

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 910**

51 Int. Cl.:

C07D 471/04 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2015 PCT/EP2015/080321**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016 WO16097196**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2015 E 15820102 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 3233854**

54 Título: **Uso para teñir fibras queratínicas de un compuesto de tipo azometina que lleva una unidad de pirazolopiridina**

30 Prioridad:

19.12.2014 FR 1463004

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

20.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

FADLI, AZIZ

74 Agente/Representante:

BERCIAL ARIAS, Cristina

ES 2 704 910 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

Uso para teñir fibras queratínicas de un compuesto de tipo azometina que lleva una unidad de pirazolopiridina

- 5 La presente invención se refiere a nuevos compuestos de tipo azometina que llevan una unidad de pirazolopiridina y al uso de los mismos para teñir fibras queratínicas, y en particular fibras queratínicas humanas tales como el cabello.

En la práctica se conoce el teñido de fibras queratínicas con composiciones de tintes que contienen tintes directos. Estos compuestos están coloreados y colorean moléculas que tienen afinidad por las fibras. En la práctica se
10 conoce, por ejemplo, el uso de tintes directos de tipo nitrobenzoceno, tintes de antraquinona o nitropiridina y tintes del tipo azo, xanteno, acridina, acina o triarilmetano.

Estos tintes se aplican en general a fibras queratínicas opcionalmente en presencia de un agente oxidante si se desea obtener al mismo tiempo un aclaramiento de las fibras. Una vez que ha transcurrido el tiempo de
15 permanencia, se aplica un aclarado a las fibras, y opcionalmente se lavan y se secan.

Las coloraciones resultantes del uso de tintes directos son coloraciones que a menudo son cromáticas, aunque, sin embargo, son sólo temporales o semipermanentes ya que la naturaleza de las interacciones que unen los tintes directos a la fibra queratínica y su desorción desde la superficie y/o el núcleo de la fibra son responsables de su
20 débil poder de teñido y de su baja persistencia relativa con respecto al lavado o la sudoración. Estos tintes directos son también generalmente sensibles a la luz ya que la resistencia del cromóforo al ataque fotoquímico es baja, lo que conduce a un desvanecimiento con el tiempo de la coloración del cabello. La sensibilidad de estos tintes a la luz depende de su distribución uniforme o de su distribución como agregados en y/o sobre la fibra queratínica.

25 Para obtener el mismo resultado, es posible también usar la forma reducida no coloreada de estos tintes y aplicarla a las fibras queratínicas en presencia de un agente oxidante con el fin de generar la forma coloreada y oxidada por coloración. La coloración obtenida puede a continuación desvanecerse y después volverse a formar rápidamente cambiando de una forma a la otra.

30 Así, a partir de la solicitud de patente francesa n.º 2.917.737 se conoce el uso de compuestos de tipo azometina que llevan una unidad de pirazolinona y las formas reducidas de la misma para obtener una coloración en las fibras queratínicas que puede desvanecerse y después volverse a formar con facilidad.

El documento FR-2.999.422 describe el uso de bases de oxidación de aminopirazolopiridina catiónicas y no
35 catiónicas sin acoplador para obtener coloraciones intensas.

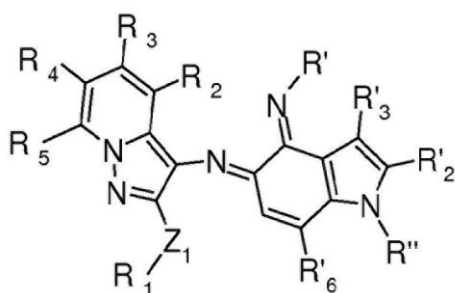
El objetivo de la presente invención es proporcionar nuevos tintes directos para teñir de forma reversible fibras queratínicas mientras al mismo tiempo se obtienen buenas propiedades de teñido.

40 En particular, uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar tintes directos que hacen posible obtener una coloración intensa, cromática, estética y moderadamente selectiva con diversos tonos, que muestre buena resistencia a los diversos factores de ataque a los que puede verse sometido el cabello tales como champús, luz, sudor y moldeado permanente, y que pueden desvanecerse con facilidad.

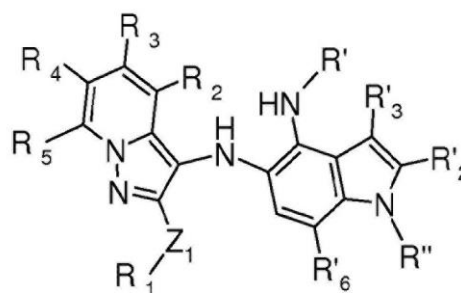
45 El solicitante ha descubierto así, de forma sorprendente, que determinados compuestos elegidos entre los tintes de tipo azometina que llevan una unidad de pirazolopiridina de fórmula (I) tal como se define más adelante, y las formas leuco de los mismos (II), y también las formas de isómeros ópticos y geométricos y tautómeros de los mismos, las sales de adición de los mismos con un ácido o una base y los solvatos de los mismos tales como hidratos hacen posible conseguir este objetivo.

50 Un objeto de la invención es así un compuesto elegido entre los tintes de tipo azometina que lleva una unidad de pirazolopiridina de fórmula (I) y las formas leuco de los mismos de fórmula (II) siguiente, y también los isómeros ópticos e isómeros geométricos de los mismos, los tautómeros de los mismos, las sales de adición de los mismos con un ácido o una base, y los solvatos de los mismos tales como hidratos:

55



(I)



(II)

de manera que en las fórmulas (I) y (II):

- 5 • Z_1 representa un átomo de oxígeno o 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 saturado, insaturado o aromático de 5 a 8 miembros opcionalmente catiónico opcionalmente sustituido;

10

- R_1 y R_6 representan cada uno independientemente:

- un átomo de hidrógeno;
- un radical alquilo C_1-C_{10} interrumpido opcionalmente con uno o más heteroátomos no adyacentes, preferentemente
- 15 oxígeno, y/u opcionalmente sustituido, preferentemente con uno o más grupos elegidos entre i) hidroxilo, ii) (hetero)ciclo saturado, insaturado o aromático de 5 a 8 miembros opcionalmente sustituido, iii) $-N(R')R''$, iv) $-N^+R'R''R'''$ representando R' , R'' y R''' cada uno independientemente un grupo alquilo C_1-C_6 ;
- un (hetero)ciclo de 5 a 8 miembros saturado, insaturado o aromático opcionalmente sustituido;

en particular, R_1 representa un grupo (poli)hidroxi(alquilo C_1-C_6), preferentemente hidroxi(alquilo C_1-C_6) y Z_1

20 representa un átomo de oxígeno;

- R_2 , R_3 , R_4 y R_5 representan cada uno independientemente:

- un átomo de hidrógeno;
- 25 - un radical alquilo C_1-C_4 opcionalmente sustituido,
- un grupo elegido 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, pudiendo R_{11} y R_{12} ser idénticos o diferentes, representando 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 de 5 a 8 miembros saturado, insaturado o aromático que contiene opcionalmente
- 30 uno o más de otros heteroátomos o grupos elegidos entre oxígeno y nitrógeno, estando el heterociclo opcionalmente sustituido;

- R_2 , R_3 , R_4 y R_5 pueden formar, en pares, con radicales adyacentes, un (hetero)ciclo saturado o insaturado o aromático opcionalmente sustituido;

35 R'_2 y R'_3 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan:

- un átomo de hidrógeno;
- un radical alquilo C_1-C_6 y preferentemente C_1-C_4 , opcionalmente sustituido por uno o más radicales hidroxilo;
- un radical carboxilato de alquilo C_1-C_6 ;
- 40 - un radical carboxilo;

- R' representa:

- un átomo de hidrógeno;

45 - un radical alquilo C_1-C_6 ;

• R'₆ representa:

- un átomo de hidrógeno;
- 5 - un átomo de halógeno;
- un radical alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, interrumpido opcionalmente con uno o más átomos de oxígeno no adyacentes y/o uno o más grupos divalentes no adyacentes -N(R'₉)- y opcionalmente sustituido por uno o más radicales, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos entre -OH y -N(R'₇)R'₈;
- un radical carboxilo;
- 10 - un carboxilato de alquilo C₁-C₁₀;
- un radical -CONR'₇R'₈;
- un radical alcoxi C₁-C₁₀ o un radical (poli)hidroxialcoxi C₁-C₁₀;
- un radical (poli)(C₁-C₁₀ alcoxi)-(C₁-C₁₀ alcoxi);
- un radical -O-Ak-N(R'₉)R'₁₀ en el que Ak es un radical alquileo divalente C₃-C₈ lineal en C₁-C₈ o ramificado,
- 15 interrumpido opcionalmente con uno o más átomos de oxígeno y/o grupos divalentes no adyacentes -N(R'₇)-;

• R'₇ y R'₈, que pueden ser idénticos o diferentes, representan:

- un átomo de hidrógeno;
- 20 - un radical alquilo C₁-C₈ opcionalmente sustituido por uno o más radicales hidroxilo;

• R'₉ y R'₁₀, que pueden ser idénticos o diferentes, representan i) un radical alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, ii) un radical alqueno C₂-C₆ o iii) un radical alquino C₂-C₆;

- 25 • R'₉ y R'₁₀ pueden formar, con el nitrógeno que los lleva, un heterociclo de 5 a 8 miembros saturado o insaturado, siendo uno de los miembros de la cadena posiblemente un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno, o un radical divalente -N(R'₁₁)- con R'₁₁ representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄, opcionalmente sustituido por uno o más radicales elegidos entre -OH, -N(R'₇)R'₈ y alquilo C₁-C₄;

30 • R" representa:

- un átomo de hidrógeno;
- un radical alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, interrumpido opcionalmente con un átomo de oxígeno o un grupo divalente -N(R)- con R representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄;
- 35 entendiéndose que cuando el compuesto de fórmula (I) o (II) está cargado positivamente, entonces comprende tantos contraiones aniónicos como cargas catiónicas para conseguir la neutralidad eléctrica de la molécula.

Los compuestos según la invención, tal como se define anteriormente, son útiles para teñir fibras queratínicas.

- 40 Hacen posible obtener una coloración intensa, cromática, estética, moderadamente selectiva en varios tonos, que puede desvanecerse fácilmente y/o que puede volverse a colorear fácilmente después de desvanecerse. Además, las coloraciones obtenidas usando el tinte (I) o (II) resisten los diversos factores de ataque a los que puede someterse el cabello, tales como lavado con champú, luz, sudor y moldeado permanente.

- 45 Un objeto de la presente invención es también el uso para teñir fibras queratínicas de uno o más compuestos según la invención.

Más en particular, producen coloraciones intensas a diferentes valores de pH, mejor todavía a pH neutros y básicos, y más preferentemente todavía a pH neutro.

- 50 Otro objeto es una composición para teñir fibras queratínicas, que comprende, en un medio que es adecuado para teñir fibras queratínicas, uno o más compuestos según la invención.

- 55 Un objeto de la presente invención es también un procedimiento para teñir fibras queratínicas usando uno o más compuestos según la invención.

Un objeto de la presente invención es también un dispositivo multicompartimento para realizar el procedimiento de acuerdo con la invención.

- 60 Otros objetos, características, aspectos y ventajas de la invención se desprenderán todavía con mayor claridad con

la lectura de la descripción y los ejemplos que se ofrecen a continuación.

En el texto mostrado a continuación, salvo que se indique lo contrario, se incluyen los límites de un intervalo de valores en ese intervalo, especialmente en las expresiones "entre" y "comprendido entre... y...".

5 La expresión "al menos uno" usada en la presente descripción es equivalente a la expresión "uno o más".

En el contexto de la invención, salvo que se mencione de otra forma, el término "radical alquilo" significa radicales alquilo lineales o ramificados.

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

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

15 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-metilpropileno y decileno.

20 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 alquil-oxi con alquilo tal como se define anteriormente, preferentemente alquilo C₁-C₁₀, tales como metoxi, etoxi, propoxi y butoxi.

25 Los radicales alcoxilalquilo son preferentemente radicales (C₁-C₂₀)alcoxi(C₁-C₂₀)alquilo, tales como metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo y etoxietilo.

30 Para los fines de la presente invención, el término "interrumpido" significa que el grupo alquilo está interrumpido en la cadena a base de carbonos de dicho alquilo con uno o más heteroátomos. Los ejemplos que pueden mencionarse incluyen -Ak-O-Ak", -Ak-N(R)-Ak", -Ak-O-Ak'-N(R)-Ak", -Ak-N(R)-Ak'-N(R)-Ak" o -Ak-O-Ak'-O-Ak", con Ak y Ak' representando grupos alquilo C₁-C₄ y Ak" representando un grupo alquilo C₁-C₄.

Los átomos de halógeno son átomos de flúor, cloro, bromo y yodo.

35 Los radicales "alquilcarbonilo" son alquil-carbonilo radicales con alquilo tal como se define anteriormente, preferentemente alquilo C₁-C₁₀, tales como acetilo o propionilo.

40 Los radicales "alcoxycarbonilo" son radicales -O-C(O)-alquilo con alquilo tal como se define anteriormente, por ejemplo, acetato, propionato, citrato, tartrato, gluconato y lactato.

Los radicales "alquilo", "alqueno", "cíclico" o "cicloalquilo", cuando están sustituidos, están sustituidos por al menos un sustituyente llevado por al menos un átomo de carbono elegido entre 1) un átomo de halógeno, un grupo elegido entre 2) hidroxilo; 3) oxo; 4) alcoxi C₁-C₂; 5) alcoxycarbonilo C₁-C₁₀; 6) alquilcarbonilo C₁-C₁₀; 7) (poli)hidroxil(C₂-C₄)alquilo; 8) (poli)hidroxil(C₂-C₄)alcoxi; 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, preferentemente un haluro; 11) heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros; 12) heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferentemente imidazolio, opcionalmente sustituido por un radical alquilo C₁-C₄, preferentemente metilo; 13) amino sustituido por uno o dos radicales alquilo C₁-C₆ idénticos o diferentes que 50 llevan opcionalmente al menos: i) un grupo hidroxilo, ii) amino opcionalmente sustituido por uno o dos radicales alquilo C₁-C₃, siendo posible que dichos radicales alquilo formen, 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 no nitrógeno, 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, 55 preferentemente un haluro, iv) heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferentemente imidazolio, opcionalmente sustituido por 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 lleva 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, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que lleva opcionalmente al 60 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 lleva 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, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que lleva opcionalmente al menos un grupo hidroxilo; 18) carboxilo en ácido o forma salificada (salificada preferentemente con un metal alcalino o un amonio sustituido o no sustituido); 19) ciano; 20) nitro; 21) nitroso; 22) fenoxi opcionalmente sustituido por uno o más grupos hidroxilo; 23) fenilcarboniloxi opcionalmente sustituido por uno o más grupos hidroxilo; 24) feniloxycarbonilo opcionalmente sustituido por uno o más grupos hidroxilo; y 25) un grupo fenilo opcionalmente sustituido por uno o más grupos hidroxilo.
- 10 Los radicales "arilo", "heterocíclico" o "heteroarilo" o la parte arilo, heteroarilo o heterocíclico de los radicales, cuando están sustituidos, están sustituidos por al menos un sustituyente llevado por al menos un átomo de carbono, elegido entre: 1) halógeno; 2) alquilo C₁-C₁₀, preferentemente alquilo C₁-C₈, opcionalmente sustituido por uno o más radicales elegidos entre los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) alcoxi C₁-C₂, iii) (poli)hidroxi(C₂-C₄)alcoxi, iv) acilamino, v) amino sustituido por dos radicales alquilo C₁-C₄ idénticos o diferentes que llevan opcionalmente al menos un grupo hidroxilo o siendo posible que los dos radicales formen, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado, preferentemente de 5 o 6 miembros, que comprende opcionalmente otro heteroátomo de nitrógeno o no nitrógeno; 3) hidroxilo; 4) alcoxi C₁-C₂; 5) alcóxicarbonilo C₁-C₁₀; 6) alquilcarboniloxi C₁-C₁₀; 7) (poli)hidroxi(C₂-C₄)alcoxi; 8) amino; 9) heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros; 10) heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferentemente imidazolio, opcionalmente sustituido por un radical alquilo (C₁-C₄), preferentemente metilo; 11) amino sustituido por uno o dos radicales alquilo C₁-C₆ idénticos o diferentes que llevan opcionalmente al menos: i) hidroxilo, ii) amino opcionalmente sustituido por uno o dos radicales alquilo C₁-C₃, siendo posible que dichos radicales alquilo formen, 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 no nitrógeno, 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, preferentemente un haluro, iv) heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferentemente imidazolio, opcionalmente sustituido por un radical alquilo C₁-C₄, preferentemente metilo; 12) amonio cuaternario -N⁺R'R''R''', M⁻ para el que R', R'', R''' y M⁻ son tal como se define anteriormente; 13) acilamino (-N(R)-C(O)-R') en el que el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que lleva 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 lleva 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 lleva 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 lleva opcionalmente al menos un grupo hidroxilo; 17) carboxilo en ácido o forma 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) fenilcarboniloxi opcionalmente sustituido por uno o más grupos hidroxilo; 24) feniloxycarbonilo opcionalmente sustituido por uno o más grupos hidroxilo; 25) fenilo opcionalmente sustituido por uno o más grupos hidroxilo o alcoxi; y 26) fenoxi.

