



JUN. 1970

381014

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE <u>C07</u> <u>A-61</u>
SUBCLAS <u>C</u> <u>K</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: L' O R E A L

RESIDENCIA: 14, rue Royale, PARIS, Francia.

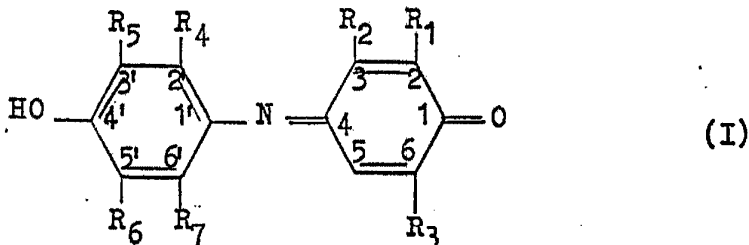
ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE
INDOFENOLES".

Prioridad: Patente luxemburguesa n.º 58.954 del 25-6-69



JUN 1970

Este invento se refiere a nuevos indofenoles de fórmula general:



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 ureido o una agrupación $-NHCOR$ (donde R representa un radical alquilo inferior),

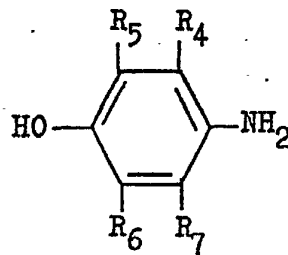
R_2 representa un resto ureido, un resto $-NHCOR$ (donde R representa un radical alquilo inferior) o un resto $-NHR_8$, siendo R_8 un átomo de hidrógeno, un radical alquilo inferior, hidroxialquilo inferior o carbamilo metilo, con la condición de que cuando R_2 es un resto $-NHR_8$, R_3 no puede ser 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 lo que antecede a radicales alquilo o alcoxi que contienen de 1 a 4 átomos de carbono.

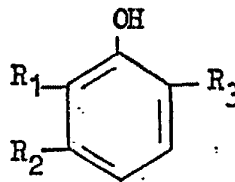
Los indofenoles del invento pueden ser preparados por tres procedimientos diferentes, dos de los cuales ya han sido descritos para la obtención de compuestos del mismo tipo, siendo nuevo el tercero.

Así, pueden ser obtenidos, de forma conocida, por condensación de un para-aminofenol de fórmula:



(II)

5 con un compuesto fenólico de fórmula:



(III)

10 (en las cuales los radicales R_1 a R_7 tienen el significado dado anteriormente), realizándose esta condensación en un medio acuoso a pH igual o superior a 8 y a una temperatura comprendida entre 0° y 40°C , en presencia de un oxidante que puede ser el aire, agua oxigenada, persulfato potásico

15 o hipoclorito sódico.

Entre los compuestos fenólicos utilizables para preparar los compuestos del invento, conviene mencionar los siguientes: 5-amino-2-metilfenol, 5-amino-2-clorofenol, 3-acetilaminofenol, 2-metil-5-metilaminofenol, 5-carbamilmetilamino-2-metilfenol, 3-amino-2,6-dimetilfenol, 3-acetilamino-2,6-dimetilfenol y 5-acetilamino-2-metilfenol.

20

Los para-aminofenoles utilizables en la preparación de los indofenoles del invento son, por ejemplo, el para-aminofenol, 4-amino-2-metilfenol, 4-amino-2,6-dimetilfenol, 4-amino-2-clorofenol, 4-amino-5-metoxi-2-metilfenol y 4-amino-3-metilfenol.

25

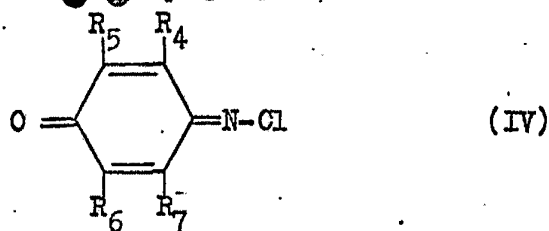
Los indofenoles del invento pueden ser preparados igualmente por condensación de una quinonimina clorada de fórmula:

30



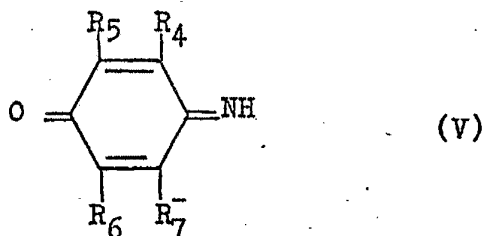
1970

381014



5 con un compuesto fenólico de fórmula (III), realizándose esta condensación en medio alcalino.

