

72 3 3

25 A



326003

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INTRODUCCION

SOLICITANTE: L'OREAL

RESIDENCIA: 14, rue Royale, PARIS

FRANCIA

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DEL
COLORANTE ALQUILAMINO-1-NITRO -2-(HIDROXIAL-
QUIL)-ALQUILAMINO-4-BENCENO".-

Prioridad: Patente n.º del

R/G.

326003



26 APR 1954

1 Ya se sabe como utilizar productos de nitroparafenilenodiamina substituída como productos activos que entran en la composición de soluciones para el teñido de fibras queratínicas y en particular de cabellos vivos.

5 Entre los diferentes substituyentes propuestos con el fin de obtener tonos o matices mas intensos que los que se pueden obtener utilizando a la nitroparafenilenodiamina propiamente dicha, se pueden citar los grupos alquilo y los grupos hidroxialquilo.

10 Se ha propuesto en especial la utilización de derivados trihidroxialquílicos de la nitroparafenilenodiamina, y particular los derivados trihidroxietilados que comprenden un radical hidroxietilo sobre el grupo amino en posición orto del grupo nitro y dos radicales hidroxietilo sobre el grupo amino en la posición meta del grupo nitro.

15 Sin embargo, la obtención en estado puro con un buen rendimiento industrial y sin una operación de purificación fastidiosa, de un derivado trihidroxilado del tipo mencionado, a partir de la nitroparafenilenodiamina, por ejemplo, por acción de una halohidrina, es muy difícil, ya que la substitución de los hidroxietilos por los hidrógenos de las funciones amina conduce en la práctica a la obtención no de un producto trihidroxietilado puro, sino de una mezcla de productos mono, di y tri-substituidos que poseen cada uno su propio poder de teñido, y que es acompañada a menudo de impurezas de naturaleza alquitranosa.

20 De acuerdo con las condiciones operativas bajo las cuales se efectúe esta reacción de substitución, varían las proporciones de tal mezcla y por consiguiente, no son reproducibles los tonos obtenidos mediante la utilización de

25

30



326003

26

1 esta mezcla.

El presente invento tiene por objeto un nuevo tipo de colorante nitrado para cabellos, y las composiciones de teñido preparadas partiendo de este nuevo tipo de colorante.

El nuevo colorante mencionado anteriormente es un alquilamino-1-nitro-2-(hidroxialquil)-alquilamino-4-benceno, que corresponde a la fórmula general:



en la cual R' y R'' representan a radicales alquilo inferior que poseen, por ejemplo, de 1 a 4 átomos de carbono y que pueden ser iguales o diferentes, y R representa a un radical hidroxialquilo que contiene, por ejemplo, de 2 a 4 átomos de carbono.

El invento comprende igualmente un procedimiento para la preparación de este colorante nuevo. Este procedimiento consiste en transformar a un amino-1-nitro-2-alquilamino-4-benceno, por alquilación, en un alquilamino-1-nitro-2-alquilamino-4-benceno, y en someter luego a este último compuesto a una hidroxialquilación, por ejemplo, por acción de una halohidrina.

En este procedimiento, la alquilación de la función amina en posición 1 es obtenido, de acuerdo con el invento, bloqueando la posición del átomo de hidrógeno llevado por el grupo amina en posición 4 por acción de anhídrido acético, bloqueando luego la posición de uno de los átomos de hidrógeno de la función amina en posición 1 por acción



326003

26

1 de sulfocloruro de paratolueno, sometiendo entonces al
producto obtenido a una alquilación por acción de un sulfa-
to neutro de alquilo y liberando finalmente a las dos po-
siciones bloqueadas anteriormente mediante la acción de
5 ácido sulfúrico para separar al grupo tosilo llevado por el
átomo de nitrógeno en posición 1, y luego con ácido clor-
hídrico para separar al grupo acetilo llevado por el átomo
de nitrógeno en posición 4.

El solicitante ha comprobado que en las condi-
10 ciones mencionadas anteriormente, la hidroxialquilación
en posición meta del grupo nitro se efectúa fácilmente
con buenos rendimientos industriales y sin impurezas. De
este modo como las sucesivas substituciones sobre el pro-
ducto inicial, de un grupo alquilo sobre uno de los grupos
15 amino, y luego de un grupo hidroxialquilo sobre el otro
grupo amino, se realizan sin dificultades, se tiene la se-
guridad de obtener un producto susceptible de suministrar
resultados constantes y siempre reproducibles, en razón del
hecho de que no ha sido mezclado a ningún otro producto
20 colorante secundario.