El término "amino opcionalmente sustituido" significa un grupo amino que puede llevar uno o dos 1) radicales alquilo C₁-C₆ idénticos o diferentes que llevan opcionalmente al menos: i) un grupo hidroxilo, ii) un grupo amino opcionalmente sustituido por uno o dos radicales alquilo C₁-C₃, dichos radicales alquilo o los dos radicales alquilo forman, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 7 miembros opcionalmente sustituido saturado o insaturado que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo de nitrógeno o no nitrógeno; 2) -C(O)(alquilo), estando el grupo alquilo posiblemente sustituido; 3) -C(O)O(alquilo), estando el grupo alquilo posiblemente sustituido; 4) -C(O)NH(alquilo), estando el grupo alquilo posiblemente sustituido; 5) -SO₂(alquilo), estando el grupo alquilo posiblemente sustituido.

50 Los radicales "cíclicos" son radicales monocíclicos o policíclicos aromáticos o no aromáticos, saturados o insaturados, fusionados o no fusionados, que comprenden de 4 a 30 miembros del anillo de carbono, preferentemente de 5 a 15 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos por uno o más átomos o grupos tal como se define anteriormente, especialmente uno o más grupos alquilo, alcoxi, carboxilo, hidroxilo, amina u oxo.

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

60

Los radicales "heterocíclicos" son radicales preferentemente de 5 a 15 miembros, opcionalmente catiónicos, monocíclicos o policíclicos, saturados o insaturados, aromáticos o no aromáticos, fusionados o no fusionados, en al menos un anillo siendo al menos un miembro del anillo un heteroátomo, elegido en particular entre O, N y S, que comprende preferentemente de 1 a 6 heteroátomos, en particular O o N, opcionalmente sustituido por uno o más átomos o grupos tal como se define anteriormente, especialmente uno o más grupos alquilo, alcoxi, carboxilo, hidroxilo, amina u oxo.

Los radicales "heteroarilo" son radicales monocíclicos o policíclicos preferentemente de 5 a 22 miembros, fusionados o no fusionados, que comprenden de 1 a 6 heteroátomos elegidos entre átomos de nitrógeno, oxígeno y azufre, y al menos un anillo de los cuales es aromático; preferentemente, los radicales heteroarilo se eligen entre acridinilo, bencimidazolilo, benzobistiazolilo, benzopirazolilo, benzopiridacinilo, benzoquinolilo, benzotiazolilo, benzotriazolilo, benzoxazolilo, piridilo, tetrazolilo, dihidrotiazolilo, imidazopiridilo, imidazolilo, indolilo, isoquinolilo, naftoimidazolilo, naftooxazolilo, naftopirazolilo, oxadiazolilo, oxazolilo, oxazolopiridilo, fenacinilo, fenoxazolilo, piracinilo, pirazolilo, pirililo, pirazoiltriacilo, piridilo, piridinoimidazolilo, pirrolilo, quinolilo, tetrazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, tiazolopiridilo, tiazoilimidazolilo, tiopirililo, triazolilo, xantilo y las sales de amonio de los mismos.

Entre los radicales heterocíclicos que pueden usarse en la invención, pueden mencionarse en particular los grupos furilo, piranilo, pirrolilo, piperacinilo, piperidilo, morfolinilo, imidazolilo, pirazolilo, piridilo y tienilo. Preferentemente, los grupos heterocíclicos son grupos heteroarilo fusionados tales como grupos benzofurilo, cromanilo, xantenilo, indolilo, isoindolilo, quinolilo, isoquinolilo, cromanilo, isocromanilo, indolinilo, isoindolinilo, cumarinilo o isocumarinilo, estando estos grupos posiblemente sustituidos, en particular con uno o más grupos hidroxilo no adyacentes.

Los radicales "heterocicloalquilo" son radicales heterocíclicos saturados tal como se define anteriormente, tales como tetrahidrofurilo, tetrahidropiranilo, piperacinilo, piperidilo o morfolinilo.

Los radicales cicloalquilo son radicales cíclicos tal como se define anteriormente, preferentemente radicales monocíclicos C₄-C₈ saturados, tales como ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo. Los radicales cicloalquilo pueden estar sustituidos, en particular con grupos alquilo, alcoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, amina y cetona.

El término "*contraión aniónico*" significa un anión o un grupo aniónico derivado de una sal de un ácido orgánico o mineral que contrarresta la carga catiónica del tinte; más en particular, el contraión aniónico se elige entre: i) haluros tales como cloruro o bromuro; ii) nitratos; iii) sulfonatos, que incluyen alquilsulfonatos C₁-C₆: Alk-S(O)₂O⁻ tales como metanosulfonato o mesilato y etanosulfonato; iv) arilsulfonatos: Ar-S(O)₂O⁻ tales como bencenosulfonato y toluensulfonato o tosilato; v) citrato; vi) succinato; vii) tartrato; viii) lactato; ix) sulfatos de alquilo: Alk-O-S(O)O⁻ tales como sulfato de metilo y sulfato de etilo; x) sulfatos de arilo: Ar-O-S(O)O⁻ tales como bencenosulfato y toluensulfato; xi) alcoxisulfatos: Alk-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) 2-boratos tales como tetrafluoroborato, xvii) disulfato (O=)S(O)₂ o SO₄²⁻ y monosulfato HSO₄⁻.

El contraión aniónico, derivado de la sal de ácido orgánico o mineral, garantiza la neutralidad eléctrica de la molécula; así, se entiende que cuando el anión comprende varias cargas aniónicas, entonces el mismo anión puede servir para la neutralidad eléctrica de varios grupos catiónicos en la misma molécula o incluso 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 "cargados individualmente" o un contraión aniónico "con carga doble" tales como (O=)S(O)₂ u O=P(O)₂-OH.

El heterociclo nitrogenado formado por R₁ y R₆ puede contener uno o más de otros heteroátomos, especialmente un heteroátomo elegido entre N, O y S, uno o más grupos S(O), S(O)₂ y C(O), y combinaciones de los mismos. Por otra parte, dicho heterociclo puede estar sustituido tal como se describe anteriormente.

En las fórmulas (I) y (II) anteriores, cuando R₁ y/o R₆ representan un radical alquilo sustituido, entonces los sustituyentes se eligen especialmente entre átomos de halógeno, radicales -OH, -OR₉, -NH₂, -N(H)R₁₀ o -N(R₁₁)R₁₂, radicales cíclicos saturados o insaturados que contiene opcionalmente un heteroátomo elegido entre N, S y O, estando el anillo en sí posiblemente sustituido, en el que R₉, R₁₀, R₁₁ y R₁₂, que pueden ser idénticos o diferentes, son tal como se define anteriormente.

Según una realización en particular de la invención, los compuestos de la fórmula (I) o (II) anterior son tales que Z₁ representa un átomo de oxígeno, un radical -N(R₆)- o un radical -N(R₆)- que forma con R₁ un heterociclo, eligiéndose posiblemente el radical R₆ entre un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₆ y un radical alquilo C₁-C₆ sustituido por un radical hidroxilo, un radical amino, un radical (C₁-C₄)alquilamino, un radical di(C₁-C₄)alquilamino o un radical

alquilo C₁-C₆ que está sustituido en sí por un heterociclo nitrogenado, por ejemplo piperacínilo, imidazolilo, pirrolidinilo, piridilo, morfolinilo o piperidilo.

Según la presente realización, Z₁ representa preferentemente un átomo de oxígeno o un radical -N(H)-, y más
5 preferentemente todavía un átomo de oxígeno.

Según otra realización, Z₁ representa un radical -NR₆- que forma con R₁ un heterociclo opcionalmente catiónico, tal como piperacínilo, piperacínio, imidazolilo, pirrolidinilo, piridilo, morfolinilo, morfolinio, piperidilo o piperidinio, preferentemente piperacínilo o piperacínio opcionalmente sustituido especialmente con uno o más grupos alquilo C₁-
10 C₄ tales como metilo.

Según la invención, el radical R₁ puede elegirse entre un radical alquilo C₁-C₆, un radical alquilo C₁-C₆ sustituido por uno o más grupos hidroxilo, un radical alquilo C₁-C₆ sustituido por uno o más grupo aminos tales como (di)(alquilo C₁-C₄)amino, un radical alquilo C₁-C₆ sustituido por un heterociclo nitrogenado, por ejemplo piperacínilo, imidazolilo,
15 pirrolidinilo, piridilo, morfolinilo o piperidilo.

Preferentemente, el radical R₁ representa un radical alquilo C₁-C₆, un radical alquilo C₁-C₆ sustituido por un grupo hidroxilo, un radical alquilo C₁-C₆ sustituido por un (di)(alquilo C₁-C₄)amino tal como dimetilamino, un radical alquilo C₁-C₆ sustituido por un heterociclo nitrogenado elegido entre imidazolilo, pirrolidinilo, piperidilo, morfolinilo y
20 piperacínilo.

Más preferentemente todavía, el radical R₁ representa un radical alquilo C₁-C₆, un radical alquilo C₁-C₆ sustituido por un grupo hidroxilo, un radical alquilo C₁-C₆ sustituido por un (di)(alquilo C₁-C₄)amino tal como dimetilamino o dimetilaminopropilo.
25

Según una realización, R₁ representa un radical alquilo C₁-C₆ sustituido por un grupo hidroxilo tal como el radical hidroxietilo, o un radical alquilo C₁-C₆ sustituido por un (di)(alquilo C₁-C₄)amino tal como dimetilaminoetil o dimetilaminopropilo.

Según la realización en particular en la que R₁ y R₆ forman conjuntamente un heterociclo con el átomo de nitrógeno al que están unidos, entonces el heterociclo puede elegirse entre imidazoles, piperacinas, pirrolidinas, piperidinas y morfolinas, estando estos heterociclos posiblemente sustituidos o no sustituidos.
30

Cuando R₂, R₃, R₄ y R₅ representan un radical alquilo sustituido, entonces este radical alquilo puede estar sustituido especialmente por un grupo elegido entre -OH, -OR₉, -NH₂, -N(H)R₁₀ y -N(R₁₁)R₁₂ en el que R₉, R₁₀, R₁₁ y R₁₂, que pueden ser idénticos o diferentes, son tal como se define anteriormente.
35

A modo de ejemplo, pueden mencionarse radicales metilo, etilo, hidroxietilo, aminoetilo, propilo y butilo.

Según una realización en particular de la invención, los compuestos de fórmulas (I) y (II) son tales que R₂, R₃, R₄ y R₅ representan independientemente un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo o terc-butilo.
40

Según una realización preferida de la invención, los compuestos de fórmulas (I) y (II) son tales que R₂, R₃, R₄ y R₅ representan un átomo de hidrógeno.
45

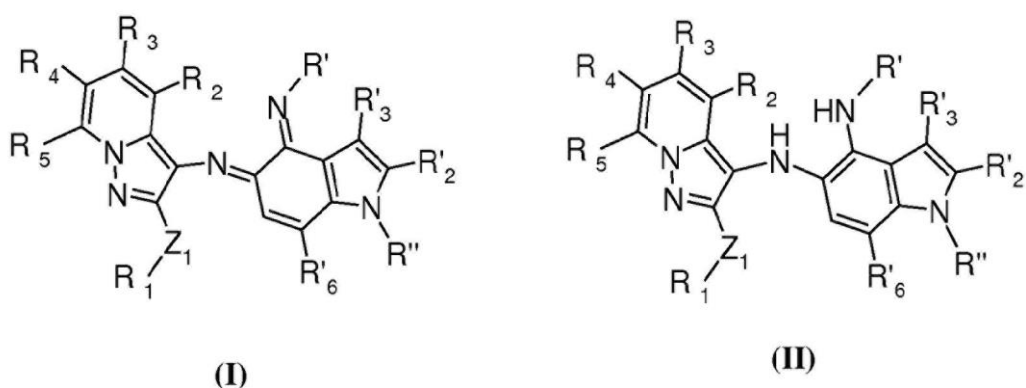
Según una realización en particular de la invención, los compuestos de fórmulas (I) y (II) son tales que R'₂ y R'₃ representan independientemente un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₆ y preferentemente C₁-C₄ tal como metilo, opcionalmente sustituido por uno o más radicales hidroxilo.
50

Según una realización preferida de la invención, los compuestos de fórmulas (I) y (II) son tales que R'₂ y R'₃ representan independientemente un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ tal como metilo.

Según una realización en particular de la invención, los compuestos de fórmulas (I) y (II) son tales que R' representa
55 un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄, preferentemente un átomo de hidrógeno.

