

404840

27 NOV 1971



Nº 404.840

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: L'OREAL

RESIDENCIA: 14 rue Royale, PARIS (Francia)

INT. CL.: C09B, A61K

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE
UNA COMPOSICION TINTOREA PARA CABELLOS

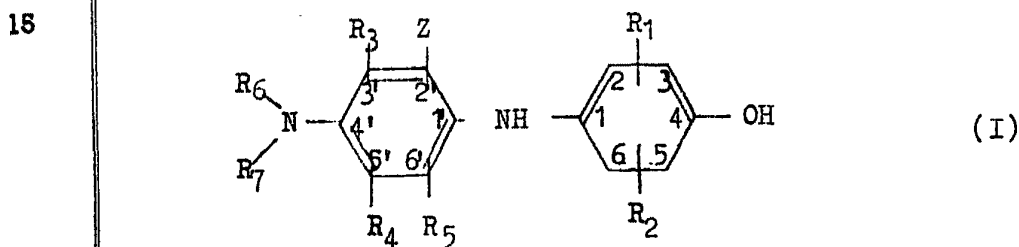
Prioridad: Patente luxemburguesa n.º 63.527 del 14-7-71



404840

1 Ya ha sido propuesta la utilización para el teñido
 de los cabellos de los leucoderivados de indoanilinas, com
 puestos incoloros que, aplicados en solución acuosa sobre
 las fibras a teñir, se oxidan al aire o en presencia de
 5 otro oxidante dando las indoanilinas correspondientes, las
 cuales son compuestos coloreados directamente responsables
 del teñido de la fibra. Las tinturas así obtenidas presen
 tan propiedades de solidez y de intensidad de coloración
 superiores a las de las tinturas realizadas por aplicación
 10 directa de las indoanilinas, debido a la mayor solubilidad
 de los leucoderivados de estos compuestos.

Esta invención tiene por objeto ampliar la familia
 de los leucoderivados de indoanilinas, proponiendo nuevos
 compuestos que responden a la fórmula general:



20 donde R_1 y R_2 , iguales o diferentes, representan cada uno
 un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquilo in
 ferior que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, siendo por
 lo menos uno de ellos diferente de un átomo de hidrógeno;
 25 R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 , iguales o diferentes, representan ca
 da uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior de 1 a 4 C
 eventualmente sustituido con uno o varios grupos hidroxilo,
 carbamóilo, piperidinilo o acilamino; por otra parte, R_3 y
 R_6 o R_4 y R_7 pueden formar, junto con los átomos de carbo
 30 no y de nitrógeno a los que están unidos, un heterociclo
 dihidrooxazínico o pirrolínico y Z representa un grupo ami-

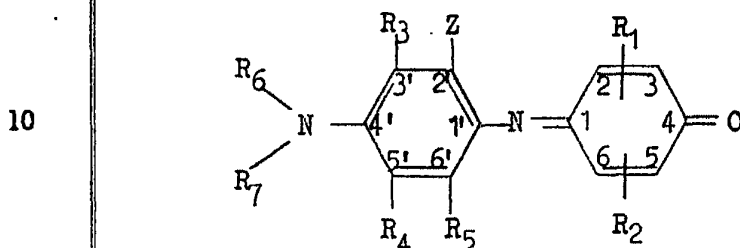


404840

1 no, acilamino o hidroxilo; así como las sales formadas por
 5 estos compuestos con ácidos orgánicos o minerales, especial-
 mente sus oxalatos, clorhidratos o tartratos.

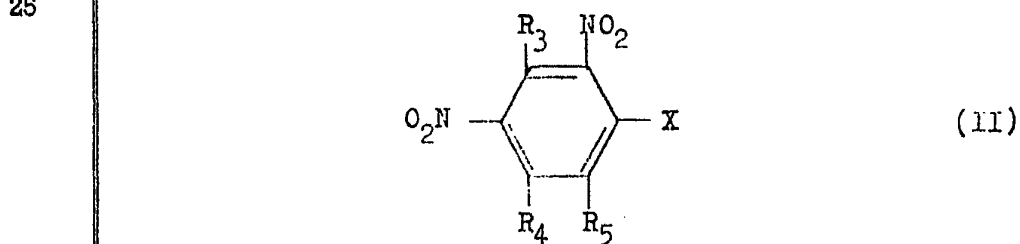
Las nuevas difenilaminas de la invención pueden
 5 obtenerse por dos procedimientos diferentes.

El primer procedimiento consiste en reducir las
 indoanilinas correspondientes, de fórmula:



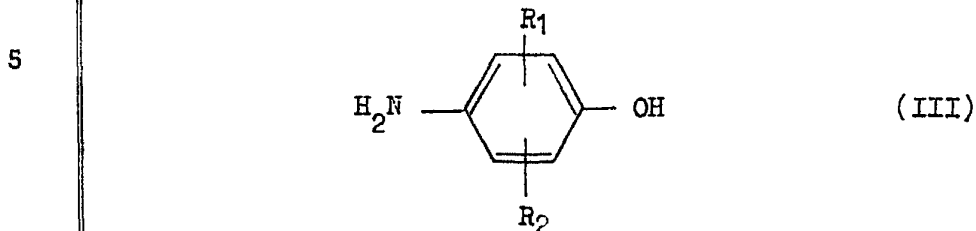
15 donde los radicales R_1 a R_7 y Z tienen el significado in-
 dicado anteriormente, efectuándose esta reducción en un
 medio acuoso alcalino mediante un reductor como el hidro-
 sulfito sódico o el sulfuro amónico, o en un disolvente
 como alcohol, por hidrogenación catalítica a la presión
 normal en presencia, por ejemplo, de paladio sobre sulfato
 20 bórico o sobre carbón.

El segundo procedimiento, que permite obtener di-
 25 fenilaminas de fórmula (I) en las que los radicales R_6 y
 R_7 representan ambos un átomo de hidrógeno y Z es un resto
 NH_2 , consiste en condensar un derivado dinitrado de fórmu-
 la general:

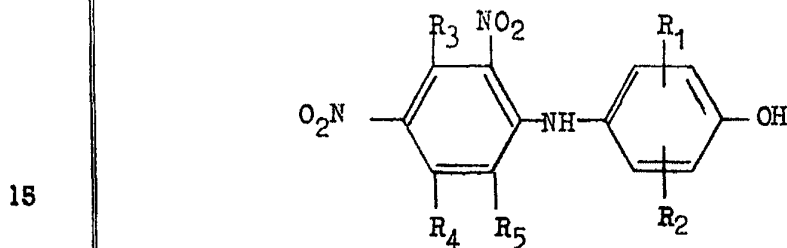


30

1 donde R_3 , R_4 y R_5 tienen el significado dado anteriormente
 y X representa un átomo de halógeno, con un para-aminofe-
 5 nol sustituido de fórmula:



10 donde R_1 y R_2 tienen el significado dado anteriormente, con
 objeto de obtener una dinitrodifenilamina de fórmula:



que a continuación es reducida por el hidrosulfito sódico
 en medio alcalino o por hidrogenación catalítica en un di-
 solvente apropiado.

20 Las nuevas difenilaminas de la invención encuentran
 una aplicación interesante en el teñido de las fibras quera-
 tónicas, especialmente de los cabellos humanos. Estos com-
 puestos, aplicados a los cabellos en solución acuosa o hi-
 droalcohólica, en una zona de pH muy amplia comprendida en-
 25 tre 4 y 11 y a concentraciones que pueden ser muy pequeñas,
 debido a su buena afinidad por las fibras queratónicas y a
 la potencia de las coloraciones obtenidas después de la oxi-
 dación en el aire o con otro oxidante como agua oxigenada,
 permiten obtener una gama de tonalidades extraordinariamen-
 30 te rica que va desde los violetas muy luminosos a los grises

404840

- 5 -



1 cenicientos o plateados, pasando por azules, verdes, rojos, ro
sas y rubio dorado, cobreado o ceniza. Las tinturas así obte
nidas se caracterizan siempre por su riqueza de reflejos y
por el aspecto nacarado que comunican al cabello. Esta inven
5 ción tiene igualmente por objeto el producto industrial nuevo
que constituye una composición tintórea para fibras queratíni
cas, en especial para cabello humano, caracterizado por conte
ner en solución acuosa o hidroalcohólica por lo menos un com
puesto de fórmula (I) o una sal del mismo. Las composiciones
10 tintóreas del invento pueden contener solamente compuestos
de fórmula (I). Sin embargo, pueden contener igualmente otros
leucoderivados conocidos de las indoanilinas, indaminas o in
dofenoles o también colorantes de oxidación, como o- o p-fe
nilendiaminas u o- o p-aminofenoles o también colorantes di
15 rectos, como colorantes nitrados de la serie bencénica, colo
rantes azoicos, colorantes antraquinónicos, oxazinas o azinas

Las composiciones del invento pueden contener también
diversos ingredientes habitualmente usados en cosmética, como
20 agentes humectantes, dispersantes, penetrantes, espesadores
o perfumes. También pueden presentarse en forma de crema o de
gel o estar acondicionados en frascos aerosoles.

La concentración de los compuestos de fórmula (I) en
estas composiciones tintóreas puede variar entre 0,002 y 2 %
pero en general es de 0,005 a 0,5 % en peso. El pH de las
25 composiciones del invento puede variar entre 4 y 11. Para re
gular este pH en el valor deseado, pueden utilizarse como
agentes alcalinizantes amoniaco, monoetanolamina, dietanol
amina o trietanolamina y, como agentes acidulantes, ácidos
30 fosfórico, ácido acético o ácido láctico.

Las composiciones de la invención se presentan gene-



1 ralmente en forma de soluciones acuosas, con más frecuencia
adicionadas de alcoholes de bajo peso molecular como eta-
nol o isopropanol, en la proporción del 20 al 70 % en peso
o también de glicoles como propilenglicol o butilglicol,
5 en la proporción de 1 a 6 % en peso, destinados a facilitar
la disolución de las difenilaminas de la invención.

Las composiciones según la invención pueden presen-
tarse igualmente en forma de soluciones hidroalcohólicas
que contienen por lo menos una resina cosmética, en cuyo ca-
so constituyen lo que se ha convenido en llamar lociones
10 capilares de marcado (plis).

El teñido de las fibras queratínicas, especialmente
los cabellos humanos, mediante las composiciones tintóreas
de la invención que no contienen resina cosmética, se reali-
za de la forma habitual por aplicación de la composición
15 sobre las fibras a teñir, con las cuales se deja en contac-
to durante un tiempo que varía entre 10 y 30 minutos, yen-
do seguida esta aplicación de enjuagado y/o lavado y finalmen-
te secado de las fibras. Si se desea una decoloración si-
multánea de la fibra, se puede añadir a la composición,
20 antes de su aplicación, agua oxigenada u otro oxidante, en
una proporción del orden del 4 al 8 % en peso.

Las composiciones de la invención que constituyen
lociones de marcado contienen, como se ha dicho, por lo
25 menos un alcohol y por lo menos una resina cosmética que
puede ser la polivinilpirrolidona, un copolímero de ácido
crotónico-acetato de vinilo, un copolímero de vinilpirro-
lidona-acetato de vinilo o un copolímero de anhídrido ma-
leico-éter butilvinílico, utilizándose esta resina cosméti-
30



1 ca en una proporción de 1 a 3 % en peso.

Los alcoholes adecuados para la realización de las
 lociones de marcado según la invención son los de bajo pe-
 so molecular y preferiblemente el etanol o el isopropanol.
 5 Estos alcoholes se utilizan en la proporción de 20 a 70 %
 en peso.

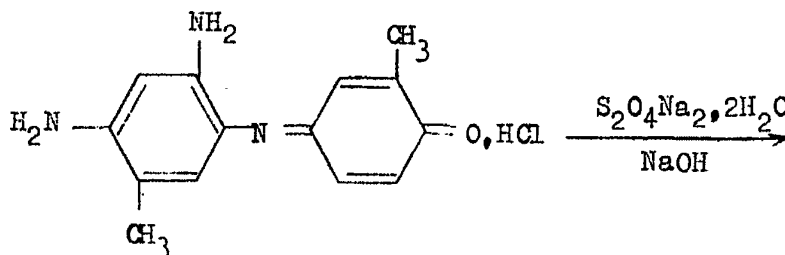
Las lociones de marcado según la invención se em-
 plean de la forma habitual por aplicación sobre los cabel-
 los previamente lavados y enjuagados, seguida de arrolla-
 miento y secado de los cabellos.
 10

Las lociones de marcado según la invención permiten
 comunicar a los cabellos una gran variedad de tonalidades
 en los rubios ceniza o dorados o también en los grises ce-
 niza o plateados, con reflejos violeta, malva, azul o rosa.
 15 Las coloraciones obtenidas se caracterizan por un aspecto
 nacarado y una gran riqueza de reflejos así como por su
 unidad de tono, incluso en el caso de aplicación sobre ca-
 bellos irregularmente decolorados.

