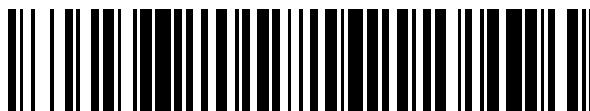


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 146**

51 Int. Cl.:

**A61K 8/49** (2006.01)

**A61Q 5/10** (2006.01)

**C07D 213/89** (2006.01)

**C07D 231/38** (2006.01)

**C07D 471/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2010 E 10161249 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.10.2014 EP 2246038**

54 Título: **Compuestos de tipo azometínico con una unidad pirazolopiridina catiónica para la coloración de las fibras queratínicas**

30 Prioridad:

**30.04.2009 FR 0952898**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**20.01.2015**

73 Titular/es:

**L'ORÉAL (100.0%)**

**14, rue Royale**

**75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**FADLI, AZIZ y**

**BLAIS, STÉPHANE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 527 146 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

Compuestos de tipo azometínico con una unidad pirazolopiridina catiónica para la coloración de las fibras queratínicas

5 La presente invención tiene como objeto unos compuestos de tipo azometínico con una unidad pirazolopiridina catiónica y su utilización para la coloración de las fibras queratínicas, y en particular de las fibras queratínicas humanas tales como el cabello.

Es conocido teñir las fibras queratínicas con unas composiciones tintóreas que contienen unos colorantes directos. Estos compuestos son unas moléculas coloreadas y colorantes que tienen una afinidad por las fibras. Se conoce utilizar por ejemplo unos colorantes directos de tipo nitrados bencénicos, unos colorantes antraquinónicos, unas nitropiridinas, unos colorantes de tipo azoico, xanténico, acridínico, azínico o triarilmetano.

Habitualmente, estos colorantes son aplicados sobre las fibras, eventualmente en presencia de un agente oxidante, si se desea obtener un efecto simultáneo de aclaramiento de las fibras. Una vez pasado el tiempo de reposo, las fibras son aclaradas, eventualmente lavadas y secadas.

15 Las coloraciones resultantes de la utilización de colorantes directos son unas coloraciones frecuentemente cromáticas que son sin embargo temporales o semi-permanentes, ya que la naturaleza de las interacciones que unen los colorantes directos a la fibra queratínica, y su desorción de la superficie y/o del núcleo de la fibra son responsables de su poca potencia tintórea y de su resistencia relativamente baja a los lavados o a la transpiración. Estos colorantes directos son además generalmente sensibles a la luz, ya que la resistencia del cromóforo frente a ataques fotoquímicos es baja, lo que lleva a un debilitamiento de la coloración del cabello con el tiempo. La sensibilidad de estos colorantes a la luz depende de su distribución uniforme o en agregados en y/o sobre la fibra queratínica.

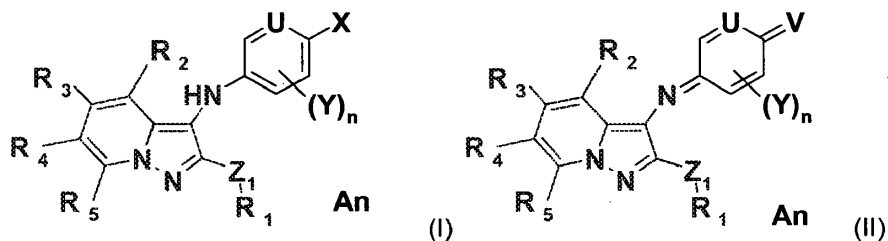
Para obtener el mismo resultado, es igualmente posible utilizar la forma reducida no coloreada de estos colorantes y aplicarla sobre las fibras queratínicas en presencia de oxidante para generar la forma oxidada coloreada y colorante. La coloración obtenida puede entonces ser eliminada y reformada rápidamente pasando de una forma a otra.

25 Así, se conoce por la solicitud de patente francesa FR 2 917 737 utilizar unos compuestos de tipo azometínico con unidad pirazolinona y sus formas reducidas para obtener una coloración de las fibras queratínicas que puede eliminarse y después reformarse fácilmente.

El objetivo de la presente invención es proporcionar nuevos colorantes directos que permitan teñir las fibras queratínicas de manera reversible llevando al mismo tiempo a buenas propiedades tintóreas.

30 En particular, uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar unos colorantes directos que permitan obtener una coloración con matices variados, potente, cromática, estética, poco selectiva y que resista bien a las diversas agresiones que pueda sufrir el cabello, tales como los champúes, la luz, el sudor y las deformaciones permanentes, y que pueda eliminarse fácilmente.

35 Este objetivo se alcanza con la presente invención, que tiene por objeto los compuestos seleccionados entre los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I), los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II), que corresponden a los compuestos de fórmula (I), sus formas mesómeras, tautómeras, así como sus sales de adición con un ácido y sus solvatos:



en las que:

40 \*  $Z_1$  representa:

- un enlace covalente simple;
- un radical divalente seleccionado entre:
- un átomo de oxígeno;
- un radical  $-NR_6(R_7)_p$ , con  $p = 0$  ó  $1$ ;

- 5
- cuando p es igual a 0, entonces R<sub>6</sub> representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, o R<sub>6</sub> con R<sub>1</sub>, forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 8 miembros, sustituido o no sustituido, saturado o insaturado, aromático o no, que contiene eventualmente uno o varios heteroátomos o grupos seleccionados entre N, O, S, SO<sub>2</sub>, -CO-, pudiendo el heterociclo ser catiónico y/o sustituido con un radical catiónico o no;
  - cuando p es igual a 1, entonces -NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>- es un radical catiónico en el que R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> representan independientemente un radical alquilo;
  - Z<sub>1</sub> puede también representar un radical divalente -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>- cuando R<sub>1</sub> es un radical metilo;
  - \* R<sub>1</sub> representa:
- 10
- un hidrógeno;
  - un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, eventualmente sustituido y eventualmente interrumpido con un heteroátomo o un grupo seleccionado entre O, N, Si, S, SO, SO<sub>2</sub>;
  - un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> sustituido y/o interrumpido por un radical catiónico;
  - un halógeno;
- 15
- un radical SO<sub>3</sub>H;
  - un anillo de 5 a 8 miembros, sustituido o no, saturado, insaturado o aromático, que contiene eventualmente uno o varios heteroátomos o grupos seleccionados de N, O, S, SO<sub>2</sub>, -CO- y sus combinaciones, pudiendo el anillo ser catiónico y/o sustituido por un radical catiónico;
- cuando Z<sub>1</sub> representa un enlace covalente, entonces R<sub>1</sub> puede también representar:
- 20
- un radical alquilcarbonilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, eventualmente sustituido;
  - un radical -O-CO-R, -CO-O-R, -NR-CO-R' o -CO-NRR' en el que R y R' representan independientemente un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido;
  - \* R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>, idénticos o diferentes, representan:
- 25
- un átomo de hidrógeno;
  - un radical hidroxilo;
  - un radical alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;
  - un radical alquiltio de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;
  - un radical amino;
  - un radical monoalquilamino;
- 30
- un radical dialquilamino de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> en el que los radicales alquilo pueden formar, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 8 miembros, saturado, insaturado, aromático o no, que puede contener uno o varios heteroátomos o grupos seleccionados entre N, O, S, SO<sub>2</sub>, CO, pudiendo el heterociclo ser catiónico y/o sustituido por un radical catiónico;
  - un radical alquilcarbonilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, eventualmente sustituido;
- 35
- un radical -O-CO-R, -CO-O-R, -NR-CO-R' o -CO-NRR' con R y R' tales como se han definido anteriormente;
  - un halógeno;
  - un radical -NHSO<sub>3</sub>H;
  - un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente sustituido;
  - un anillo carbonado saturado, insaturado o aromático, eventualmente sustituido;
- 40
- R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>, pueden formar de dos en dos un anillo saturado o no de 5 ó 6 miembros.
  - \* An representa un anión o un grupo de aniones que permiten asegurar la electroneutralidad de los derivados de las fórmulas (I) y (II);

con la condición de que al menos uno de los grupos  $Z_1$ ,  $R_1$  representa un radical catiónico;

\* n es un número entero comprendido entre 0 y 3;

\* U representa CR o N;

\* R representa:

- 5 - un átomo de hidrógeno;
- un radical alquilo de  $C_1$ - $C_4$  eventualmente sustituido con un radical hidroxilo;
- un radical alcoxi de  $C_1$ - $C_4$  eventualmente sustituido con un radical hidroxilo;
- un radical (di)alquil ( $C_1$ - $C_4$ )-amino cuya parte alquilo está eventualmente sustituida por un radical hidroxilo;

\* X representa:

- 10 - un radical hidroxilo;
- un grupo  $NR'_1R''_1$  con  $R'_1$  y  $R''_1$  seleccionados independientemente entre un átomo de hidrógeno; un radical alquilo de  $C_1$ - $C_6$  eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, alcoxi( $C_1$ - $C_2$ ), amino, (di)alquil( $C_1$ - $C_2$ )-amino; un radical fenilo eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, amino, alcoxi( $C_1$ - $C_2$ );

- 15 cuando  $R'_1$  y  $R''_1$  son diferentes del hidrógeno,  $R'_1$  y  $R''_1$  pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado o insaturado, que comprende de 5 a 7 miembros, cuyos átomos de carbono pueden estar sustituidos por un átomo de oxígeno o de nitrógeno, siendo este heterociclo eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un átomo de halógeno, un radical amino, (di)alquil( $C_1$ - $C_4$ )-amino, hidroxilo, carboxilo, carboxamido, alcoxi( $C_1$ - $C_2$ ), alquilo de  $C_1$ - $C_4$  eventualmente sustituido con uno o más radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, amino, (di)alquilamino, alcoxi, carboxilo, sulfonilo;
- 20

cuando X representa un grupo  $NHR'_1$  y U representa un grupo CR en el que R designa un radical alcoxi, entonces X y U pueden formar un anillo de 6 miembros de tipo morfolina, eventualmente sustituido por uno o más grupos alquilo de  $C_1$ - $C_4$ ;

\* V representa:

- 25 - un átomo de oxígeno;
- un grupo  $NR'_1$  con  $R'_1$  seleccionado entre un átomo de hidrógeno; un radical alquilo de  $C_1$ - $C_6$  eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, alcoxi( $C_1$ - $C_2$ ), amino, (di)alquil( $C_1$ - $C_2$ )-amino; un radical fenilo eventualmente sustituido con uno o más radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, amino, alcoxi( $C_1$ - $C_2$ );

- 30 cuando V representa un grupo  $NR'_1$  y U representa un grupo CR en el que R designa un radical alcoxi, entonces V y U pueden formar un anillo de 6 miembros de tipo morfolina, eventualmente sustituido con uno o varios grupos alquilo de  $C_1$ - $C_4$ ;

\* Y, idénticos o diferentes, representan:

- un radical hidroxilo;

- 35 - un radical alquilo de  $C_1$ - $C_4$ ;
- un radical hidroxialquilo de  $C_1$ - $C_4$ ;
- un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro, de yodo, de flúor o de bromo;
- un átomo de oxígeno sustituido con un radical seleccionado entre un radical alquilo de  $C_1$ - $C_4$ , un radical arilo y un radical heteroarilo, pudiendo estos estar sustituidos con uno o varios radicales hidroxilo;

- 40 - un grupo  $NR'_2R'_3$ ;

\*  $R'_2$  y  $R'_3$ , idénticos o diferentes, se pueden seleccionar entre:

- un átomo de hidrógeno;

- un radical alquilcarbonilo de  $C_1$ - $C_4$  eventualmente sustituido con un grupo amonio cuaternario tal como, por ejemplo, un trialquilamonio o por un heterociclo nitrogenado catiónico o no, como por ejemplo un grupo imidazol, un grupo tiazol, un grupo piridina, un grupo piperidina, un grupo pirrolidina, un grupo pirimidina, un grupo pirazina, un
- 45

grupo imidazolio, un grupo piridinio, un grupo tiazolio, un grupo pirrolidinio, un grupo piperidinio, un grupo pirimidinio, siendo estos heterociclos nitrogenados ellos mismos eventualmente sustituidos con uno o varios radicales alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

- un radical aminocarbonilo;

5 - un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con uno o más radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), amino, (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-amino;

- un radical fenilo eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, amino, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>);

10 - R'<sub>2</sub> y R'<sub>3</sub> pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado o insaturado, que comprende de 5 a 7 miembros, cuyos átomos de carbono pueden ser sustituidos con un átomo de oxígeno o de nitrógeno, siendo este heterociclo eventualmente sustituido con uno o más radicales seleccionados entre un átomo de halógeno, un radical amino, (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, hidroxilo, carboxilo, (di)alquilcarboxamido, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente sustituidos con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, amino, (di)alquilamino, alcoxi, carboxilo, sulfonilo;

15 dos radicales Y llevados por dos átomos de carbono adyacentes pueden formar, junto con los átomos de carbono a los que están unidos, un grupo cíclico o heterocíclico, saturado o insaturado, aromático o no aromático, que comprende de 5 a 6 miembros, por ejemplo un anillo benceno, pirrolo, pirrolidina, pirazolo, furano, pirrolidina, morfolina o imidazol, eventualmente sustituido con uno o varios radicales alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

20 La presente invención tiene también por objeto una composición para la coloración de las fibras queratínicas que comprende, en un medio apropiado para el tinte, al menos un compuesto seleccionado entre los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I), los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II) que corresponden a los compuestos de la fórmula (I), sus formas mesómeras, sus formas isómeras, tautómeras, sus sales de adición con un ácido y sus solvatos.

25 La presente invención tiene igualmente por objeto un procedimiento para la coloración de las fibras queratínicas que utilizan unos compuestos seleccionados entre los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I), los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II) que corresponde a los compuestos de la fórmula (I), sus formas mesómeras, sus formas isómeras, tautómeras, sus sales de adición con un ácido y sus solvatos.

La presente invención tiene también por objeto un dispositivo de varios compartimientos para la realización del procedimiento conforme a la invención.

30 La presente invención tiene también por objeto la utilización para la coloración de las fibras queratínicas de al menos un compuesto seleccionado entre los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I), los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II) que corresponden a los compuestos de la fórmula (I), sus formas mesómeras, sus formas isómeras, tautómeras, sus sales de adición con un ácido y sus solvatos.

35 Salvo que se indique de otra manera, los límites de las gamas de valores que son dados en el ámbito de la invención están incluidos en estas gamas.

En el ámbito de la invención, salvo que se indique lo contrario, se entiende por radical alquilo, los radicales alquilo lineales o ramificados, que pueden estar sustituidos o no sustituidos. Salvo que se de una lista explícita, pueden estar sustituidos por cualquier sustituyente clásico en el campo de la coloración y que no cambie las propiedades colorantes de los compuestos de la fórmula (I) y/o (II).

40 Un radical alcoxi es un radical alquilo-O-, siendo el radical alquilo tal como se ha definido anteriormente.

Un radical (di)alquilamino es un radical amino que puede estar sustituido con uno o dos radicales alquilo.

Un radical (di)alquilcarboxamido es un radical carboxamido que puede estar sustituido con uno o dos radicales alquilo.

45 A título de ejemplos de sustituyentes de estos radicales alquilo, se pueden citar los sustituyentes halógeno; hidroxilo; alcoxi; amino, tio; alquiltio, alquilamino de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; dialquilamino de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> en el que los radicales alquilo puede formar, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 8 miembros, saturado, insaturado, aromático o no, catiónico o no, y que puede contener uno o más heteroátomos o grupos seleccionados entre N, O, S, SO<sub>2</sub>, CO, pudiendo el heterociclo estar sustituido; alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo; -O-CO-R; -CO-O-R; NR-CO-R' o -CO-NRR' en los que R y R' son tales como se han definido anteriormente; un radical amonio cuaternario tal como se ha definido anteriormente.

50 Esto se aplica a los radicales alquilo presentes en cualquiera de los radicales definidos en las fórmulas (I) y (II), en particular para los radicales alcoxi (alquil-O-) o alquiltio.

A título de ejemplos de sustituyentes de los anillos o heterociclos, se pueden citar los radicales alquilo, los radicales alquilo sustituidos, los radicales hidroxilo, alcoxi, amino, alquilamino, dialquilamino.

5 Por radical catiónico presente en los compuestos de las fórmulas (I) y (II), se entiende, en el ámbito de la invención, cualquier radical lineal o ramificado que comprende un amonio cuaternario, siendo este amonio cuaternario de tipo  $-N^+R_{17}R_{18}R_{19}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$ ,  $R_{19}$  idénticos o diferentes, que representan un radical alquilo de  $C_1-C_6$  que pueden estar sustituidos por un hidroxilo.

Por anillo o heterociclo catiónico, se entiende un ciclo que contiene un amonio cuaternario.

10 A título de ejemplo de radicales de tipo  $-N^+R_{17}R_{18}R_{19}$ , se pueden citar los radicales trimetilamonio, trietilamonio, dimetil-etilamonio, dietilmetilamonio, diisopropilmetilamonio, dietil-propilamonio, hidroxietil-dietilamonio, di(beta-hidroxietil)metilamonio, tri(betahidroxietil)amonio.

A título de ejemplo de heterociclo catiónico, se pueden citar los imidazolio, los piridinio, los piperazinio, los pirrolidinio, los morfolinio, los pirimidinio, los tiazolio, los bencimidazolio, los benzotiazolio, los oxazolio, los benzotriazolio, los pirazolio, los triazolio, los benzoxazolio.

15 Según un modo de realización particular de la invención,  $Z_1$  representa una unión covalente simple, un radical  $-O-$ , un radical  $-NR_6-$  con  $R_6$  que representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, o  $R_6$  forma con  $R_1$ , un heterociclo catiónico y/o sustituido por un radical catiónico.

20 Cuando  $R_6$  forma con  $R_1$ , un heterociclo, este heterociclo es preferentemente un heterociclo catiónico o un heterociclo sustituido con un radical catiónico. A título de ejemplo, se pueden citar los imidazoles sustituidos con un radical amonio cuaternario o los imidazoles, las piperazinas sustituidas con un radical amonio cuaternario o los piperazinos, las pirrolidinas sustituidas con un radical amonio cuaternario o los pirrolidinos, los diazepanos sustituidos con un radical amonio cuaternario o los diazepanos.

Preferentemente,  $Z_1$  representa un enlace covalente simple, un radical  $-O-$ , un radical  $-NH-$ .

25 Según un modo de realización diferente,  $R_1$  representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que puede estar interrumpido o sustituido por un radical catiónico, tal como alquilamonio, hidroxialquilamonio, imidazolio, piperazinio, pirrolidinio, diazepanio, imidazolilo sustituido por un radical catiónico, piperazinilo sustituido por un radical catiónico, pirrolidinilo sustituido por un radical catiónico, piridinilo sustituido por un radical catiónico.

Preferentemente,  $R_1$  representa un átomo de hidrógeno, un radical piperazinio, un radical alquilo de  $C_1-C_4$  sustituido con un radical catiónico seleccionado entre un radical trialquil( $C_1-C_4$ )amonio, preferentemente trimetilamonio, un radical imidazolio, un radical pirrolidinio.

30 Los radicales  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  independientemente, puede ser un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de  $C_1-C_4$  que puede estar sustituido con un radical seleccionado entre metilo, etilo, hidroxietilo, aminoetilo, propilo, butilo. Según un modo de realización particular,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  representan independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de  $C_1-C_4$ .

35 Según un modo de realización particular de la invención,  $U$  representa  $CR$  o  $N$ , y  $R$  representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de  $C_1-C_4$ , un radical alcoxi de  $C_1-C_4$  eventualmente sustituido con un radical hidroxilo, un radical (di)alquil ( $C_1-C_4$ )amino cuya parte alquilo está eventualmente sustituida con un radical hidroxilo.

Preferentemente,  $U$  representa  $CR$  o  $N$ , y  $R$  representa un átomo de hidrógeno, un radical metilo, un radical metoxi, un radical 2-hidroxietiloxi, un radical metilamino, un radical dimetilamino o hidroxietilamino o un radical dihidroxietilamino o un radical metil(hidroxietil)amino.

40 De manera aún más preferida,  $U$  representa  $CR$  o  $N$ , y  $R$  representa un átomo de hidrógeno, un radical metilo, un radical 2-hidroxietiloxi, un átomo de cloro.

Según un modo de realización particular de la invención,  $X$  representa un radical hidroxilo; un grupo  $NR'_1R''_1$ , con  $R'_1$  y  $R''_1$  seleccionados independientemente entre un átomo de hidrógeno; un radical alquilo de  $C_1-C_6$  eventualmente sustituido con uno o más radicales hidroxilo.

45 Preferentemente,  $X$  representa un radical hidroxilo; un grupo  $NR'_1R''_1$ , con  $R'_1$  y  $R''_1$  seleccionados independientemente entre un átomo de hidrógeno; un radical metilo; o un radical 2-hidroxietilo.

50 Según otro modo de realización, cuando  $R'_1$  y  $R''_1$  forman un heterociclo, entonces este heterociclo se puede seleccionar entre los heterociclos pirrolidina, piperidina, homopiperidina, piperazina, homopiperazina, morfolina; pudiendo dichos anillos estar sustituidos con uno o varios radicales seleccionados entre un átomo de halógeno, un radical amino, (di)alquil( $C_1-C_4$ )amino, hidroxilo, carboxi, (di)alquilcarboxamido, alcoxi( $C_1-C_2$ ), alquilo de  $C_1-C_4$  eventualmente sustituidos con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, amino, (di)alquilamino, alcoxi, carboxi, sulfonilo. A título de ejemplo, estos heterociclos se seleccionan entre la pirrolidina, la 2,5-dimetilpirrolidina, el ácido pirrolidina-2-carboxílico, el ácido 3-hidroxipirrolidina-2-carboxílico, el ácido 4-

- 5 hidroxipirrolidina-2-carboxílico, la 2,4-dicarboxipirrolidina, la 3-hidroxi-2-hidroximetilpirrolidina, la 2-carboxamidopirrolidina, la 3-hidroxi-2-carboxamidopirrolidina, la 2-(dietilcarboxamido)pirrolidina, la 2-hidroximetilpirrolidina, la 3,4-dihidroxi-2-hidroximetilpirrolidina, la 3-hidroxipirrolidina, la 3,4-dihidroxipirrolidina, la 3-aminopirrolidina, la 3-metilaminopirrolidina, la 3-dimetilamino-pirrolidina, la 4-amino-3-hidroxipirrolidina, la 3-hidroxi-4-(2-hidroxietil)amino-pirrolidina, la piperidina, la 2,6-dimetilpiperidina, la 2-carboxipiperidina, la 2-carboxamidopiperidina, la 2-hidroximetilpiperidina, la 3-hidroxi-2-hidroximetilpiperidina, la 3-hidroxipiperidina, la 4-hidroxipiperidina, la 3-hidroximetilpiperidina, la homopiperidina, la 2-carboxihomopiperidina, la 2-carboxamidohomopiperidina, la homopiperazina, la N-metil-homopiperazina, la N-(2-hidroxietil)-homopiperazina, la morfolina.
- 10 Más preferiblemente, estos heterociclos se seleccionan entre la pirrolidina, la 3-hidroxipirrolidina, la 3-aminopirrolidina, la 3-dimetilamino-pirrolidina, el ácido pirrolidina-2-carboxílico, el ácido 3-hidroxipirrolidina-2-carboxílico, la piperidina, la 4-hidroxipiperidina, la homopiperidina, la homopiperazina, la N-metilhomopiperazina, la N-(2-hidroxietil)-homopiperazina, la morfolina.
- 15 Conforme a un modo de realización aún más preferido de la invención, los radicales R<sub>1</sub> y R''<sub>1</sub> forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un anillo de 5 miembros tal como la pirrolidina, la 3-hidroxipirrolidina, la 3-aminopirrolidina, la 3-dimetilamino-pirrolidina.
- Según un modo particular de la invención, V representa:
- un átomo de oxígeno;
  - un grupo NR'<sub>1</sub> en el que R'<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con uno o más radicales hidroxilo;
- 20
- Preferentemente, V representa:
- un átomo de oxígeno; o
  - un grupo NR'<sub>1</sub> en el que R'<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con uno o varios radicales hidroxilo.
- 25 De manera aún más preferida, V representa un átomo de hidrógeno o un grupo NH.
- Según otro modo de realización particular de la invención, X y U, o respectivamente V y U, forman un anillo de 6 miembros de tipo morfolina, eventualmente sustituido con uno o varios grupos alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferentemente no sustituidos.
- 30 Según otro modo de realización particular de la invención, Y, idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo; un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; un átomo de halógeno; un átomo de oxígeno sustituido con un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que puede estar sustituido con uno o varios radicales hidroxilo; un grupo NR'<sub>2</sub>R'<sub>3</sub>;
- R'<sub>2</sub> y R'<sub>3</sub>, idénticos o diferentes, se pueden seleccionar de entre un átomo de hidrógeno; un radical alquilcarbonilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; un radical aminocarbonilo; un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con uno o varios radicales hidroxilo;
- 35 R'<sub>2</sub> y R'<sub>3</sub> pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado que tiene de 5 a 7 miembros.
- En un modo de realización particular de la invención, estos heterociclos se seleccionan entre los heterociclos pirrolidina, piperidina, homopiperidina, piperazina, homopiperazina, morfolina; pudiendo dichos anillos estar sustituidos con uno o varios radicales seleccionados entre un átomo de halógeno, un radical amino, (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, hidroxilo, carboxilo, (di)alquilcarboxamido, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)alcoxi, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente sustituidos con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, amino, (di)alquilamino, alcoxi, carboxilo, sulfonilo.
- 40 Dos radicales Y llevados por dos átomos de carbono adyacentes pueden formar, junto con los átomos de carbono a los que están unidos, un grupo cíclico o heterocíclico, saturado o insaturado, aromático o no aromático, que tiene de 5 a 6 miembros.
- 45 Preferentemente, Y, idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo; un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de cloro; un grupo NR'<sub>2</sub>R'<sub>3</sub>;
- con R'<sub>2</sub> y R'<sub>3</sub>, idénticos o diferentes, seleccionados entre un átomo de hidrógeno; un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente sustituido con uno o dos radicales hidroxilo.
- 50 De manera aún más preferida, Y, idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo; un radical metilo; un átomo de cloro; un radical 2-hidroxietiloxilo; un radical amino; un radical (2-hidroxietil)amino;

Por sales de adición, se entienden las sales de ácidos orgánicos o minerales fisiológicamente aceptables de los compuestos de la fórmula (I) y/o (II).