Según una realización en particular, los compuestos de fórmulas (I) y (II) son tales que R'₆ representa un átomo de hidrógeno; un radical alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, opcionalmente sustituido por uno o más radicales, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos entre -OH y -N(R'₇)R'₈; un radical hidroxialcoxi C₁-C₆; un radical -O-Ak-
60 N(R'₉)-R'₁₀ en el que Ak denota un radical C₁-C₈ divalente lineal o ramificado, preferentemente lineal, con:

- R'₇ y R'₈ denotando independientemente un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ opcionalmente sustituido por un radical hidroxilo;
 - R'₉ y R'₁₀ denotando independientemente un radical alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado o alternatively
- 5 • R'₉ y R'₁₀ forman, junto con el átomo de nitrógeno que los lleva, un heterociclo de 5 a 8 miembros saturado o insaturado, siendo uno de los miembros de la cadena posiblemente un átomo de oxígeno o de nitrógeno o un radical NR'₁₁ con R'₁₁ representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄, opcionalmente sustituido por uno o más radicales elegidos entre -OH, -NR'₇R'₈ y alquilos C₁-C₄.
- 10 Según una realización preferida de la invención, los compuestos de fórmulas (I) y (II) son tales que R'₆ representa i) un átomo de hidrógeno; ii) un radical alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, opcionalmente sustituido por un radical hidroxilo; iii) un radical hidroxialcoxi C₁-C₆; iv) un radical -O-Ak -NR'₉R'₁₀ en el que Ak denota un radical alquileo C₁-C₈ divalente lineal con:
- 15 • R'₉ y R'₁₀ denotando independientemente un radical alquilo C₁-C₄ saturado, lineal o ramificado; o alternatively
- R'₉ y R'₁₀ forman, junto con el átomo de nitrógeno que los lleva, un heterociclo elegido entre pirrolidinilo, morfolinilo, imidazolilo, piperacinilo y piperidilo, estando dicho heterociclo opcionalmente sustituido por uno o más radicales elegidos entre -OH y alquilo C₁-C₄ tales como metilo; preferentemente, dicho heterociclo está opcionalmente sustituido por un grupo alquilo C₁-C₄ tal como metilo.
- 20 Según una realización en particular de la invención, los compuestos de fórmulas (I) y (II) son tales que R'₆ representa un átomo de hidrógeno; un radical alquilo C₁-C₆ lineal; un radical hidroxialcoxi C₁-C₆; un radical -O-Ak -N(R'₉)R'₁₀ en el que Ak denota un radical alquileo C₁-C₆ divalente lineal, y R'₉ forma con R'₁₀ y el átomo de nitrógeno que los lleva un heterociclo de pirrolidinilo, morfolinilo, imidazolilo, piperacinilo o piperidilo, estando dicho
- 25 heterociclo opcionalmente sustituido por uno o más radicales alquilo C₁-C₄ tales como metilo.
- Según otra realización en particular de la invención, los compuestos de fórmulas (I) y (II) son tales que R'' representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₆ lineal, preferentemente un átomo de hidrógeno o un radical C₁-C₄ lineal saturado tal como metilo.
- 30 Más preferentemente todavía, los compuestos según la invención se eligen entre los compuestos de fórmulas (I) y (II), y también las formas de isómeros ópticos, isómeros geométricos y tautómeros de los mismos, las sales de adición de los mismos con un ácido o una base, y los solvatos de los mismos tales como hidratos:



- 35 de manera que en fórmulas (I) y (II):

- R₁ = -CH₂CH₂OH, -CH₂CH₂N(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂N(CH₃)₂ cuando Z₁ = O,
- 40 R₁ = -CH₂CH₂N(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂N(CH₃)₂ cuando Z₁ = -N(R₆)- y R₆ representa un átomo de hidrógeno, R'₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ denotan un átomo de hidrógeno, R'₂, R'₃ y R'', que pueden ser idénticos o diferentes, denotan un átomo de hidrógeno o un radical metilo, R'₆ denota un átomo de hidrógeno o un radical metilo, etilo, -O-(CH₂)₂-OH, -O-(CH₂)₃-OH, -O-(CH₂)₂-Het o -O-(CH₂)₃-Het con Het representando un grupo pirrolidinilo o morfolino o imidazolilo o N-metilpiperacino o piperidino.
- 45

El término "sales de adición" se refiere a las sales de ácidos orgánicos o minerales fisiológicamente aceptables de los compuestos de fórmula (I) y/o (II).

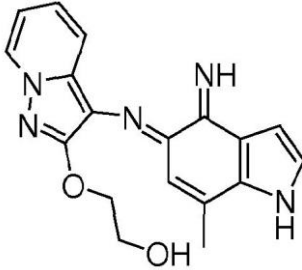
- Los tintes de tipo azometina que lleva una unidad de pirazolopiridina de fórmula (I) y los compuestos leuco correspondientes a los compuestos de fórmula (II) pueden salificarse opcionalmente con ácidos minerales fuertes, por ejemplo HCl, HBr, HI, H₂SO₄ o H₃PO₄, o ácidos orgánicos, por ejemplo ácido acético, ácido láctico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido succínico, ácido bencenosulfónico, ácido para-toluensulfónico, ácido fórmico o ácido metanosulfónico.
- 10 Por otra parte, las sales de adición que pueden usarse en el contexto de la invención se eligen también entre sales de adición con una base aceptable cosméticamente tales como agentes de alcalinización tal como se define más adelante, por ejemplo, hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amonio acuoso, aminas o alcanolaminas.
- 15 En el contexto de la invención, el término "derivado de fórmula (I) y/o (II)" significa todas las formas mesoméricas, tautoméricas o de isómeros ópticos o geométricos.

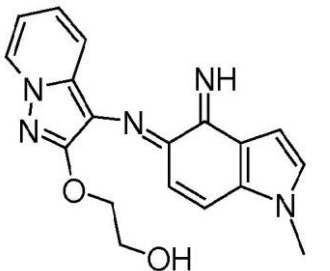
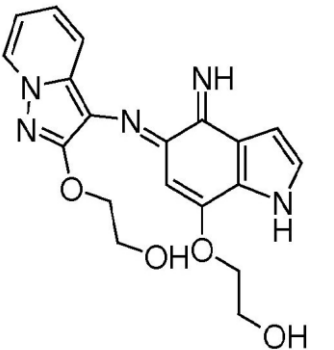
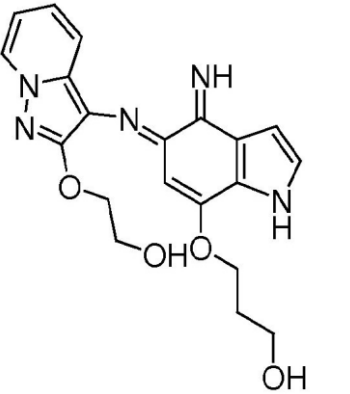
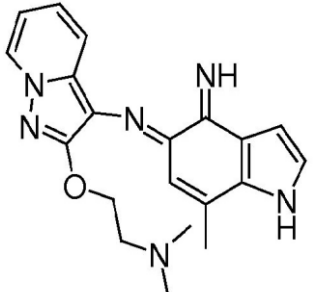
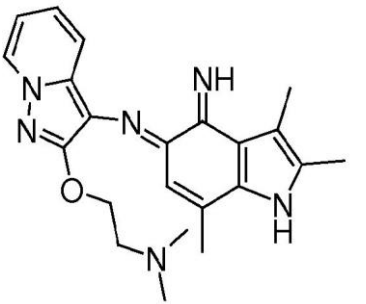
También pueden estar en forma de solvatos, por ejemplo, un hidrato o un solvato de un alcohol lineal o ramificado tal como etanol o isopropanol.

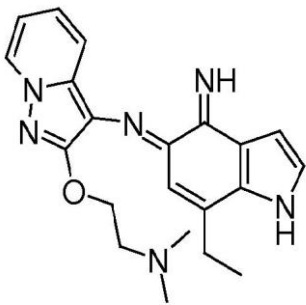
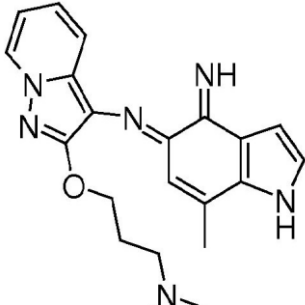
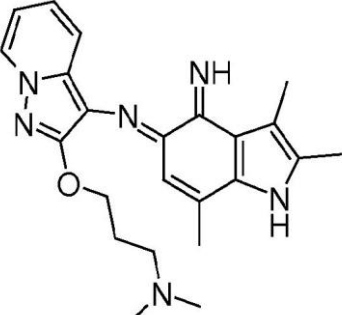
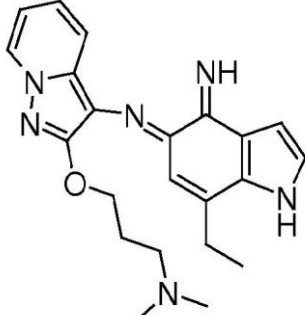
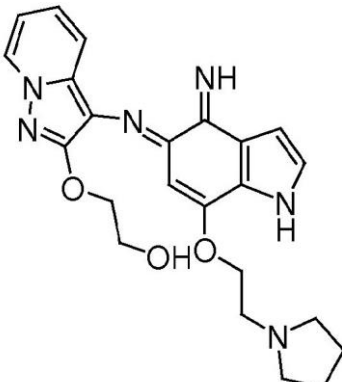
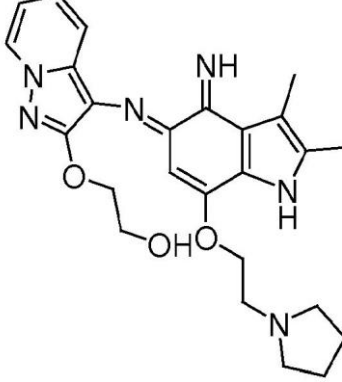
- 20 La presente invención hace posible en particular obtener rápidamente coloraciones intensas, que son cromáticas y/o naturales y/o uniformes desde el principio al fin y que resisten los diversos factores de ataque a los que puede someterse el cabello, especialmente los champús y la luz, que pueden desvanecerse especialmente en medio reductor y en particular a pH ácido y reduciendo la temperatura, y a continuación volverse a formar con la misma rapidez especialmente en medio oxidante y en particular a un pH alcalino y aumentando la temperatura.

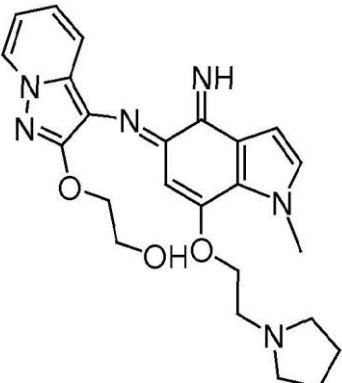
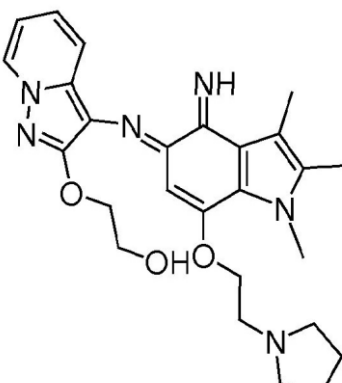
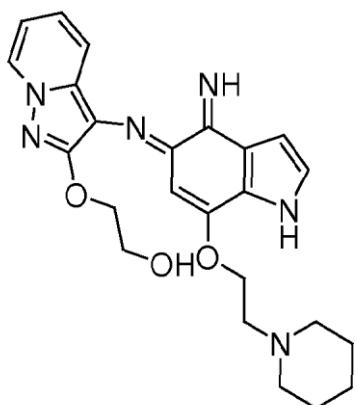
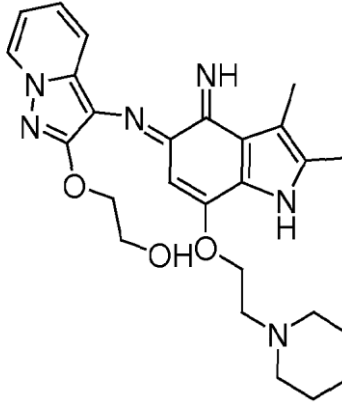
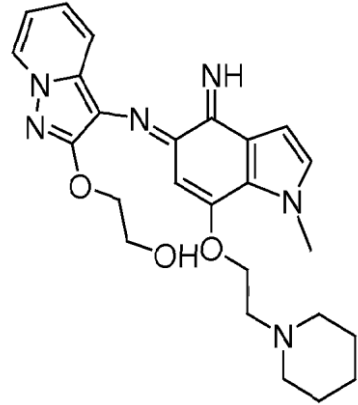
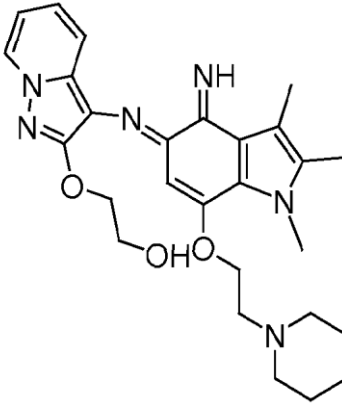
- Los compuestos de leuco tipo de fórmula (II) son incoloros o con coloración débil y los derivados de azometina correspondientes que llevan una unidad de pirazolopiridina de fórmula (I) son especies coloreadas y de coloración. Es posible modificar la estructura de los compuestos de fórmula (II) para obtener los compuestos de fórmula (I) añadiendo un agente oxidante, y, al contrario, es posible modificar la estructura de los compuestos de fórmula (I) para obtener los compuestos de fórmula (II) añadiendo un agente reductor. Esta modificación estructural puede facilitarse modificando el pH y/o la temperatura. La formación de los compuestos de fórmula (II) se promueve así mediante un pH ácido y/o una reducción de la temperatura, mientras que la formación de los compuestos de fórmula (I) se promueve mediante un pH básico y/o un aumento de la temperatura. Dicho comportamiento hace posible especialmente modificar con facilidad la coloración de las fibras queratínicas.

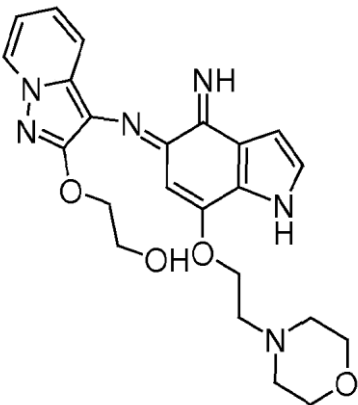
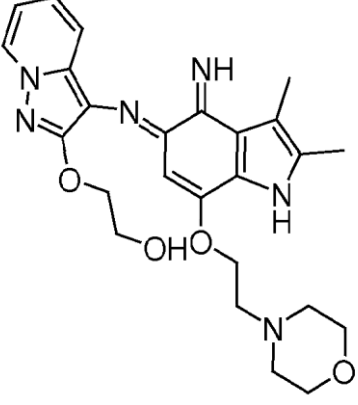
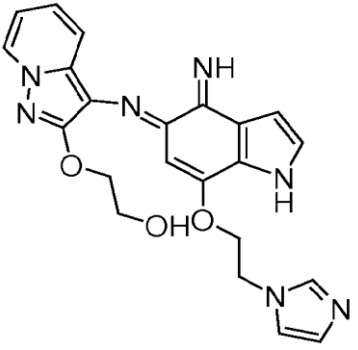
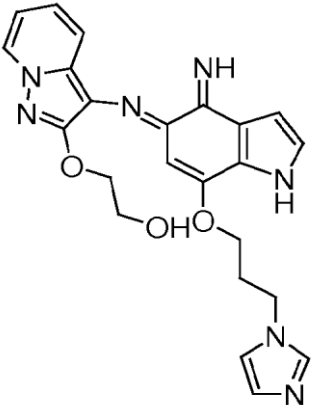
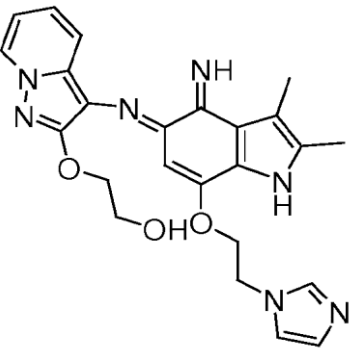
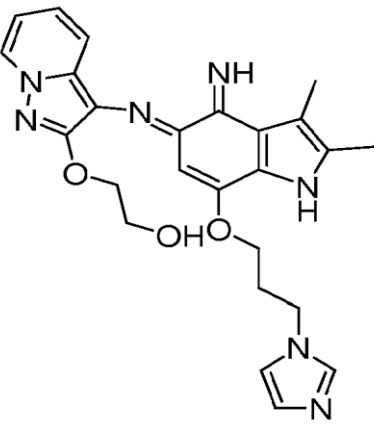
Como ejemplos de tintes de tipo azometina que llevan una unidad de pirazolopiridina de fórmula (I) y/o (II) según la invención, pueden mencionarse los compuestos presentados a continuación:

