

Int. Cl.² C09B



COMO DIVISIONAL DE LA SOLICITUD DE PATENTE No. 380.632 DEL
10 DE JUNIO DE 1970

409213

No. 409.213

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: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COLORANTES DE TIPO INDO, EN ESPECIAL INDOANILINAS".

Prioridad: Patente luxemburguesa n.º 58.848 del 11-6-1969

MJ/S

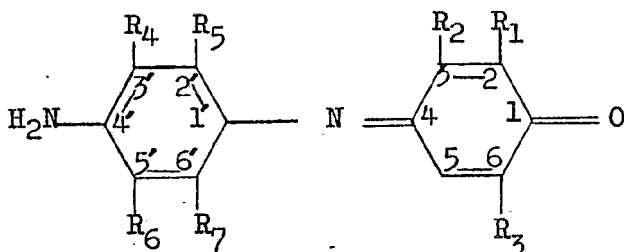
-1-



1

Este invento tiene por objeto un procedimiento para la preparación de una indoanilina de fórmula general:

5



(I)

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

15

R_2 representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo o alcoxi inferior, un resto uréido, un resto $-NHCOR$ (donde R representa un radical alquilo inferior) o un resto $-NHR_8$, representando R_8 un átomo de hidrógeno, un radical alquilo inferior, hidroxialquilo inferior o 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, entendiéndose que los términos "radicales alquilo o alcoxi inferiores" se refieren en todo lo anterior a radicales alquilo o alcoxi que contienen de 1 a 4 átomos de carbono,

25

30

Otro objeto de esta invención lo constituyen las composiciones tintóreas para fibras queratínicas, en especial para cabellos humanos, que contienen en solución por

409213 22 FEB 1973



1

lo menos una indoanilina de fórmula general (I).

5

Las composiciones tintóreas del invento pueden ser soluciones acuosas pero también soluciones hidroalcohólicas que contienen además un resina cosmética, en cuyo caso constituyen lo que se ha convenido denominar lociones de marcado coloreadas, aplicables sobre los cabellos humedecidos antes del marcado.

10

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

15

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

20

Igualmente pueden ser utilizadas en mezcla con otros colorantes capilares, por ejemplo colorantes azoicos o antraquinónicos.

25

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

30

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

Las composiciones del invento pueden contener además diferentes ingredientes habitualmente utilizados en cosmética, por ejemplo agentes humectantes, agentes dispersantes, agentes ahuecantes, agentes de penetración, emolientes o perfumes. Por otra parte, pueden ser acondicionadas en envases para aerosoles.

409213²²



1

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

5

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

10

15

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

20

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

25

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

30

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

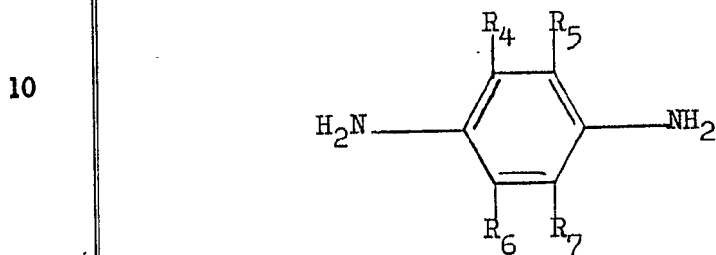
409213



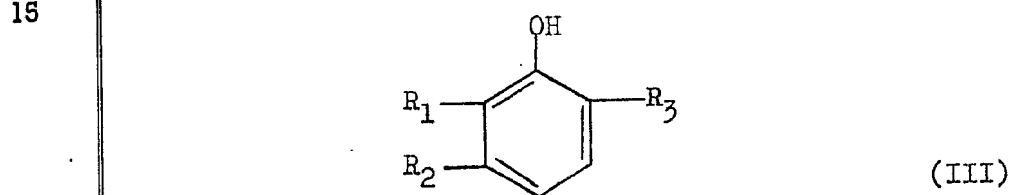
1 miento y secado de los cabellos.

Entre las indoanilinas de fórmula I, aquellas en las que por lo menos dos de los radicales R₁ a R₇ no son simultáneamente dos átomos de cloro, son compuestos nuevos que constituyen otro objeto del presente invento.

