31 (m, 2H), 4,53 (m, 1H), 3,94 (dd, 1H), 3,84 (m, 1H), 3,72 (m, 2H), 2,64 (m, 1H), 2,28 (m, 1H).

Masa ESI+: m/z=220(MH+).

#### 30 Ejemplo 3: síntesis del cloruro de 1'-(4-aminofenil)-1-metil[1,3]bipirrolidinil-1-ilo, clorhidrato



#### Síntesis del 1'-(4-nitrofenil)-[1,3']bipirrolidinilo (1)

Se calientan 5 g (0,0174 mol) de éster del ácido metanosulfónico y 1-(4-nitrofenil)pirrolidin-3-ilo 2 durante 2 horas a 85°C en 30 ml de pirrolidina. Se vierte esta mezcla en agua helada hasta la cristalización. Tras filtración y secado, se cromatografía el polvo amarillo obtenido, eluyendo con diclorometano/metanol (98/2), y se recuperan 2,6 g de derivado (1) (rendimiento 53%).

Punto de fusión=114°C.

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO) ppm: 8,04 (m, 2H); 6,61 (m, 2H); 3,60 (m, 2H); 3,40 (m, 1H); 3,24 (m, 1H); 2,86 (m, 1H); 2,50 (m, 2H); 2,16 (m, 1H); 1,92 (m, 1H); 1,70 (m, 4H).

10 Masa ESI+: m/z=262(MH+).

#### Síntesis del cloruro de 1-metil-1'-(4-nitrofenil)-[1,3']bipirrolidinil-1-ilo (3)

Se agitan 24,8 g (0,095 mol) de 1'-(4-nitrofenil)-[1,3']bipirrolidinilo (1) en 330 ml de acetato de etilo. Se añaden 10 ml (0,105 mol) de sulfato de dimetilo y se calienta la mezcla de reacción a reflujo durante 4 h. Se deja retornar a la temperatura ambiente. Se filtra el sólido amarillo, se lava con acetato de etilo y se seca a vacío. Se procede a un intercambio de iones sobre Amberlite IRA-402. Se obtienen 21 g de un polvo amarillo (3) (75%).

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, D<sub>2</sub>O) ppm: 7,96 (m, 2H); 6,51 (m, 2H); 4,3 (m, 1H); 3,78-3,39 (m, 8H); 2,98 (s, 3H); 2,97-2,42 (m, 2H); 2,16 (m, 4H).

Masa ESI+: m/z=276 (M+).

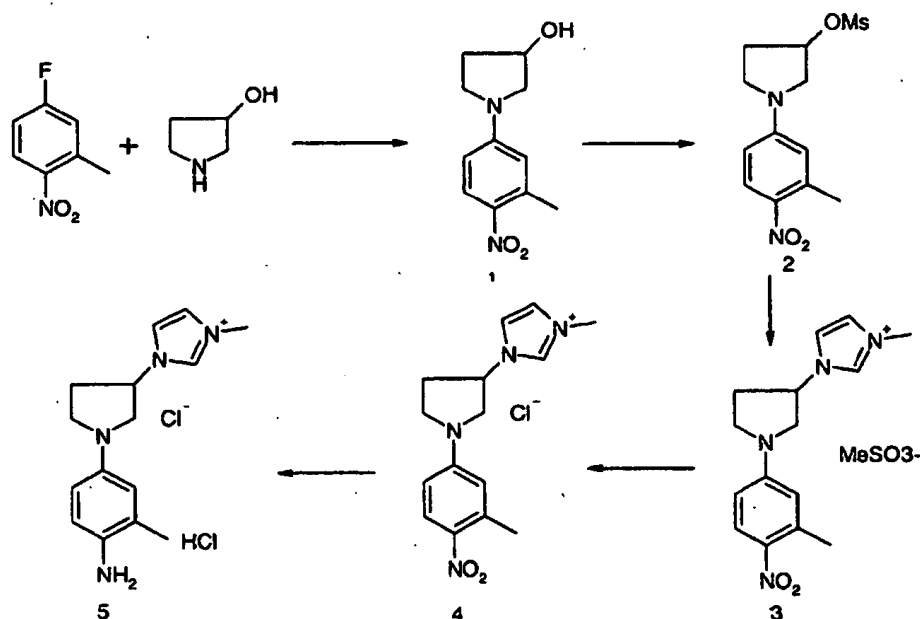
#### Síntesis del cloruro de 1'-(4-aminofenil)-1-metil-[1,3']bipirrolidinil-1-ilo, clorhidrato (4)

20 Se hidrogenan 21 g (0,067 mol) del derivado anterior (3) en solución en 700 ml de etanol en presencia de paladio sobre carbón bajo una presión de hidrógeno de 10 bares; tras la filtración del catalizador, se aísla el derivado esperado (4) en forma de clorhidrato.

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO) ppm: 2,29 (m, 4 H); 2,49 (m, 1H); 2,63 (m, 1H); 3,1 (s, 3H); 3,35 (m, 1H); 3,69 (m, 7H); 3,8 (dd, 1H); 4,42 (m, 1H); 6,86 (m, 2H); 7,35 (m, 2H).

