



Nº 380.632

10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

380632

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: L' O R E A L

RESIDENCIA: 14, rue Royale, PARIS, Francia

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE COLORANTES DE TIPO INDO, COMO LAS
INDOANILINAS"

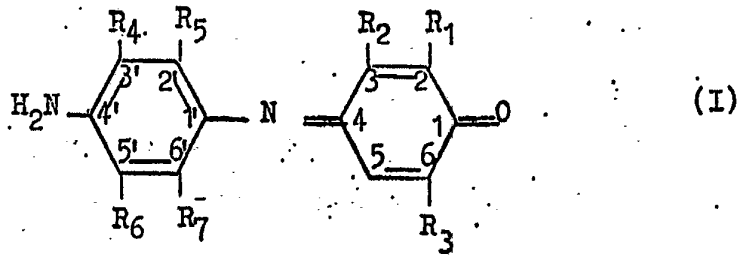
Prioridad: Patente luxemburguesa n.º 58.848 del 11-6-69

RJ.



380632

Este invento tiene por objeto un procedimiento para la preparación de colorantes de tipo indo como indoanilinas - de fórmula general:



10 donde

R_1 y R_3 , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo o alcoxi inferior, un resto uréido o una agrupación $-NHCOR$ (donde R representa un radical alquilo inferior).

R_2 representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo o alcoxi inferior, un resto uréido, un resto $-NHCOR$ (donde R representa un radical alquilo inferior) o un resto $-NHR_8$, representando R_8 un átomo de hidrógeno, un radical alquilo inferior, hidroxialquilo inferior o carbamilmético, con la condición de que cuando R_2 es un resto $-NHR_8$, R_3 no puede ser un átomo de hidrógeno,

R_4 , R_5 , R_6 y R_7 representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un resto alquilo o alcoxi inferior, entendiéndose que los términos "radicales alquilo o alcoxi inferiores" se refieren en -

⁻³
380632



1 todo lo anterior a radicales alquilo o alcoxi que
contienen de 1 a 4 átomos de carbono.

Otro objeto de esta invención lo constituyen las -
composiciones tintóreas para fibras queratínicas, en espe-
5 cial para cabellos humanos, que contienen en solución por
lo menos una indoanilina de fórmula general (I).

Las composiciones tintóreas del invento pueden ser
soluciones acuosas pero también soluciones hidroalcohóli-
cas que contienen además una resina cosmética, en cuyo caso
10 constituyen lo que se ha convenido denominar lociones de -
marcado coloreadas, aplicables sobre los cabellos humedeci-
dos antes del marcado.

Las composiciones del invento pueden contener de 0,02
a 0,3 % en peso de colorante de fórmula I, pero de preferen-
15 cia contienen de 0,05 a 0,2 % de estos colorantes.

Las indoanilinas de fórmula I pueden ser utilizadas
por sí solas, en cuyo caso permiten obtener tintes que va-
rían del púrpura al azul verdoso.

Igualmente pueden ser utilizadas en mezcla con otros
20 colorantes capilares, por ejemplo colorantes azoicos o an-
traquinónicos.

El pH de las composiciones del invento puede variar
entre amplios límites. Así, en general está comprendido en-
tre 5 y 11, pero preferentemente entre 7 y 11.

25 Las composiciones del invento pueden presentarse en
forma de simples soluciones acuosas o hidroalcohólicas. No
obstante, pueden contener igualmente espesadores y presen-
tarse en forma de cremas o geles.

30 Las composiciones del invento pueden contener además

- 4
380632



1 diferentes ingredientes habitualmente utilizados en cosmética, por ejemplo agentes humectantes, agentes dispersantes, agentes ahuecantes, agentes de penetración, emolientes o perfumes. Por otra parte, pueden ser acondicionadas
5 en envases para aerosoles.

Las composiciones del invento pueden prepararse muy fácilmente disolviendo en agua, o en una mezcla de agua y alcohol, uno o varios compuestos de fórmula I, en mezcla o no con otros colorantes.