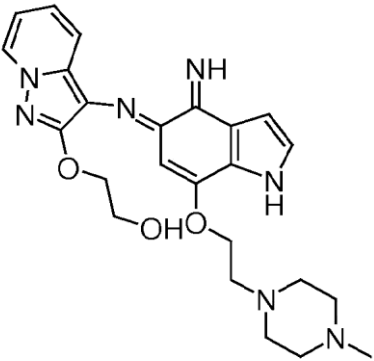
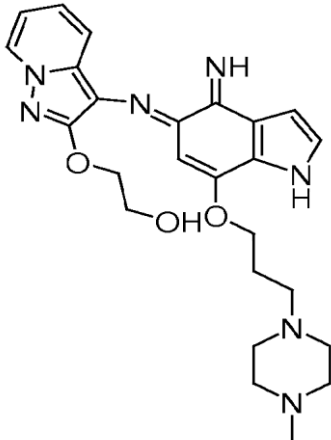
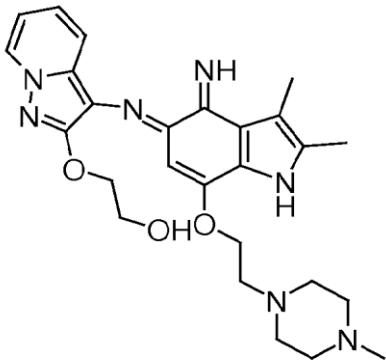
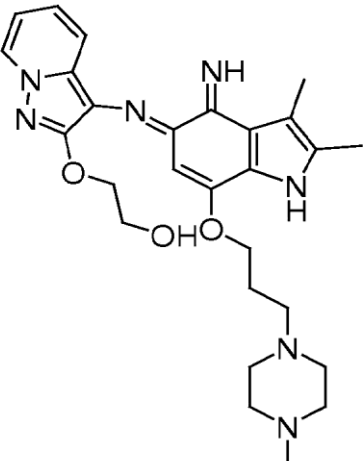
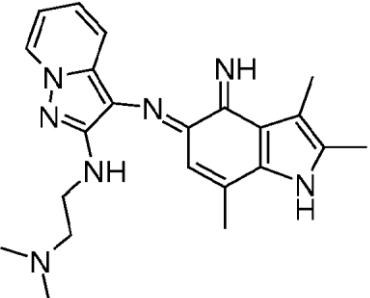
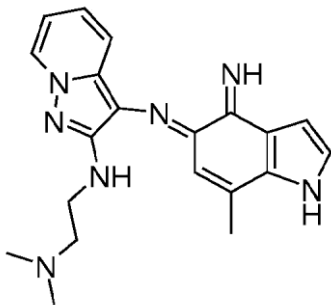
 2-[(3-[[4-imino-2,3,7-trimetil-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]amino]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol 1	 2-[(3-[[4-imino-7-metil-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]amino]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol 2
---	---

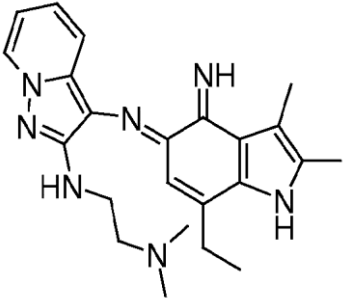
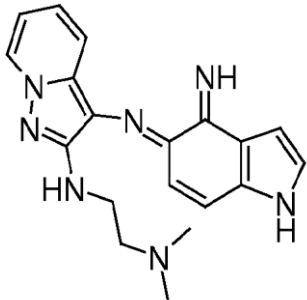
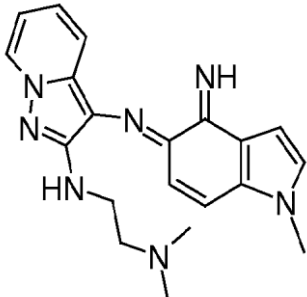
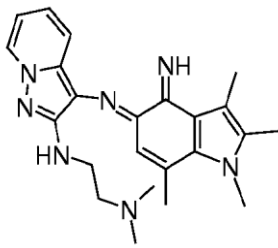
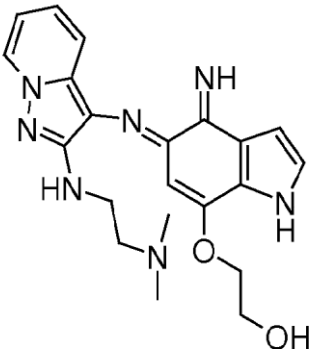
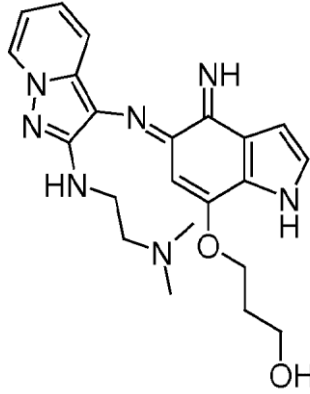
 2-[(3-{[7-etil-4-imino-2,3-dimetil-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]amino}pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol 3	 2-[(3-{[4-imino-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]amino}pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol 4
 2-[(3-{[4-imino-1-metil-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]amino}pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol 5	 2-[(3-{[4-imino-1,2,3,7-tetrametil-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]amino}pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol 6
 2-[(3-{[7-(2-hidroxietoxi)-4-imino-2,3-dimetil-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]amino}pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol 7	 3-[[5-{[2-(2-hidroxietoxi)pirazolo[1,5-a]piridin-3-il]imino}-4-imino-4,5-dihidro-1H-indol-7-il]oxi]propan-1-ol 8
 2-[2-(dimetilamino)etoxi]-N-[7-etil-4-imino-2,3-dimetil-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina 9	 2-[2-(dimetilamino)etoxi]-N-[7-etil-4-imino-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina 10

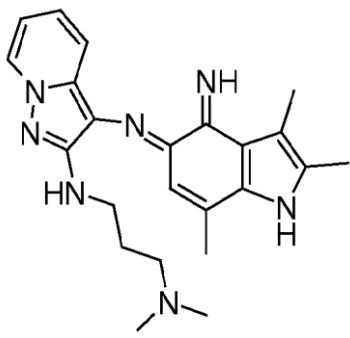
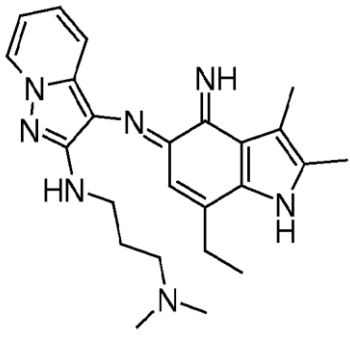
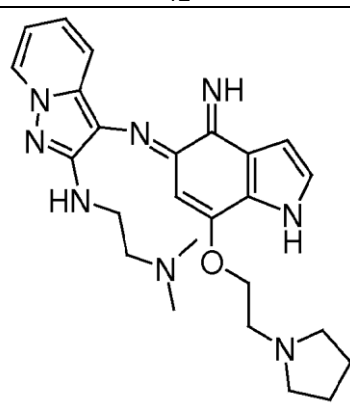
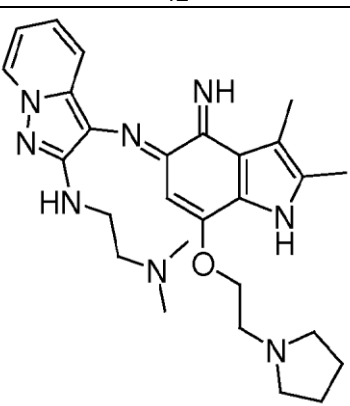
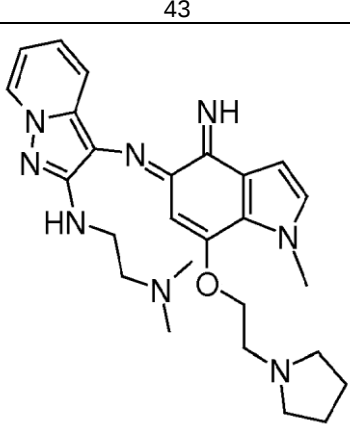
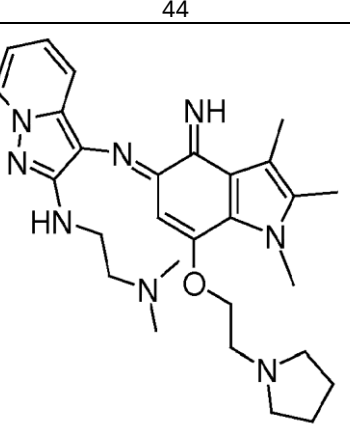
 2-[2-(dimetilamino)etoksi]-N-[7-etil-4-imino-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina 11	 2-[3-(dimetilamino)propoksi]-N-[4-imino-7-metil-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina 12
 2-[3-(dimetilamino)propoksi]-N-[4-imino-2,3,7-trimetil-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina 13	 2-[3-(dimetilamino)propoksi]-N-[7-etil-4-imino-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina 14
 2-[(3-[[4-imino-7-[2-(pirrolidin-1-il)etoksi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]amino]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oksi]etanol 15	 2-[(3-[[4-imino-2,3-dimetil-7-[2-(pirrolidin-1-il)etoksi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]amino]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oksi]etanol 16

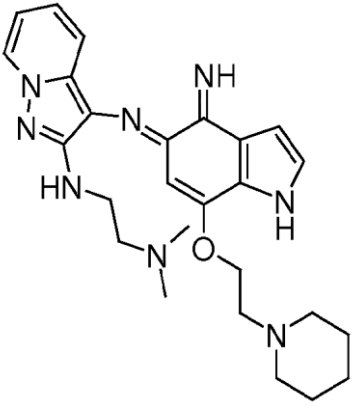
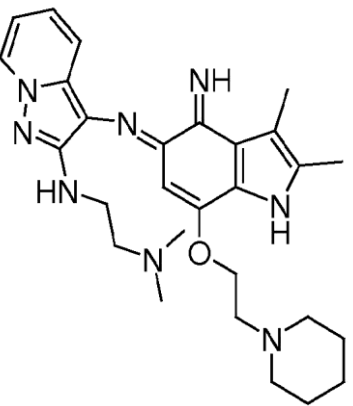
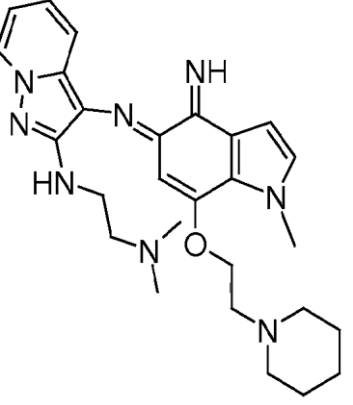
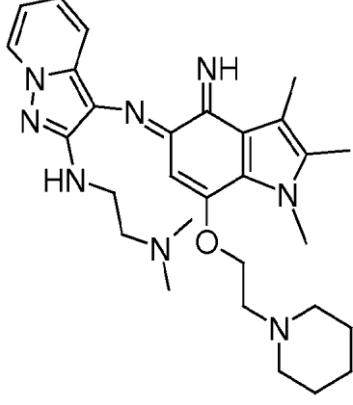
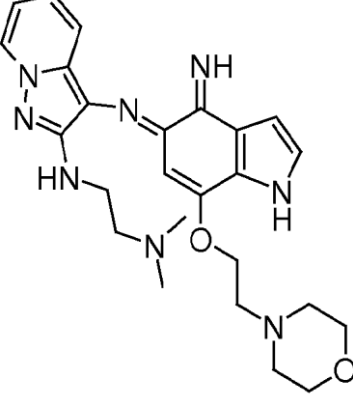
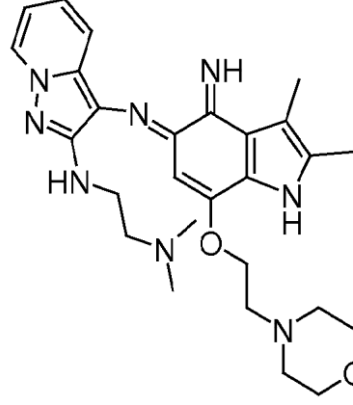
 2-[(3-{[4-imino-1-metil-7-[2-(pirrolidin-1-il)etoxi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]amino}pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol 17	 2-[(3-{[4-imino-1,2,3-trimetil-7-[2-(pirrolidin-1-il)etoxi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]amino}pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol 18
 2-[(3-{[4-imino-7-[2-(piperidin-1-il)etoxi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]amino}pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol 19	 2-[(3-{[4-imino-2,3-dimetil-7-[2-(piperidin-1-il)etoxi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]amino}pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol 20
 2-[(3-{[4-imino-1-metil-7-[2-(piperidin-1-il)etoxi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]amino}pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol 21	 2-[(3-{[4-imino-1,2,3-trimetil-7-[2-(piperidin-1-il)etoxi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]amino}pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol 22

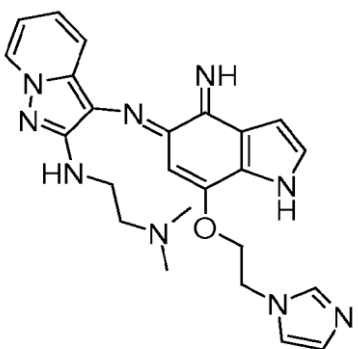
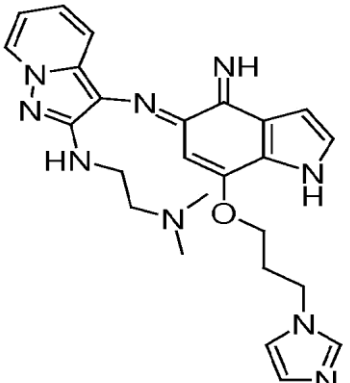
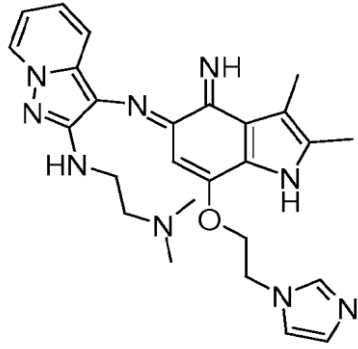
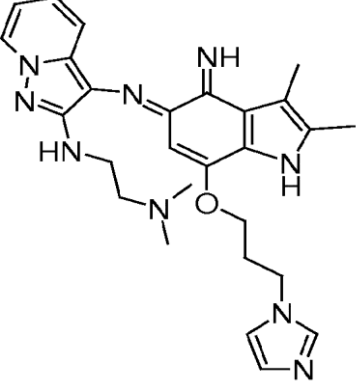
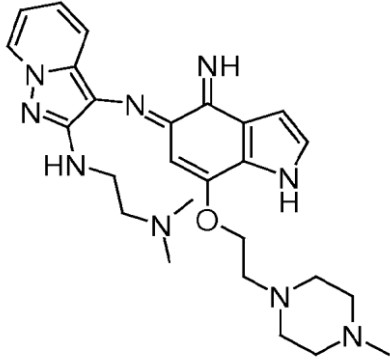
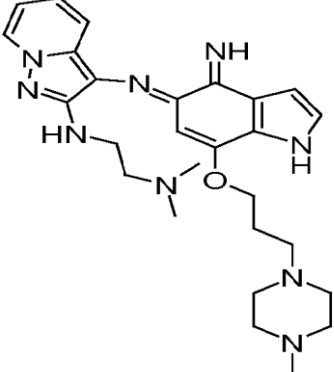
 2-[(3-{[4-imino-7-[2-(morfolin-1-il)etoksi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]amino}pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oksi]etanol 23	 2-[(3-{[4-imino-2,3-dimetil-7-[2-(morfolin-1-il)etoksi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]amino}pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oksi]etanol 24
 2-[(3-{[7-[2-(1H-imidazol-1-il)etoksi]-4-imino-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]amino}pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oksi]etanol 25	 2-[(3-{[7-[3-(1H-imidazol-1-il)propoksi]-4-imino-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]amino}pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oksi]etanol 26
 2-[(3-{[7-[2-(1H-imidazol-1-il)etoksi]-4-imino-2,3-dimetil-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]amino}pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oksi]etanol 27	 2-[(3-{[7-[3-(1H-imidazol-1-il)propoksi]-4-imino-2,3-dimetil-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]amino}pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oksi]etanol 28