5 Los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I), los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II), correspondientes a los compuestos de la fórmula (I), pueden ser eventualmente salificados por unos ácidos minerales fuertes, tales como por ejemplo HCl, HBr, HI, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, o los ácidos orgánicos tales como, por ejemplo, el ácido acético, láctico, tártrico, cítrico o succínico, bencenosulfónico, para-toluenosulfónico, fórmico, o metanosulfónico.

En el ámbito de la invención, se entiende por derivado de la fórmula (I) y/o (II) todas las formas mesómeras o isómeras.

10 Pueden también estar en forma de solvatos, por ejemplo un hidrato o un solvato de alcohol lineal o ramificado, tal como el etanol o el isopropanol.

La presente invención permite en particular obtener rápidamente unas coloraciones cromáticas y resistentes a las diversas agresiones que puede sufrir el cabello, en particular a los champúes y a la luz, que pueden ser eliminadas y reformadas tan rápidamente.

15 Los compuestos de tipo leuco de fórmula (I) son incoloros o poco coloreados y los derivados azometínicos con unidad pirazolopiridina correspondientes a la fórmula (II), son unas especies coloreadas y colorantes. Es posible modificar la estructura de los compuestos de la fórmula (I) para obtener los compuestos de la fórmula (II) por adición de un agente oxidante, y, a la inversa, es posible modificar la estructura de los compuestos de la fórmula (II) para obtener los compuestos de la fórmula (I) por adición de un agente reductor. Esta modificación de estructura puede ser facilitada por modificación del pH y/o de la temperatura. La formación de los compuestos de la fórmula (I) está así favorecida por un pH ácido y/o una disminución de la temperatura, la formación de los compuestos de la fórmula (II) está favorecida por un pH básico y/o una subida de la temperatura. Tal comportamiento permite en particular modificar fácilmente la coloración de las fibras queratínicas.

Según un modo de realización particular, los compuestos de las fórmulas (I) y (II), en las que

25 - Z<sub>1</sub> representa un radical -O-, un radical -NH- o un enlace covalente simple;

- R<sub>1</sub> representa un radical piperazinio, o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido con un radical catiónico seleccionado entre un radical trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amonio, preferentemente trimetilamonio, un radical imidazolío, un radical pirrolidinio;

- R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> representan independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

- n es un número entero comprendido entre 0 y 3;

30 - U representa CR o N, y R representa un átomo de hidrógeno, un radical metilo, un radical metoxi, un radical 2-hidroxietiloxi, un radical metilamino, un radical dimetilamino o hidroxietilamino o un radical dihidroxietilamino o un radical metil(hidroxietil)amino. Preferentemente, U representa CR o N, y R representa un átomo de hidrógeno, un radical metilo, un radical 2-hidroxietiloxi, un átomo de cloro;

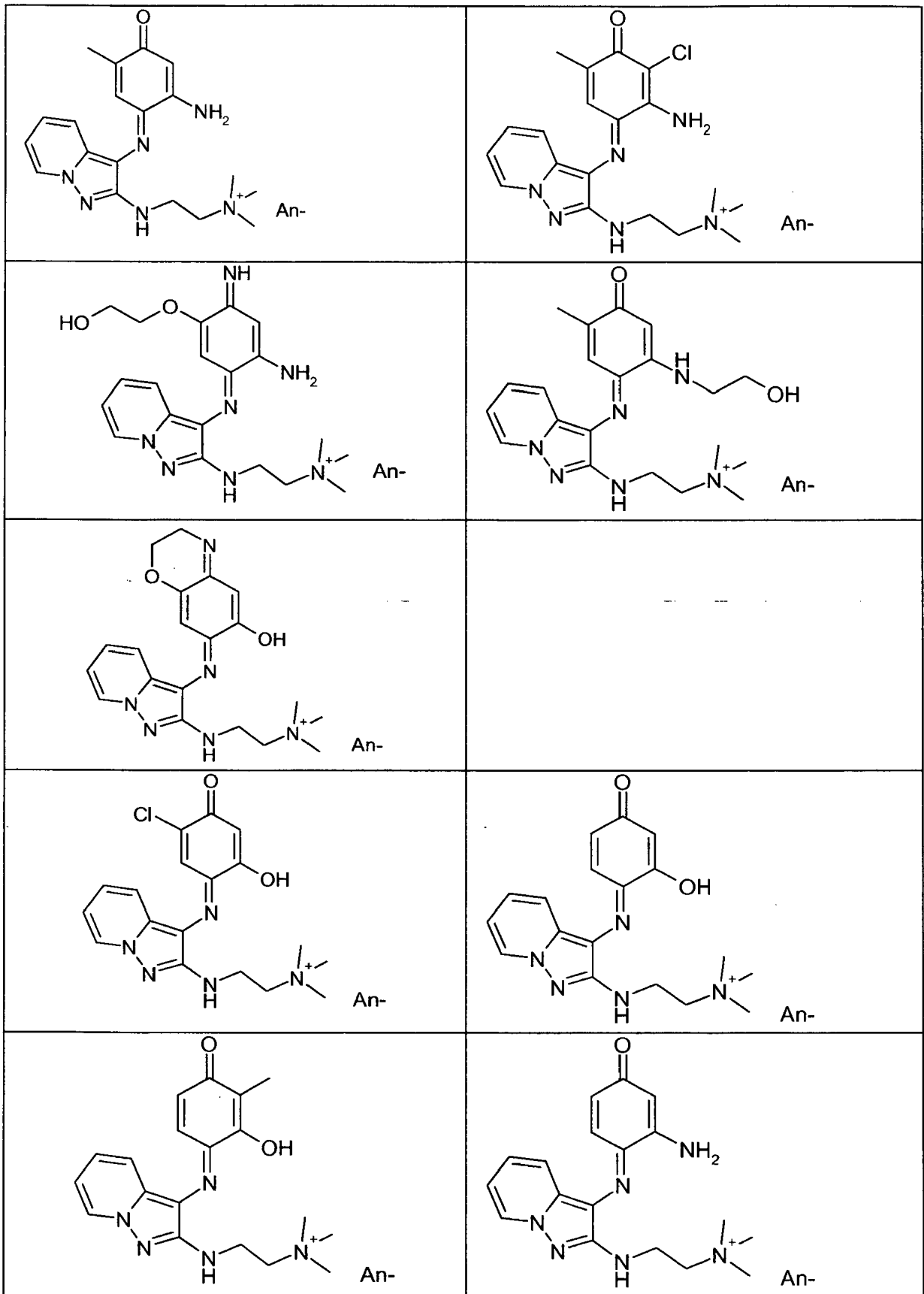
35 - Y, idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo; un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de cloro; un grupo NR'<sub>2</sub>R'<sub>3</sub> con R'<sub>2</sub> y R'<sub>3</sub>, idénticos o diferentes, seleccionados entre un átomo de hidrógeno; un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente sustituido con uno o dos radicales hidroxilo; preferentemente, Y, idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo; un radical metilo; un átomo de cloro; un radical 2-hidroxietiloxi; un radical amino; un radical (2-hidroxietil)amino;

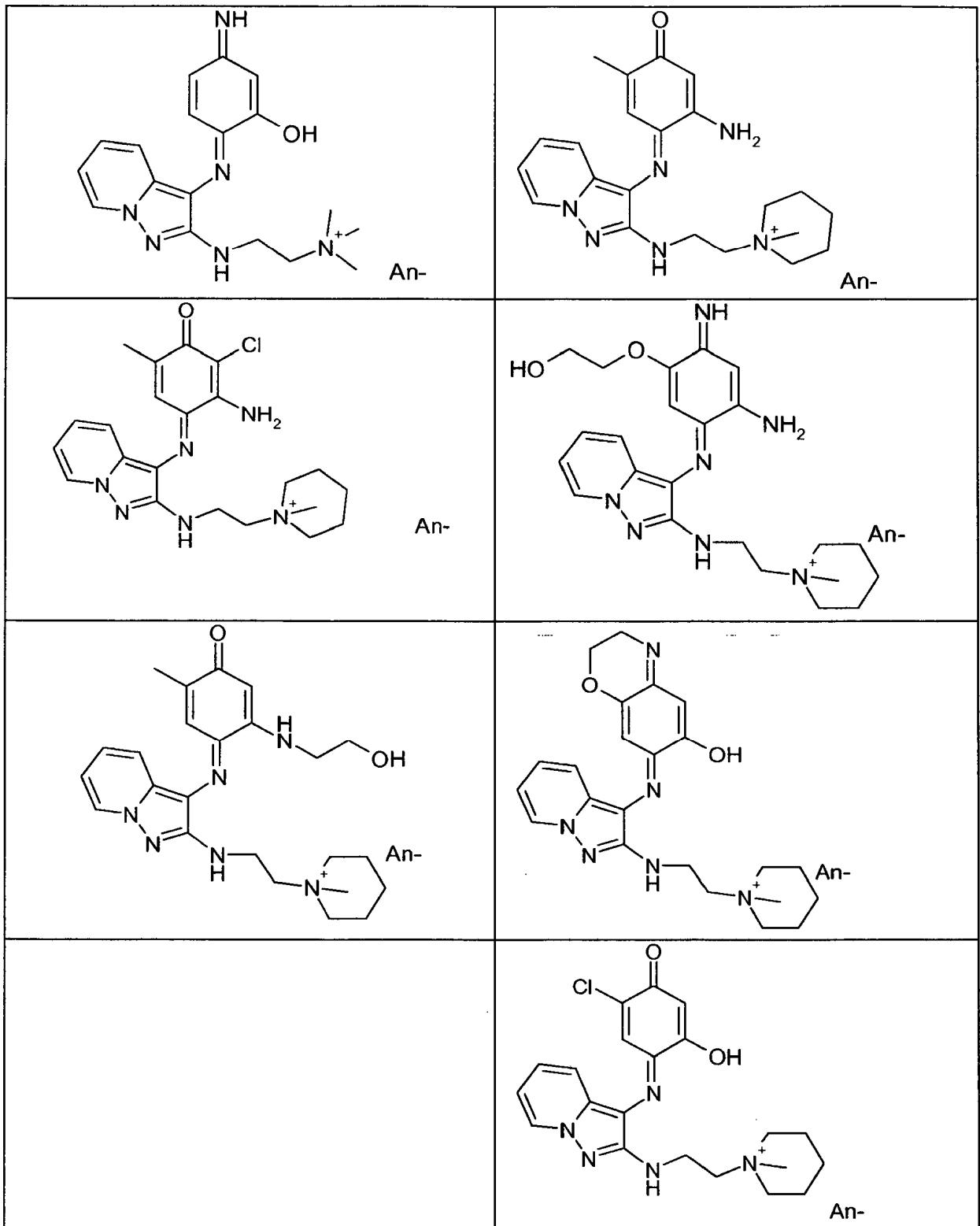
40 - X representa un radical hidroxilo; un grupo NR'<sub>1</sub>R''<sub>1</sub> con R'<sub>1</sub> y R''<sub>1</sub> seleccionados independientemente de entre un átomo de hidrógeno; un radical metilo; un radical 2-hidroxietilo, o los radicales R'<sub>1</sub> y R''<sub>1</sub> forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un anillo de 5 miembros tal como la pirrolidina, la 3-hidroxipirrolidina, la 3-aminopirrolidina, o la 3-dimetilamino-pirrolidina; o

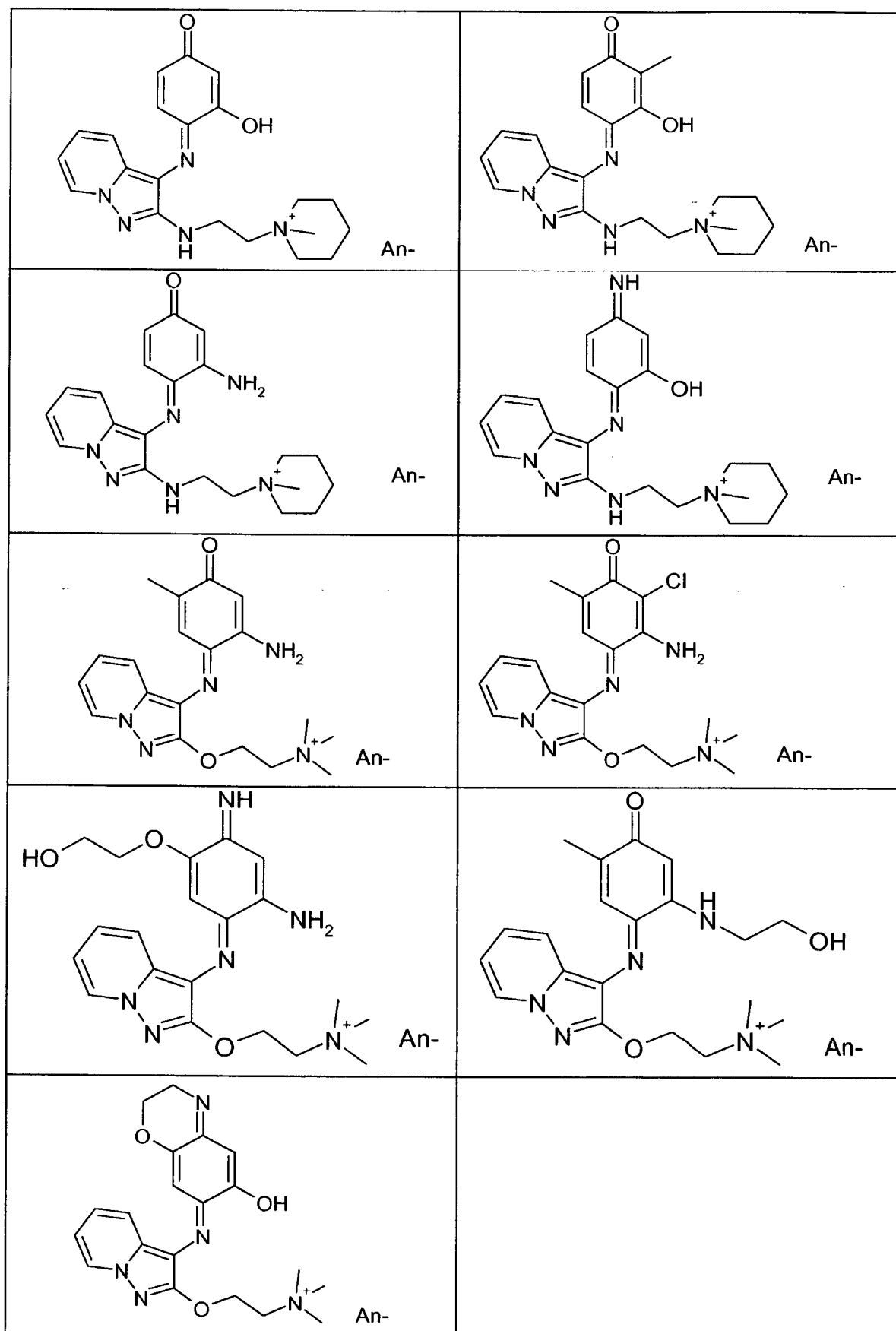
- X y U, o respectivamente V y U, forman un anillo de 6 miembros de tipo morfolina, eventualmente sustituido con uno o varios grupos alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferentemente no sustituido.

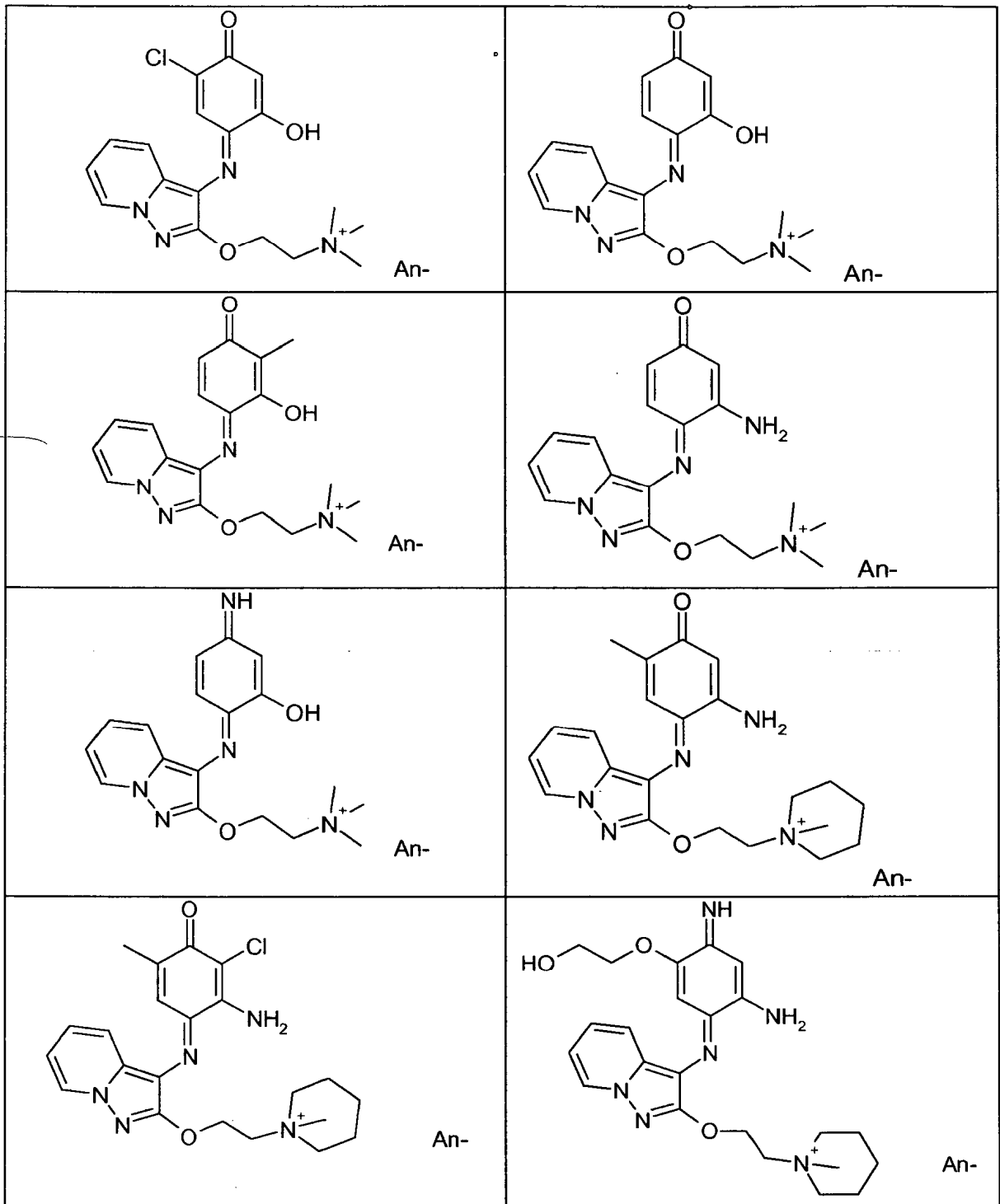
45 A título de ejemplos de colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (I) y/o (II), se pueden citar los compuestos presentados a continuación:

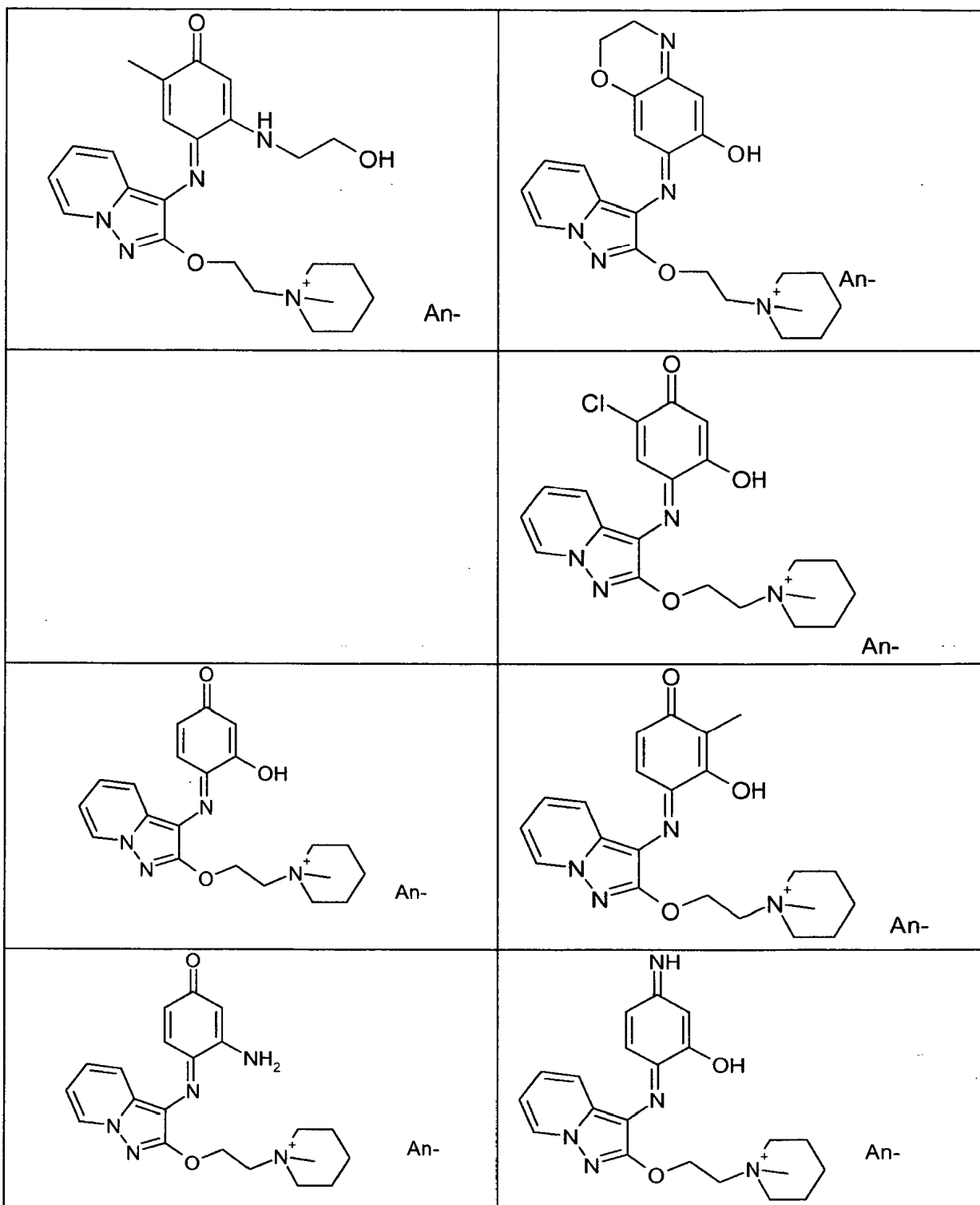


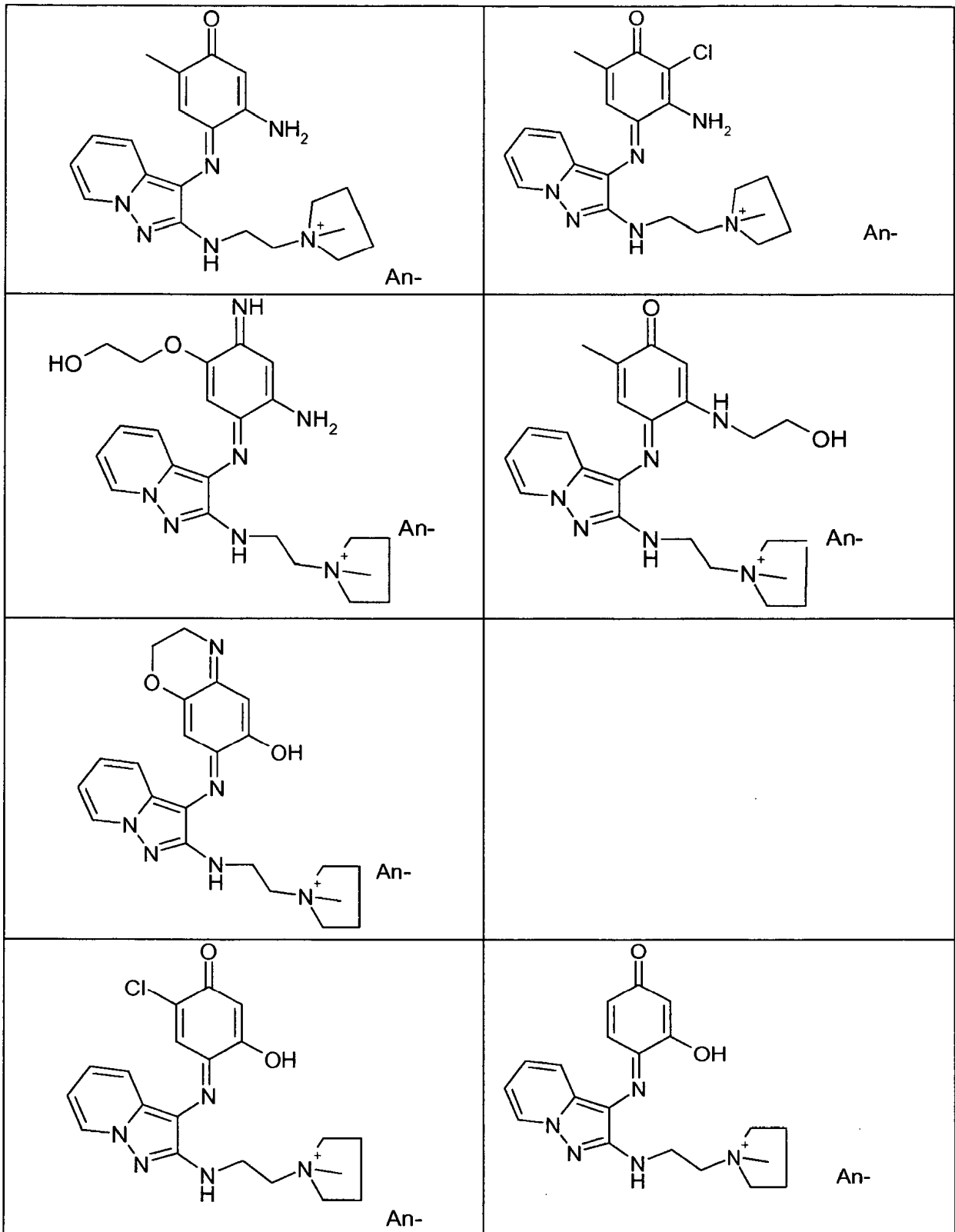


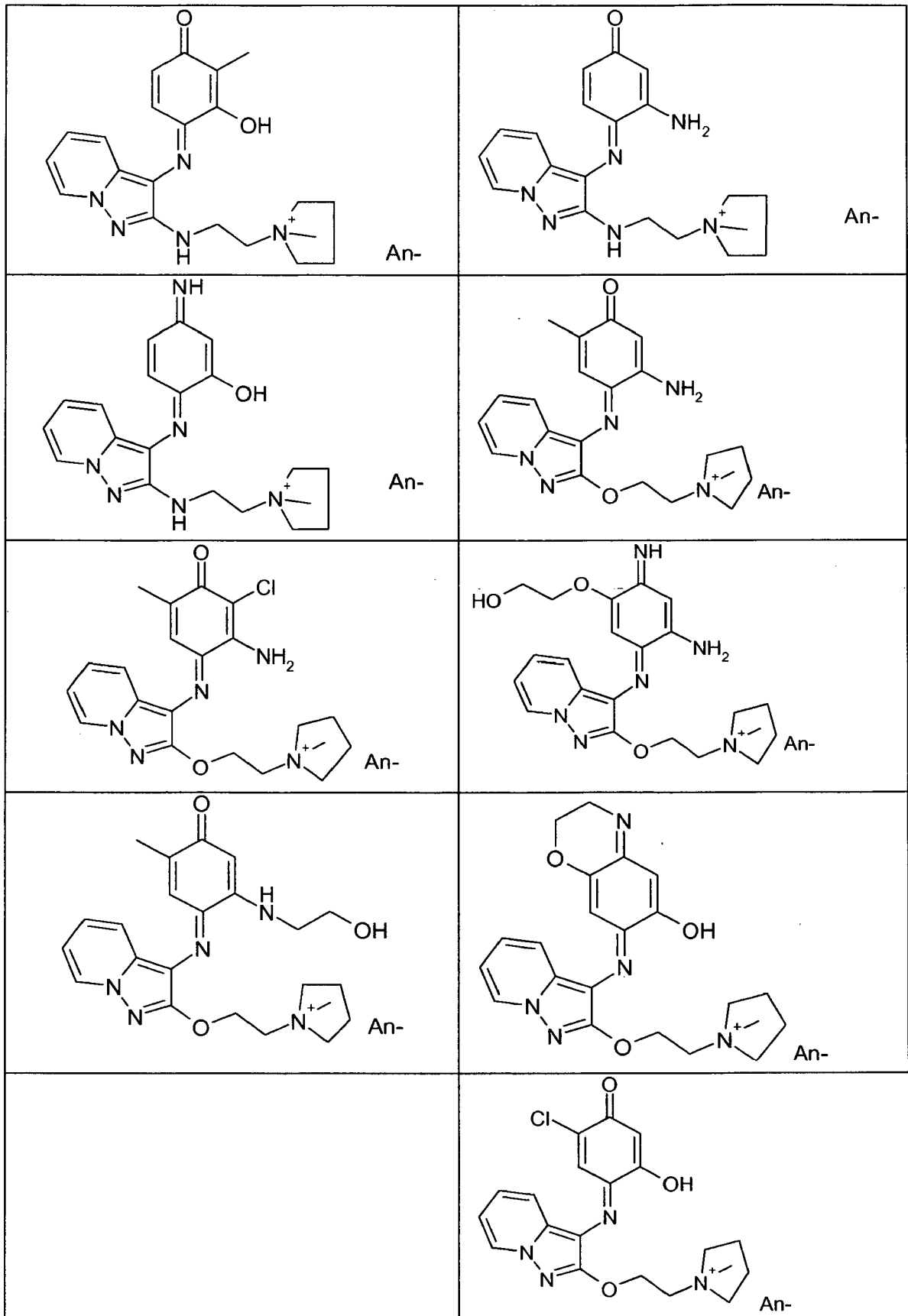


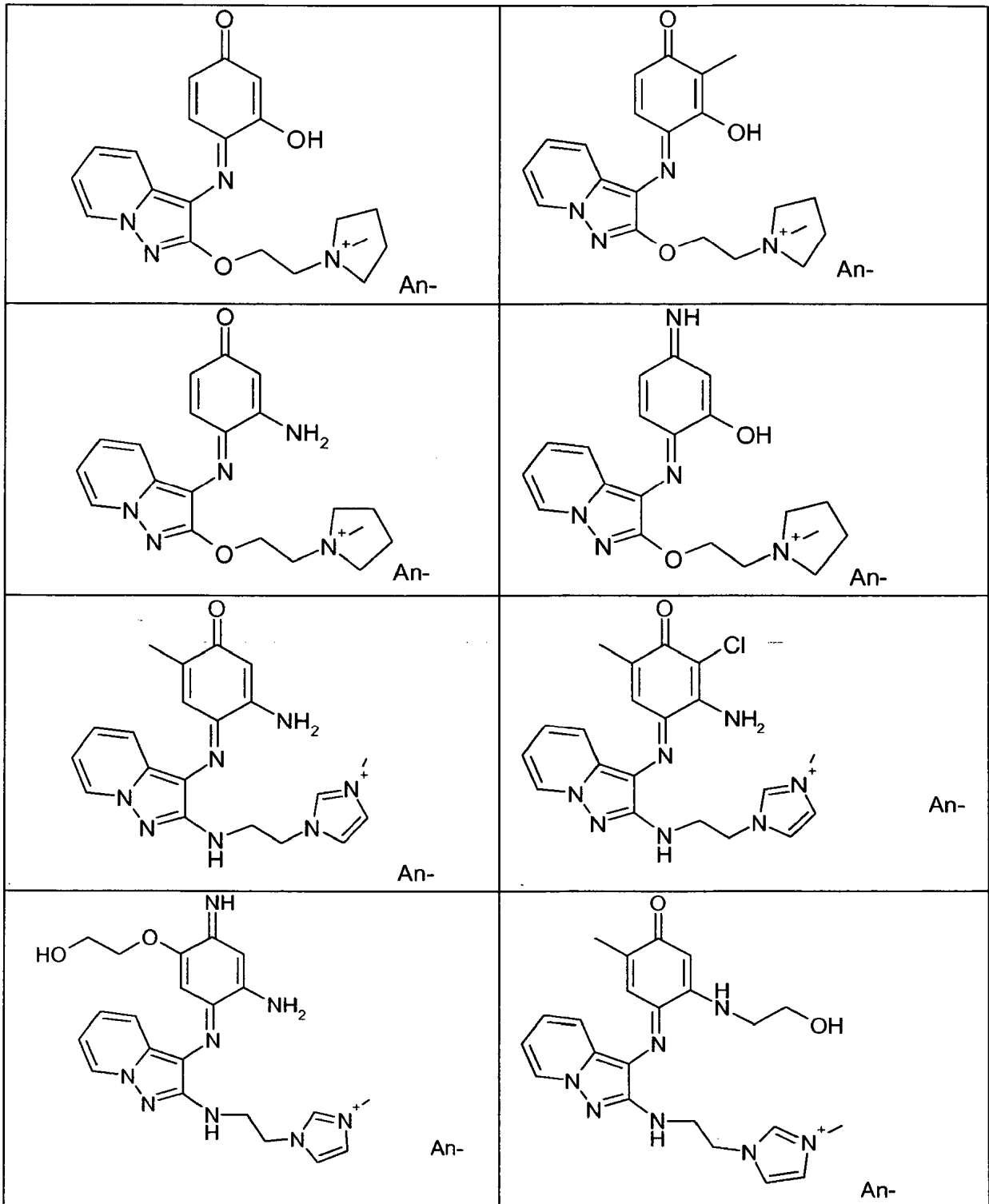




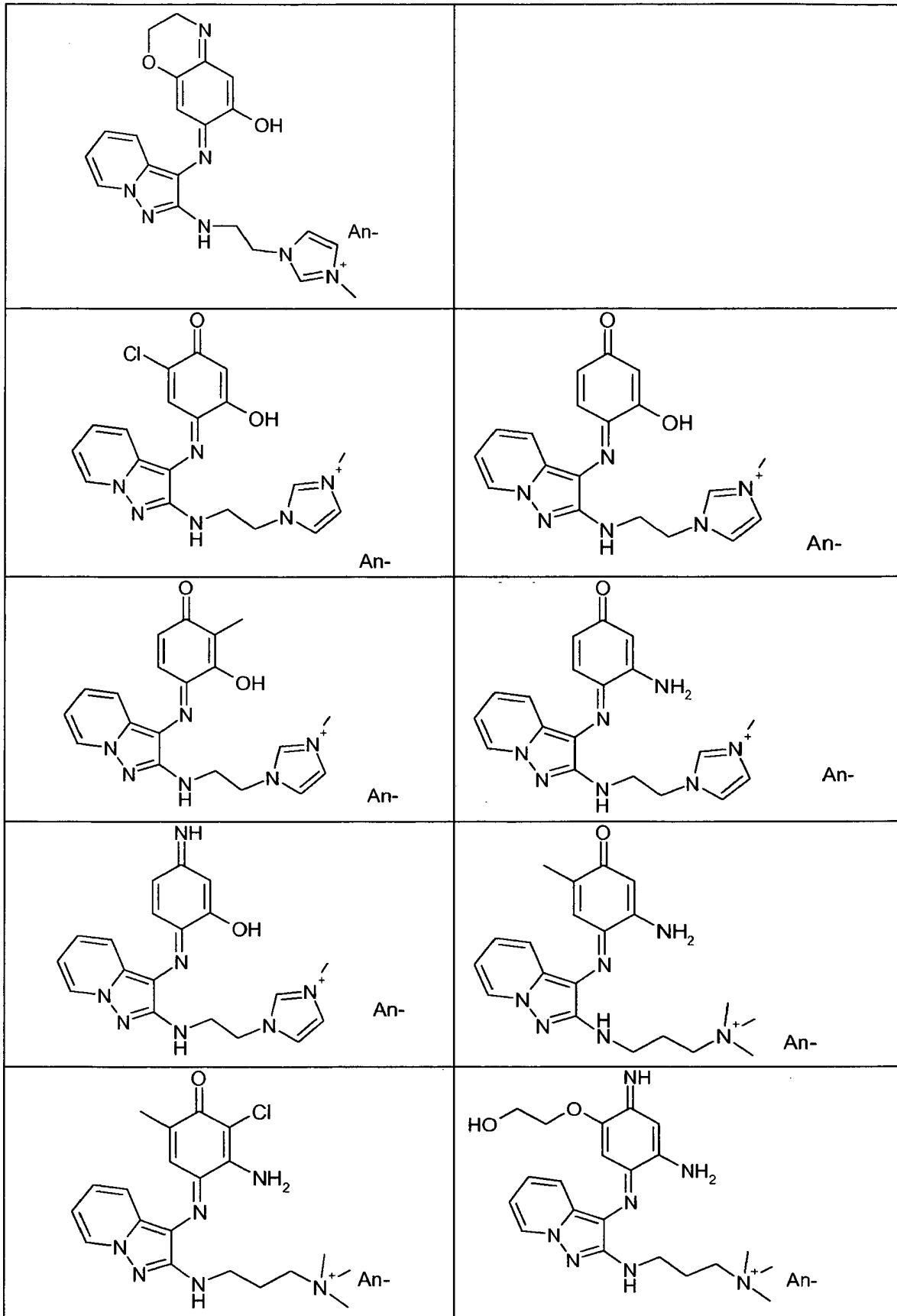


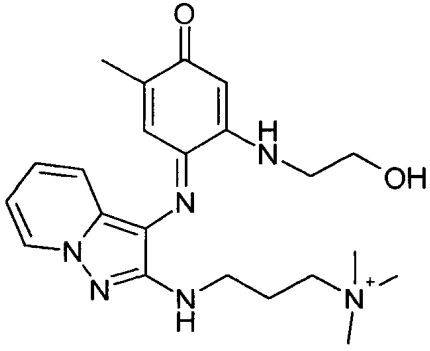
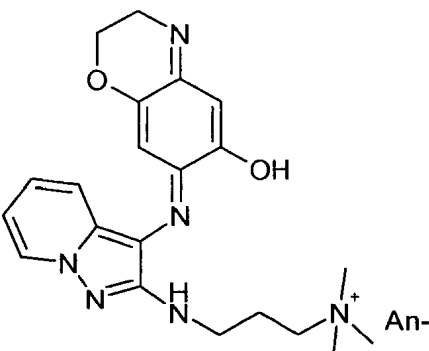

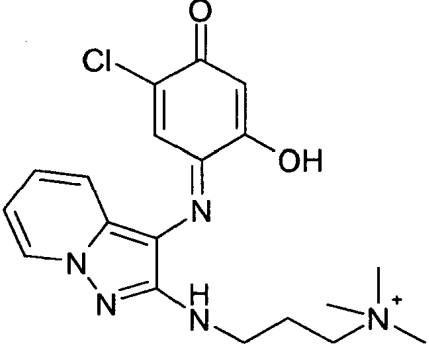
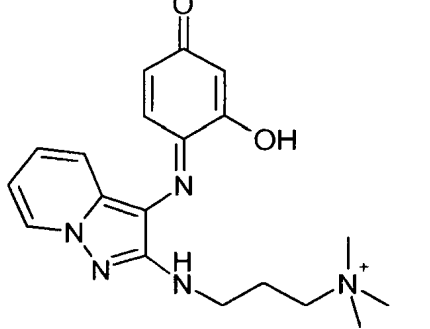
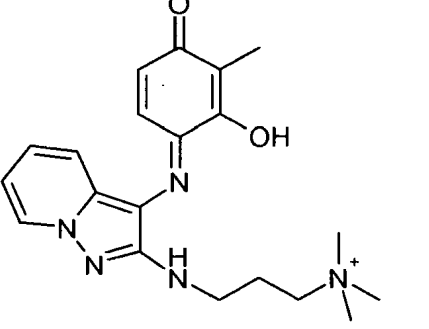
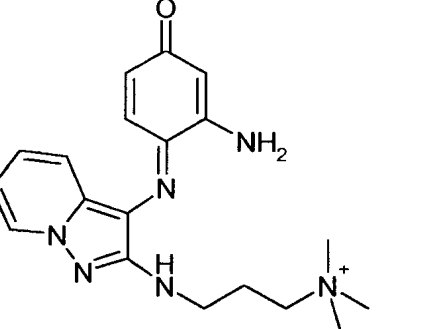
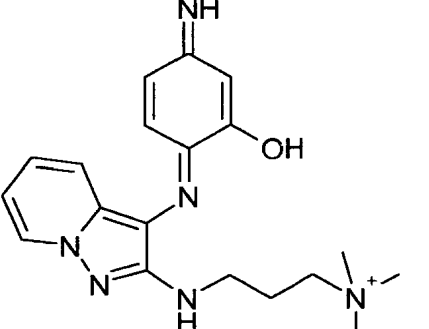