10 La tintura de las fibras queratínicas, en especial de los cabellos humanos, mediante las composiciones tintóreas del invento que son soluciones acuosas se realiza de la forma habitual por aplicación de la composición sobre las fibras a teñir, con las que se deja en contacto durante un tiempo que oscila entre 5 y 30 minutos, seguido de
15 enjuagado y eventualmente de lavado y secado de las fibras.

Las composiciones del invento que constituyen lociones capilares de marcado contienen en solución hidro-alcohólica por lo menos una resina cosmética y por lo menos un
20 compuesto de fórmula I.

Entre las resinas cosméticas que pueden entrar en la composición de las lociones de marcado del invento se pueden citar la polivinilpirrolidona, los copolímeros de ácido crotónico y acetato de vinilo, vinilpirrolidona y acetato de vinilo, anhídrido maleico y éter butilvinílico, etc.
25 Estas resinas se utilizan en la proporción de 1 a 3 % en peso.

Los alcoholes adecuados para la realización de las lociones de marcado del invento son los de bajo peso molecular, preferiblemente etanol o isopropanol. Estos alcoho-
30



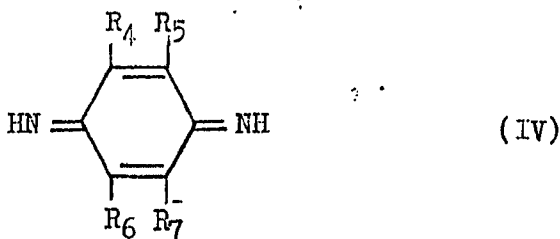
380632 L1

1 les se utilizan en la proporción de 20 a 50 % en peso.

Las lociones de marcado del invento se emplean de la forma habitual por aplicación sobre los cabellos húmedos previamente lavados y enjuagados, seguido de arrollamiento y secado de los cabellos.

5 Entre las indoanilinas de fórmula I, aquellas en las que por lo menos dos de los radicales R_1 a R_7 son diferentes de un átomo de hidrógeno y R_5 y R_7 no son simultáneamente dos átomos de cloro, son compuestos nuevos que constituyen otro objeto del presente invento.

10 Las indoanilinas del invento pueden ser preparadas según un procedimiento nuevo puesto a punto por la firma solicitante, cuyo procedimiento consiste en oxidar en una primera fase una para-fenilendiamina de fórmula II a quinon-di-imina de fórmula:



20 (donde los radicales R_4 , R_5 , R_6 y R_7 tienen el significado dado anteriormente, con la condición de que por lo menos dos de estos radicales no son átomos de hidrógeno) y condensar en una segunda fase la quinon-di-imina obtenida con un compuesto fenólico de fórmula III.

25 La oxidación de la para-fenilendiamina de partida a quinon-di-imina se realiza calentando a una temperatura comprendida entre 30 $^{\circ}$ y 70 $^{\circ}$ C, en un disolvente anhidro como éter etílico o éter isopropílico, en presencia de un oxidante suave que, por ejemplo, puede ser óxido de plata u óxido

30



380632

1

de plomo. La presencia de un oxidante suave como los citados constituye un factor crítico de esta invención, ya que un oxidante más fuerte no permitiría obtener y aislar la quinon-di-imina con un rendimiento industrialmente satisfactorio.

5

La quinon-di-imina obtenida se aísla por filtración seguida de evaporación del filtrado hasta sequedad y se purifica por recristalización en un disolvente anhidro antes de ser condensada sobre el compuesto fenólico, efectuándose esta condensación a la temperatura ambiente y en un medio acuoso, preferiblemente amoniacal, o en un disolvente inerte, - por ejemplo éter o benceno.

10

Las quinon-di-iminas preparadas en la primera fase de este nuevo procedimiento del invento son, con excepción de la duroquinon-di-imina, compuestos nuevos que constituyen un último objeto del presente invento.

