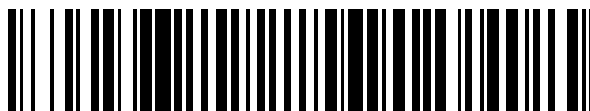


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 201**

51 Int. Cl.:

C07D 471/04 (2006.01)

A61Q 5/06 (2006.01)

C09B 69/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2015 PCT/EP2015/080323**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016 WO16097198**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2015 E 15820103 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 3233855**

54 Título: **Utilización para la tinción de fibras de queratina de un compuesto de tipo azometina que contiene dos unidades de pirazolopiridina**

30 Prioridad:

19.12.2014 FR 1463006

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

14.02.2019

73 Titular/es:

**L'OREAL (100.0%)
14, rue Royale
75008 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

**FADLI, AZIZ y
BLAIS, STÉPHANE**

74 Agente/Representante:

BERCIAL ARIAS, Cristina

ES 2 700 201 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

Utilización para la tinción de fibras de queratina de un compuesto de tipo azometina que contiene dos unidades de pirazolopiridina

5

La presente invención se refiere a compuestos novedosos de tipo azometina que portan dos unidades de pirazolopiridina y al uso de los mismos para teñir fibras de queratina y, en particular, fibras de queratina humanas como, por ejemplo, el cabello.

10 Es una práctica conocida la de teñir fibras de queratina con composiciones de tinte que contienen tintes directos. Estos compuestos son moléculas coloreadas y colorantes que muestran afinidad por las fibras. Por ejemplo, es conocida la práctica de utilizar tintes directos de tipo nitrobenzeno, antraquinona o nitropiridina, y tintes de tipo azo, xanteno, acridina, azina o triarilmetano.

15 Estos tintes se suelen aplicar a las fibras de manera opcional en presencia de un agente oxidante, si así se desea, para obtener el aclaramiento simultáneo de las fibras. Una vez que ha transcurrido el periodo de aplicación, las fibras se enjuagan y, opcionalmente, se lavan y se secan.

Las coloraciones resultantes de la utilización de tintes directos son coloraciones que a menudo resultan cromáticas, pero, sin embargo, son solo temporales o semipermanentes, ya que la naturaleza de las interacciones que unen los tintes directos a la fibra de queratina y su desorción de la superficie y/o el núcleo de la fibra son las responsables de su escasa capacidad de tinción y su baja persistencia relativa en lo que respecta al lavado o la transpiración. Estos tintes directos también son, por lo general, sensibles a la luz, ya que la resistencia del cromóforo al ataque fotoquímico es baja, lo que da lugar a la pérdida de la coloración del cabello a lo largo del tiempo. La sensibilidad de estos tintes a la luz depende de su distribución uniforme o su distribución en forma de agregados en y/o sobre la fibra de queratina.

Para obtener el mismo resultado, también es posible utilizar la forma reducida no coloreada de estos tintes y aplicarla a las fibras de queratina en presencia de un agente oxidante con el fin de generar la forma oxidada coloreada y colorante. Después, el color obtenido se puede desteñir y, más tarde, reavivarse rápidamente cambiando de una forma a la otra.

Así, la solicitud de patente francesa n.º 2.917.737 da a conocer el uso de compuestos de tipo azometina que contienen una unidad de pirazolinona y sus formas reducidas para obtener una coloración sobre fibras de queratina que puede desteñirse y después reavivarse inmediatamente. El documento EP 1634574 describe compuestos de azometina a modo de tintes para fibras de queratina.

El objetivo de la presente invención consiste en proporcionar tintes directos novedosos para teñir fibras de queratina de manera reversible al mismo tiempo que se obtienen buenas propiedades de tinción.

40

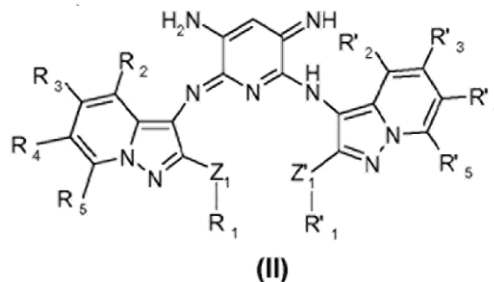
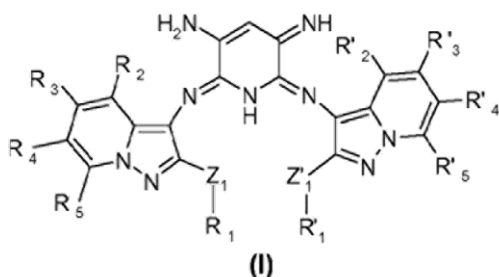
En particular, uno de los objetivos de la presente invención consiste en proporcionar tintes directos que permiten obtener una coloración intensa, cromática, estética y moderadamente selectiva, con una variedad de matices, que presente una buena resistencia a los diversos factores de ataque a los que el cabello puede verse expuesto, tales como el champú, la luz, el sudor y el moldeado permanente, y que se puede desteñir con facilidad.

45

De este modo, el solicitante ha descubierto, de manera sorprendente, que ciertos compuestos escogidos entre tintes de tipo azometina que comprenden dos unidades de pirazolinona de fórmulas (I) y (II), tal como se definen más adelante, sus formas leuco y, además, sus isómeros y tautómeros ópticos y geométricos, sus sales de adición con un ácido o una base, y sus solvatos, tales como hidratos, hacen posible lograr este objetivo.

50

Así, la invención tiene por objeto un compuesto escogido entre los tintes de las siguientes fórmulas (I) y (II), así como sus formas leuco, sus isómeros ópticos e isómeros geométricos, sus tautómeros, sus sales de adición con un ácido o una base, y sus solvatos, tales como hidratos:



y en dichas fórmulas (I) y (II):

- 5 • Z_1 representa un átomo de oxígeno o un grupo $-N(R_6)-$;
 • Z'_1 representa un átomo de oxígeno o un grupo $-N(R'_6)-$;
 cuando Z_1 representa $-N(R_6)-$ y/o Z'_1 representa $-N(R'_6)-$, entonces R_1 y R_6 y/o R'_1 y R'_6 , respectivamente, pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo opcionalmente sustituido, de 5 a 8 miembros, opcionalmente catiónico, saturado, insaturado o aromático;
- 10 • R_1 , R'_1 , R_6 , R'_6 representan cada uno, de manera independiente:
 - un átomo de hidrógeno;
 - un radical alquilo C_1-C_{10} opcionalmente interrumpido por uno o más heteroátomos no adyacentes, preferentemente oxígeno, y/u opcionalmente sustituido, preferentemente con uno o más grupos escogidos entre entre i) hidroxilo, ii) un (hetero)ciclo opcionalmente sustituido, de 5 a 8 miembros, catiónico o no catiónico, saturado, insaturado o
- 15 aromático, iii) $-N(R')R''$, iv) $-N^+R'R''R'''$, representando R' , R'' y R''' , cada uno, de manera independiente, un grupo alquilo C_1-C_6 ;
 - un radical (hetero)cíclico opcionalmente sustituido, de 5 a 8 miembros, catiónico o no catiónico, saturado, insaturado o aromático;
- 20 en particular, R_1 y R'_1 , que pueden ser idénticos o diferentes, preferentemente idénticos, representan un (poli)hidroxi(alquilo C_1-C_6), preferentemente hidroxi(alquilo C_1-C_6), y Z_1 y Z'_1 representan un átomo de oxígeno;
 • R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R'_2 , R'_3 , R'_4 y R'_5 representan, cada uno, de manera independiente:
 - un átomo de hidrógeno,
 - un radical alquilo C_1-C_4 opcionalmente sustituido,
- 25 - un grupo escogido entre $-NH_2$, $-N(H)R_{10}$, $-N(R_{11})R_{12}$, OH y $-OR_9$, representando R_9 y R_{10} un alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado opcionalmente sustituido, y representando R_{11} y R_{12} , que pueden ser idénticos o diferentes, un alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado opcionalmente sustituido, siendo posible que R_{11} y R_{12} formen, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado, insaturado o aromático, de 5 a 8 miembros, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos distintos o grupos escogidos entre N, O, S, $S(O)_2$, y $C(O)$, siendo el
- 30 heterociclo opcionalmente sustituido;
- R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R'_2 , R'_3 , R'_4 y R'_5 pueden formar, en pares con radicales adyacentes, un (hetero)ciclo opcionalmente sustituido, saturado o insaturado;
- 35 entendiéndose que cuando el compuesto de fórmula (I) o (II) está cargado positivamente, comprenderá tantos contraiones aniónicos como cargas catiónicas para conseguir la neutralidad eléctrica de la molécula.

Los compuestos según la invención, tal como se definen anteriormente, resultan útiles para teñir fibras de queratina. Permiten obtener una coloración intensa, cromática, estética y moderadamente selectiva, con una variedad de

40 matices, que se puede desteñir con facilidad y/o que se puede reavivar fácilmente tras desteñirse. Además, las coloraciones obtenidas utilizando el tinte (I) o (II) soportan perfectamente los diversos factores de ataque a los que el cabello puede verse expuesto, tales como el champú, la luz, el sudor y el moldeado permanente.

La presente invención también tiene por objeto la utilización de al menos uno de estos compuestos escogidos entre

45 los compuestos de de fórmulas (I) y (II), tal como se definen en la presente invención, sus formas leuco, sus isómeros ópticos, isómeros geométricos y tautómeros, así como sus sales de adición con un ácido o una base y sus solvatos, para teñir fibras de queratina, en particular, fibras de queratina humanas como, por ejemplo, el cabello.

Más particularmente, también producen una coloración intensa a diferentes valores de pH, aún mejor a un pH neutro y básico, y aún más preferentemente a un pH neutro.

La presente invención también tiene por objeto una composición para teñir fibras de queratina, que comprende, en 5 un medio que resulta adecuado para la tinción, al menos un compuesto según la invención.

La presente invención tiene también por objeto un procedimiento para teñir fibras de queratina utilizando compuestos según la invención.

10 La presente invención tiene también por objeto un dispositivo o kit con múltiples compartimentos para llevar a cabo el procedimiento según la invención.

Otros objetos, características, aspectos y ventajas de la invención se pondrán de manifiesto aún más claramente al leer la descripción y los ejemplos que se ofrecen a continuación.

15 En lo sucesivo, a lo largo del texto, a menos que se indique lo contrario, los límites de un intervalo de valores se incluyen en dicho intervalo, especialmente en las expresiones «entre» y «comprendido en el intervalo de... a...».

La expresión «al menos un/uno/una» utilizada en la presente memoria es equivalente a «uno/una o más».

20 En el contexto de la invención, a menos que se especifique lo contrario, el término «radical alquilo» hace referencia a radicales alquilo lineales o ramificados.

Los anillos saturados o insaturados y/u opcionalmente fusionados también pueden estar opcionalmente sustituidos.

25 Los radicales alquilo son radicales basados en hidrocarburos saturados, lineales o ramificados, generalmente de C₁-C₁₀, preferentemente radicales alquilo C₁-C₆, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo.

30 Los radicales alqueno son radicales basados en hidrocarburos C₂-C₁₀ insaturados, lineales o ramificados, que comprenden al menos un doble enlace, en particular, radicales alqueno C₂-C₆ tales como etileno, propileno, butileno, pentileno, 2-metil-propileno y decileno.

35 Los radicales alquino son radicales basados en hidrocarburos C₂-C₁₀ insaturados, lineales o ramificados, que comprenden al menos un triple enlace, en particular, radicales alquino C₂-C₆.

Los radicales alcoxi son radicales alquilo-oxi, siendo la parte de alquilo tal como se define anteriormente, preferentemente alquilo C₁-C₁₀, como, por ejemplo, metoxilo, etoxilo, propoxilo y butoxilo.

40 Los radicales alcoxilalquilo son preferentemente radicales alcoxi(C₁-C₂₀)-alquilo(C₁-C₂₀), como, por ejemplo, metoximetilo, etoxietilo, metoxietilo y etoxietilo.

45 En lo que respecta a la presente invención, el término «interrumpido» quiere decir que el grupo alquilo está interrumpido en la cadena basada en carbono de dicho alquilo por uno o más heteroátomos. Entre los ejemplos que cabe mencionar, se incluyen -Ak-O-Ak", -AkN(R)-Ak", -Ak-O-Ak'-N(R)-Ak", -Ak-N(R)-Ak'-N(R)-Ak", o -Ak-O-Ak'-O-Ak", representando Ak y Ak' grupos alquilo C₁-C₄ y representando Ak" un grupo alquilo C₁-C₄.

Los halógenos se escogen preferentemente entre átomos de flúor, cloro, bromo y yodo.

50 Los radicales «alquilcarbonilo» son radicales alquilo-carbonilo, siendo el alquilo tal como se define anteriormente, preferentemente alquilo C₁-C₁₀, como, por ejemplo, acetilo o propionilo.

Los radicales «alquilcarbonilo» son radicales -O-C(O)alquilo, siendo el alquilo tal como se define anteriormente, por ejemplo, acetato, propionato, citrato, tartrato, gluconato y lactato.

55 Los radicales «alquilo», «alqueno», «cíclicos» o «cicloalquilo», cuando son sustituidos, están sustituidos por al menos un sustituyente portado por al menos un átomo de carbono escogido entre: 1) un átomo halógeno, un grupo escogido entre 2) hidroxilo; 3) oxo; 4) alcoxi C₁-C₂; 5) alcoxycarbonilo C₁-C₁₀; 6) alquilcarbonilo C₁-C₁₀; 7) (poli)hidroxialquilo(C₂-C₄); 8) (poli)hidroxialcoxi(C₂-C₄); 9) amino; 10) amonio cuaternario -N⁺R'R''R''', M⁻ para el que R', R'' y R''', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo C₁-C₄; y M⁻ representa un contraión aniónico, en particular un haluro; 11) heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros; 12)

heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferentemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo C₁-C₄, preferentemente metilo; 13) amino sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₆ idénticos o diferentes, que opcionalmente portan al menos: i) un grupo hidroxilo, ii) amino sustituido opcionalmente con uno o dos radicales alquilo C₁-C₃, pudiendo formar dichos radicales alquilo, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo de nitrógeno o de otro elemento, iii) amonio cuaternario -N⁺R'R''R''', M⁻ para el que R', R'' y R'''', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo C₁-C₄; y M⁻ representa un contraión aniónico, en particular un haluro; iv) heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferentemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo C₁-C₄, preferentemente metilo; 14) acilamino (-NR-C(O)-R') en el que el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo C₁-C₂; 15) carbamoilo ((R)₂N-C(O)-) en el que los radicales R y R', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo; 16) alquilsulfonilamino (R'-S(O)₂-N(R)-) en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo C₁-C₄, un radical fenilo; 17) aminosulfonilo ((R)₂N-S(O)₂-) en el que los radicales R y R', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo; 18) carboxilo en forma ácida o salificada (preferentemente salificada con un metal alcalino o un amonio sustituido o no sustituido); 19) ciano; 20) nitro; 21) nitroso; 22) fenoxilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo; 23) fenilcarboniloxilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo; 24) feniloxicarbonilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo; y 25) un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo.

Los radicales «arilo», «heterocíclicos» o «heteroarilo» o la parte arílica, heteroarílica o heterocíclica de los radicales, cuando son sustituidos, están sustituidos por al menos un sustituyente portado por al menos un átomo de carbono, escogido entre 1) halógeno; 2) alquilo C₁-C₁₀, preferentemente alquilo C₁-C₈, sustituido opcionalmente con uno o más radicales escogidos entre los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) alcoxilo C₁-C₂, iii) (poli)hidroxialcoxilo(C₂-C₄), iv) acilamino, v) amino sustituido con dos radicales alquilo C₁-C₄ idénticos o diferentes que portan opcionalmente al menos un grupo hidroxilo o pudiendo los dos radicales formar con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado o insaturado de 5 a 7 miembros, preferentemente de 5 o 6 miembros, que comprende opcionalmente otro heteroátomo de nitrógeno o de otro elemento; 3) hidroxilo; 4) alcoxilo C₁-C₂; 5) alcocarbonilo C₁-C₁₀; 6) alquilcarboniloxilo C₁-C₁₀; 7) (poli)hidroxialcoxilo(C₂-C₄); 8) amino; 9) heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros; 10) heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferentemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo C₁-C₄, preferentemente metilo; 11) amino sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₄ idénticos o diferentes que portan opcionalmente al menos: i) hidroxilo, ii) amino sustituido opcionalmente con uno o dos radicales alquilo C₁-C₃, pudiendo formar dichos radicales alquilo, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado o insaturado de 5 a 7 miembros, que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo de nitrógeno o de otro elemento, iii) amonio cuaternario -N⁺R'R''R''', M⁻ para el que R', R'' y R''', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo C₁-C₄; y M⁻ representa un contraión aniónico, en particular un haluro; iv) heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferentemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo C₁-C₄, preferentemente metilo; 12) amonio cuaternario -N⁺R'R''R''', M⁻ para el que R', R'' y R''', y M⁻ son tal como se definen anteriormente; 13) acilamino (-NR-C(O)-R') en el que el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo C₁-C₂; 14) carbamoilo ((R)₂N-C(O)-) en el que los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo; 15) alquilsulfonilamino (R'-S(O)₂-N(R)-) en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo C₁-C₄, un radical fenilo; 16) aminosulfonilo ((R)₂N-S(O)₂-) en el que los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo; 17) carboxilo en forma ácida o salificada (preferentemente salificada con un metal alcalino o un amonio sustituido o no sustituido); 18) ciano; 19) nitro; 20) nitroso; 21) polihaloalquilo, preferentemente trifluorometilo; 22) carboxilo; 23) fenilcarboniloxilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo; 24) feniloxicarbonilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo; 25) fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo o alcoxilo; y 26) fenoxilo.

La expresión «amino opcionalmente sustituido» hace referencia a un grupo que puede portar uno o dos radicales alquilo C₁-C₆ 1) idénticos o diferentes que portan opcionalmente al menos: i) un grupo hidroxilo, ii) un grupo amino sustituido opcionalmente por uno o dos radicales alquilo C₁-C₃, formando dichos radicales alquilo o los dos radicales alquilo, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo de nitrógeno o de otro elemento; 2) -C(O)(alquilo), siendo el grupo alquilo posiblemente sustituido; 3) -C(O)O(alquilo), siendo el grupo alquilo posiblemente sustituido; 4) -

C(O)NH(alquilo), siendo el grupo alquilo posiblemente sustituido; 5) -SO₂(alquilo), siendo el grupo alquilo posiblemente sustituido.

Los radicales «cíclicos» son radicales fusionados o no fusionados, saturados o insaturados, aromáticos o no aromáticos, monocíclicos o policíclicos, que comprenden de 4 a 30 miembros en el anillo de carbono, preferentemente de 5 a 15 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos por uno o más átomos o grupos tal como se definen anteriormente, en especial uno o más grupos alquilo, alcoxilo, carboxilo, hidroxilo, amino u oxo.

Los radicales «arilo» son radicales basados en carbono fusionados o no fusionados, monocíclicos o policíclicos, que comprenden preferentemente de 6 a 20 átomos carbono, y de los que al menos un anillo es aromático; preferentemente escogidos entre radicales fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno y tetrahidronaftilo; más preferentemente, los radicales arilo de la invención son radicales fenilo.

Los radicales «heterocíclicos» son radicales fusionados o no fusionados, saturados o insaturados, aromáticos o no aromáticos, monocíclicos o policíclicos, opcionalmente catiónicos, de 4 a 30 miembros, preferentemente de 5 a 15 miembros, en al menos un anillo al menos un miembro del anillo es un heteroátomo, escogido en particular entre O, N y S, que comprende preferentemente de 1 a 6 heteroátomos, en particular O o N, opcionalmente sustituidos por uno o más átomos o grupos tal como se definen anteriormente, en especial uno o más grupos alquilo, alcoxilo, carboxilo, hidroxilo, amino u oxo.

20 Cuando el heterociclo es catiónico, porta una carga catiónica en el interior del anillo (endocíclico) o en el exterior del anillo (exocíclico), es decir, el heterociclo está sustituido con un grupo catiónico.

Los radicales «heteroarilo» son radicales fusionados o no fusionados, monocíclicos o policíclicos, preferentemente de 5 a 22 miembros, que comprenden de 1 a 6 heteroátomos escogidos entre átomos de nitrógeno, oxígeno y azufre, y al menos uno de sus anillos es aromático; preferentemente, los radicales heteroarilo se escogen entre acridinilo, bencimidazolilo, benzobistriazolilo, benzopirazolilo, benzopiridazinilo, benzoquinolilo, benzotiazolilo, benzotriazolilo, benzoxazolilo, piridinilo, tetrazolilo, dihidrotiazolilo, imidazopiridinilo, imidazolilo, indolilo, isoquinolilo, naftoimidazolilo, naftooxazolilo, naftopirazolilo, oxadiazolilo, oxazolilo, oxazolopiridilo, fenazinilo, fenoxazolilo, pirazinilo, pirazolilo, pirililo, pirazoiltriazilo, piridilo, piridinoimidazolilo, pirrolilo, quinolilo, tetrazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, tiazolopiridinilo, tiazoilimidazolilo, tiopirililo, triazolilo, xantililo y sus sales de amonio.

Entre los radicales heterocíclicos que se pueden utilizar en la invención, cabe mencionar más particularmente los grupos furilo, piranilo, pirrolilo, piperazinilo, piperidilo, morfolinilo, imidazolilo, pirazolilo, piridilo y tienilo. Preferentemente, los grupos heterocíclicos son grupos heteroarilo fusionados como, por ejemplo, grupos benzofurilo, cromoeno, xantenilo, indolilo, isoindolilo, quinolilo, isoquinolilo, cromanilo, isocromanilo, indolinilo, isoindolinilo, cumarinilo o isocumarinilo, siendo estos grupos posiblemente sustituidos, en particular con uno o más grupos hidroxilo no adyacentes.

40 Los radicales «heterocicloalquilo» son radicales heterocíclicos saturados tales como se definen anteriormente, como, por ejemplo, tetrahidrofurilo, tetrahidropiranilo, piperazinilo, piperidilo o morfolinilo.

Los radicales cicloalquilo son radicales cíclicos tales como se definen anteriormente, como, por ejemplo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo. Los radicales cicloalquilo pueden estar sustituidos, en particular con grupos alquilo, alcoxilo, ácido carboxílico, hidroxilo, amino y cetona.

El heterociclo o heterociclos nitrogenados formados por R₁ y R₆ y/o R'₁ y R'₆ pueden contener otro u otros heteroátomos, especialmente un heteroátomo escogido entre N, O y S, uno o más grupos tales como -S(O)-, -S(O)₂- y -C(O)-, y combinaciones de los mismos, y, más particularmente O o N. Además, pueden ser opcionalmente sustituidos, en especial tal como se anteriormente.