Los ejemplos que siguen están destinados a ilustrar
 esta invención, entendiéndose que no presentan ningún caracte-
 20 ter limitativo. Las temperaturas que figuran en estos ejem-
 plos están expresadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

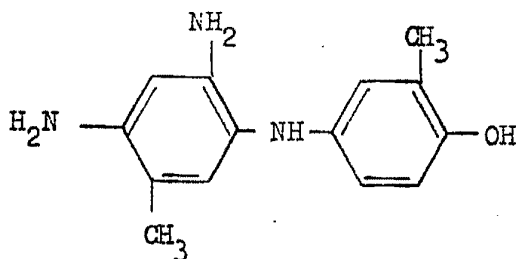
Preparación de 4-hidroxi-3,5'-dimetil-2',4'-diamino-dife-
 25 nilamina



30

404840

- 8 -



10

15

Se disuelven 0,0086 moles (2,41 g) de hidrosulfito sódico con un grado de pureza del 75 % en 27,5 cm³ de una solución de sosa 0,5 N. A esta solución se añade poco a poco y agitando, manteniendo la temperatura próxima a 30°C, 0,00342 moles (0,950 g) de clorhidrato de N-[(2',4'-diamino-5'-metil)fenil]-3-metil-benzoquinonimina en suspensión en 5 cm³ de etanol de 95°. Una vez terminada la adición, se espera que la mezcla de reacción esté totalmente decolorada y después se añade ácido acético hasta neutralización para precipitar el leucoderivado de indoanilina esperado. Se escurre el producto bajo nitrógeno, se lava con agua y se seca a vacío durante 5 horas a 80°C. Se obtienen 0,60 g de producto puro que funde a 229°C.

20

Peso molecular calculado para C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O	243
Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en ácido acético con ácido perclórico	245

Análisis	Calculado para C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O	Encontrado
C %	69,11	69,38 69,01
H %	7,04	6,92 7,04
N %	17,27	17,24 17,36

25

EJEMPLO 2

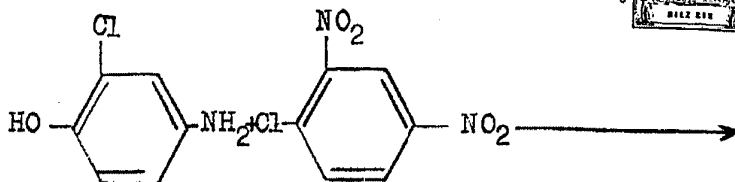
Preparación de 4-hidroxí-3-cloro-2',4'-diamino-difenilamina y su monohidrato de diclorhidrato

30

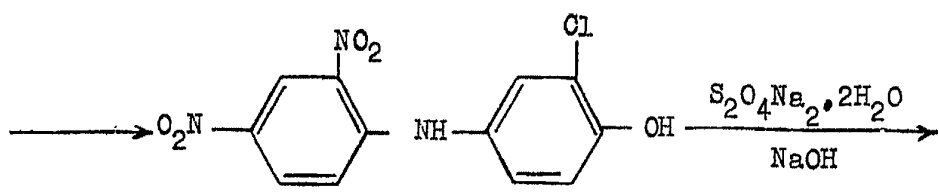
404840



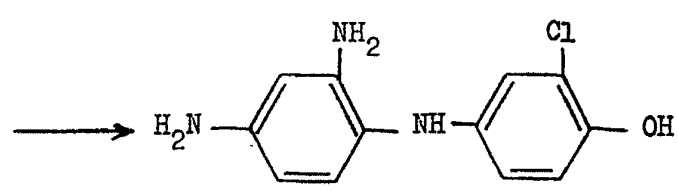
1



5



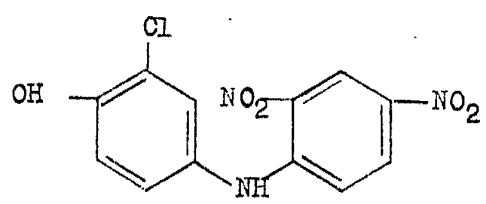
10



15

Primera fase.- Preparación de 4-hidroxi-3-cloro-2',4'-dinitro-difenilamina

20



25

En 65 cm³ de etanol absoluto se introducen, por una parte, 0,025 moles (4,5 g) de clorhidrato de 2-cloro-4-aminofenol y, por otra parte 0,025 moles (5,06 g) de 2,4-dinitroclorobenceno, así como 6,2 g de acetato sódico fundido. Se lleva la mezcla a reflujo con agitación durante 6 horas y después se filtra a ebullición para eliminar las sales

30



1 minerales.

Al filtrado alcohólico se añaden 50 cm³ de agua, se enfría a 0°C y después escurre la 4-hidroxi-2-metil-2', 4'-dinitro-difenilamina que ha precipitado. Después de lavado con agua, recristalizado en una mezcla de etanol y agua y secado a vacío, el producto funde a 189°.

Análisis	Calculado para $C_{12}H_8N_3O_5Cl$	Encontrado	
C %	46,52	46,48	46,67
H %	2,58	2,48	2,62
N %	13,51	13,47	13,58
Cl %	11,47	11,56	11,52

Segunda fase.-- Preparación de 4-hidroxi-3-cloro-2',4'-diamino-difenilamina.

15 Se disuelven 0,07 moles (20 g) de hidrosulfito sódico al 75 % de pureza en 120 cm³ de solución de sosa 1 N. A esta solución se añaden poco a poco, con buena agitación manteniendo la temperatura próxima a 35°C, 0,009 moles (2,79 g) del derivado dinitrado obtenido anteriormente.

20 Cuando se termina la adición y el medio de reacción está decolorado, se neutraliza este último mediante ácido acético para precipitar la difenilamina sustituida esperada.

Después de filtrar, lavar con agua y secar a vacío, el producto funde a 203°.

Análisis	Calculado para $C_{12}H_{12}N_3OCl$	Encontrado	
C %	57,74	57,58	57,75
H %	4,84	4,87	4,87
N %	16,83	16,70	16,97

30 Se disuelve 1 g de la difenilamina sustituida así



1 obtenida en 5 cm³ de una solución clorhídrica 2 N. La solu-
 ción se enfría a -10° y después se añaden 15 cm³ de ácido
 clorhídrico de 22°B. El monohidrato de diclorhidrato de 4-
 5 hidroxí-3-cloro-2',4'-diamino-difenilamina cristaliza. Des-
 pués de filtrar y secar a vacío durante 3 días, funde con
 descomposición a 225°.

Peso molecular calculado para C₁₂H₁₂N₃OCl.2HCl.H₂O 340,5

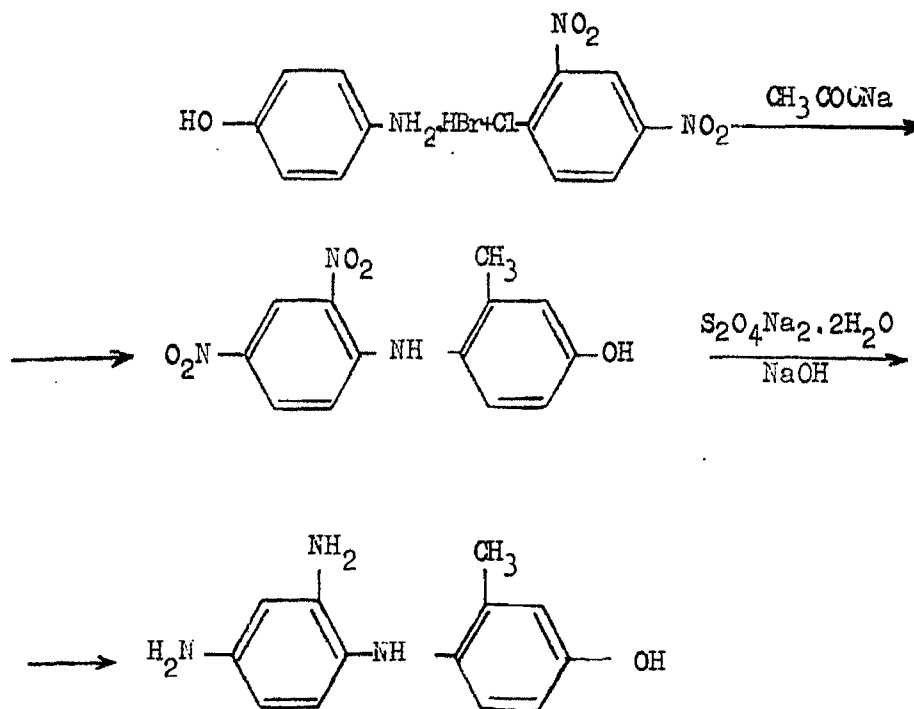
Peso molecular encontrado por valoración potenciomé-
 trica en agua con una solución de sosa 0,1 N 343

10

EJEMPLO 3

Preparación de 4-hidroxi-2-metil-2',4'-diamino-difenilamina

15



20

25

30

Primera fase.- Preparación de 4-hidroxi-2-metil-2',4'-dini-
tro-difenilamina

404840

- 12 -



1 A 65 cm³ de etanol absoluto se añaden por una parte
 0,025 moles (5,1 g) de bromhidrato de 3-metil-4-aminofenol
 y por otra parte 0,025 moles (5,06 g) de 2,4-dinitro-cloro
 5 benceno así como 6,2 g de acetato sódico fundido. Se lleva
 la mezcla a reflujo y se mantiene así con agitación duran-
 te 4 horas, después de lo cual se filtra a ebullición para
 eliminar las sales minerales. Se añaden 50 cm³ de agua al
 filtrado alcohólico, se enfría a 0°C y después se filtra
 10 la 4-hidroxi-2-metil-2',4'-dinitro-difenilamina que ha pre-
 cipitado. Después de lavado con agua, recristalizado en una
 mezcla de etanol y agua y secado a vacío, el producto funde
 a 165°.

Análisis	Calculado para $C_{13}H_{11}N_3O_5$	Encontrado
15 C %	53,98	54,14 53,91
H %	3,83	3,87 3,90
N %	14,53	14,49 14,39

Segunda fase.- Preparación de 4-hidroxi-2-metil-2',4'-diami-
no-difenilamina

20 Se disuelven 0,071 moles (20 g) de hidrosulfito só-
 dico al 75 % de pureza en 140 cm³ de solución de sosa N.
 A esta solución se añaden poco a poc, con buena agitación y
 manteniendo la temperatura próxima a 35°C, 0,0103 moles
 (3 g) del derivado dinitrado obtenido en la primera fase.
 25 Cuando la adición se termina y la mezcla de reacción se de-
 colora, se neutraliza esta última con ácido acético para
 precipitar la difenilamina sustituida esperada.

30 Se filtra el producto, se lava con agua y seca a
 vacío durante 5 horas a 80°. Se obtienen 1,94 g de produ-
 to puro que funde a 163°.



1 5 horas a vacío a 80°. Se obtienen 4,3 g de producto cromatográficamente puro que funde a 204°.

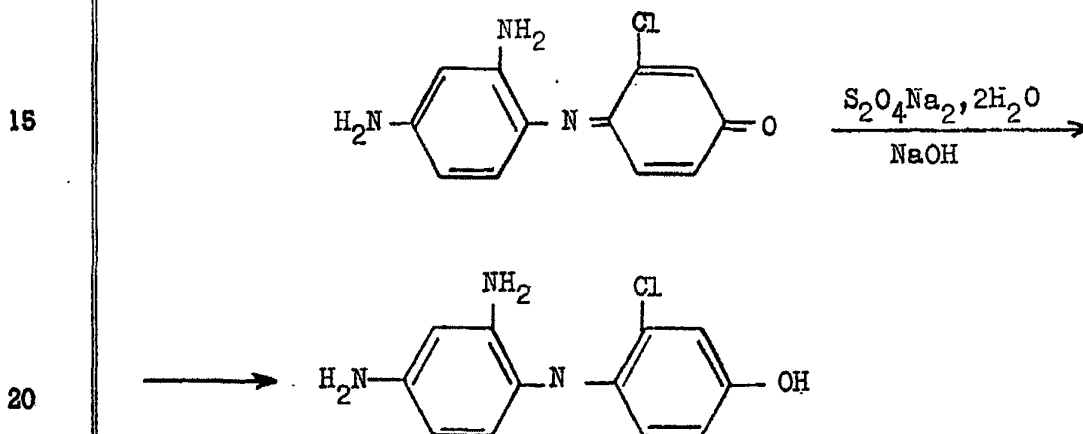
Peso molecular calculado para $C_{14}H_{17}N_3O_2$ 259

5 Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en ácido acético con ácido perclórico 260

<u>Análisis</u>	<u>Calculado para</u> <u>$C_{14}H_{17}N_3O_2$</u>	<u>Encontrado</u>	
C %	64,84	65,09	65,12
H %	6,61	6,71	6,74
10 N %	16,21	15,98	16,12

EJEMPLO 5

Preparación de 4-hidroxi-2-cloro-2',4'-diamino-difenilamina



25 A 160 cm³ de una solución de sosa 1,25 N en la que se han disuelto 0,05 moles (14 g) de hidrosulfito sódico al 75 % de pureza, se añaden poco a poco, con buena agitación, 0,02 moles (5,95 g) de N-[(2',4'-diamino)fenil]-2-cloro-benzoquinonimina en suspensión en 40 cm³ de etanol de 95°. Cuando se termina la adición, el medio de reacción

30 se mantiene a 35°C hasta decoloración total y después se



1 enfría y neutraliza con ácido acético para precipitar el leucoderivado de indocanilina esperado. Después de lavar con agua y secar a vacío durante 5 horas a 80°C, se obtienen 5,42 g de producto puro que funde a 173°.