25 Masa ESI+: m/z=246 (M+).

**Ejemplo 4: síntesis del cloruro de 3-[1-(4-amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]-1-metil-3H-imidazol-1-ilo, clorhidrato**



#### Síntesis del 1-(3-metil-4-nitrofenil)pirrolidin-3-ol (1)

5 En un matraz de tres bocas, se introducen 38,78 g de 5-fluoro-2-nitrotolueno (0,25 mol), 41,4 g de carbonato de potasio (0,3 mol) y 200 ml de N-metilpirrolidinona. Se añaden a esta mezcla 26,13 g de 3-pirrolidinol (0,3 mol). Se agita la mezcla heterogénea a temperatura ambiente durante 12 horas. Se vierte entonces la mezcla de reacción en agua helada; se obtiene un precipitado amarillo, que se filtra y se aclara con agua. Después de secar a vacío en presencia de  $P_2O_5$ , se obtienen 55,56 g de un sólido amarillo (rendimiento 95%).

RMN  $^1H$  (400 MHz-DMSO) ppm: 8,01 (d, 1H); 6,50-6,46 (m, 2H); 5,04 (m, 1H); 4,42 (m, 1H); 3,50-3,42 (m, 3H); 3,24-3,21 (m, 1H); 2,56 (s, 3H); 2,15-1,90 (m, 2H).

#### 10 Síntesis del éster de ácido metanosulfónico del 1-(3-metil-4-nitrofenil)pirrolidin-3-ilo (2)

Se añaden gota a gota a 35,56 g (0,16 mol) de 1-(3-metil-4-nitrofenil)pirrolidin-3-ol (1) en solución en 500 ml de THF anhidro y 29 ml (0,24 mol) de trietilamina 16 ml (0,21 mol) de cloruro de mesilo a 5°C. Se deja retornar a la temperatura ambiente, se agita durante una hora y se vierte luego en hielo. Después de escurrir y de secar el precipitado, se obtienen 48 g de polvo amarillo (2).

15 RMN  $^1H$  (400 MHz-DMSO) ppm: 7,98-7,95 (m, 1H); 6,50-6,47 (m, 2H); 5,4 (m, 1H); 3,64-3,39 (m, 4H); 3,21 (s, 3H); 2,50 (s, 3H); 2,27-2,24 (m, 2H).

#### Síntesis del metanosulfonato de 1-metil-3-[1-(3-metil-4-nitrofenil)pirrolidin-3-il]-3H-imidazol-1-io (3)

20 Se calientan 6 g (0,02 mol) del éster del ácido metanosulfónico del 1-(3-metil-4-nitrofenil)pirrolidin-3-ilo (2) durante 12 horas a 90°C en 30 ml de 1-metilimidazol. Se agita esta solución en 2 l de acetato de etilo hasta la cristalización. Tras filtración y secado, se obtienen 6,6 g de polvo amarillo (3).

RMN  $^1H$  (400 MHz-DMSO) ppm: 8,07 (s, 1H); 7,72 (m, 1H); 7,43 (s, 1H); 7,42 (m, 1H); 6,28-6,23 (m, 2H); 5,16 (m, 1H); 3,81-3,77 (m, 4H); 3,67-3,43 (m, 3H); 2,68 (s, 3H); 2,59 (m, 1H); 2,35 (m, 1H); 2,28 (s, 3H).

Masa ESI+: m/z= 287 [M+].

#### Síntesis del cloruro de 1-metil-3-[1-(3-metil-4-nitrofenil)pirrolidin-3-il]-3H-imidazol-1-io (4)

25 Se agitan 6,5 g (0,017 mol) de metanosulfonato de 1-metil-3-[1-(3-metil-4-nitrofenil)pirrolidin-3-il]-3H-imidazol-1-io (3) en solución en 200 ml de agua con 200 g de resina intercambiadora de iones Amberlite IRA-402 durante 12 horas; se separa la resina por filtración y se concentra el filtrado y se recoge después en isopropanol. Se recupera el polvo amarillo por filtración y luego se seca. Se obtienen 3,4 g de un polvo amarillo (4).

RMN  $^1H$  (400 MHz-DMSO) ppm: 8,72 (s, 1H); 7,65 (m, 1H); 7,43 (s, 1H); 7,37 (m, 1H); 6,22-6,17 (m, 2H); 5,16 (m,

1H); 3,78 (m, 4H); 3,64-3,40 (m, 3H); 2,60-2,56 (m, 1H); 2,40-2,37 (m, 1H); 2,23 (s, 3H).

Masa ESI+:  $m/z = 287$  [M+].

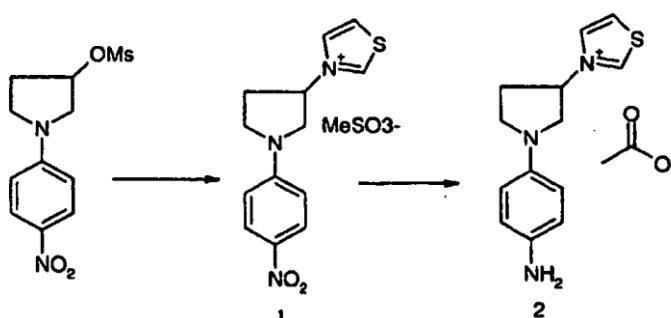
Síntesis del cloruro de 1-metil-3-[1-(3-metil-4-aminofenil)pirrolidin-3-il]-3H-imidazol-1-ilo, clorhidrato (5)

- 5 Se hidrogenan 3,2 g (0,01 mol) del derivado (4) anterior en solución en 300 ml de etanol en presencia de paladio sobre carbón bajo una presión de hidrógeno de 9 bares. Tras la filtración del catalizador, se aísla el derivado (5) esperado en forma de clorhidrato.

RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz-DMSO) ppm: 7,35 (m, 2H); 6,86 (m, 2H); 4,42 (m, 1H); 3,8 (dd, 1H); 3,69 (m, 7H); 3,35 (m, 1H); 3,1 (s, 3H); 2,63 (m, 1H); 2,49 (m, 1H); 2,29 (m, 4H).

Masa ESI+:  $m/z = 257$  [M+].

10 **Ejemplo 5: Acetato de 3-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]tiazol-3-ilo**



Síntesis del metanosulfonato de 3-[1-(4-nitrofenil)pirrolidin-3-il]-1,3-tiazol-3-ilo (1)

- 15 En un matraz de tres bocas, se introducen 1,14 g de metanosulfonato de 1-(4-nitrofenil)pirrolidin-3-ilo (0,004 mol), 0,01 g de yoduro de sodio y 5 g (0,059 mol) de tiazol. Se calienta la mezcla heterogénea a 110°C durante 18 horas. Se vierte entonces la mezcla de reacción en 100 ml de acetato de etilo; se obtiene un precipitado amarillo, que se filtra y se aclara con agua. Después de secar a vacío en presencia de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , se obtiene 1 g de un sólido amarillo, que se recristaliza en isopropanol.

RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz-DMSO) ppm: 10,26 (dd, 1H); 8,64 (dd, 1H); 8,41 (dd, 1H); 8,12 (m, 2H); 6,74 (m, 2H); 5,72 (m, 1H); 4,05 (dd, 1H); 3,95 (dd, 1H); 3,76 (m, 1H); 3,62 (m, 1H); 2,76 (m, 1H); 2,6 (m, 1H); 2,31 (s, 3H).

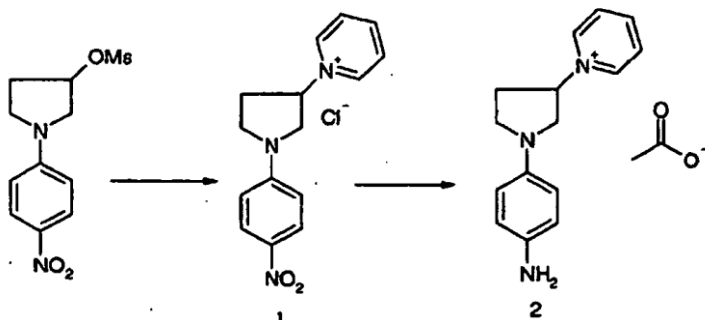
- 20 Masa ESI+:  $m/z = 270$  [M+].

Síntesis del acetato de 3-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]tiazol-3-ilo (2)

Tras reducción con zinc/ácido acético, se obtiene el cloruro de 1-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]tiazolio.

Masa ESI+:  $m/z = 246$  [M+].

**Ejemplo 6: Acetato de 1-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]piridinio**



25

## Síntesis del cloruro de 1-[1-(4-nitrofenil)pirrolidin-3-il]piridinio (1)

En un matraz de tres bocas, se introducen 7 g de metanosulfonato de 1-(4-nitrofenil)pirrolidin-3-ilo (0,0244 mol) en 60 ml de piridina. Se calienta la mezcla a 100°C durante 16 horas. Se filtra el precipitado; después de lavar con éter y de secar, se obtienen 8,5 g de polvo amarillo. Se pasa este polvo, tras disolución en 200 ml de agua, sobre resinas IRA402; tras evaporación y secado, se obtienen 5,4 g de cloruro de 1-[1-(4-nitrofenil)pirrolidin-3-il]piridinio. (1)

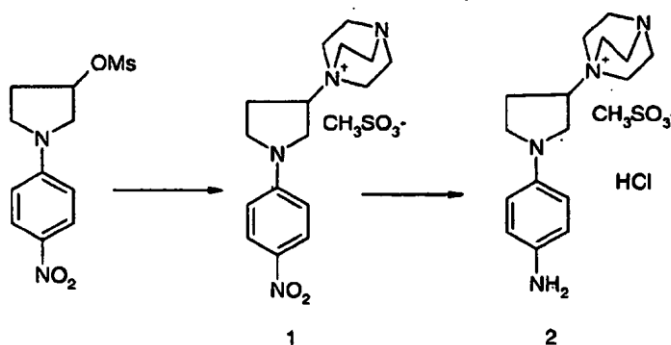
RMN <sup>1</sup>H (400 MHz-DMSO) ppm: 9,26 (m, 2H); 8,67 (m, 1H); 8,2 (m, 2H); 8,1 (m, 2H); 6,74 (m, 1H); 5,86 (m, 1H); 4,03 (dd, 1H); 3,84 (m, 1H); 3,62 (m, 1H); 2,84 (m, 1H); 2,67 (m, 1H).

Masa ESI+: m/z=270 [M+].

## Síntesis del acetato de 1-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]piridinio (2)

Tras reducción con zinc/ácido acético, se obtiene el acetato de 1-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]piridinio (2).

Masa ESI+: m/z=240 [M+].

**Ejemplo 7: Metanosulfonato de 1-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octano, clorhidrato**

## 15 Síntesis del metanosulfonato de 1-[1-(4-nitrofenil)pirrolidin-3-il]-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octano

En un matraz de tres bocas, se introducen 4,3 g de metanosulfonato de 1-(4-nitrofenil)pirrolidin-3-ilo (0,015 mol), 15 ml de metiletilcetona y 0,56 g (0,005 mol) de 1,4 diazabicyclo-2,2,2-octano. Se calienta la mezcla heterogénea a 95°C durante 10 horas. Se vierte entonces la mezcla de reacción en 150 ml de agua; se filtra el material insoluble; se extrae la fase acuosa con butanol 1 y se concentra después; se obtienen 0,8 g de polvo amarillo tras secar, correspondiente al metanosulfonato de 1-[1-(4-nitrofenil)pirrolidin-3-il]-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octano (1).