La expresión «contraión aniónico» hace referencia a un anión o grupo aniónico obtenido a partir de una sal ácida orgánica o mineral que contrarresta la carga catiónica del tinte; más particularmente, el contraión aniónico se escoge entre: i) haluros tales como cloruro o bromuro; ii) nitratos; iii) sulfonatos, incluidos alquilsulfonatos C₁-C₆: Alq-S(O)₂O⁻, tal como metanosulfonato o mesilato y etanosulfonato; iv) arilsulfonatos: Ar-S(O)₂- tales como bencenosulfonato y toluenosulfonato o tosionato; v) citrato; vi) succinato; vii) tartrato; viii) lactato; ix) alquilsulfatos: Alq-O-S(O)O⁻ tales como metilsulfato y etilsulfato; x) arilsulfatos: Ar-O-S(O)O⁻ tales como bencenosulfato y toluenosulfato; xi) alcoxisulfatos: Alc-O-S(O)₂O⁻ tales como metoxisulfato y etoxisulfato; xii) ariloxisulfatos: Ar-O-S(O)₂O⁻, xiii) fosfatos O=P(OH)₂-O, O=P(O)₂-OH O=P(O)₃, HO-[P(O)(O)]_w - P(O)(O)₂ siendo w un número entero; xiv) acetato; xv) triflato; y xvi) boratos tales como tetrafluoroborato, xvii) disulfato (O=)₂S(O)₂ o SO₄²⁻ y el monosulfato HSO₄⁻.

El contraión aniónico, obtenido a partir de la sal ácida orgánica o mineral, garantiza la neutralidad eléctrica de la molécula; de este modo, se entiende que cuando el anión comprende varias cargas aniónicas, el mismo anión puede servir para la neutralidad eléctrica de varios grupos catiónicos en la misma molécula o bien puede servir para la neutralidad eléctrica de varias moléculas; por ejemplo, un tinte de disulfuro de fórmula (I) que contiene dos cromóforos catiónicos puede contener dos contraiones aniónicos de «carga simple» o un contraión aniónico de «doble carga» tal como $(O=)_2S(O)_2$ o $O=P(O)_2-OH$.

En las anteriores fórmulas (I) y (II), cuando R_1 , R'_1 , R_6 y/o R'_6 representan un radical alquilo sustituido, los sustituyentes se escogen especialmente entre átomos halógenos, radicales $-OH$, $-OR_9$, $-NH_2$, $-N(H)R_{10}$ o $-N(R_{11})R_{12}$, radicales cíclicos saturados o insaturados que contienen opcionalmente un heteroátomo escogido entre N, S y O, siendo el propio anillo opcionalmente sustituido, en los que R_9 , R_{10} , R_{11} y R_{12} , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical alquilo C_1-C_6 y preferentemente C_1-C_4 saturado lineal o ramificado, tal como metilo o etilo. Por ejemplo, cabe mencionar los radicales y radicales cíclicos $-OH$, $-OR_9$, $-NH_2$, $-N(H)R_{10}$ o $-N(R_{11})R_{12}$, tales como imidazol, piperazina, pirrolidina, piridina, piperidina, morfolina y pirimidina.

Según una realización particular de la invención, los anteriores compuestos de fórmula (I) o (II) son tales que Z_1 y Z'_1 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de oxígeno, un radical $-N(R_6)-$ y un radical $-(R'_6)-$ que forman con R_1 y R'_1 , respectivamente, un heterociclo catiónico o no catiónico, tal como piperazinilo, piperazinio, imidazolilo, pirrolidinilo, piridilo, morfolinilo, morfolinio, piperidilo o piperidinio, preferentemente piperazinilo o piperazinio sustituidos opcionalmente, en especial, con uno o más grupos alquilo C_1-C_4 , tales como metilo.

Los radicales R_6 y R'_6 se pueden escoger entre un átomo de hidrógeno; un radical alquilo C_1-C_6 y un radical alquilo C_1-C_6 sustituido opcionalmente con uno o más grupos hidroxilo. Según esta realización, Z_1 y Z'_1 representan preferentemente un átomo de oxígeno o un radical NH.

Según la invención, los radicales R_1 y R'_1 se pueden escoger entre los siguientes grupos: alquilo C_1-C_6 ; ii) alquilo C_1-C_{10} sustituido con uno o más grupos hidroxilo; iii) alquilo C_1-C_6 sustituido con uno o más grupos amino o (di)alquilamino (C_1-C_4) tales como dimetilamino; iv) alquilo C_1-C_6 sustituido con un heterociclo nitrogenado, por ejemplo piperazinilo, imidazolilo, pirrolidinilo, morfolinilo o piperidilo; v) $-[(CH_2)_m-O]_p-L-Y$, siendo $p = 1, 2$ o 3 , preferentemente 1 o 2 , siendo $m = 1, 2$ o 3 , preferentemente 2 , en el que L denota un grupo basado en hidrocarburo C_1-C_6 divalente saturado, lineal o ramificado, e Y denota un grupo hidroxilo o un átomo de hidrógeno.

Preferentemente, los radicales R_1 y R'_1 representan un grupo alquilo C_1-C_6 como, por ejemplo, un radical metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o terc-butilo; un radical alquilo C_1-C_6 sustituido con un grupo hidroxilo como, por ejemplo, un radical hidroxietilo o hidroxipropilo; un radical alquilo C_1-C_6 sustituido con un grupo dialquil(C_1-C_4)amino como, por ejemplo, un radical dimetilaminoetilo o dimetilaminopropilo; un radical C_1-C_6 sustituido con un heterociclo nitrogenado escogido entre imidazolilo, pirrolidinilo, piperidilo, morfolinilo y piperazinilo, siendo estos heterociclos posiblemente sustituidos; o un radical $-[(CH_2)_m-O]_p-L-Y$, siendo $m = 2$, $p = 1$ o 2 , en el que L denota un radical etileno o isopropileno e Y denota un radical hidroxilo o un átomo de hidrógeno.

Según la realización particular en la que Z_1 y Z'_1 denotan, respectivamente, un radical $-NR_6$ y $-NR'_6$ con R_1 y R_6 y R'_1 y R'_6 formando juntos un heterociclo con el átomo de nitrógeno al que están unidos, el heterociclo se escoge preferentemente entre imidazolilo, piperazino, pirrolidino, piperidino y morfolino, siendo estos heterociclos posiblemente sustituidos, en particular con uno o más radicales alquilo C_1-C_4 .

Según una realización particular de la invención, los compuestos de fórmulas (I) o (II) son tales que R_2 , R'_2 , R_3 , R'_3 , R_4 , R'_4 , R_5 y R'_5 representan independientemente un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo o terc-butilo, o R_4 y R_5 y R'_4 y R'_5 forman juntos un anillo de 5 a 8 miembros. Preferentemente, R_2 , R'_2 , R_3 , R'_3 , R_4 , R'_4 , R_5 y R'_5 representan independientemente un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo o terc-butilo.

En el contexto de la invención, la expresión «derivado de fórmula (I) y/o (II)» hace referencia a todas las formas mesoméricas, tautoméricas o isoméricas ópticas o geométricas, o formas leuco.

La expresión «sales de adición» hace referencia a las sales de ácidos orgánicos o minerales fisiológicamente aceptables de los compuestos de fórmula (I) y/o (II).

Los compuestos de fórmulas (I) y/o (II) se pueden salificar opcionalmente con ácidos minerales fuertes, por ejemplo HCl, HBr, HI, H_2SO_4 o H_3PO_4 , o ácidos orgánicos, por ejemplo ácido acético, ácido láctico, ácido tartárico, ácido

cítrico, ácido succínico, ácido bencenosulfónico, ácido para-toluenosulfónico, ácido fórmico o ácido metanosulfónico.

Además, las sales de adición que se pueden utilizar en el contexto de la invención también se escogen entre sales de adición con una base cosméticamente aceptable, tal como los agentes basificantes que se definen más adelante, 5 por ejemplo hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoniaco en solución acuosa, aminas o alcanolaminas.

Los compuestos de fórmula (I) o (II) también pueden presentarse en forma de solvatos, por ejemplo, un hidrato o un solvato de un alcohol lineal o ramificado tal como etanol o isopropanol.

10

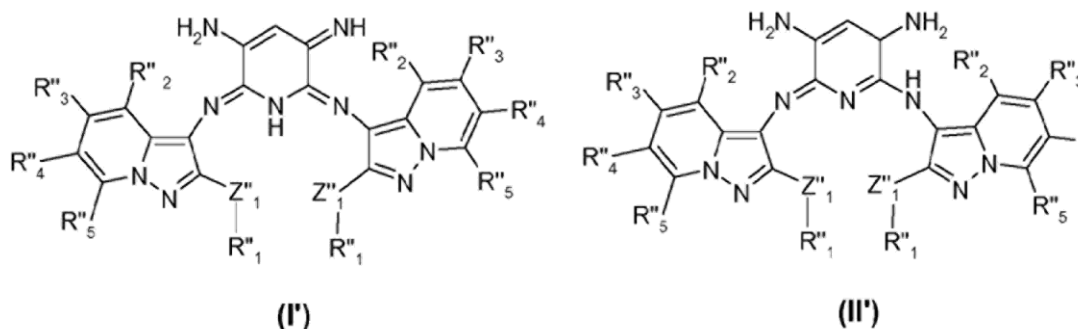
La presente invención permite, en particular, obtener rápidamente coloraciones cromáticas que soporten los diversos factores de ataque a los que puede verse sometido el cabello, en particular los champús y la luz, y que se puedan 15 desteñir y después reavivar con la misma rapidez.

15 Los compuestos de fórmula (I) y/o (II) son especies coloreadas y colorantes.

Los compuestos de fórmulas (I) y (II) son preferentemente simétricos, es decir, R_1 representa el mismo radical que R'_1 , al igual que sucede también para R_2 y R'_2 , R_3 y R'_3 , R_4 y R'_4 , R_5 y R'_5 , R_6 y R'_6 , y Z_1 y Z'_1 .

20 Según otra realización particular de la invención, los compuestos de fórmulas (I) y (II) son no catiónicos.

Según una realización particular, los tintes de azometina que portan dos unidades de pirazolopiridina se escogen entre los siguientes compuestos simétricos de fórmula (I') o (II'), y además las formas leuco, sus isómeros ópticos, isómeros geométricos y tautómeros, sus sales de adición con un ácido o una base y sus solvatos, como, por 25 ejemplo, hidratos:



y en dichas fórmulas (I') y (II'):

30

- Z''_1 se escoge entre un átomo de oxígeno y un grupo $-N(R''_6)-$; cuando Z''_1 representa $-N(R''_6)-$, entonces R''_1 y R''_6 pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo opcionalmente sustituido, de 5 a 6 miembros, saturado, insaturado o aromático;

- R''_1 representa un radical alquilo C_1-C_6 , opcionalmente interrumpido por uno o más átomos de oxígeno no adyacentes, y/u opcionalmente sustituido con

- un radical hidroxilo,
- un radical dialquil(C_1-C_4)amino,
- un heterociclo opcionalmente sustituido con uno o más radicales alquilo C_1-C_4 y/o hidroxilo y escogido entre pirrolidina, piperidina, morfolina, piperazina e imidazol;

40

- R''_6 representa:
 - un átomo de hidrógeno;
 - un radical alquilo C_1-C_{10} opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo;

45 • R''_2 , R''_3 , R''_4 y R''_5 representan cada uno, de manera independiente:

- un átomo de hidrógeno;
- un radical alquilo C_1-C_4 .

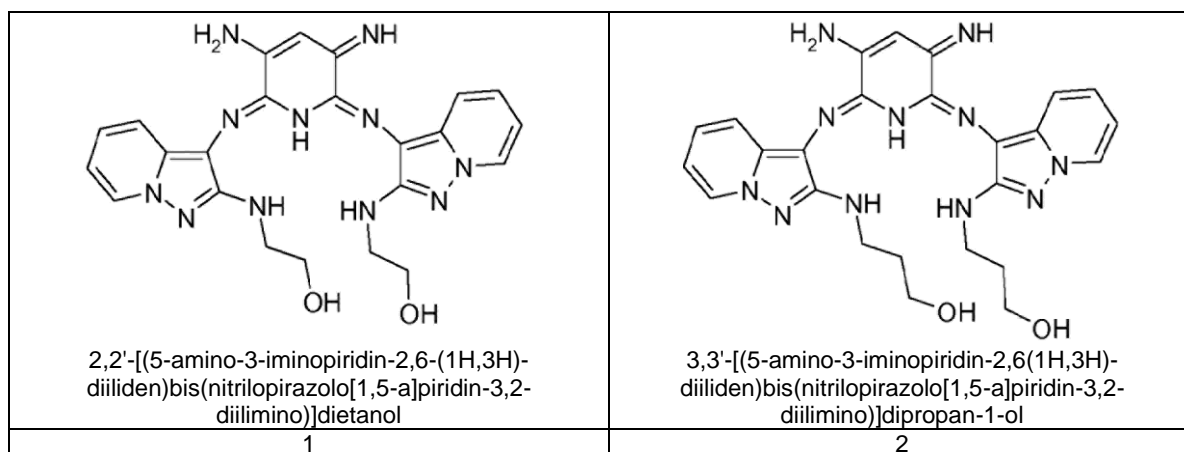
Según una realización particular, el compuesto o compuestos de fórmula (I') o (II') son tales que, cuando Z''₁ representa un átomo de oxígeno, R''₁ denota un radical alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, un radical hidroxialquilo C₁-C₆; un radical di(alquil C₁-C₄)amino(alquilo C₁-C₆); un radical -[(CH₂)_m-O]_p-L'-Y', siendo p' = 1, 2 o 3, preferentemente 1 o 2, m' = 2 o 3, en el que L' denota un radical basado en hidrocarburo C₁-C₆ divalente saturado, lineal, e Y' denota un radical hidroxilo o un átomo de hidrógeno; un radical alquilo sustituido con un heterociclo escogido entre pirrolidinilo, piperidilo, morfolinilo, piperazinilo e imidazolilo, siendo dicho heterociclo opcionalmente sustituido con uno o más radicales alquilo C₁-C₄ tales como metilo, o hidroxilo. Aún mejor, R'₁ denota un radical alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, como, por ejemplo, un radical metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o terc-butilo; un radical hidroxilo C₁-C₆ como, por ejemplo, un radical hidroxietilo o un radical hidroxipropilo; un radical dimetilaminoetilo o dimetilaminopropilo; un radical -[(CH₂)₂-O]_p-L'-Y', siendo p' = 1, o 2, en el que L' denota un radical basado en hidrocarburo C₁-C₆ divalente saturado y lineal, e Y' denota un radical hidroxilo o un átomo de hidrógeno, de manera que -L'-Y' denota un radical isopropilo o un radical etilo; o un radical etilo o propilo sustituido con un heterociclo escogido entre pirrolidinilo, piperidilo, morfolinilo, piperazinilo e imidazolilo, siendo dicho heterociclo opcionalmente sustituido con uno o más radicales alquilo C₁-C₄ como, por ejemplo, metilo o hidroxilo.

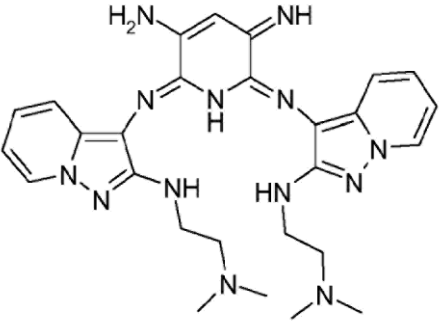
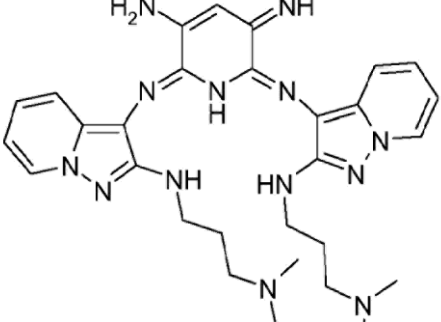
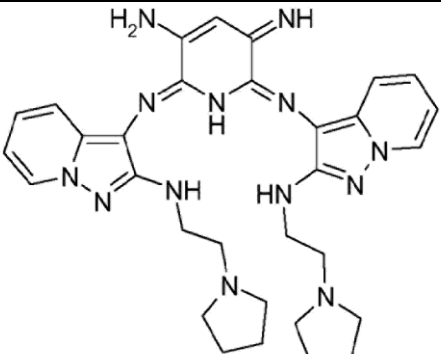
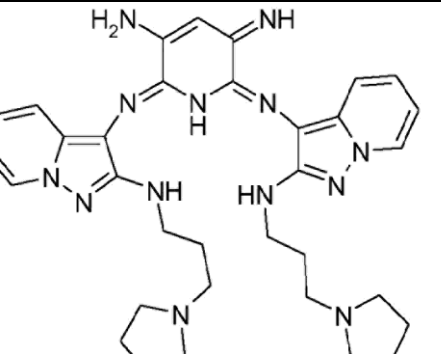
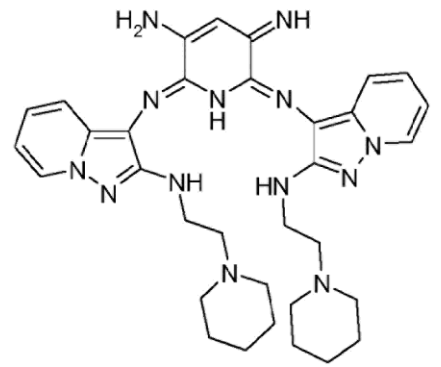
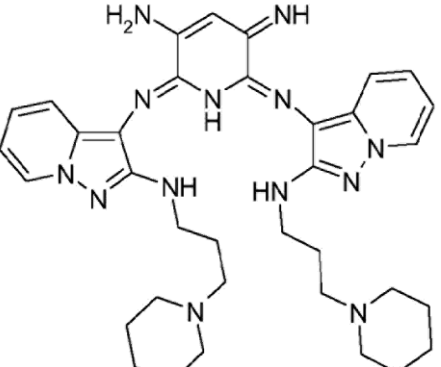
Según una realización particular de la invención, el compuesto o compuestos de fórmula (I') o (II') son tales que, cuando Z''₁ representa NH, R''₁ denota un radical hidroxialquilo C₁-C₆; un radical di(alquil C₁-C₄)amino(alquilo C₁-C₆); un radical alquilo sustituido con un heterociclo escogido entre pirrolidinilo, piperidilo, morfolinilo, piperazinilo e imidazolilo, siendo dicho heterociclo opcionalmente sustituido con uno o más radicales alquilo C₁-C₄ tales como metilo, o hidroxilo.

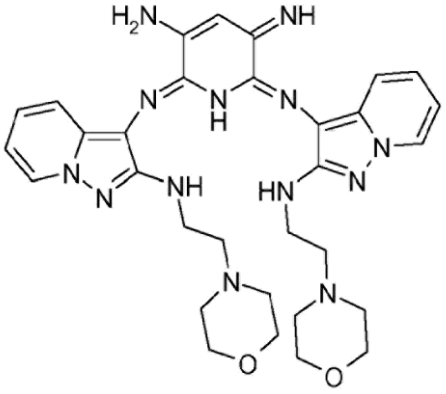
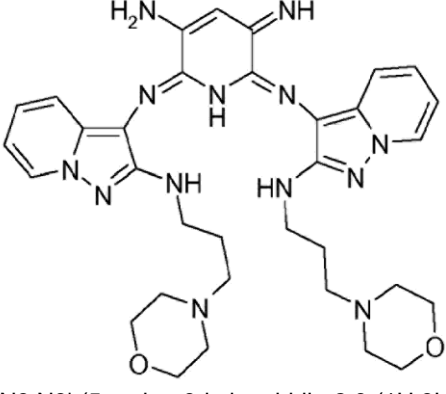
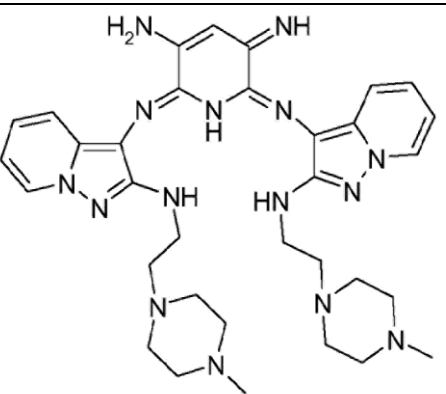
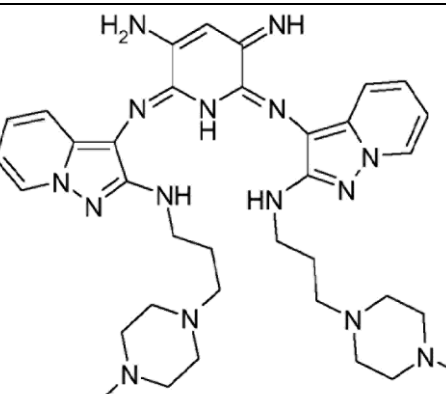
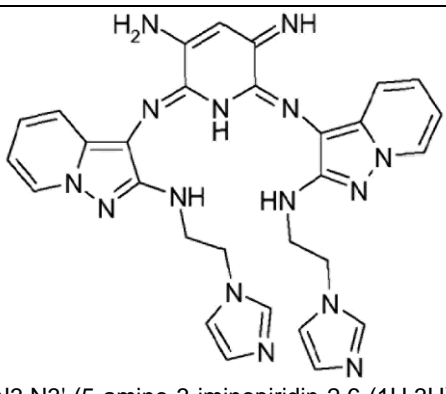
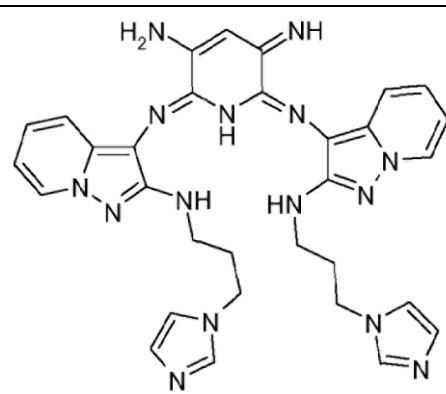
Según otra realización, cuando Z''₁ representa -N(R''₆)-, R''₁ y R''₆ denotan cada uno, independientemente, un radical alquilo C₁-C₆ o un radical hidroxialquilo C₁-C₆ y, preferentemente, R''₁ y R''₆ son idénticos.