5 Los nuevos compuestos de la invención pueden ser obtenidos, por condensación de una para-fenilendiamina de fórmula



15 sobre un compuesto fenólico de fórmula



20 (fórmulas en las que los radicales R₁ a R₇ tienen el significado dado anteriormente), realizándose esta condensación en medio acuoso de pH igual o superior a 8, en presencia de un ferricianuro potásico y a una temperatura comprendida entre 0° y 40°C.

25 Entre los fenoles utilizables para preparar las composiciones del invento, podemos mencionar los siguientes: fenol, 2,6-xilenol, 2,5-xilenol, 5-amino-2-metil-fenol, 5-amino-2-cloro-fenol, 5-N-metilamino-2-metil-fenol, 5-N-carbamilmetilamino-2-metil-fenol, 2,6-dimetil-3-amino-fenol, 3-N-acetilamino-fenol, 5-N-acetilamino-2-metil-fenol,

30

409213²



1 2-N-acetilamino-fenol o 3-N-acetilamino-2,6-dimetil-fenol.

Las para-fenilendiaminas utilizables en la
preparación de las indoanilinas del invento son, por ejem-
plo, para-fenilendiamina, para-toluilendiamina, 2,5-diami-
5 noanisol, 2,5-diaminoclorobenceno, 2-metoxi-5-metil-para-
fenilendiamina, 2,6-dimetil-3-metoxi-para-fenilendiamina y
diamino-1,4-dureno.

La ventaja esencial de las composiciones obte-
nidas mediante las indoanilinas preparadas por el procedi-
10 miento de la invención reside en la reproducibilidad de la
tonalidad obtenida, que proviene del hecho de que es posi-
ble aislar los compuestos con un rendimiento especialmente
interesante, lo que no era posible con los procedimientos
de la técnica anterior.

15 En los procedimientos utilizados con anterio-
ridad se obtenía, no el producto en estado puro, sino una
mezcla en la que se encontraba el producto en pequeña can-
tidad, el producto de partida no transformado y un cierto
número de productos intermedios. Aunque es posible utilizar
20 esta mezcla para teñir en caliente, (es decir, en las proxi-
midades de 80-90º) las materias textiles, es evidente que
para el teñido de cabellos humanos es necesario operar a
una temperatura netamente más baja, que no pase de 40º C y
eliminar completamente los productos intermedios que pueden
25 resultar peligrosos para el cuello cabelludo.

Por otra parte, la firma solicitante ha obser-
vado que es posible obtener estos resultados ventajosos de
rendimiento de la reacción seleccionando un oxidante parti-
cular en función de los compuestos que se desea obtener,
30 que en el caso comprendido dentro de esta invención y espe-



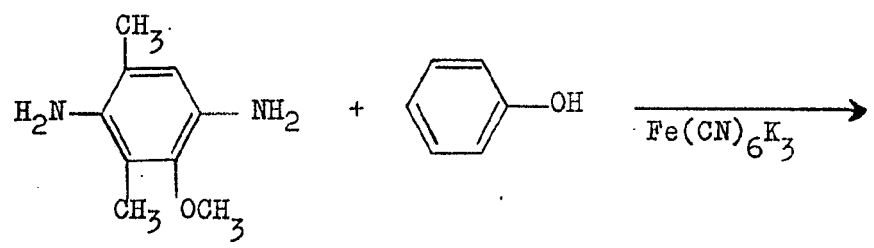
1 cialmente para los compuestos descritos en los ejemplos,
 es un ferricianuro, operando en un medio alcalino y aislan-
 do a continuación las indoanilinas por filtración y lavado
 y eventualmente purificando por recristalización. El empleo
 5 de un ferricianuro es crítico para el procedimiento de es-
 ta invención ya que, en efecto, se ha comprobado que el em-
 pleo de un oxidante demasiado suave no permite obtener el
 producto en estado puro sino solamente una mezcla, mientras
 que el empleo de un oxidante demasiado fuerte da lugar a
 10 un pigmento coloreado ya precipitado que, por lo tanto, no
 puede dar lugar a una coloración in situ sobre el cabello.