5 Peso molecular calculado para $C_{12}H_{12}N_3OCl$ 249,5
 Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en ácido acético con ácido perclórico 252

Análisis	Calculado para $C_{12}H_{12}N_3OCl$	Encontrado	
10 C %	57,74	57,85	57,78
H %	4,84	4,95	4,86
N %	16,83	16,58	16,72

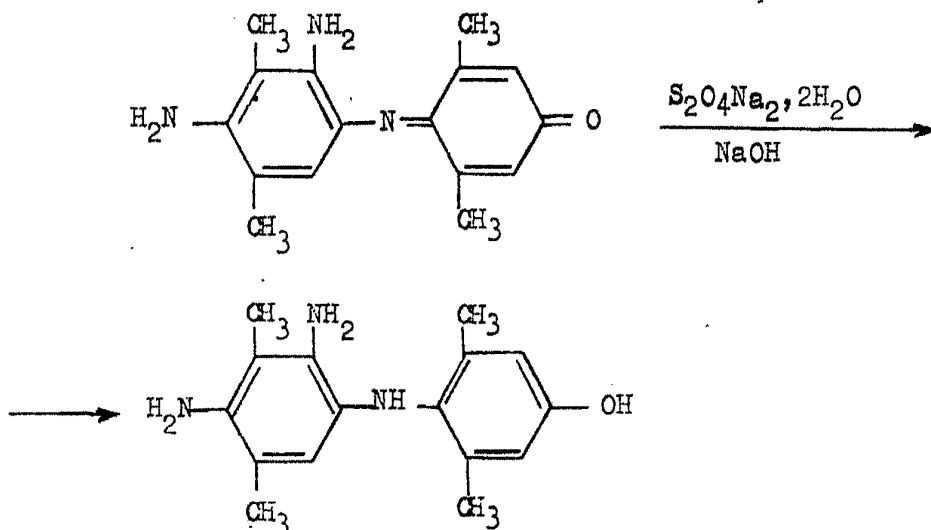
EJEMPLO 6

Preparación de 4-hidroxi-2,6,3',5'-tetrametil-2',4'-diaminodifenilamina

15

difenilamina

20



25

30 Se disuelven 0,05 moles (14 g) de hidrosulfito sódico al 75 % de pureza y 150 cm³ de sosa 1,25 N. A esta solución se añaden poco a poco, con buena agitación y manteniendo la temperatura próxima a 40°C, 0,02 moles (5,38 g)

404840

- 16 -



1 de N-[(2',4'-diamino-3',5'-dimetil)fenil]-2,6-dimetil-benzoquinonimina en suspensión en 40 cm³ de etanol de 95°. La reducción es bastante lenta. Cuando la mezcla de reacción está decolorada, se neutraliza con ácido acético para precipitar el leucoderivado de indoanilina esperado. Se filtra el producto, se lava con agua y después se seca a vacío durante 5 horas a 80°. Se obtienen 5,01 g del leucoderivado de indoanilina puro que funde a 250°.

Peso molecular calculado para C₁₆H₂₁N₃O 271
 10 Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en ácido acético con ácido perclórico 273

Análisis	Calculado para C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O	Encontrado
C %	70,82	70,43 70,55
15 H %	7,80	7,72 7,81
N %	15,49	15,53 15,51

EJEMPLO 7

Segundo modo de preparación de la 4-hidroxi-2,6,3',5'-tetrametil-2',4'-diamino-difenilamina descrita en el Ejemplo 6

20 Se disuelven 0,027 moles (0,74 g) de N-[(2',4'-diamino-3',5'-dimetil)fenil]-2,6-dimetil-benzoquinonimina en 45 cm³ de agua y 30 cm³ de alcohol. A esta solución se añaden gota a gota, a 25° y agitando, 3,5 cm³ de una solución de amoniaco de 16°B, previamente saturada de sulfuro de hidrógeno. Se enfría a 0° la mezcla de reacción completamente decolorada y después se filtra y lava con agua el leucoderivado de indoanilina esperado que ha precipitado. Después de secado a vacío a 80°C, se obtienen 0,65 g de producto puro que funde a 250° y que resulta idéntico al producto
 25
 30 preparado en el Ejemplo 6.

404840

- 17 -

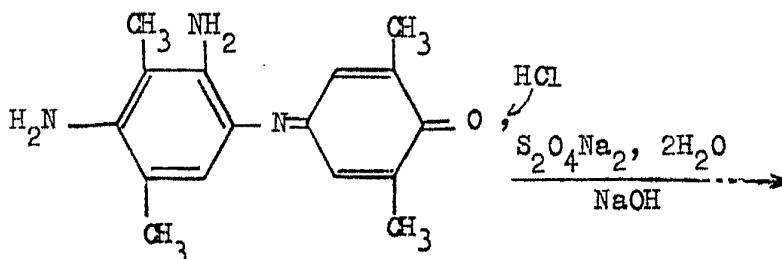


1

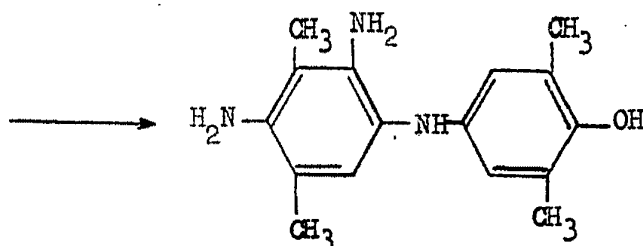
EJEMPLO 8

Preparación de 4-hidroxi-3,5,3',5'-tetrametil-2',4'-diamino-difenilamina y su diclorhidrato

5



10



15

Se disuelven 0,01 moles (3,05 g) de clorhidrato de N-[(2',4'-diamino-3',5'-dimetil)fenil]-3,5-dimetil-benzoquinonimina en 90 cm³ de agua y 60 cm³ de etanol de 95°. A esta solución hidroalcohólica se añaden gota a gota, agitando a 25°C, 9 cm³ de una solución acuosa amoniacal de 16°B, previamente saturada de sulfuro de hidrógeno. La mezcla de reacción se decolora. Se enfría entonces a 0° y después se filtra y lava con agua el leucoderivado de indoanilina esperado que ha precipitado. Después de secar a vacío, se obtienen 2,5 g de producto puro que funde a 167°.

25

Análisis	Calculado para C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O	Encontrado	
C %	70,82	70,82	70,75
H %	7,80	7,89	7,76
N %	15,49	15,63	15,47

30

Se introducen 0,5 g de la difenilamina sustituida



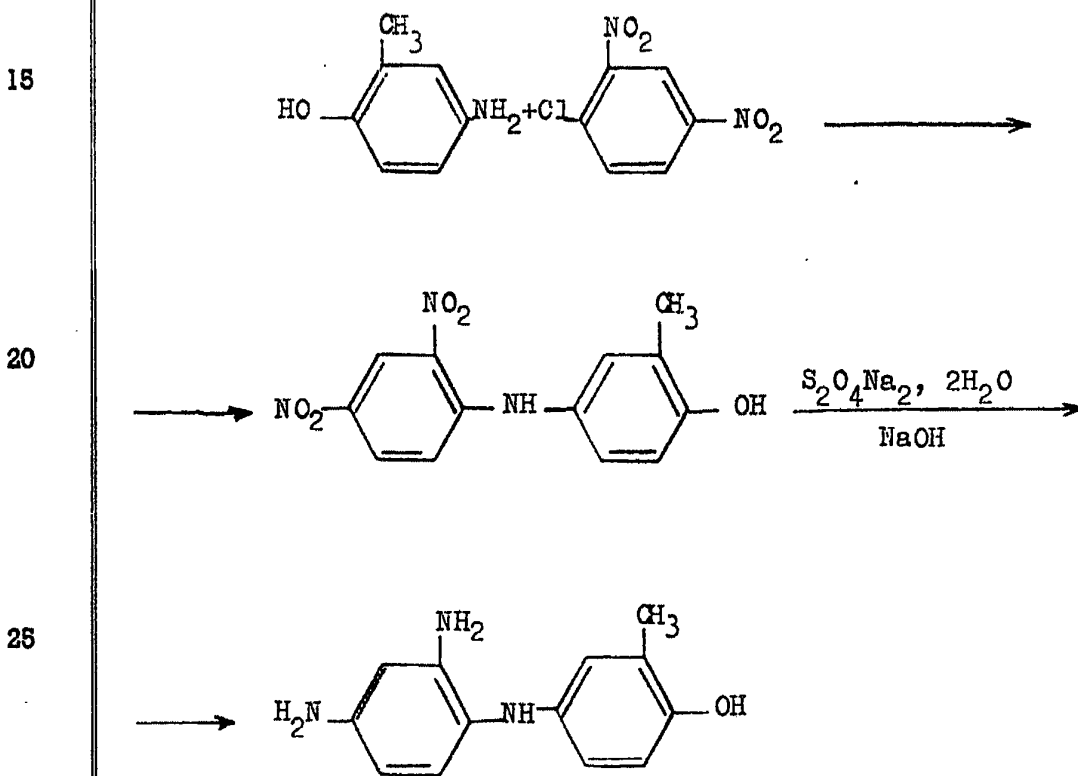
1 así obtenida en 10 cm³ de una solución clorhídrica (d = 1,19)
 a 25°. Después de cinco minutos de agitación, se filtra el
 diclorhidrato de 4-hidroxi-3,3',5,5'-tetrametil-2',4'-diami-
 5 no-difenilamina insoluble. El producto se lava con ácido
 clorhídrico, d = 1,19 y después con un poco de acetona y
 se seca durante tres días en atmósfera de nitrógeno. Funde
 con descomposición a 225°.

Peso molecular calculado para C₁₆H₂₁N₃O.2HCl 344

10 Peso molecular encontrado por valoración potencio-
 métrica en agua con una solución de sosa 0,1 N 344

EJEMPLO 9

Preparación de 4-hidroxi-3-metil-2',4'-diamino-difenilamina





1 Primera fase.- Preparación de 4-hidroxi-3-metil-2',4'-dinitro-difenilamina

5 A 100 cm³ de alcohol absoluto se añaden por una parte 0,05 moles (6,15 g) de 2-metil-4-aminofenol y por otra parte 0,05 moles (10,13 g) de 2,4-dinitroclorobenceno, así como 6,15 g de acetato sódico fundido. Se lleva la mezcla a reflujo y se mantiene así bajo agitación durante 5 horas, después de lo cual se filtra a ebullición para eliminar las sales minerales. Después de enfriar el filtrado alcohólico en hielo se filtra la 4-hidroxi-3-metil-2',4'-dinitro-difenilamina que ha cristalizado. Después de lavado con agua, recristalizado en alcohol y secado a vacío, este producto funde a 176°.

15

<u>Análisis</u>	<u>Calculado para</u> <u>C₁₃H₁₁N₃O₅</u>	<u>Encontrado</u>	
C %	53,98	53,86	54,09
H %	3,83	4,08	3,94
N %	14,53	14,43	14,51

20 Segunda fase.- Preparación de 4-hidroxi-3-metil-2',4'-diamino-difenilamina

25 Se disuelven 0,0714 moles (20 g) de hidrosulfito sódico al 75 % de pureza en 225 cm³ de una solución de sosa N. A esta solución se añaden poco a poco, con buena agitación y manteniendo la temperatura próxima a 55°, 0,038 moles (4 g) del derivado dinitrado obtenido en la primera fase. Cuando se termina la adición y la mezcla de reacción se ha decolorado, se enfría y después se añade ácido acético hasta que el pH es igual a 7,5, con objeto de precipitar la difenilamina sustituida esperada. Se filtra el pro-

30



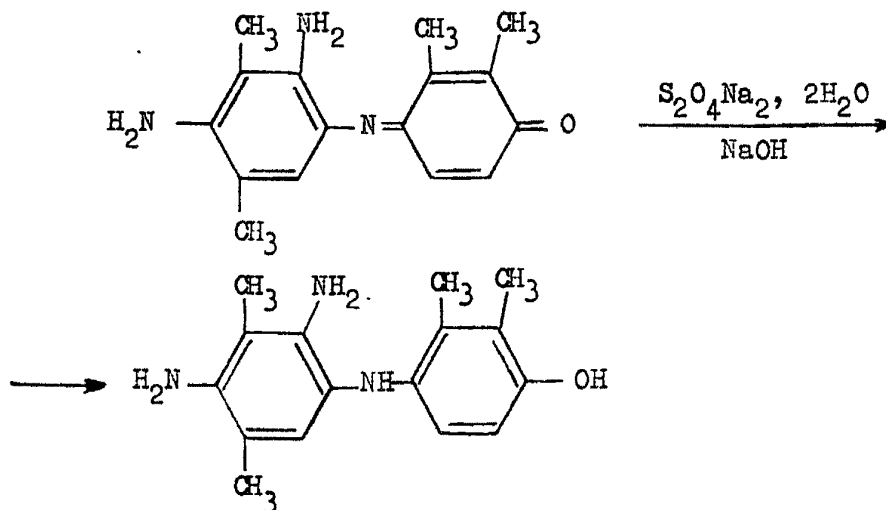
1 ducto, se lava con agua y después se cristaliza en una mezcla de dimetilformamida-agua. Después de secar a vacío a 80° durante 5 horas, se obtienen 2 g de un producto puro que funde a 193°.

5 Peso molecular calculado para $C_{13}H_{15}N_3O$ 229
 Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en ácido acético con ácido perclórico 232

Análisis	Calculado para $C_{13}H_{15}N_3O$	Encontrado	
10 C %	68,10	67,95	68,15
H %	6,59	6,70	6,60
N %	18,33	18,33	18,30

EJEMPLO 10

15 Preparación de 4-hidroxi-2,3,3',5'-tetrametil-2',4'-diamino-
no-difenilamina



30 A 160 cm³ de una solución de sosa 1,25 N conteniendo en solución 0,05 moles (14 g) de hidrosulfito sódico al 75 % de pureza, se añaden poco a poco, agitando bien y manteniendo la mezcla de reacción próxima a 30°, 0,02 moles



(5,38 g) de N-[(2',4'-diamino-3',5'-dimetil)fenil]-2,3-dimetil-benzoquinonimina parcialmente disueltos en 50 cm³ de etanol de 95°. Cuando se termina la adición y la mezcla de reacción se ha decolorado, se filtra rápidamente esta última bajo nitrógeno y, después de neutralizar con ácido acético, se filtra el leucoderivado de indoanilina esperado que ha precipitado. Después de lavar con agua y secar a vacío a 80° durante 5 horas, el producto (4,8 g) funde a 166°.