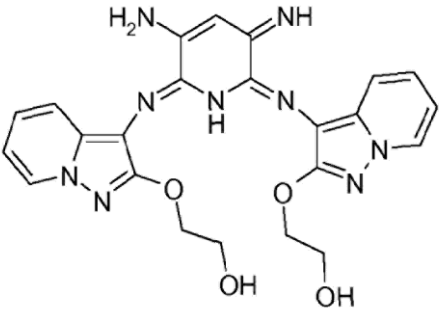
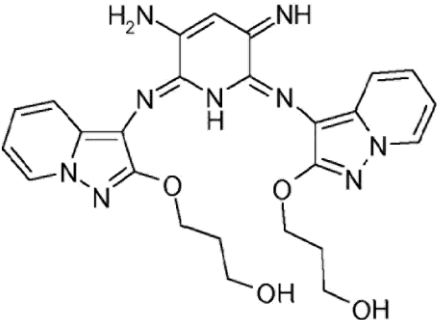
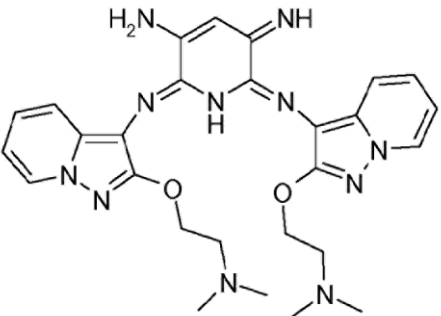
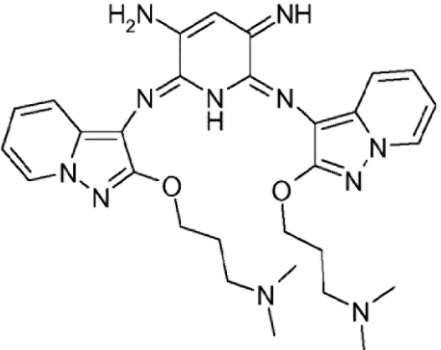
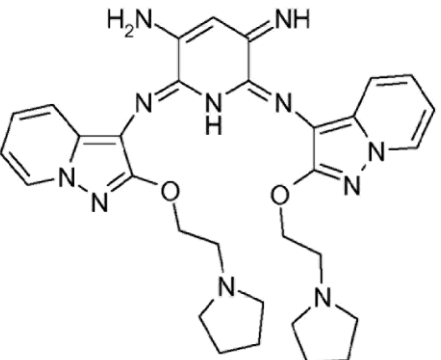
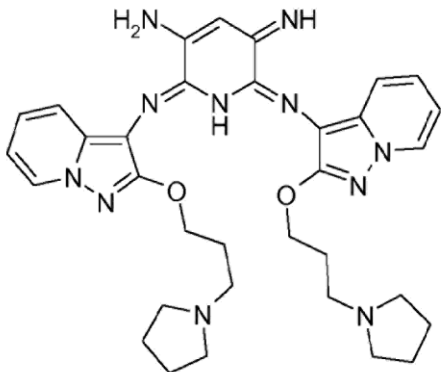
Según otra realización, cuando Z''₁ es -N(R''₆)- y cuando R''₁ forma un anillo con R''₆, este anillo se escoge entre anillos de pirrolidinilo, piperidilo, morfolinilo y piperazinilo opcionalmente sustituidos por uno o más radicales alquilo C₁-C₄ y/o radicales hidroxilo.

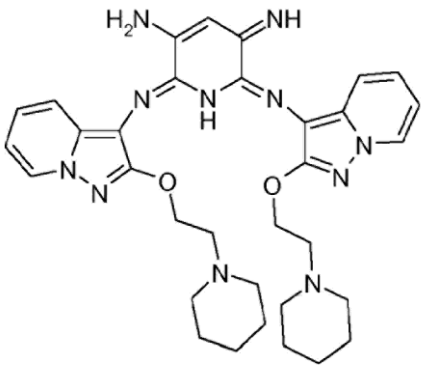
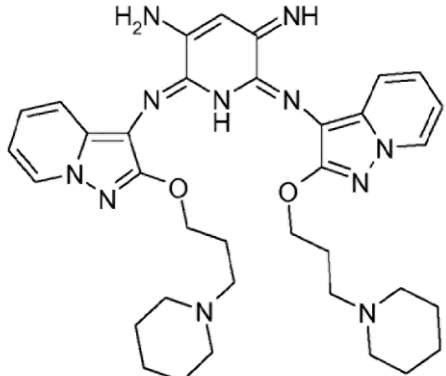
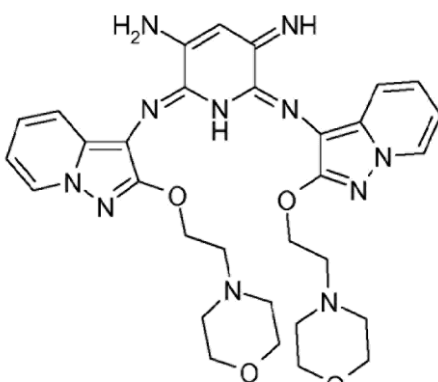
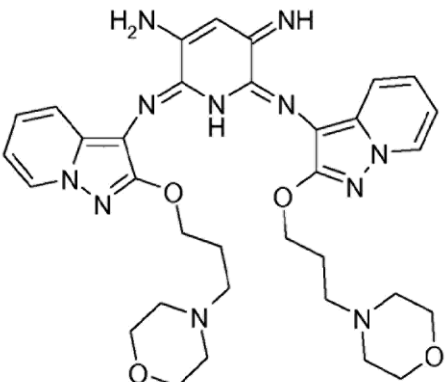
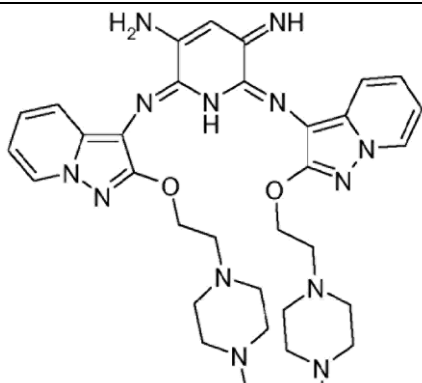
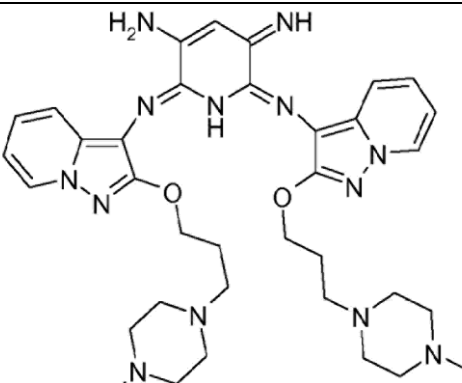
Como ejemplos de tintes de fórmula (I), (II), (I') y/o (II'), cabe mencionar los compuestos presentados a continuación:

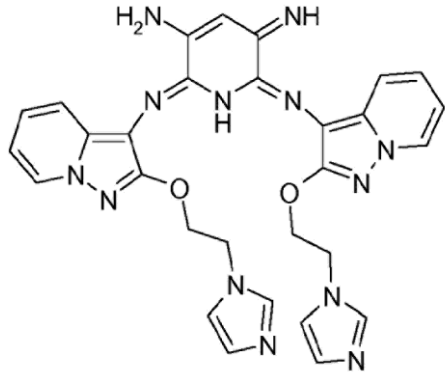
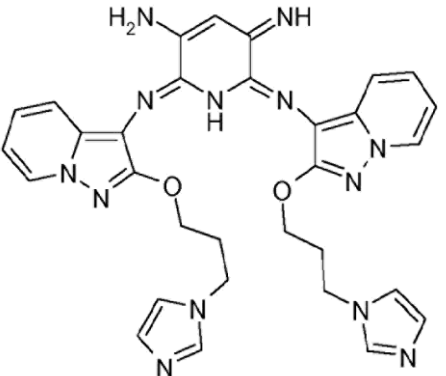
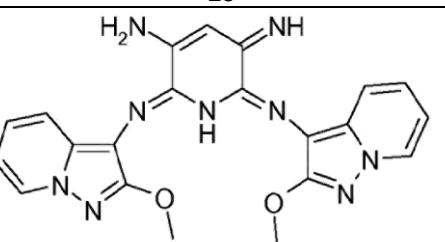
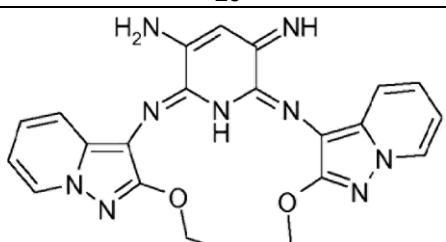
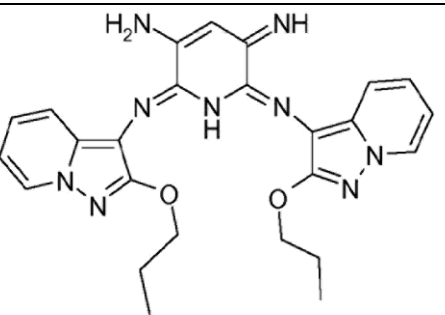
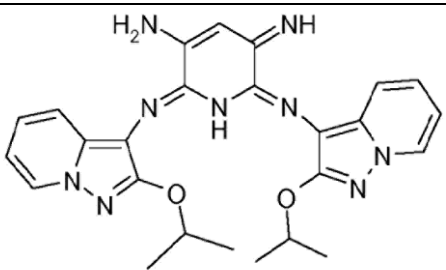


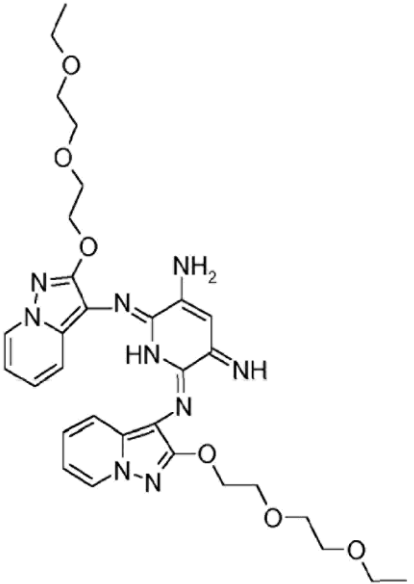
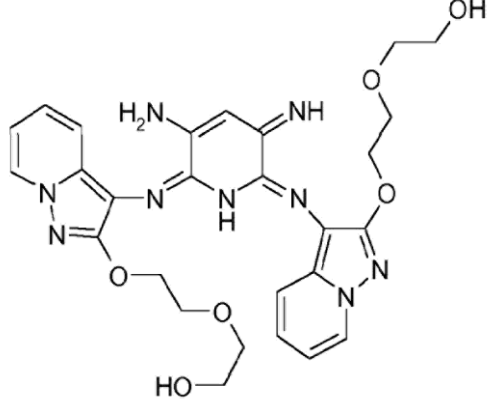
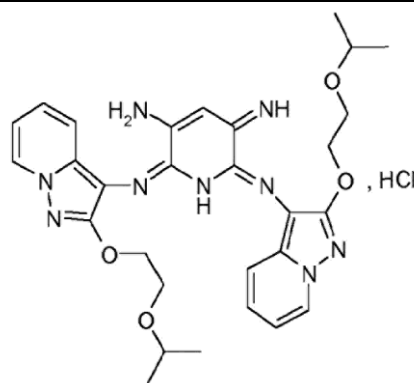
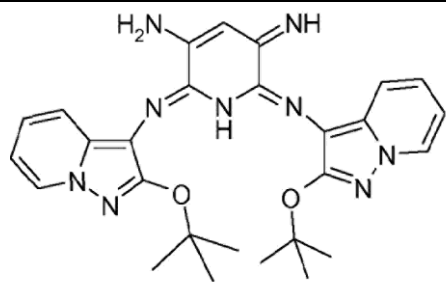
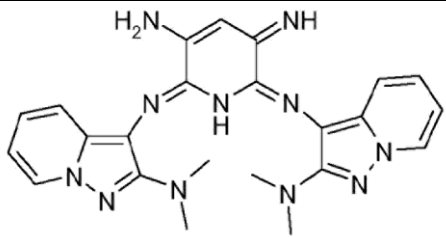
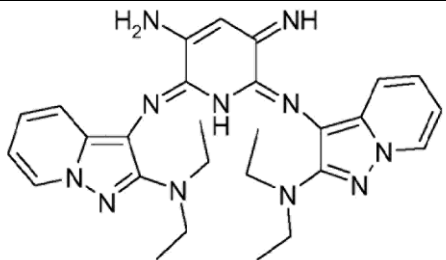
 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(N2-[2-(dimetilamino)etil]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina}</p>	 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(N2-[3-(dimetilamino)propil]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina}</p>
<p style="text-align: center;">3</p>  <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(N2-[2-(pirrolidin-1-il)etil]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina}</p>	<p style="text-align: center;">4</p>  <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(N2-[3-(pirrolidin-1-il)propil]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina}</p>
<p style="text-align: center;">5</p>  <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(N2-[2-(piperidin-1-il)etil]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina}</p>	<p style="text-align: center;">6</p>  <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(N2-[3-(piperidin-1-il)propil]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina}</p>
<p style="text-align: center;">7</p>	<p style="text-align: center;">8</p>

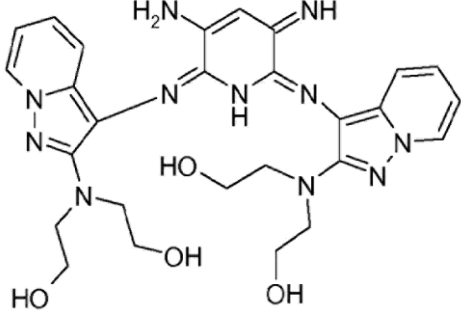
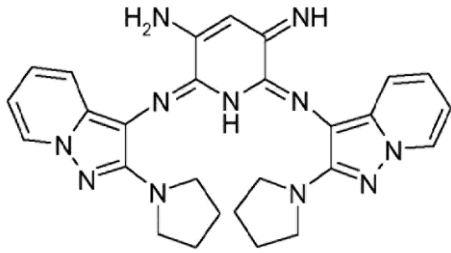
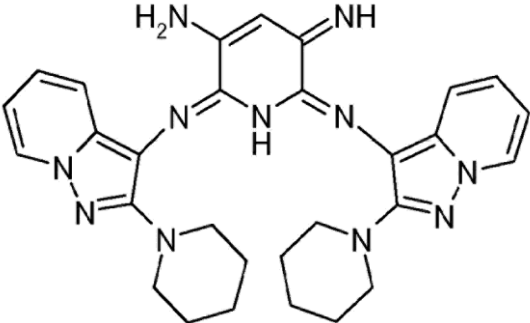
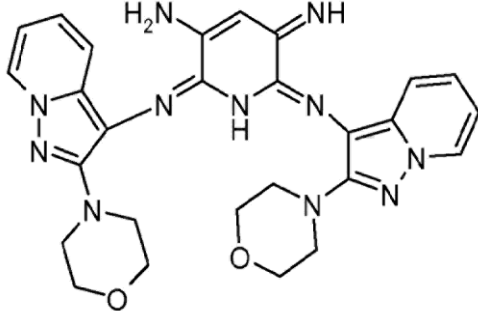
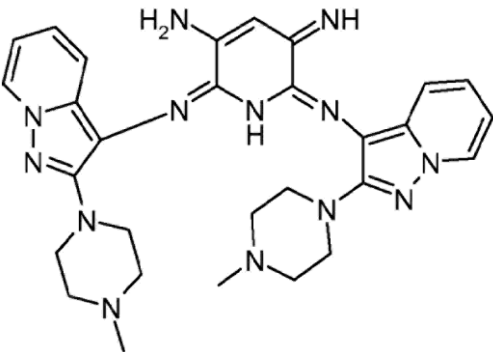
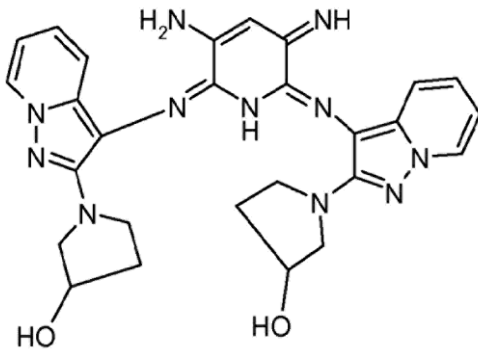
 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis{N2-[2-(morfolin-4-il)etil]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina}</p> <p>9</p>	 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis{N2-[3-(morfolin-4-il)propil]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina}</p> <p>10</p>
 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis{N2-[2-(4-metilpiperazin-1-il)etil]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina}</p> <p>11</p>	 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis{N2-[3-(4-metilpiperazin-1-il)propil]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina}</p> <p>12</p>
 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis{N2-[2-(1H-imidazol-1-il)etil]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina}</p> <p>13</p>	 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis{N2-[3-(1H-imidazol-1-il)propil]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina}</p> <p>14</p>

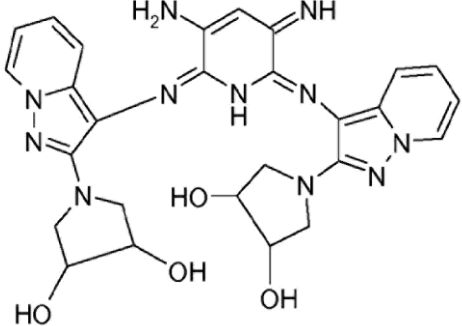
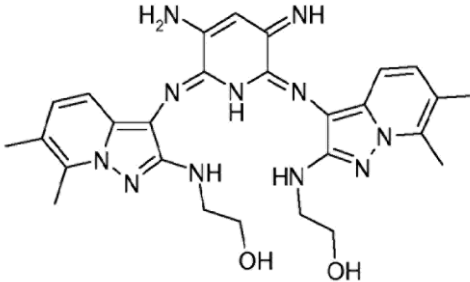
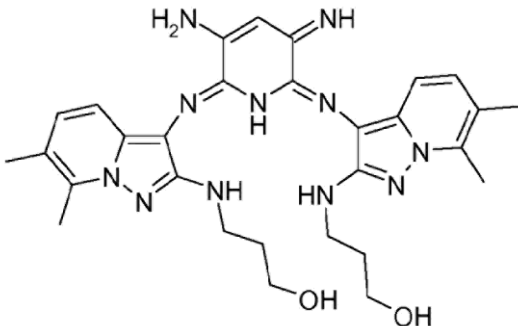
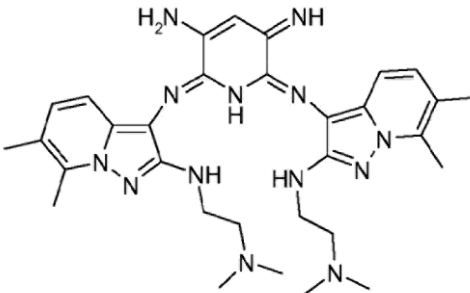
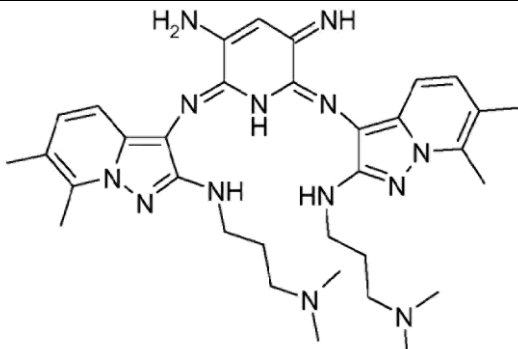
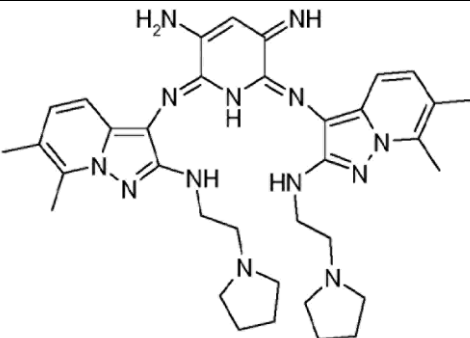
 <p>2,2'-[(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(nitilopirazolo[1,5-a]piridin-3,2-diiloxi)]dietanol</p> <p>15</p>	 <p>3,3'-[(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(nitilopirazolo[1,5-a]piridin-3,2-diiloxi)]diepropanol</p> <p>16</p>
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis{2-[2-(dimetilamino)etoksi]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina}</p> <p>17</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis{2-[3-(dimetilamino)propoksi]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina}</p> <p>18</p>
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis{2-[2-(pirrolidin-1-il)etoksi]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina}</p> <p>19</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis{2-[3-(pirrolidin-1-il)propoksi]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina}</p> <p>20</p>

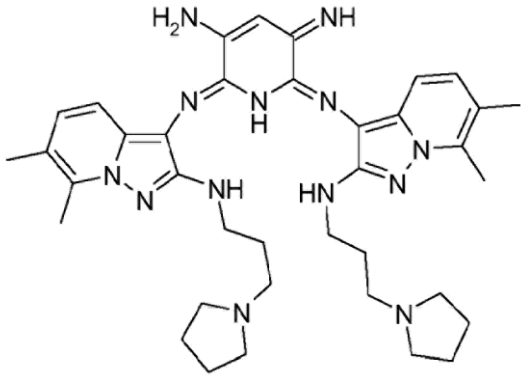
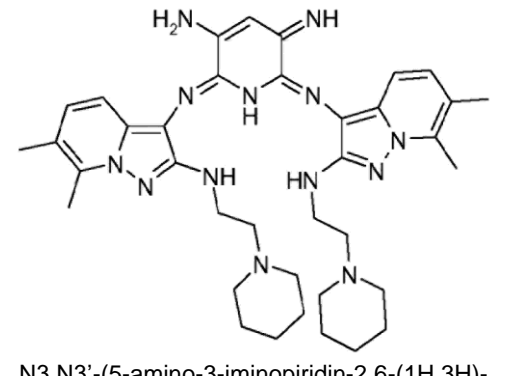
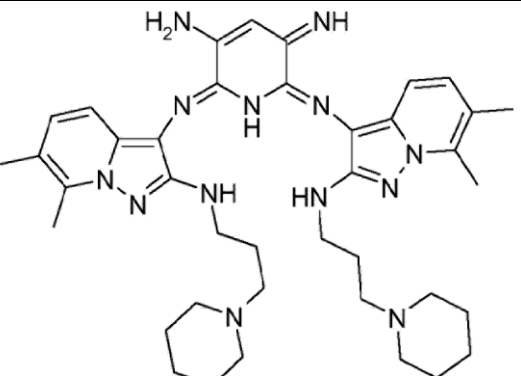
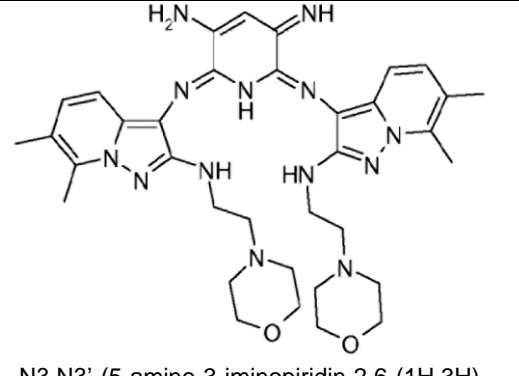
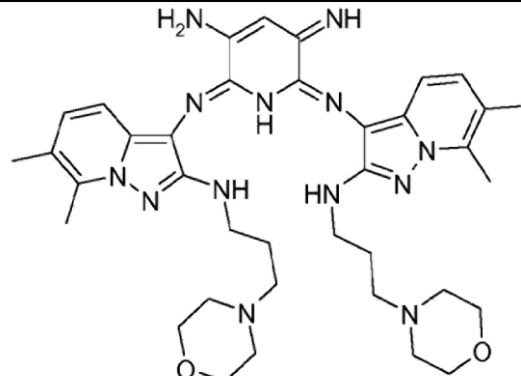
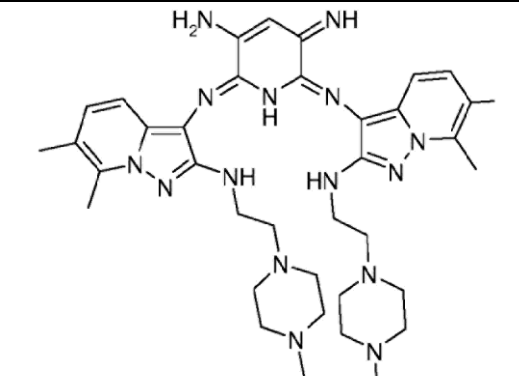
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(2-[2-(piperidin-1-il)etoxi]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p> <p>22</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(2-[3-(piperidin-1-il)propoxi]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p> <p>23</p>
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(2-[2-(morfolin-4-il)etoxi]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p> <p>24</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(2-[3-(morfolin-4-il)propoxi]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p> <p>25</p>
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(2-[2-(4-metilpiperazin-1-il)etoxi]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p> <p>26</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(2-[3-(4-metilpiperazin-1-il)propoxi]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p> <p>27</p>