Finalmente, los indofenoles de fórmula (I) pueden ser preparados siguiendo un procedimiento nuevo, puesto a punto por la firma solicitante, que consiste en oxidar en una primera fase un para-aminofenol de fórmula (II) a quinonimina de fórmula:



15 y condensar, en una segunda fase, esta quinonimina con un compuesto fenólico de fórmula (III).

La oxidación del para-aminofenol de partida a quinonimina se realiza calentando a una temperatura comprendida entre 30° y 70°C, en un disolvente anhidro como éter etílico o éter isopropílico, en presencia de un oxidante suave que puede ser, por ejemplo, óxido de plata u óxido de plomo.

20 La quinonimina obtenida se separa por filtración seguida de evaporación del filtrado a sequedad y se purifica por recristalización en un disolvente anhidro antes de ser condensada con el compuesto fenólico, realizándose esta condensación a la temperatura ambiente y en un medio acuoso, preferentemente amoniacal o en un disolvente inerte como éter o benceno.

30 Los nuevos compuestos del invento constituyen colo-

381014



1 rantes que encuentran una aplicación interesante en el
teñido de las fibras queratínicas, especialmente de los ca-
bellos humanos.

5 Por consiguiente, el presente invento tiene igual-
mente por objeto el nuevo producto industrial que constitu-
ye una composición tintórea para fibras queratínicas, es-
pecialmente para cabellos humanos, caracterizada por el he-
cho de que contiene por lo menos un compuesto de fórmula
(I).

10 Las composiciones tintóreas del invento pueden con-
tener solamente indofenoles de fórmula (I) y en este caso
permiten obtener tonos interesantes que se encuentran en la
gama de los rosas anaranjados.

15 Sin embargo, es posible mezclar los colorantes del
invento con colorantes tales como indoanilinas o con colo-
rantes habitualmente utilizados para el teñido de los ca-
bellos, por ejemplo colorantes azoicos o antraquinónicos.

20 Las composiciones del invento se presentan general-
mente en forma de soluciones acuosas que pueden ser prepa-
radas muy fácilmente por disolución en agua de uno o va-
rios compuestos de fórmula (I), en mezcla o no con otros
colorantes. No obstante, pueden contener también espesadores
y presentarse en forma de cremas o geles.

25 Las composiciones del invento pueden contener además
diferentes ingredientes habitualmente utilizados en cosmé-
tica, por ejemplo agentes humectantes, agentes dispersan-
tes, agentes de hinchamiento, agentes de penetración, emo-
lientes o perfumes. Por otra parte, pueden estar acondicio-
nados en frascos para aerosol.

30 El pH de las composiciones tintóreas del invento pue

381014



1

de variar entre amplios límites y en general está comprendido entre 5 y 11 y preferiblemente entre 7 y 11.

5

El teñido de las fibras queratínicas, especialmente de los cabellos humanos, con las composiciones tintóreas del invento 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 enjuagado y eventualmente de lavado y secado de las fibras.

10

El presente invento tiene además por objeto el producto industrial nuevo que constituye una loción capilar de marcado, caracterizada por el hecho de que contiene en solución hidroalcohólica por lo menos una resina cosmética y por lo menos un compuesto de fórmula (I).

15

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

20

25

Los alcoholes adecuados para la realización de las lociones de marcado del invento son los de bajo peso molecular y preferiblemente etanol o isopropanol. Estos alcoholes se utilizan en la proporción del 20 al 50 % en peso.

30

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

Los ejemplos que siguen están destinados a ilustrar



1

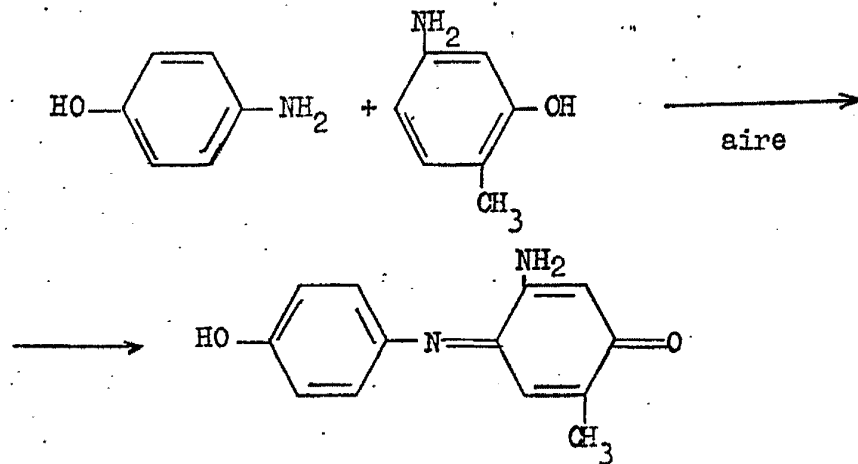
los diferentes aspectos del presente invento, entendiéndose se que no presentan ningún carácter limitativo. Las temperaturas indicadas en estos ejemplos están expresadas en grados Celsius.