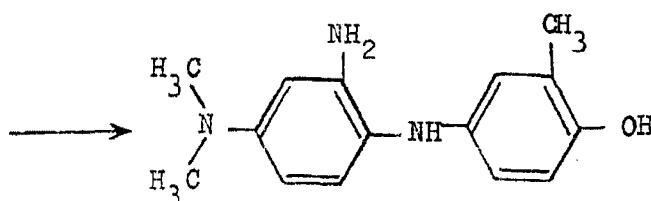
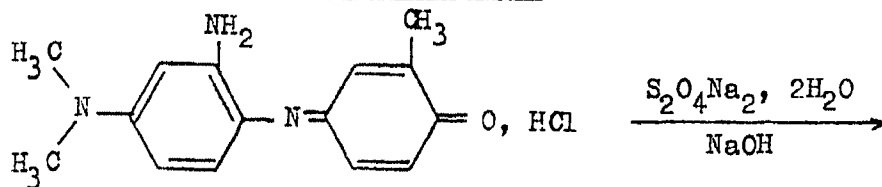
Peso molecular calculado para C₁₆H₂₁N₃O 271
 Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en ácido acético con ácido perclórico 274

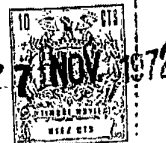
Análisis	Calculado para C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O	Encontrado
C %	70,82	70,94 70,57
H %	7,80	7,72 7,78
N %	15,49	15,31 15,47

EJEMPLO 11

Preparación de 4-hidroxi-3-metil-2'-amino-4'-N,N-dimetilami-

no-difenilamina





1 Se disuelven 0,025 moles (7 g) de hidrosulfito sódico al 75 % de pureza en 80 cm³ de una solución de sosa 1,25 N. A esta solución se añaden poco a poco, agitando y manteniendo la temperatura próxima a 30°, 0,01 moles (2,91g) de clorhidrato de N-[(2'-amino-4'-dimetilamino)fenil]-3-metil-benzoquinonimina en solución en 30 cm³ de agua. Una vez terminada la adición, se espera a que la mezcla de reacción esté totalmente decolorada y después se añade ácido acético hasta pH 7 para precipitar el leucoderivado de indanilina esperado. Se filtra el producto bajo nitrógeno, se lava con agua y seca a vacío durante 5 horas a 80°. Se obtienen 2,35 g de producto puro que funde a 187°.

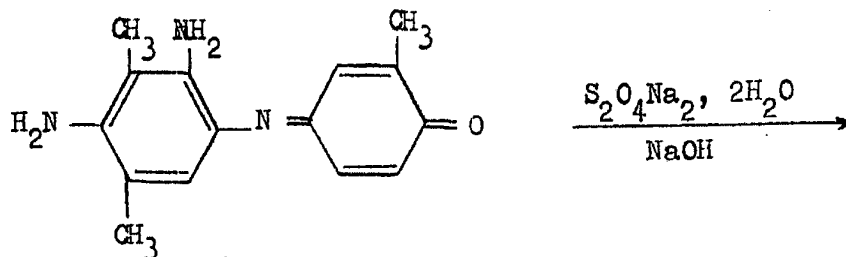
5
10
15
Peso molecular calculado para C₁₅H₁₉N₃O 257
Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en ácido acético con ácido perclórico 258

Análisis	Calculado para C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O	Encontrado	
C %	70,00	70,30	70,24
H %	7,44	7,37	7,32
N %	16,33	16,49	16,29

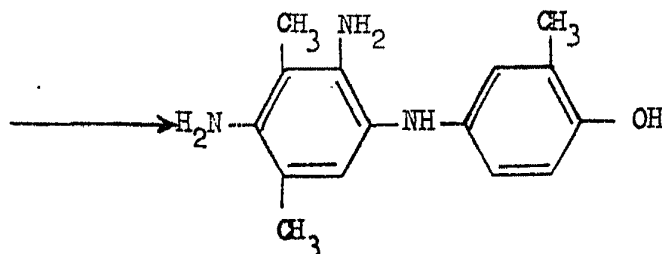
EJEMPLO 12

Preparación de 4-hidroxi-3,3',5'-trimetil-2',4'-diamino-difenilamina

25



30



10

15

Se disuelven 0,0175 moles (4,9 g) de hidrosulfito sódico al 75 % de pureza en 50 cm³ de solución de sosa 1,25 N. A esta solución se añaden poco a poco, agitando y manteniendo la temperatura próxima a 30°, 0,007 moles (1,78 g) de N-[(2',4'-diamino-3',5'-dimetil)fenil]-3-metilbenzoquinonimina en 10 cm³ de etanol de 95°. Una vez terminada la adición, la mezcla de reacción se decolora rápidamente. Entonces se añade ácido acético hasta neutralizar para precipitar el leucoderivado de indoanilina esperado.

Se filtra el producto bajo nitrógeno, se lava con agua y se seca a vacío durante 5 horas a 80°. Se obtiene 0,84 g de producto puro que funde a 141°.

Análisis	Calculado para $C_{15}H_{19}N_3O$	Encontrado	
C %	70,00	69,86	69,73
H %	7,44	7,37	7,39
N %	16,33	16,28	16,37

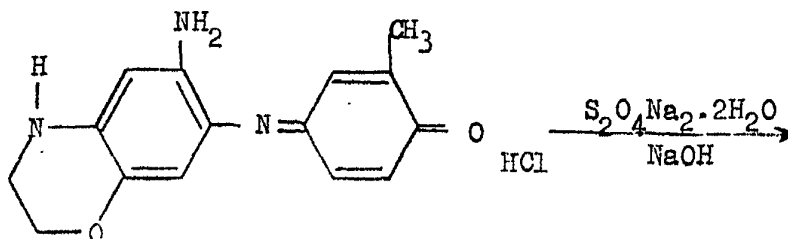
EJEMPLO 13

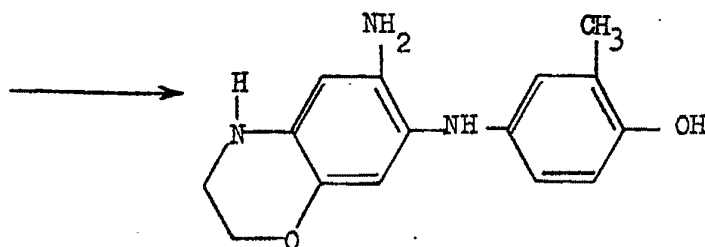
25

Preparación de N-[(6'-amino-1'-oxa-4'-aza-1',2',3',4'-tetra-

30

hidro)-7'-naftil]-4-amino-2-metilfenol





Se disuelven 0,05 moles (14 g) de hidrosulfito sódico al 75 % en 160 cm³ de una solución de sosa 1,25 N. A esta solución se añaden poco a poco, con agitación y manteniendo la temperatura próxima a 30°, 0,02 moles (6,11 g) de clorhidrato de N-[(6'-amino-1'-oxa-4'-aza-1',2',3',4'-tetrahidro)-7'-neftil]-3-metil-benzoquinonimina disueltos en 30 cm³ de etanol y 10 cm³ de agua. Cuando termina la adición, la mezcla de reacción está decolorada. Entonces se añade ácido acético hasta pH 7 para precipitar el leucoderivado de indoanilina esperado.

Se filtra el producto bajo nitrógeno, se lava con agua y se seca a vacío a 80° durante 5 horas. Se obtienen 5,42 g de producto puro que funde a 210°.

Peso molecular calculado para C₁₅H₁₇N₃O₂ 271

Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en ácido acético con ácido perclórico 271

Análisis	Calculado para C ₁₅ H ₁₇ N ₃ O ₂	Encontrado	
C %	66,42	66,21	65,98
H %	6,27	6,24	6,33
N %	15,49	15,30	15,52

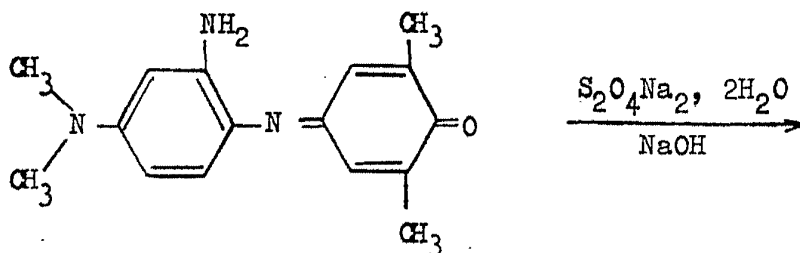


1

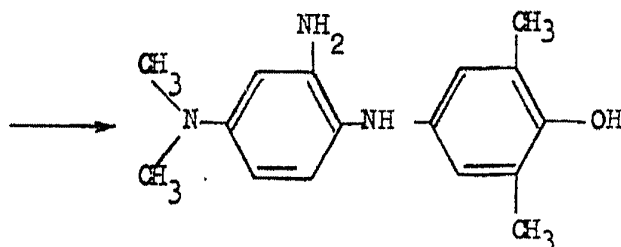
EJEMPLO 14

Preparación de 4-hidroxi-3,5-dimetil-2'-amino-4'-dimetil-
amino-difenilamina

5



10



15

Se disuelven 0,0175 moles (4,9 g) de hidrosulfito
sódico al 75 % de pureza en 80 cm³ de una solución de sosa
1,25 N. A esta solución se añaden poco a poco, agitando
y manteniendo la temperatura próxima a 35°, 0,007 moles
(1,88 g) de N-[(2'-amino-4'-dimetilamino)fenil]-3,5-dime-
til-benzoquinonimina en 20 cm³ de etanol de 95°. Una vez
terminada la adición, se mantiene la agitación durante
30 minutos aproximadamente hasta decoloración total de la
mezcla reaccionante. Entonces se añade ácido acético hasta
pH 7 y después se filtra, se lava con agua y seca a vacío
el leucoderivado de indoanilina esperado que ha precipita-
do. Se obtienen 1,33 g de producto puro que funde a 148°.

Peso molecular calculado para C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O	271
Peso molecular encontrado por valoración potencio- métrica en ácido acético con ácido perclórico	273

25

30

404840

- 26 -



1

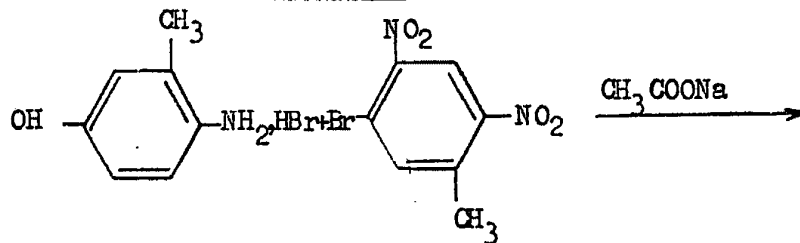
Análisis	Calculado para $C_{16}H_{21}N_3O$	Encontrado
C %	70,82	70,35 70,43
H %	7,80	7,77 7,69
N %	15,49	15,37 15,54

5

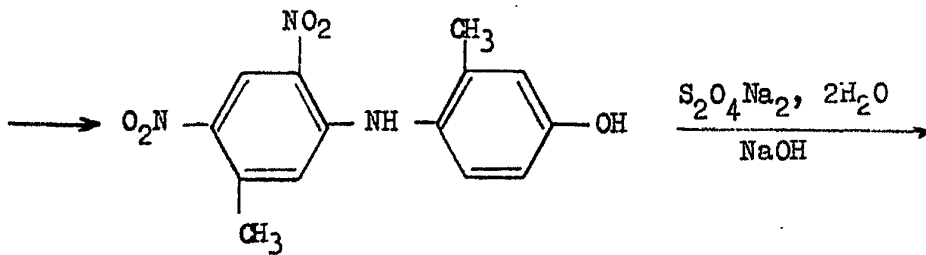
EJEMPLO 15

Preparación de 4-hidroxi-2,5'-dimetil-2',4'-diamino-difenilamina

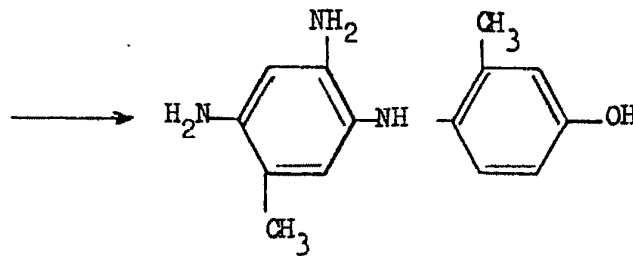
10



15



20



25

Primera fase.- Preparación de 4-hidroxi-2,5'-dimetil-2',4'-dinitro-difenilamina

30

A 40 cm³ de etanol absoluto se añaden por una parte 0,005 moles (1,02 g) de bromhidrato de 3-metil-4-amino-fenol, por otra parte 0,005 moles (1,3 g) de 2,4-dinitro-



1 5-bromotolueno así como 0,9 g de acetato sódico fundido.
 La mezcla se lleva a reflujo durante 5 horas con agitación
 y después se filtra en caliente para eliminar las sales mi-
 5 nerales. Se añaden 40 cm³ de agua y después se enfría a
 0° durante una hora. Entonces se filtra 1,2 g de 4-hidro-
 xi-2,5'-dimetil-2',4'-dinitro-difenilamina que, después
 de recristalizar en una mezcla de etanol-agua y secar a
 vacío, funde a 168°.