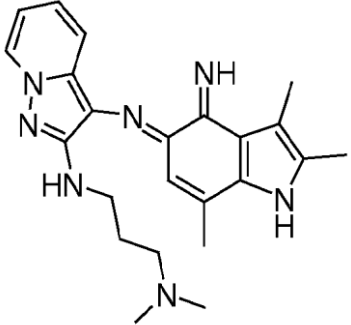
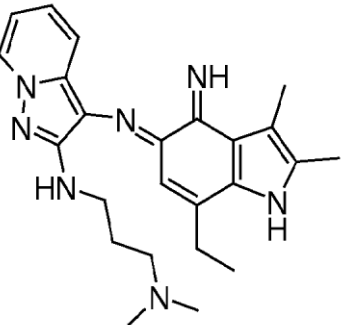
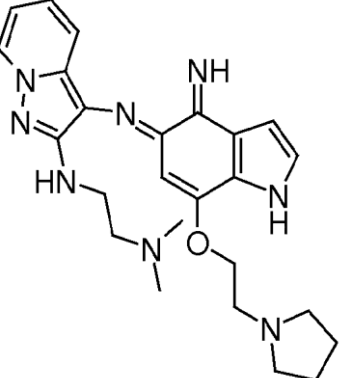
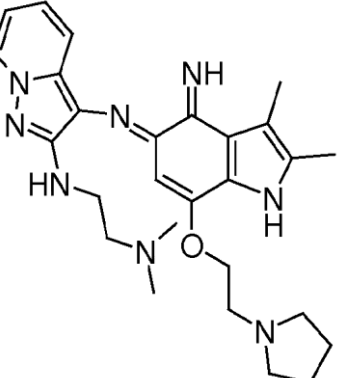
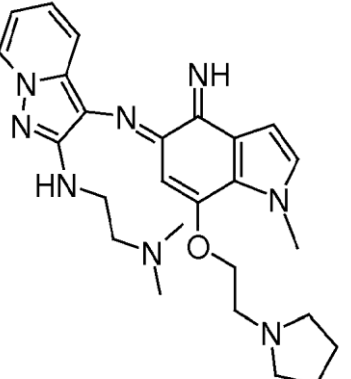
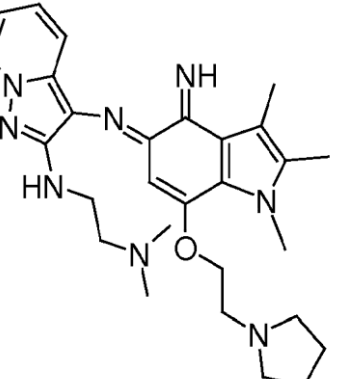
 2-[[3-({4-imino-7-[2-(4-metilpiperacin-1-il)etoxi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}amino)pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol 29	 2-[[3-({4-imino-7-[3-(4-metilpiperacin-1-il)propoxi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}amino)pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol 30
 2-[[3-({4-imino-2,3-dimetil-7-[2-(4-metilpiperacin-1-il)etoxi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}amino)pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol 31	 2-[[3-({4-imino-2,3-dimetil-7-[3-(4-metilpiperacin-1-il)propoxi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}amino)pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol 32
 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-[4-imino-2,3,7-trimetil-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 33	 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-[4-imino-7-metil-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 34

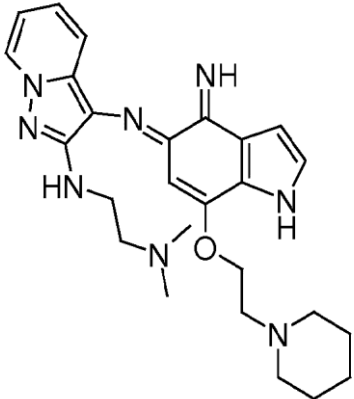
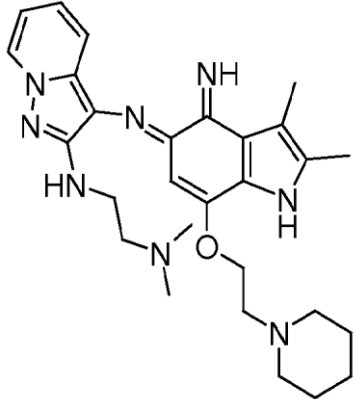
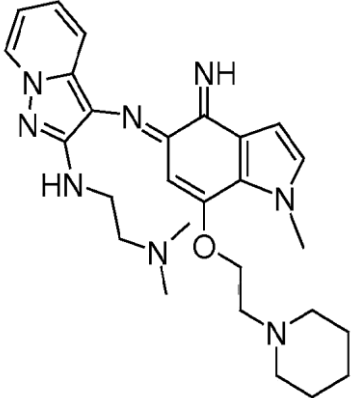
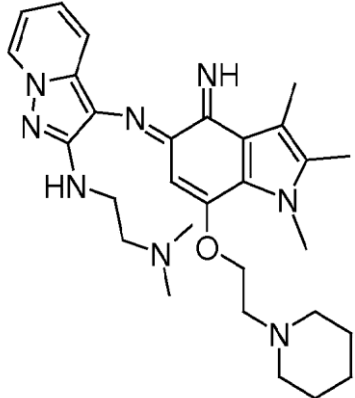
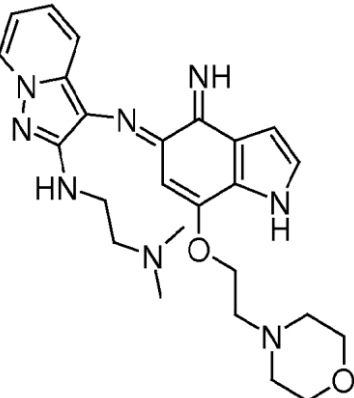
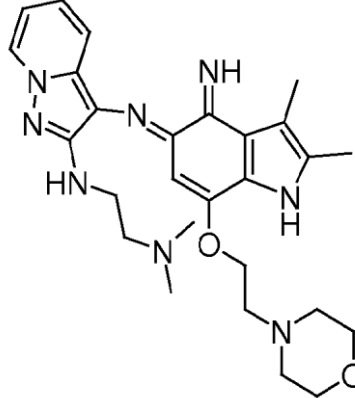
 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-[7-etil-4-imino-2,3-dimetil-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 35	 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-[4-imino-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 36
 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-[4-imino-1-metil-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 37	 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-[4-imino-1,2,3,7-tetrametil-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 38
 2-({5-[(2-{[2-(dimetilamino)etil]amino}pirazolo[1,5-a]piridin-3-il)imino]-4-imino-4,5-dihidro-1H-indol-7-il}oxi)etanol 39	 3-({5-[(2-{[2-(dimetilamino)etil]amino}pirazolo[1,5-a]piridin-3-il)imino]-4-imino-4,5-dihidro-1H-indol-7-il}oxi)propan-1-ol 40

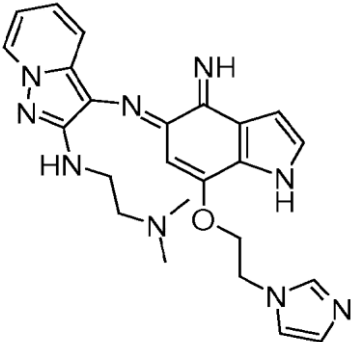
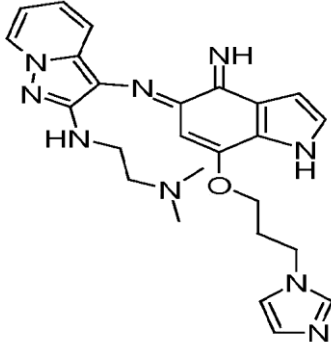
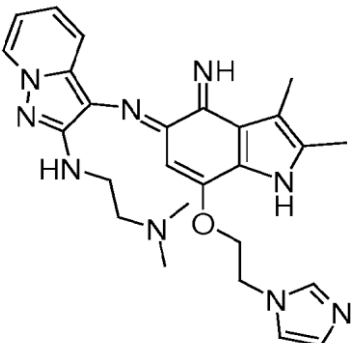
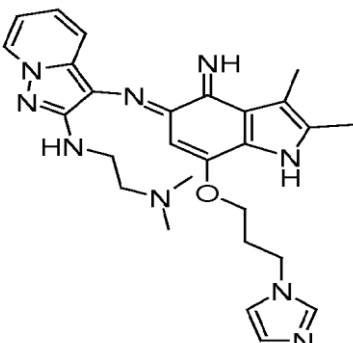
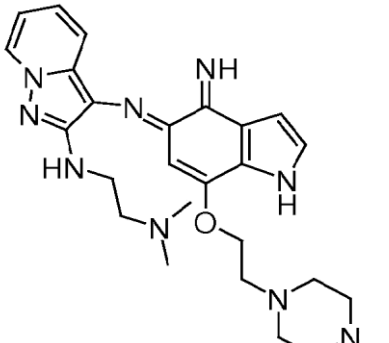
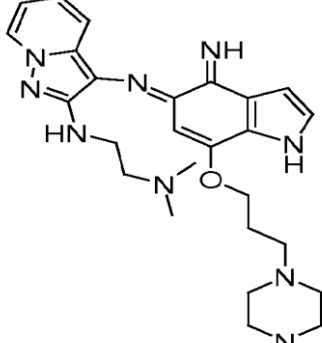
 2-[3-(dimetilamino)propoxi]-N-[4-imino-2,3,7-trimetil-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina 41	 2-[3-(dimetilamino)propoxi]-N-[7-etil-4-imino-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]pirazolo[1,5-a]piridin-3-amina 42
 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-{4-imino-7-[2-pirrolidin-1-il]etoxi}-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 43	 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-{4-imino-2,3-dimetil-7-[2-pirrolidin-1-il]etoxi}-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 44
 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-{4-imino-1-metil-7-[2-pirrolidin-1-il]etoxi}-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 45	 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-{4-imino-1,2,3-trimetil-7-[2-pirrolidin-1-il]etoxi}-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 46

 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-{4-imino-7-[2-piperidin-1-il]etoksi}-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 47	 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-{4-imino-2,3-dimetil-7-[2-piperidin-1-il]etoksi}-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 48
 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-{4-imino-1-metil-7-[2-piperidin-1-il]etoksi}-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 49	 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-{4-imino-1,2,3-trimetil-7-[2-piperidin-1-il]etoksi}-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 50
 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-{4-imino-7-[2-morfolin-4-il]etoksi}-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 51	 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-{4-imino-2,3-dimetil-7-[2-morfolin-4-il]etoksi}-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 52

 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-[(5E)-7-[2-(1H-imidazol-1-il)etoxi]-4-imino-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina	 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-{7-[3-(1H-imidazol-1-il)propoxi]-4-imino-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina
53	54
 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-{7-[2-(1H-imidazol-1-il)etoxi]-4-imino-2,3-dimetil-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina	 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-{7-[3-(1H-imidazol-1-il)propoxi]-4-imino-2,3-dimetil-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina
55	56
 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-[4-imino-7-[2-(4-metilpiperacín-1-il)etoxi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina	 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-[4-imino-7-[3-(4-metilpiperacín-1-il)propoxi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina
57	58

 2-[3-(dimetilamino)propoxi]-N-[4-imino-2,3,7-trimetil-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]pirazolo[1,5-a]piridin-3-diamina 59	 2-[3-(dimetilamino)propoxi]-N-[7-etil-4-imino-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]pirazolo[1,5-a]piridin-3-diamina 60
 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-[4-imino-7-[2-(pirrolidin-1-il)etoxi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 61	 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-[4-imino-2,3-dimetil-7-[2-(pirrolidin-1-il)etoxi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 62
 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-[4-imino-1-metil-7-[2-(pirrolidin-1-il)etoxi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 63	 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-[4-imino-1,2,3-trimetil-7-[2-(pirrolidin-1-il)etoxi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 64

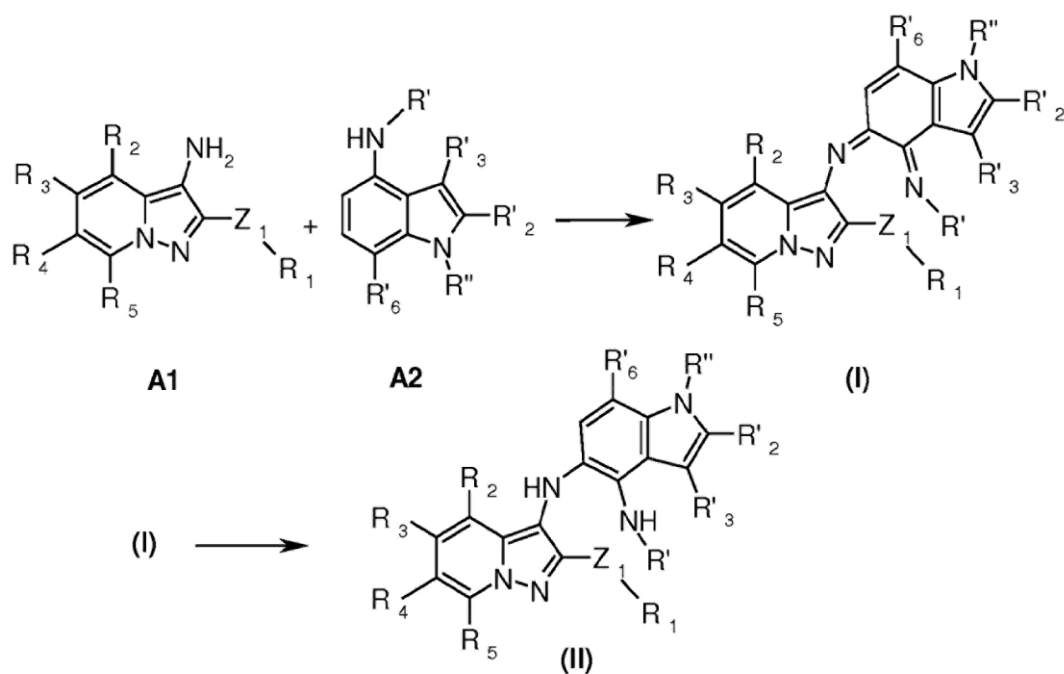
 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-{4-imino-7-[2-(piperidin-1-il)etoxi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 65	 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-{4-imino-2,3-dimetil-7-[2-(piperidin-1-il)etoxi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 66
 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-{4-imino-1-metil-7-[2-(piperidin-1-il)etoxi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 67	 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-{4-imino-1,2,3-trimetil-7-[2-(piperidin-1-il)etoxi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 68
 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-{4-imino-7-[2-(morfolin-4-il)etoxi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 69	 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-{4-imino-2,3-dimetil-7-[2-(morfolin-4-il)etoxi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 70

 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-{7-[2-(1H-imidazol-1-il)etoxi]-4-imino-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 71	 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-{7-[3-(1H-imidazol-1-il)propoxi]-4-imino-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 72
 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-{7-[2-(2,3-dimetil-1H-imidazol-1-il)etoxi]-4-imino-2,3-dimetil-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 73	 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-{7-[3-(2,3-dimetil-1H-imidazol-1-il)propoxi]-4-imino-2,3-dimetil-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 74
 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-{4-imino-7-[2-(4-metilpiperacina-1-il)etoxi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 75	 N2-[2-(dimetilamino)etil]-N3-{4-imino-7-[3-(4-metilpiperacina-1-il)propoxi]-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden}pirazolo[1,5-a]piridin-2,3-diamina 76

y también los isómeros, tautómeros, mesómeros, solvatos y sales de adición de los mismos.

Preferentemente, los tintes de tipo azometina que llevan una unidad de pirazolopiridina de fórmula (I) se eligen entre los compuestos 1 a 4 y 7 a 32, y también los isómeros, mesómeros, tautómeros, solvatos y sales de adición de los mismos, y los compuestos leuco correspondientes.