5

EJEMPLO 1

Preparación de N-[(4'-hidroxi)fenil]-3-amino-6-metil-benzoquinonimina, según el esquema de reacción:

10



15

Por una parte se disuelven 0,01 moles (1,09 g) de para-aminofenol en 100 cm³ de una solución de sosa 0,1 N y, por otra parte, 0,01 moles (1,23 g) de 3-amino-6-metil-fenol en 100 cm³ de la misma solución de sosa 0,1 N. Se mezclan las dos soluciones y se hace borbotear aire por la mezcla así obtenida durante 5 horas. Después de acidular el medio de reacción hasta pH 5 empleando ácido clorhídrico, se filtran 1,2 g del indofenol deseado que, después de re-cristalización en una mezcla de dimetilformamida y agua, funde a 215°.

25

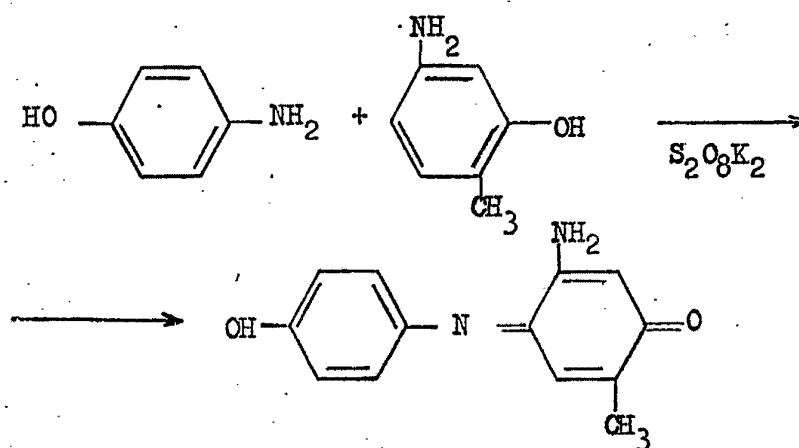
30



Análisis	Calculado para $C_{13}H_{12}N_2O_2$	Encontrado
C %	68,41	68,14 - 67,93
H %	5,26	5,25 - 5,26
N %	12,28	12,32

EJEMPLO 2

Preparación de N-[(4'-hidroxi)fenil]-3-amino-6-metil-benzoquinonimina, según el esquema de reacción:



Por una parte se disuelven 0,04 moles (4,36 g) de para-aminofenol en 200 cm³ de una solución de sosa 0,2 N y, por otra parte, 0,04 moles (4,92 g) de 3-amino-6-metil-fenol en 200 cm³ de la misma solución de sosa 0,2 N. Se mezclan las dos soluciones y después se añaden lentamente, con agitación, 0,04 moles (10,81 g) de persulfato potásico disueltos en 500 cm³ de agua. Una vez terminada la adición, se filtran 4,3 g del indofenol deseado, que es prácticamente puro y funde a 220°.

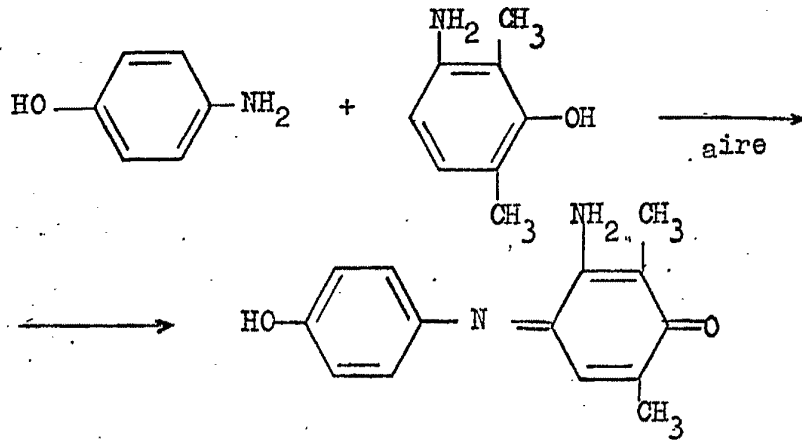
Peso molecular calculado para $C_{13}H_{12}N_2O_2$	228
Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica	232.

381014



EJEMPLO 3

Preparación de N-[(4'-hidroxi)fenil]-3-amino-2,6-dimetil-benzoquinonimina, según el esquema de reacción:



15

Por una parte se disuelven 0,02 moles (2,18 g) de para-aminofenol en 200 cm³ de una solución de sosa 0,1 N y, por otra parte, 0,01 moles (1,37 g) de 2,6-dimetil-3-aminofenol en 100 cm³ de la misma solución de sosa 0,1 N. Se mezclan las dos soluciones y se hace borbotear aire durante 2 horas a través de la mezcla así obtenida, cuyo pH se lleva a 5 a continuación mediante la adición de una solución clorhídrica. Entonces se separa el indofenol deseado (2,12 g) que, después de recristalización en una mezcla de dimetilformamida y agua, funde a 248°.