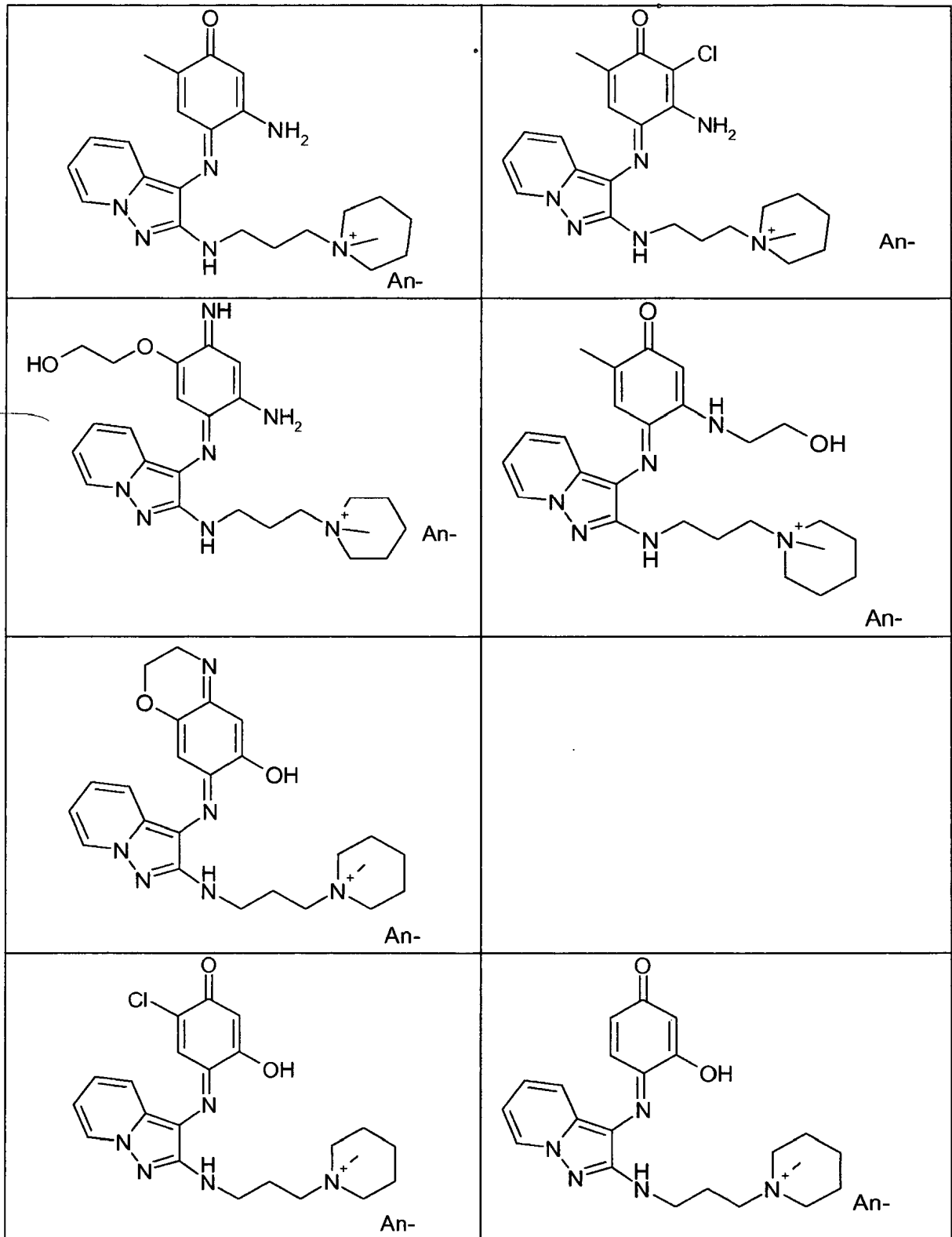


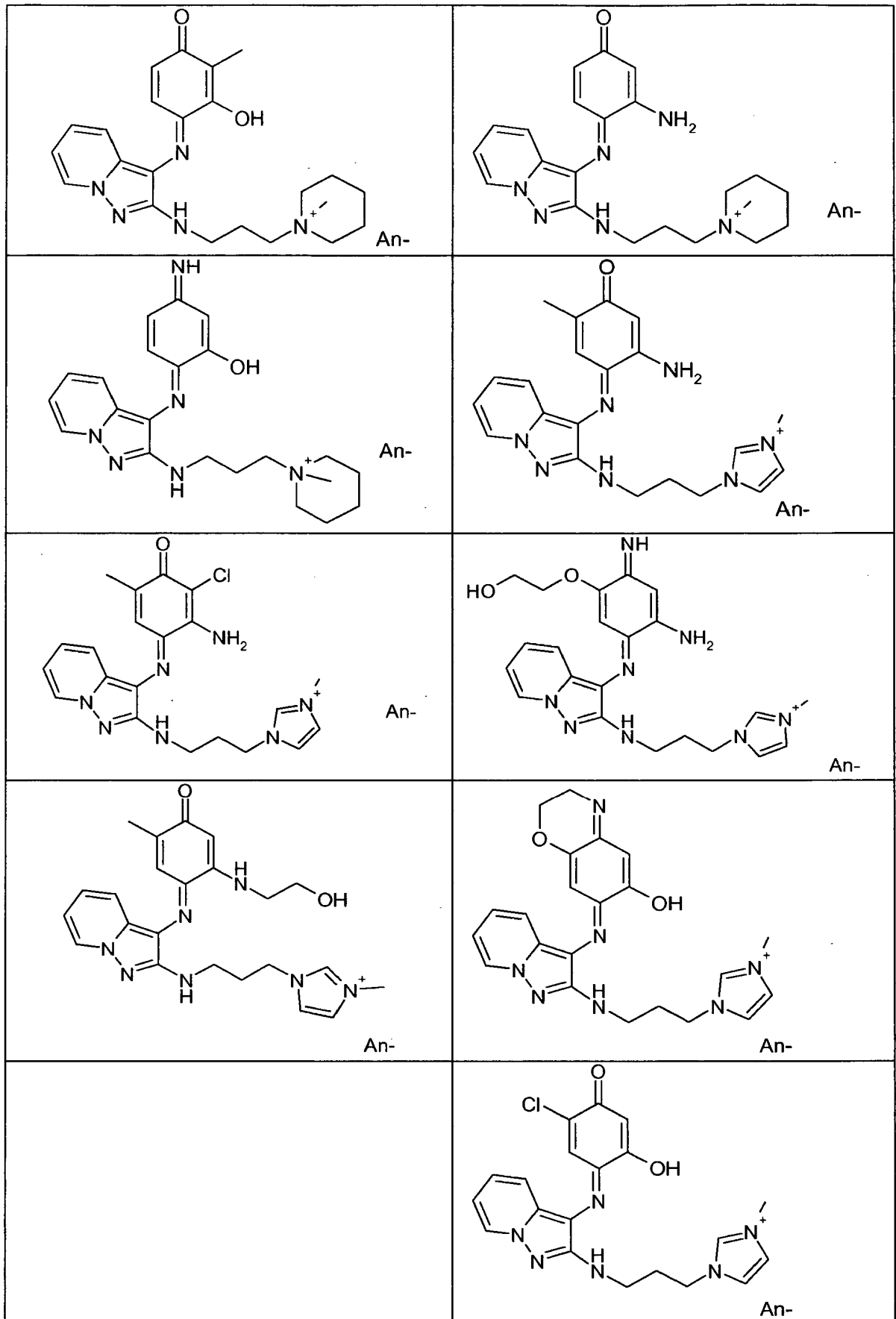


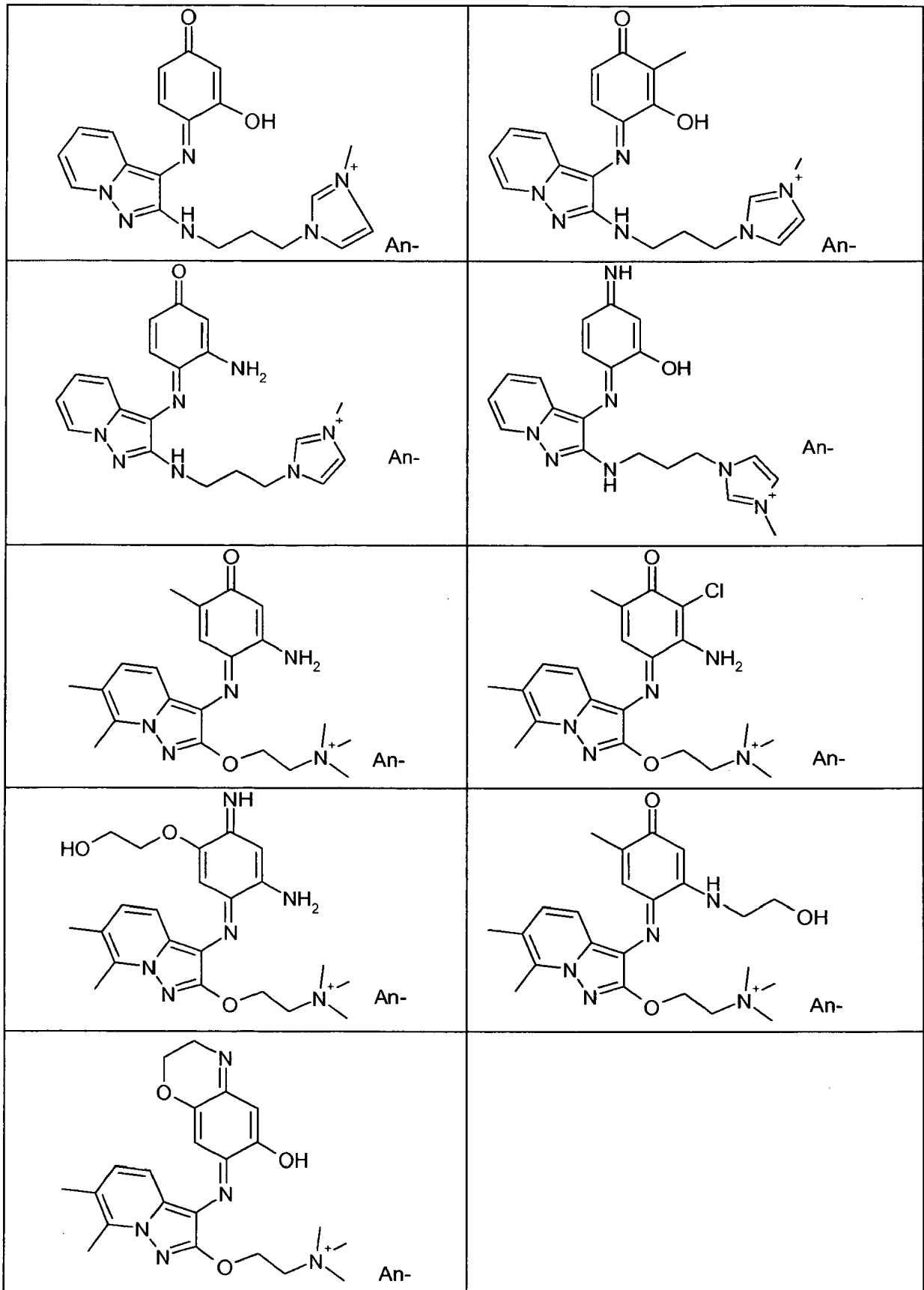


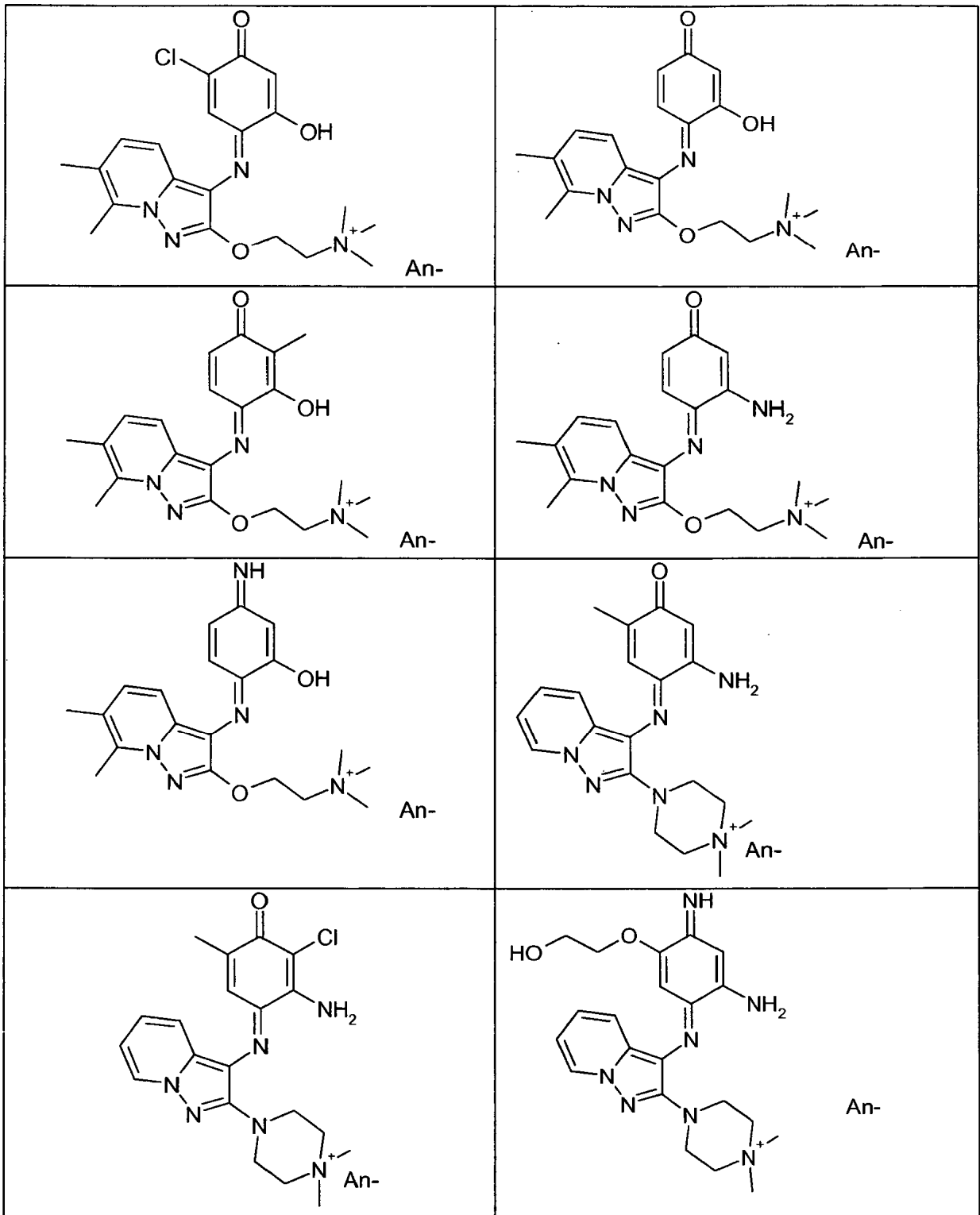


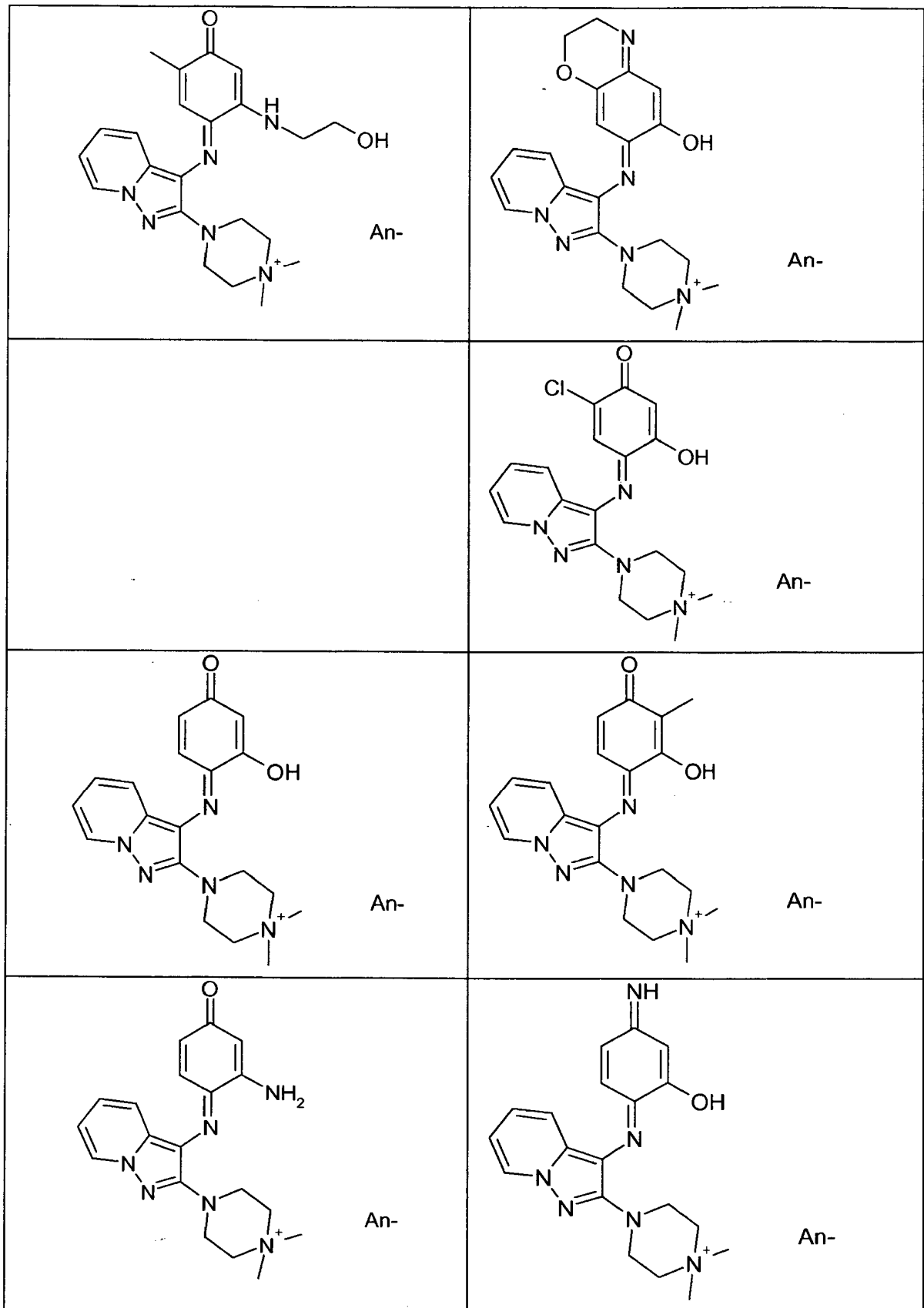
 <p>An-</p>	 <p>An-</p>
 <p>An-</p>	 <p>An-</p>
 <p>An-</p>	 <p>An-</p>
 <p>An-</p>	 <p>An-</p>





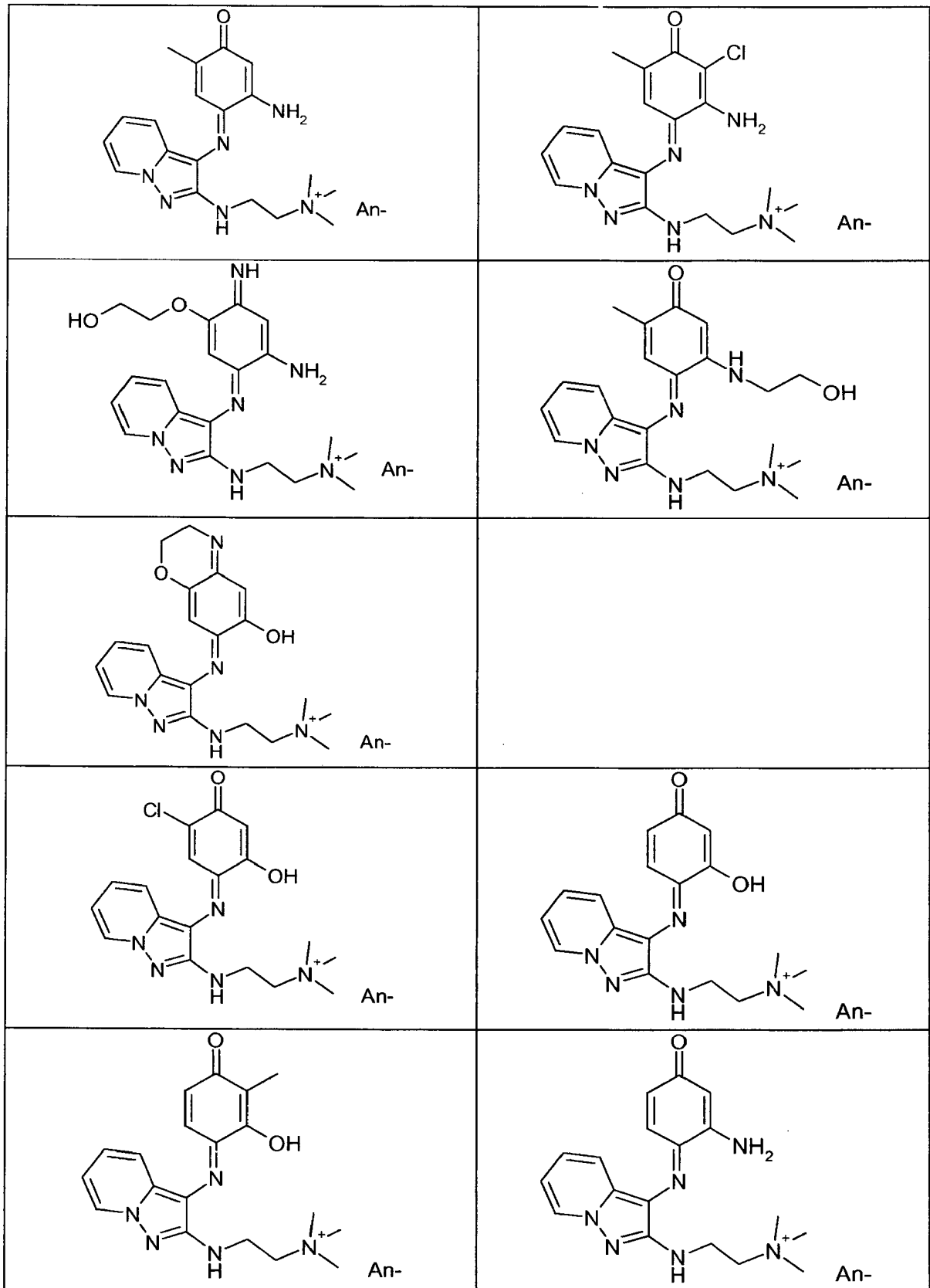




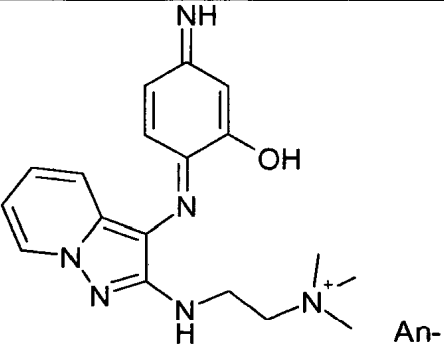
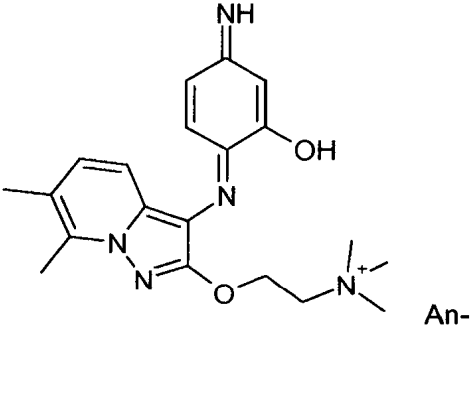
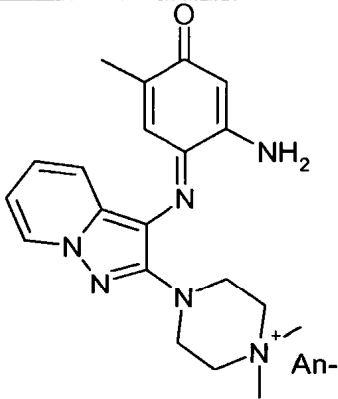
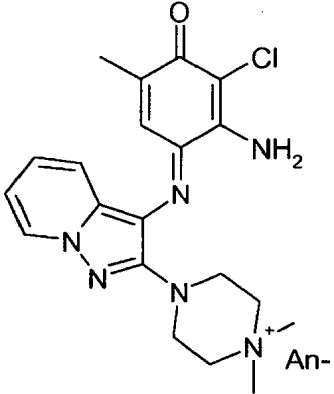
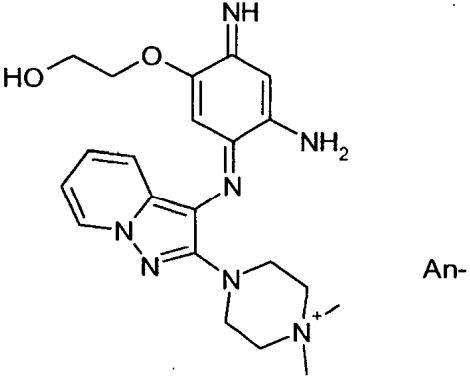
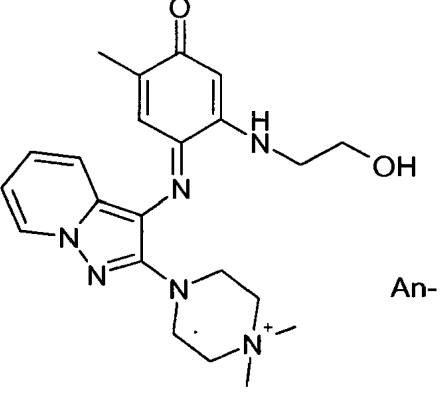
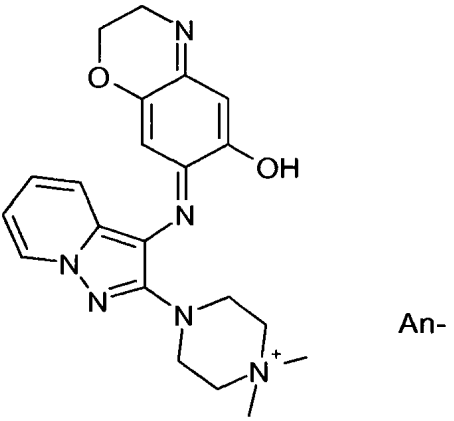


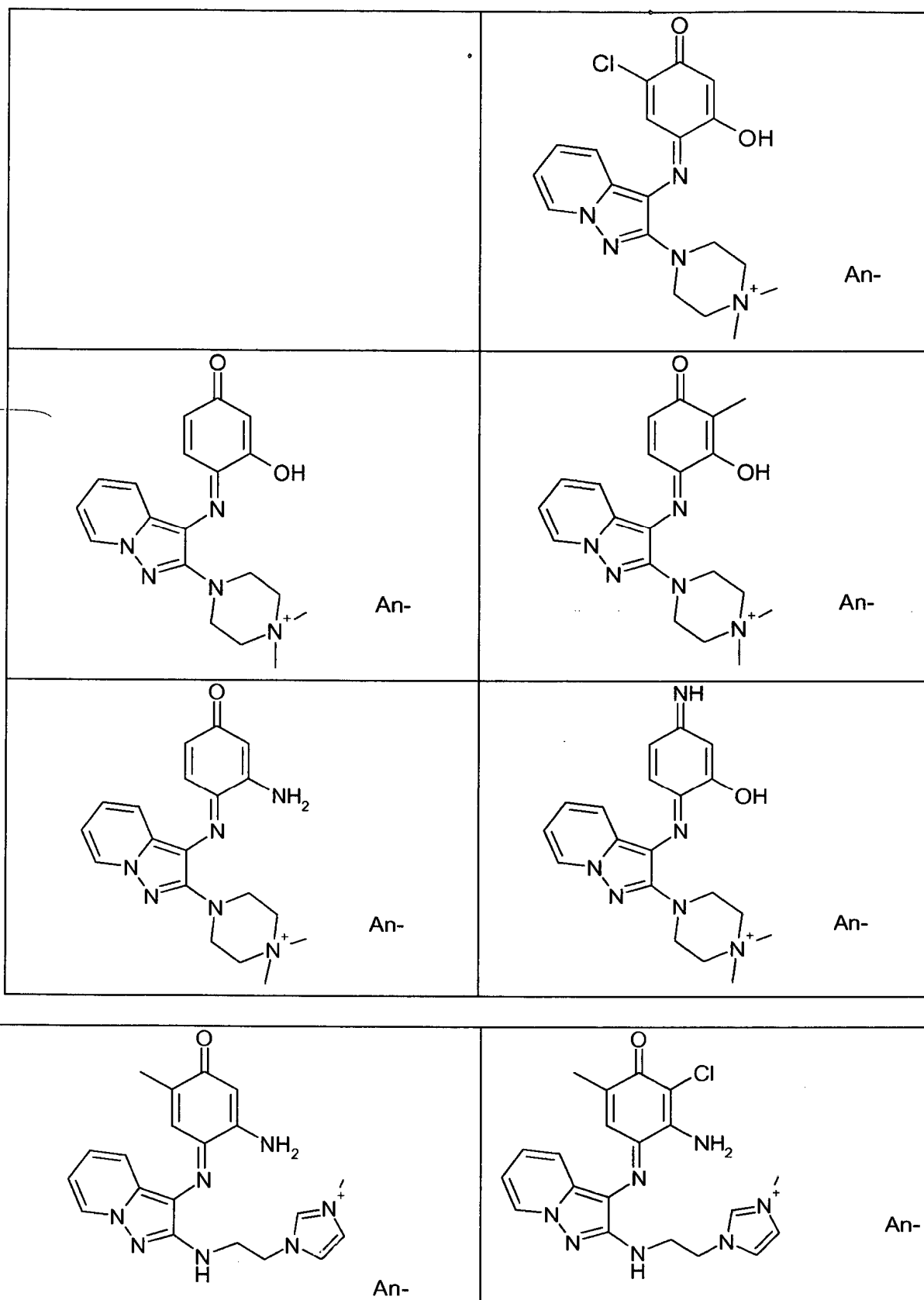
así como sus formas mesómeras, sus formas isómeras, tautómeras, sus sales de adición con un ácido y sus solvatos.