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz-DMSO) ppm: 8,14 (d, 2H); 6,72 (d, 2H); 3,67-4,26 (m, 4H); 3,41 (m, 7H); 3,06 (m, 6H); 2,35-2,56 (m, 4H); 2,30 (s, 3H).

Masa ESI+: m/z=303 [M+].

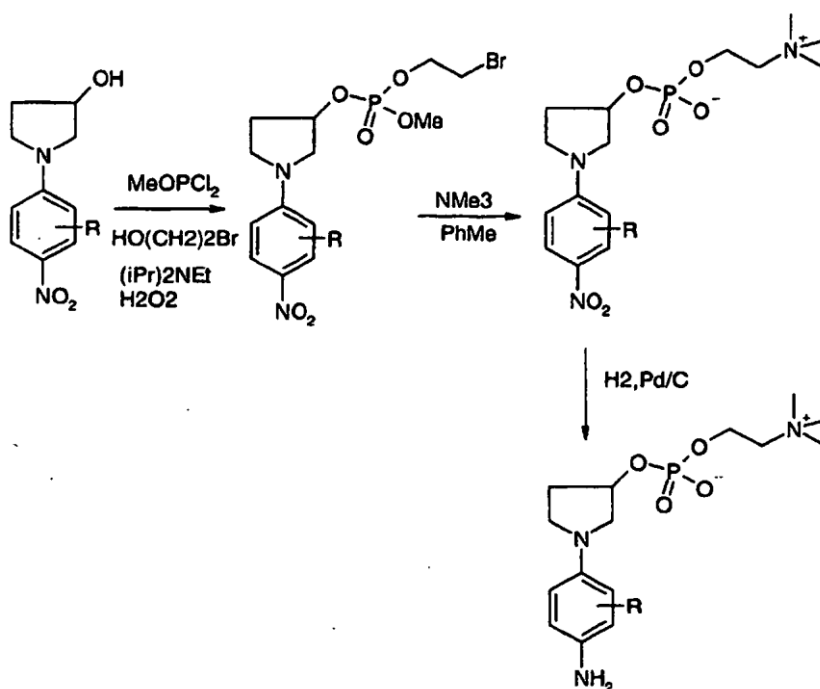
## Síntesis del metanosulfonato de 1-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octano, clorhidrato

Se hidrogenan 0,180 g de metanosulfonato de 1-[1-(4-nitrofenil)pirrolidin-3-il]-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octano bajo una presión de hidrógeno de 10 bares en presencia de paladio sobre carbón en etanol. Tras la filtración del catalizador, se aísla el derivado (2) esperado en forma de clorhidrato.

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz-D<sub>2</sub>O) ppm: 7,35 (m, 2H); 6,88 (m, 2H); 4,6 (m, 1H); 4,11 (t, 6H); 4,02 (m, 2H); 3,96 (t, 6H); 3,74 (m, 2H); 2,8 (s, 3H); 2,66 (m, 2H).

30 Masa ESI+: m/z=373 [M+].

**Ejemplo 8: Derivados de tipo [1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]oxofosforilcolina**



Se realiza la síntesis de los derivados [1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]oxofosforilcolina a partir del compuesto 1-(4-nitrofenil)pirrolidin-3-ol según el protocolo descrito por S. F. Martin, J. Org. Chem. 1994, 59, 4805-4820.

### Ejemplos de tinción

#### 5 Ejemplos 1 a 20 de tinción en medio alcalino

Ejemplos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Triclorhidrato de N-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]guaninidina (base)	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-	-	-	-	-
Clorhidrato de 1'-(4-aminofenil)-1-metil[1,3']bipirrolidinil-1-ilo (base)	-	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-	-
Cloruro de 3-[1-(4-amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]-1-metil-3H-imidazol-1-ilo, clorhidrato (base)	-	-	-	-	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol
Diclorhidrato de 2-(2,4-diaminofenoxy)etanol (copulante)	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-
Clorhidrato de 3-amino-2-cloro-6-metilfenol (copulante)	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-

3,6-Dimetil-1H-pirazolo[5,1-c]-[1,2,4]triazol (copulante)	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-
2-Metil-5-aminofenol (copulante)	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol
Soporte de tinción (1)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Agua desmineralizada c.s.p. (g)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Ejemplos	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Metanosulfonato de 1-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octano, clorhidrato (base)	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-	-	-	-
Acetato de 3-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]tiazol-3-io (base)	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-
Acetato de 1-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]piridinio (base)	-	-	-	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol
Diclorhidrato de 2-(2,4-diaminofenoxi)etanol (copulante)	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-
Clorhidrato de 3-amino-2-cloro-6-metilfenol (copulante)	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-
3,6-Dimetil-1H-pirazolo[5,1-c]-[1,2,4]triazol (copulante)	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	10 <sup>-3</sup> mol
2-Metil-5-aminofenol (copulante)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Soporte de tinción (1)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Agua desmineralizada c.s.p. (g)	100	100	100	100	100	100	100	100	100

(\*) Soporte de tinción (1) pH 9,5

Alcohol etílico de 96°	20,8 g
5 Metabisulfito de sodio en solución acuosa al 35%	0,23 g M.A.
Sal pentasódica del ácido dietilentriaminopentaacético en solución acuosa al 40%	0,48 g M.A.
Alquil(C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub> )poliglucósido en solución acuosa al 60%	3,6 g M.A.
Alcohol bencílico	2,0 g

## ES 2 384 456 T3

Polietilenglicol con 8 unidades de óxido de etileno	3,0 g
NH <sub>4</sub> Cl	4,32 g
Amoniaco al 20% de NH <sub>3</sub>	2,94 g

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

Se aplica cada mezcla obtenida sobre mechones de cabellos grises con un 90% de blancos. Después de 30 min. de reposo, se aclaran los mechones, se lavan con un champú estándar, se aclaran de nuevo y luego se secan.