20

Análisis	Calculado para C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂	Encontrado
25 C %	69,42	69,38 - 68,78
H %	5,78	5,83 - 6,00
N %	11,57	11,70 - 11,67
		-
		-
		-

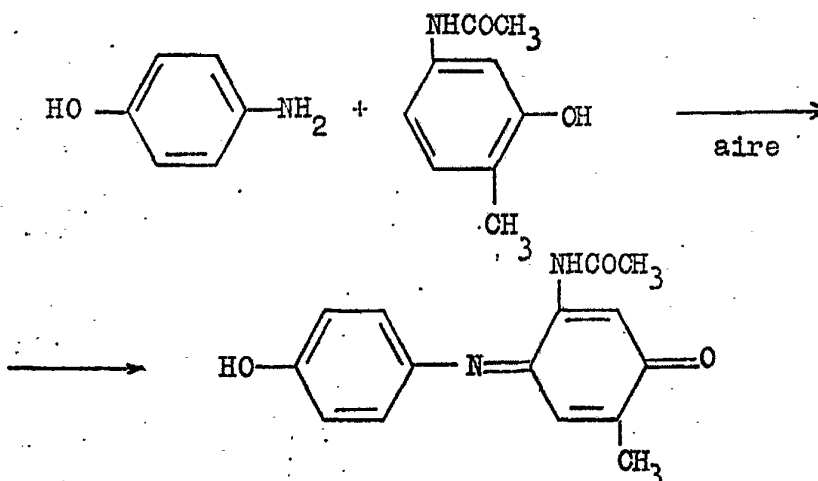
381014



1970

EJEMPLO 4

Preparación de N-[(4'-hidroxi)fenil]-3-acetilamino-6-metil-benzoquinonimina, según el esquema de reacción:



15

Por una parte se disuelven 0,1 moles (16,5 g) de 2-metil-5-acetilaminofenol en 500 cm³ de una solución de sosa 0,2 N enfriada con hielo y, por otra parte, 0,1 moles (10,9 g) de para-aminofenol en 500 cm³ de la misma solución de sosa igualmente enfriada con hielo. Se mezclan las dos soluciones y, manteniendo siempre la temperatura en las proximidades de 0°, se hace borbotear aire durante 5 horas. Después se acidula con 20 cm³ de ácido acético y se filtran 20 g de indofenol que, después de recristalización en una mezcla de dimetilformamida y agua, funde a 254°C.

20

25

Análisis	Calculado para C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₃	Encontrado
C %	66,66	66,62
H %	5,18	5,21
N %	10,37	10,40

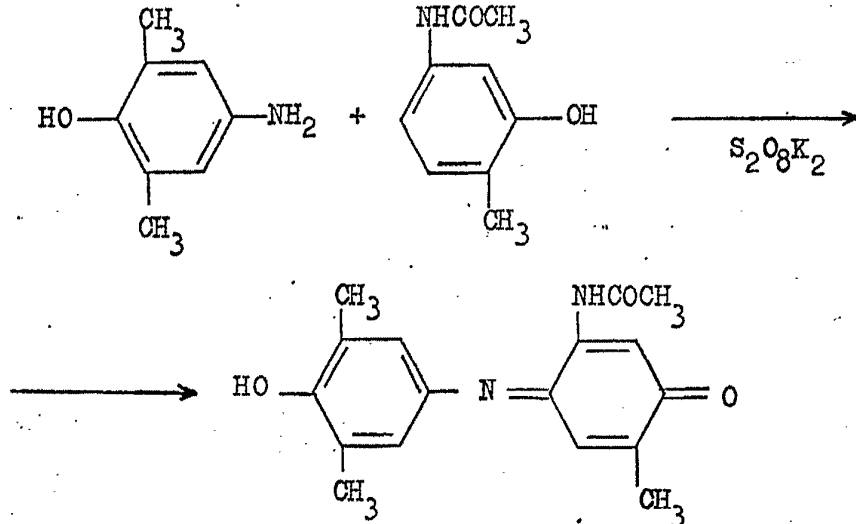
30



381014

EJEMPLO 5

Preparación de N-[(3',5'-dimetil-4'-hidroxi)fenil]-acetilamino-6-metil-benzoquinonimina, según el esquema de reacción:



15 Por una parte se disuelven 0,06 moles (13,08 g) de monohidrobromuro de 2,6-dimetil-4-aminofenol en 300 cm³ de una solución de sosa 0,2 N y, por otra parte, 0,06 moles (9,90 g) de 3-acetilamino-6-metilfenol en 300 cm³ de la misma solución de sosa 0,2 N. Se mezclan las dos soluciones y después se añaden lentamente, con agitación, 0,06 moles (16,2 g) de persulfato potásico disueltos en 600 cm³

20 de agua. Una vez terminada la adición, la mezcla de reacción se deja en reposo durante 1 hora a la temperatura ambiente y a continuación se filtra el indofenol deseado que, después de recristalización en una mezcla de dimetilformamida y agua, funde a 260°.