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



5

que consiste:

- en una primera fase, en hacer reaccionar un compuesto de pirazolo[1,5-a]piridina A1 que comprende un grupo amino en la posición 3 con un compuesto indol A2 que está libre en la posición 5 y que comprende en la posición 4 un grupo amino,
- preferentemente, esta reacción se realiza i) en un disolvente prótico polar tal como en agua o una mezcla de agua/alcohol C₁-C₁₀ tal como etanol, ii) y/o en presencia de uno o más agentes de alcalinización, tal como se define más adelante, elegidos en particular entre hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, un carbonato mineral tal como carbonato de potasio o un acetato, iii) y/o en presencia de un agente oxidante químico tal como peróxidos o persulfatos, iv) y/o a una temperatura entre temperatura ambiente, es decir 25 °C, y la temperatura de reflujo del disolvente, preferentemente a temperatura ambiente, y a continuación
- en una segunda fase, en mantener el medio de reacción en agitación durante un tiempo de entre 5 minutos y 48 horas, más en particular entre 30 minutos y 24 horas si la reacción se realiza a temperatura ambiente; y a continuación
- el producto de reacción (I) se purifica opcionalmente por medio de una técnica estándar tal como recristalización, filtración o cromatografía;
- según una variante, el compuesto (I), una vez purificado, se reduce usando un agente reductor tal como reducción catalítica con hidrógeno llevado en grafito, o usando metales de transición tales como paladio o níquel, o alternativamente por reducción con hidruros o borohidruros, o con derivados de ácidos tioglicólicos, para proporcionar el compuesto leuco (II); seguido opcionalmente por una etapa de purificación por medio de una técnica estándar tal como se menciona anteriormente para proporcionar el compuesto leuco (II);
- según otra variante, el compuesto (I) no se purifica, y se reduce usando un agente reductor tal como se menciona anteriormente para proporcionar el compuesto leuco (II), seguido opcionalmente por una etapa de purificación por medio de una técnica estándar tal como se menciona anteriormente.

Más en particular, los compuestos de fórmula (I) y/o (II) pueden obtenerse según el procedimiento descrito más adelante.

En un reactor, el compuesto A1 se disuelve en agua y/o etanol a temperatura ambiente. A continuación, se añade

A2, seguido por una base tal como amoníaco, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, un carbonato mineral tal como carbonato de potasio o de amonio, o un acetato en presencia de un agente oxidante. El agente oxidante puede ser aire, solución acuosa de peróxido de hidrógeno o cualquier otro agente oxidante químico. El medio de reacción se colorea en cuanto se añaden los dos últimos reactivos. El medio de reacción así obtenido se agita durante un tiempo de 30 minutos a 24 horas. El producto formado se filtra y a continuación 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 un peso constante. En el caso en que no exista precipitación, el compuesto resultante de esta reacción se recupera evaporando el disolvente y opcionalmente purificado sobre una columna de sílice. La caracterización se realiza por espectroscopia de RM y/o espectrometría de masas.

Un objeto de la presente invención es también una composición para teñir fibras queratínicas, que comprende, en un medio que es adecuado especialmente para teñir fibras queratínicas tales como el cabello, al menos un compuesto elegido entre los compuestos de fórmula (I) y/o (II) tal como se define anteriormente, y también los isómeros ópticos, isómeros geométricos y tautómeros de los mismos, y también las sales de adición de los mismos con un ácido o una base, y los solvatos de los mismos tales como hidratos.

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

La composición de tinte que es útil en el contexto de la invención puede comprender además una base de oxidación. Esta base de oxidación puede elegirse entre las bases de oxidación usadas convencionalmente en teñido por oxidación, por ejemplo, para-fenilendiaminas, bis(fenil)alquilen-diaminas, para-aminofenoles, orto-aminofenoles y bases heterocíclicas.

Entre las para-fenilendiaminas, los ejemplos que pueden mencionarse más en particular incluyen 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-metil-anilina, N,N-bis(β-hidroxietyl)-para-fenilendiamina, 4-N,N-bis(β-hidroxietyl)amino-2-metil-anilina, 4-N,N-bis(β-hidroxietyl)amino-2-cloroanilina, 2-hidroxietyl-para-fenilendiamina, 2-fluoro-para-fenilendiamina, 2-isopropil-para-fenilendiamina, N-(β-hidroxi-propil)-para-fenilendiamina, 2-hidroxietyl-para-fenilendiamina, N,N-dimetil-3-metil-para-fenilendiamina, N-etyl-N-(β-hidroxietyl)-para-fenilendiamina, N-(3,γ-dihidroxi-propil)-para-fenilendiamina, N-(4'-aminofenil)-para-fenilendiamina, N-fenil-para-fenilendiamina, 2-β-hidroxietyl-oxi-para-fenilendiamina, 2-β-acetilaminoetyl-oxi-para-fenilendiamina, N-(β-metoxietyl)-para-fenilendiamina, 4-aminofenilpirrolidina, 2-tienil-para-fenilendiamina, 2-β-hidroxietyl-amino-5-aminotolueno, 2-(2,5-diaminofenil)etanol, 2-(metoxietyl)benceno-1,4-diamina, 3(β-2,5-diaminofenil)propan-1-ol y cloruro de 1-{3-[(4-aminofenil)amino]-propil}-3-metil-1H-imidazol-3-io, y las sales de adición de los mismos con un ácido.

Entre las para-fenilendiaminas mencionadas anteriormente, se prefieren especialmente para-fenilendiamina, para-tolilendiamina, 2-isopropil-para-fenilendiamina, 2-hidroxietyl-para-fenilendiamina, 2-hidroxietyl-oxi-para-fenilendiamina, 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, 2,6-dietil-para-fenilendiamina, 2,3-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-bis(β-hidroxietyl)-para-fenilendiamina, 2-cloro-para-fenilendiamina, 2-acetilaminoetyl-oxi-para-fenilendiamina, 2-(2,5-diaminofenil)etanol, 2-(metoxietyl)benceno-1,4-diamina, 3(β-2,5-diaminofenil)propan-1-ol y cloruro de 1-{3-[(4-aminofenil)amino]-propil}-3-metil-1H-imidazol-3-io, y las sales de adición de los mismos con un ácido.

Entre las bis(fenil)alquilendiaminas, los ejemplos que pueden mencionarse incluyen N,N'-bis(β-hidroxietyl)-N,N'-bis(4'-aminofenil)-1,3-diaminopropanol, N,N'-bis(β-hidroxietyl)-N,N'-bis(4'-amino-fenil)etilendiamina, N,N'-bis(4'-aminofenil)tetrametilen-diamina, N,N'-bis(β-hidroxietyl)-N,N'-bis(4-aminofenil)-tetrametilendiamina, N,N'-bis(4-metilaminofenil)tetrametilen-diamina, N,N'-bis(etyl)-N,N'-bis(4'-amino-3'-metilfenil)etilen-diamina y 1,8-bis(2,5-diaminofenoxi)-3,6-dioxaoctano, y sales de adición de los mismos con un ácido.

Entre los para-aminofenoles que pueden mencionarse están, por ejemplo, para-aminofenol, 4-amino-3-metilfenol, 4-amino-3-fluorofenol, 4-amino-3-hidroxietylfenol, 4-amino-2-metilfenol, 4-amino-2-hidroxietylfenol, 4-amino-2-metoxietylfenol, 4-amino-2-aminometilfenol, 4-amino-2-(β-hidroxietyl-aminometil)fenol y 4-amino-2-fluorofenol, y sales de adición de los mismos con un ácido.

Entre los orto-aminofenoles, los ejemplos que pueden mencionarse incluyen 2-aminofenol, 2-amino-5-metilfenol, 2-amino-6-metilfenol y 5-acetamido-2-aminofenol, y sales de adición de los mismos con un ácido.

Entre las bases heterocíclicas, los ejemplos que pueden mencionarse 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 europeas n.º 1.792.903 y 1.792.606.

Entre los derivados de piridina, pueden mencionarse 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 las sales de adición de los mismos con un ácido.

Entre los derivados de pirimidina, pueden mencionarse 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-96/15.765, por ejemplo 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, 2,4-dihidroxi-5,6-diaminopirimidina y 2,5,6-triaminopirimidina, y derivados de pirazolopirimidina tales como los mencionados en la solicitud de patente FR-A-2.750.048, y entre los cuales pueden mencionarse pirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina, 2,5-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidina-3, 7-diamina, pirazolo[1,5-a]pirimidina-3,5-diamina, 2,7-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidina-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-dimetil-pirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina, 2,6-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina, 2,5,N7,N7-tetrametilpirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina y 3-amino-5-metil-7-imidazolil-propilaminopirazolo[1,5-a]pirimidina, y las sales de adición de los mismos con un ácido, y las formas tautoméricas de los mismos, cuando existe un equilibrio tautomérico.

Entre los derivados de pirazol que pueden mencionarse están los compuestos descritos en las patentes DE-3.843.892 y DE-4.133.957, y las solicitudes de patente WO-94/08.969, WO-94/08.970, 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-fenil-pirazol, 4-amino-1,3-dimetil-5-hidracinopirazol, 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-hidroxi-etil)-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 las sales de adición de los mismos con un ácido.

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

La composición de tinte que es útil en el contexto de la invención puede contener también uno o más agentes de copulación que se usan convencionalmente para teñir fibras queratínicas. Entre estos agentes de copulación, puede hacerse mención especialmente de meta-fenilendiaminas, meta-aminofenoles, meta-difenoles, agentes de copulación basados en naftaleno y agentes de copulación hererocíclicos.

Los ejemplos que pueden mencionarse 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-hidroxietil-amino)-1-metoxibenceno, 1,3-diaminobenceno, 1,3-bis(2,4-diamino-fenoxi)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-hidroxi-benzomorfolina, 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, 1-N-(β-hidroxietil)amino-3,4-metilendioxbenceno y 2,6-bis(β-hidroxietilamino)tolueno, y las sales de adición de los mismos con un ácido.

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

Cuando están presentes en la composición de tinte según la invención, las bases de oxidación están presentes generalmente en una cantidad comprendida entre el 0,001 % y el 10 % y más preferentemente entre el 0,005 % y el 6 % en peso con respecto al peso total de la composición.

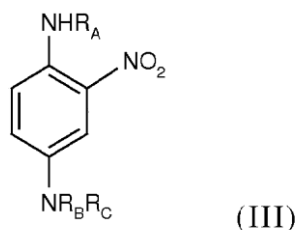
Cuando están presentes, los agentes de copulación están presentes generalmente en una cantidad comprendida entre el 0,001 % y el 10 % y más preferentemente entre el 0,005 % y el 6 % en peso con respecto al peso total de la

composición.

La composición de tinte que es útil en el contexto de la invención puede comprender opcionalmente al menos un tinte directo adicional usado convencionalmente para el teñido de fibras queratínicas. Puede elegirse entre especies catiónicas y no iónicas.

Los ejemplos no limitativos que pueden mencionarse incluyen tintes de nitrobenzoceno, tintes azo, azometina, metina, tetraazapentametina, antraquinona, naftoquinona, benzoquinona, fenotiacina, indigoide, xanteno, fenantridina y ftalocianina, tintes basados en triarilmetano y tintes naturales, en solitario o en forma de mezclas.

- 10 Puede elegirse, 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 -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 -hidroxietil-oxi)benceno, 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 -hidroxietil)aminobenceno, 2-nitro-4'-hidroxidifenilamina y 1-amino-2-nitro-4-hidroxi-5-metilbenceno.
- 15 20 El tinte directo adicional también puede elegirse entre tintes directos de nitrobenzoceno amarillos y verde-amarillos. Los ejemplos que pueden mencionarse incluyen los compuestos elegidos entre: 1-hidroxietiloxi-3-metilamino-4-nitrobenzoceno, 1-metilamino-2-nitro-5-(β , γ -dihidroxi-propil)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-metilbenceno, 1-(β -hidroxietil)amino-2-hidroxi-4-nitrobenzoceno, N-(β -hidroxietil)-2-nitro-4-trifluorometilaminilina, ácido 4-(β -hidroxietil)-amino-3-nitrobenzenosulfónico, ácido 4-etilamino-3-nitrobenzoico, 4-(β -hidroxietil)amino-3-nitroclorobenceno, 4-(β -hidroxietil)amino-3-nitrometilbenceno, 4-(β , γ -dihidroxipropil)amino-3-nitrotrifluorometilbenceno, 1-(β -ureidoetil)amino-4-nitrobenzoceno, 1,3-diamino-4-nitrobenzoceno, 1-hidroxi-2-amino-5-nitrobenzoceno, 1-amino-2-[tris(hidroximetil)metil]amino-5-nitrobenzoceno, 1-(β -hidroxietil)-amino-2-nitrobenzoceno y 4-(β -hidroxietil)amino-3-nitrobenzamida.
- 30 También pueden mencionarse tintes directos de nitrobenzoceno azules o violeta, 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 -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-hidroxietil)amino-2-nitrobenzoceno y las 2-nitro-para-fenilendiaminas de la fórmula (III) siguiente:
- 35



en las que:

- 40
- R_B representa un radical alquilo C_1 - C_4 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 -dihidroxi-propilo, representando al menos uno de los radicales R_B , R_C o R_A un radical γ -hidroxipropilo y de manera que R_B y R_C no pueden denotar simultáneamente un radical β -hidroxietilo cuando R_B es un radical γ -hidroxipropilo, tal como se describe en la patente francesa FR-2.692.572.
- 45

Entre los tintes directos azo que pueden usarse según la invención, pueden mencionarse los tintes azo catiónicos descritos en las solicitudes de patente WO-95/15.144, WO-95/01.772, EP-714.954, 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-2.807.652, WO-02/078.660, WO-02/100.834, WO-02/100.369 y FR-2.844.269.

50

Entre estos compuestos, puede hacerse mención muy especialmente de los tintes siguientes: haluros de 1,3-dimetil-2-[[4-(dimetilamino)fenil]azo]-1H-imidazolio, haluros de 1,3-dimetil-2-[[4-(aminofenil)azo]-1H-imidazolio, haluros de 1-metil-4-[(metilfenilhidrazono)metil]-piridinio o sulfatos de alquilo.

- 5 Entre los tintes directos azo, también pueden mencionarse los tintes siguientes, 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, Negro disperso 9.

- 10 También pueden mencionarse 1-(4'-aminodifenilazo)-2-metil-4-bis(β-hidroxietil)aminobenceno y ácido 4-hidroxi-3-(2-metoxi-fenilazo)-1-naftalensulfónico.

- Entre los tintes directos de quinona pueden mencionarse los tintes siguientes: Rojo disperso 15, Violeta disolvente 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, y también los compuestos siguientes: 1-N-metilmorfolinopropilamino-4-hidroxiantra-quinona, 1-aminopropilamino-4-metilaminoantraquinona, 1-aminopropilaminoantraquinona, 5-β-hidroxietil-1,4-diamino-antraquinona, 2-aminoetilaminoantraquinona, 1,4-bis(β,γ-dihidroxipropilamino)antraquinona.

- 20 Entre los tintes de acina, pueden mencionarse los compuestos siguientes: Azul básico 17, Rojo básico 2.

Entre los tintes de triarilmetano que pueden usarse según la invención, pueden mencionarse los compuestos siguientes: Verde básico 1, Azul ácido 9, Violeta básico 3, Violeta básico 14, Azul básico 7, Violeta ácido 49, Azul básico 26, Azul ácido 7.

- 25 Entre los tintes de indoamina que pueden usarse según la invención, pueden mencionarse los compuestos siguientes: 2β-hidroxiethylamino-5-[bis(β-4'-hidroxietil)amino]anilino-1,4-benzoquinona, 2-hidroxietilamino-5-(2'-metoxi-4'-amino) anilino-1,4-benzoquinona, 3-N-(2'-cloro-4'-hidroxifenilacetilamino)-6-metoxi-1,4-benzoquinonaimina, 3-N-(3'-cloro-4'-metilamino)-fenilureido-6-metil-1,4-benzoquinonaimina y 3-[4'-N-(etilcarbamilmetil)amino]fenilureido-6-metil-1,4-benzoquinonaimina.