Los ejemplos que siguen están destinados a
 ilustrar los diferentes aspectos del presente invento, de-
 biendo entenderse que no presentan ningún carácter limita-
 15 tivo. Las temperaturas indicadas en estos ejemplos están
 expresadas en grados Celsius.

EJEMPLO 1

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

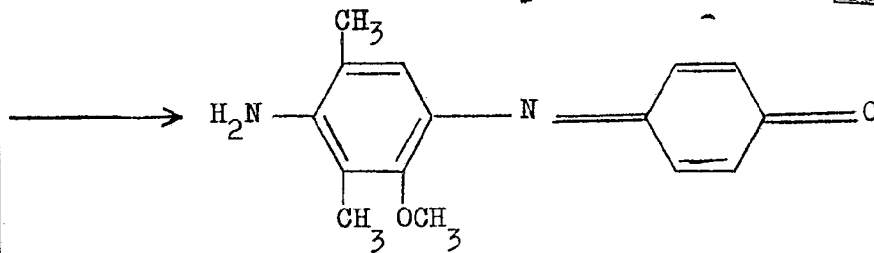
20 Esta preparación se efectúa según el siguiente
 esquema de reacción:



409213



1



5

Se tratan 0,025 moles (6 g) de dihidrocloruro de 2,6-dimetil-3-metoxi-para-fenilendiamina con 250 cm³ de agua a los que se han agregado 12,5 cm³ de amoniaco de 22°B. La solución así obtenida se agrega sobre 0,025 moles (2,35 g) de fenol previamente disueltos en 250 cm³ de agua a los que se han adicionado 75 cm³ de amoniaco de 22°B. A la mezcla obtenida se añaden, con buena agitación, 0,05 moles (16,45 g) de ferricianuro potásico disueltos en 300 cm³ de agua. Después de dejar en reposo la mezcla de reacción durante 1 hora a 10°, se escurre y se lava con agua la indoa-

10

15

nilina deseada (2,3 g) que, después de recristalización en una mezcla de acetona-agua, funde a 127°.

10

15

Análisis	Calculado para C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂	Encontrado
C %	70,31	70,73 - 71
H %	6,25	6,23 - 6,34

20

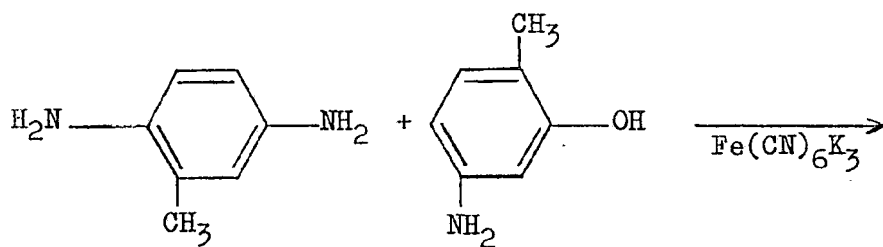
EJEMPLO 2

Preparación de N-[(4'-amino-3'-metil)fenil]-3-amino-6-metil-benzoquinonimina

25

Esta preparación se efectúa según el esquema de reacción siguiente:

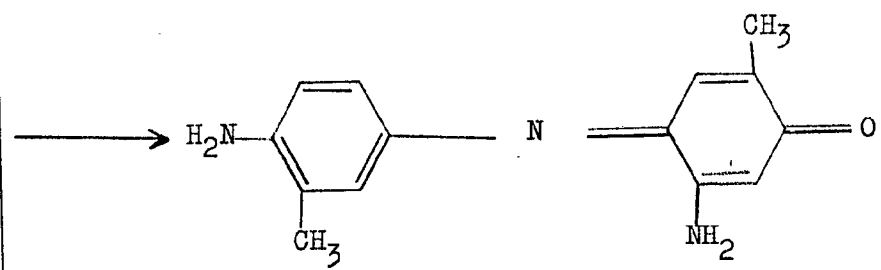
30



4092132



1



5

10

15

Se disuelven 0,025 moles (4,87 g) de dihidrocloruro de para-toluilendiamina en 200 cm³ de agua, se alcaliniza con amoníaco hasta pH 8 y a continuación esta solución se agrega sobre otra solución de 0,02 moles (2,46 g) de 5-amino-2-metilfenol en 300 cm³ de agua que contienen 60 cm³ de amoníaco de 22°B. A la mezcla así obtenida se agregan poco a poco, a lo largo de 20 minutos y con agitación, 0,05 moles (16,45 g) de ferricianuro potásico disueltos en 250 cm³ de agua.