25

Análisis	Calculado para C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₃	Encontrado
C %	68,45	67,87 - 68,09
H %	6,04	6,09 - 6,14
N %		-

30

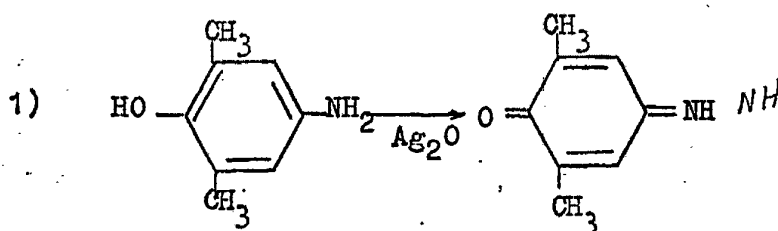


381014

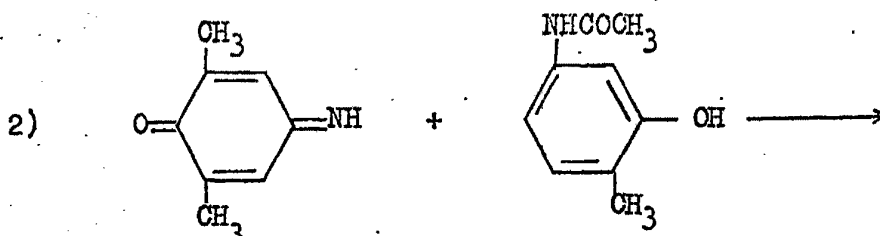
EJEMPLO 6

Preparación de N-[(3',5'-dimetil-4'-hidroxi)fenil]-3-acetilamino-6-metil-benzoquinonimina, según el esquema de reacción:

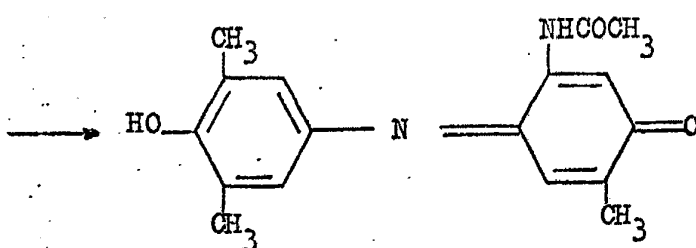
5



10



15



20

Primera fase: Preparación de 2,6-dimetil-benzoquinonimina

Se disuelven 0,02 moles (2,74 g) de 2,6-dimetil-4-aminofenol en 250 cm³ de éter etílico anhidro y a la solución obtenida se agregan 0,03 moles (6,90 g) de óxido de plata y 20 g de sulfato sódico anhidro. Se agita la mezcla durante 4 horas a 35°. Después de enfriar, se elimina el sulfato sódico y la plata por filtración y se evapora el filtrado hasta sequedad en vacío. El residuo seco, después de recristalización en ciclohexano, proporciona 2 g de 2,6-dimetil-benzoquinonimina que funde a 65°.