15

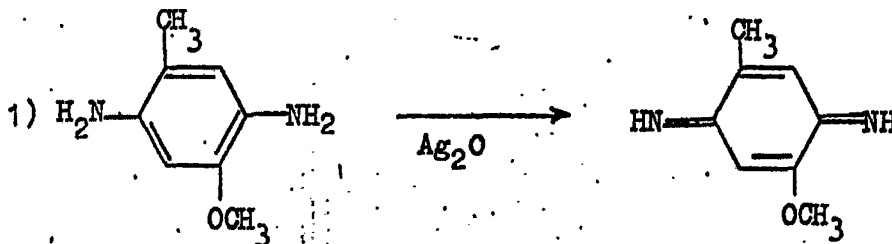
Los ejemplos que siguen están destinados a ilustrar los diferentes aspectos del presente invento, debiendo entenderse que no presentan ningún carácter limitativo. Las temperaturas indicadas en estos ejemplos están expresadas en grados Celsius.

20

EJEMPLO 1

Preparación de N-[(4'-amino-2'-metoxi-5'-metil)fenil]-3-amino-2,6-dimetil-benzoquinonimina. Se realiza según el siguiente esquema de reacción:

25



30



380632

1

8

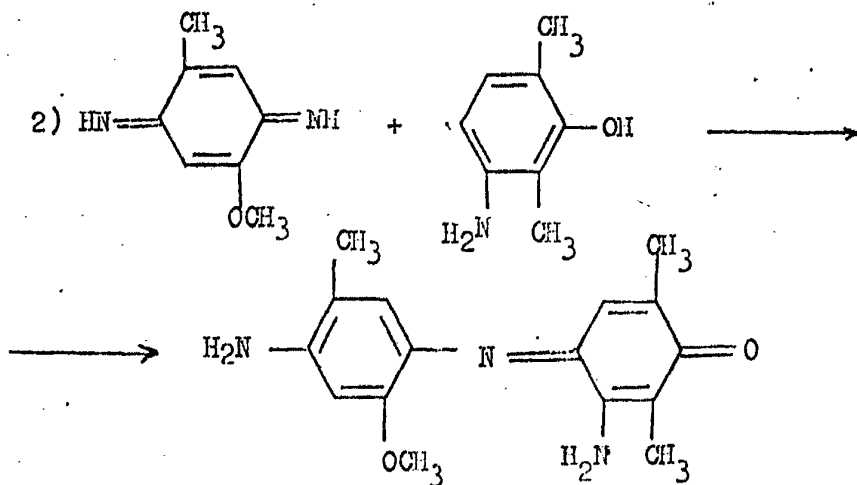
10

18

20

28

30



Primera fase: Preparación de 2-metil-5-metoxi-benzoquinon-di-imina.

Se introducen 0,056 moles (8,56 g) de 2-metil-5-metoxi-para-fenilendiamina en 850 cm³ de éter isopropílico anhidro a los que se han adicionado 0,085 moles (19,7 g) de óxido de plata y 55 g de sulfato sódico anhidro. Se agita la mezcla durante 2 horas manteniendo su temperatura entre 30 y 40°. Después de enfriar, se elimina el sulfato sódico y la plata por filtración y el filtrado se evapora a vacío hasta sequedad. El residuo seco, después de recristalización en una mezcla de benceno y hexano, proporciona 5,8 g de 2-metoxi-5-metil-benzoquinon-di-imina que funde a 96°.

<u>Análisis</u>	Calculado para <u>C₈H₁₀N₂O</u>	<u>Encontrado</u>
C %	64,00	64,17
H %	6,66	6,74
N %	18,66	18,58



380632

1 Segunda fase: Preparación de N-[(4'-amino-2'-metoxi-5'-me-
til)fenil] -3-amino-2,6-dimetil-benzoquinoni-
mina.

5 Se disuelven 0,01 moles (1,50 g) de 2-metoxi-5-me-
til-benzoquinon-di-imina en 100 cm³ de éter anhidro. Se añá-
den 0,01 moles (1,37 g) de 3-amino-2,6-dimetilfenol disuel-
tos en 50 cm³ de éter anhidro. Se deja en reposo la mezcla
de reacción durante 4 horas a la temperatura ambiente, se -
elimina el disolvente a vacío y el residuo se cristaliza en
10 una mezcla de piridina y agua. La indoanilina así obtenida
funde a 145º.