Se obtuvieron los resultados de tinción siguientes.

Ejemplos	1	2	3	4	5	6
Tonalidad observada	Azul violeta	Violeta azul	Violeta rojo cromático	Violeta azul	Azul violeta	Azul violeta

10

Ejemplos	7	8	9	10	11
Tonalidad observada	Violeta rojo cromático	Azul violeta	Violeta	Violeta rojo cromático	Violeta rojo

Ejemplos	12	13	14	15	16
Tonalidad observada	Azul	Violeta	Rojo violeta cromático	Azul	Violeta azul

Ejemplos	17	18	19	20
Tonalidad observada	Violeta rojo cromático	Azul	Violeta	Rojo violeta cromático

### Ejemplos 21 a 46 de tinción en medio ácido

15 Se prepararon las composiciones tintóreas siguientes:

Ejemplos	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
Triclorhidrato de N-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]guanidina (base)	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-	-	-	-	-	-	-



ES 2 384 456 T3

Clorhidrato de 1'-(4-aminofenil)-1-metil[1,3']-bipirrolidin-1-io (base)	-	-	-	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-	-	-
Cloruro de 3-[1-(4-amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]-1-metil-3H-imidazol-1-io, clorhidrato (base)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol
Diclorhidrato de 2-(2,4-diaminofenoxi)etanol (copulante)	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-	-
Clorhidrato de 3-amino-2-cloro-6-metilfenol (copulante)	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-
2-Metil-5-aminofenol (copulante)	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-

lante)															
2-Amino- piridin-3-ol (copulante)	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-
3,6-Dime- til-1H-pira- zolo[5,1-c]- [1,2,4]- triazol (copu- lante)	-	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6-Hidroxi- 1H-indol (copu- lante)	-	-	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-	-	-	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol
Soporte de tinción (2)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Agua desmi- neralizada c.s.p. (g)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Ejemplos	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46
Metanosulfonato de 1-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octano, clorhidrato (base)	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-	-	-	-
Acetato de 3-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]tiazol-3-ilo (base)	-	-	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol	-	-
Acetato de 1-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]piridinio (base)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	10 <sup>-3</sup> mol
Diclorhidrato de 2-(2,4-diaminofenoxy)etanol (copulante)	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-
Clorhidrato de 3-amino-2-cloro-6-metilfenol (copulante)	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mol
2-Metil-5-aminofenol	-	-	10 <sup>-3</sup>	-	-	-	-	10 <sup>-3</sup>	-	-	-

ES 2 384 456 T3

(copulante)			mol					mol			
2-Aminopiridin-3-ol (copulante)	-	-	-	$10^{-3}$ mol	-	-	-	-	-	-	-
3,6-Dimetil-1H-pirazolo[5,1-c]-[1,2,4]triazol (copulante)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6-Hidroxi-1H-indol (copulante)	-	-	-	-	$10^{-3}$ mol	-	-	-	$10^{-3}$ mol	-	-
Soporte de tinción (2)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Agua desmineralizada c.s.p. (g)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

(\*) Soporte de tinción (2) pH 7

	Alcohol etílico de 96°	20,8 g
	Metabisulfito de sodio en solución acuosa al 35%	0,23 g M.A.
5	Sal pentasódica del ácido dietilentriaminopentaacético en solución acuosa al 40%	0,48 g M.A.
	Alquil(C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub> )poliglucósido en solución acuosa al 60%	3,6 g M.A.
	Alcohol bencílico	2,0 g
	Polietilenglicol con 8 unidades de óxido de etileno	3,0 g
10	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,28 g
	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,46 g

En el momento de su empleo, se mezcla cada composición con igual peso de agua oxigenada de 20 volúmenes (6% en peso). Se obtiene un pH final de 7.

15 Se aplica cada mezcla obtenida sobre mechones de cabellos grises con un 90% de blancos. Después de 30 min. de reposo, se aclaran los mechones, se lavan con un champú estándar, se aclaran de nuevo y luego se secan.

Se obtuvieron los resultados de tinción siguientes.