25

30

- 13 -
38 10 14



1970

Análisis	Calculado para C_8H_9NO	Encontrado
N %	10,37	10,26 - 10,29

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

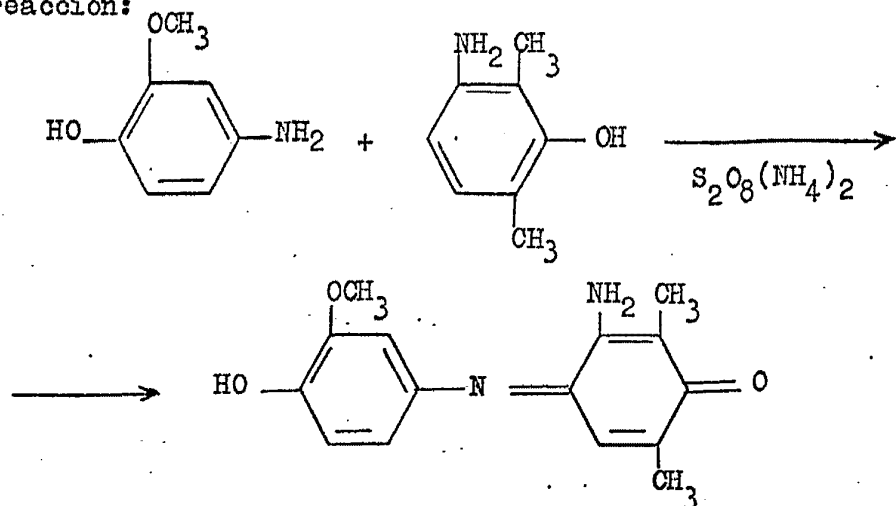
Se disuelven 0,01 moles (1,65 g) de 2-metil-5-acetilaminofenol en 200 cm³ de agua a los que se han adicionado 20 cm³ de amoniaco. A esta solución se añaden 0,01 moles (1,35 g) de 2,6-dimetil-benzoquinonimina en 100 cm³ de agua. La reacción es instantánea y, después de acidular la mezcla hasta pH 5 con una solución de ácido clorhídrico, se filtran 2,8 g de indofenol prácticamente puro, que funde a 260°.

Peso molecular calculado para $C_{17}H_{18}N_2O_3$ 298

Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en ácido acético con ácido perclórico 310

EJEMPLO 7

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





1970

381014

1

5

10

15

20

25

30

Se disuelven 0,015 moles (2,05 g) de 2,6-dimetil-3-aminofenol en 75 cm³ de una solución de sosa 0,2 N. A esta solución se añaden muy rápidamente 0,015 moles (3,42 g) de persulfato amónico disueltos en 90 cm³ de agua a los que se han adicionado 30 cm³ de amoníaco de 22°B y después 0,015 moles (2,63 g) de hidrocioruro de 2-metoxi-4-aminofenol disueltos en 150 cm³ de agua. Tan pronto como se efectúa la mezcla, precipita el indofenol deseado en forma de producto de color ladrillo. Se filtra, se lava con agua y se seca a vacío. Este producto es cromatográficamente puro y funde por descomposición entre 126° y 128°.

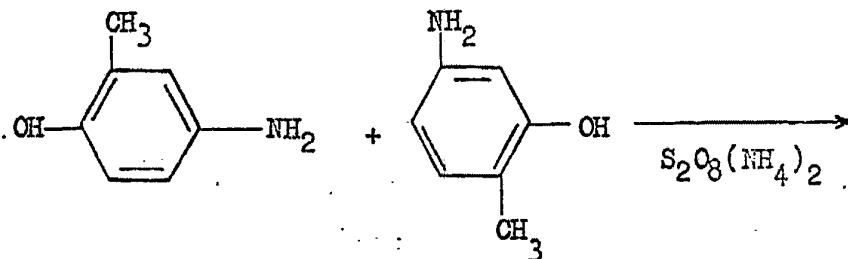
Peso molecular calculado para C₁₅H₁₆N₂O₃ 272

Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en metilisobutilcetona con ácido perclórico 276

Análisis	Calculado para C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₃	Encontrado
C %	66,17	65,35 - 65,71
H %	5,88	5,90 - 5,84
N %	10,29	10,19 - 10,44

EJEMPLO 8

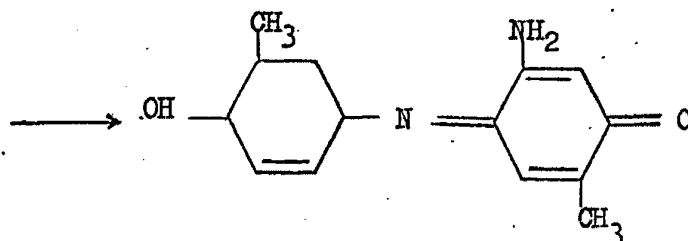
Preparación de N-[(4'-hidroxi-3'-metoxi)fenil]-3-amino-6-metil-benzoquinonimina, según el esquema de reacción:



381014



1970



5

10

15

Se disuelven 0,01 moles (1,23 g) de 3-amino-6-metilfenol en 75 cm³ de agua. A esta solución se añaden simultáneamente, gota a gota y con agitación, por una parte una solución de 0,01 moles (1,23 g) de 2-metil-4-aminofenol en 20 cm³ de sosa 0,5 N y por otra parte una solución de 0,01 moles (2,28 g) de persulfato amónico en 50 cm³ de agua a los que se han adicionado 15 cm³ de amoniaco de 22°B. Se enfría la mezcla a 0° y se disminuye su pH a 10,5 empleando ácido acético. El indofenol esperado precipita en forma de producto rojo con reflejos metálicos. Se filtra este producto, se lava con agua y se seca a vacío. Es cromatográficamente puro y funde con descomposición entre 124° y 126°

Peso molecular calculado para C₁₄H₁₄N₂O₂ 242

20

Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en metilisobutilcetona con ácido perclórico 248

Análisis	Calculado para C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂	Encontrado
C %	69,42	69,36 - 68,98
H %	5,78	5,79 - 5,68
N %	11,57	11,52 - 11,35

EJEMPLO 9

Se prepara la solución siguiente:

30

Compuesto del Ejemplo 3	0,1 g
Butilglicol	5 g

381014



1970

1 Alcohol láurico oxietilenado con 10,5 moles de óxi-
do de etileno 5 g
Agua c.s. para 100 cm³

5 Esta solución, aplicada sobre cabellos blancos durante 20 minutos, da después del aclarado y lavado con champú una coloración albaricoque.