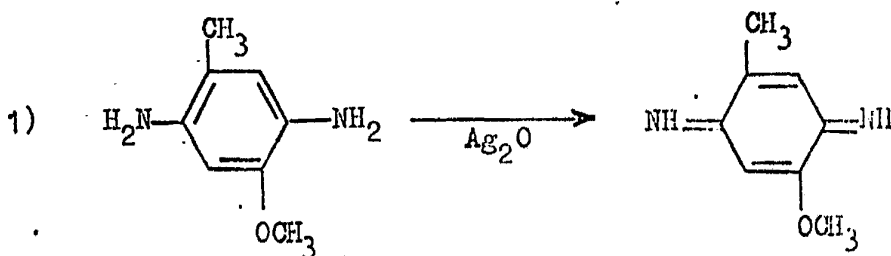
Peso molecular calculado para C₁₆H₁₉N₃O₂ 285

15 Peso molecular encontrado por valoración
potenciométrica efectuada con ácido -
perclórico en metil-isobutil-cetona 277

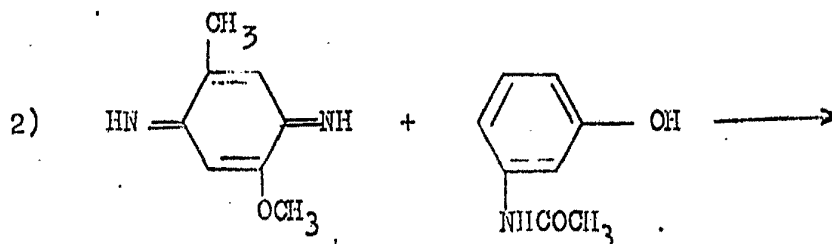
EJEMPLO 2

Preparación de N-[(4'-amino-2'-metoxi-5'-metil)fe-
nil] -3-acetilamino-benzoquinonimina se realiza según el si-
guiente esquema de reacción:

20



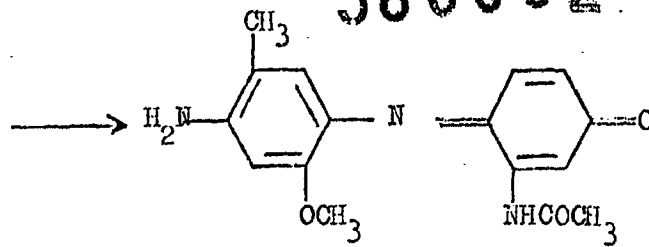
25



30



380632



10

**Primera fase: Preparación de 2-metil-5-metoxi-benzoquino-ni-
mina**

Esta preparación se efectúa de la forma descrita en la primera fase del Ejemplo 1.

15

**Segunda fase: Preparación de N-[(4'-amino-2'-metoxi-5'-me-
til)fenil]-3-acetilamino-benzoquinonimina**

Se disuelven 0,03 moles (0,4 g) de 3-acetilamino-fenol en 70 cm³ de agua a los que se han adicionado 10 cm³ de amoniacó de 22°B. A esta solución se añaden 0,0035 moles (0,52 g) de 2-metil-5-metoxi-benzoquinon-di-imina disueltos en 50 cm³ de agua. Se agita la mezcla durante media hora y después se filtran 0,62 g de la indoanilina deseada que fun-
de a 252°.