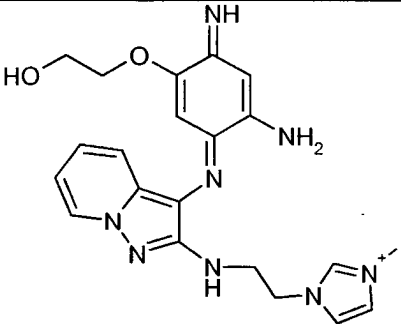
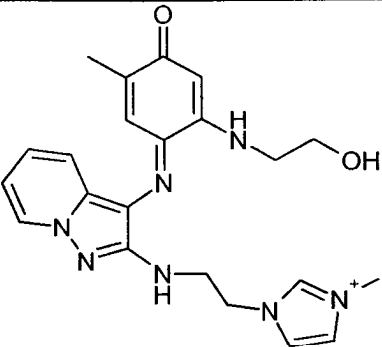
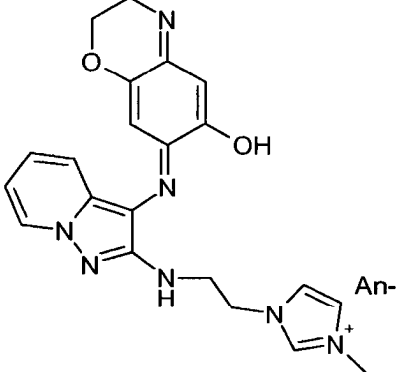
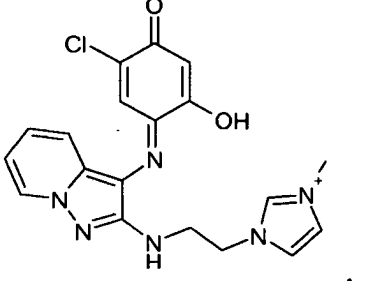
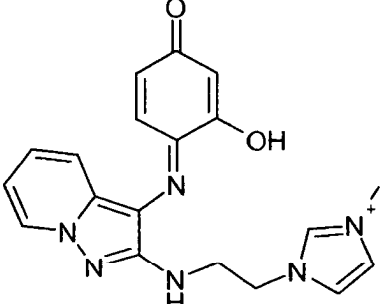
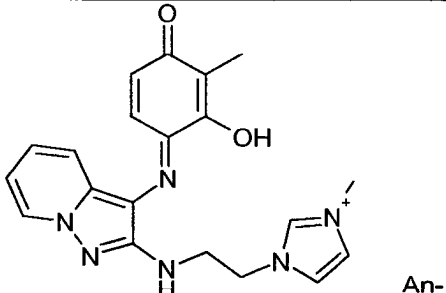
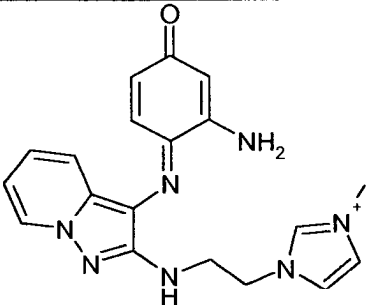
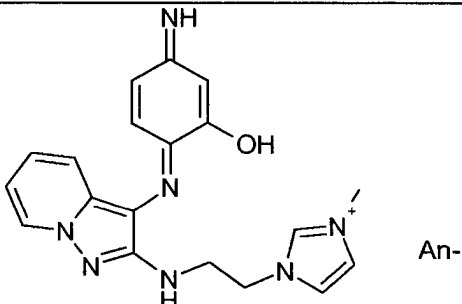
Preferentemente, los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II) se seleccionan entre los compuestos siguientes:

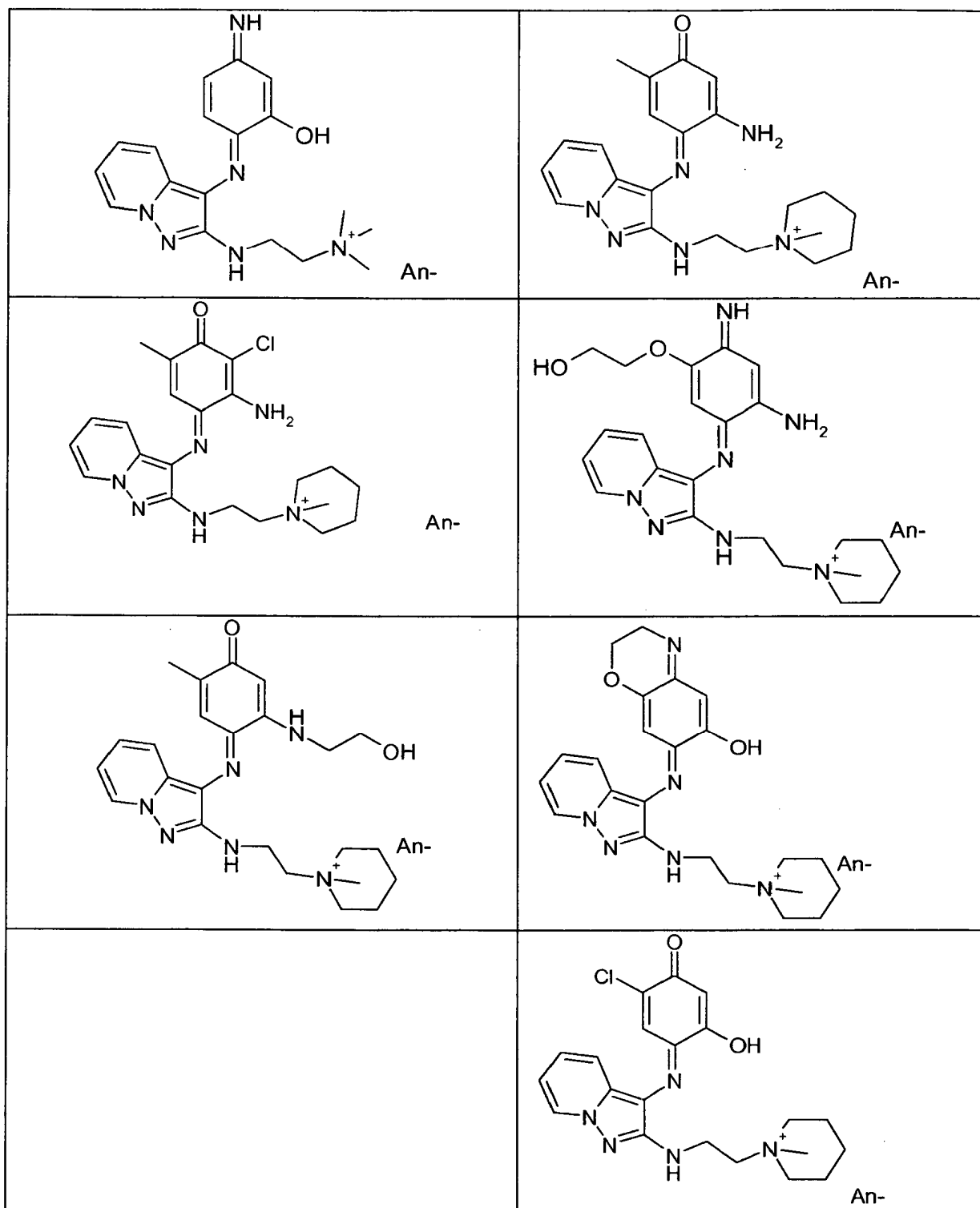


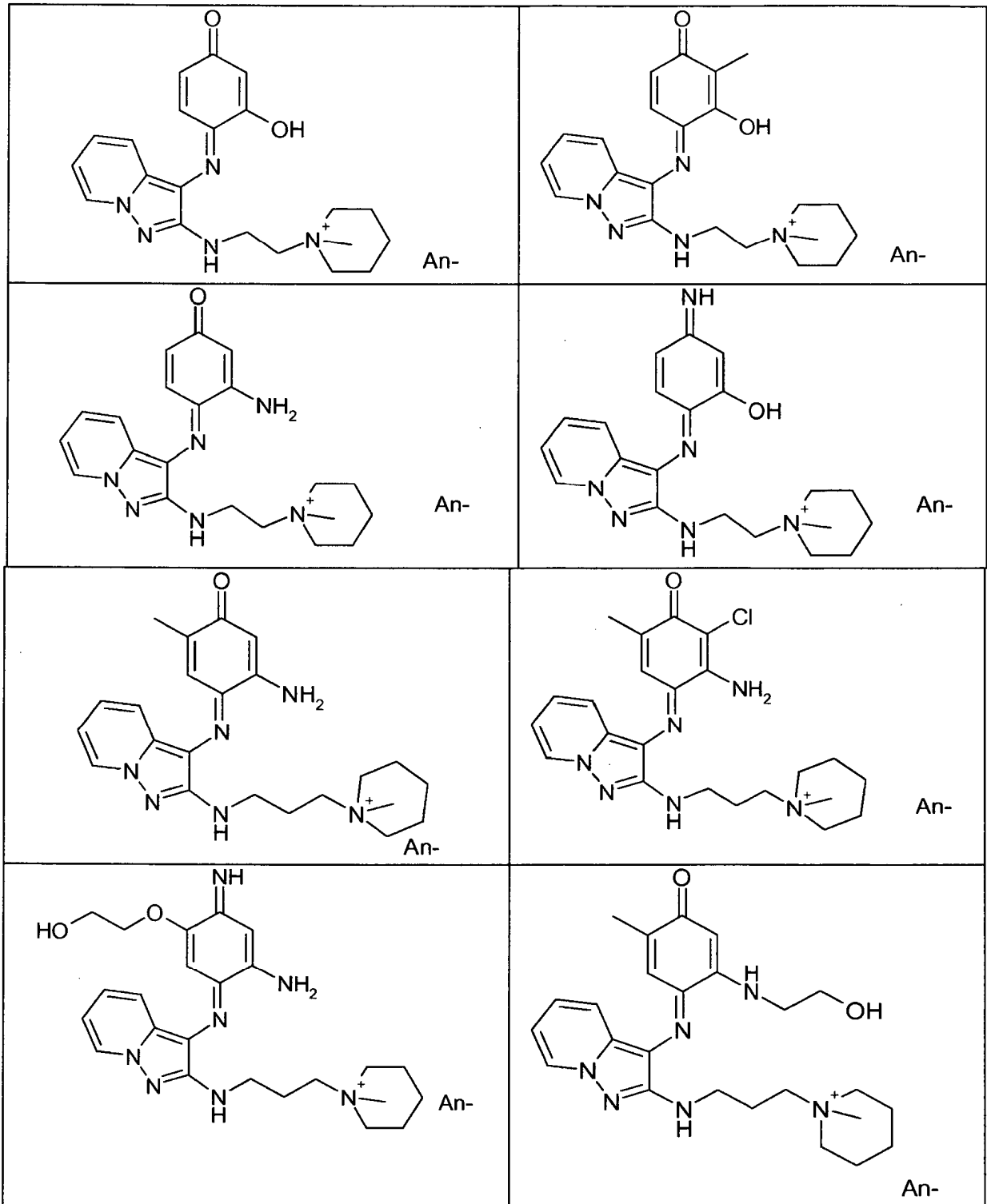


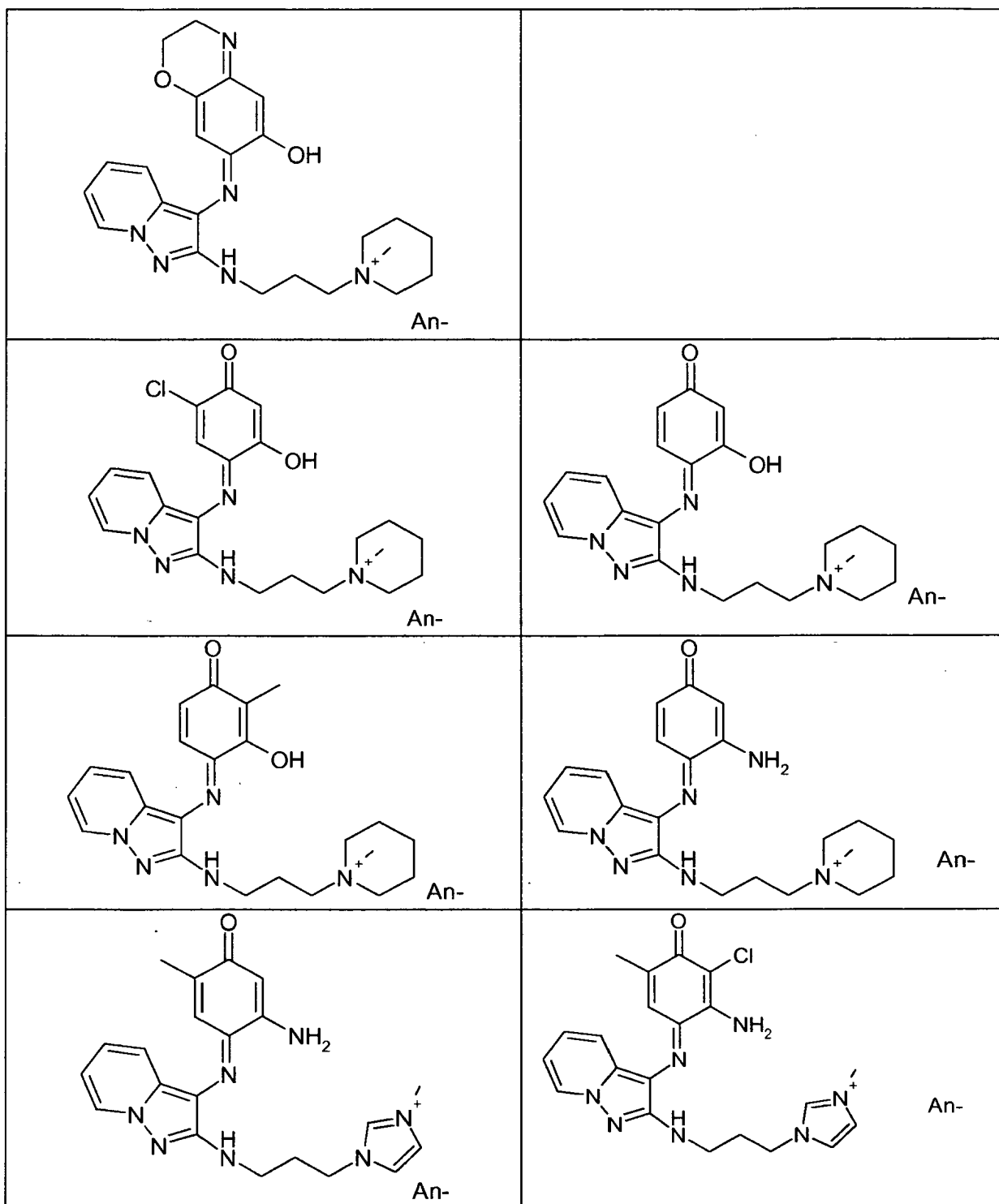
 <p>An-</p>	
 <p>An-</p>	 <p>An-</p>
 <p>An-</p>	 <p>An-</p>
 <p>An-</p>	 <p>An-</p>

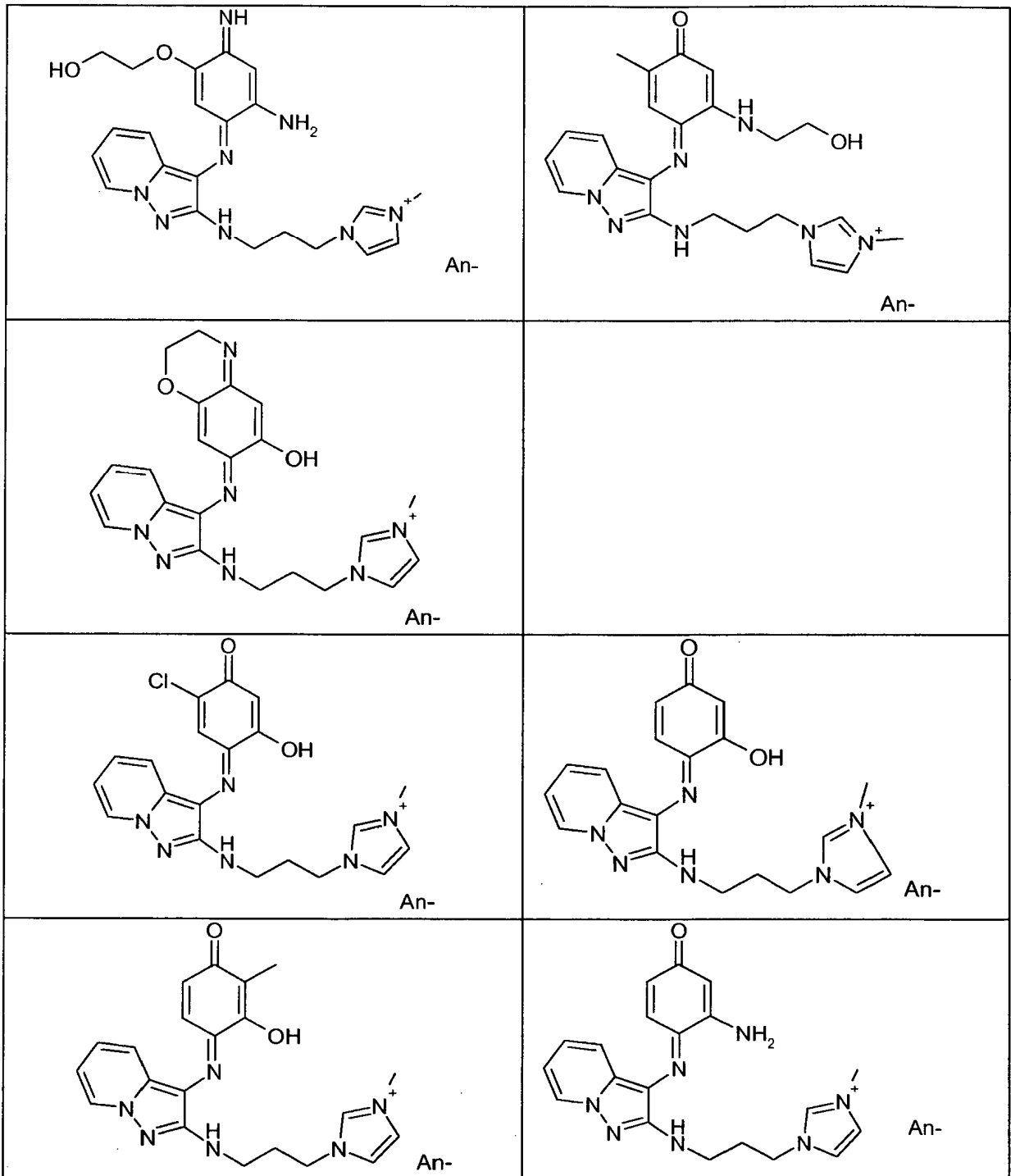


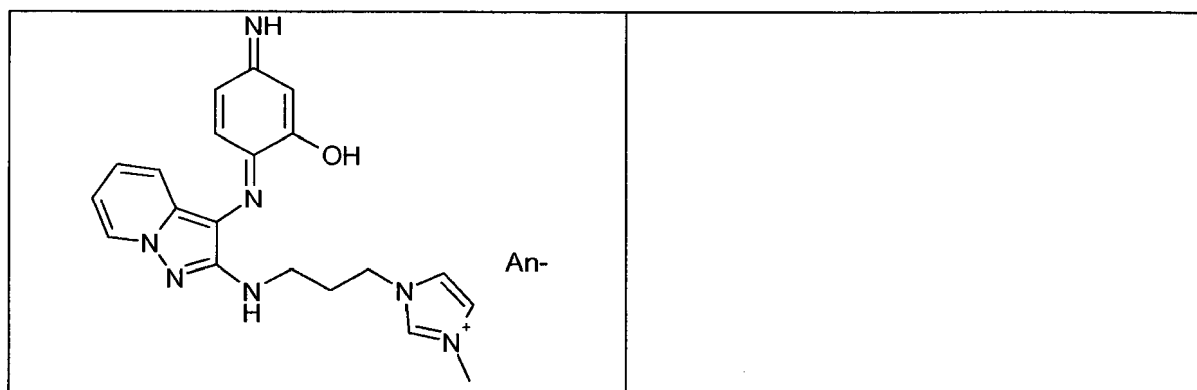
 <p>An-</p>	 <p>An-</p>
 <p>An-</p>	
 <p>An-</p>	 <p>An-</p>
 <p>An-</p>	 <p>An-</p>
 <p>An-</p>	





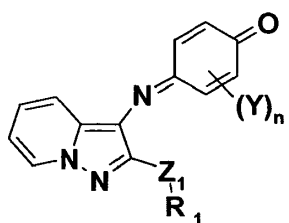




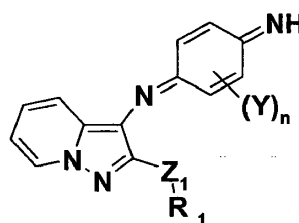


así como sus mesómeros, tautómeros, solvatos y sales de adición, y los compuestos leuco correspondientes.