EJEMPLO 10

Se prepara la solución siguiente:

10 Compuesto del Ejemplo 4 0,2 g
Amoniaco de 22°B c.s. para pH 10
Agua c.s. para 100 cm³

Esta solución, aplicada sobre cabellos blancos durante 20 minutos, después de enjuagado y lavado con champú da una coloración rosa salmón.

EJEMPLO 11

Se prepara la solución siguiente:

15 Compuesto del Ejemplo 1 0,1 g
Butilglicol 5 g
Alcohol láurico oxietilenado con 10,5 moles
20 de óxido de etileno 5 g
Agua c.s. para 100 cm³

Esta solución, aplicada sobre cabellos grises durante 30 minutos, después de enjuagado y lavado con champú da una coloración cobrè.

EJEMPLO 12

Se prepara la solución siguiente:

25 Compuesto del Ejemplo 4 0,05 g
N-[(4'-amino)fenil]-3-acetilamino-6-metil-benzo-
quinonimina 0,05 g
30 Amoniaco de 22°B c.s. para pH 10

381014



JUN. 1970

1

Agua c.s. para 100 cm³

Esta solución, aplicada sobre cabellos blancos durante 30 minutos, después de aclarado y lavado con champú da una coloración palo de rosa.

5

EJEMPLO 13

Se prepara la solución siguiente:

Compuesto del Ejemplo 3 0,05 g

N-[(4'-amino-3',5'-dimetil-2'-metoxi)fenil]-

2,6-dimetil-benzoquinonimina 0,05 g

10

Amoniaco de 22°B c.s. para pH 10

Agua c.s. para 100 cm³

Esta solución, aplicada sobre cabellos blancos durante 30 minutos, después de aclarado y lavado con champú da una coloración gris plata de reflejos azules.

15

EJEMPLO 14

Se prepara la solución siguiente:

Compuesto del Ejemplo 4 0,05 g

N-[(4-amino-3'-metil)fenil]-3-acetilamino-ben

zoquinonimina 0,05 g

20

Amoniaco de 22°B c.s. para pH 10

Agua c.s. para 100 cm³

Esta solución, aplicada sobre cabellos blancos durante 30 minutos, después de aclarado y lavado con champú da una coloración gris rosada.

25

EJEMPLO 15

Se prepara la solución siguiente:

Compuesto del Ejemplo 4 0,1 g

Copolimero de ácido crotonico y acetato de vinilo 2 g

Alcohol de 96° c.s. para 50 g

30

Agua c.s. para 100 cm³

381014



UN 1970

1

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos 100 % blancos da un reflejo rosado.

EJEMPLO 16

Se prepara la solución tintórea siguiente:

5

Compuesto del Ejemplo 7	0,2 g
Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 10
Agua c.s. para	100 cm ³

10

Esta solución aplicada sobre cabellos blancos al 90 % durante 20 minutos, después de aclarado y lavado con champú da una coloración beige rosada.

EJEMPLO 17

Se prepara la solución tintórea siguiente:

15

Compuesto del Ejemplo 8	0,2 g
Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 10
Agua c.s. para	100 cm ³