Se comprueba en particular que en el caso del
metilamino-1-nitro-2-(2'-hidroxietil)-metilamino-4-benceno,
se obtiene matices o tonos violeta intenso perfectamente
uniformes. Además conviene recalcar que este colorante tie-
25 ne buena afinidad con las fibras queratínicas de los cabe-
llos humanos, y que las tinturas para el cabello que per-
mite elaborar son particularmente resistentes a la acción
de los champús y no tienen ninguna acción colorante sobre
el cuero cabelludo.

30 Las composiciones de teñido o tinturas que uti-

326003

26



1 lizan los compuestos de acuerdo con el invento están cons-
tituidas por sencillas soluciones acuosas de dichos com-
puestos, preferentemente de pH alcalino. La utilización de
estas composiciones de teñido no necesita más que el agrega-
do de un oxidante para el desarrollo de la coloración. A
5 estas composiciones pueden ser agregados los diferentes
ingredientes utilizados por lo corriente en la técnica de
las tinturas para cabellos, tales como, por ejemplo di-
solventes orgánicos, espesadores, detergentes y lacas.

10 El tiempo de contacto de dichas soluciones de
teñido con los cabellos puede variar entre límites amplios
pero preferentemente es de 5 a 30 minutos.

 Se puede igualmente hacer variar la temperatura
de aplicación de dichas soluciones de tintura, pero en la ma-
15 yoría de los casos, se las utiliza preferentemente a la
temperatura ambiente. El pH de las soluciones es en gene-
ral de un valor entre 7,0 y 10,0 y preferentemente de en-
tre 8,0 y 9,5. Para ajustar el pH se puede utilizar como
20 substancia alcalina, simplemente el amoníaco o a cualquier
base orgánica, por ejemplo, una alquilamina, una alcanola-
mina o una amina heterocíclica. Se puede hacer variar en
forma notable la concentración de las soluciones de teñido
o tinturas, del colorante del tipo de acuerdo con el in-
25 vento, pero esta concentración es preferentemente de un va-
lor comprendido entre el 0,1 por ciento y el 3 por ciento.

 Debe notarse que puede mezclarse a los colo-
rantes nuevos entre sí e igualmente utilizarlos mezclados
con otros colorantes, ya se trate de colorantes nitrados,
30 colorantes azoicos, colorantes antraquinónicos o cualquier
otro tipo de colorante utilizado habitualmente para el te-

326003

26



1 fido del cabello.

Se describirá a continuación a título de ejemplo no limitativo un procedimiento para la preparación del metilamino-1-nitro-2-(2'-hidroxietil)-metilamino-4-benceno, debiéndose entender que para efectuar la alquilación no importa cual es el grupo alquilo de 2 a 4 átomos de carbono y que se puede reemplazar igualmente a la bromhidrina de etanodiol por una halohidrina de propanodiol o de butanodiol, con el fin de obtener colorantes hidroxipropilados o hidroxibutilados sobre el átomo de nitrógeno de la posición 4.

Preparación del amino-1-nitro-2-metilacetamino-4-benceno. Se disuelve 0,258 moles de amino-1-nitro-2-metilamino-4-benceno (es decir, 43,2 gramos) en 85 centímetros cubicos de dioxano y se agregan poco a poco, manteniendo la temperatura en 70°C, 0,266 moles de anhídrido acético (es decir, 25,2 gramos). Después de enfriar se obtienen 44,9 gramos del derivado acetilado que funde a la temperatura de 165° C.

Preparación del paratolueno-sulfonilamino-1-nitro-2-metilacetamino-4-benceno.

A una solución de 0,287 moles de amino-1-nitro-2-metilacetamino-4-benceno (es decir, 60 gramos) en 210 centímetros cúbicos de piridina, se agregan, a una temperatura de 40° a 45°C, poco a poco y con agitación, 0,43 moles de paratolueno-sulfocloruro (es decir, 82 gramos). Una vez completado la adición, se mantiene la mezcla de la reacción durante dos horas a la temperatura de 45°C, se vierte en un litro de agua fría, se agrega soda con el fin de que el producto buscado sea de la forma de tosilato de sodio y des-

326003

26 ABR



1 pues se extrae con la ayuda de metil isobutil cetona, al
 producto inicial no transformable, Se acidifica a la fase
 acuosa con ácido clorhídrico y, después de algunas horas
 de enfriamiento, se obtienen 72 gramos de paratolueno-sulfoni
 5 lamino-1-nitro-2-metilacetamido-4-benceno, el cual, des-
 pues de su recristalización en alcohol se funde a la tem-
 peratura de 120°C.

<u>Análisis del producto obtenido:</u>		
	<u>Calculado</u>	<u>Hallado</u>
Carbono (por ciento)	52,89	53,03-52,82
10 Hidrógeno (por ciento)	4,68	4,55- 4,59
Nitrógeno (por ciento)	11,57	11,53-11,70

Preparación del metil-paratolueno-sulfonilami-
 no-1-nitro-2-metilacetamino-4-benceno.