- Entre los tintes de tipo tetraazapentametina que pueden usarse según la invención, pueden mencionarse los compuestos siguientes: cloruro de 2-((E)-{(E)-[(1,3-dimetil-1,3-dihidro-2H-imidazol-2-iliden)hidrazono]metil}diaceni)-1,3-dimetil-1H-imidazol-3-io; cloruro de 2-((E)-{(1Z)-N-(1,3-dimetil-1,3-dihidro-2H-imidazol-2-iliden)etanohidrazonoil}diaceni)-1,3-dimetil-1H-imidazol-3-io; cloruro de 4-metoxi-2-((E)-{(1E)-1-[(2E)-(4-metoxi-1-metilpiridin-2(1H)-iliden)hidrazono]etil}diaceni)-1-metilpiridinio; cloruro de 1-metil-2-((E)-{(1E)-1-[(2E)-(1-metilpiridin-2(1H)-iliden)hidrazono]etil}diaceni)piridinio; cloruro de 1-(2-hidroxietil)-2-[(E)-{(1E)-1-[(2E)-[1-(2-hidroxietil)piridin-2(1H)-iliden]hidrazono]etil}diaceni]piridinio; cloruro de 1-metil-2-((E)-{(E)-[(2Z)-(1-metilpiridin-2(1H)-iliden)hidrazono]metil}diaceni)-piridinio; acetato de 1-(2-hidroxietil)-2-[(E)-{(E)-[(2E)-[1-(2-hidroxietil)piridin-2(1H)-iliden]hidrazono]metil}diaceni]-piridinio.

- Entre los tintes directos naturales adicionales que pueden usarse según la invención, pueden mencionarse lawsona, juglona, alizarina, purpurina, ácido carmínico, ácido quermésico, purpurogalina, protocatecaldehído, índigo, isatina, curcumina, espinulosina y apigenidina. También puede hacerse uso de extractos o decocciones que comprenden estos tintes naturales y especialmente emplastos o extractos basados en alheña.

Cuando están presentes, el contenido de tintes directos adicionales en la composición generalmente está comprendido entre el 0,001 % y el 20 % y preferentemente entre el 0,01 % y el 10 % en peso con respecto al peso de la composición.

- 50 El medio que es adecuado para el teñido, también conocido como soporte de tinte, comprende en general agua o una mezcla de agua y de al menos un disolvente orgánico para disolver los compuestos que no son suficientemente solubles en agua.

- 55 Más en particular, los disolventes orgánicos se eligen entre monoalcoholes o dioles lineales o ramificados y preferentemente saturados, que contienen de 2 a 10 átomos de carbono, tales como alcohol etílico, alcohol isopropílico, hexilenglicol(2-metil-2,4-pentanodiol), neopentilglicol y 3-metil-1,5-pentanodiol; alcoholes aromáticos tales como alcohol bencílico y alcohol feniletílico; glicoles o éteres glicólicos, por ejemplo éteres monometílicos, monoetilicos y monobutílicos de etilenglicol, propilenglicol o éteres del mismo, por ejemplo éteres monometílicos de propilenglicol, butilenglicol o dipropilenglicol; y también ésteres alquílicos de dietilenglicol, especialmente de C₁-C₄,

por ejemplo éter monoetílico o éter monobutílico de dietilenglicol, en solitario o en forma de mezcla.

Los disolventes comunes descritos anteriormente, si están presentes, representan en general del 1 % al 40 % en peso y más preferentemente del 5 % al 30 % en peso con respecto al peso total de la composición.

5

La composición de tinte que es útil en el contexto de la invención puede contener también varios adyuvantes usados convencionalmente en las composiciones de tintes para el cabello, tales como tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o de tipo iónico híbrido o mezclas de los mismos, polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o de tipo iónico híbrido o mezclas de los mismos, espesantes minerales u orgánicos, y en particular

10

espesantes asociativos poliméricos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, antioxidantes, agentes de penetración, agentes de secuestro, aromas, tampones, dispersantes, agentes de acondicionamiento, por ejemplo siliconas volátiles o no volátiles, modificadas o no modificadas, agentes de formación de películas, ceramidas, agentes conservantes y agentes de opacificación.

15

Estos adyuvantes anteriores están presentes en general 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.

Es innecesario decir que un experto en la materia tomará precauciones al seleccionar uno u otro de estos compuestos adicionales opcionales de manera que las propiedades ventajosas asociadas intrínsecamente con la

20

composición de tinte que es útil en el contexto de la invención no se ven afectadas, o no se ven afectadas sustancialmente, de forma adversa por la adición o adiciones contempladas.

El pH de la composición de tinte que es útil en el contexto de la invención está generalmente entre 3 y 12 aproximada y preferentemente entre 5 y 11 aproximadamente. Puede ajustarse al valor deseado por medio de

25

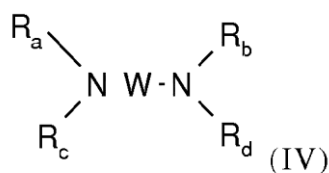
agentes de acidificación o de alcalinización usados en general en el teñido de fibras queratínicas, o alternativamente usando sistemas tampón estándar. La modificación del pH dentro de estos intervalos promoverá la formación de compuesto (I) o (II).

Entre los agentes de acidificación, los ejemplos que pueden mencionarse 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 tales como 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.

30

Entre los agentes de alcalinización, los ejemplos que pueden mencionarse incluyen amonio acuoso, carbonatos de metales alcalinos, alcanolaminas tales como monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina, y también derivados de los mismos, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y los compuestos de la fórmula (IV) siguiente:

35



40

en la que W es un residuo de propileno opcionalmente sustituido por 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.

Los compuestos de fórmula (I) pueden obtenerse a partir de los compuestos leuco de fórmula (II) por reacción con

45

oxígeno atmosférico o por medio de la acción de un agente oxidante, que puede ser cualquier agente oxidante químico usado convencionalmente en el campo. Así, puede elegirse entre peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales tales como perboratos y persulfatos, y también enzimas, entre las cuales pueden mencionarse peroxidases, oxidorreductasas de 2 electrones tales como uricasas y oxigenasas de 4 electrones tales como lacasas. El agente oxidante será preferentemente peróxido de hidrógeno.

50

El agente oxidante será también necesario para obtener un aclaramiento simultáneo de las fibras queratínicas (teñido con aclaramiento) y/o cuando la composición contiene bases de oxidación o agentes de copulación.

La composición según la invención comprenderá opcionalmente al menos uno de dichos agentes oxidantes.

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

La composición de tinte que es útil en el contexto de la invención puede estar en varias formas, por ejemplo, en la forma de líquidos, cremas o geles, o en cualquier otra forma que sea adecuada para teñir fibras queratínicas, y especialmente cabello humano.

La coloración obtenida depende de los compuestos que se aplican a las fibras queratínicas. La coloración es más intensa cuando todos estos compuestos están en forma de tintes de tipo azometina que lleva una unidad de pirazolopiridina, es decir cuando tienen la fórmula (I). Al promover la formación de los compuestos de fórmula (II) a partir de los compuestos de fórmula (I), la intensidad de la coloración puede reducirse hasta que desaparece.

El procedimiento de teñido según la invención comprende la aplicación a las fibras queratínicas de al menos una composición de tinte tal como se define anteriormente.

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

La aplicación de la composición de la invención puede seguirse opcionalmente de un aclarado.

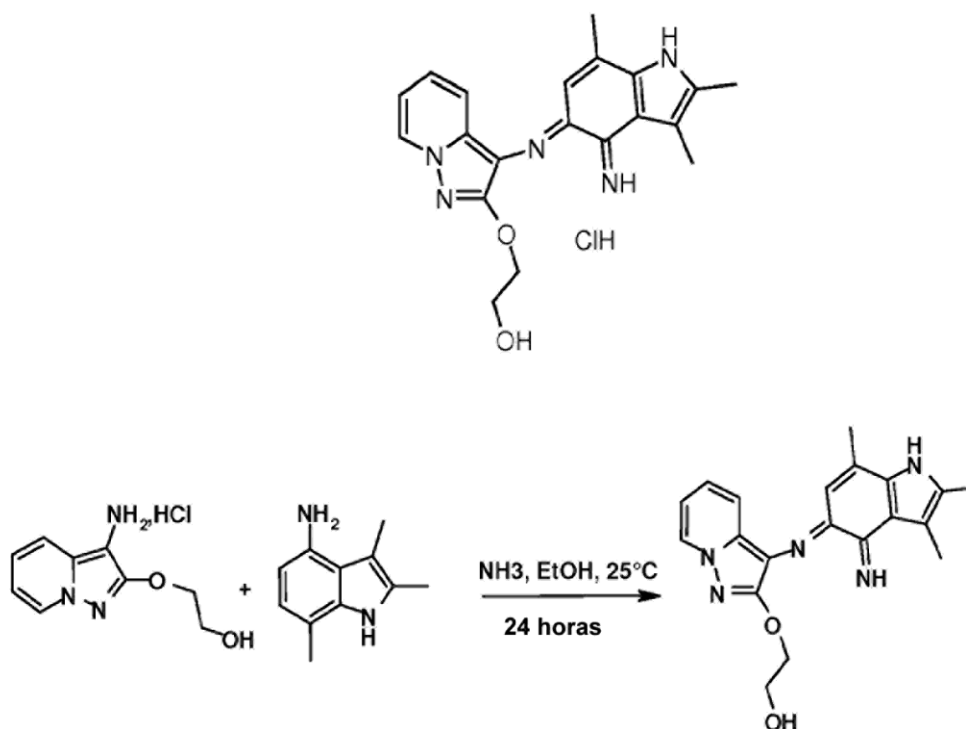
El tiempo de permanencia para la composición de tinte está generalmente entre 3 y 60 minutos, preferentemente entre 5 y 40 minutos y más preferentemente todavía entre 10 y 30 minutos.

La temperatura de aplicación usada en general es la temperatura ambiente, preferentemente entre 25 y 55 °C.

Los ejemplos que se muestran a continuación sirven para ilustrar la invención sin tener, sin embargo, un carácter limitador.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Síntesis de clorhidrato de 2-[(3-[[4-imino-2,3,7-trimetil-1,4-dihidro-5H-indol-S-iliden]amino]pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol



Se colocan 39,60 g (172,17 mmol) de clorhidrato de 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol en un matraz de 2 litros de base redonda y cuello único equipado con un burbujeador, y se disuelven en una mezcla que consiste en 80 ml de etanol y 80 ml de agua.

A esta solución se le añaden 30 g (172,17 mmol) de 2,3,7-trimetil-1H-indol-4-amina, 80 ml (860,85 mmol) de amoníaco al 20 % en agua y 93 ml (860,85 mmol) de peróxido de hidrógeno al 30 % en agua.

10 A continuación, se agita la solución a temperatura ambiente durante 24 horas. El precipitado marrón oscuro formado se aísla por filtración, se lava con agua y a continuación se seca en un desecador al vacío a 30 °C en presencia de un desecante, hasta peso constante.

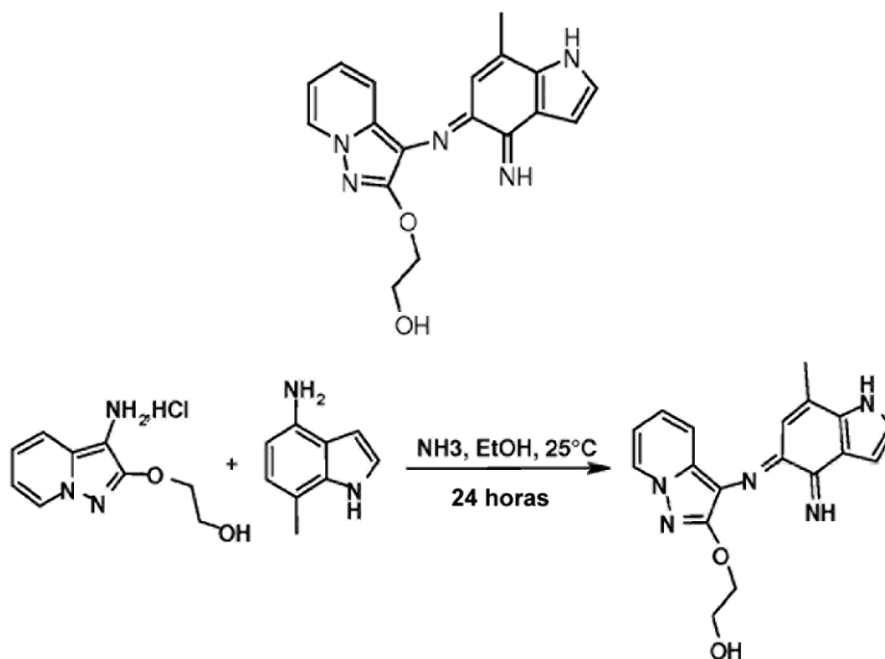
Se obtiene un producto en forma de un polvo marrón oscuro.

15

Los análisis espectrométricos muestran que se obtiene clorhidrato de 2-[(3-{[4-imino-2,3,7-trimetil-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]amino}pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol.

Ejemplo 2: Síntesis de 2-[(3-{[4-imino-7-metil-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]amino}pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol

20



Se coloca una mezcla de 30 ml de agua y 10 ml de etanol en un matraz de 250 ml de base redonda y un cuello equipado con un burbujeador, seguido por adición de 87,18 mg de clorhidrato de 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol y 55,5 mg de 7-metil-1H-indol-4-amina.

A esta solución se le añaden 4 ml de amoníaco al 20 % en agua y 4 ml de solución acuosa de peróxido de hidrógeno en 20 volúmenes.

- 10 A continuación, se agita la solución a temperatura ambiente durante 24 horas. El precipitado oscuro formado se aísla por filtración, se lava con agua y a continuación se seca en un desecador al vacío a 30 °C en presencia de un desecante, hasta peso constante.

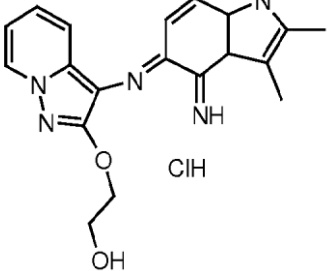
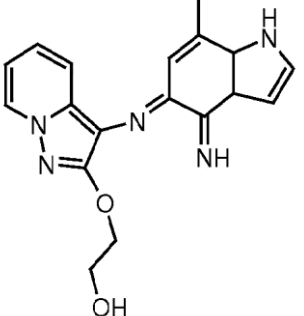
Se obtiene un producto en forma de un polvo negro.

- 15 Los análisis espectrométricos muestran que se obtiene 2-[(3-{[4-imino-7-metil-1,4-dihidro-5H-indol-5-iliden]amino}pirazolo[1,5-a]piridin-2-il)oxi]etanol.

Ejemplo 3: ejemplos de teñido a pH neutro

- 20 Se prepararon las siguientes composiciones de tintes usando los ingredientes indicados en la tabla mostrada a continuación, y especialmente los tintes sintetizados en los Ejemplos 1 y 2 anteriores.

Tinte 1 o 2 ⁽¹⁾	10 ⁻³ moles
Soporte de tinte pH 7	⁽²⁾
Agua desmineralizada cs	100 mg
⁽¹⁾ Tinte sintetizado en el Ejemplo 1 o 2 anterior:	

Tinte (sintetizado en los Ejemplos 1)	
Tinte (sintetizado en los Ejemplos 2)	

(2) Soporte de tinte pH 7

Alcohol etílico de 96°	20,8 g
Sal pentasódica de ácido dietilentriaminopentaacético como una solución acuosa al 40 % en peso	0,48 g de MA*
Poliglucósido (alquilo C8-C19) como una solución acuosa al 60 % en peso	3,6 g de MA*
Alcohol bencílico	2,0 g
Poliethylenglicol 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 composición se aplicó a mechones de canas que contenían el 90 % de canas. Después de un tiempo de permanencia de 30 minutos, se aplica un aclarado a los mechones, se lavan con un champú estándar, se vuelven a aclarar y a continuación se secan.