Peso molecular calculado para C₁₆H₁₇O₃N₃ 299

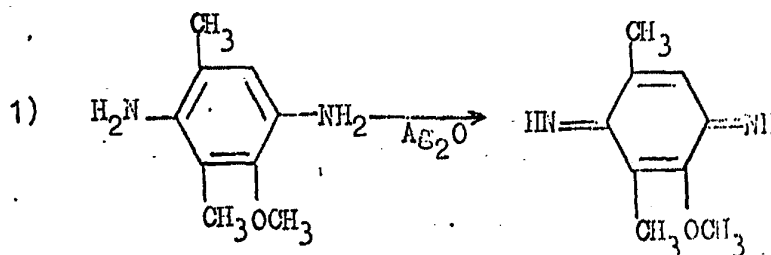
20

Peso molecular encontrado por valoración
potenciométrica efectuada con ácido -
perclórico en medio acético 290

EJEMPLO 3

25

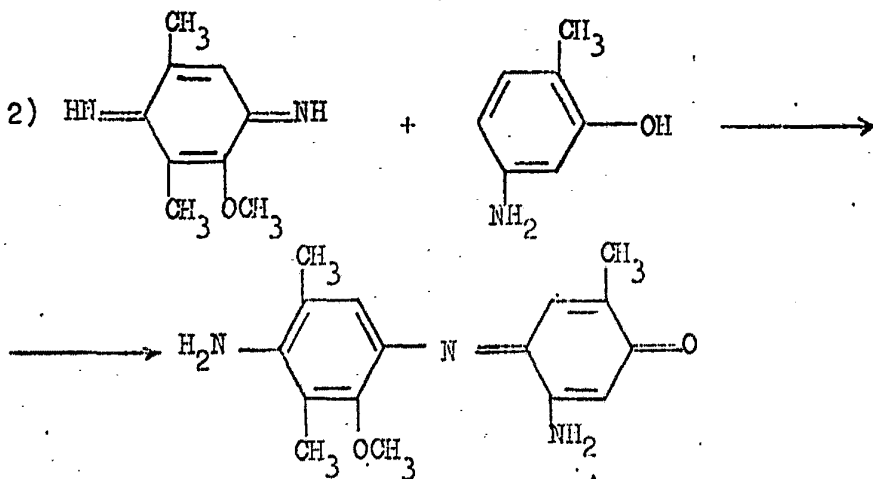
Preparación de N-[(4'-amino-3, 5'-dimetil-2'-metoxi)fenil]-3-amino-6-metil-benzoquinonimina se realiza según el siguiente esquema de reacción:



380632



1



5

10

Primera fase: Preparación de 3,5-dimetil-2-metoxi-benzoquinon-di-imina

Se introducen 0,037 moles (6,10 g) de 2-metoxi-3,5-dimetil-para-fenilendiamina en 350 cm³ de éter anhidro a los que se han adicionado 0,055 moles (12,7 g) de óxido de plata y 35 g de sulfato sódico anhidro. Se lleva la mezcla a reflujo durante 2 horas, manteniendo una buena agitación. Después de enfriar, se separa por filtración el sulfato sódico y la plata y el filtrado se evapora a vacío hasta sequedad. El residuo seco, después de recristalización en ciclohexano, funde a 47º.

15

20

<u>Análisis</u>	Calculado para <u>C₉H₁₂N₂O</u>	<u>Encontrado</u>
N %	17,07	17,25 - 16,82

25

Segunda fase: Preparación de N-[(4'-amino-3', 5'-dimetil-2'-metoxi)fenil]-3-amino-6-metil-benzoquinonimina

Se disuelven 0,0028 moles (0,34 g) de 5-amino-2-metilfenol en 70 cm³ de agua a los que se han adicionado 10 cm³ de amoníaco de 22ºB. A esta solución se agregan 0,036 moles (0,59 g) de 3,5-dimetil-2-metoxi-benzoquinon-di-imina