Se filtra y se lavan con agua los 1,5 g de la indoanilina deseada que, después de recrystalización en una mezcla de piridina-agua, funde a 130°.

20

Análisis	Calculado para C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O	Encontrado
C %	69,71	68,24 - 68,40
H %	6,22	6,17 - 6,18
N %	17,42	17,03 - 17,01

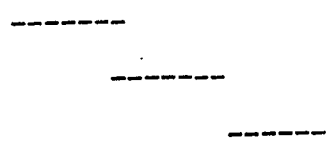
EJEMPLO 3

25

Preparación de N-[(4'-amino-2'-metoxi)fenil]-3-amino-6-metil-benzoquinonimina

Esta preparación se efectua según el esquema de reacción siguiente:

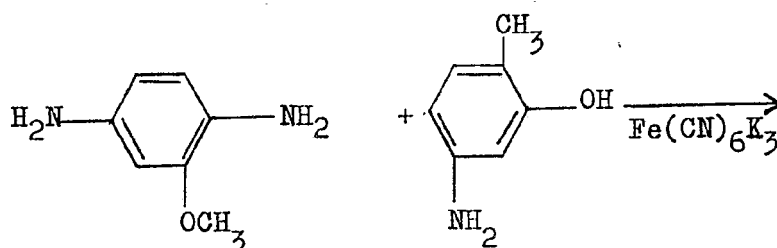
30



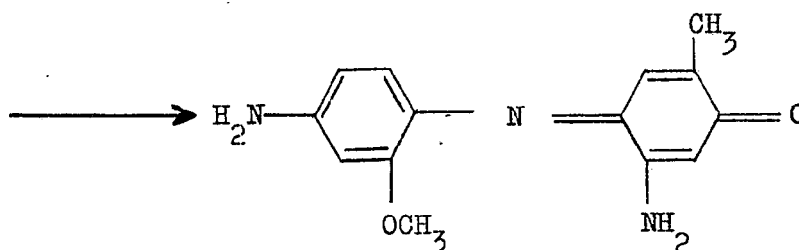
409213²²



1



5



10

Se disuelven 0,0125 moles (2,63 g) de anhídrido-cloruro de 2,5-diamino-anisol en 100 cm³ de agua, se alcaliniza en 5 cm³ de amoniaco de 22°B y esta solución se agrega sobre 0,0125 moles (1,54 g) de 5-amino-2-metilfenol previamente disueltos en 100 cm³ de agua a los que se han agregado 45 cm³ de amoniaco de 22°B. En la mezcla así obtenida se introducen poco a poco, con agitación, 0,025 moles (8,22 g) de ferricianuro potásico disueltos en 150 cm³ de agua. Se filtra y se lavan con agua los 1,8 g de la indoa-nilina cristalizada. Después de recrystalizar en una mezcla de dimetilformamida-agua, el producto funde a 281°.

15

20

Análisis	Calculado para C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₂	Encontrado
C %	65,37	63,99 - 64,35
H %	5,83	5,84 - 6,17
N %	16,34	15,84 - 15,80