Según un código de realización particular, los colorantes azometínicos se seleccionan entre los compuestos de la fórmula (IIa) o (IIb):



(IIa)



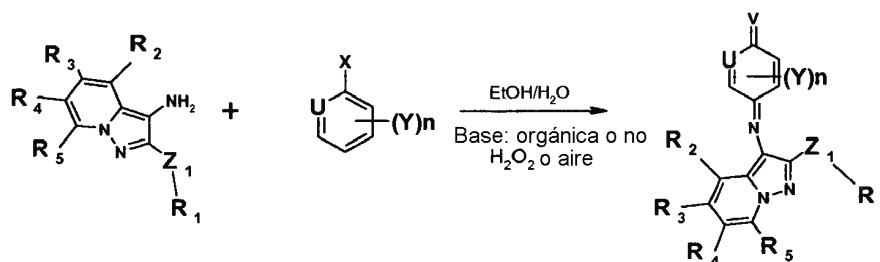
(IIb)

5

en las que  $R_1$  y  $Z_1$ ,  $Y$  y  $n$  son tales como se han definido antes. Según un modo de realización particular,  $Z_1$  se selecciona de entre un átomo de oxígeno o un grupo  $NR_6$ .  $R_1$  es preferentemente un radical alquilo que puede estar interrumpido o sustituido con un radical amonio cuaternario, en particular imidazolio, trialquilamonio o piperidinio. Cuando  $Z_1$  es  $NR_6$  entonces  $R_1$  puede formar con  $R_6$  un anillo piperazinio.

10 Según otro modo de realización,  $n$  es 0, 1 ó 2, e  $Y$  se selecciona de entre un radical hidroxilo, alquilo, hidroxialcoxi o halógeno.

Los compuestos de la fórmula (I) y/o (II) se pueden obtener según el modo de realización siguiente:



15 En un vaso de precipitado, se pesa la base de tipo pirazolopiridina que se disuelve en agua y/o etanol a temperatura ambiente. Se añade después el acoplador (1 equivalente), seguido de amoniaco o de una base orgánica o mineral, como por ejemplo la sosa, la potasa, el carbonato de sodio o de potasio, o el acetato de sodio o de potasio (1 equivalente) en presencia de oxidante (1 equivalente o exceso). El oxidante puede ser aire, agua oxigenada o un oxidante químico. El medio de reacción se colorea a partir de la adición de los dos últimos reactivos. El medio de reacción así obtenido se agita durante un tiempo comprendido entre 30 minutos y 24 horas. El producto formado precipita en general en el medio. Éste se filtra y después se lava con agua, con etanol y con isopropiléter. El compuesto recuperado en forma de polvo se seca a 20°C al vacío hasta un peso constante. En el caso en el que no hay precipitación, el compuesto procedente de esta reacción se recupera por evaporación del disolvente y eventualmente se purifica sobre columna de sílice. La caracterización se realiza por espectroscopía RMN y/o por espectrometría de masa.

25 La presente invención tiene también por objeto una composición para la coloración de las fibras queratínicas que comprende, en un medio apropiado para el teñido, al menos un compuesto seleccionado entre los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I), los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II) que corresponden a los compuestos de la fórmula (I), sus formas mesómeras, sus formas isómeras, formas tautómeras, sus sales de adición con un ácido y sus solvatos, tales como se han definido anteriormente.



El o los compuestos seleccionados entre los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I), los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II) que corresponden a los compuestos de la fórmula (I), sus formas mesómeras, sus formas isómeras, tautómeras, sus sales de adición con un ácido y sus solvatos, representan en general del 0,01 al 15%, más particularmente del 0,05 al 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

5

La composición tintórea útil en el ámbito de la invención puede comprender además una base de oxidación. Esta base de oxidación se puede seleccionar entre las bases de oxidación clásicamente utilizadas en el teñido por oxidación, por ejemplo las para-fenilendiaminas, las bis-fenilalquilendiaminas, los para-aminofenoles, los orto-aminofenoles y las bases heterocíclicas.

10 Entre las para-fenilendiaminas, se puede citar más particularmente a título de ejemplo, la para-fenilendiamina, la paratoluilendiamina, 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-metil anilina, la N,N-bis-(β-hidroxietil) para-fenilendiamina, la 4-N,N-bis-(β-hidroxietil)amino 2-metil-anilina, la 4-N,N-bis-(β-hidroxietil)amino 2-cloroanilina, la 2-β-hidroxietil para-fenilendiamina, la 2-fluoro para-fenilendiamina, la 2-isopropil para-fenilendiamina, la N-(β-hidroxipropil) para-fenilendiamina, la 2-hidroximetil para-fenilendiamina, la N,N-dimetil 3-metil para-fenilendiamina, la N,N-(etil, β-hidroxietil) para-fenilendiamina, la N-(β,γ-dihidroxipropil) para-fenilendiamina, la N-(4'-aminofenil) para-fenilendiamina, la N-fenil para-fenilendiamina, la 2-β-hidroxietiloxi para-fenilendiamina, la 2-β-acetilaminoetiloxi para-fenilendiamina, la N-(β-metoxietil) para-fenilendiamina, la 4-aminofenilpirrolidina, la 2-tienil para-fenilendiamina, el 2-β-hidroxietilamino 5-aminotolueno, y sus sales de adición con un ácido.

15

20

Entre las para-fenilendiaminas citadas anteriormente, se prefieren más particularmente la para-fenilendiamina, la paratoluilendiamina, la 2-isopropil para-fenilendiamina, la 2-β-hidroxietil para-fenilendiamina, la 2-β-hidroxietil para-fenilendiamina, la 2,6-dimetil para-fenilendiamina, la 2,6-dietil para-fenilendiamina, la 2,3-dimetil para-fenilendiamina, la N,N-bis-(β-hidroxietil) para-fenilendiamina, la 2-cloro para-fenilendiamina, la 2-β-acetilaminoetiloxi para-fenilendiamina, y sus sales de adición con un ácido.

25

Entre las bis-fenilalquilendiaminas, se pueden citar a título de ejemplo, el N,N'-bis-(β-hidroxietil) N,N'-bis-(4'-aminofenil) 1,3-diaminopropanol, la N,N'-bis-(β-hidroxietil) N,N'-bis-(4'-aminofenil) etilendiamina, la N,N'-bis-(4'-aminofenil) tetrametilendiamina, la N,N'-bis-(β-hidroxietil) N,N'-bis-(4'-aminofenil) tetrametilendiamina, la N,N'-bis-(4'-metil-aminofenil) 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.

30

Entre los para-aminofenoles, se pueden citar a título 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-(β-hidroxietil-aminometil)fenol, el 4-amino-2-fluorofenol, y sus sales de adición con un ácido.

35 Entre los orto-aminofenoles, se pueden citar a título 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 título de ejemplo, los derivados piridínicos, los derivados pirimidínicos y los derivados pirazólicos, y los derivados de tipo pirazolo[1,2a]pirazol-1-ona.

40 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 2,5-diaminopiridina, 2-(4-metoxifenil)amino 3-aminopiridina, la 2,3-diamino 6-metoxipiridina, la 2-(β-metoxietil)amino 3-amino 6-metoxipiridina, la 3,4-diaminopiridina, y sus sales de adición con un ácido.

40

45 Entre los derivados pirimidínicos, se pueden citar los compuestos descritos por ejemplo en las patentes DE 2359399; JP 88-169571; JP 05 163124; EP 0770375 o 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, la 2,5,6-triaminopirimidina, y los derivados pirazolo-pirimidínicos tales como los mencionados en la patente FR-A-2 750 048 y entre los cuales se pueden citar la pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina; la 2,5-dimetilpirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina; la pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,5-diamina; la 2,7-dimetilpirazolo-[1,5-a]-pirimidina-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-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-7-il)-(2-hidroxi-etil)-amino]-etanol, el 2-[(7-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxietil)-amino]-etanol, la 5,6-dimetilpirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina, la 2,6-dimetilpirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina, la 2,5,N7,N7-tetrametilpirazolo-[1,5-a]-pirimidina-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 taurómeras, cuando existe un equilibrio tautomérico.

45

50

55 Entre los derivados pirazólicos, se pueden citar los compuestos descritos en las patentes DE 3843892, DE4133957 y las solicitudes de patente WO 94/08969, 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-(β-hidroxietil)pirazol, el 3,4-diaminopirazol, el 4,5-diamino 1-(4'-clorobencil)pirazol, el

4,5-diamino 1,3-dimetil-pirazol, 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.

Entre los derivados de tipo pirazolo[1,2a]pirazol-1-ona, se pueden citar los compuestos como el 2,3-diamino-6,7-dihidro, 1H-5H-pirazolo[1,2a]pirazol-1-ona.

La composición tintórea útil en el ámbito de la invención puede contener además uno o varios acopladores convencionalmente utilizados para el tinte de las fibras queratínicas. Entre estos acopladores, se pueden citar en particular las metafenilendiaminas, los meta-aminofenoles, los meta-difenoles, los acopladores naftalénicos y los acopladores heterocíclicos.

A título de ejemplo, se puede citar el 2-metil-5-aminofenol, el 5-N-( $\beta$ -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-( $\beta$ -hidroxietiloxi)benceno, el 2-amino-4-( $\beta$ -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- $\beta$ -hidroxietilamino-3,4-metilendioxi-benceno, el  $\alpha$ -naftol, el 2 metil-1-naftol, el 6-hidroxi-indol, el 4-hidroxi-indol, el 4-hidroxi-N-metil-indol, la 2-amino-3-hidroxipiridina, la 6-hidroxi benzomorfolina, la 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, el 1-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-3,4-metilen-dioxibenceno, el 2,6-bis-( $\beta$ -hidroxietilamino)tolueno y sus sales de adición con un ácido.

En la composición tintórea útil en el ámbito de la presente invención, la o las bases de oxidación están generalmente presentes en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 10%, y más preferiblemente del 0,005 al 6% en peso del peso total de la composición. El o los acopladores están generalmente presentes en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 10%, y más preferiblemente del 0,005 al 6% en peso del peso total de la composición.

De manera general, las sales de adición con un ácido utilizables en el ámbito de la invención para las bases de oxidación y los acopladores se seleccionan en particular entre los clorhidratos, los bromhidratos, los sulfatos, los citratos, los succinatos, los tartratos, los lactatos, los tosilatos, los bencenosulfonatos, los fosfatos y los acetatos.

La composición tintórea útil en el ámbito de la invención puede comprender eventualmente al menos un colorante directo adicional convencionalmente utilizado para el teñido de las fibras queratínicas. Este se puede seleccionar entre las especies catiónicas o no iónicas.

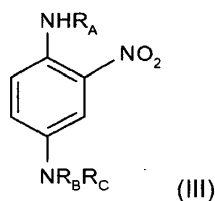
A título de ejemplos no limitativos, se pueden citar los colorantes bencénicos nitrados, los colorantes azoicos, azometínicos, metínicos, tetraazapentametínicos, antraquinónicos, naftoquinónicos, benzoquinónicos, fenotiazínicos, indígoides, xanténicos, fenantridínicos, ftalocianínicos, los derivados del triarilmetano y los colorantes naturales, solos o en mezclas.

Se puede seleccionar por ejemplo entre los colorantes bencénicos nitrados rojos o anaranjados siguientes: El 1-hidroxi-3-nitro-4-N-( $\gamma$ -hidroxipropil)aminobenceno, el N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-3-nitro-4-amino benceno, el 1-amino-3-metil-4-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-6-nitrobenceno, el 1-hidroxi-3-nitro-4-N-( $\beta$ -hidroxietil)-aminobenceno, el 1,4-diamino-2-nitrobenceno, el 1-amino-2-nitro-4-metilaminobenceno, la N-( $\beta$ -hidroxietil)-2-nitro-parafenilendiamina, el 1-amino-2-nitro-4-( $\beta$ -hidroxietil)amino-5-clorobenceno, la 2-nitro-4-amino-difenilamina, el 1-amino-3-nitro-6-hidroxibenceno, el 1-( $\beta$ -aminoetil)amino-2-nitro-4-( $\beta$ -hidroxietiloxi)benceno, el 1-( $\beta,\gamma$ -dihidroxipropil)oxi-3-nitro-4-( $\beta$ -hidroxietil)aminobenceno, el 1-hidroxi-3-nitro-4-aminobenceno, el 1-hidroxi-2-amino-4,6-dinitrobenceno, el 1-metoxi-3-nitro-4-( $\beta$ -hidroxietil)aminobenceno, la 2-nitro-4'-hidroxidifenilamina, el 1-amino-2-nitro-4-hidroxi-5-metilbenceno.

El colorante directo adicional puede también ser seleccionado entre los colorantes bencénicos nitrados amarillos y amarillo-verdosos, se pueden citar por ejemplo los compuestos seleccionados entre: 1- $\beta$ -hidroxietiloxi-3-metilamino-4-nitrobenceno, el 1-metilamino-2-nitro-5-( $\beta,\gamma$ -dihidroxipropil)oxibenceno, el 1-( $\beta$ -hidroxietil)amino-2-metoxi-4-nitrobenceno, el 1-( $\beta$ -amino etil)amino-2-nitro-5-metoxi-benceno, el 1,3-di( $\beta$ -hidroxietil)amino-4-nitro-6-clorobenceno, el 1-amino-2-nitro-6-metil-benceno, el 1-( $\beta$ -hidroxietil)amino-2-hidroxi-4-nitrobenceno, la N-( $\beta$ -hidroxietil)-2-nitro-4-trifluorometilamnilina, el ácido 4-( $\beta$ -hidroxietil)amino-3-nitrobencenosulfónico, el ácido 4-etilamino-3-nitro-benzoico, el 4-( $\beta$ -hidroxietil)amino-3-nitro-clorobenceno, el 4-( $\beta$ -hidroxietil)amino-3-nitrometilbenceno, el 4-( $\beta,\gamma$ -dihidroxipropil)amino-3-nitro-trifluorometilbenceno, el 1-( $\beta$ -ureidoetil)amino-4-nitrobenceno, el 1,3-diamino-4-nitrobenceno, el 1-hidroxi-2-amino-5-nitrobenceno, el 1-amino-2-[tris(hidroximetil)metil]amino-5-nitrobenceno, el 1-( $\beta$ -hidroxietil)amino-2-nitrobenceno, el 4-( $\beta$ -hidroxietil)amino-3-nitrobenzamida.

Se pueden mencionar también los colorantes directos bencénicos nitrados azules o violetas, como por ejemplo el 1-( $\beta$ -hidroxietil)amino-4-N,N-bis-( $\beta$ -hidroxietil)amino 2-nitrobenceno, el 1-( $\gamma$ -hidroxipropil)amino 4-N,N-bis-( $\beta$ -hidroxietil)amino 2-nitrobenceno, el 1-( $\beta$ -hidroxietil)amino 4-(N-metil, N- $\beta$ -hidroxietil)amino 2-nitrobenceno, el 1-( $\beta$ -

hidroxietil)amino 4-(N-etil, N-β-hidroxietil)amino 2-nitrobenzoceno, el 1-(β,γ-dihidroxiopropil)amino 4-(N-etil, N-β-hidroxietil)amino 2-nitrobenzoceno, las 2-nitroparafenilendiaminas de fórmula siguiente:



en la que:

- 5 \* R<sub>B</sub> representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical β-hidroxietilo o β-hidroxipropilo o γ-hidroxipropilo;
- \* R<sub>A</sub> y R<sub>C</sub>, idénticos o diferentes, representan un radical β-hidroxietilo, β-hidroxipropilo, γ-hidroxipropilo, o β,γ-dihidroxiopropilo, representando al menos uno de los radicales R<sub>B</sub>, R<sub>C</sub> o R<sub>A</sub> un radical γ-hidroxipropilo y no pudiendo R<sub>B</sub> y R<sub>C</sub> designar simultáneamente un radical β-hidroxietilo cuando R<sub>B</sub> es un radical γ-hidroxipropilo, tales como se describen en la patente francesa FR 2 692 572.
- 10 Entre los colorantes directos azoicos utilizables según la invención, se pueden citar los colorantes azoicos catiónicos descritos en las solicitudes de patente WO 95/15144, WO 95/01772, EP 714954, FR 2 822 696, FR 2 825 702, FR 2 825 625, FR 2 822 698, FR 2 822 693, FR 2 822 694, FR 2 829 926, FR 2 807 650, WO 02/078660, WO 02/100834, WO 02/100369, FR 2 844 269.
- 15 Entre estos compuestos, se pueden citar muy particularmente citar los colorantes siguientes: el cloruro de 1,3-dimetil-2-[[4-(dimetilamino)fenil]azo]-1H-imidazolío, el cloruro de 1,3-dimetil-2-[[4-aminofenil]azo]-1H-imidazolío, el metilsulfato de 1-metil-4-[[metilfenilhidrazono]metil]-piridinio.
- Se pueden citar también entre los colorantes directos azoicos, los colorantes siguientes, descritos en el COLOUR INDEX INTERNATIONAL 3ª edición: Disperse Red 17, Acid Yellow 9, Acid Black 1, Basic Red 22, Basic Red 76, Basic Yellow 57, Basic Brown 16, Acid Yellow 36, Acid Orange 7, Acid Red 33, Acid Red 35, Basic Brown 17, Acid Yellow 23, Acid Orange 24, Disperse Black 9.
- 20 Se puede citar también el 1-(4'-aminodifenilazo)-2-metil-4bis-(β-hidroxietil)aminobenceno y el ácido 4-hidroxi-3-(2-metoxifenilazo)-1-naftalensulfónico.
- Entre los colorantes directos quinónicos, se pueden citar los colorantes siguientes: Disperse Red 15, Solvent Violet 13, Acid Violet 43, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Blue 1, Disperse Violet 8, Disperse Blue 3, Disperse Red 11, Acid Blue 62, Disperse Blue 7, Basic Blue 22, Disperse Violet 15, Basic Blue 99, así como los compuestos siguientes: la 1-N-metilmorfoliniopropilamino-4-hidroxiantraquinona, la 1-aminopropilamino-4-metilaminoantraquinona, la 1-aminopropilaminoantraquinona, la 5-β-hidroxietil-1,4-diaminoantraquinona, la 2-aminoetilaminoantraquinona, la 1,4-bis-(β,γ-dihidroxiopropilamino)-antraquinona.
- Entre los colorantes azínicos, se pueden citar los compuestos siguientes: Basic Blue 17, Basic Red 2.
- 30 Entre los colorantes triarilmetánicos utilizables según la invención, se pueden citar los compuestos siguientes: Basic Green 1, Acid blue 9, Basic Violet 3, Basic Violet 14, Basic Blue 7, Acid Violet 49, Basic Blue 26, Acid Blue 7.
- Entre los colorantes indoamínicos utilizables según la invención, se pueden citar los compuestos siguientes: la 2-β-hidroxietilamino-5-[bis-(β-4'-hidroxietil)amino]anilino-1,4-benzoquinona, la 2-β-hidroxietilamino-5-(2'-metoxi-4'-amino)anilino-1,4-benzoquinona, la 3-N(2'-cloro-4'-hidroxi)fenil-acetilamino-6-metoxi-1,4-benzoquinona-imina, la 3-N(3'-cloro-4'-metilamino)fenil-ureido-6-metil-1,4-benzoquinona-imina, la 3-[4'-N-(etil, carbamilmetil)-amino]-fenil-ureido-6-metil-1,4-benzoquinona-imina.
- 35 Entre los colorantes de tipo tetraazapentaméticos utilizables según la invención, se pueden citar los compuestos siguientes: el cloruro de 2-((E)-{(E)-[(1,3-dimetil-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-iliden)hidrazono]metil}diazetil)-1,3-dimetil-1H-imidazol-3-io; el cloruro de 2-((E)-{(1Z)-N-(1,3-dimetil-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-iliden)etanohidrazonoil}diazetil)-1,3-dimetil-1H-imidazol-3-io; el cloruro de 4-metoxi-2-((E)-{(1E)-1-[(2E)-(4-metoxi-1-metilpiridin-2(1H)-iliden)hidrazono]etil}diazetil)-1-metilpiridinio; el cloruro de 1-metil-2-((E)-{(1E)-1-[(2E)-(1-metilpiridin-2(1H)-iliden)hidrazono]etil}diazetil)piridinio; el cloruro de 1-(2-hidroxietil)-2-[(E)-{(1E)-1-[(2E)-[1-(2-hidroxietil)piridin-2(1H)-iliden]hidrazono]etil}diazetil]piridinio; el cloruro de 1-metil-2-((E)-{(E)-[(2Z)-(1-metilpiridin-2(1H)-iliden)hidrazono]metil}diazetil)piridinio; el acetato de 1-(2-hidroxietil)-2-[(E)-{(E)-[(2E)-[1-(2-hidroxietil)piridin-2(1H)-iliden]hidrazono]metil}diazetil]piridinio.
- 40
- 45 Entre los colorantes directos adicionales naturales utilizables según la invención, se puede citar la lawsona, la juglona, la alizarina, la purpurina, el ácido carmínico, el ácido kermésico, la purpurogalina, el protocatecaldehído, el

índigo, la isatina, la curcumina, la espinulosina, la apigenidina. Se pueden citar también los extractos o decocciones que contienen estos colorantes naturales y en particular las cataplasmas o extractos a base de henna.

Si están presentes, el contenido en colorantes directos adicionales en la composición varía en general del 0,001 al 20%, y preferentemente del 0,01 al 10% en peso con respecto al peso de la composición.

- 5 El medio apropiado para el teñido, denominado también soporte del tinte, comprende generalmente agua o una mezcla de agua y de al menos un disolvente orgánico para solubilizar los compuestos que no fuesen suficientemente solubles en agua.

Más particularmente, los disolventes orgánicos se seleccionan entre los monoalcoholes o los dioles, lineales o ramificados, preferentemente saturados, que comprenden de 2 a 10 átomos de carbono, tales como el alcohol etílico, el alcohol isopropílico, el hexilenglicol (2-metil-2,4-pentanodiol), el neopentilglicol y el 3-metil-1,5-pentanodiol; los alcoholes aromáticos tales como el alcohol bencílico, el alcohol feniletílico; los glicoles o éteres de glicoles tales como, por ejemplo, los éteres monometílico, monoetilico y monobutílico de etilenglicol, el propilenglicol o sus éteres tales como, por ejemplo, el monometiléter de propilenglicol, el butilenglicol, el dipropilenglicol; así como los alquiléteres de dietilenglicol, en particular de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, como por ejemplo el monoetiléter o el monobutiléter del dietilenglicol, solos o en mezcla.

Los disolventes habituales descritos anteriormente, si están presentes, representan habitualmente del 1 al 40% en peso, más preferiblemente del 5 al 30% en peso, con respecto al peso total de la composición.

La composición tintórea útil en el ámbito de la invención puede también contener diversos adyuvantes utilizados clásicamente en las composiciones para el teñido del cabello, tales como unos agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros, zwitteriónicos o sus mezclas, unos polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros, zwitteriónicos o sus mezclas, unos agentes espesantes minerales u orgánicos, y en particular los espesantes asociativos poliméricos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, unos agentes antioxidantes, unos agentes de penetración, unos agentes secuestrantes, unos perfumes, unos tampones, unos agentes dispersantes, unos agentes de acondicionamiento tales como por ejemplo unas siliconas volátiles o no volátiles, modificadas o no modificadas, unos agentes filmógenos, unas ceramidas, unos agentes conservantes, unos agentes opacificantes.

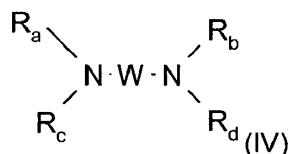
Estos adyuvantes anteriores están en general presentes en una cantidad comprendida para cada uno de ellos entre el 0,01 y el 20% en peso con respecto al peso de la composición.

Por supuesto el experto en la técnica, velará por seleccionar que éste o estos eventuales compuestos complementarios, de tal manera que las propiedades ventajosas relacionadas intrínsecamente a la composición tintórea útil en el ámbito de la invención no sean, o no lo sean sustancialmente, alteradas por la o las adiciones consideradas.

El pH de la composición tintórea útil en el ámbito de la invención está generalmente comprendido entre 3 y 12 aproximadamente, y preferentemente entre 5 y 11 aproximadamente. Este se puede ajustar al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalinizantes habitualmente utilizados en el teñido de las fibras queratínicas o también con la ayuda de sistemas tampones clásicos. La modificación del pH en estos intervalos favorecerá la formación de los compuestos (I) o (II).