Análisis	Calculado para	Encontrado	
	<u>C₁₄H₁₃N₃O₅</u>		
C %	55,44	55,54	55,66
H %	4,29	4,45	4,36
N %	13,86	13,53	13,62

15 Segunda fase.- Preparación de 4-hidroxi-2,5'-dimetil-2',4'-
 diamino-difenilamina

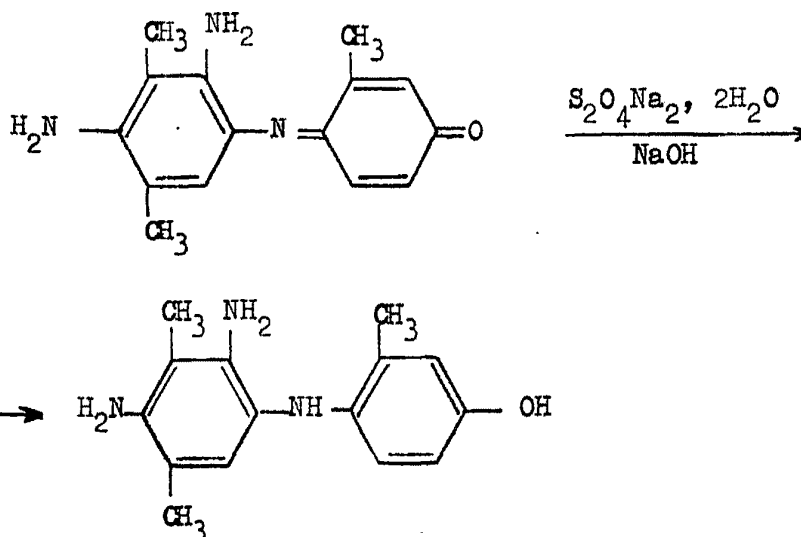
Se disuelven 0,02 moles (4,64 g) de hidrosulfito
 sódico al 75 % de pureza en 35 cm³ de solución de sosa N.
 A esta solución se añaden poco a poco, con buena agitación
 y manteniendo la temperatura próxima a 55°, 0,003 moles
 20 (1 g) del derivado dinitrado obtenido anteriormente. Cuando
 se termina la adición y el medio de reacción se ha decolora-
 do, se enfría y después se añade ácido acético hasta neutra-
 lidad para precipitar el leucoderivado de indoanilina es-
 perado. Se filtra el producto, se lava con agua y se seca
 25 a vacío. Se obtienen 0,4 g de producto puro que funde a
 153°.

Análisis	Calculado para	Encontrado	
	<u>C₁₄H₁₇N₃O_{0,5}H₂O</u>		
C %	66,63	67,00	66,98
H %	7,20	7,29	7,21
N %	16,65	16,52	16,57



EJEMPLO 16

Preparación de 4-hidroxi-2,3',5'-trimetil-2',4'-diamino-difenilamina y su monohidrato de diclorhidrato



15 Se disuelven 0,0146 moles (4,09 g) de hidrosulfito
 to sódico al 75 % de pureza en 45 cm³ de una solución de
 sosa 1,25 N. A esta solución se añaden poco a poco, agitan-
 do y manteniendo la temperatura próxima a 30°, 0,00584 mo-
 les (1,49 g) de N-[(2',4'-diamino-3',5'-dimetil)fenil]-2-
 20 metil-benzoquinonimina en 10 cm³ de etanol de 95°. Una vez
 terminada la adición, se espera que se decolore el medio de
 reacción y después se añade ácido acético hasta neutralidad
 para precipitar el leucoderivado de indoanilina esperado.
 Se filtra el producto bajo nitrógeno, se lava con agua y
 25 después se recristaliza en una mezcla de dimetilformamida-
 agua. Se obtienen 0,90 g de producto puro que funde a 204°.
 Peso molecular calculado para C₁₅H₁₉N₃O 257
 Peso molecular encontrado por valoración potencio-
 métrica en ácido acético con ácido perclórico 255

404840

- 29 -



Análisis	Calculado para $C_{15}H_{19}N_3O$	Encontrado
C %	70,00	70,15 70,37
H %	7,44	7,44 7,34
N %	16,33	16,48 16,26

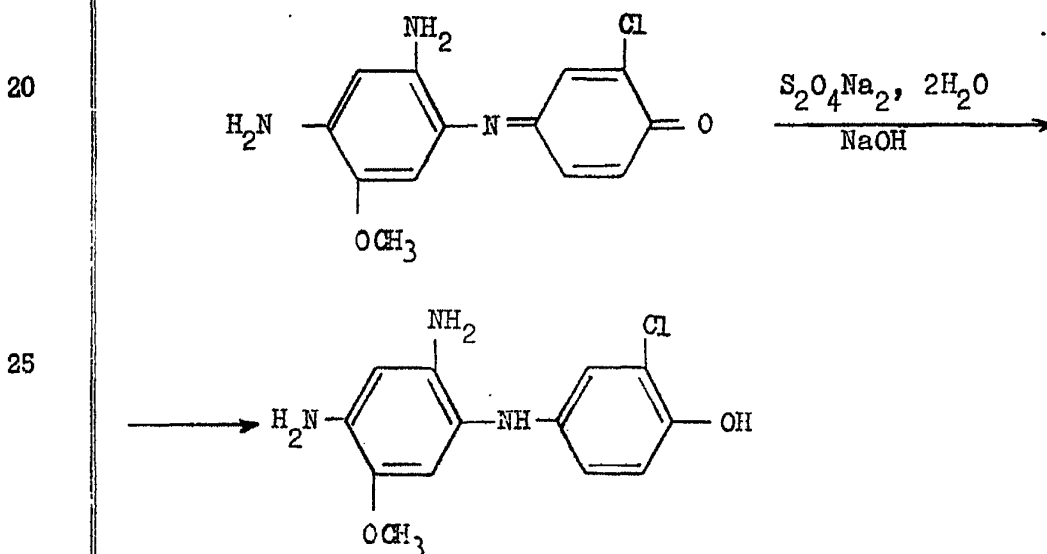
Se disuelven 0,20 g de la difenilamina sustituida así obtenida en 5 cm³ de ácido clorhídrico (d = 1,19) a 25°. La solución clorhídrica se enfría a -10°. Cristaliza el monohidrato de diclorhidrato de 4-hidroxi-2,3',5'-trimetil-2',4'-diamino-difenilamina. Se filtra y seca en atmósfera de nitrógeno. El producto funde con descomposición a 214°.

Peso molecular calculado para $C_{15}H_{19}N_3O \cdot H_2O \cdot 2HCl$ 348

Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en agua con una solución de sosa 0,1 N 352

EJEMPLO 17

Preparación de 4-hidroxi-3-cloro-2',4'-diamino-5'-metoxi-difenilamina





1 Se disuelven 0,025 moles (7 g) de hidrosulfito sódico al 75 % de pureza en 75 cm³ de solución de sosa 1,25 N. A esta solución se añaden poco a poco, agitando y manteniendo la temperatura próxima a 30°, 0,01 moles
5 (2,77 g) de N-[(2',4'-diamino-5'-metoxi)fenil]-3-cloro-benzoquinonimina en 15 cm³ de etanol de 95°. Cuando la mezcla de reacción se ha decolorado, se añade ácido acético hasta neutralidad para precipitar el leucoderivado de indoanilina esperado. Se filtra el producto bajo nitrógeno, se lava con agua y se seca a vacío a 80° durante 5 horas. Se obtienen 2,50 g del producto puro que funde a 195°.

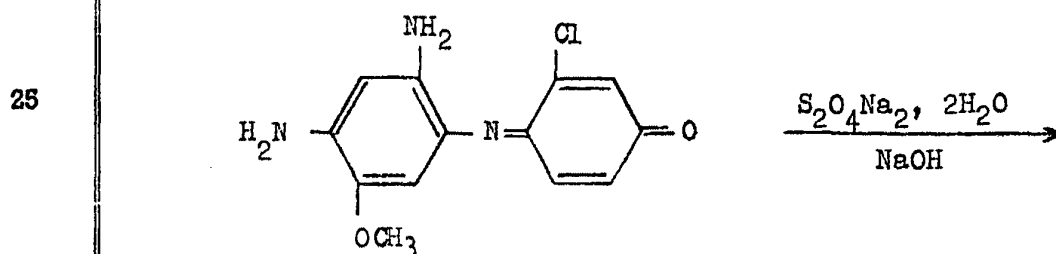
10 Peso molecular calculado para C₁₃H₁₄N₃O₂Cl 279,5
 Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en ácido acético con ácido perclórico 278

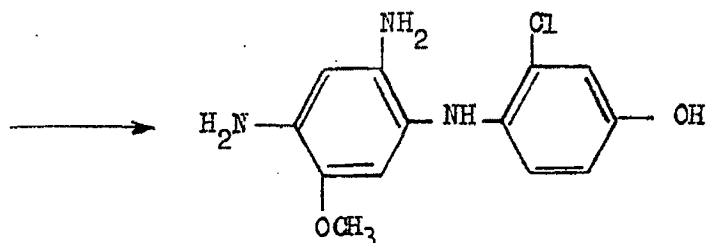
15

Análisis	Calculado para C ₁₃ H ₁₄ N ₃ O ₂ Cl	Encontrado
C %	55,82	55,69 55,77
H %	5,04	5,08 5,10
N %	15,02	15,18 15,25

20 EJEMPLO 18

Preparación de 4-hidroxi-2-cloro-2',4'-diamino-5'-metoxi-difenilamina





10

15

Se disuelven 0,025 moles (7 g) de hidrosulfito sódico al 75 % de pureza en 72 cm³ de una solución de sosa 1,25 N. A esta solución se añaden poco a poco, agitando y manteniendo la temperatura próxima a 30°, 0,01 moles (2,77 g) de N-(2',4'-diamino-5'-metoxi)fenil-2-cloro-benzoquinonimina en 15 cm³ de etanol de 95°. Una vez terminada la adición, se espera que la mezcla de reacción se haya decolorado totalmente y después se añade ácido acético hasta neutralidad para precipitar el leucoderivado de indocanilina esperado. Se filtra el producto bajo nitrógeno, se lava con agua y se seca durante 3 días a vacío sobre P₂O₅. Se obtienen 2,1 g de producto puro que funde a 137°.

Peso molecular calculado para C₁₃H₁₄N₃O₂Cl 279,5

Peso molecular encontrado por valoración potencio-

20 métrica en ácido acético con ácido perclórico 281

Análisis	Calculado para C ₁₃ H ₁₄ N ₃ O ₂ Cl	Encontrado	
C %	55,82	55,97	55,69
H %	5,04	4,92	4,94
25 N %	15,02	15,20	14,92

404840

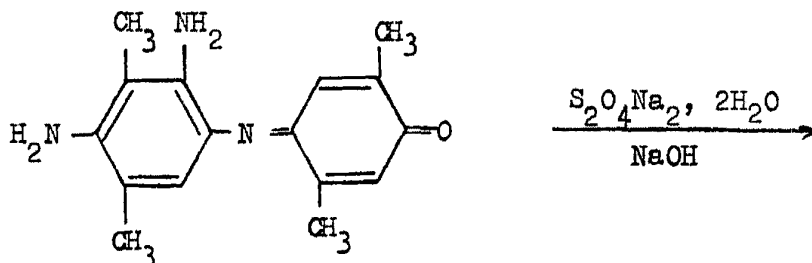


1

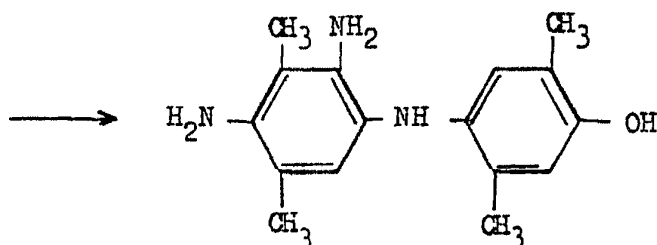
EJEMPLO 19

Preparación de 4-hidroxi-3,6,3',5'-tetrametil-2',4'-diaminodifenilamina

5



10



15

Se disuelven 0,0167 moles (4,62 g) de hidrosulfito sódico al 75 % de pureza en 48 cm³ de una solución de sosa 1,25 N. A esta solución se añaden poco a poco, agitando y manteniendo la temperatura próxima a 30°, 0,0067 moles (1,80 g) de N-[(2',4'-diamino-3',5'-dimetil)fenil]-3,6-dimetilbenzoquinonimina. Una vez terminada la adición, la mezcla de reacción se decolora muy rápidamente. Entonces se neutraliza a pH 7,5 con gas carbónico. A continuación se filtra el leucoderivado de indoanilina esperado que, después de lavado con agua y recristalizado en una mezcla de dimetilformamida-agua, se seca durante 3 días sobre P₂O₅. Se obtiene 1 g de producto puro que funde a 153°.