Ejemplos	21	22	23	24	25	26
Tonalidad observada	Azul violeta	Violeta azul	Violeta azul	Violeta castaño	Violeta rojo	Violeta castaño

Ejemplos	27	28	29	30	31	32
Tonalidad observada	Azul violeta	Violeta	Violeta rojo	Violeta castaño	Azul violeta	Violeta

Ejemplos	33	34	35	36	37	38
Tonalidad observada	Violeta rojo	Violeta castaño	Violeta castaño	Azul	Violeta	Violeta rojo

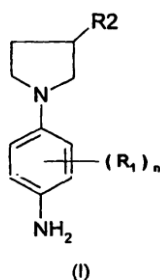
ES 2 384 456 T3

Ejemplos	39	40	41	42	43	44
Tonalidad observada	Gris castaño	Gris castaño	Azul	Violeta	Violeta rojo	Gris castaño

Ejemplos	45	46
Tonalidad observada	Azul	Violeta

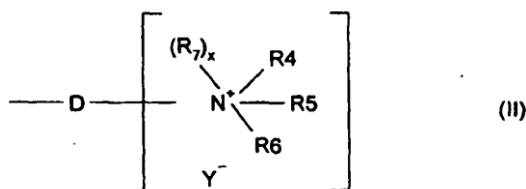
REIVINDICACIONES

1. Derivados de para-fenilendiamina substituidos por un grupo pirrolidinilo de fórmula (I) y sus sales de adición



donde

- 5           • n está comprendido entre 0 y 4, entendiéndose que, cuando n es superior o igual a 2, entonces los radicales R<sub>1</sub> pueden ser idénticos o diferentes;
- R<sub>1</sub> representa un átomo de halógeno; una cadena hidrocarbonada C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alifática o alicíclica, saturada o insaturada, pudiendo uno o más átomos de carbono estar reemplazados por un átomo de oxígeno, de nitrógeno, de silicio o de azufre o por un grupo SO<sub>2</sub>; o un radical onio Z, no llevando el radical R<sub>1</sub> unión peróxido ni radicales diazo, nitro o nitroso;
- 10           • R<sub>2</sub> representa un radical onio Z seleccionado entre los radicales Z de las fórmulas (II), (III) o (IV) siguientes o un radical -X-C=NR<sub>8</sub>-NR<sub>9</sub>R<sub>10</sub> o -XP(O)(O-)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, en el cual X representa un átomo de oxígeno o un radical -NR<sub>11</sub>, y R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> y R<sub>11</sub> representan un hidrógeno, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un radical hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- 15           • Fórmula (II)



donde

- 20           • D es un enlace covalente o una cadena de alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>, lineal o ramificada, que puede estar interrumpida por uno o más heteroátomos seleccionados entre el oxígeno, el azufre o el nitrógeno y que puede estar substituida por uno o más radicales hidroxilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o amino, y que puede llevar una o más funciones cetona;
- 25           • R<sub>4</sub> R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub>, tomados por separado, representan un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>; un radical monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical polihidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical arilo; un radical bencilo; un radical amidoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; o un radical aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> cuya amina está mono-, di- o trisubstituida por un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, amido o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonilo, a condición de que, si D representa un enlace covalente, entonces R<sub>4</sub> represente un radical arilo; un radical bencilo; un radical amidoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; o un radical aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> cuya amina está mono-, di- o trisubstituida por un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, amido o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonilo;
- 30           • R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> juntos, dos a dos, forman con el átomo de nitrógeno al que están unidos un anillo saturado carbonado de 4, 5, 6 ó 7 eslabones que puede contener uno o más heteroátomos, pudiendo el anillo catiónico estar substituido por un átomo de halógeno, un radical hidroxilo, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polihidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical carboxilo, un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, un radical tío, un radical tioalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)tío, un radical amino o un radical amino mono-, di- o trisubstituido por un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, amido o alquil(C<sub>1</sub>-
- 35

C<sub>6</sub>)sulfonilo;

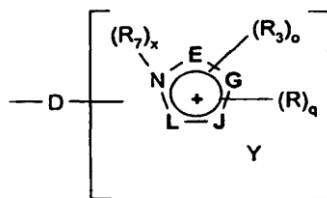
5 • R<sub>7</sub> representa un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical polihidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>; un radical arilo; un radical bencilo; un radical aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> cuya amina está mono- o disustituida por un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, amido o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonilo; un radical carboxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical carbamitalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical trifluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical sulfonamidoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical N-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamitalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; o un radical N-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonamidoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

10 • x es 0 ó 1:

- cuando x = 0, entonces el brazo de unión se une al átomo de nitrógeno que lleva los radicales R<sub>4</sub> a R<sub>8</sub>;

15 - cuando x = 1, entonces dos de los radicales R<sub>4</sub> a R<sub>6</sub> forman conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que se unen un anillo saturado de 4, 5, 6 ó 7 eslabones y D se une a un átomo de carbono del anillo saturado;

• Fórmula (III)



(III)

donde

20 • D es un enlace covalente o una cadena de alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>, lineal o ramificada, que puede estar interrumpida por uno o más heteroátomos seleccionados entre el oxígeno, el azufre o el nitrógeno y que puede estar sustituida por uno o más radicales hidroxilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o amino, y que puede llevar una o más funciones cetona;

25 • los vértices E, G, J y L, idénticos o diferentes, representan un átomo de carbono, de oxígeno, de azufre o de nitrógeno, para formar un anillo pirrólico, pirazólico, imidazólico, triazólico, oxazólico, isooxazólico, tiazólico o isotiazólico;

• q es un número entero comprendido entre 0 y 4 inclusive;

• o es un número entero comprendido entre 0 y 3 inclusive;

• q+o es un número entero comprendido entre 0 y 4;

30 • los R, idénticos o diferentes, representan un átomo de halógeno, un radical hidroxilo, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polihidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical carboxilo, un radical alquilcarbonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical tío, un radical tioalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)tío, un radical amino, un radical amino mono- o disustituido por un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, amido o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonilo, un radical monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un radical polihidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, entendiéndose que los radicales R son llevados por un átomo de carbono;