En la tabla mostrada a continuación se suministran los tonos obtenidos:

Tinte	1	2
Tono observado	Marrón	Marrón oscuro

10

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

- 15 En la tabla mostrada a continuación se suministran los tonos obtenidos:

Tinte	1	2
Tono observado	Marrón	Marrón oscuro

Ejemplo 4: ejemplos de teñido en medio básico

- 20 Se prepararon las siguientes composiciones de tintes:

Tinte 1 o 2 ⁽¹⁾	10 ⁻³ moles
Soporte de tinte pH 7	⁽³⁾

ES 2 704 910 T3

Agua desmineralizada cs	100 mg
-------------------------	--------

⁽³⁾: soporte de tinte de pH 9,5

Alcohol etílico de 96°	20,8 g
Sal pentasódica de ácido dietilentriaminopentaacético como una solución acuosa al 40 %	0,48 g de MA*
Poliglucósido de alquilo C8-C10 como una solución acuosa al 60 % en peso	3,6 g de MA*
Alcohol bencílico	2,0 g
Polietilenglicol que contiene 8 unidades de óxido de etileno	3,0 g
NH ₄ Cl	4,32 g
Amonio acuoso que contiene NH ₃ al 20 %	2,94 g

* MA: material activo

- 5 Cada mezcla obtenida se aplicó a mechones de canas que contenían el 90 % de canas. Después de un tiempo de permanencia de 30 minutos, se aplica un aclarado a los mechones, se lavan con un champú estándar, se vuelven a aclarar y a continuación se secan.

La coloración del cabello se evalúa visualmente y/o se mide.

- 10 En la tabla mostrada a continuación se suministran los tonos obtenidos:

Tinte	1	2
Tono observado	Marrón	Marrón oscuro

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

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

20

En la tabla mostrada a continuación se suministran los tonos obtenidos:

Tinte	1	2
Tono observado	Marrón	Marrón oscuro

- 25 El color de los mechones se evaluó en el sistema CIE L* a* b*, usando un colorímetro Minolta Spectrophotometer CM2600D (con los componentes especulares incluidos, iluminante D65, ángulo 10°).

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. En cuanto a la intensidad, cuanto menor es el valor más oscuro e intenso es el color.

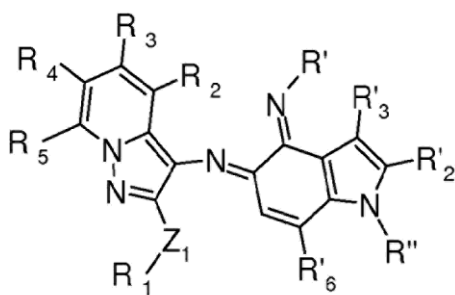
30

Los resultados se proporcionan en la tabla siguiente:

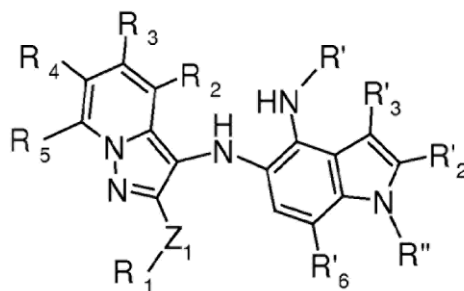
Tinte	L*	a*	b*
1	26,57	3,53	7,72

REIVINDICACIONES

1. Compuesto elegido entre los tintes de tipo azometina que llevan una unidad de pirazolopiridina de fórmula (I) y las formas leuco de los mismos de fórmula (II) de más abajo, y también los isómeros ópticos e isómeros geométricos de los mismos, los tautómeros de los mismos, las sales de adición de los mismos con un ácido o una base, y los solvatos de los mismos, por ejemplo, hidratos:



(I)



(II)

10 de manera que en las fórmulas (I) y (II):

- Z₁ representa un átomo de oxígeno o un grupo -NR₆-; cuando Z₁ representa -NR₆-, entonces R₁ y R₆ pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado, insaturado o aromático de 5 a 8 miembros opcionalmente sustituido;

15

- R₁ y R₆ representan cada uno independientemente:

- un átomo de hidrógeno;

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

20

- un (hetero)ciclo de 5 a 8 miembros saturado, insaturado o aromático opcionalmente sustituido;

25 • R₂, R₃, R₄ y R₅ representan cada uno independientemente:

- un átomo de hidrógeno;

- un radical alquilo C₁-C₄ opcionalmente sustituido;

- un grupo elegido entre -NH₂, -N(H)R₁₀, -N(R₁₁)-R₁₂, -OH y -OR₉, representando R₉ y R₁₀ un alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado opcionalmente sustituido, pudiendo R₁₁ y R₁₂ ser idénticos o diferentes, representando 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 de 5 a 8 miembros saturado, insaturado o aromático que contiene opcionalmente uno o más de otros heteroátomos o grupos elegidos entre oxígeno y nitrógeno, estando el heterociclo opcionalmente sustituido;

35

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

- R'₂ y R'₃, que pueden ser idénticos o diferentes, representan:

40

- un átomo de hidrógeno;

- un radical alquilo C₁-C₆ y preferentemente C₁-C₄, opcionalmente sustituido por uno o más radicales hidroxilo;

- un radical carboxilato de alquilo C₁-C₆;

- un radical carboxilo;

45

• R' representa:

- un átomo de hidrógeno;
- un radical alquilo C₁-C₆;

5

• R'₆ representa:

- un átomo de hidrógeno;
- un átomo de halógeno;
- 10 - un radical alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, interrumpido opcionalmente con uno o más átomos de oxígeno no adyacentes y/o uno o más grupos divalentes no adyacentes -N(R'₉)- y opcionalmente sustituidos por uno o más radicales, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos entre -OH y -N(R'₇)R'₈;
- un radical carboxilo;
- un carboxilato de alquilo C₁-C₁₀;
- 15 - un radical CONR'₇R'₈;
- un radical alcoxi C₁-C₁₀ o un radical (poli)hidroxialcoxi C₁-C₁₀;
- un radical (poli)(alcoxi C₁-C₁₀)-(alcoxi C₁-C₁₀);
- un radical -O-Ak-N(R'₉)R'₁₀ en el que Ak es un radical alquileo divalente C₃-C₈ lineal en C₁-C₈ o ramificado, interrumpido opcionalmente con uno o más átomos de oxígeno y/o grupos divalentes no adyacentes -N(R'₇)-;

20

• R'₇ y R'₉, que pueden ser idénticos o diferentes, representan:

- un átomo de hidrógeno;
- un radical alquilo C₁-C₈ opcionalmente sustituido por uno o más radicales hidroxilo;

25

• R'₉ y R'₁₀, que pueden ser idénticos o diferentes, representan i) un radical alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, ii) un radical alqueno C₂-C₆ o iii) un radical alquino C₂-C₆;

- R'₉ y R'₁₀ pueden formar, con el nitrógeno que los lleva, un heterociclo de 5 a 8 miembros saturado o insaturado, siendo uno de los miembros de la cadena posiblemente un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno, o un radical divalente -N(R'₁₁)- con R'₁₁ representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄, opcionalmente sustituido por uno o más radicales elegidos entre -OH, -N(R'₇)R'₈ y alquilo C₁-C₄;

30

• R'' representa:

35

- un átomo de hidrógeno;
- un radical alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, interrumpido opcionalmente con un átomo de oxígeno o un grupo divalente -N(R)- con R representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄;

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

2. Compuesto según la reivindicación 1, **caracterizado porque** Z₁ representa un átomo de oxígeno o un radical -N(H)-.

45

3. Compuesto según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** R₁ representa un radical alquilo C₁-C₆, un radical alquilo C₁-C₆ sustituido por un grupo hidroxilo, un radical alquilo C₁-C₆ sustituido por un (di)alquilo C₁-C₄amino tal como dimetilamino, un radical alquilo C₁-C₆ sustituido por un heterociclo nitrogenado elegido entre imidazolilo, pirrolidinilo, piperidilo, morfolinilo y piperacinilo.

50

4. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** R₂, R₃, R₄ y R₅ representan independientemente un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄.

5. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** R'₂ y R'₃ representan independientemente un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ opcionalmente sustituido por uno o más radicales hidroxilo.

55

6. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** R' representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄.

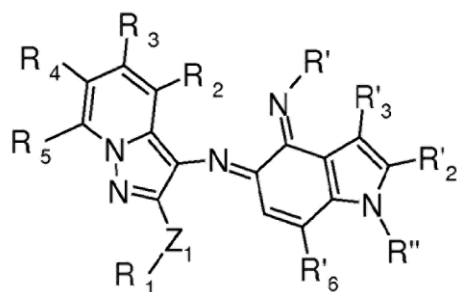
60

7. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** R'_6 representa i) un átomo de hidrógeno; ii) un radical alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, opcionalmente sustituido por un radical hidroxilo; iii) un radical hidroxialcoxi C_1-C_6 ; iv) un radical $-O-Ak-NR'_9R'_{10}$ en el que Ak denota un radical alquilenos C_1-C_8 divalente lineal con:

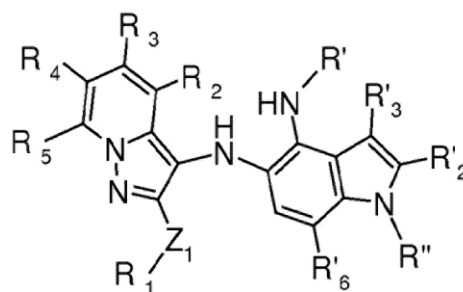
- R'_9 y R'_{10} denotando independientemente un radical alquilo C_1-C_4 saturado, lineal o ramificado; o alternatively
- R'_9 y R'_{10} forman, junto con el átomo de nitrógeno que los lleva, un heterociclo elegido entre pirrolidinilo, morfolinilo, imidazolilo, piperacínilo y piperidilo, estando dicho heterociclo opcionalmente sustituido por uno o más radicales elegidos entre $-OH$ y alquilo C_1-C_4 .

8. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** R'' representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_6 lineal.

9. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se elige entre los compuestos de fórmulas (I) y (II), y también las formas de isómeros ópticos, isómeros geométricos y tautómeros de los mismos, las sales de adición de los mismos con un ácido o una base, y los solvatos de los mismos tales como hidratos:



(I)



(II)

de manera que en las fórmulas (I) y (II):

$R_1 = -CH_2CH_2OH$, $-CH_2CH_2N(CH_3)_2$, $-CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$ cuando $Z_1 = 0$,

$R_1 = -CH_2CH_2N(CH_3)_2$, $-CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$ cuando $Z_1 = -N(R_6)-$ y R_6 representa un átomo de hidrógeno,

R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 y R'_5 denotan un átomo de hidrógeno,

R'_2 , R'_3 y R'' , que pueden ser idénticos o diferentes, denotan un átomo de hidrógeno o un radical metilo, y

R'_6 denota un átomo de hidrógeno o un radical metilo, etilo, $-O-(CH_2)_2-OH$, $-O-(CH_2)_3-OH$, $-O-(CH_2)_2-Het$ o $-O-(CH_2)_3-Het$ con Het representando un grupo pirrolidinilo o morfolino o imidazolilo o N-metilpiperacino o piperidino.

10. Composición para teñir fibras queratínicas que comprende, en un medio que es adecuado para el teñido, uno o más compuestos tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Composición según la reivindicación 10, **caracterizada porque** el o los compuestos tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 están presentes en una cantidad comprendida entre el 0,01 % y el 15 % en peso y preferentemente entre el 0,05 % y el 10 % en peso con respecto al peso total de la composición.

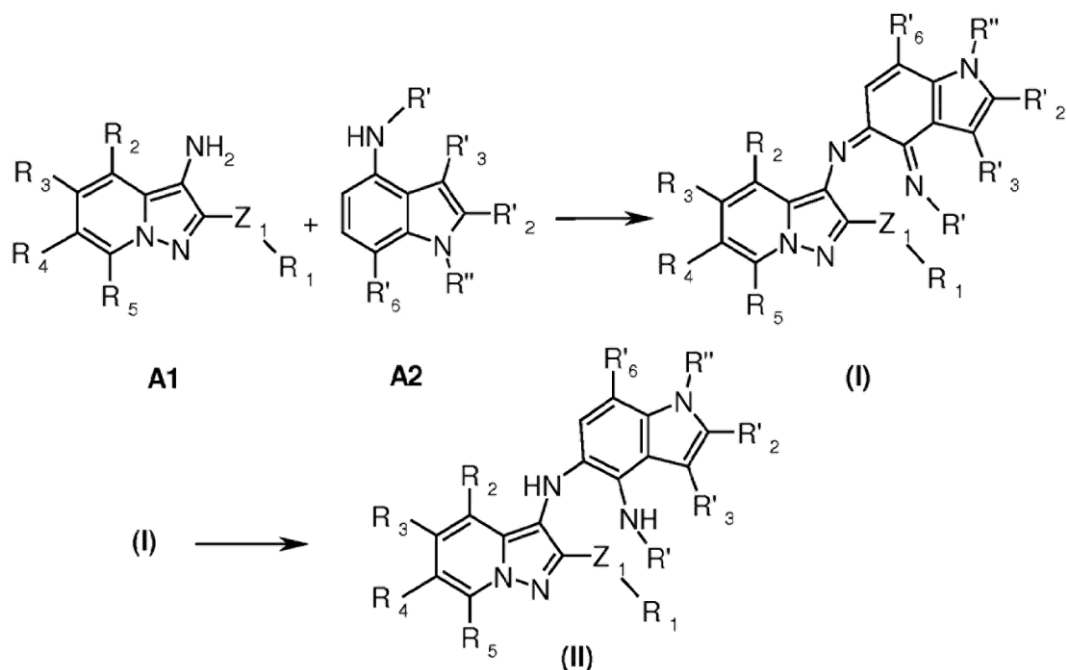
12. Composición según la reivindicación 10 u 11, **caracterizada porque** comprende también uno o más agentes oxidantes.

13. Uso de uno o más compuestos tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, para teñir fibras queratínicas.

14. Procedimiento para teñir fibras queratínicas, **caracterizado porque** se aplica en estas fibras al menos una composición de tinte según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12.

15. Procedimiento para preparar compuestos de fórmulas (I) y (II) tal como se define en cualquiera de las

reivindicaciones 1 a 9, según el esquema siguiente:



5 que consiste:

- en una primera fase, en hacer reaccionar un compuesto de pirazolo[1,5-a]piridina A1 que comprende un grupo amino en la posición 3 con un compuesto indol A2 que está libre en la posición 5 y que comprende en la posición 4 un grupo amino,

10

preferentemente, esta reacción se realiza i) en un disolvente prótico polar tal como en agua o una mezcla de agua/alcohol C₁-C₁₀ tal como etanol, ii) y/o en presencia de uno o más agentes de alcalinización, tal como se define más abajo, elegidos en particular entre hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, un carbonato mineral tal como carbonato de potasio, o un acetato, iii) y/o en presencia de un agente oxidante químico tal como peróxidos o persulfatos, iv) y/o a una temperatura entre temperatura ambiente, es decir 25 °C, y la temperatura de reflujo del disolvente, preferentemente a temperatura ambiente, y a continuación

15

- en una segunda fase, en mantener el medio de reacción en agitación durante un tiempo de entre 5 minutos y 48 horas, más en particular entre 30 minutos y 24 horas si la reacción se realiza a temperatura ambiente; y a continuación

20

- el producto de reacción (I) se purifica opcionalmente por medio de una técnica estándar tal como recristalización, filtración o cromatografía;

25

- según una variante, el compuesto (I), una vez purificado, se reduce usando un agente reductor tal como reducción catalítica con hidrógeno llevado sobre grafito, o usando metales de transición tales como paladio o níquel, o alternativamente por reducción con hidruros o borohidruros, o con derivados de ácidos tioglicólicos, para proporcionar el compuesto leuco (II); seguido opcionalmente por una etapa de purificación por medio de una técnica estándar tal como se menciona anteriormente para proporcionar el compuesto leuco (II);

30

- según otra variante, el compuesto (I) no se purifica, y se reduce usando un agente reductor tal como se menciona anteriormente para proporcionar el compuesto leuco (II), seguido opcionalmente por una etapa de purificación por medio de una técnica estándar tal como se menciona anteriormente.