Entre los agentes acidificantes, se pueden citar, a título de ejemplo, los ácidos minerales como por ejemplo el ácido clorhídrico, el ácido nítrico, el ácido sulfúrico o los ácidos orgánicos como por ejemplo los compuestos que comprenden al menos una función ácido carboxílico, como el ácido acético, el ácido tártrico, el ácido cítrico, el ácido láctico, una función de ácido sulfónico, una función de ácido fosfónico o una función de ácido fosfórico.

Entre los agentes alcalinizantes, se pueden citar, a título 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 (IV) siguiente:



45 en la que W es un resto propileno eventualmente sustituido con un grupo hidroxilo o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; 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, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxialquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Los compuestos de fórmula (II) se pueden obtener a partir de los compuestos de la fórmula (I) por reacción con el oxígeno del aire o por acción de un agente oxidante que puede ser cualquier agente oxidante utilizado de manera clásica en el campo. Así, se puede seleccionar de entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos, los persales tales como los perboratos y los persulfatos, así como las enzimas entre las cuales

se pueden citar las peroxidadas, las oxidorreductasas con 2 electrones, tales como las uricasas y las oxigenasas de 4 electrones, como las lacasas.

5 El agente oxidante será asimismo necesario para la obtención de una aclaración simultánea de las fibras queratínicas (coloración aclarante) y/o cuando la composición contiene unas bases de oxidación o unos acopladores.

La composición tintórea útil en el ámbito de la invención puede presentarse en formas diversas, tales como en forma de líquidos, de cremas, de geles o en cualquier otra forma apropiada para realizar un teñido de las fibras queratínicas, y en particular del cabello humano.

10 La coloración obtenida depende de los compuestos que se aplican sobre las fibras queratínicas. La coloración es más intensa cuando la totalidad de estos compuestos están en forma de colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina, es decir que son de fórmula (II). Favoreciendo la formación de los compuestos de la fórmula (I) a partir de los compuestos de la fórmula (II), se puede reducir la intensidad de la coloración hasta hacerla desaparecer.

15 El procedimiento de la invención comprende la aplicación sobre las fibras queratínicas de al menos una composición que comprende al menos un compuesto seleccionado de entre los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I), los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II) correspondiente a los compuestos de la fórmula (I) tal como se han definido anteriormente, así como a sus formas mesómeras, sus formas isómeras, tautómeras, sus sales de adición con un ácido y sus solvatos tales como se han definido anteriormente.

Según un modo de realización preferido, la composición aplicada comprende unos compuestos de fórmula (II).

20 Cuando se utiliza el agente oxidante, éste puede estar presente en la composición de la invención. Puede también ser aplicado separadamente, en pre- o post-tratamiento.

La aplicación de la composición de la invención puede ir seguida o no de un aclarado.

El tiempo de reposo de la composición tintórea está generalmente comprendido entre 3 y 60 minutos, preferentemente entre 5 y 40 minutos, aún más preferiblemente entre 10 y 30 minutos.

25 La temperatura de aplicación se aplica generalmente a la temperatura ambiente, preferentemente entre 25 y 55°C.

La presente invención tiene también por objeto un dispositivo de varios compartimientos o kits que permiten realizar el procedimiento para la coloración de las fibras queratínicas descrito anteriormente.

30 El dispositivo con varios compartimientos de la invención contiene en un primer compartimiento una composición que comprende al menos un compuesto de la fórmula (I) y un segundo compartimiento que comprende un agente oxidante, y eventualmente un compuesto de la fórmula (II), un agente alcalino.

Este dispositivo puede estar equipado de un medio que permite suministrar sobre el cabello la mezcla deseada, tal como los dispositivos descritos en la patente FR-2 586 913.

35 La presente invención tiene también por objeto la utilización para la coloración de las fibras queratínicas de al menos un compuesto seleccionado entre los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I), los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II) correspondiente a los compuestos de la fórmula (I), tales como se han definido anteriormente, así como sus formas mesómeras, sus formas isómeras, tautómeras, sus sales de adición con un ácido y sus solvatos, tales como se han definido anteriormente.

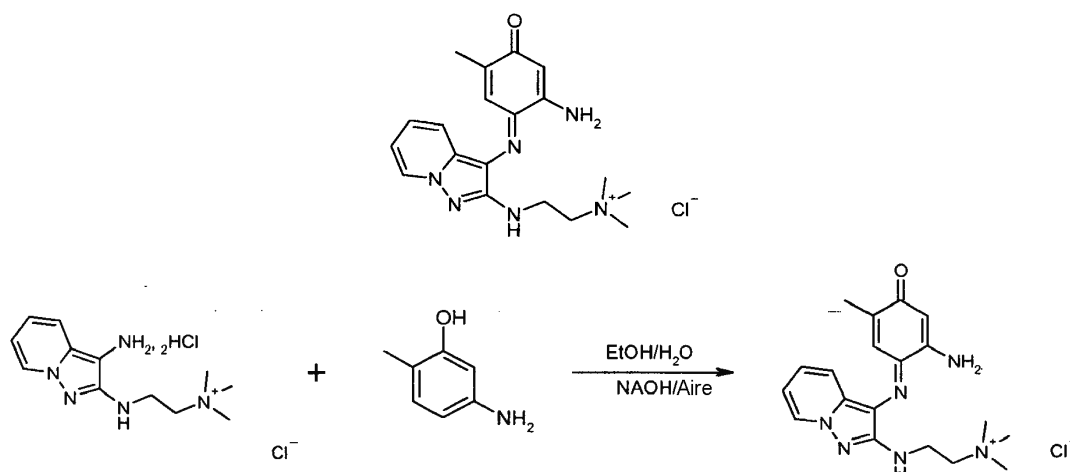
Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención, sin por ello presentar un carácter limitativo.

### Ejemplos

40 Ejemplos de síntesis

#### Ejemplo 1

Síntesis del cloruro de 2-[(3-[(1E)-2-amino-5-metil-4-oxociclohexa-2,5-dien-1-iliden]amino]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]-N,N,N-trimetiletanaminio



En un matraz de una boca 100 ml se introducen 5,83 mmoles de clorhidrato de cloruro de 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]-N,N,N-trimetiletanaminio, que se disuelven en 20 ml de etanol y 10 ml de agua.

- 5 A esta solución, se añaden 5,83 mmoles de 5-amino-2-metilfenol, y después 29,18 mmoles de hidrogenocarbonato de sodio.

El medio de reacción se colorea a partir de la adición de los dos últimos reactivos. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente.

- 10 Después de una noche, se evapora el disolvente y se recupera un sólido marrón que se recoge en etanol para eliminar los insolubles.

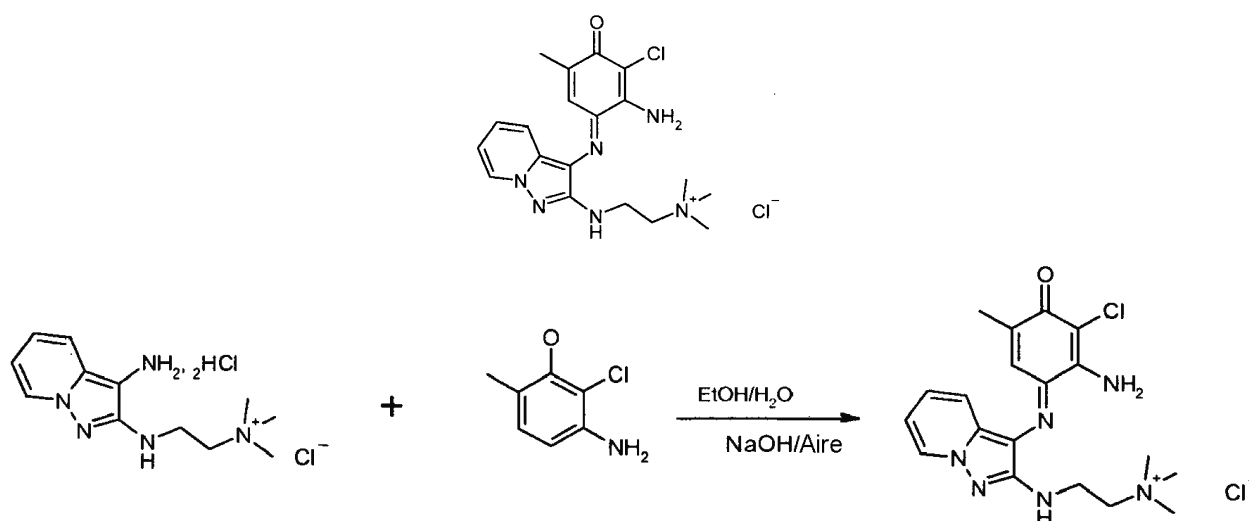
Después de la evaporación del etanol, el sólido se purifica sobre columna de sílice. Se aíslan así 504 mg de sólido marrón oscuro que corresponden al producto esperado.

Análisis por espectrometría de masas

El catión esperado  $[C_{19}H_{25}N_6O]^+$  se detecta principalmente a  $m/z$ ,  $ESP^+ = 353$ .

- 15 Ejemplo 2

Síntesis del cloruro de 2-[(3-[(1E)-2-amino-3-cloro-5-metil-4-oxociclohexa-2,5-dien-1-ilideno]amino]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]-N,N,N-trimetiletanaminio



- 20 En un matraz de una boca de 100 ml, se introducen 5,83 mmoles de clorhidrato de cloruro de 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]-N,N,N-trimetiletanaminio que se disuelven en 30 ml de agua. A esta solución, se añaden 5,83 mmoles de 3-amino-2-cloro-6-metilfenol, seguidos de 17,5 mmoles de carbonato de sodio.

El medio de reacción que inicialmente era ligeramente azul se tiñe de azul oscuro. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente durante una noche. Después de una noche y de la evaporación del disolvente, se aísla un sólido marrón oscuro.

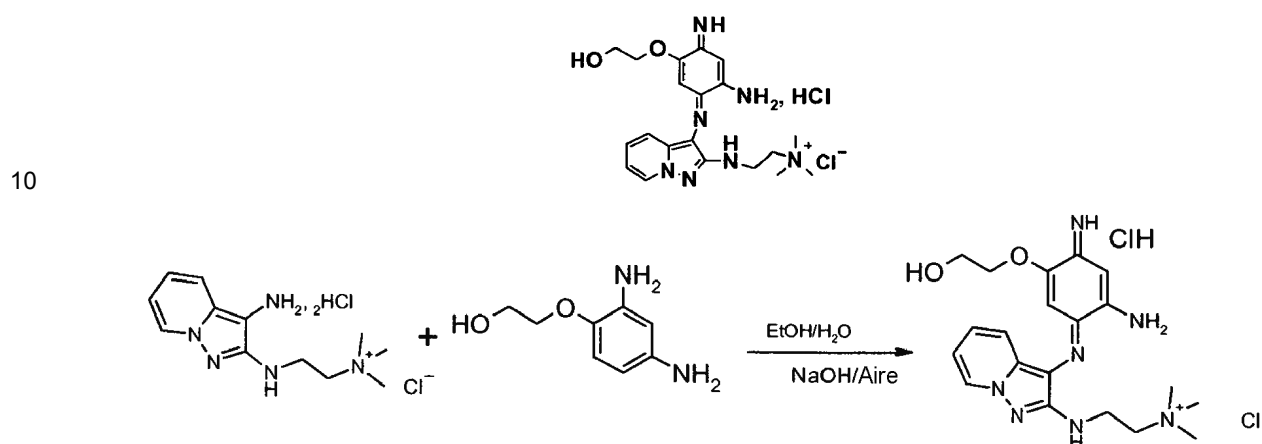
Después del secado en un desecador a vacío durante 12 horas, se obtienen 2,46 g del compuesto esperado.

5 Análisis por espectrometría de masas

El catión esperado  $[C_{19}H_{24}ClN_6O]^+$  se detecta principalmente a  $m/z$ ,  $ESP^+ = 387$ .

Ejemplo 3

Síntesis del clorhidrato de cloruro de 2-[(3-[(1E)-2-amino-5-(2-hidroxi-etoxi)-4-iminociclohexa-2,5-dien-1-iliden]amino]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]-N,N,N-trimetiletanaminio



Se introducen 8,75 mmoles de diclorhidrato de cloruro de 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]-N,N,N-trimetiletanaminio, que se disuelven en 50 ml de etanol y 4 ml de agua.

15 A esta solución, se añaden 8,75 mmoles de 2-(2,4-diaminophenoxy)etanol, seguidos de 43,75 mmoles de una solución acuosa de amoníaco al 20%.

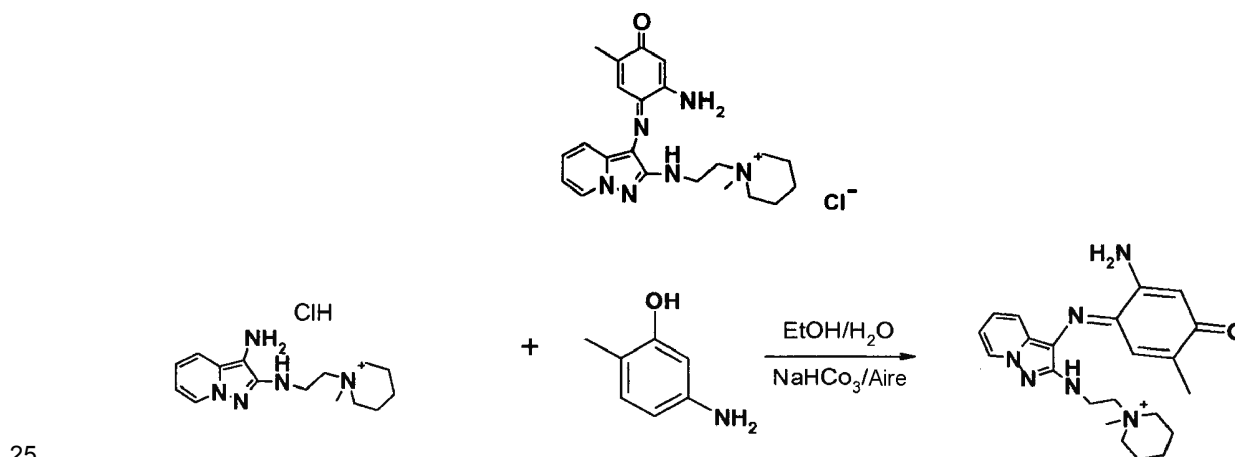
La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente durante una noche. Después de una noche y de la evaporación de los disolventes, el sólido marrón oscuro que se ha formado se aísla por filtración. El polvo marrón oscuro obtenido se seca con el desecador a vacío durante 12 horas para obtener 2,97 g del compuesto esperado.

Análisis por espectrometría de masas

20 El catión esperado  $[C_{20}H_{28}N_7O_2]^+$  se detecta principalmente a  $m/z$ ,  $ESP^+ = 398$ .

Ejemplo 4

Síntesis del cloruro de 1-{2-[(3-[(1E)-2-amino-5-metil-4-oxociclohexa-2,5-dien-1-iliden]amino]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]etil}-1-metilpiperidinio



En un matraz de una boca 100 ml se introducen 5,77 mmoles de clorhidrato de cloruro de 1-{2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]etil}-1-metilpiperidinio y 5,77 mmoles de 3-amino-6-metilfenol en 20 ml de etanol.

5 A esta mezcla, se añade lentamente una solución de 28,87 mmoles de hidrogenocarbonato de sodio en 8 ml de agua.

Después de 24 horas de reacción a temperatura ambiente, el disolvente se elimina mediante evaporación y el residuo se cromatografía sobre columna de sílice (eluyente: diclorometano (80), metanol (15), amoniaco (5)).

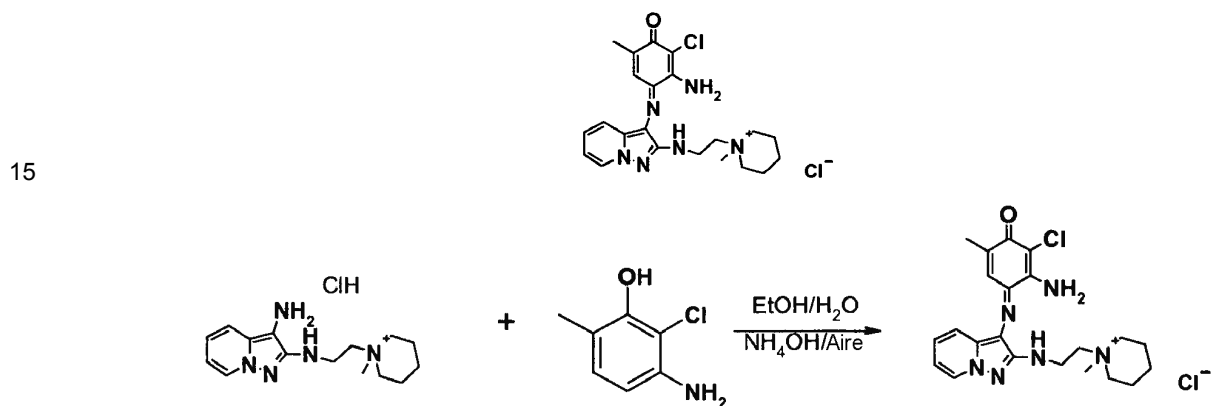
Esta purificación permite aislar, después de la evaporación de los disolventes, 1,24 g del compuesto esperado en forma de polvo marrón.

10 Análisis por espectrometría de masas

El catión esperado  $[C_{22}H_{29}N_6O]^+$  se detecta principalmente a  $m/z$ ,  $ESP^+ = 393$ .

Ejemplo 5

Síntesis del cloruro de 1-{2-[(3-[(1E)-2-amino-3-cloro-5-metil-4-oxociclohexa-2,5-dien-1-iliden]amino]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]etil}-1-metilpiperidinio



En un matraz de una boca de 100 ml se introducen 0,577 mmoles de clorhidrato de cloruro de 1-{2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]etil}-1-metilpiperidinio, 0,577 mmoles de 3-amino-2-cloro-6-metilfenol en 10 ml de agua y 2 ml de etanol.

20 A esta mezcla, se añaden 10 ml de solución acuosa de amoniaco al 20 %. Después de 24 horas de agitación, el medio de reacción se evapora para conducir a un sólido marrón.

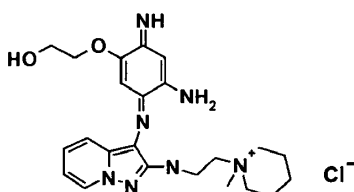
Este sólido se lava con el mínimo de acetona y el mínimo de éter dietílico. Después del secado a vacío a 50°C, se obtienen 231 mg de sólido marrón, que corresponde al producto esperado.

Análisis por espectrometría de masas

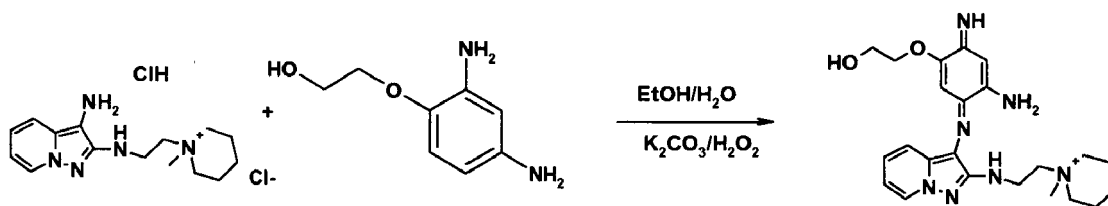
25 El catión esperado  $[C_{22}H_{28}ClN_6O]^+$  se detecta principalmente a  $m/z$ ,  $ESP^+ = 427$ .

Ejemplo 6

Síntesis del cloruro de 4-{2-[(3-[(1E)-2-amino-5-(2-hidroxietoxi)-4-oxociclohexa-2,5-dien-1-iliden]amino]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]etil}-1,1-dimetilpiperazin-1-ilo







En un matraz de una boca de 100 ml se introducen 0,577 mmoles de clorhidrato de cloruro de 1-{2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)amino]etil}-1-metilpiperidinio, 0,577 mmoles de 5-amino-2-(2-hidroxi-etoxi)fenol en 10 ml de agua y 2 ml de etanol.

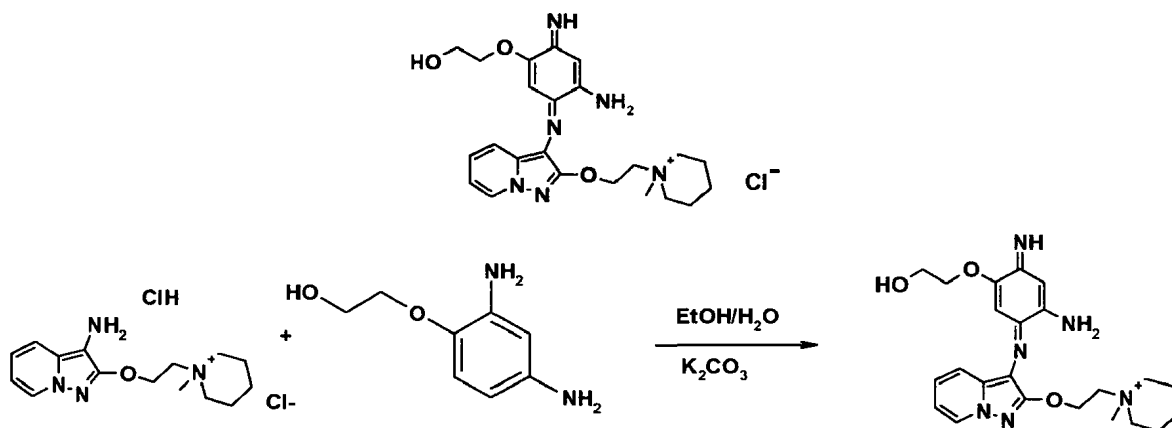
- 5 A esta mezcla, se añaden 10 ml de una solución acuosa de amoníaco al 20%. Después de 24 horas de agitación, el sólido marrón oscuro formado se aísla por filtración, se lava con el mínimo de acetona y se seca a vacío a 40°C durante 6 horas. Se aíslan así 249 mg de sólido marrón que corresponde al producto esperado.

Análisis por espectrometría de masas

El catión esperado  $[C_{23}H_{32}N_7O_2]^+$  se detecta principalmente a  $m/z$ ,  $ESP^+ = 438$ .

#### 10 Ejemplo 7

Síntesis del cloruro de 1-{2-[(3-((1E)-2-amino-5-(2-hidroxi-etoxi)-4-iminociclohexa-2,5-dien-1-ilidén)amino)pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etil}-1-metilpiperidinio



- 15 En un matraz de una boca de 100 ml se introducen 2,87 mmoles de clorhidrato de cloruro de 1-{2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etil}-1-metilpiperidinio, 2,87 mmoles de 5-amino-2-(2-hidroxi-etoxi)fenol en 25 ml de etanol.

A esta mezcla, se añade una solución de 11,48 mmoles de carbonato de potasio en 2 ml de agua, después, bajo agitación, 0,1 ml de agua oxigenada de 9 volúmenes, y la agitación se mantiene durante 24 horas.

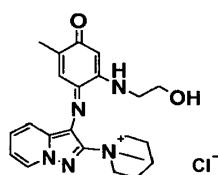
- 20 El sólido marrón oscuro formado se aísla por filtración, se lava con el mínimo de acetona y se seca a vacío a 40°C durante 6 horas. Se aíslan así 554,3 mg de sólido marrón que corresponde al producto esperado.