15 A una solución de 0,110 moles de paratolueno-
 sulfonil-amino-1-nitro-2-metilacetamino-4-benceno (es de-
 cir, 40 gramos) en 170 centímetros cúbicos de soda normal,
 se agregan poco a poco con agitación, 0,16 moles de sulfa-
 to de metilo (es decir, 15,7 centímetros cúbicos) manteniend
 do la temperatura en un valor entre 40°C a 45°C. Después
 20 de enfriar, se enjuagan y se lavan con agua 40,5 gramos
 de metil-paratolueno-sulfonilamino-1-nitro-2-metilaceta-
 mino-4-benceno, el cual después de su recristalización en
 ácido acético, funde a la temperatura de 225°C.

<u>Análisis del producto obtenido:</u>		
	<u>Calculado</u>	<u>Hallado</u>
25 Carbono (por ciento)	54,11	54,08 a 54,04
Hidrógeno (por ciento)	5,04	5,06 a 4,92
Nitrógeno (por ciento)	11,14	11,35 a 11,30

Preparación del metilamino-1-nitro-2-metilace-
 tino-benceno.

30 Se agregan poco a poco con agitación, 0,088



1 moles de metil-paratolueno-sulfonilamino-1-nitro-2-metila-
 cetamino-4-benceno (es decir, 33,35 gramos) a 62 centímetros
 cubicos de ácido sulfurico enfriado en hielo. Una vez
 completado el agregado, se deja reposar a la mezcla de la
 5 reacción durante 4 horas a la temperatura de 15º C. Se vier-
 te sobre 500 gramos de hielo picado y después se enjuagan
 y se lavan con agua 16 gramos del metilamino-1-nitro-2-me-
 tilacetamino-4-benceno que se funde a la temperatura de
 158º C después de su cristalización en acetato de etilo.

10 Análisis del producto obtenido:

	<u>Calculado</u>	<u>Hallado</u>
Carbono (por ciento)	53,81	53,56 a 53,73
Hidrógeno (por ciento)	5,83	5,70 a 5,69
Nitrógeno (por ciento)	18,83	19,17 a 19,05

15 Preparación del metilamino-1-nitro-2-metilamino-4-
benceno.

Se calienta a reflujo durante dos horas 0 05 mo-
 les de metilamino-1-nitro-2-metilacetamino-4-benceno (es
 decir 11,2 gramos) en 26 centímetros cúbicos de ácido clor-
 hídrico concentrado con 26 centímetros cúbicos de agua. Des-
 20 pues de enfriar, se enjuaga el producto buscado en la forma
 de clorhidrato. Este clorhidrato es disuelto en agua calien-
 te y se agrega amoníaco hasta alcanzar un pH alcalino; des-
 pues de enfriar se obtienen 8 gramos de metilamino-1-nitro-2-
 metilamino-4-benceno que se funde a la temperatura de 114º C.

25 Análisis del producto obtenido:

	<u>Calculado</u>	<u>Hallado</u>
Carbono (por ciento)	53,00	52,67 a 52,52
Hidrógeno (por ciento)	6,07	6,05 a 6,09
Nitrógeno (por ciento)	23,21	23,32 a 23,36

30 Preparación del metilamino-1-nitro-2-(2'-hidroxie-
til)-metilamino -4-benceno.



326003 26

1 Se mezclan 0,033 moles de metilamino-1-nitro-2-
 metilamino-4-benceno (es decir, 6 gramos), 50 centímetros
 cúbicos de agua y 3,5 gramos de carbonato de calcio y se ha-
 ce hervir con reflujo. Se agregan entonces gota a gota 0,0695
 5 moles de bromhidrina de glicol (es decir, 4,9 centímetros
 cubicos). Después de 3 horas de reflujo, se enfría, se aci-
 difica con 20 centímetros cúbicos de ácidos clorhídrico con-
 centrado y se extrae el producto con acetato de etilo para
 eliminar las impurezas. Se agrega amoníaco en fase acuosa
 hasta alcanzar un pH alcalino y se obtienen 5,7 gramos de
 10 metilamino-1-nitro-2-(2'-hidroxietil)-metilamino-4-benceno
 prácticamente puro que se funde a la temperatura de 92,5°C.

Análisis del producto obtenido: Calculado Hallado

	Carbono (por ciento)	53,33	53,21 a 53,24
15	Hidrógeno (por ciento)	6,66	6,97 a 6,85
	Nitrógeno (por ciento)	18,66	18,90 a 18,66

Se darán a continuación dos ejemplos no limitati-
 vos de utilización de los colorantes de acuerdo con el in-
 vento, en una composición de teñido o tintura para cabellos.