25

Peso molecular calculado para C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O	271
--	-----

Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en ácido acético con ácido perclórico	274
--	-----

30

404840

- 33 -

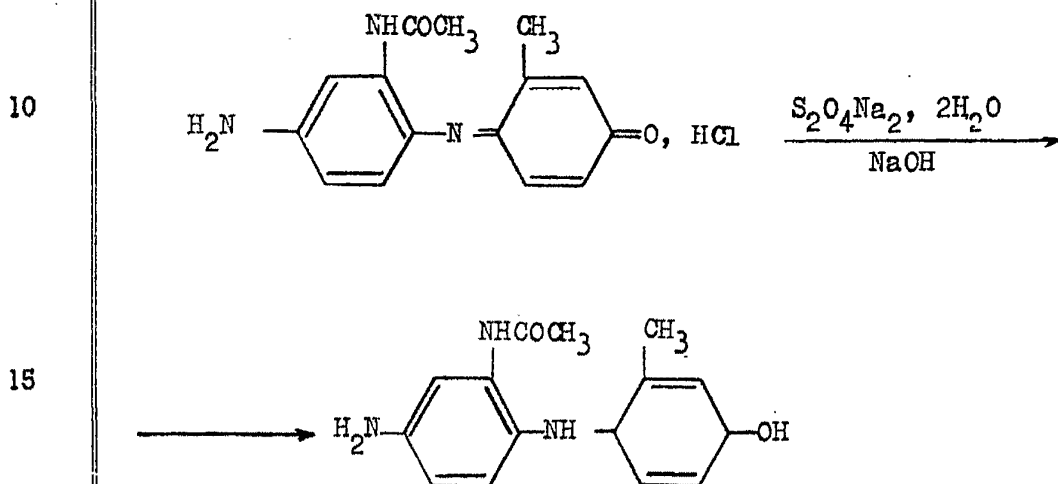


7

Análisis	Calculado para $C_{16}H_{21}N_3O$	Encontrado
C %	70,82	70,83 70,77
H %	7,80	7,80 7,93
N %	15,49	15,73 15,54

EJEMPLO 20

Preparación de 4-hidroxi-2-metil-2'-acetilamino-4'-amino-
difenilamina



20 Se disuelven 0,025 moles de hidrosulfito sódico al 75 % de pureza (7 g) en 72 cm³ de solución de sosa 1,25 N. A esta solución se añaden poco a poco, agitando y manteniendo la temperatura próxima a 30°, 0,01 moles (3,05 g) de clorhidrato de N-[(2'-acetilamino-4'-amino)fenil]-2-metil-benzo-

25 quinonimina disueltos en 15 cm³ de alcohol y 10 cm³ de agua. El medio de reacción se decolora muy rápidamente. Se añade ácido acético hasta neutralidad para precipitar el leucoderivado de indoanilina esperado. Se filtra, se lava con agua y se seca a vacío. Después de recristalizar en una mezcla

30 de dimetilformamida-agua y secar a vacío, el producto fun-

404840

- 34 -



1 de a 210°.

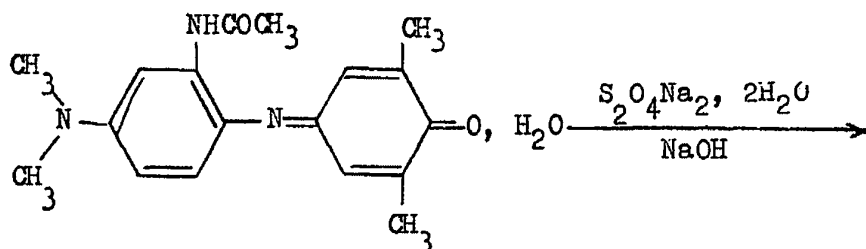
Análisis	Calculado para $C_{15}H_{17}N_3O_2$	Encontrado	
C %	66,40	65,98	66,12
5 H %	6,32	6,27	6,35
N %	15,49	15,57	15,68

EJEMPLO 21

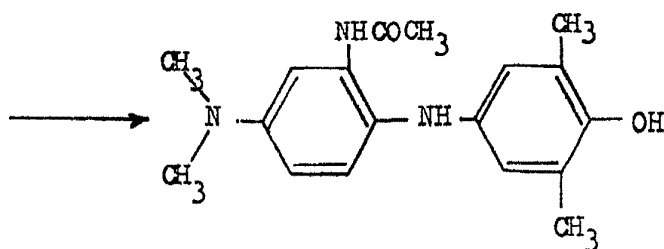
Preparación de 4-hidroxi-3,5-dimetil-2'-acetilamino-4'-dime-

tilamino-difenilamina

10



15



20

25

30

Se disuelven 0,025 moles (7 g) de hidrosulfito sódico en 75 cm³ de una solución de sosa 1,25 N. A esta solución se añaden poco a poco, agitando y manteniendo la temperatura próxima a 30°, 0,01 moles (3,29 g) de monohidrato de N-[(2'-acetilamino-4'-dimetilamino)fenil]-3,5-dimetilbenzoquinonimina en 15 cm³ de etanol de 95°. Una vez terminada la adición, se espera a que la mezcla de reacción esté completamente decolorada y después se añade ácido acético hasta neutralidad para precipitar el leucoderivado de indonilina esperado. El producto se filtra, se lava con agua y



1 se recristaliza en una mezcla de dimetilformamida-agua y
después se seca durante 5 horas a vacío en baño de María
a ebullición. Se obtienen 1,83 g de producto puro que fun-
de a 197°.

5 Peso molecular calculado para $C_{18}H_{23}N_3O_2$ 313
Peso molecular encontrado por valoración potencio-
métrica en ácido acético con ácido perclórico 309

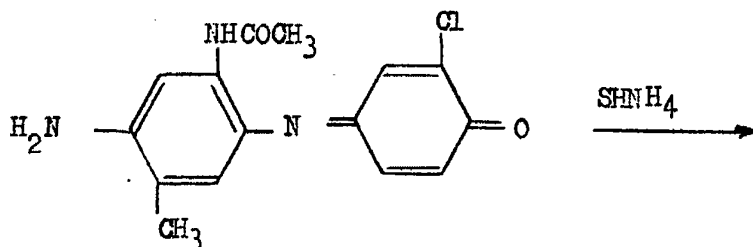
Análisis	Calculado para $C_{18}H_{23}N_3O_2$	Encontrado
10 C %	69,01	68,86 68,74
H %	7,35	7,42 7,39
N %	13,41	13,39 13,30

EJEMPLO 22

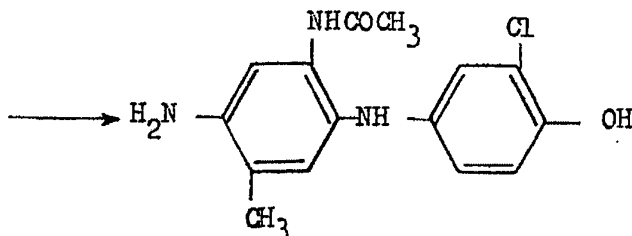
Preparación de 4-hidroxi-3-cloro-2'-acetilamino-4'-amino-

15

5-metil-difenilamina



20



25

30

Se disuelven 0,0025 moles (0,759 g) de N-[(2'-ace-
tilamino-4'-amino-5'-metil)fenil]-3-cloro-benzoquinonimina
en 45 cm³ de agua y 30 cm³ de alcohol. A esta solución hi-
droalcohólica se añaden gota a gota, agitando a 25°, 2 cm³

404840



1 de una solución acuosa amoniacal de 16^oB, previamente saturada de sulfuro de hidrógeno. Al cabo de 30 minutos la mezcla de reacción se ha decolorado. Se enfría a 0^o y después se filtra y lava con agua el leucoderivado de indoanilina
5 esperado que ha precipitado. Después de recristalizar en una mezcla de dimetilformamida-agua, se obtienen 0,40 g del producto puro que funde a 206^o.

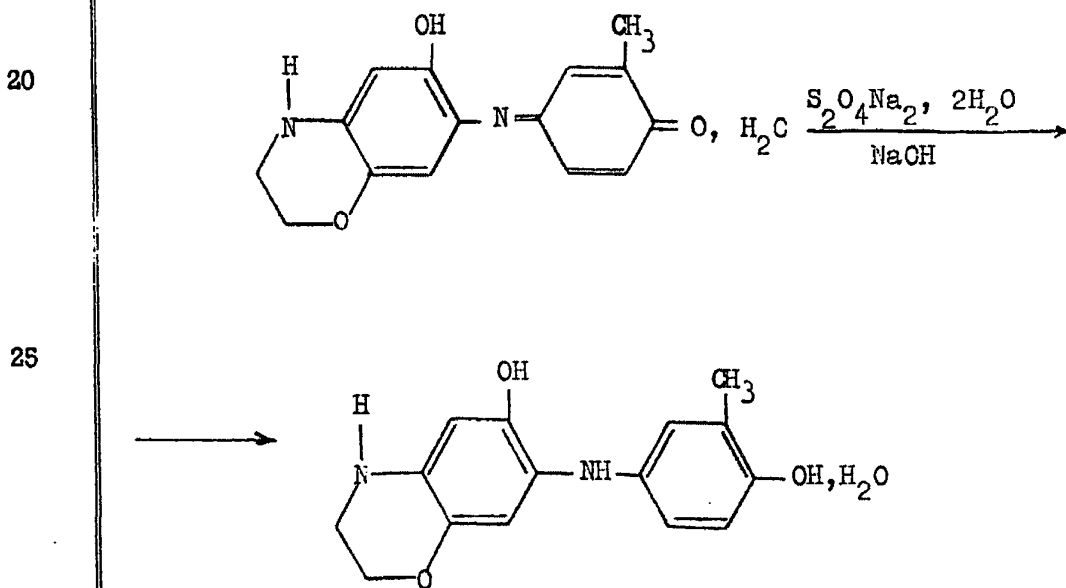
Peso molecular calculado para C₁₅H₁₆N₃O₂Cl 305,5

10 Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en ácido acético con ácido perclórico 308

Análisis	Calculado para C ₁₅ H ₁₆ N ₃ O ₂ Cl	Encontrado	
C %	58,92	59,11	59,07
H %	5,27	5,33	5,29
15 N %	13,74	13,55	13,68

EJEMPLO 23

Preparación de N-[(6'-hidroxi-1'-oxa-4'-aza-1',2',3',4'-tetrahidro)-7'-naftil]-4-amino-2-metil-fenol



404840

- 37 -



1 Se disuelven 0,05 moles (14 g) de hidrosulfito sódico al 75 % de pureza en 145 cm³ de solución de sosa 1,25 N. A esta solución se añaden poco a poco, agitando y manteniendo la temperatura próxima a 30°, 0,02 moles

5 (5,76 g) de monohidrato de N-[(6'-hidroxi-1'-oxa-4'-aza-1',2',3',4'-tetrahidro)-7'-naftil]-3-metil-benzoquinonimina en 30 cm³ de etanol. Cuando se termina la adición, la mezcla de reacción se decolora muy rápidamente. Entonces se añade ácido acético hasta neutralidad para precipitar

10 el leucoderivado de indoanilina esperado. Se filtra el producto bajo nitrógeno, se lava con agua y se seca a vacío durante 5 horas a 80°. Se obtienen 4,30 g de producto puro en forma de monohidrato que funde a 194°.

15	Análisis	Calculado para	Encontrado	
		$C_{15}H_{16}N_2O_3 \cdot H_2O$		
	C %	62,07	61,73	61,96
	H %	6,20	6,31	6,25
	N %	9,65	9,42	9,68

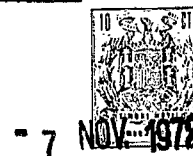
EJEMPLO 24

20 Tercer modo de preparación de 4-hidroxi-2,6,3',5'-tetrametil-2',4'-diamino-difenilamina ya descrita en los Ejemplos

6 y 7

25 Se disuelven 0,00372 moles (1 g) de N-[(2',4'-diamino-3',5'-dimetil)fenil]-2,6-dimetil-benzoquinonimina en 100 cm³ de alcohol absoluto. Entonces se añade paladio sobre sulfato bórico (5 % de Pd/SO₄Ba, Engelhard Industries) como catalizador y se reduce el producto de la forma habitual empleando hidrógeno a la presión normal. Al cabo de 15 minutos, la decoloración de la solución alcohólica es

30 total. Se filtra esta solución para recuperar el cataliza-

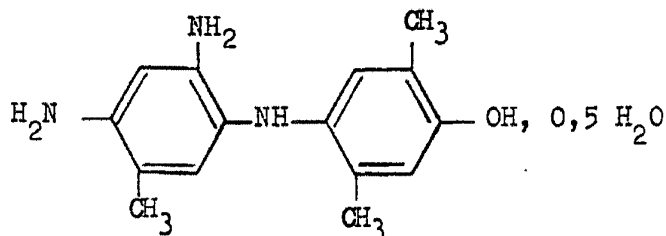


1 dor y se concentra a vacío y bajo nitrógeno hasta 15 cm³.
 Se añaden 40 cm³ de agua y se filtra y seca a vacío el leu-
 5 coderivado de indoanilina esperado que funde a 251° y no
 da depresión del punto de fusión en mezcla con los produ-
 5 tos preparados por los procedimientos descritos en los
 Ejemplos 6 y 7.

EJEMPLO 25

Preparación de 4-hidroxi-3,6,5'-trimetil-2',4'-diamino-di- fenilamina

10



15

Primera fase.- Preparación de 4-hidroxi-3,6,5'-trimetil-2', 4'-dinitro-difenilamina

20

En 300 cm³ de etanol absoluto se introducen por
 una parte 0,04 moles (10,44 g) de 2,4-dinitro-5-bromotolue-
 no y por otra parte 0,04 moles (5,48 g) de 2,5-dimetil-4-
 aminofenol así como 4,1 g de acetato sódico fundido. La mez-
 20 cla se calienta a reflujo durante 5 horas con agitación y
 después se filtra en caliente para eliminar las sales mine-
 25 Se filtran 11 g de 4-hidroxi-3,6,5'-trimetil-2',4'-dinitro-
 difenilamina que, después de recristalizada en etanol, fun-
 de a 174°.