25

EJEMPLO 4

Preparación de N-[(4'-amino-3'-cloro)fenil]-3-amino-6-metil-benzoquinonimina

30

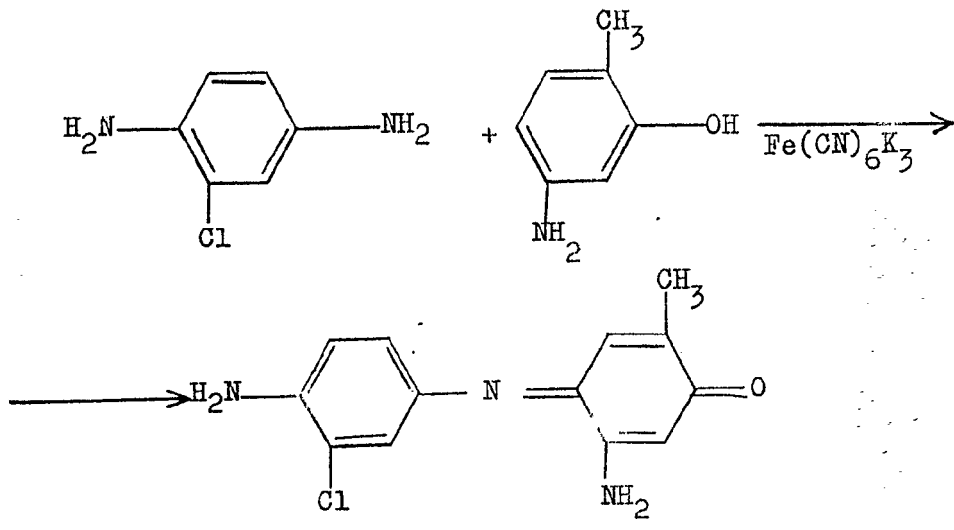
Esta preparación se efectúa según el esquema

409213



1 de reacción siguiente:

5



10

15

Se disuelven 0,02 moles (2,46 g) de 5-amino-2-metilfenol y 0,02 moles (2,85 g) de cloro-para-fenilendiamina en 200 cm³ de agua a los que se han adicionado 50 cm³ de amoniaco de 22ºB; a la mezcla obtenida se agregan poco a poco, con agitación, 0,04 moles (13,16 g) de ferricianuro potásico. Una vez terminada la adición, se filtran los 5 g de la indooanilina deseada que, después de recristalización en una mezcla de piridina-agua, funde a 120º.

20

Análisis	Calculado para C ₁₃ H ₁₂ N ₃ ClO	Encontrado
C %	59,66	58,66
H %	4,58	4,80
N %	16,06	15,66 - 15,80

25

EJEMPLO 5

Preparación de N-[(4'-amino-tetrametil)fenil]-5-amino-2-metil-benzoquinonimina

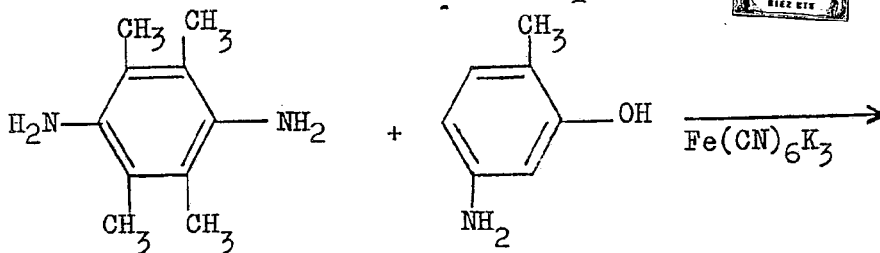
30

Esta preparación se efectúa según el esquema de reacción siguiente:

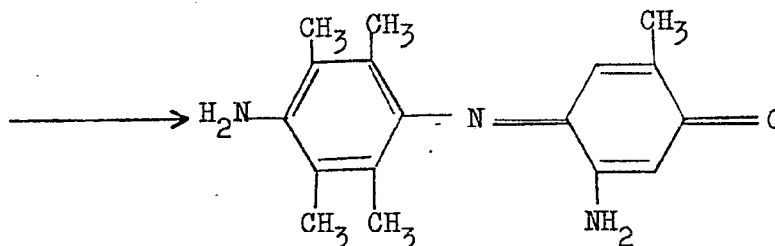
409213 22



1



5



10

A 200 cm³ de agua, a los que se han añadido 10 cm³ de amoníaco de 22°B, se agregan con agitación 0,02 moles (4,74 g) de dihidrocloruro de 1,4-diaminodureno y después una solución de 0,02 moles (2,46 g) de 5-amino-2-metilfenol en 200 cm³ de agua a los que se ha adicionado 75 cm³ de amoníaco de 22°B. En la mezcla así obtenida se introducen poco a poco 0,04 moles (13,16 g) de ferricianuro potásico sidueltos en 150 cm³ de agua. Después de agitar durante 2 horas, se filtran 3,4 g de la indoanilina deseada que, después de recristalización en una mezcla de piridina-gua, funde a 222°.