EJEMPLO 1

20 Se prepara la siguiente solución:
 metilamino-1-nitro-2-(2'-hidroxietil)-metilamino-4-benceno
 1 gramo.
 alcohol láurico oxietilenado con 10,5 moléculas de óxido de
 etileno 5 gramos.
 25 amoníaco, cantidad suficiente hasta alcanzar un pH de, 7,0
 agua
 cantidad suficiente para llegar a 100 gramos.

Esta solución es aplicada sobre cabellos 100 por
 ciento blancos durante 10 minutos. Después de un tiempo de
 30 pausa, se enjuaga, se lavan con champú y se secan los cabe-

326003

26 ABR 1958



1 llos. Se obtiene un tomo malva intenso.

EJEMPLO 2

Se prepara la siguiente solución:

5 metilamino-1-nitro-2-(2'-hidroxietil)-metilamino-4-bence-
no 0,46 gramos,
amino-1-nitro-2-metilamino-4-benceno 0,06 gramos,
nitro-metafenileno-diamina, 0,05 gramos,
nitro-parafenileno-diamina 0,02 gramos,
10 alcohol láurico oxietileno de 9 moléculas de óxido de
etileno 5,00 gramos,
amoníaco, cantidad suficiente hasta alcanzar un pH de 9,0
agua, cantidad suficiente hasta llegar a los 100,00 gramos.

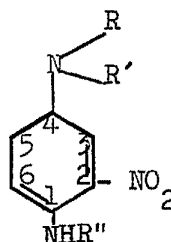
Esta solución es aplicada sobre cabellos 100 por
15 ciento blancos. Se observa un tiempo de pausa de 15 a 20 minu-
tos, después de lo cual los cabellos son lavados, tratados
con champú y secados. Se obtiene un matiz castaño claro co-
brizo.

20 Deberá entenderse que el procedimiento de prepa-
ración y los ejemplos de aplicación que se acaban de des-
cribir pueden ser modificados en cualquier forma deseable,
sin apartarse por ello del ámbito del invento.

En resumen la Patente de Introducción que se so-
licita recaerá sobre las siguientes:

-REIVINDICACIONES-

25 1.-Un procedimiento para la preparación del colo-
rante alquilamino-1-nitro-2-(hidroxialquil)-alquilamino-4-
benceno, de fórmula:



30



326003

26

1 en la cual R' y R'' representan a radicales alquilo inferior
que poseen, por ejemplo, de 1 a 4 átomos de carbono, y que
pueden ser iguales o diferentes, y R representa a un ra-
dical hidroxialquilo que contiene, por ejemplo de 2 a 4
5 átomos de carbono, caracterizado por el hecho de que se blo-
quea la posición del átomo de hidrógeno llevado por el gru-
po amino en la posición 4 de una amino-1-nitro-2-alquila-
mino-4-benceno por acción del anhídrido acético, se bloquea
igualmente la posición ocupada por uno de los átomos de
10 hidrógeno de la función amina en la posición 1, por acción
del sulfocloruro de paratolueno, se somete entonces al pro-
ducto obtenido a una alquilación por acción de un agente de
alquilación tal como un sulfato de alquilo, se liberan
luego las dos posiciones bloqueadas anteriormente por acción
15 del ácido sulfúrico y del ácido clorhídrico sobre el pro-
ducto alquilado y se hace actuar finalmente a una halohidri-
na de un alcanodiol de 2 a 4 átomos de carbono para provocar
una hidroxialquilación sobre el átomo de nitrógeno de la
posición 4.

20 2.-Un procedimiento de acuerdo con la reivindica-
ción 1, caracterizado por el hecho de que la halohidrina
utilizada es la bromhidrina de etanodiol.

3.-Un procedimiento de acuerdo con la reivindica-
ción 1, caracterizado por el hecho de que el agente de al-
25 quilación utilizado es el sulfato neutro de metilo.

4.-Un procedimiento de acuerdo con la reivindica-
ción 1, caracterizado por el hecho de que el producto ini-
cial utilizado es el amino-1-nitro-2-metilamino-4-benceno.

3260036 APR 26 1966



1 5.-Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DEL COLORANTE ALQUI-
LAMINO-1-NITRO-2-(HIDROXIALQUIL)-ALQUILAMINO-4-BENCENO".

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente Memoria descriptiva que consta de doce páginas
mecanografiadas.

Madrid, 26 de abril 1.966

BERNARDO UNGRIA
p.p.

10 fdo. (Juan Pedraza)

10

15

20

25

30