25

<u>Análisis</u>	<u>Calculado para</u> <u>C₁₅H₁₅N₃O₅</u>	<u>Encontrado</u>	
C %	56,78	56,87	56,99
H %	4,77	4,86	4,92
N %	13,24	13,42	13,26

30



1 Segunda fase.- Preparación de 4-hidroxi-3,6,5'-trimetil-
2',4'-diamino-difenilamina

5 Se disuelven 0,0714 moles (20 g) de hidrosulfito
 sódico al 75 % de pureza en 300 cm³ de una solución de so-
 sa N. A esta solución se añaden poco a poco, con buena agi-
 tación y manteniendo la temperatura próxima a 55°, 0,01 mo-
 les (3,2 g) del derivado dinitrado obtenido en la primera
 fase. Cuando se termina la adición y la mezcla de reacción
 se ha decolorado, se enfría y después se neutraliza con
 10 ácido acético con objeto de precipitar la difenilamina sus-
 tituída esperada. Después de filtrar, lavar con agua y se-
 car a vacío a 80° durante 5 horas, el producto funde a
 214°.

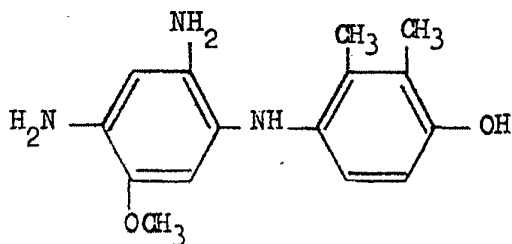
15	Peso molecular calculado para C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O.0,5H ₂ O	266
	Peso molecular encontrado por valoración potencio- métrica en ácido acético con ácido perclórico	267

Análisis	Calculado para C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O.0,5H ₂ O	Encontrado		
20	C %	67,65	67,94	67,86
	H %	7,51	7,57	7,54
	N %	15,78	16,00	15,83

EJEMPLO 26

Preparación de 4-hidroxi-2,3-dimetil-5'-metoxi-2',4'-diami-
no-difenilamina

25



30

404840



1 Primera fase.- Preparación de 4-hidroxi-2,3-dimetil-5'-metoxi-2',4'-dinitro-difenilamina

5 En 60 cm³ de etanol absoluto se introducen por una parte 0,03 moles (6,97 g) de 2,4-dinitro-6-metoxi-clorobenceno y por otra parte 0,03 moles (4,11 g) de 2,3-dimetil-4-aminofenol así como 3,69 g de acetato sódico fundido. La mezcla se calienta a reflujo durante 5 horas con agitación. Después de enfriar, se filtra la 4-hidroxi-2,3-dimetil-5'-metoxi-2',4'-dinitro-difenilamina, que se lava con agua para eliminar las sales minerales. Después de recristalizar en alcohol, el producto funde a 234°.

10

Análisis	Calculado para <u>C₁₅H₁₅N₃O₆</u>	Encontrado	
C %	54,05	54,21	54,17
15 H %	4,54	4,59	4,43
N %	12,61	12,47	12,56

20 Segunda fase.-Preparación de 4-hidroxi-2,3-dimetil-5'-metoxi-2',4'-diamino-difenilamina

25 Se disuelven 0,003 moles (1 g) del derivado dinitrado obtenido en la primera fase en 80 cm³ de acetato de etilo. Se añaden 0,2 g de paladio en carbón (10 % Pd sobre C de la firma Engelhard Industries) y se reduce el producto con hidrógeno a la presión normal. Se filtra la solución para recuperar el catalizador. Después de agregar éter de petróleo al filtrado, cristaliza la 4-hidroxi-2,3-dimetil-5'-metoxi-2',4'-diamino-difenilamina. Después de filtrar y secar a vacío durante varios días, el producto funde a 195°.

30

Análisis	Calculado para <u>C₁₅H₁₉N₃O₂</u>	Encontrado	
C %	65,91	65,73	65,89
H %	7,01	7,02	7,12
N %	15,37	15,29	15,23



404840

1

EJEMPLO 27

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 1	0,1 g
Alcohol de 96°	20 g
5 Agua c.s. para	100 g
Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 10

Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuagado y lavado con champú, les comunica una tonalidad violeta púrpura intensa.

10

EJEMPLO 28

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 10	0,1 g
Alcohol de 96°	20 g
15 Agua c.s. para	100 g
Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 10

Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos decolorados, después de enjuagado y lavado con champú, les comunica una tonalidad azul perla intensa muy luminosa.

20

EJEMPLO 29

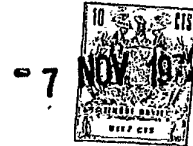
Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 5	0,1 g
Alcohol de 96°	30 g
25 Agua c.s. para	100 g
Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 10

Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos decolorados, después de enjuagado y lavado con champú, les comunica una tonalidad gris azulada plateada.

30

404840



1

EJEMPLO 30

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 6	0,1 g
Alcohol de 96°	40 g
5 Agua c.s. para	100 g
Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 9,5

Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre
 cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuagado
 y lavado con champú les comunica una tonalidad beige ceniza
 de reflejos rosados.

10

EJEMPLO 31

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 3	0,15 g
Alcohol de 96°	30 g
15 Agua c.s. para	100 g

El pH de la solución es igual a 8.

Esta solución, aplicada durante 15 minutos sobre
 cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuagado
 y lavado con champú, les comunica una tonalidad violeta púr-
 pura intensa.

20

EJEMPLO 32

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 4	0,085 g
Alcohol de 96°	20 g
25 Agua c.s. para	100 g
Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 9

Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre
 cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuagado
 y lavado con champú les comunica una tonalidad roja lige-
 ramente violácea de reflejos dorados.

30

404840

- 43 -

7 NOV 1972



1

EJEMPLO 33

Se prepara la solución siguiente:

	Colorante del Ejemplo 6	0,1 g
	Alcohol de 95°	20 g
5	Agua c.s. para	100 g
	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 10

10

Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos decolorados, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una tonalidad violeta púrpura muy intensa.

EJEMPLO 34

Se prepara la solución siguiente:

	Colorante del Ejemplo 8 (en forma de diclorhidrato)	0,165 g
	Alcohol de 96°	30 g
15	Agua c.s. para	100 g
	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 9

20

Esta solución, aplicada durante 15 minutos sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una tonalidad malva muy luminosa, de reflejos rosados.

EJEMPLO 35

Se prepara la solución siguiente:

	Colorante del Ejemplo 2 (en forma de monohidrato de diclorhidrato)	0,15 g
25	Alcohol de 96°	40 g
	Agua c.s. para	100 g
	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 9,5

30

Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos decolorados, después de enjuagar y lavado con champú les comunica una tonalidad azul turquesa plateada.



1

EJEMPLO 36

La solución del Ejemplo 29 se aplica durante 20 minutos sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %. Después de enjuagado y lavado con champú, se obtiene un gris plata muy luminoso.

5

EJEMPLO 37

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 11	0,085 g
Alcohol de 96°	30 g
10 Agua c.s. para	100 g
Solución de ácido láctico al 1 % c.s. para	pH 5,5

Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos decolorados, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una tonalidad violeta muy intensa.

15

EJEMPLO 38

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 9	0,1 g
Alcohol de 96°	25 g
20 Agua c.s. para	100 g
Solución de ácido láctico al 1 % c.s. para	pH 7

Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una tonalidad rubio ceniza de reflejos malva.

25

EJEMPLO 39

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 15	0,1 g
Alcohol de 96°	30 g
20 Agua c.s. para	100 g
30 Amoníaco de 22°B c.s. para	pH 10



1 Esta solución, aplicada durante 15 minutos sobre
cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuaga-
do y lavado con champú les comunica una tonalidad ciclamen
muy luminosa.

5 EJEMPLO 40

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 19	0,065 g
Alcohol de 96°	20 g
Agua c.s. para	100 g

10 Solución de ácido láctico al 1 % c.s. para pH 7,5

Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre
cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuagado
y lavado con champú, les comunica una tonalidad glicina na-
carada.

15 EJEMPLO 41

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 13	0,15 g
Alcohol de 96°	50 g
Agua c.s. para	100 g

20 Solución de ácido láctico al 1 % c.s. para pH 7

Esta solución, aplicada sobre cabellos naturalmen-
te blancos al 95 % durante 20 minutos, después de enjuaga-
do y lavado con champú les comunica una tonalidad rosa vio-
lácea irisada.

25 EJEMPLO 42

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 16	0,03 g
Alcohol de 96°	30 g
Agua c.s. para	100 g

30



1 Solución de ácido láctico al 1 % c.s. para pH 6

Esta solución, aplicada durante 30 minutos sobre cabellos decolorados, después de enjuagado y lavado con champú, les comunica una coloración ciclamen.

5

EJEMPLO 43

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 1	0,005 g
Alcohol de 96°	20 g
Agua c.s. para	100 g

10

Solución de ácido láctico al 1 % c.s. para pH 6,5

Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos decolorados, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una tonalidad rosa viva de reflejos dorados.

15

EJEMPLO 44

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 12	0,04 g
Alcohol de 96°	30 g
Agua c.s. para	100 g

20

Solución de ácido láctico al 1 % c.s. para pH 7,5

Esta solución, aplicada durante 25 minutos sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una tonalidad rosa nacarada.

25

EJEMPLO 45

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 17	0,1 g
Butilglicol	5 g
Alcohol láurico oxietilenado con 10,5 moles de óxido de etileno	5 g
Agua c.s. para	100 g

30

404840

- 47 -

7 NOV 1972



1 Amoniaco de 22°B c.s. para pH 9

Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre
cabellos decolorados, después de enjuagado y lavado con
champú les comunica una tonalidad rubia dorada, de refle-
5 jos rosas.

EJEMPLO 46

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 21 0,075 g
Alcohol de 96° 30 g
10 Agua c.s. para 100 g
Solución de ácido láctico al 1 % c.s. para pH 6

Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre
cabellos decolorados, después de enjuagado y lavado con
champú les comunica una tonalidad azul turquesa.

15

EJEMPLO 47

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 22 0,09 g
Alcohol de 96° 30 g
20 Agua c.s. para 100 g
Solución de ácido láctico al 1 % c.s. para pH 5,5

Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre
cabellos decolorados. después de enjuagado y lavado con
champú les comunica una tonalidad verde azulada pálida,
de reflejos dorados.

25

EJEMPLO 48

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 19 0,1 g
Monohidrato de dicloronitrato de 4-hidro
xi-2',4'-diamino-5'-metoxi-difenil-
amina 0,02 g
30 Alcohol de 96° 20 g



1	Agua c.s. para	100 g
	Amoniaco a 22°B c.s. para	pH 9

Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos naturales de color castaño medio, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una coloración morena oscura de reflejos violeta púrpura.

EJEMPLO 49

Se prepara la solución siguiente:

	Colorante del Ejemplo 17	0,05 g
10	Copolímero de acetato de vinilo-ácido cro- tónico (acetato de vinilo 90 %, ácido cro- tónico 10 %, peso molecular 45.000 a 50.000)	2 g
	Alcohol de 96°	50 g
	Agua c.s. para	100 g
15	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 6,5

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad rubio dorado de reflejos rosas.

EJEMPLO 50

Se prepara la solución siguiente:

20	Colorante del Ejemplo 23	0,18 g
	Diclorhidrato de 4-hidroxi-2,4'-diamino-5- metil-difenilamina	0,05 g
25	Copolímero de acetato de vinilo-ácido cro- tónico (acetato de vinilo 90 %, ácido crotónico 10 %, peso molecular 45.000 a 50.000)	2 g
	Alcohol de 96°	50 g
	Agua c.s. para	100 g
	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 8,5

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad bronce claro dorada.



1

EJEMPLO 51

Se prepara la solución siguiente:

	Colorante del Ejemplo 10	0,005 g
5	Copolímero de acetato de vinilo-ácido cro- tónico (acetato de vinilo 90 %, ácido cro- tónico 10 %, peso molecular 45.000 a 50.000)	2 g
	Alcohol de 96°	50 g
	Agua c.s. para	100 g
	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 8

10

Esta solución, aplicada como loción de marcado so-
bre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad rubio
nacarado de reflejos rosados.

EJEMPLO 52

Se prepara la solución siguiente:

	Colorante del Ejemplo 19	0,055 g
15	Copolímero de acetato de vinilo y ácido cro- tónico (acetato de vinilo 90 %, ácido cro- tónico 10 %, peso molecular 45.000 a 50.000)	2 g
	Alcohol de 96°	50 g
	Agua c.s. para	100 g
	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 7

20

Esta solución, aplicada como loción de marcado so-
bre cabellos naturalmente blancos al 95 %, les comunica
una tonalidad gris plateada de ligeros reflejos malva.

EJEMPLO 53

Se prepara la solución siguiente:

25	Colorante del Ejemplo 9	0,065 g
	Copolímero de acetato de vinilo y ácido cro- tónico (acetato de vinilo 90 %, ácido cro- tónico 10 %, peso molecular 45.000 a 50.000)	2 g
	Alcohol de 96°	50 g
	Agua c.s. para	100 g
30	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 8,5



1 Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad rubio ceniza nacarada.