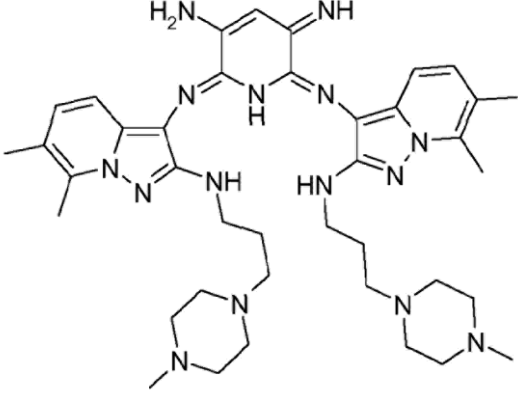
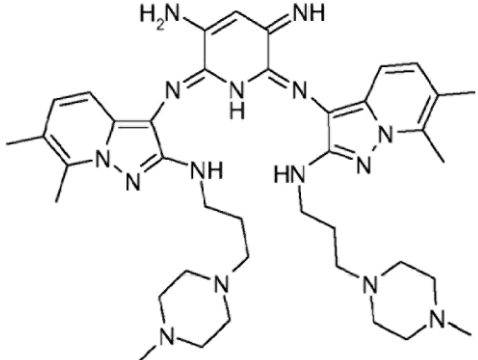
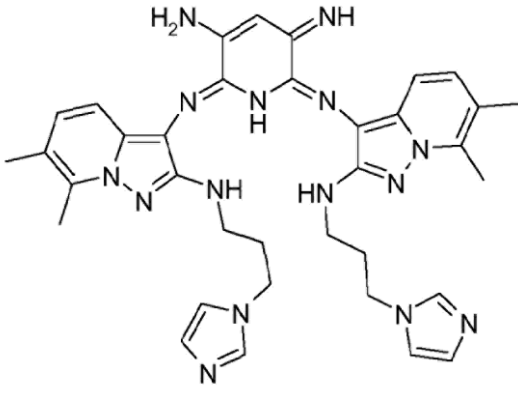
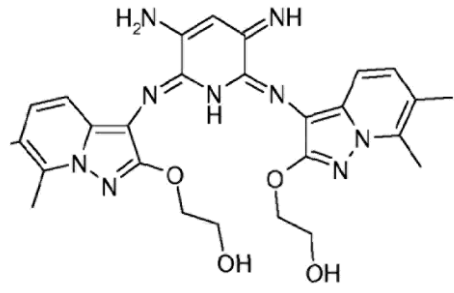
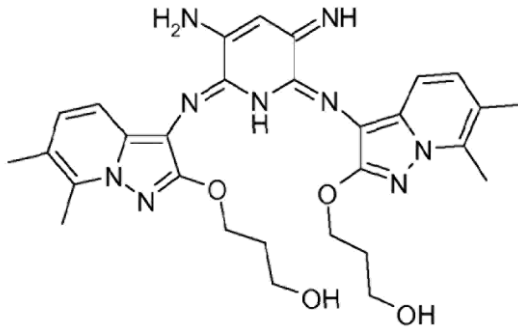
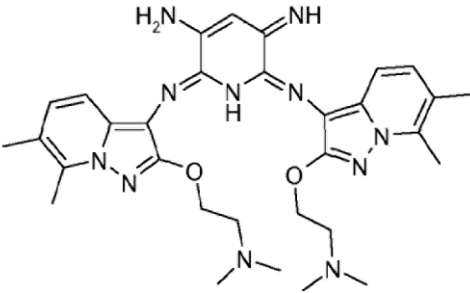
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(2-[2-(1H-imidazol-1-il)etoxi]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p> <p>28</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(2-[3-(1H-imidazol-1-il)propoxi]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p> <p>29</p>
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(2-metoxipirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p> <p>30</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(2-etoxipirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p> <p>31</p>
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(2-propoxipirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p> <p>32</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(2-(propan-2-iloxi)pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p> <p>33</p>

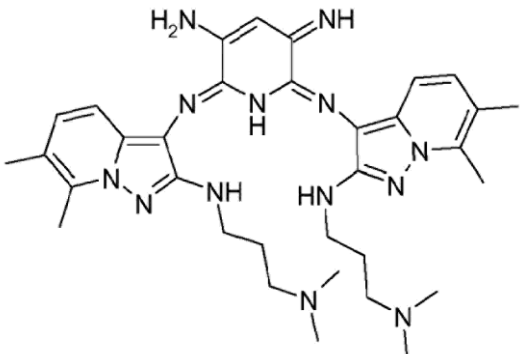
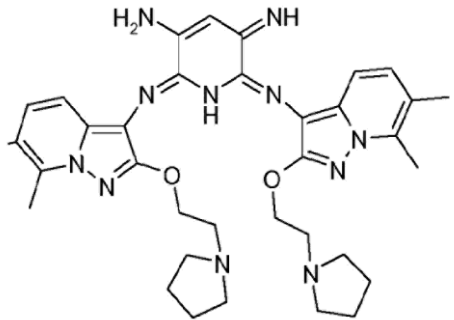
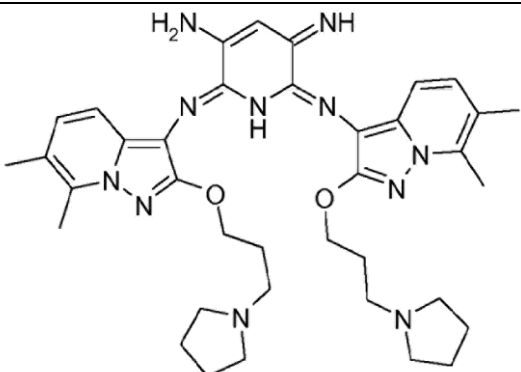
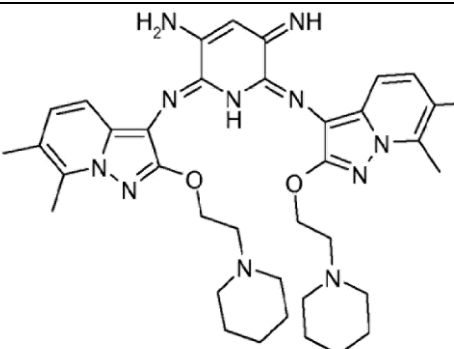
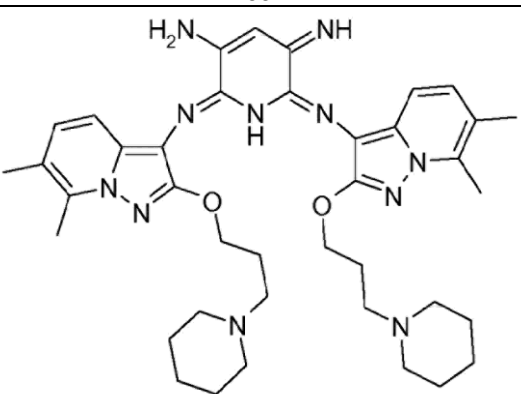
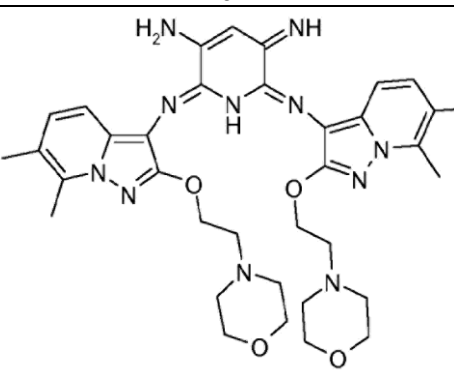
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(2-[2-(2-etoxi)etoxi]-6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p> <p>34</p>	 <p>2-{2-[(3-[(3-amino-6-((2-[2-(2-hidroxietoxi)etoxi)pirazolo[1,5-a]piridin-3-il)]amino)-5-imino-5,6-dihidropiridin-2(1H)-iliden]amino)pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etoxi}etanol</p> <p>35</p>
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(2-[2-(propan-2-iloxi)etoxi]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p> <p>36</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(2-terc-butoxipirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p> <p>37</p>
 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(N2, N2-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina)</p> <p>38</p>	 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(N2, N2-dietilpirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina)</p> <p>39</p>

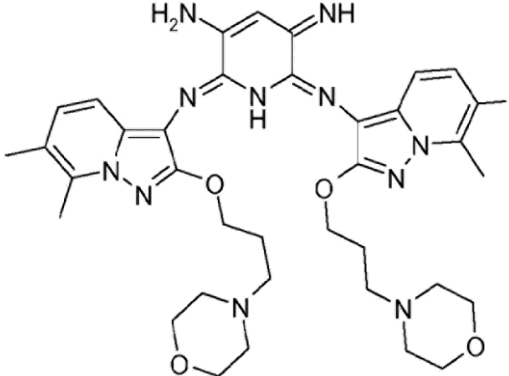
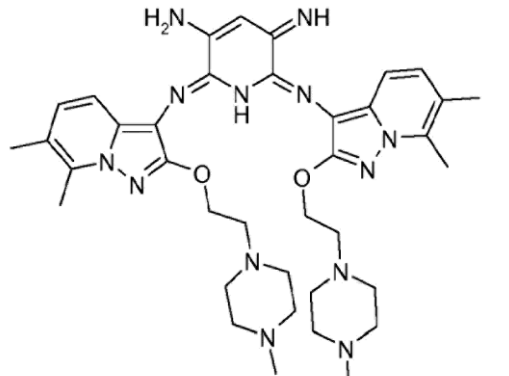
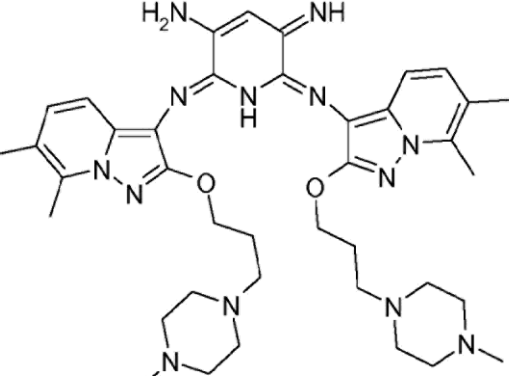
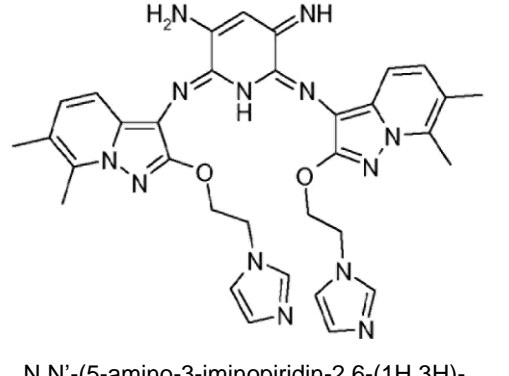
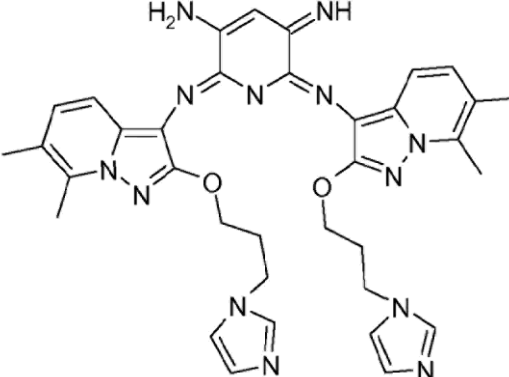
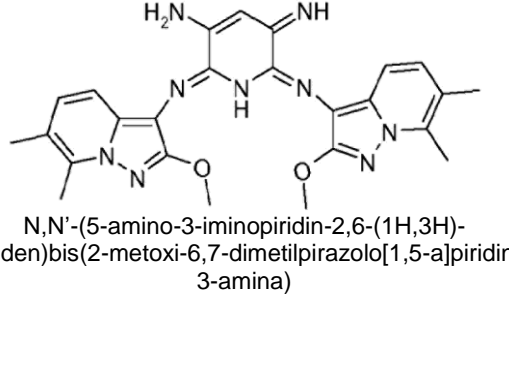
 <p>2,2',2'',2'''-[(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(nitrilopirazolo[1,5-a]piridin-3,2-dinitrilo)]tetraetanol</p> <p>40</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis[2-(pirrolidin-1-il)pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina]</p> <p>41</p>
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis[2-(piperidin-1-il)pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina]</p> <p>42</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis[2-(morfolin-4-il)pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina]</p> <p>43</p>
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis[2-(4-metilpiperazin-1-il)pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina]</p> <p>44</p>	 <p>1,1'-[(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(nitrilopirazolo[1,5-a]piridin-3,2-diil)]dipirrolidin-3-ol</p> <p>45</p>

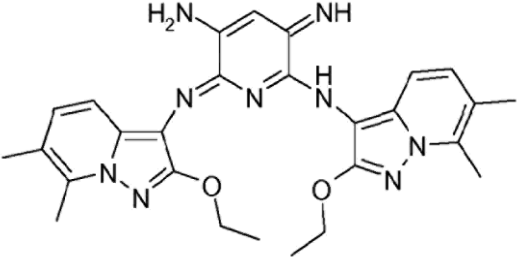
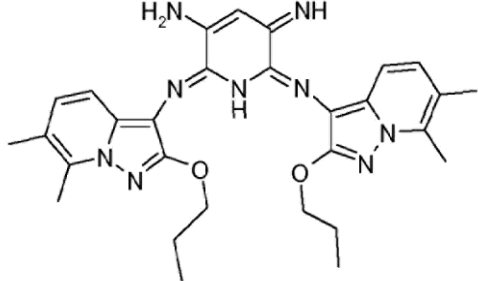
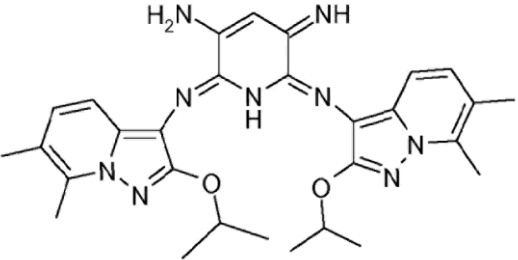
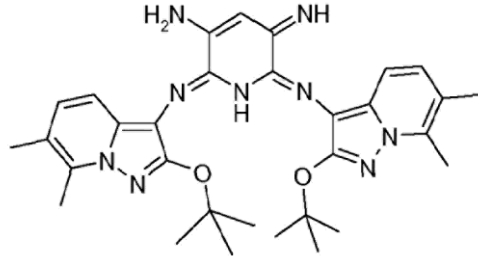
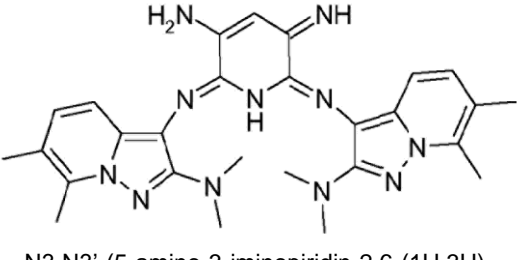
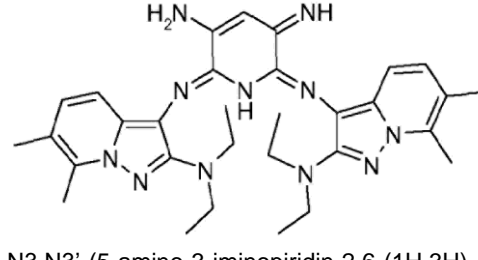
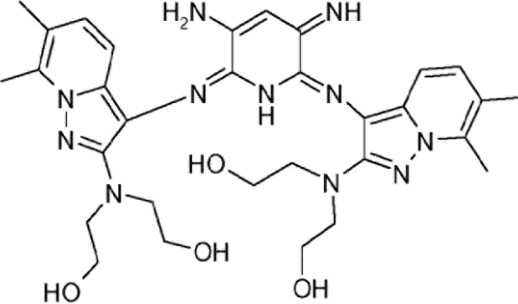
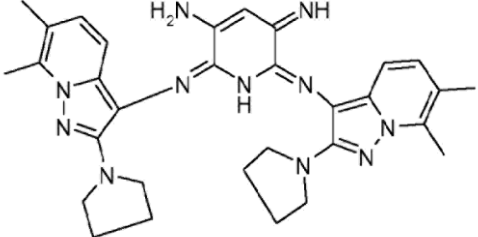
 <p>1,1'-((5-amino-3-iminopyridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(nitrilopirazolo[1,5-a]piridin-3,2-diil)dipyrrolidin-3,4-diol</p>	 <p>2,2'-((5-amino-3-iminopyridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis[nitrilo(6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-3,2-diil)imino]diethanol</p>
<p>46</p>	<p>47</p>
 <p>3,3'-((5-amino-3-iminopyridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis[nitrilo(6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-3,2-diil)imino]dipropan-1-ol</p>	 <p>N3,N3'-((5-amino-3-iminopyridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis[N2-[2-(dimetilamino)etil]-6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina]</p>
<p>48</p>	<p>49</p>
 <p>N3,N3'-((5-amino-3-iminopyridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis[N2-[3-(dimetilamino)propil]-6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina]</p>	 <p>N3,N3'-((5-amino-3-iminopyridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis[6,7-dimetil-N2-[2-(pirolidin-1-il)etil]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina]</p>
<p>50</p>	<p>51</p>

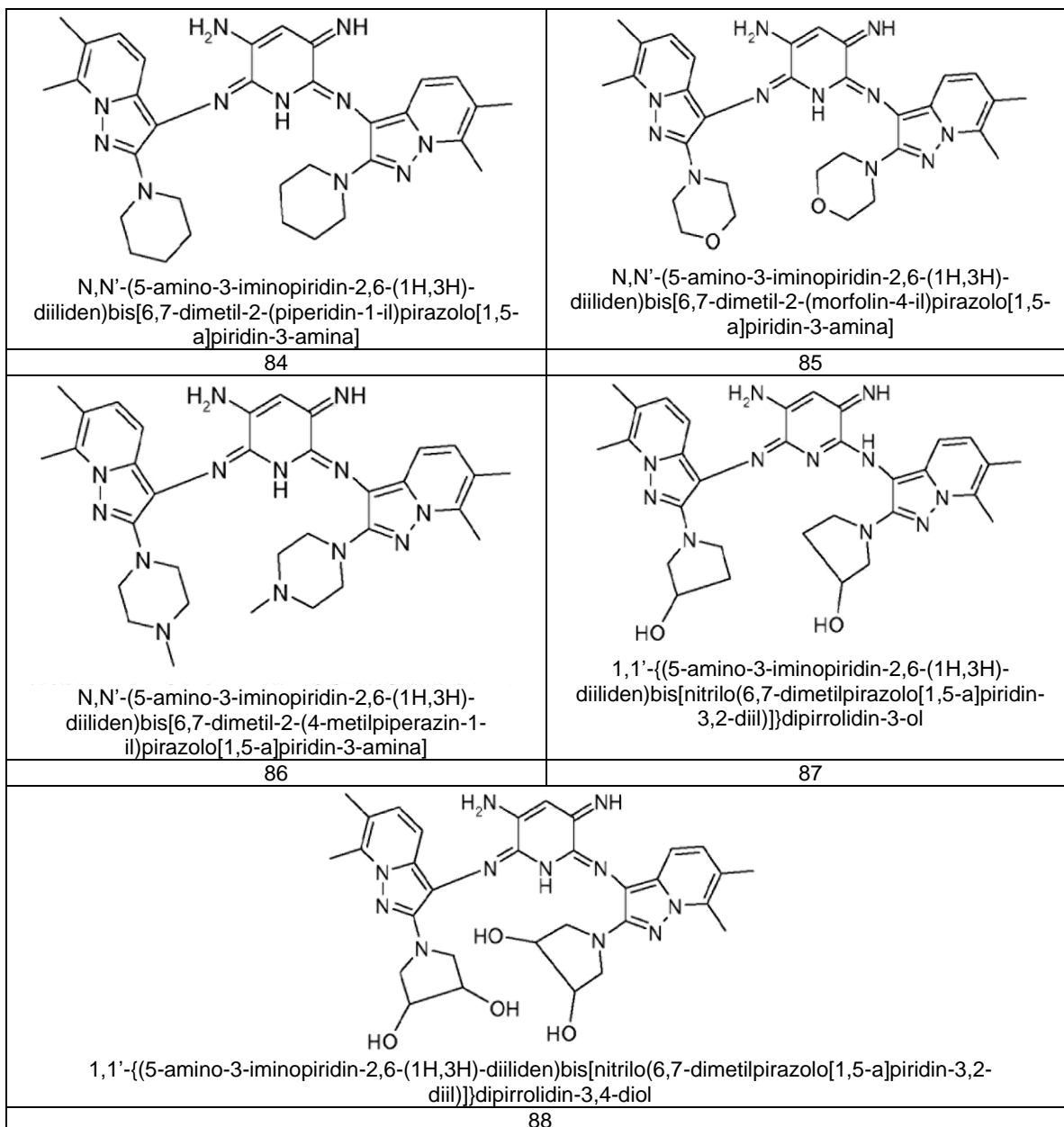
 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(6,7-dimetil-N2-[3-(pirrolidin-1-il)propil]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina)</p> <p>52</p>	 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(6,7-dimetil-N2-[2-(piperidin-1-il)etil]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina)</p> <p>53</p>
 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(6,7-dimetil-N2[3-(piperidin-1-il)propil]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina)</p> <p>54</p>	 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(6,7-dimetil-N2-[2-(morfolin-4-il)etil]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina)</p> <p>55</p>
 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(6,7-dimetil-N2[3-(morfolin-4-il)propil]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina)</p> <p>56</p>	 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(6,7-dimetil-N2-[2-(4-metilpiperazin-1-il)etil]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina)</p> <p>57</p>

 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(6,7-dimetil-N2[3-(4-metilpiperazin-1-il)propil]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina)</p> <p>58</p>	 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(N2-[2-(1H-imidazol-1-il)etil]-6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina)</p> <p>59</p>
 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(N2-[3-(1H-imidazol-1-il)propil]-6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina)</p> <p>60</p>	 <p>2,2'-((5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis[nitrilo(6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-3,2-diil)oksi]]dietanol</p> <p>61</p>
 <p>3,3'-((5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis[nitrilo(6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-3,2-diil)oksi]]dipropan-1-ol</p> <p>62</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(2-[2-(dimetilamino)etoksi]-6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p> <p>63</p>