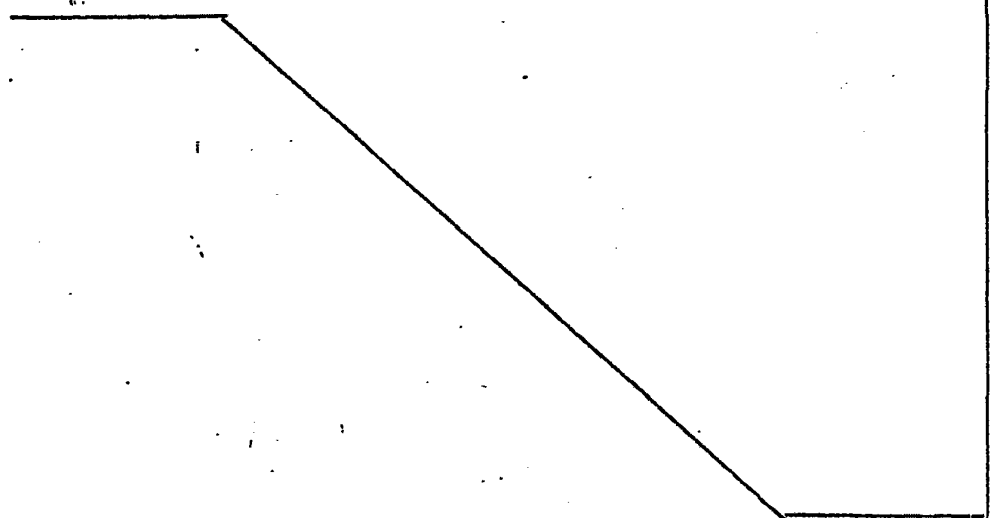
20

Esta solución aplicada sobre cabellos blancos al 90 % durante 20 minutos, después de aclarado y lavado con champú da una coloración de arena dorada.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

25

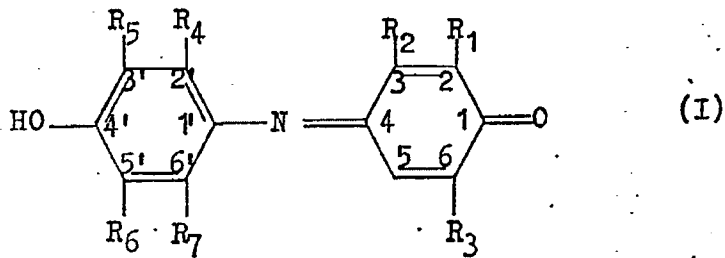
30





REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de indofenoles de fórmula



donde

10

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 un agrupamiento $-NHCOR$ (donde R representa un radical alquilo inferior),

15

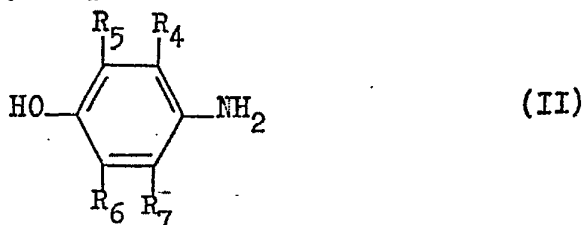
R_2 representa un resto ureido, un resto $-NHCOR$ (donde R representa un radical alquilo inferior) o un resto $-NHR_8$, siendo R_8 un átomo de hidrógeno, un radical alquilo inferior, hidroxialquilo inferior o carbamilmétilo, con la condición de que cuando R_2 es un resto $-NHR_8$, R_3 no puede ser un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

20

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,

25

refiriéndose los términos "radicales alquilo o alcoxi inferiores" a radicales alquilo o alcoxi que contienen de 1 a 4 átomos de carbono; cuyo procedimiento consiste en oxidar, en una primera fase, un para-aminofenol de fórmula:



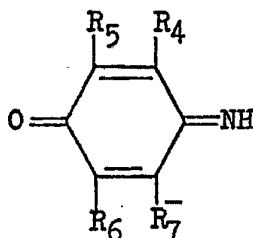
381014



1970

1

a quinonimina de fórmula:

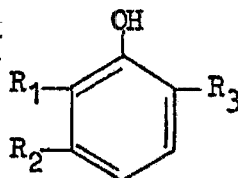


(V)

5

realizándose esta oxidación por calefacción en un medio disolvente anhidro a una temperatura comprendida entre 30° y 70°C, en presencia de un oxidante suave y, después de haber aislado y purificado la quinonimina así obtenida, condensarla en una segunda fase con un compuesto fenólico de fórmula:

10



(III)

15

(en cuyas fórmulas los radicales R₁ a R₇ tienen el significado dado anteriormente), efectuándose esta condensación a la temperatura ambiente, en medio acuoso o en un disolvente inerte.

20

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 el éter etílico o el éter isopropílico.

25

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

30

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado por aislar la quinonimina de fórmula (V) por filtración seguida de evaporación del filtrado a sequedad.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, ca-

381014



JUN 1970

1 racterizado por purificar la quinonimina de fórmula (V)
por recristalización en un disolvente anhidro como ciclo-
hexano, benceno, hexano o en una mezcla de estos disol-
ventes.

5 6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, ca-
racterizado porque la reacción de condensación que consti-
tuye la segunda fase del procedimiento se realiza en me-
dio amoniacal.

10 7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, ca-
racterizado porque el disolvente inerte empleado en la se-
gunda fase del procedimiento es éter etílico o benceno.

8. Se reivindica por último, como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE INDOFENOLES".

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva que consta de veintiuna
páginas mecanografiadas.

Madrid, 22 Junio 1970

BERNARDO UNGRIA

p.p.

20

25

30