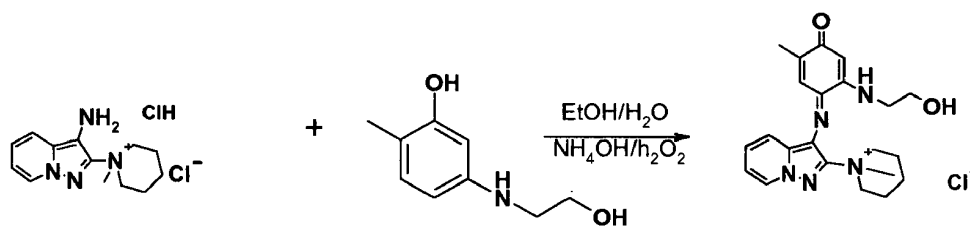
Análisis por espectrometría de masas

Se detecta principalmente el catión esperado  $C_{23}H_{31}N_6O_3$  de masa 439.

#### Ejemplo 8

- 25 Síntesis del cloruro de 4-[3-((1E)-2-[(2-hidroxi-etil)amino]-5-metil-4-oxociclohexa-2,5-dien-1-ilidén)amino]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il]-1,1-dimetilpiperazín-1-ío





En un matraz de una boca de 100 ml se introducen 5 mmoles de clorhidrato de hidrocloreto de 4-(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-1,1-dimetilpiperazin-1-ilo, que se disuelven en 2 ml de etanol y 8 ml de agua.

- 5 A esta solución, se añaden 5 mmoles de 5-[(2-hidroxi)etil]amino-2-metilfenol, 1 ml de amoniaco al 20% de tal manera que se obtenga un pH = 9,5 y 1 ml de agua oxigenada como oxidante.

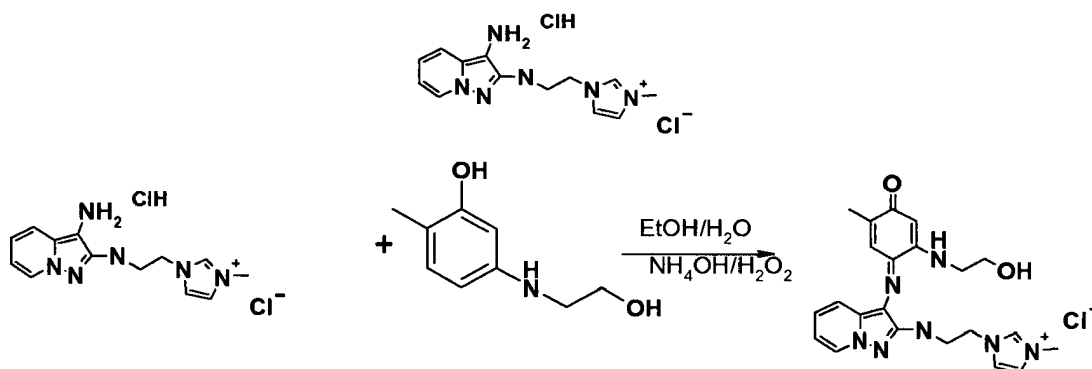
El medio de reacción (solución azul-violeta) se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente y el compuesto esperado se controla mediante espectrometría IC/MS.

Análisis por espectrometría de masas

Se detecta principalmente el catión esperado  $C_{22}H_{29}N_6O_2$ .

10 Ejemplo 9

Síntesis del cloruro de 1-(2-[[3-((1E)-2-[(2-hidroxi)etil]amino)-5-metil-4-oxociclohexa-2,5-dien-1-iliden}amino]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il]amino)etil-3-metil-1H-imidazol-3-ilo



- 15 En un matraz de una boca de 100 ml se introducen 5 mmoles de clorhidrato de cloruro de 1-(2-[[3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il]amino]etil)-3-metil-1H-imidazol-3-ilo, que se disuelven en 2 ml de etanol y 8 ml de agua.

A esta solución, se añaden 5 mmoles de 5-[(2-hidroxi)etil]amino-2-metilfenol, 1 ml de amoniaco al 20% de tal manera que se obtenga un pH = 9,5 y 1 ml de agua oxigenada como oxidante.

- 20 El medio de reacción (solución azul) se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente y el compuesto esperado se controla por espectrometría IC/MS.

Análisis por espectrometría de masas

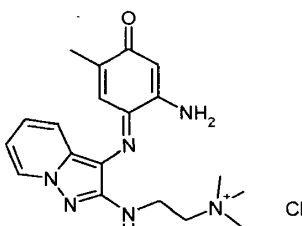
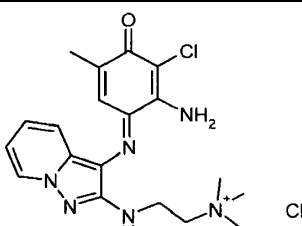
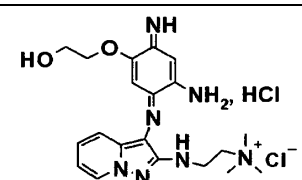
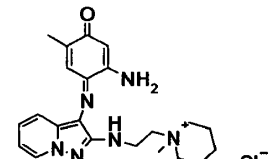
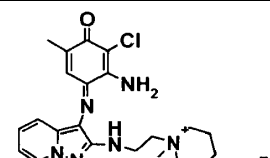
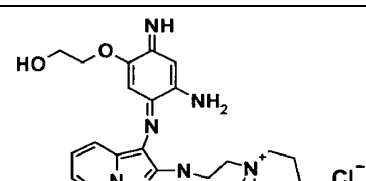
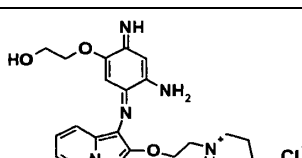
Se detecta principalmente el catión esperado  $C_{22}H_{26}N_7O_2$ .

Ejemplos de tinte

Ejemplos 1 a 7 de tinte en medio ácido

- 25 Se preparan las composiciones tintóreas siguientes:

Colorante	$10^{-3}$ mol
Soporte de tinte (1)	(*)
Agua desmineralizada c.s.p.	100 g

Ejemplo 1	
Ejemplo 2	
Ejemplo 3	
Ejemplo 4	
Ejemplo 5	
Ejemplo 6	
Ejemplo 7	

(\*): soporte de tinte (1) pH 7

Soporte de tinte pH 7:

Alcohol etílico a 96°	20,8 g
Sal pentasódica del ácido dietilen-triamina-pentaacético en solución acuosa al 40%	0,48 g M.A
Alquilo de 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

Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,28 g
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,46 g

Cada mezcla obtenida se aplica sobre unos mechones de cabello gris con el 90% de cabello blanco. Después de 30 minutos de reposo, los mechones se aclaran, se lavan con un champú estándar, se aclaran de nuevo y después se secan.

5 Los matices obtenidos aparecen en la tabla siguiente:

Ejemplo	1	2	3	4
Matiz observado	Violeta intenso	Azul-violeta intenso	Azul intenso	Violeta intenso

Ejemplo	5	6	7
Matiz observado	Azul-violeta intenso	Azul intenso	Violeta-rojo intenso

10 Para las coloraciones en medios oxidantes: en el momento del uso, cada una de las composiciones descritas anteriormente se mezcla con un peso igual de agua oxigenada de 20 volúmenes (6% en peso). Se obtiene un pH final de 7.

Los matices obtenidos aparecen en la tabla siguiente:

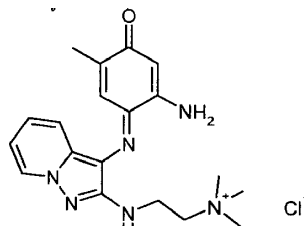
Ejemplo	1	2	3	4
Matiz observado	Violeta-azul intenso	Violeta-azul intenso	Azul intenso	Violeta intenso

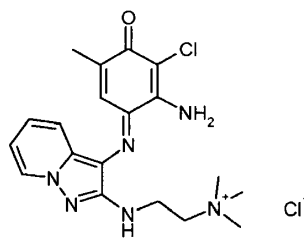
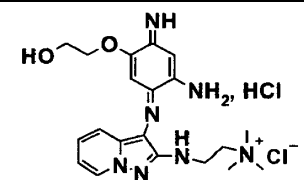
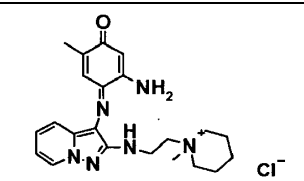
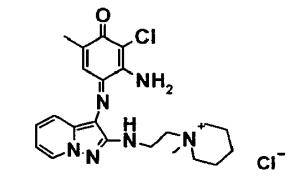
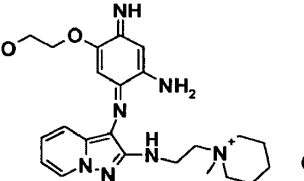
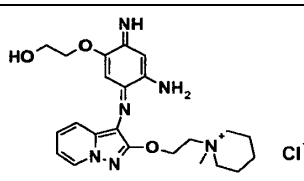
Ejemplo	5	6	7
Matiz observado	Violeta-azul intenso	Azul intenso	Violeta-rojo intenso

Ejemplos 8 a 14 de tinte en medio básico

15 Se preparan las composiciones tintóreas siguientes:

Colorante	10 <sup>-3</sup> mol
Soporte de tinte (2)	(*)
Agua desmineralizada c.s.p.	100 g

Ejemplo 1	
-----------	--

Ejemplo 2	
Ejemplo 3	
Ejemplo 4	
Ejemplo 5	
Ejemplo 6	
Ejemplo 7	

(\*): soporte de tinte (2) pH 9,5

Soporte de tinte pH 9,5:

Alcohol etílico a 96°	20,8 g
Sal pentasódica del ácido dietilen-triamina-pentaacético en solución acuosa al 40%	0,48 g M.A
Alquilo de 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
NH <sub>4</sub> Cl	4,32 g
Amoniaco al 20% de NH <sub>3</sub>	2,94 g

5 Cada mezcla obtenida se aplica sobre unos mechones de cabello canoso con el 90% de cabello blanco. Después de 30 minutos de reposo, los mechones se aclaran, se lavan con un champú estándar, se aclaran de nuevo y después se secan.

Los matices obtenidos aparecen en la tabla siguiente:

## ES 2 527 146 T3

Ejemplo	1	2	3	4
Matiz observado	Violeta	Azul intenso	Verde-azul intenso	Violeta intenso

Ejemplo	5	6	7
Matiz observado	Azul intenso	Verde-azul intenso	Violeta-rojo

Para los medios oxidantes: en el momento del uso, cada una de las composiciones descritas anteriormente se mezcla con un peso igual de agua oxigenada de 20 volúmenes (6% en peso). Se obtiene un pH final de 9,5.

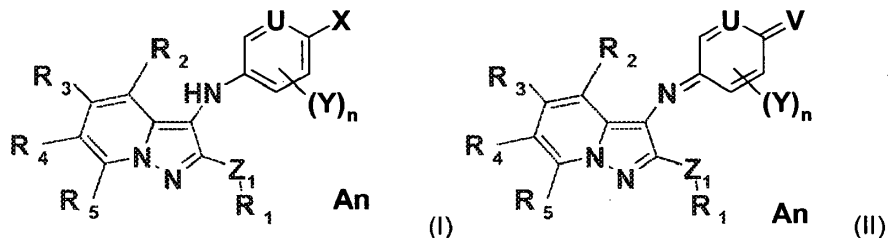
5 Los matices obtenidos aparecen en la tabla siguiente:

Ejemplo	1	2	3	4
Matiz observado	Violeta	Azul	Verde-azul	Violeta

Ejemplo	5	6	7
Matiz observado	Azul	Verde-azul intenso	Violeta-rojo intenso

## REIVINDICACIONES

1. Compuestos seleccionados entre los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I), los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II) correspondiente a los compuestos de la fórmula (I), sus formas mesómeras, tautómeras, sus sales de adición con un ácido y sus solvatos:



5

en las que:

\*  $Z_1$  representa:

- un enlace covalente simple;
- un radical divalente seleccionado entre:

10

- un átomo de oxígeno;
- un radical  $-NR_6(R_7)_p$ , con  $p = 0$  ó  $1$ ;

15

▪ cuando  $p$  es igual a 0, entonces  $R_6$  representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de  $C_1-C_6$ , o  $R_6$  con  $R_1$ , forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 8 miembros, sustituido o no sustituido, saturado o insaturado, aromático o no, que contiene eventualmente uno o varios heteroátomos o grupos seleccionados entre N, O, S,  $SO_2$ ,  $-CO-$ , pudiendo el heterociclo ser catiónico y/o sustituido con un radical catiónico o no;

▪ cuando  $p$  es igual a 1, entonces  $-NR_6R_7-$  es un radical catiónico en el que  $R_6$  y  $R_7$  representan independientemente un radical alquilo;

- $Z_1$  puede también representar un radical divalente  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$  cuando  $R_1$  es un radical metilo;

20

\*  $R_1$  representa:

- un hidrógeno;
- un radical alquilo de  $C_1-C_{10}$ , eventualmente sustituido y eventualmente interrumpido con un heteroátomo o un grupo seleccionado entre O, N, Si, S, SO,  $SO_2$ ;
- un radical alquilo de  $C_1-C_{10}$  sustituido y/o interrumpido por un radical catiónico;

25

- un halógeno;

- un radical  $SO_3H$ ;

- un anillo de 5 a 8 miembros, sustituido o no, saturado, insaturado o aromático, que contiene eventualmente uno o varios heteroátomos o grupos seleccionados de N, O, S,  $SO_2$ ,  $-CO-$  y sus combinaciones, pudiendo el anillo ser catiónico y/o sustituido por un radical catiónico;

30

cuando  $Z_1$  representa un enlace covalente, entonces  $R_1$  puede también representar:

- un radical alquilcarbonilo de  $C_1-C_6$ , eventualmente sustituido;
- un radical  $-O-CO-R$ ,  $-CO-O-R$ ,  $-NR-CO-R'$  o  $-CO-NRR'$  en el que R y R' representan independientemente un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de  $C_1-C_6$  eventualmente sustituido;

\*  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$ , idénticos o diferentes, representan:

35

- un átomo de hidrógeno;

- un radical hidroxilo;

- un radical alcoxi de  $C_1-C_6$ ;

- un radical alquiltio de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;
- un radical amino;
- un radical monoalquilamino;
- 5 - un radical dialquilamino de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> en el que los radicales alquilo pueden formar, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 8 miembros, saturado, insaturado, aromático o no, que puede contener uno o varios heteroátomos o grupos seleccionados entre N, O, S, SO<sub>2</sub>, CO, pudiendo el heterociclo ser catiónico y/o sustituido por un radical catiónico;
- un radical alquilcarbonilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, eventualmente sustituido;
- un radical -O-CO-R, -CO-O-R, -NR-CO-R' o -CO-NRR' con R y R' tales como se han definido anteriormente;
- 10 - un halógeno;
- un radical -NHSO<sub>3</sub>H;
- un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente sustituido;
- un ciclo carbonado saturado, insaturado o aromático, eventualmente sustituido;
- R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>, pueden formar de dos en dos un anillo saturado o no de 5 a 6 miembros.
- 15 \* An representa un anión o un grupo de aniones que permiten asegurar la electroneutralidad de los derivados de las fórmulas (I) y (II);
- con la condición de que al menos uno de los grupos Z<sub>1</sub>, R<sub>1</sub> represente un radical catiónico;
- \* n es un número entero comprendido entre 0 y 3;
- \* U representa CR o N;
- 20 \* R representa:
- un átomo de hidrógeno;
- un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente sustituido con un radical hidroxilo;
- un radical alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente sustituido con un radical hidroxilo;
- un radical (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino cuya parte alquilo está eventualmente sustituida por un radical hidroxilo;
- 25 \* X representa:
- un radical hidroxilo;
- un grupo NR'<sub>1</sub>R''<sub>1</sub> con R'<sub>1</sub> y R''<sub>1</sub> seleccionados independientemente entre un átomo de hidrógeno; un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), amino, (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-amino; un radical fenilo eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, amino, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>);
- 30 cuando R'<sub>1</sub> y R''<sub>1</sub> son diferentes del hidrógeno, R'<sub>1</sub> y R''<sub>1</sub> pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado o insaturado, que comprende de 5 a 7 miembros, cuyos átomos de carbono pueden estar sustituidos con un átomo de oxígeno o de nitrógeno, estando este heterociclo eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un átomo de halógeno, un radical amino, (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino, hidroxilo, carboxi, carboxamido, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, amino, (di)alquilamino, alcoxi, carboxi, sulfonilo;
- 35 cuando X representa un grupo NHR'<sub>1</sub> y U representa un grupo CR en el que R designa un radical alcoxi, entonces X y U pueden formar un anillo de 6 miembros de tipo morfolina, eventualmente sustituido con uno o más grupos alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- 40 \* V representa:
- un átomo de oxígeno;
- un grupo NR'<sub>1</sub> con R'<sub>1</sub> seleccionado entre un átomo de hidrógeno; un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), amino, (di)alquil(C<sub>1</sub>-



C<sub>2</sub>)amino; un radical fenilo eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, amino, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>);

cuando V representa un grupo NR'<sub>1</sub> y U representa un grupo CR en el que R designa un radical alcoxi, entonces V y U pueden formar un anillo de 6 miembros de tipo morfolina, eventualmente sustituido con uno o varios grupos alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

5

\* Y, idénticos o diferentes, representan:

- un radical hidroxilo;

- un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

- un radical hidroxialquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

10 - un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro, de yodo, de flúor o de bromo;

- un átomo de oxígeno sustituido con un radical seleccionado entre un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical arilo y un radical heteroarilo, pudiendo estos estar sustituidos con uno o varios radicales hidroxilo;

- un grupo NR'<sub>2</sub>R'<sub>3</sub>;

\* R'<sub>2</sub> y R'<sub>3</sub>, idénticos o diferentes, se pueden seleccionar entre:

15 - un átomo de hidrógeno;

- un radical alquilcarbonilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente sustituido con un grupo amonio cuaternario tal como, por ejemplo, un trialquilamonio o por un heterociclo nitrogenado catiónico o no, como por ejemplo un grupo imidazol, un grupo tiazol, un grupo piridina, un grupo piperidina, un grupo pirrolidina, un grupo pirimidina, un grupo pirazina, un grupo imidazolio, un grupo piridinio, un grupo tiazolio, un grupo pirrolidinio, un grupo piperidinio, un grupo pirimidinio, estando estos heterociclos nitrogenados ellos mismos eventualmente sustituidos con uno o varios radicales alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

20

- un radical aminocarbonilo;

- un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), amino, (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-amino;

25 - un radical fenilo eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, amino, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>);

- R'<sub>2</sub> y R'<sub>3</sub> pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado o insaturado, que comprende de 5 a 7 miembros, cuyos átomos de carbono pueden estar sustituidos con un átomo de oxígeno o de nitrógeno, estando este heterociclo eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre un átomo de halógeno, un radical amino, (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, hidroxilo, carboxilo, (di)alquilcarboxamido, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente sustituidos con uno o varios radicales seleccionados entre un radical hidroxilo, amino, (di)alquilamino, alcoxi, carboxilo, sulfonilo;

30

dos radicales Y llevados por dos átomos de carbono adyacentes pueden formar, junto con los átomos de carbono a los que están unidos, un grupo cíclico o heterocíclico, saturado o insaturado, aromático o no aromático, que comprende de 5 a 6 miembros, por ejemplo un anillo benceno, pirrolo, pirrolidina, pirazolo, furano, pirrolidina, morfolina o imidazol, eventualmente sustituido con uno o varios radicales alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

35

2. Compuestos según la reivindicación 1, en el que Z<sub>1</sub> representa un enlace covalente simple, un radical -O-, un radical -NR<sub>6</sub>- con R<sub>6</sub> que representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, o R<sub>6</sub> forma con R<sub>1</sub>, un heterociclo catiónico y/o sustituido con un radical catiónico.

40 3. Compuestos según la reivindicación 1 ó 2, en los que el radical R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que puede estar interrumpido o sustituido con un radical catiónico.

4. Compuestos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en los que R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>, representan independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que puede estar sustituido con un radical seleccionado entre metilo, etilo, hidroxietilo, aminoetilo, propilo, butilo.

45 5. Compuestos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en los que U representa CR o N, y R representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente sustituido con un radical hidroxilo, un radical (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino cuya parte alquilo está eventualmente sustituida con un radical hidroxilo.

6. Compuestos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en los que X representa un radical hidroxilo; un grupo NR'<sub>1</sub>R''<sub>1</sub> con R'<sub>1</sub> y R''<sub>1</sub> seleccionados independientemente entre un átomo de hidrógeno; un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>

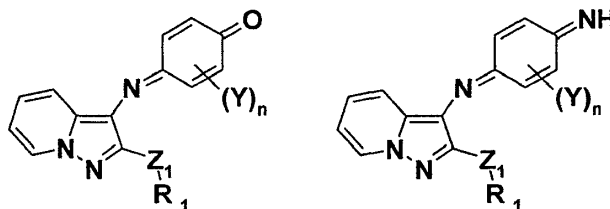
eventualmente sustituido con uno o varios radicales hidroxilo o R'<sub>1</sub> y R"<sub>1</sub> forman un heterociclo.

7. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en los que V representa un átomo de oxígeno; un grupo NR'<sub>1</sub> en el que R'<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con uno o varios radicales hidroxilo.

5 8. Compuestos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en los que X y U, o respectivamente V y U, forman un anillo de 6 miembros de tipo morfolina, eventualmente sustituido con uno o varios grupos alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

9. Compuestos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en los que Y, idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo; un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; un átomo de halógeno; un átomo de oxígeno sustituido con un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que puede estar sustituido con uno o varios radicales hidroxilo; un grupo NR'<sub>2</sub>R'<sub>3</sub>; pudiendo R'<sub>2</sub> y R'<sub>3</sub>, idénticos o diferentes, ser seleccionados de entre un átomo de hidrógeno; un radical alquilcarbonilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; un radical aminocarbonilo; un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con uno o varios radicales hidroxilo; R'<sub>2</sub> y R'<sub>3</sub> pueden también formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado que comprende de 5 a 7 miembros.

10. Compuestos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, seleccionados entre los compuestos de las formulas:



en las que R<sub>1</sub> y Z<sub>1</sub>, Y y n son tales como se han definido anteriormente.

11. Compuesto según la reivindicación 10, en el que Z<sub>1</sub> se selecciona entre un átomo de oxígeno o un grupo NR<sub>6</sub>, R<sub>1</sub> es un radical alquilo que puede estar interrumpido o sustituido con un radical amonio cuaternario, en particular imidazolio, trialkilamonio o piroldinio, y cuando Z<sub>1</sub> es NR<sub>6</sub> entonces R<sub>1</sub> puede formar, con R<sub>6</sub>, un anillo piperazinio, n es 0, 1 ó 2, e Y se selecciona de entre un radical hidroxilo, alquilo, hidroxialcoxi, o halógeno.

12. Composición para la coloración de las fibras queratínicas que comprende, en un medio apropiado para el tinte, al menos un compuesto seleccionado entre los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I) y los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II) correspondiente a los compuestos de la fórmula (I), tales como se han definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, sus formas mesómeras, tautómeras, sus sales de adición con un ácido y sus solvatos.

13. Composición según la reivindicación 11, que comprende al menos un agente oxidante.

14. Utilización para la coloración de las fibras queratínicas de al menos un compuesto seleccionado entre los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I) y los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II) correspondiente a los compuestos de la fórmula (I), tales como se han definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, sus formas mesómeras, tautómeras, sus sales de adición con un ácido y sus solvatos.

15. Procedimiento de tinte de las fibras queratínicas, en el que se aplica sobre estas fibras al menos una composición tintórea que comprende al menos un compuesto seleccionado entre los compuestos de tipo leuco de la fórmula (I) y los colorantes de tipo azometínico con unidad pirazolopiridina de la fórmula (II), correspondiente a los compuestos de la fórmula (I), tales como se han definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, sus formas mesómeras, tautómeras, sus sales de adición con un ácido y sus solvatos.

16. Dispositivo de varios compartimientos, o "kit" de tinte de varios compartimientos, de los cuales un primer compartimiento contiene al menos un compuesto de la fórmula (I), tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, y un segundo compartimiento que contiene un agente oxidante, y eventualmente un compuesto de la fórmula (II), tal como se ha definido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, y un agente alcalino.