 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(N2-[3-(dimetilamino)propil]-6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina)</p> <p>64</p>	 <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(6,7-dimetil-N2-[2-(pirrolidin-1-il)etil]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina)</p> <p>65</p>
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(6,7-dimetil-2-[3-(pirrolidin-1-il)propoxil]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p> <p>66</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(6,7-dimetil-2-[2-(piperidin-1-il)etoxil]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p> <p>67</p>
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(6,7-dimetil-2-[3-(piperidin-1-il)propoxil]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p> <p>68</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(6,7-dimetil-2-[2-(morfolin-4-il)etoxil]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p> <p>69</p>

 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(6,7-dimetil-2-[3-(morfolin-4-il)propoxi]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(6,7-dimetil-2-[2-(4-metilpiperazin-1-il)etoxi]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p>
70	71
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(6,7-dimetil-2-[3-(4-metilpiperazin-1-il)propoxi]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(2-[2-(1H-imidazol-1-il)etoxi]-6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p>
72	73
 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(2-[3-(1H-imidazol-1-il)propoxi]-6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(2-metoksi-6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p>
74	75

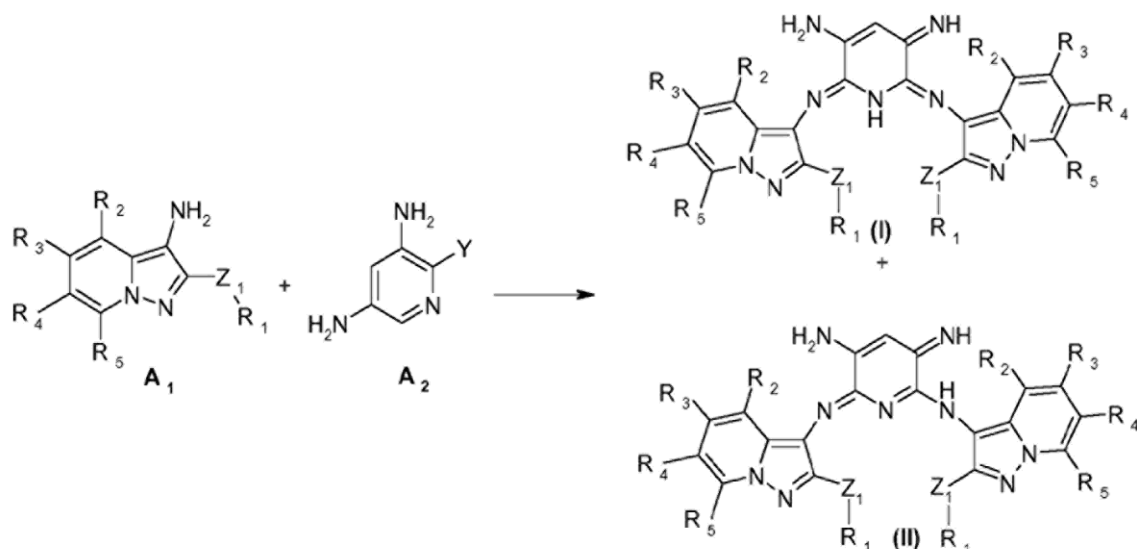
 <p>N2-(2-etoxi-6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-3-il)-6-[(2-etoxi-6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-3-il)imino]-3-imino-3,6-dihidropiridin-2,5-diamina</p>	 <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(6,7-dimetil-2-propoxipirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p>
<p>76</p>  <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis[6,7-dimetil-2-propan-2-iloxi]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p>	<p>77</p>  <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(2-terc-butoxi-6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-3-amina)</p>
<p>78</p>  <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(N2,N2,6,7-tetrametilpirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina)</p>	<p>79</p>  <p>N3,N3'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis(N2,N2-dietyl-6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina)</p>
<p>80</p>  <p>2,2',2'',2'''-((5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis[nitrilo(6,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piridin-3,2-diil)nitrilo]tetraetanol</p>	<p>81</p>  <p>N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)bis[6,7-dimetil-2-(pirrolidin-1-il)pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina]</p>
<p>82</p>	<p>83</p>



así como sus formas leuco, isómeros ópticos, isómeros geométricos, tautómeros, solvatos y sales de adición.

Otro objeto de la invención consiste en un procedimiento para preparar compuestos de fórmulas (I) y (II), tal como se 5 definen anteriormente, según el siguiente esquema:

A) en el caso en el que las fórmulas (I) y (II) sean simétricas:



que consiste

- 5 a) en una primera etapa, en hacer reaccionar al menos dos equivalentes molares de compuesto de pirazolo[1,5-a]piridina A₁ que comprende un grupo amino en la posición 3 con un compuesto de piridina A₂ que se encuentra libre en la posición 6 y que comprende en la posición 2 un átomo de hidrógeno o un grupo electrófilo,

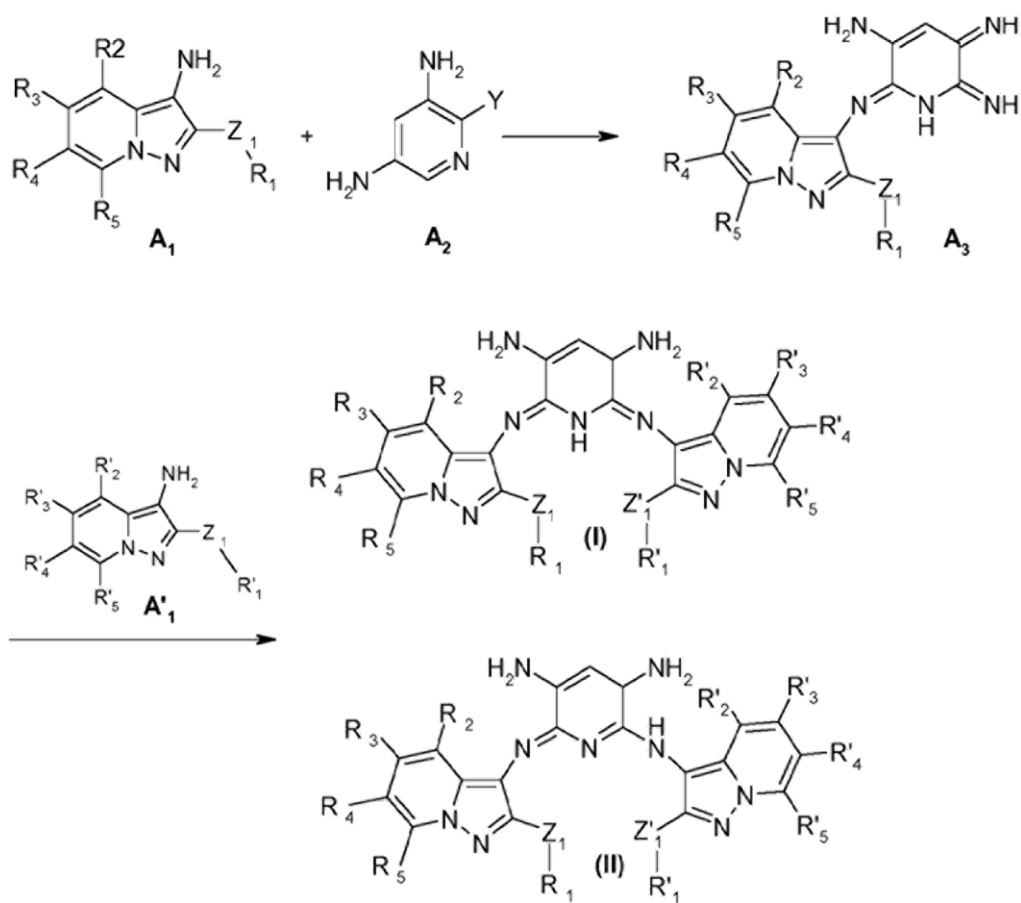
preferentemente, esta reacción se lleva a cabo i) en un solvente prótico polar tal como el agua o una mezcla de
 10 agua/alcohol C₁-C₁₀ como, por ejemplo, etanol, ii) y/o en presencia de uno o más agentes basificantes minerales u orgánicos, tal como se definen más adelante, escogidos en particular entre hidróxido sódico, hidróxido potásico, un carbonato mineral como, por ejemplo, carbonato potásico, o un acetato, iii) y/o en presencia de un agente químico oxidante como, por ejemplo, peróxidos o persulfatos, iv) y/o a una temperatura entre la temperatura ambiente, es decir, 25 °C, y la temperatura de reflujo del solvente, preferentemente a temperatura ambiente; y después

15 b) en una segunda etapa, en mantener el medio de reacción bajo agitación durante un tiempo de entre 5 minutos y 48 horas, más particularmente entre 30 minutos y 24 horas si la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente; y después

20 c) los productos de reacción (I) y (II) se purifican opcionalmente por medio de una técnica estándar como la recristalización, el filtrado o la cromatografía;

entendiéndose que, en las fórmulas A₁, A₂, (I) y (II), los radicales R₁ a R₅ y Z₁ son tal como se definen anteriormente e Y representa un átomo de hidrógeno o un grupo electrófilo, preferentemente un grupo electrófilo como, por
 25 ejemplo, halógeno, (poli)halo(alcoxi C₁-C₆), o (poli)(halo)(alquil C₁-C₆)-SO₃⁻;

B) en el caso en el que las fórmulas (I) y (II) sean simétricas o disimétricas:



que consiste

- 5 a) en una primera etapa, en hacer reaccionar al menos un equivalente molar de compuesto de pirazolo[1,5-a]piridina A_1 que comprende un grupo amino en la posición 3 con un compuesto de piridina A_2 que se encuentra libre en la posición 6 y que comprende en la posición 2 un átomo de hidrógeno o un grupo electrófilo,
- 10 preferentemente, esta reacción se lleva a cabo i) en un solvente prótico polar tal como el agua o una mezcla de agua/alcohol C_1-C_{10} como, por ejemplo, etanol, ii) y/o en presencia de uno o más agentes basificantes minerales u orgánicos, tal como se definen más adelante, escogidos en particular entre hidróxido sódico, hidróxido potásico, un carbonato mineral como, por ejemplo, carbonato potásico, o un acetato, iii) y/o en presencia de un agente químico oxidante como, por ejemplo, peróxidos o persulfatos, iv) y/o a una temperatura entre la temperatura ambiente, es decir, $25\text{ }^\circ\text{C}$, y la temperatura de reflujo del solvente, preferentemente a temperatura ambiente; y después
- 15 b) en una segunda etapa, en mantener el medio de reacción bajo agitación durante un tiempo de entre 5 minutos y 48 horas, más particularmente entre 30 minutos y 24 horas si la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente; y después
- 20 c) el producto de reacción A_3 se purifica opcionalmente por medio de una técnica estándar como la recristalización, el filtrado o la cromatografía;
- d) según una variante, el compuesto A_3 , una vez purificado, reacciona con un equivalente molar de pirazolo[1,5-a]piridina A'_1 que comprende un grupo amino en la posición 3, en las mismas condiciones que en las etapas a) y b),
- 25 para dar los productos (I) y (II), que se purifican opcionalmente por medio de una técnica estándar como la recristalización, el filtrado o la cromatografía;

d) según otra variante, el compuesto A₃ no se purifica, y reacciona con un equivalente molar de pirazolo[1,5-a]piridina A'₁ que comprende un grupo amino en la posición 3, en las mismas condiciones que en las etapas a) y b), para dar los productos (I) y (II), que se purifican opcionalmente por medio de una técnica estándar como la recristalización, el filtrado o la cromatografía;

5

entendiéndose que, en las fórmulas A₁, A₂, A₃, (I) y (II), los radicales R₁ a R₅, Z₁, R'₁ a R'₅, Y y Z'₁ son tal como se definen anteriormente.

Más particularmente, los compuestos de fórmula (I) y/o (II) se pueden obtener según el procedimiento descrito más adelante.

En un reactor, se disuelve el compuesto A₁ en agua y/o etanol a temperatura ambiente. Después se añade el compuesto A₂, seguido por una base como, por ejemplo, amoníaco, hidróxido sódico, hidróxido potásico, un carbonato mineral como, por ejemplo, carbonato potásico, o acetato de amonio en presencia de un agente oxidante . El agente oxidante puede ser aire, una solución acuosa de peróxido de hidrógeno o cualquier otro agente químico oxidante. El medio de reacción se colorea en cuanto se añaden los dos últimos reactivos. El medio de reacción obtenido de este modo se agita durante un tiempo de 30 minutos a 6 días. El producto formado se filtra y después se lava con agua y a continuación, opcionalmente, con éter isopropílico. El compuesto recuperado en forma de polvo se seca a 20 °C al vacío hasta alcanzar un peso constante. En el caso en que no se produzca una precipitación, el compuesto resultante de esta reacción se recupera evaporando el solvente y se purifica opcionalmente en una columna de sílice.

La caracterización se lleva a cabo mediante espectroscopia RMN y/o espectrometría de masas.

La presente invención también tiene por objeto una composición para teñir fibras de queratina, que comprende, en un medio que resulta especialmente adecuado para teñir fibras de queratina tales como el cabello, al menos un compuesto escogido entre los compuestos de fórmulas (I) y/o (II) tal como se definen anteriormente, así como sus formas leuco, isómeros ópticos, isómeros geométricos y tautómeros, así como sus sales de adición con un ácido o una base, y sus solvatos, como, por ejemplo, hidratos.

30

Según una realización particular de la invención, los compuestos de fórmula (I), (II), (I') o (II') tal como se definen anteriormente representan del 0,01 % al 15 % y, más particularmente, del 0,05 % al 10 % en peso con respecto al peso total de la composición.

La composición de tinte que resulta útil en el contexto de la invención también puede comprender una base de oxidación. Esta base de oxidación se puede escoger entre las bases de oxidación utilizadas de manera convencional en el tinte por oxidación, por ejemplo, parafenilendiaminas, bis(fenil)alquilendiaminas, para-aminofenoles, orto-aminofenoles y bases heterocíclicas.

Entre los ejemplos de para-fenilendiaminas que cabe mencionar, se incluyen, más particularmente, para-fenilendiamina, para-tolilendiamina, 2-cloro-para-fenilendiamina, 2,3-dimetil-para-fenilendiamina, 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, 2,6-dietil-para-fenilendiamina, 2,5-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-dietil-para-fenilendiamina, N,N-dipropil-para-fenilendiamina, 4-amino-N,N-dietil-3-metilanilina, N,N-bis(β-hidroxietil)para-fenilendiamina, 4-N,N-bis(β-hidroxietil)amino-2-metilanilina, 4-N,N-bis(β-hidroxietil)amino-2-

45 cloroanilina, 2-β-hidroxietil-para-fenilendiamina, 2-fluoro-para-fenilendiamina, 2-isopropil-para-fenilendiamina, N-(β-hidroxipropil)-para-fenilendiamina, 2-hidroximetil-para-fenilendiamina, N,N-dimetil-3-metil-para-fenilendiamina, N-etil-N-(β-hidroxietil)-para-fenilendiamina, N-(β,γ-dihidroxipropil)-para-fenilendiamina, N-(4'-aminofenil)-para-fenilendiamina, N-fenil-para-fenilendiamina, 2-β-hidroxietiloxi-para-fenilendiamina, 2-β-acetilaminoetiloxi-para-fenilendiamina, N-(β-metoxietil)-para-fenilendiamina, 4-aminofenilpirrolidina, 2-tienil-para-fenilendiamina, 2-β-hidroxietilamino-5-aminotolueno, 2-(2,5-diaminofenil)etanol, 2-(metoximetil)benzeno-1,4-diamina, 3-(2,5-diaminofenil)propan-1-ol y cloruro de 1-{3-[(4-aminofenil)amino]propil}-3-metil-1H-imidazol-3-io, y sus sales de adición con un ácido.

Entre los ejemplos de para-fenilendiaminas que cabe mencionar, se prefieren, en particular, para-fenilendiamina, para-tolilendiamina, 2-isopropil-para-fenilendiamina, 2-β-hidroxietil-para-fenilendiamina, 2-β-hidroxietiloxi-para-fenilendiamina, 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, 2,6-dietil-para-fenilendiamina, 2,3-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-bis(β-hidroxietil)para-fenilendiamina, 2-cloro-para-fenilendiamina, 2-β-acetilaminoetiloxi-para-fenilendiamina, 2-(2,5-diaminofenil)etanol, 2-(metoximetil)benzeno-1,4-diamina, 3-(2,5-diaminofenil)propan-1-ol y cloruro de 1-{3-[(4-aminofenil)amino]propil}-3-metil-1H-imidazol-3-io, y sus sales de adición con un ácido.

Entre los ejemplos de bis(fenil)alquilendiaminas que cabe mencionar, se incluyen N,N'-bis-(β-hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-

aminofenil)-1,3-diaminopropanol, N,N'-bis-(β -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)etilendiamina, N,N'-bis-(4-aminofenil)tetrametilendiamina, N,N'-bis-(β -hidroxietil)-N,N'-bis-(4-aminofenil)tetrametilendiamina, N,N'-bis-(4-metilaminofenil)tetrametilendiamina, N,N'-bis-(etil)-N,N'-bis-(4'-amino-3'-metilfenil)etilendiamina y 1,8-bis(2,5-diaminofenoxi)-3,6-dioxaoctano, y sus sales de adición con un ácido.

5

Entre los ejemplos de para-aminofenoles que cabe mencionar, por ejemplo, son para-aminofenol, 4-amino-3-metilfenol, 4-amino-3-fluorofenol, 4-amino-3-hidroximetilfenol, 4-amino-2-metilfenol, 4-amino-2-hidroximetilfenol, 4-amino-2-metoximetilfenol, 4-amino-2-aminometilfenol, 4-amino-2(β -hidroxietilaminometil)fenol y 4-amino-2-fluorofenol, y sus sales de adición con un ácido.

10

Entre los ejemplos de orto-aminofenoles que cabe mencionar, se incluyen 2-aminofenol, 2-amino-5-metilfenol, 2-amino-6-metilfenol y 5-acetamido-2-aminofenol, y sus sales de adición con un ácido.

Entre los ejemplos de bases heterocíclicas que cabe mencionar, se incluyen derivados de piridina, derivados de pirimidina y derivados de pirazol, y derivados de tipo pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona y derivados de tipo pirazolopiridina, tal como se describe en las solicitudes de patente europea n.º 1 792 903 y 1 792 606.

Entre los derivados de piridina, cabe mencionar los compuestos descritos, por ejemplo, en las patentes GB 1 026 978 y GB 1 153 196, por ejemplo, 2,5-diaminopiridina, 2-(4-metoxifenil)amino-3-aminopiridina, 2,3-diamino-6-metoxipiridina, 2-(β -metoxietil)amino-3-amino-6-metoxipiridina y 3,4-diaminopiridina, y sus sales de adición con un ácido.

Entre los derivados de pirimidina, cabe mencionar los compuestos descritos, por ejemplo, en las patentes DE 2 359 399; JP 88-169 571; JP 05 163 124; EP 0 770 375 o la solicitud de patente WO 96/15765, por ejemplo, 2,4,5,6-tetraaminopiridina, 4-hidroxi-2,5,6-triaminopiridina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopiridina, 2,4-dihidroxi-5,6-diaminopiridina y 2,5,6-triaminopiridina, y derivados de pirazolopiridina como los mencionados en la solicitud de patente FR-A-2 750 048, entre los que cabe mencionar pirazolo[1,5-a]pirimidin-3,7-diamina, 2,5-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidin-3,7-diamina, pirazolo[1,5-a]pirimidin-3,5-diamina, 2,7-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidin-3,5-diamina, 3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-7-ol, 3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol, 2-(3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamino)etanol, 2-(7-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-3-ilamino)etanol, 2-(3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-7-il)(2-hidroxietil)amino)etanol, 2-[(7-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)(2-hidroxietil)amino)etanol, 5,6-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidin-3,7-diamina, 2,6-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidin-3,7-diamina, 2,5-N7,N7-tetrametilpirazolo[1,5-a]pirimidin-3,7-diamina y 3-amino-5-metil-7-imidazolpropilaminopirazolo[1,5-a]pirimidina, y sus sales de adición con un ácido, y sus formas tautoméricas, cuando existe un equilibrio tautomérico.

35

Entre los derivados de pirimidina, cabe mencionar los compuestos descritos en las patentes DE 3 843 892 y DE 4 133 957, y las solicitudes de patente WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 y DE 195 43 988, por ejemplo 4,5-diamino-1-metilpirazol, 4,5-diamino-1-(β -hidroxietil)pirazol, 3,4-diaminopirazol, 4,5-diamino-1-(4'-clorobencil)pirazol, 4,5-diamino-1,3-dimetilpirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-fenilpirazol, 4,5-diamino-1-metil-3-fenilpirazol, 4-amino-1,3-dimetil-5-hidrazinopirazol, 1-bencil-4,5-diamino-3-metilpirazol, 4,5-diamino-3-terc-butil-1-metilpirazol, 4,5-diamino-1-terc-butil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-(β -hidroxietil)-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-(4'-metoxifenil)-pirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-hidroximetilpirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-metilpirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-isopropilpirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-isopropilpirazol, 4-amino-5-(2'-aminoetil)-amino-1,3-dimetilpirazol, 3,4,5-triaminopirazol, 1-metil-3,4,5-triaminopirazol, 3,5-diamino-1-metil-4-metilaminopirazol y 3,5-diamino-4-(β -hidroxietil)amino-1-metilpirazol, y sus sales de adición con un ácido.

45

Entre los derivados de tipo pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona, cabe mencionar compuestos tales como 2,3-diamino-6,7-dihidro-1H-5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona.

La composición de tinte que resulta útil en el contexto de la invención también puede contener uno o más acopladores que se utilizan convencionalmente para teñir fibras de queratina. Entre estos acopladores, cabe hacer mención especial de las metafenilendiaminas, meta-aminofenoles, meta-difenoles, acopladores basados en naftaleno y acopladores heterocíclicos.

Entre los ejemplos que cabe mencionar se incluyen 2-metil-5-aminofenol, 5-N-(β -hidroxietil)amino-2-metilfenol, 6-cloro-2-metil-5-aminofenol, 3-aminofenol, 1,3-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxi-2-metilbenceno, 4-cloro-1,3-dihidroxibenceno, 2,4-diamino-1-(β -hidroxietiloxi)benceno, 2-amino-4-(β -hidroxietilamino)-1-metoxibenceno, 1,3-diaminobenceno, 1,3-bis(2,4-diaminofenoxi)propano, 3-ureidoanilina, 3-ureido-1-dimetilaminobenceno, sesamol, 1- β -hidroxietilamino-3,4-metilendioxbenceno, α -naftol, 2-metil-1-naftol, 6-hidroxiindol, 4-hidroxiindol, 4-hidroxi-N-metilindol, 2-amino-3-hidroxipiridina, 6-hidroxibenzomorfolina, 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, 1-N-(P-

60

hidroxietil)amino-3,4-metilendioxi-benceno y 2,6-bis(β-hidroxietilamino)tolueno, y sus sales de adición con un ácido.