35 • los R<sub>3</sub>, idénticos o diferentes, representan un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polihidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical carbamitalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un radical bencilo, entendiéndose que los radicales R<sub>3</sub> son llevados por un nitrógeno;

40 • R<sub>7</sub> representa un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical polihidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>; un radical arilo; un radical bencilo; un radical aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>

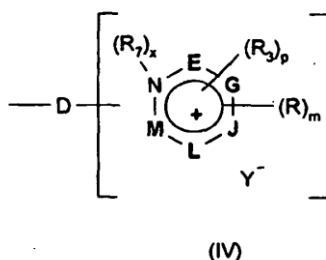
cuya amina está substituida por un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, amido o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonilo; un radical carboxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical carbamilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical trifluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical sulfonamidoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical N-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; o un radical N-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonamidoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

• x es 0 ó 1:

- cuando x = 0, el brazo de unión D se une al átomo de nitrógeno;

- cuando x = 1, el brazo de unión D se une a uno de los vértices E, G, J o L;

• Fórmula (IV)



donde:

• D es un enlace covalente o una cadena de alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>, lineal o ramificada, que puede estar interrumpida por uno o más heteroátomos seleccionados entre un átomo de oxígeno, de azufre o de nitrógeno y que puede estar substituida por uno o más radicales hidroxilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o amino, y que puede llevar una o más funciones cetona;

• los vértices E, G, J, L y M, idénticos o diferentes, representan un átomo de carbono, de oxígeno, de azufre o de nitrógeno y forman un anillo seleccionado entre los anillos piridínicos, pirimidínicos, pirazínicos, triazínicos y piridazínicos;

• p es un número entero comprendido entre 0 y 3 inclusive;

• m es un número entero comprendido entre 0 y 5 inclusive;

• p+m es un número entero comprendido entre 0 y 5;

• los R, idénticos o diferentes, representan un átomo de halógeno, un radical hidroxilo, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohidroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polihidroalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical carboxilo, un radical alquilcarbonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical tío, un radical tioalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)tío, un radical amino, un radical amino substituido por un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, amido o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonilo; un radical monohidroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un radical polihidroalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, entendiéndose que los radicales R son llevados por un átomo de carbono;

• los R<sub>3</sub>, idénticos o diferentes, representan un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohidroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polihidroalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical carbamilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un radical bencilo, entendiéndose que los radicales R<sub>3</sub> son llevados por un nitrógeno;

• R<sub>7</sub> representa un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical monohidroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical polihidroalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>; un radical arilo; un radical bencilo; un radical aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> cuya amina está mono- o disubstituida por un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, amido o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonilo; un radical carboxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical carbamilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical trifluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical sulfonamidoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical N-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; o un radical N-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonamidoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

• x es 0 ó 1:

- cuando x = 0, el brazo de unión D se une al átomo de nitrógeno;
- cuando x = 1, el brazo de unión D se une a uno de los vértices E, G, J, L o M;

Y representa un contraión.

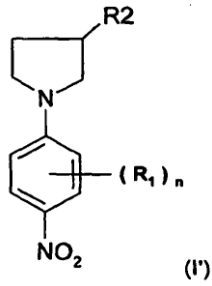
- 5 2. Derivados según la reivindicación 1, en los cuales n es igual a 0.
3. Derivados según la reivindicación 1, en los cuales n es igual a 1 y R<sub>1</sub> es un átomo de halógeno o una cadena hidrocarbonada C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alifática o alicíclica, saturada o insaturada, pudiendo uno o más átomos de carbono estar reemplazados por un átomo de oxígeno, de nitrógeno, de silicio o de azufre o por un grupo SO<sub>2</sub>, no llevando el radical R<sub>1</sub> unión peróxido ni radicales diazo, nitro o nitroso.
- 10 4. Derivados según la reivindicación 1, en los cuales R<sub>1</sub> es seleccionado entre el cloro, el bromo o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxialcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
5. Derivados según la reivindicación 4, en los cuales R<sub>1</sub> es seleccionado entre un radical metilo, hidroximetilo, 2-hidroxietilo, 1,2-dihidroxietilo, metoxi, isopropiloxi o 2-hidroxietoxi.
- 15 6. Derivados según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en los cuales R<sub>2</sub> de fórmula (II) es tal que x es igual a 0 y R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> por separado son seleccionados entre un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical polihidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un radical alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical amidoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, o R<sub>4</sub> con R<sub>5</sub> forman juntos un anillo de azetidina, pirrolidina, piperidina, piperazina o morfolina, siendo R<sub>6</sub> seleccionado en este caso entre un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polihidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aminoalquilo mono- o disubstituido por un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, amido o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonilo, un radical carbamialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un radical N-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.
- 20 7. Derivados según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en los cuales R<sub>2</sub> de fórmula (II) es tal que x es igual a 1; R<sub>7</sub> es seleccionado entre un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polihidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> cuya amina está mono- o disubstituida por un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, amido o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonilo, un radical carbamialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un radical N-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; y R<sub>4</sub> con R<sub>5</sub> forman juntos un anillo de azetidina, pirrolidina, piperidina, piperazina o morfolina, siendo R<sub>6</sub> seleccionado en este caso entre un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polihidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> cuya amina está mono- o disubstituida por un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, amido o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonilo, un radical carbamialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un radical N-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.
- 25 8. Derivados según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en los cuales D es un enlace covalente o una cadena de alquileno que puede estar substituida.
9. Derivados según la reivindicación 8, en los cuales R<sub>2</sub> de fórmula (III) es tal que los vértices E, G, J y L forman un anillo pirrólico, imidazólico, pirazólico, oxazólico, tiazólico y triazólico.
- 30 10. Derivados según la reivindicación 9, en los cuales los vértices E, G, J y L forman un anillo imidazólico.
- 40 11. Derivados según la reivindicación 1, en los cuales R<sub>2</sub> de fórmula (IV) es tal que los vértices E, G, J, L y M, con el nitrógeno del anillo, forman un anillo seleccionado entre los anillos piridínicos y pirimidínicos.
12. Derivados según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en los cuales R<sub>2</sub> de fórmula (III) o (IV) es tal que R, R<sub>7</sub> y R<sub>3</sub> son radicales alquilo que pueden estar substituidos.
- 45 13. Derivados según la reivindicación 1, en los cuales R<sub>2</sub> es un radical -X-C=NR<sub>8</sub>-NR<sub>9</sub>R<sub>10</sub>, X representa un átomo de oxígeno o un radical -NR<sub>11</sub> y R<sub>8</sub> R<sub>9</sub> R<sub>10</sub> y R<sub>11</sub> representan un hidrógeno, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un radical hidroxialquilo.
14. Derivados según la reivindicación 13, en los cuales X es -NR<sub>11</sub>, R<sub>8</sub> es un hidrógeno y R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> son seleccionados entre el hidrógeno o un radical alquilo.
15. Derivados según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 seleccionados entre:



- N'-[1-(4-Aminofenil)pirrolidin-3-il]-N,N-dimetilguanidina
  - N-[1-(4-Aminofenil)pirrolidin-3-il]guanidina
  - Cloruro de 3-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]-1-metil-3H-imidazol-1-io
  - Cloruro de [1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]dimetil-(3-trimetilsilanilpropil)amonio
- 5
- N'-[1-(4-Amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]-N,N-dimetilguanidina
  - N-[1-(4-Amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]guanidina
  - Cloruro de 3-[1-(4-amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]-1-metil-3H-imidazol-1-io
  - Cloruro de [1-(4-amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]dimetil-(3-trimetilsilanilpropil)amonio
  - Cloruro de 3-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]-1-(3-trimetilsilanilpropil)-3H-imidazol-1-io
- 10
- Cloruro de 3-[1-(4-amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]-1-(3-trimetilsilanilpropil)-3H-imidazol-1-io
  - Cloruro de 1'-(4-aminofenil)-1-metil[1,3']bipirrolidinil-1-io
  - Cloruro de 1'-(4-amino-3-metilfenil)-1-metil-[1,3']bipirrolidinil-1-io
  - Cloruro de 3-[[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-ilcarbamoil]metil]-1-metil-3H-imidazol-1-io
  - Cloruro de 3-[[1-(4-amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-ilcarbamoil]metil]-1-metil-3H-imidazol-1-io.
- 15
16. Derivados según la reivindicación 15 seleccionados entre el cloruro de 1-metil-3-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]-3H-imidazol-1-io, clorhidrato, el triclóhidrato de N-[1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]guanidina y el cloruro de 1'-(4-aminofenil)-1-metil[1,3']bipirrolidinil-1-io.
17. Derivados según la reivindicación 1, en los cuales la cadena D tiene un radical fosforilo.
18. Derivados según la reivindicación 17 seleccionados entre la [1-(4-aminofenil)pirrolidin-3-il]oxofosforilcolina y la [1-(4-amino-3-metilfenil)pirrolidin-3-il]oxofosforilcolina.
- 20
19. Composición tintórea que contiene, a modo de base de oxidación, al menos un derivado de para-fenilendiamina de fórmula (I) tal como se ha definido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18.
20. Composición según la reivindicación 19, que contiene además un copulante seleccionado entre las meta-fenilendiaminas, los meta-aminofenoles, los meta-difenoles, los copulantes naftalénicos, los copulantes heterocíclicos y sus sales de adición.
- 25
21. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 19 ó 20, que contiene una base de oxidación adicional aparte de las bases de oxidación de fórmula (I), seleccionada entre las para-fenilendiaminas, las bisfenilalquilendiaminas, los para-aminofenoles, los orto-aminofenoles, las bases heterocíclicas y sus sales de adición.
- 30
22. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual la cantidad de cada una de las bases de oxidación está comprendida entre el 0,001 y el 10% en peso aproximadamente del peso total de la composición tintórea.
23. Composición según la reivindicación 22, en la cual la cantidad de cada uno de los copulantes está comprendida entre el 0,001 y el 10% en peso aproximadamente del peso total de la composición tintórea.
- 35
24. Procedimiento de tinción de oxidación de las fibras queratínicas, **caracterizado por** aplicar sobre las fibras una composición tintórea tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 23 en presencia de un agente oxidante durante un tiempo suficiente para desarrollar la coloración deseada.
25. Procedimiento según la reivindicación 24, donde se selecciona el agente oxidante entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos, las persales, los perácidos y las enzimas oxidadas.
- 40
26. Dispositivo de varios compartimentos, en el cual un primer compartimento contiene una composición tintórea tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 24 y un segundo compartimento contiene un agente oxidante.

27. Utilización de la composición definida en las reivindicaciones 19 a 23 para la tinción de fibras queratínicas.

28. Compuestos nitro de la fórmula (I') siguiente:



donde  $R_1$ ,  $n$  y  $R_2$  son tal como se ha definido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21.