EJEMPLO 54

5 Se prepara la solución siguiente:

	Colorante del Ejemplo 4	0,1 g
	Copolímero de acetato de vinilo y ácido cro- tónico (acetato de vinilo 90 %, ácido cro- tónico 10 %, peso molecular 45.000 a 50.000)	1 g
	Alcohol de 96°	25 g
10	Agua c.s. para	100 g
	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 8,5

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad rosa nacarada.

15 EJEMPLO 55

Se prepara la solución siguiente:

	Colorante del Ejemplo 10	0,5 g
	Copolímero de acetato de vinilo y ácido cro- tónico (acetato de vinilo 90 %, ácido cro- tónico 10 %, peso molecular 45.000 a 50.000)	2 g
20	Alcohol de 96°	50 g
	Agua c.s. para	100 g
	Trietanolamina c.s. para	pH 7,5

25 Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad malva muy intensa.

EJEMPLO 56

Se prepara la solución siguiente:

	Colorante del Ejemplo 13	0,08 g
30	Copolímero de acetato de vinilo y ácido cro- tónico (acetato de vinilo 90 %, ácido cro- tónico 10 %, peso molecular medio 45.000 a 50.000)	2 g



1	Alcohol de 96°	50 g
	Agua c.s. para	100 g
	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 6

5 Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad rosa pálido de reflejos dorados.

EJEMPLO 57

Se prepara la solución siguiente:

	Colorante del Ejemplo 23	0,08 g
10	Polímero de acetato de vinilo y ácido crotonico (acetato de vinilo 90 %, ácido crotonico 10 %, peso molecular medio 45.000 a 50.000)	2 g
	Alcohol de 96°	50 g
	Agua c.s. para	100 g
	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 6

15 Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad verde pálido dorado.

EJEMPLO 58

Se prepara la solución siguiente:

20	Colorante del Ejemplo 2	0,11 g
	Copolímero de acetato de vinilo y ácido crotonico (acetato de vinilo 90 %, ácido crotonico 10 %, peso molecular 45.000 a 50.000)	2 g
	Alcohol de 96°	50 g
	Agua c.s. para	100 g
25	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 9

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad gris beige plateada.

EJEMPLO 59

30 Se prepara la solución siguiente:

404840

- 52 -



1	Colorante del Ejemplo 5	0,1 g
	Copolímero de acetato de vinilo y ácido crotoni- co (acetato de vinilo 90 %, ácido crotoni- co 10 %, peso molecular 45.000 a 50.000)	2 g
	Alcohol de 96°	50 g
5	Agua c.s. para	100 g
	Amoniacco de 22°B c.s. para	pH 9

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad rubia rosada nacarada.

10

EJEMPLO 60

Se prepara la solución siguiente:

	Colorante del Ejemplo 21	0,05 g
	Copolímero de acetato de vinilo y ácido crotoni- co (acetato de vinilo 90 %, ácido crotoni- co 10 %, peso molecular 45.000 a 50.000)	2 g
15	Alcohol de 96°	50 g
	Agua c.s. para	100 g
	Amoniacco de 22°B c.s. para	pH 7

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad azul turquesa clara nacarada.

20

EJEMPLO 61

Se prepara la solución siguiente:

	Colorante del Ejemplo 15	0,055 g
	Copolímero de acetato de vinilo y ácido crotoni- co (acetato de vinilo 90 %, ácido crotoni- co 10 %, peso molecular 45.000 a 50.000)	1,5 g
25	Alcohol de 96°	35 g
	Agua c.s. para	100 g
	Amoniacco de 22°B c.s. para	pH 9

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad rosa-

30

404840

- 53 -



1 malva nacarada.

EJEMPLO 62

Se prepara la solución siguiente:

	Colorante del Ejemplo 4	0,005 g
5	Copolímero de acetato de vinilo y ácido crotoní- co (acetato de vinilo 90 %, ácido crotoníco 10 %, peso molecular 45.000 a 50.000)	2 g
	Alcohol de 96°	50 g
	Agua c.s. para	100 g
	Amoniaco a 22°B c.s. para	pH 8,5

10 Esta solución, aplicada como loción de marcado so-
bre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad rubia
dorada de reflejos rosados.

EJEMPLO 63

Se prepara la solución siguiente:

15	Colorante del Ejemplo 20	0,15 g
	Alcohol de 96°	30 g
	Agua c.s. para	100 g
	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 9

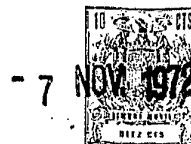
20 Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre ca-
bellos decolorados, después de enjuagado y lavado con cham-
pú, les comunica una tonalidad azul turquesa claro.

EJEMPLO 64

Se prepara la solución siguiente:

	Colorante del Ejemplo 14	0,045 g
25	Copolímero de acetato de vinilo y ácido crotoní- co (acetato de vinilo 90 %, ácido crotoníco 10 %, peso molecular 45.000 a 50.000)	2 g
	Alcohol de 96°	50 g
	Agua c.s. para	100 g
	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 7

30 Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre



1 cabellos decolorados, les comunica una tonalidad verde pálida.

EJEMPLO 65

Se prepara la solución siguiente:

5	Colorante del Ejemplo 18	0,105 g
	Alcohol de 96°	20 g
	Agua c.s. para	100 g
	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 9

10 Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una tonalidad rosa-beige.

EJEMPLO 66

Se prepara la solución siguiente:

15	Colorante del Ejemplo 18	0,1 g
	Triclorhidrato de 2,6-diamino-4-N,N-dietilamino-fenol	0,03 g
	Alcohol de 96°	20 g
	Agua c.s. para	100 g
	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 9

20 Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una tonalidad rubio intenso cobreado.

EJEMPLO 67

Se prepara la solución siguiente:

25	Colorante del Ejemplo 8	0,1 g
	Clorhidrato de 2-amino-4-metoxifenol	0,02 g
	4,4'-Dihidroxi-3,5-dimetil-difenilamina	0,06 g
	Alcohol de 96°	20 g
30	Agua c.s. para	100 g
	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 9



1 Esta solución, aplicada durante 20 minutos a cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una tonalidad gris plata ligeramente malva.

5 EJEMPLO 68

Se prepara la solución siguiente:

	Colorante del Ejemplo 2	0,12 g
	Alcohol de 96°	30 g
	Agua oxigenada de 20 volúmenes	50 g
10	Agua c.s. para	100 g
	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 9

15 Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una tonalidad gris azulada plateada.

EJEMPLO 69

Se prepara la solución siguiente:

	Colorante del Ejemplo 25	0,055 g
	Alcohol de 96°	20 g
20	Agua c.s. para	100 g
	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 10

25 Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una tonalidad glicina plateada.

EJEMPLO 70

Se prepara la solución siguiente:

	Colorante del Ejemplo 26	0,08 g
	Alcohol de 96°	30 g
30	Agua c.s. para	100 g



1 El pH de la solución es igual a 8.

Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos decolorados, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una tonalidad ciclamen intensa.

5 EJEMPLO 71

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 8	0,035 g
Nitro-ortofenilendiamina	0,08 g
Alcohol de 96°	20 g
10 Agua c.s. para	100 g
Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 9,5

15 Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una tonalidad verde bronce muy luminosa.

EJEMPLO 72

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 10	0,025 g
20 N-[(2',4'-diamino-5'-metil)fenil]benzoquinonimina	0,075 g
Nitro-meta-fenilendiamina	0,04 g
Alcohol de 96°	20 g
Agua c.s. para	100 g
Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 9,5

25 Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una tonalidad castaña de reflejos dorados.

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



1

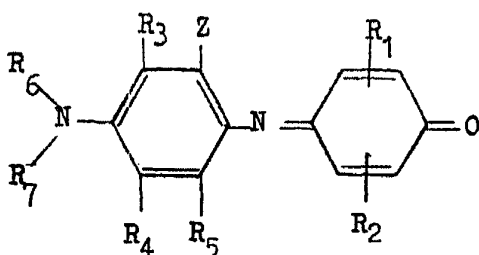
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de una composición tintórea para cabellos, caracterizado por:

5

a) someter a reducción, efectuada en medio acuoso alcalino o por hidrogenación catalítica en un disolvente orgánico apropiado, una indoanilina de fórmula

10

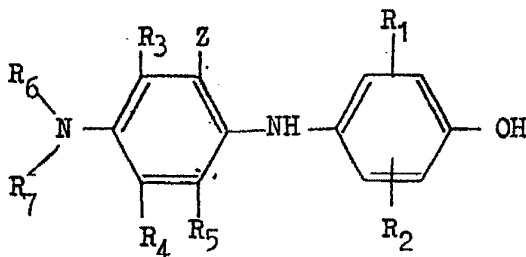


15

donde los radicales R_1 y R_2 , iguales o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno o halógeno o un resto alquilo inferior conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono, siendo por lo menos uno de ellos diferente de un átomo de hidrógeno; R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 , iguales o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno o un resto alquilo inferior de la 4c eventualmente sustituido con uno o varios grupos hidroxilo, carbamilo, piperidinilo o acilamino; por otra parte, R_3 y R_6 o R_4 y R_7 pueden formar, junto con los átomos de carbono y de nitrógeno a los que están unidos, un heterociclo dihidrooxazínico o pirrolínico y Z representa un grupo amino, acilamino o hidroxilo, para obtener una difenilamina de fórmula:

20

25

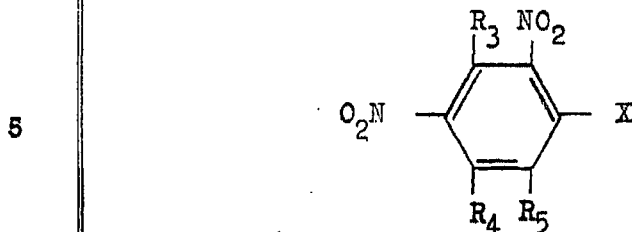


30

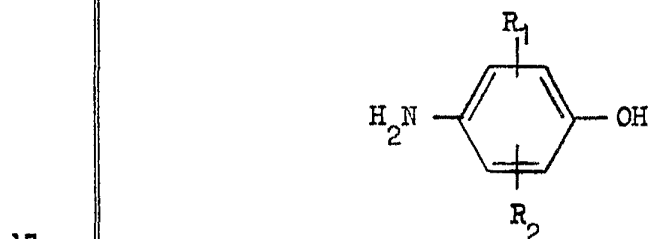
Rey



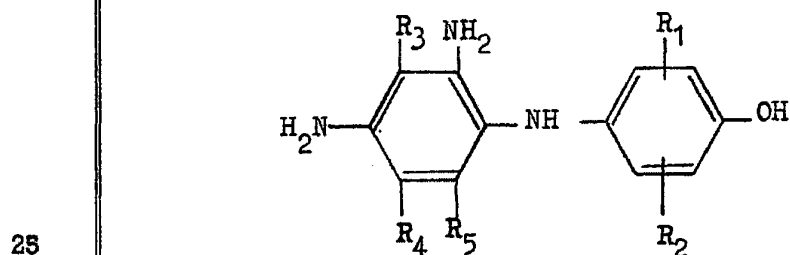
1 donde R_1 a R_7 y Z tienen el significado dado anteriormente;
 o bien condensar un derivado dinitrado de fórmula:



10 donde R_3 , R_4 y R_5 tienen el significado dado anteriormente
 y X representa un átomo de halógeno, con un para-aminofenol
 de fórmula;



20 donde R_1 y R_2 tienen el significado indicado anteriormente,
 con objeto de obtener una dinitrodifenilamina que a conti-
 nuación se reduce con hidrosulfito sódico en medio alcali-
 no o por hidrogenación catalítica, para obtener una dife-
 nilamina de fórmula:



30 donde R_1 a R_5 tienen el significado dado anteriormente;

b) separar de la mezcla de reacción las difenil-
 aminas obtenidas en a), por filtración después de neutra-
 lización y/o enfriamiento del medio de reacción o también
 por concentración seguida de filtración después de haber

404840

- 59 -



1 eliminado el catalizador:

c) recristalizar eventualmente las difenilaminas separadas en b);

5 d) disolver por lo menos una difenilamina obtenida en b) o en c) en una cantidad de 0,002 a 2% en peso, en una solución acuosa o hidroalcohólica que puede contener otros ingredientes cosméticos y

10 e) ajustar el pH en un intervalo comprendido entre 4 y 11 mediante un agente acidulante o alcalinizante compatible, utilizado en cosmética.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque la reducción se lleva a cabo en un medio acuoso alcalino mediante hidrosulfito sódico o sulfuro amónico.

15 3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque la reducción se lleva a cabo en un medio alcohólico, por hidrogenación catalítica con paladio sobre sulfato bórico o sobre carbón.

20 4. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque después de la etapa c); se preparan las sales formadas con ácidos orgánicos o minerales utilizables en cosmética.

25 5. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el disolvente de recristalización utilizado en la etapa c) es una mezcla de dimetilformamida-agua.

Rey

30 6. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el agente acidulante utilizado para ajustar el pH en la etapa e) es ácido fosforico, ácido acético o ácido láctico y el agente alcali-



1 nizante es amoníaco, monoetanolamina, dietanolamina o trie-
tanolamina.

5 7. Un procedimiento según la Reivindicación 4, en
el que los ácidos orgánicos o minerales utilizados para for-
mar las sales están seleccionados entre ácido oxálico, áci-
do clorhídrico o ácido tartárico.

10 8. Se reivindica por último como objeto que ha de
recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDI-
MIENTO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION TINTOREA PARA CA-
BELLOS.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de sesenta páginas
mecnografiadas.

15 *Dez*

Madrid, 13 de julio 1.972

BERNARDO UNGRIA

20

25

30