En general, las sales de adición con un ácido que se pueden utilizar en el contexto de la invención para las bases de oxidación y los acopladores se escogen especialmente entre los clorhidratos, bromhidratos, sulfatos, citratos, 5 succinatos, tartratos, lactatos, tosilatos, bencenosulfonatos, fosfatos y acetatos.

Cuando la base o las bases de oxidación están presentes en la composición de tinte según la invención, su cantidad está comprendida preferentemente en el intervalo del 0,001 % al 10 % en peso y, más preferentemente, del 0,005 % al 6 % en peso con respecto al peso total de la composición.

10

Cuando están presentes, el acoplador o los acopladores están presentes generalmente en una cantidad comprendida en el intervalo del 0,001 % al 10 % en peso y, aún más preferentemente, del 0,005 % al 6 % en peso con respecto al peso total de la composición.

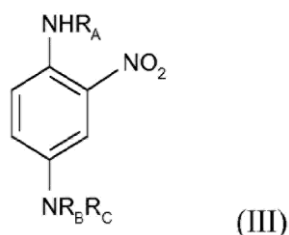
15 La composición de tinte que resulta útil en el contexto de la invención puede comprender de manera opcional al menos un tinte directo adicional utilizado convencionalmente para la tinción de fibras de queratina. Se puede escoger entre especies catiónicas y no iónicas.

Entre los ejemplos no limitativos que cabe mencionar se incluyen tintes de nitrobenzoceno, tintes azo, azometina, 20 metina, tetraazapentametina, antraquinona, naftoquinona, benzoquinona, fenotiazina, indigoide, xanteno, fenantridina y ftalocianina, tintes basados en triarilmetano y tintes naturales, por sí solos o mezclados.

Se pueden escoger, por ejemplo, entre los siguientes tintes de nitrobenzoceno rojos o naranjas: 1-hidroxi-3-nitro-4-N-(γ-hidroxipropil)aminobenceno, N-(β-hidroxietil)amino-3-nitro-4-aminobenceno, 1-amino-3-metil-4-N-(β- 25 hidroxietil)amino-6-nitrobenzoceno, 1-hidroxi-3-nitro-4-N-(β-hidroxietil)-aminobenceno, 1,4-diamino-2-nitrobenzoceno, 1-amino-2-nitro-4-metilaminobenceno, N-(β-hidroxietil)-2-nitro-para-fenilendiamina, 1-amino-2-nitro-4-(β-hidroxietil)amino-5-clorobenceno, 2-nitro-4-aminodifenilamina, 1-amino-3-nitro-6-hidroxibenceno, 1-(β-aminoetil)amino-2-nitro-4-(β-hidroxietiloxi)-benzoceno, 1-(β,γ-dihidroxipropil)oxi-3-nitro-4-(β-hidroxietil)aminobenceno, 1-hidroxi-3-nitro-4-aminobenceno, 1-hidroxi-2-amino-4,6-dinitrobenzoceno, 1-metoxi-3-nitro-4-(β- 30 hidroxietil)aminobenceno, 2-nitro-4'-hidroxidifenilamina y 1-amino-2-nitro-4-hidroxi-5-metilbenzoceno.

El tinte directo adicional también se puede escoger entre tintes directos de nitrobenzoceno amarillos y verde amarillentos. Los ejemplos que cabe mencionar incluyen los compuestos escogidos entre: 1-β-hidroxietiloxi-3- 35 metilamino-4-nitrobenzoceno, 1-metilamino-2-nitro-5-(β,γ-dihidroxipropil)oxibenceno, 1-(β-hidroxietil)amino-2-metoxi-4-nitrobenzoceno, 1-(β-aminoetil)amino-2-nitro-5-metoxibenceno, 1,3-bis(β-hidroxietil)amino-4-nitro-6-clorobenceno, 1-amino-2-nitro-6-metilbenzoceno, 1-(β-hidroxietil)amino-2-hidroxi-4-nitrobenzoceno, N-(β-hidroxietil)-2-nitro-4-trifluorometilaminilina, ácido 4-(β-hidroxietil)amino-3-nitrobenzocenosulfónico, ácido 4-etilamino-3-nitrobenzoico, 4-(β-hidroxietil)amino-3-nitroclorobenceno, 4-(β-hidroxietil)amino-3-nitrometilbenzoceno, 4-(β,γ-dihidroxipropil)amino-3-nitrotrifluorometilbenzoceno, 1-(β-ureidoetil)amino-4-nitrobenzoceno, 1,3-diamino-4-nitrobenzoceno, 1-hidroxi-2-amino-5- 40 nitrobenzoceno, 1-amino-2-[tris(hidroxil-metil)metil]amino-5-nitrobenzoceno, 1-(β-hidroxietil)amino-2-nitrobenzoceno y 4-(β-hidroxietil)amino-3-nitrobenzoceno.

También cabe mencionar tintes directos de nitrobenzoceno azules o violetas, por ejemplo 1-(β-hidroxietil)amino-4-N,N-bis(β-hidroxietil)amino-2-nitrobenzoceno, 1-(γ-hidroxipropil)amino-4-N,N-bis(β-hidroxietil)amino-2-nitrobenzoceno, 1-(β- 45 hidroxietil)amino-4-(N-metil-N-β-hidroxietil)amino-2-nitrobenzoceno, 1-(β-hidroxietil)amino-4-(N-etil-N-β-hidroxietil)amino-2-nitrobenzoceno, 1-(β,γ-dihidroxipropil)amino-4-(N-etil-N-β-hidroxietil)amino-2-nitrobenzoceno, y las 2-nitro-para-fenilendiaminas de la siguiente fórmula (III):



50

en la que:

- R_B representa a radical alquilo C₁-C₄ o un radical β-hidroxietilo, β-hidroxipropilo o γ-hidroxipropilo;
- R_A y R_C, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical β-hidroxietilo, β-hidroxipropilo, γ-hidroxipropilo o β,γ-dihidroxipropilo, representando al menos uno de los radicales R_B, R_C o R_A un radical γ-hidroxipropilo y no pudiendo R_B y R_C denotar un radical β-hidroxietilo cuando R_B es un radical γ-hidroxipropilo, como los descritos en la patente francesa FR 2 692 572.

Entre los tintes directos de tipo azo que se pueden utilizar según la invención, cabe mencionar los tintes azo 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 y FR 2 844 269.

Entre estos compuestos, cabe mencionar, de manera más particular, los siguientes tintes: haluros de 1,3-dimetil-2-[[4-(dimetilamino)fenil]azo]-1H-imidazolium, haluros de 1,3-dimetil-2-[[4-aminofenil]azo]-1H-imidazolium, haluros de 1-metil-4-[(metilfenilhidrazono)metil]-piridinio o sulfatos de alquilo.

Entre los tintes directos de tipo azo, también cabe mencionar los siguientes tintes, descritos en el Índice Internacional del Color, 3ª edición: Rojo disperso 17, Amarillo ácido 9, Negro ácido 1, Rojo básico 22, Rojo básico 76, Amarillo básico 57, Marrón básico 16, Amarillo ácido 36, Naranja ácido 7, Rojo ácido 33, Rojo ácido 35, Marrón básico 17, Amarillo ácido 23, Naranja ácido 24 y Negro disperso 9.

También cabe mencionar el 1-(4'-aminodifenilazo)-2-metil-4-bis(β-hidroxietil)aminobenceno y el ácido 4-hidroxi-3-(2-metoxifenilazo)-1-naftalenosulfónico.

Entre los tintes directos de quinona, cabe mencionar los siguientes tintes: Rojo disperso 15, Violeta solvente 13, Violeta ácido 43, Violeta disperso 1, Violeta disperso 4, Azul disperso 1, Violeta disperso 8, Azul disperso 3, Rojo disperso 11, Azul ácido 62, Azul disperso 7, Azul básico 22, Violeta disperso 15, Azul básico 99, así como los siguientes compuestos: 1-N-metilmorfoliniopropilamino-4-hidroxiantraquinona, 1-aminopropilamino-4-metilaminoantraquinona, 1-aminopropilaminoantraquinona, 5-β-hidroxietil-1,4-diaminoantraquinona, 2-aminoetilaminoantraquinona y 1,4-bis(β,γ-dihidroxipropilamino)antraquinona.

Entre los tintes de azina, cabe mencionar los siguientes compuestos: Azul básico 17 y Rojo básico 2.

Entre los tintes de triarilmetano que se pueden utilizar según la presente invención, cabe mencionar los siguientes compuestos: Verde básico 1, Azul ácido 9, Violeta básico 3, Violeta básico 14, Azul básico 7, Violeta ácido 49, Azul básico 26 y Azul ácido 7.

Entre los tintes de indoamina que se pueden utilizar según la presente invención, cabe mencionar los siguientes compuestos: 2-β-hidroxietilamino-5-[bis(β-4'-hidroxietil)amino]anilino-1,4-benzoquinona, 2-β-hidroxietilamino-5-(2'-metoxi-4'-amino)anilino-1,4-benzoquinona, 3-N-(2'-cloro-4'-hidroxi)-fenilacetilamino-6-metoxi-1,4-benzoquinoneimina, 3-N-(3'-cloro-4'-metil-amino)fenilureido-6-metil-1,4-benzoquinoneimina y 3-[4'-N-(etilcarbamilmetil)amino]fenilureido-6-metil-1,4-benzoquinoneimina.

Entre los tintes de tetraazapentametina que se pueden utilizar según la presente invención, cabe mencionar los siguientes compuestos: cloruro de 2-((E)-{(E)-[(1,3-dimetil-1,3-dihidro-2H-imidazol-2-iliden)hidrazono]metil}diazetil)-1,3-dimetil-1H-imidazol-3-ilo; cloruro de 2-((E)-{(1Z)-N-(1,3-dimetil-1,3-dihidro-2H-imidazol-2-iliden)etanohidrazonoil}diazetil)-1,3-dimetil-1H-imidazol-3-ilo; cloruro de 4-metoxi-2-((E)-{(1E)-1-[(2E)-(4-metoxi-1-metilpiridin-2(1H)-iliden)hidrazono]etil}diazetil)-1-metilpiridinio; cloruro de 1-metil-2-((E)-{(1E)-1-[(2E)-(1-metilpiridin-2(1H)-iliden)hidrazono]etil}diazetil)-piridinio; cloruro de 1-(2-hidroxietil)-2-((E)-{(1E)-1-[(2E)-[1-(2-hidroxietil)-piridin-2(1H)-iliden]hidrazono]etil}diazetil)piridinio; cloruro de 1-metil-2-((E)-{(E)-[(2Z)-(1-metilpiridin-2(1H)-iliden)hidrazono]metil}diazetil)-piridinio y acetato de 1-(2-hidroxietil)-2-((E)-{(E)-[(2E)-[1-(2-hidroxietil)-piridin-2(1H)-iliden]hidrazono]metil}diazetil)piridinio.

Entre los tintes directos naturales adicionales que se puede utilizar según la invención, cabe mencionar la lawsona, juglona, alizarina, purpurina, ácido carmínico, ácido kermésico, purpurogalina, protocatecaldehído, índigo, isatina, curcumina, espinulosina y apigenidina. También se pueden emplear extractos o decocciones que comprenden estos tintes naturales y, en especial, emplastos o extractos a base de alheña (o *henna*).

Cuando están presentes, el contenido de tintes directos adicionales en la composición está comprendido

generalmente en el intervalo del 0,001 % al 20 % y preferentemente del 0,01 % al 10 % en peso con respecto al peso de la composición.

5 El medio que resulta adecuado para teñir, también conocido como soporte del tinte, comprende por lo general agua o una mezcla de agua y de al menos un disolvente orgánico para disolver los compuestos que no son lo suficientemente solubles en agua.

Más particularmente, los disolventes orgánicos se escogen entre monoalcoholes o dioles lineales o ramificados y preferentemente saturados, que contienen de 2 a 10 átomos de carbono, como, por ejemplo, alcohol etílico, alcohol isopropílico, hexilenglicol (2-metil-2,4-pentanodiol), neopentilglicol y 3-metil-1,5-pentanodiol; alcoholes aromáticos como, por ejemplo, alcohol bencílico y alcohol feniletílico; glicoles o glicoléteres, por ejemplo, éteres monometílicos, monoetílicos y monobutílicos de etilenglicol, propilenglicol o éteres del mismo, por ejemplo, éter monometílico de propilenglicol, butilenglicol o dipropilenglicol; así como éteres de dietilenglicolalquilo, en especial de C₁-C₄, por ejemplo, éter monoetílico o éter monobutílico de dietilenglicol, por sí solos o como una mezcla.

15 Los disolventes comunes descritos anteriormente, en caso de estar presentes, suelen representar del 1 % al 40 % en peso y, más preferentemente, del 5 % al 30 % en peso con respecto al peso total de la composición.

20 La composición de tinte que resulta útil en el contexto de la invención también puede contener diversos aditivos utilizados convencionalmente en composiciones para teñir el cabello, tales como agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o dipolares, o sus mezclas; polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o dipolares, o sus mezclas; espesantes minerales u orgánicos, y en particular espesantes asociativos poliméricos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, así como antioxidantes, penetrantes, secuestrantes, fragancias, tampones, dispersantes, agentes acondicionadores, por ejemplo, siliconas modificadas o no modificadas y volátiles o no volátiles, agentes de formación de película, ceramidas, agentes conservantes y opacadores.

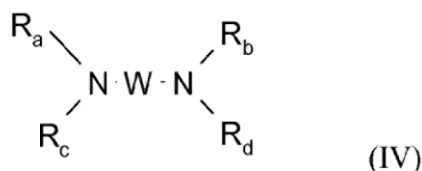
Estos y otros aditivos están generalmente presentes en una cantidad, para cada uno de ellos, de entre el 0,01 % y el 20 % en peso con respecto al peso de la composición.

30 Huelga decir que un experto en la materia tendrá el cuidado de seleccionar este o estos compuestos adicionales opcionales, de manera que las propiedades ventajosas asociadas intrínsecamente con la composición de tinte que resulta útil en el contexto de la invención no se ven afectados negativamente, o no de manera sustancial, por la adición o adiciones contempladas.

35 El pH de la composición de tinte que resulta útil en el contexto de la invención es generalmente de entre 3 y 12 aproximadamente y, preferentemente, entre 5 y 11 aproximadamente. Se puede ajustar al valor deseado por medio de agentes acidificantes o basificantes que se suelen utilizar en la tinción de fibras de queratina o, como otra posibilidad, utilizar sistemas de tamponamiento estándar. Al modificar el pH dentro de este intervalo, se favorecerá la formación del compuesto (I) o (II).

40 Entre los agentes acidificantes, cabe mencionar ejemplos que incluyen ácidos minerales, por ejemplo ácido clorhídrico, ácido nítrico o ácido sulfúrico, o ácidos orgánicos, por ejemplo compuestos que comprenden al menos una función de ácido carboxílico como, por ejemplo, ácido acético, ácido tartárico, ácido cítrico o ácido láctico; una función de ácido sulfónico, una función de ácido fosfónico o una función de ácido fosfórico.

45 Entre los agentes basificantes, cabe mencionar, a modo de ejemplo, el amoniaco en solución acuosa, carbonatos alcalinos, alcanolaminas como, por ejemplo, mono, di y trietanolaminas, y sus derivados, hidróxido sódico, hidróxido potásico y los compuestos con la siguiente fórmula (IV):



50 en la que W es un residuo de propileno opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o un radical alquilo C₁-C₄; y Ra, Rb, Rc y Rd, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-

C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄.

También será necesario el agente oxidante para obtener el aclaramiento simultáneo de las fibras de queratina (tinción de aclaramiento) y/o cuando la composición contiene bases de oxidación o acopladores.

5

La composición según la invención también puede contener uno o más agentes oxidantes.

El agente oxidante se puede escoger entre peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metal alcalino, persales tales como perboratos y persulfatos, así como enzimas, entre las que cabe mencionar las peroxidasas, oxidorreductasas de 2 electrones, tales como uricasas, y oxigenasas de 4 electrones, tales como laccasas. El agente oxidante será preferentemente peróxido de hidrógeno.

10

En el caso en el que el agente o agentes oxidantes están presentes en la composición de tinte según la invención, su cantidad estará comprendida preferentemente en el intervalo del 5 % al 100 % en peso y, mejor aún, del 50 % al 100 % en peso con respecto al peso total de la composición.

15

La composición de tinte que resulta útil en el contexto de la invención puede presentarse en diversas formas como, por ejemplo, en forma de líquidos, cremas o geles, o en cualquier otra forma que resulte adecuada para teñir fibras de queratina y, en especial, cabello humano.

20

La presente invención también tiene por objeto la utilización de los compuestos según la invención, escogidos entre los compuestos de fórmulas (I) y (II) tal como se definen anteriormente, así como sus formas leuco, isómeros ópticos, isómeros geométricos y tautómeros, y sus sales de adición con un ácido o una base y sus solvatos, para teñir fibras de queratina, en particular, fibras de queratina humana tales como el cabello.

25

El procedimiento de tinción de la invención comprende la aplicación en las fibras de queratina de al menos una composición de tinte tal como se define anteriormente.

Cuando se utiliza un agente oxidante, puede estar presente en la composición de la invención. También se puede aplicar por separado, como pretratamiento o postratamiento.

30

La aplicación de la composición de la invención puede venir seguida opcionalmente de un enjuague o aclarado.

El tiempo de aplicación para composición de tinte es generalmente de entre 3 y 60 minutos, preferentemente de entre 5 y 40 minutos y aún más preferentemente de entre 10 y 30 minutos.

35

La temperatura de aplicación que se utiliza generalmente es la temperatura ambiente, preferentemente entre 25 y 55 °C.

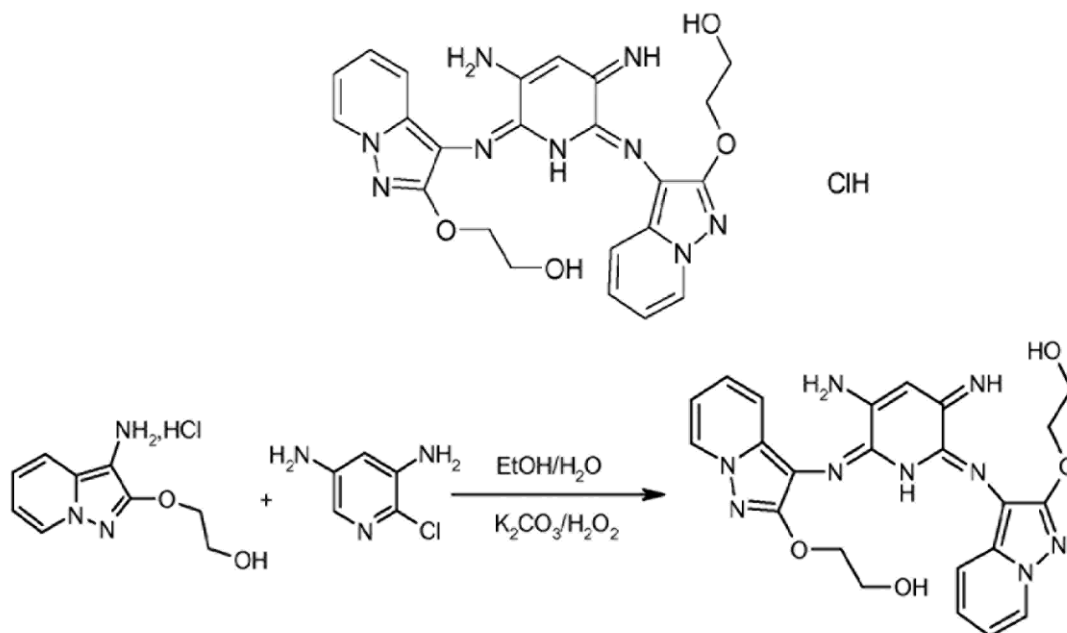
La presente invención también tiene por objeto un dispositivo o kit de múltiples compartimentos para llevar a cabo el procedimiento para teñir fibras de queratina, descrito anteriormente.

40

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención sin tener un carácter limitativo.

45 EJEMPLOS

Ejemplo 1: síntesis del tinte con la siguiente fórmula:



Se disponen 500 ml de etanol en un matraz de 1 litro con fondo redondeado y un cuello, provisto de un tubo de secado de cloruro de calcio, y, a continuación, se añaden, con agitación, 50 g (0,2177 moles) de clorhidrato de 2-[(3,5-aminopirazolopiridin-2-il)oxi]etanol.

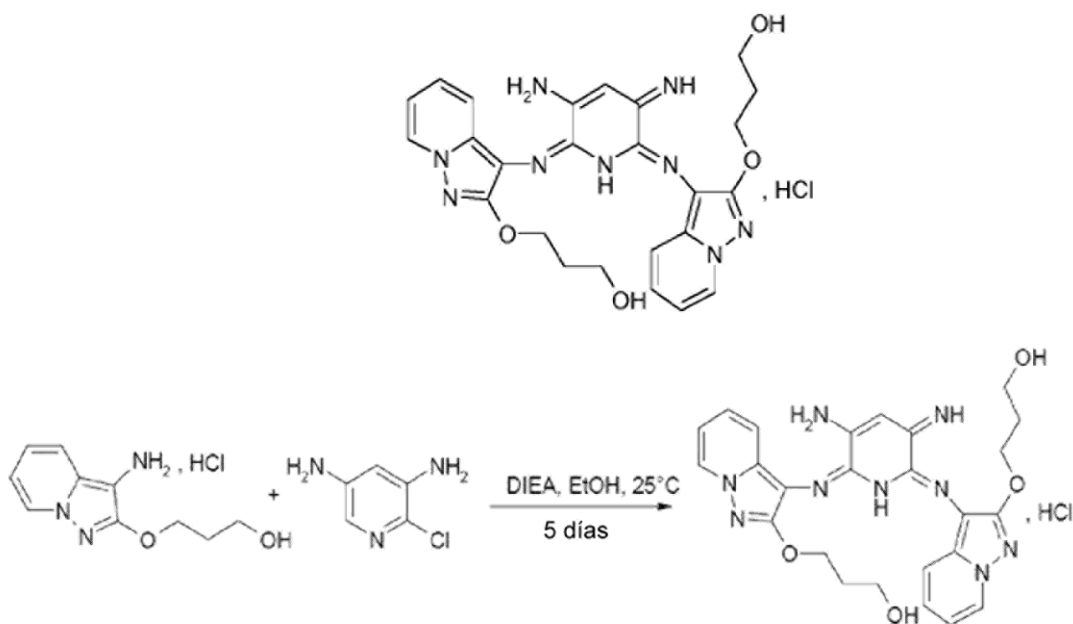
A esta solución se le añaden 14,2 g (0,986 moles) de 2-cloropiridin-3,5-diamina y 60,3 ml (0,346 moles) de N-etil-N-(propan-2-il)propan-2-amina.

- 10 La solución obtenida se agita a temperatura ambiente durante 4 días. El precipitado negro que se forma se aísla mediante filtrado, se lava con agua y se seca en un desecador al vacío a 30 °C en presencia de un desecante, hasta alcanzar un peso constante. De este modo, se obtiene un sólido negro.

Los análisis espectrométricos muestran que el compuesto obtenido corresponde a la anterior estructura.