30



380632

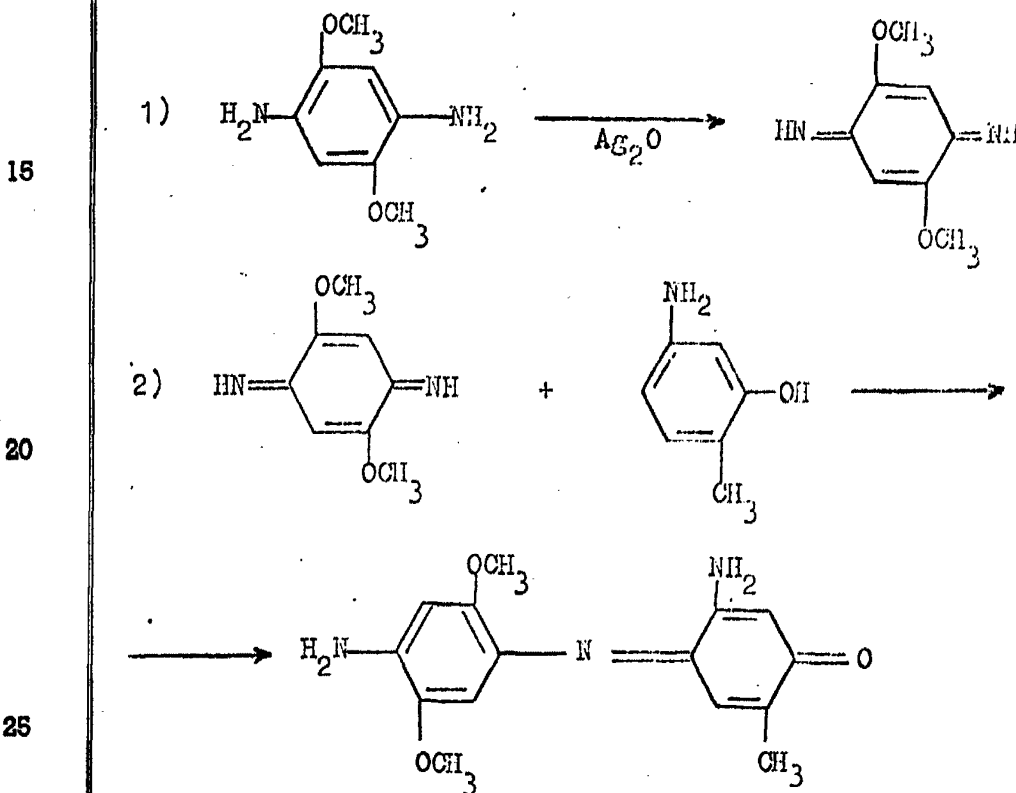
1 en 60 cm³ de agua. Se agita la mezcla durante 30 minutos y después se filtran 0,55 g de la indoanilina deseada, que funde a 205^o.

Peso molecular calculado para C₁₆H₁₉N₃O₂ 285

5 Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica efectuada con ácido - perclórico en metil-isobutil-cetona 286

EJEMPLO 4

10 Preparación de N-[(4'-amino-2', 5'-dimetoxi)fenil]-3-amino-6-metil-benzoquinonimina se realiza según el esquema de reacción siguiente:



Primera fase: Preparación de 2,5-dimetoxi-benzoquinon-di-imina

30 Se introducen 0,06 moles (10 g) de 2,5-dimetoxi-pa-ra-fenilendiamina en 1 litro de éter isopropílico anhidro.



380632

1

Se añaden 21 g de óxido de plata y 48 g de sulfato sódico anhidro. Se lleva la mezcla a reflujo durante 6 horas manteniendo una buena agitación. Después de enfriar, se separa por filtración el sulfato sódico y la plata y el filtrado se evapora a vacío hasta sequedad. El residuo seco, después de recristalización en una mezcla de benceno y éter de petróleo, proporciona la 2,5-dimetoxi-benzoquinon-di-imina pura, que funde a 184^o.

5

10

<u>Análisis</u>	<u>Calculado para</u> <u>C₈H₁₀N₂O₂</u>	<u>Encontrado</u>
C %	57,80	57,79 - 57,60
H %	6,03	6,12 - 6,06
N %	16,87	16,80 - 16,85

15

Segunda fase: Preparación de N-[(4'-amino-2', 5'-dimetoxi)fenil]-3-amino-6-metil-benzoquinonimina

Se disuelven 0,02 moles (0,246 g) de 3-amino-6-metilfenol en 30 cm³ de agua a los que se han adicionado 5 - cm³ de amoniaco de 22^oB. A esta solución se añaden 0,02 moles (0,332 g) de 2,5-dimetoxi-benzoquinon-di-imina disueltos en 60 cm³ de agua. Se agita la mezcla durante 20 minutos y después se filtran 0,125 g de la indoanilina deseada, que funde a 104^o.