15

Ejemplo 2: síntesis de clorhidrato de 3,3-[(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)-bis(nitropirazolopiridin-3,2-diiloxi)]dipropan-1-ol



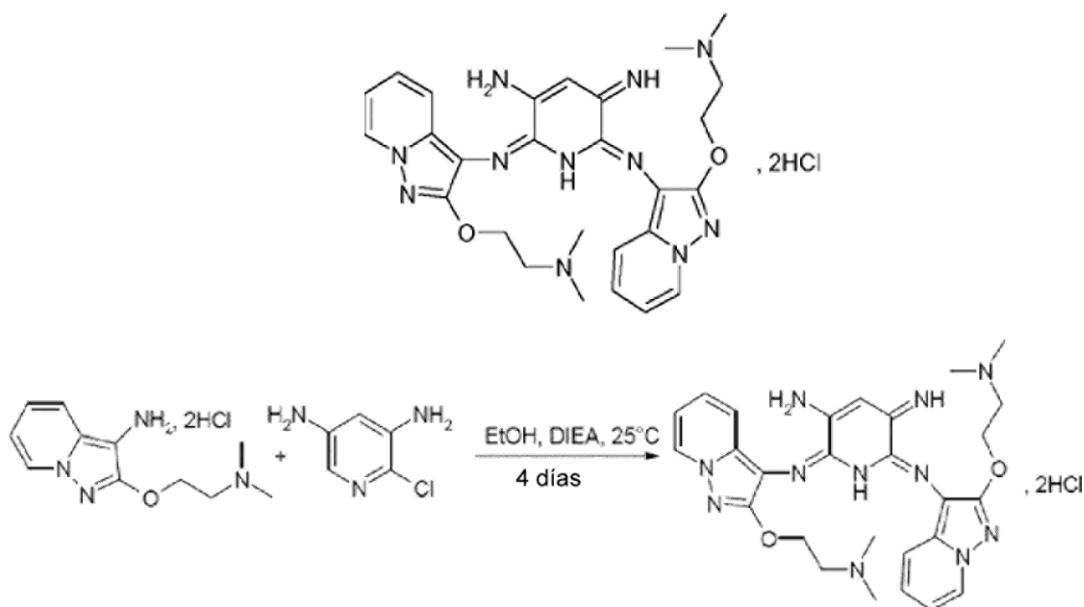
Se disponen 150 ml de etanol en un en un matraz de 500 ml con fondo redondeado y un cuello, provisto de un tubo de secado de cloruro de calcio, y, a continuación, se añaden, con agitación, 10,4 g (0,04268 moles) de clorhidrato de 5 3-[(3-aminopirazolopiridin-2-il)oxi]propan-1-ol.

A esta solución se le añaden 2,78 g (0,01940 moles) de 2-cloropiridin-3,5-diamina y 11,8 ml (0,06790 moles) de N-etil-N-(propan-2-il)propan-2-amina.

10 La solución obtenida se agita a temperatura ambiente durante 4 días. El precipitado negro que se forma se aísla mediante filtrado, se lava con agua y se seca en un desecador al vacío a 30 °C en presencia de un desecante, hasta alcanzar un peso constante. De este modo, se obtiene un sólido negro.

Los análisis espectrométricos muestran que el compuesto obtenido corresponde a clorhidrato de 3,3'-[(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)-bis(nitrilopirazolopiridin-3,2-diiloxi)]dipropan-1-ol.

Ejemplo 3: síntesis de diclorhidrato de N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)-bis[2-[2-(dimetilamino)etoxi]pirazolopiridin-3-amina]:



Se disponen 550 ml de etanol en un matraz de 1 litro con fondo redondeado y un cuello, provisto de un tubo de secado de cloruro de calcio, y, a continuación, se añaden, con agitación, 55 g (0,1876 moles) de diclorhidrato de 2-5 [2-(dimetilamino)etoxi]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina.

A esta solución se le añaden 12,24 g (0,085 moles) de 2-cloropiridin-3,5-diamina y 52 ml (0,346 moles) de N-etil-N-(propan-2-il)propan-2-amina.

- 10 La solución obtenida se agita a temperatura ambiente durante 4 días. El aceite negro viscoso obtenido tras eliminar el disolvente mediante evaporación al vacío se somete a cromatografía en una columna de sílice en fase normal con un eluyente que consiste en un 50 % de diclorometano y un 50 % de metanol.

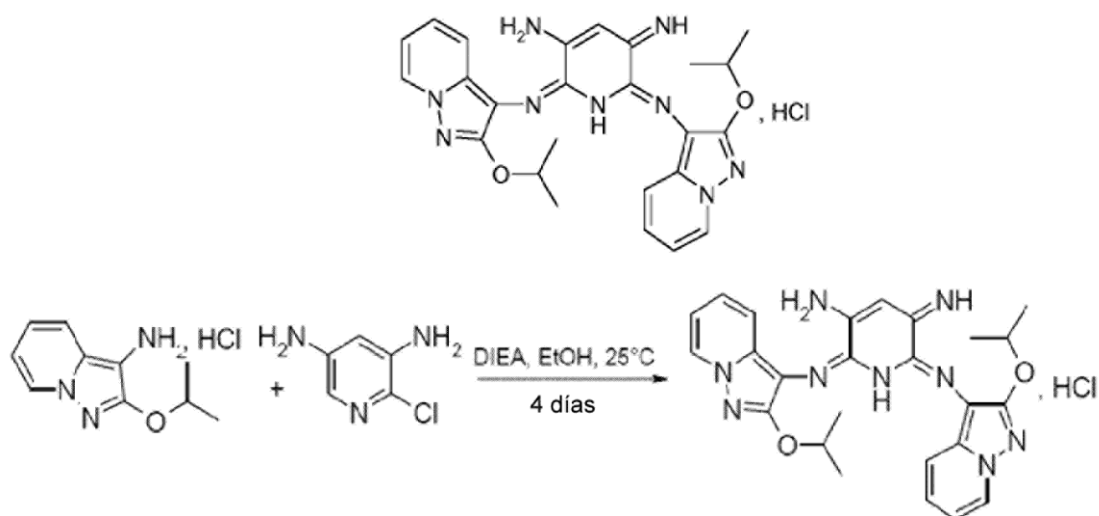
Tras eliminar el disolvente mediante evaporación al vacío, el aceite negro viscoso cristaliza en forma de sólido negro.

El sólido negro se aísla mediante filtrado, se lava con agua y se seca en un desecador al vacío a 30 °C en presencia de un desecante, hasta alcanzar un peso constante.

- 20 Los análisis espectrométricos muestran que el compuesto obtenido corresponde a diclorhidrato de N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)-bis[2-2-(dimetilamino)etoxi]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina}.

Ejemplo 4: síntesis de clorhidrato de N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)-bis[2-(propan-2-iloxi)pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina]:

25



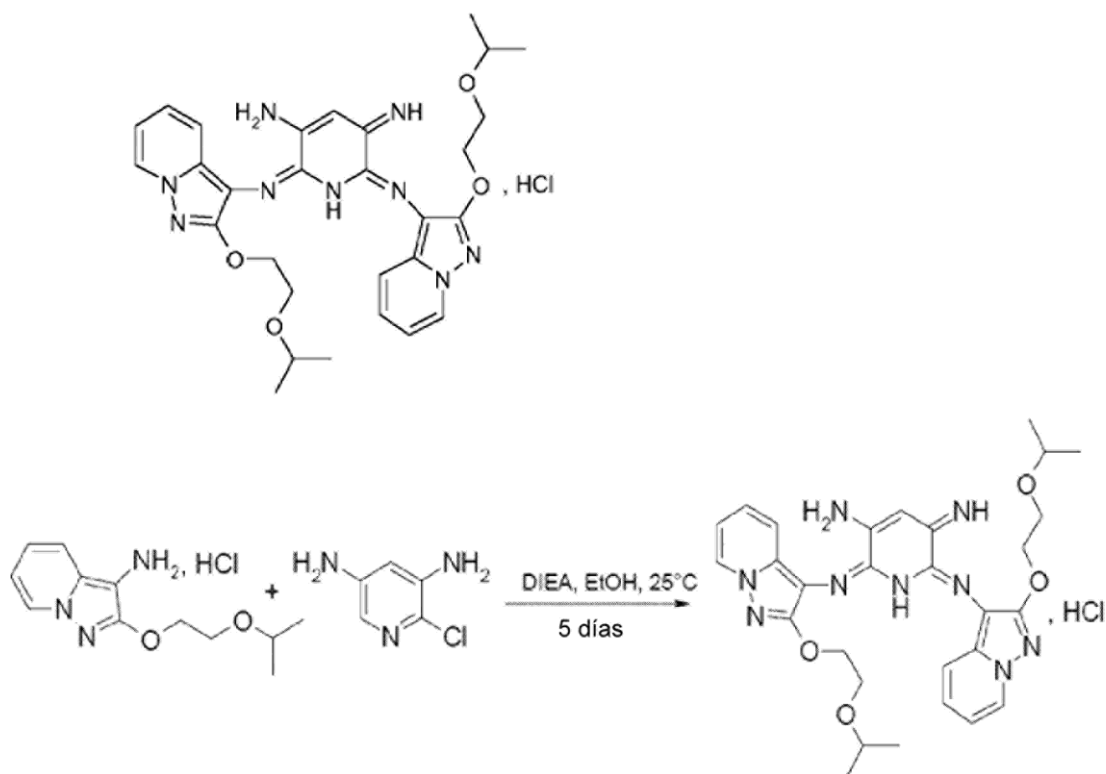
Se disponen 80 ml de etanol en un en un matraz de 250 ml con fondo redondeado y un cuello, provisto de un tubo de secado de cloruro de calcio, y, a continuación, se añaden, con agitación, 4,11 g (18,1 mmoles) de clorhidrato de 5 2-(propan-2-iloxi)pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina.

A esta solución se le añaden 1,18 g (8,21 mmoles) de 2-cloropiridin-3,5-diamina y 5,0 ml (29 moles) de N-etil-N-(propan-2-il)propan-2-amina.

10 La solución se agita después a temperatura ambiente durante 4 días. El precipitado negro que se forma se aísla mediante filtrado, se lava con agua y se seca en un desecador al vacío a 30 °C en presencia de un desecante, hasta alcanzar un peso constante. El compuesto se obtiene en forma de polvo negro.

Los análisis espectrométricos muestran que el compuesto obtenido corresponde a clorhidrato de N,N'-(5-amino-3-15 iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)-bis[2-(propan-2-iloxi)pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina]

Ejemplo 5: síntesis de clorhidrato de N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)-bis[2-(propan-2-iloxi)etoxi]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina}



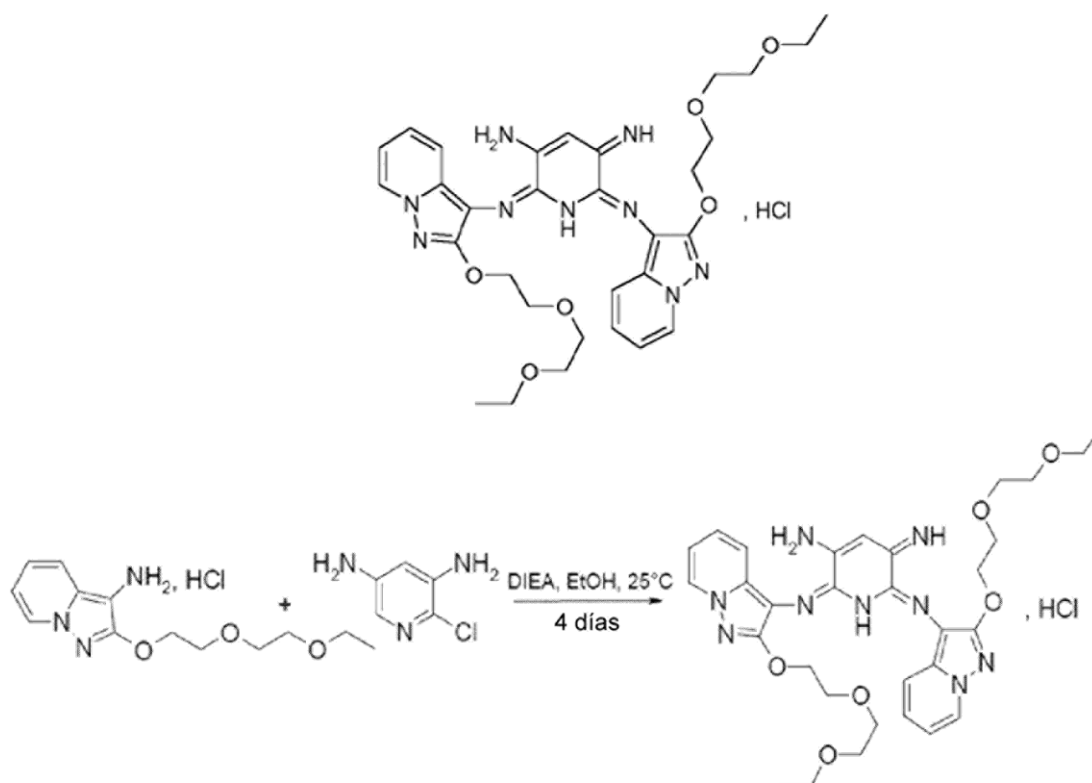
Se disponen 150 ml de etanol en un en un matraz de 500 ml con fondo redondeado y un cuello, provisto de un tubo de secado de cloruro de calcio, y, a continuación, se añaden, con agitación, 11 g (48,5 mmoles) de clorhidrato de 2-5 [2-(propan-2-iloxi)etoxy]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina.

A esta solución se le añaden 2,64 g (18,4 mmoles) de 2-cloropiridin-3,5-diamina y 11,2 ml (64,4 mmoles) de N-etil-N-(propan-2-il)propan-2-amina.

10 La solución se agita después a temperatura ambiente durante 4 días. El precipitado negro que se forma se aísla mediante filtrado, se lava con agua y se seca en un desecador al vacío a 30 °C en presencia de un desecante, hasta alcanzar un peso constante. El compuesto se obtiene en forma de polvo negro.

Los análisis espectrométricos muestran que el compuesto obtenido corresponde a clorhidrato de N,N'-(5-amino-3-15 iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)-bis{2-[2-(propan-2-iloxi)etoxy]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina}.

Ejemplo 6: síntesis de clorhidrato de N,N'-(5-amino-3-iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)-bis{2-[2-(2-etoxietoxi)etoxy]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina}



Se disponen 150 ml de etanol en un en un matraz de 500 ml con fondo redondeado y un cuello, provisto de un tubo de secado de cloruro de calcio, y, a continuación, se añaden, con agitación, 10,0 g (33,14 mmoles) de clorhidrato de 5-[2-[2-(2-etoxi)eto]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina.

A esta solución se le añaden 2,16 g (15,06 mmoles) de 2-cloropiridin-3,5-diamina y 9,2 ml (52,71 mmoles) de N-etil-N-(propan-2-il)propan-2-amina.

10 La solución se agita después a temperatura ambiente durante 4 días. El precipitado negro que se forma se aísla mediante filtrado, se lava con agua y se seca en un desecador al vacío a 30 °C en presencia de un desecante, hasta alcanzar un peso constante. El compuesto se obtiene en forma de polvo negro.

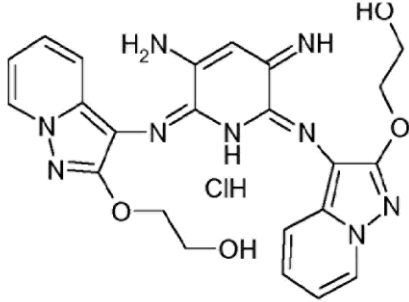
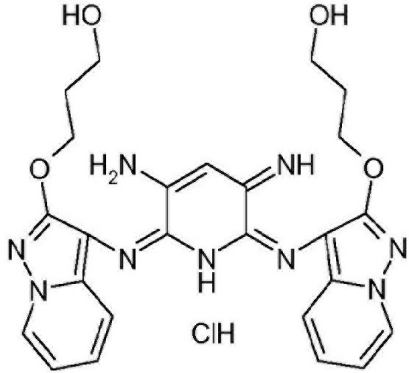
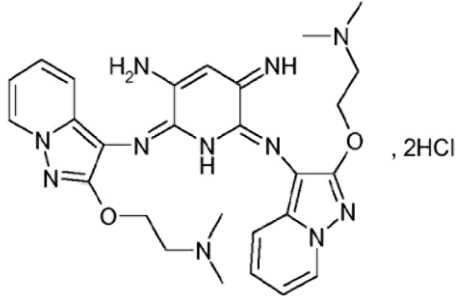
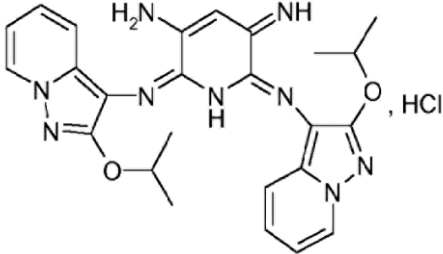
Los análisis espectrométricos muestran que el compuesto obtenido corresponde a clorhidrato de N,N'-(5-amino-3-15 iminopiridin-2,6-(1H,3H)-diiliden)-bis{2-[2-(2-etoxi)eto]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina}.

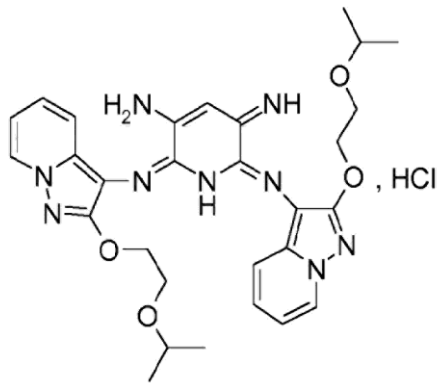
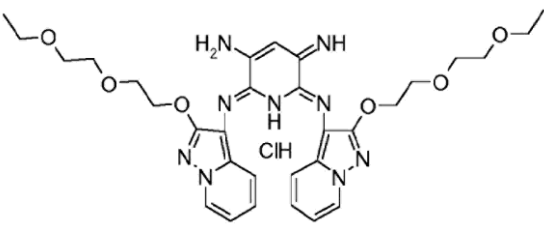
Ejemplo 7: ejemplos de tinción a pH neutro

Las siguientes composiciones de tinte se preparan a partir de los ingredientes indicados en la siguiente tabla:

20

Tinte ⁽¹⁾	10 ⁻³ moles
Soporte de tinte de pH 7	⁽²⁾
Agua desmineralizada c. s.	100 g
⁽¹⁾ Tinte sintetizado en un de los anteriores ejemplos 1 a 6:	

<p>Tinte 1 (sintetizado en el ejemplo 1)</p>	
<p>Tinte 2 (sintetizado en el ejemplo 2)</p>	
<p>Tinte 3 (sintetizado en el ejemplo 3)</p>	
<p>Tinte 4 (sintetizado en el ejemplo 4)</p>	

Tinte 5 (sintetizado en el ejemplo 5)	
Tinte 6 (sintetizado en el ejemplo 6)	
(2) Soporte de tinte pH 7	

Alcohol etílico 96°	20,8 g
Sal pentasódica de ácido dietilentriaminopentaacético como solución acuosa al 40 %	0,48 g MA*
Alquil C ₈ -C ₁₀ poliglucósido como solución acuosa al 60 %	3,6 g MA*
Alcohol bencílico	2,0 g
Polietilenglicol que contiene 8 unidades de óxido de etileno	3,0 g
Na ₂ HPO ₄	0,28 g
KH ₂ PO ₄	0,46 g

*MA: Material activo

5 Cada mezcla obtenida se aplicó a mechones de cabello gris que contenían un 90 % de cabellos blancos. Tras un tiempo de aplicación de 30 minutos, los mechones se enjuagan, se lavan con un champú convencional, se vuelven a enjuagar y después se secan.

Los tonos obtenidos se exponen en la siguiente tabla:

10

Tinte	1	2	3	4	5	6
Tono observado	Gris neutro	Gris oscuro neutro	Gris oscuro	Gris	Gris claro	Gris claro

Para las coloraciones en presencia de un agente oxidante: en el momento de su uso, cada una de las composiciones descritas anteriormente se mezcló con un peso igual de solución acuosa de peróxido de hidrógeno de 20 volúmenes (6 % en peso con respecto al peso total de 100 gramos). Se obtiene un pH final de 7.

15

Los tonos obtenidos se exponen en la siguiente tabla:

ES 2 700 201 T3

Tinte	1	2	3	4	5	6
Tono observado	Gris neutro	Gris	Gris	Gris	Gris	Gris

Ejemplo 8: ejemplos de tinción en medio básico

5

Se preparan las siguiente composiciones de tinte:

Tinte 1, 2, 3, 4, 5 o 6	10 ⁻³ moles
Soporte de tinte de pH 9,5	(3)
Agua desmineralizada c. s.	100 g
(3): Soporte de tinte pH 9,5	

Alcohol etílico 96°	20,8 g
Sal pentasódica de ácido dietilentriaminopentaacético como solución acuosa al 40 %	0,48 g MA*
Alquil C ₈ -C ₁₀ poliglucósido como solución acuosa al 60 %	3,6 g MA*
Alcohol bencílico	2,0 g
Polietilenglicol que contiene 8 unidades de óxido de etileno	3,0 g
NH ₄ Cl	4,32 g
Amoniaco en solución acuosa con un contenido del 20 % de NH ₃	2,94 g

*MA: Material activo

- 10 Cada mezcla obtenida se aplicó a mechones de cabello gris que contenían un 90 % de cabellos blancos. Tras un tiempo de aplicación de 30 minutos, los mechones se enjuagan, se lavan con un champú convencional, se vuelven a enjuagar y después se secan.

Los tonos obtenidos se exponen en la siguiente tabla:

15

Tinte	1	2	3	4	5	6
Tono observado	Gris	Gris neutro	Gris oscuro	Gris	Gris	Gris

Para las coloraciones en presencia de un agente oxidante: en el momento de su uso, cada una de las composiciones descritas anteriormente se mezcló con un peso igual de solución acuosa de peróxido de hidrógeno de 20 volúmenes. Se obtiene un pH final de 9,5.

20

Los tonos obtenidos se exponen en la siguiente tabla:

Tinte	1	2	3	4	5	6
Tono observado	Gris	Gris neutro	Gris oscuro	Gris	Gris	Gris

- 25 Los colores de los mechones obtenidos de este modo con los tintes 1 a 6 y también con el compuesto 35 utilizado en el mismo soporte de tinte de pH 9,5 que se describe anteriormente, y en presencia de un agente oxidante, se evaluaron en el sistema CIE L*a*b*, empleando un colorímetro Minolta Spectrophotometer CM2600D (incluidos los componentes especulares, iluminante D65, ángulo 10°).

- 30 En este sistema L*a*b*, los tres parámetros denotan, respectivamente, L*: la intensidad del color, a*: el eje de color verde/rojo, y b*: el eje de color azul/amarillo. Para la intensidad, cuanto menor sea el valor, más oscuro e intenso será el color.

La variación en la coloración o ganancia en la intensificación de color constituye la diferencia de color entre los mechones de cabello natural gris (NG) tratados con la composición según la invención, y los mechones no tratados, y se mide mediante (ΔE) según la siguiente ecuación:

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_o^*)^2 + (a^* - a_o^*)^2 + (b^* - b_o^*)^2}$$

5

En esta ecuación, L^* , a^* y b^* representan los valores medidos en cabello NG teñido según la invención, y L_o^* , a_o^* y b_o^* representan los valores medidos en los mechones no tratados.

10 Cuanto mayor sea el valor de ΔE , mayor será la ganancia en la intensificación del color.

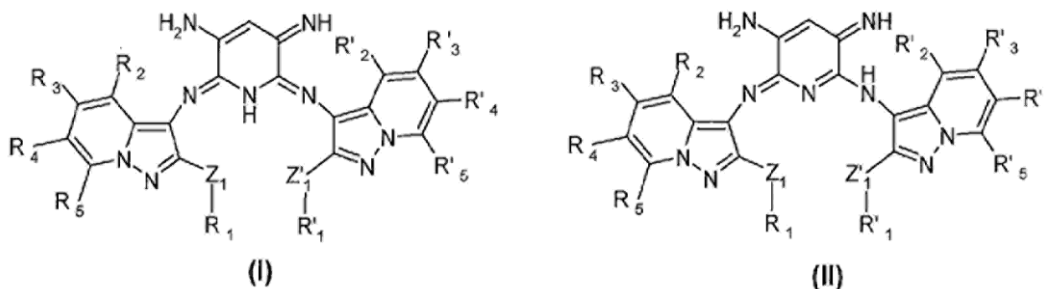
Los resultados se ofrecen en la siguiente tabla:

Tinte	L	a	b	ΔE
1	24,54	0,41	1,36	37,98
2	22,21	0,26	1,05	40,25
3	25,78	-0,39	1,8	36,69
4	21,74	-0,31	1,27	40,63
5	23,67	1,96	3,85	37,91
6	25,06	0,54	1,59	37,4
Compuesto 35	25,64	1,36	3,2	36,27

15

REIVINDICACIONES

1. Compuesto escogido entre tintes de tipo azometina que comprenden dos unidades de pirazolopiridina de fórmulas (I) y (II), sus formas leuco, sus isómeros ópticos y geométricos y sus tautómeros, así como sus sales de adición con un ácido o una base, y sus solvatos, tales como hidratos:



y en dichas fórmulas (I) y (II):

- 10
- Z₁ representa un átomo de oxígeno o un grupo -N(R₆)-;
 - Z'₁ representa un átomo de oxígeno o un grupo -N(R'₆)-;
- cuando Z₁ representa -N(R₆)- y/o Z'₁ representa -N(R'₆)-, entonces R₁ y R₆ y/o R'₁ y R'₆, respectivamente, pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo opcionalmente sustituido, de 5 a 8 miembros, opcionalmente catiónico, saturado, insaturado o aromático;
- 15
- R₁, R'₁, R₆, R'₆ representan cada uno, de manera independiente:
 - un átomo de hidrógeno;
 - un radical alquilo C₁-C₁₀ opcionalmente interrumpido por uno o más heteroátomos no adyacentes, preferentemente oxígeno, y/u opcionalmente sustituido, preferentemente con uno o más grupos escogidos entre entre i) hidroxilo, ii)
- 20
- un (hetero)ciclo opcionalmente sustituido, de 5 a 8 miembros, catiónico o no catiónico, saturado, insaturado o aromático, iii) -N(R')R'', iv) -N⁺R'R''R''', representando R', R'' y R''', cada uno, de manera independiente, un grupo alquilo C₁-C₆;
 - un radical (hetero)cíclico opcionalmente sustituido, de 5 a 8 miembros, catiónico o no catiónico, saturado, insaturado o aromático;
- 25
- R₂, R₃, R₄, R₅, R'₂, R'₃, R'₄ y R'₅ representan, cada uno, de manera independiente:
 - un átomo de hidrógeno,
 - un radical alquilo C₁-C₄ opcionalmente sustituido,
 - un grupo escogido entre -NH₂, -N(H)R₁₀, -N(R₁₁)R₁₂, OH y -OR₉, representando R₉ y R₁₀ un alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado opcionalmente sustituido, y representando R₁₁ y R₁₂, que pueden ser idénticos o diferentes, un alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado opcionalmente sustituido, siendo posible que R₁₁ y R₁₂ formen, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado, insaturado o aromático, de 5 a 8 miembros, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos distintos o grupos escogidos entre N, O, S, S(O)₂, y C(O), siendo el heterociclo opcionalmente sustituido;
- 30
- 35
- R₂, R₃, R₄, R₅, R'₂, R'₃, R'₄ y R'₅ pueden formar, en pares con radicales adyacentes, un (hetero)ciclo opcionalmente sustituido, saturado o insaturado;

entendiéndose que cuando el compuesto de fórmula (I) o (II) está cargado positivamente, comprenderá tantos contraiones aniónicos como cargas catiónicas para conseguir la neutralidad eléctrica de la molécula.

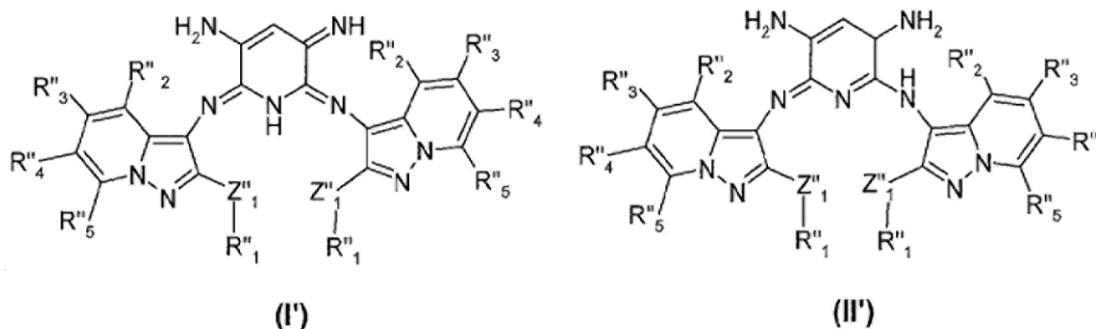
2. Compuesto según la reivindicación 1, **caracterizado porque** R₁ y R'₁ se escogen entre los siguientes grupos: alquilo C₁-C₆; ii) alquilo C₁-C₁₀ sustituido con uno o más grupos hidroxilo; iii) alquilo C₁-C₆ sustituido con uno o más grupos amino o (di)alquilamino (C₁-C₄) tales como dimetilamino; iv) alquilo C₁-C₆ sustituido con un heterociclo nitrogenado, por ejemplo piperazinilo, imidazolilo, pirrolidinilo, morfolinilo o piperidilo; v) -[(CH₂)_m-O]_p-L-Y, siendo p = 1, 2 o 3, preferentemente 1 o 2, siendo m = 1, 2 o 3, preferentemente 2, en el que L denota un grupo basado en hidrocarburo C₁-C₆ divalente saturado, lineal o ramificado, e Y denota un grupo hidroxilo o un átomo de hidrógeno.

3. Compuesto según la reivindicación 1, **caracterizado porque** R₂, R'₂, R₃, R'₃, R₄, R'₄, R₅ y R'₅ representan independientemente un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ como, por ejemplo, metilo, etilo,

propilo, isopropilo, butilo o terc-butilo, o R₄ y R₅ y R'₄ y R'₅ forman juntos un anillo de 5 a 8 miembros.

4. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se escoge entre los de fórmula (I') o (II'):

5



y en dichas fórmulas (I') y (II'):

- 10 • Z''₁ se escoge entre un átomo de oxígeno y un grupo -N(R''₆)-; cuando Z''₁ representa -N(R''₆)-, entonces R''₁ y R''₆ pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo opcionalmente sustituido, de 5 a 6 miembros, saturado, insaturado o aromático;
- R''₁ representa un radical alquilo C₁-C₆, opcionalmente interrumpido por uno o más átomos de oxígeno no adyacentes, y/u opcionalmente sustituido con
- 15 - un radical hidroxilo,
 - un radical dialquil(C₁-C₄)amino,
 - un heterociclo opcionalmente sustituido con uno o más radicales alquilo C₁-C₄ y/o hidroxilo y escogido entre pirrolidina, piperidina, morfolina, piperazina e imidazol;
- 20 • R''₆ representa:
- un átomo de hidrógeno;
 - un radical alquilo C₁-C₁₀ opcionalmente sustituido con un radical hidroxilo;
- R''₂, R''₃, R''₄ y R''₅ representan cada uno, de manera independiente:
- 25 - un átomo de hidrógeno;
 - un radical alquilo C₁-C₄.

y sus formas leuco, isómeros y tautómeros, así como sus sales de adición con un ácido o una base y sus solvatos.

- 30 5. Compuesto según la reivindicación 4, **caracterizado porque** Z''₁ representa un átomo de oxígeno, R''₁ denota un radical alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, un radical hidroxialquilo C₁-C₆; un radical di(alquil C₁-C₄)amino(alquilo C₁-C₆); un radical -[(CH₂)_m-O]_p-L'-Y', siendo p' = 1, 2 o 3, preferentemente 1 o 2, m' = 2 o 3, en el que L' denota un radical basado en hidrocarburo C₁-C₆ divalente saturado, lineal, e Y' denota un radical hidroxilo o un átomo de hidrógeno; un radical alquilo sustituido con un heterociclo escogido entre pirrolidinilo, piperidilo,
- 35 morfolinilo, piperazinilo e imidazolilo, siendo dicho heterociclo opcionalmente sustituido con uno o más radicales alquilo C₁-C₄ tales como metilo, o hidroxilo.

6. Compuesto según la reivindicación 4, **caracterizado porque** Z''₁ representa NH, R''₁ denota un radical hidroxialquilo C₁-C₆; un radical di(alquil C₁-C₄)amino(alquilo C₁-C₆); un radical alquilo sustituido con un heterociclo
- 40 escogido entre pirrolidinilo, piperidilo, morfolinilo, piperazinilo e imidazolilo, siendo dicho heterociclo opcionalmente sustituido con uno o más radicales alquilo C₁-C₄ tales como metilo, o hidroxilo.

7. Compuesto según la reivindicación 4, **caracterizado porque** Z''₁ representa -N(R''₆)-, R''₁ y R''₆ denotan cada uno, independientemente, un radical alquilo C₁-C₆ o un radical hidroxialquilo C₁-C₆ y, preferentemente,
- 45 R'₁ y R'₆ son idénticos; o R''₁ forma un anillo con R''₆, escogiéndose este anillo entre anillos de pirrolidinilo, piperidilo, morfolinilo y piperazinilo opcionalmente sustituidos por uno o más radicales alquilo C₁-C₄ y/o radicales hidroxilo.

8. Compuesto para teñir fibras de queratina, que comprende, en un medio que resulta adecuado para la tinción, uno o más compuestos tal como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

9. Compuesto según la reivindicación 8, **caracterizado porque** el compuesto o los compuestos de definidos en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 están presentes en una cantidad comprendida en el intervalo del 0,01 % al 15 % en peso y, más particularmente, del 0,05 % al 10 % en peso con respecto al peso total de la composición.

10. Compuesto según la reivindicación 8 o 9, **caracterizado porque** también comprende uno o más agentes oxidantes.

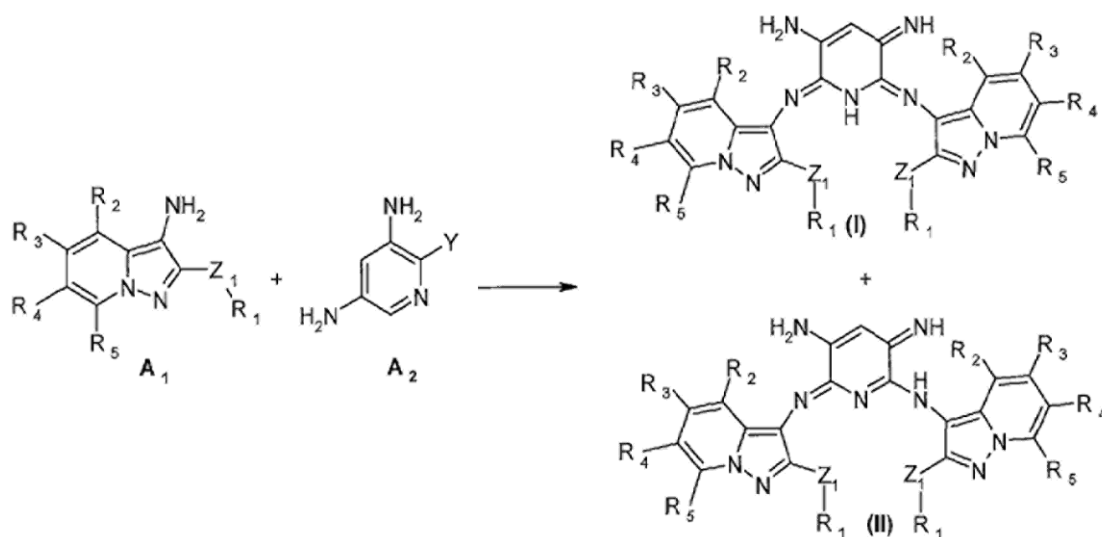
11. Uso de uno o más compuestos tal como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para teñir las fibras de queratina.

12. Procedimiento para teñir fibras de queratina, **caracterizado porque** al menos un compuesto de tinte según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10 se aplica a estas fibras.

13. Procedimiento para preparar compuestos de fórmulas (I) y (II) tal como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, según el siguiente esquema:

20

A) en el caso en el que las fórmulas (I) y (II) sean simétricas:



25 que consiste

a) en una primera etapa, en hacer reaccionar al menos dos equivalentes molares de compuesto de pirazolo[1,5-a]piridina A₁ que comprende un grupo amino en la posición 3 con un compuesto de piridina A₂ que se encuentra libre en la posición 6 y que comprende en la posición 2 un átomo de hidrógeno o un grupo electrófilo,

30

preferentemente, esta reacción se lleva a cabo i) en un solvente prótico polar tal como el agua o una mezcla de agua/alcohol C₁-C₁₀ como, por ejemplo, etanol, ii) y/o en presencia de uno o más agentes basificantes minerales u orgánicos, tal como se definen más adelante, escogidos en particular entre hidróxido sódico, hidróxido potásico, un carbonato mineral como, por ejemplo, carbonato potásico, o un acetato, iii) y/o en presencia de un agente químico oxidante como, por ejemplo, peróxidos o persulfatos, iv) y/o a una temperatura entre la temperatura ambiente, es decir, 25 °C, y la temperatura de reflujo del solvente, preferentemente a temperatura ambiente; y después

35

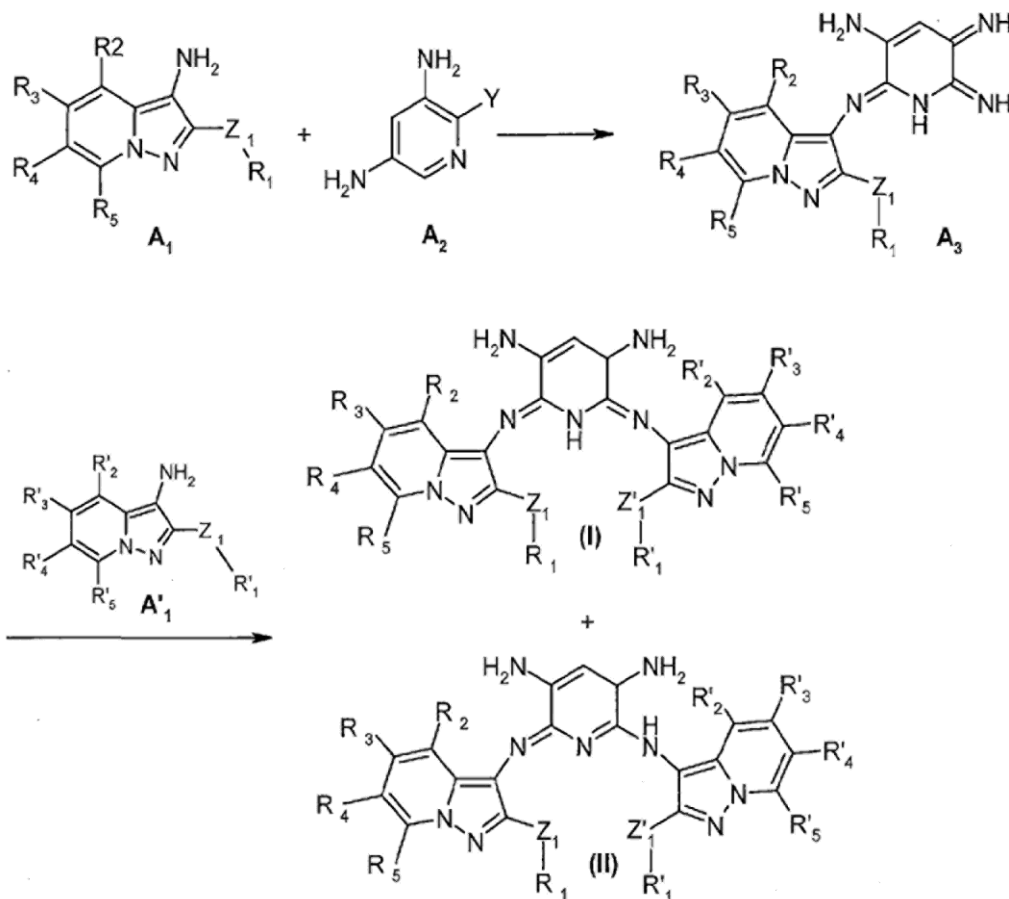
b) en una segunda etapa, en mantener el medio de reacción bajo agitación durante un tiempo de entre 5 minutos y 48 horas, más particularmente entre 30 minutos y 24 horas si la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente; y después

40

c) los productos de reacción (I) y (II) se purifican opcionalmente por medio de una técnica estándar como la recristalización, el filtrado o la cromatografía;

entendiéndose que, en las fórmulas A₁, A₂, (I) y (II), los radicales R₁ a R₅ y Z₁ son tal como se definen en las reivindicaciones 1 a 3, e Y representa un átomo de hidrógeno o un grupo electrófilo como, por ejemplo, halógeno, (poli)halo(alcoxi C₁-C₆), o (poli)(halo)(alquil C₁-C₆)-SO₃⁻;

B) en el caso en el que las fórmulas (I) y (II) sean simétricas o disimétricas:



10

que consiste

a) en una primera etapa, en hacer reaccionar al menos un equivalente molar de compuesto de pirazolo[1,5-a]piridina
15 A₁ que comprende un grupo amino en la posición 3 con un compuesto de piridina A₂ que se encuentra libre en la posición 6 y que comprende en la posición 2 un átomo de hidrógeno o un grupo electrófilo,

preferentemente, esta reacción se lleva a cabo i) en un solvente prótico polar tal como el agua o una mezcla de agua/alcohol C₁-C₁₀ como, por ejemplo, etanol, ii) y/o en presencia de uno o más agentes basificantes minerales u
20 orgánicos, tal como se definen más adelante, escogidos en particular entre hidróxido sódico, hidróxido potásico, un carbonato mineral como, por ejemplo, carbonato potásico, o un acetato, iii) y/o en presencia de un agente químico oxidante como, por ejemplo, peróxidos o persulfatos, iv) y/o a una temperatura entre la temperatura ambiente, es decir, 25 °C, y la temperatura de reflujo del solvente, preferentemente a temperatura ambiente; y después

25 b) en una segunda etapa, en mantener el medio de reacción bajo agitación durante un tiempo de entre 5 minutos y 48 horas, más particularmente entre 30 minutos y 24 horas si la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente; y después

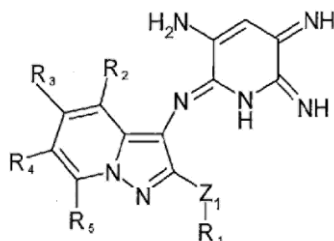
c) el producto de reacción A₃ se purifica opcionalmente por medio de una técnica estándar como la recristalización, el filtrado o la cromatografía;

5 d) según una variante, el compuesto A₃, una vez purificado, reacciona con un equivalente molar de compuesto A'₁ de pirazolo[1,5-a]piridina que comprende un grupo amino en la posición 3, en las mismas condiciones que en las etapas a) y b), para dar los productos (I) y (II), que se purifican opcionalmente por medio de una técnica estándar como la recristalización, el filtrado o la cromatografía;

10 e) según otra variante, el compuesto A₃ no se purifica, y reacciona con un equivalente molar de pirazolo[1,5-a]piridina A'₁ que comprende un grupo amino en la posición 3, en las mismas condiciones que en las etapas a) y b), para dar los productos (I) y (II), que se purifican opcionalmente por medio de una técnica estándar como la recristalización, el filtrado o la cromatografía;

15 entendiéndose que, en las fórmulas A₁, A₂, A₃, (I) y (II), los radicales R₁ a R₅, Z₁, R'₁ a R'₅, Y y Z'₁ son tal como se definen anteriormente.

14. Compuesto de fórmula A₃ tal como se define en la reivindicación 13, sus isómeros ópticos, sus isómeros geométricos y sus tautómeros, así como como sus sales de adición con un ácido o una base, y sus solvatos, como, por ejemplo, hidratos,



A3

en la que

25

- Z₁ representa un átomo de oxígeno o un grupo -N(R₆)-;
- R₁ y R₆, representan cada uno, de manera independiente:

- un átomo de hidrógeno;

30 - un radical alquilo C₁-C₁₀ opcionalmente interrumpido por uno o más heteroátomos no adyacentes, preferentemente oxígeno, y/u opcionalmente sustituido, preferentemente con uno o más grupos escogidos entre entre i) hidroxilo, ii) un (hetero)ciclo opcionalmente sustituido, de 5 a 8 miembros, catiónico o no catiónico, saturado, insaturado o aromático, iii) -N(R')R'', iv) -N⁺R'R''R''', representando R', R'' y R''', cada uno, de manera independiente, un grupo alquilo C₁-C₆;

35 - un radical (hetero)cíclico opcionalmente sustituido, de 5 a 8 miembros, catiónico o no catiónico, saturado, insaturado o aromático;

- R₂, R₃, R₄ y R₅ representan, cada uno, de manera independiente:

- un átomo de hidrógeno,

- un radical alquilo C₁-C₄ opcionalmente sustituido,

40 - un grupo escogido entre -NH₂, -N(H)R₁₀, -N(R₁₁)R₁₂, OH y -OR₉, representando R₉ y R₁₀ un alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado opcionalmente sustituido, y representando R₁₁ y R₁₂, que pueden ser idénticos o diferentes, un alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado opcionalmente sustituido, siendo posible que R₁₁ y R₁₂ formen, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado, insaturado o aromático, de 5 a 8 miembros, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos distintos o grupos escogidos entre N, O, S, S(O)₂, y C(O), siendo el

45 heterociclo opcionalmente sustituido;

- R₂, R₃, R₄ y R₅ pueden formar, en pares con radicales adyacentes, un (hetero)ciclo opcionalmente sustituido, saturado o insaturado.