20

EJEMPLO 5

Se prepara la solución tintórea siguiente:

25

Compuesto del Ejemplo 4	0,2 g
Alcohol de 96 ^o	20 g
Agua c.s. para	100 g
Amoniaco de 22 ^o B c.s. para	pH 9,5

30

Esta solución es aplicada durante 20 minutos sobre cabellos 95 % blancos. Después de enjuagado y champú se -



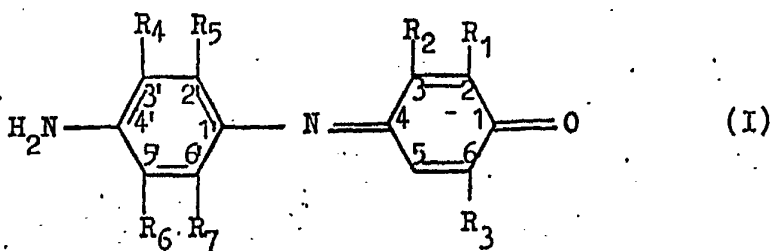
380632

1 obtiene una coloración gris ceniza.

En resumen, la patente de invención que se solicita de
berá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento de preparación de colorantes de tipo
indo, como las indoanilinas de fórmula I



donde

15 R_1 y R_3 , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo o alcoxi inferior, un resto ureido o una agrupación $-NHCOR$ (donde R representa un radical alquilo inferior),

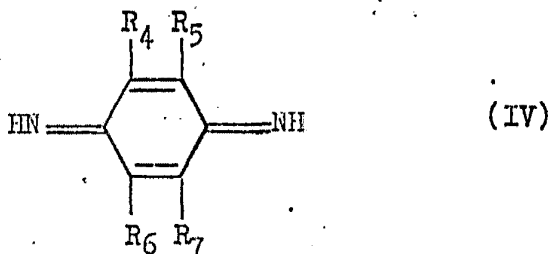
20 R_2 representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo o alcoxi inferior, un resto ureido, un resto $-NHCOR$ (donde R representa un radical alquilo inferior) o un resto $-NHR_3$, representando R_3 un átomo de hidrógeno, un radical alquilo inferior, hidroxialquilo inferior o carbamilmétilo, con la condición de que cuando R_2 es un resto $-NHR_3$, R_3 no puede ser un átomo de hidrógeno;

25 R_4 , R_5 , R_6 y R_7 representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un resto alquilo o alcoxi inferior
30 estando caracterizado este procedimiento por oddar, en una -

- 14 -
380632



1 primera fase, una para-fenilendiamina de fórmula II a quinon-di-imina de fórmula:



10 efectuándose esta oxidación por calefacción de la para-fenilendiamina en solución en un disolvente anhidro, a una temperatura comprendida entre 30 y 70°C en presencia de un oxidante suave y por condensar, en una segunda fase, después de aislar y purificar la quinon-di-imina así obtenida, esta quinon-di-imina con un compuesto fenólico de fórmula III, efectuándose esta condensación a la temperatura ambiente en un medio acuoso o en un disolvente inerte.

15 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente anhidro utilizado en la reacción de oxidación que constituye la primera fase del procedimiento es éter etílico o éter isopropílico.

20 3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque el oxidante suave empleado es óxido de plata u óxido de plomo.

25 4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado por aislar la quinon-di-imina de fórmula IV por filtración seguida de evaporación del filtrado hasta sequedad.

30 5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado por purificar la quinon-di-imina de fórmula IV por recristalización en un disolvente anhidro como ciclohexano, benceno, hexano o una mezcla de tales disolventes.