15

20

Análisis	Calculado para C ₁₇ H ₂₁ N ₃ O	Encontrado
N %	14,84	14,58 - 14,55

25

EJEMPLO 6

Preparación de N-[(4'-amino-3'-cloro)fenil]-3-amino-6-cloro-benzoquinonimina

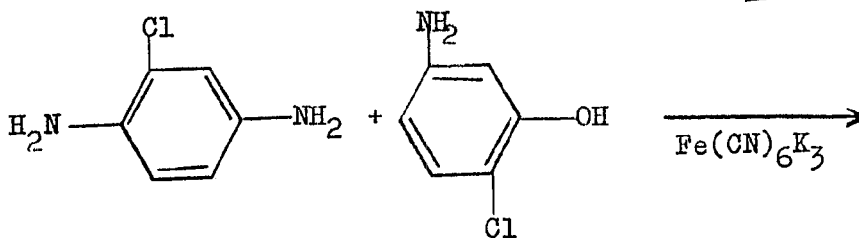
Esta preparación se efectúa según el esquema de reacción siguiente:

30

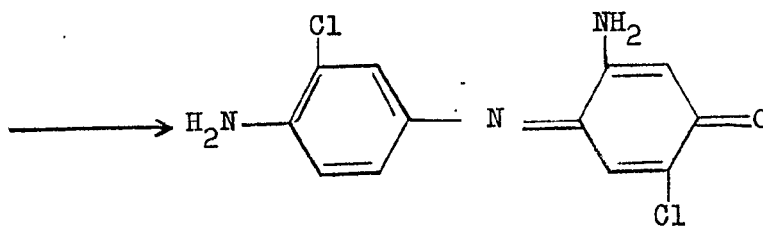
409213₂₂ FEB 1953



1



5



10

Se disuelven 0,02 moles (2,88 g) de 5-amino-2-clorofenol y 0,02 moles (2,85 g) de cloro-para-fenilendiamina en 500 cm³ de agua, a los que se han adicionado 70 cm³ de amoniaco de 22ºB. A la mezcla así obtenida se añaden poco a poco, con agitación, 0,04 moles (13,20 g) de ferricianuro potásico disueltos en 300 cm³ de agua. Por filtración se separan 5,80 g de indoanilina cristalizada que funde a 140º.

15

Peso molecular calculado para C₁₂H₉N₃Cl₂O 282

20

Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica efectuada con ácido perclórico en medio acético 281

25

Análisis	Calculado para C ₁₉ H ₉ N ₃ Cl ₂ O	Encontrado
C %	51,06	50,95
H %	3,19	3,35
N %	14,89	14,95 - 14,96

30

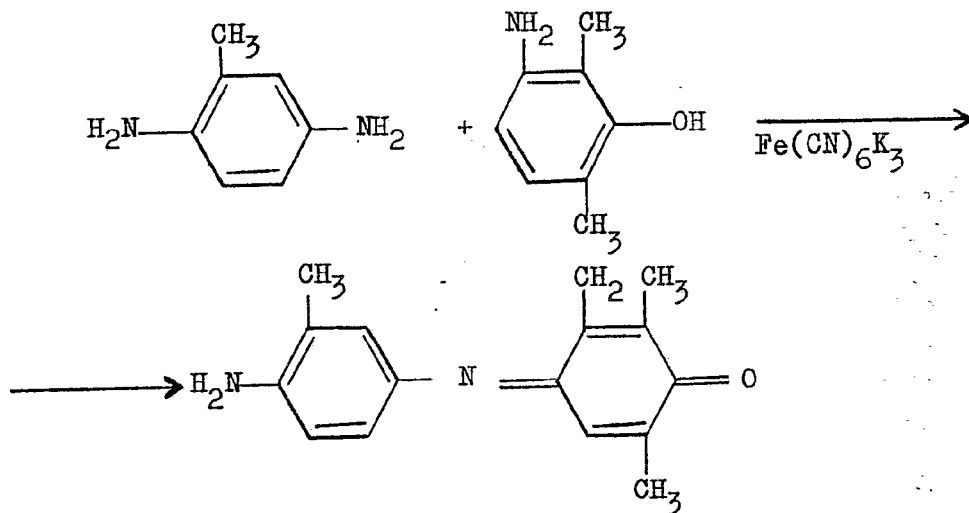
EJEMPLO 7

Preparación de N-[(4'-amino-3'-metil)fenil]-3-amino-2,6-dimetil-benzoquinonima



409213

Esta preparación se efectúa según el esquema de reacción siguiente:



15 Se disuelven 0,025 moles (4,87 g) de dihidrocloruro de para-toluilendiamina en 200 cm³ de agua, se alcaliniza con amoniaco hasta pH 8 y a continuación se agrega esta solución sobre 0,02 moles (2,74 g) de 3-amino-2,6-dimetilfenol previamente disueltos en 200 cm³ de agua, a los que se han adicionado 60 cm³ de amoniaco de 22°B. A la mezcla así obtenida se añaden poco a poco, a lo largo de 20 minutos y con agitación, 0,05 moles (16,45 g) de ferricianuro potásico disueltos en 250 cm³ de agua.

20

Se filtran y se lavan con agua los 3,4 g de la indolanilina deseada que, después de recristalización en una mezcla de dimetilformamida-agua funde a 190°.

25

Análisis	Calculado para C ₁₅ H ₁₇ N ₃ O	Encontrado
C %	70,59	70,53
H %	6,66	6,68
N %	16,47	16,46 - 16,19

30

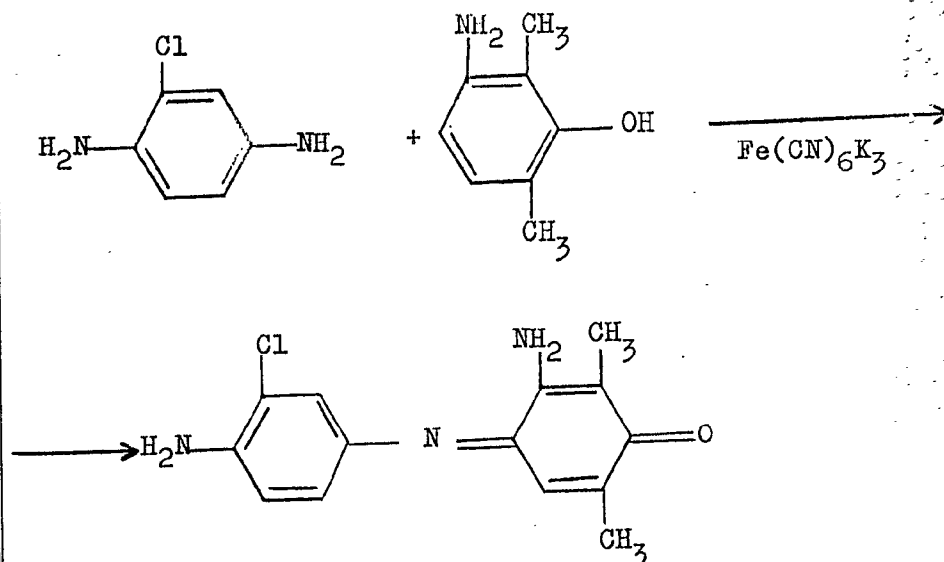
409213 22 FEB 1973



EJEMPLO 8

Preparación de N-[(4'-amino-3'-cloro)fenil]-3-amino-2,6-dimetil-benzoquinonimina

Esta preparación se efectúa según el esquema de reacción siguiente:



Se disuelven 0,02 moles (2,74 g) de 3-amino-2,6-dimetilfenol y 0,02 moles (2,85 g) de cloro-para-fenilendiamina en 200 cm³ de agua, a los que se han adicionado 50 cm³ de amoniac de 22ºB. Se añade poca a poca a la mezcla obtenida, con agitación, 0,04 moles (13,16 g) de ferricianuro potásico. Una vez terminada la adición, se filtra y se lavan con agua 5 g de la indoanilina deseada que, después de recristalización en una mezcla de dimetilformamida y agua, funde a 196º.

25

Análisis	Calculado para C ₁₄ H ₁₄ ON ₃ Cl	Encontrado
C %	60,98	60,51 - 60,61
H %	5,08	5,17 - 5,30
N %	15,24	15,17 - 14,95
Cl %	12,88	12,99 - 12,88

30

409213

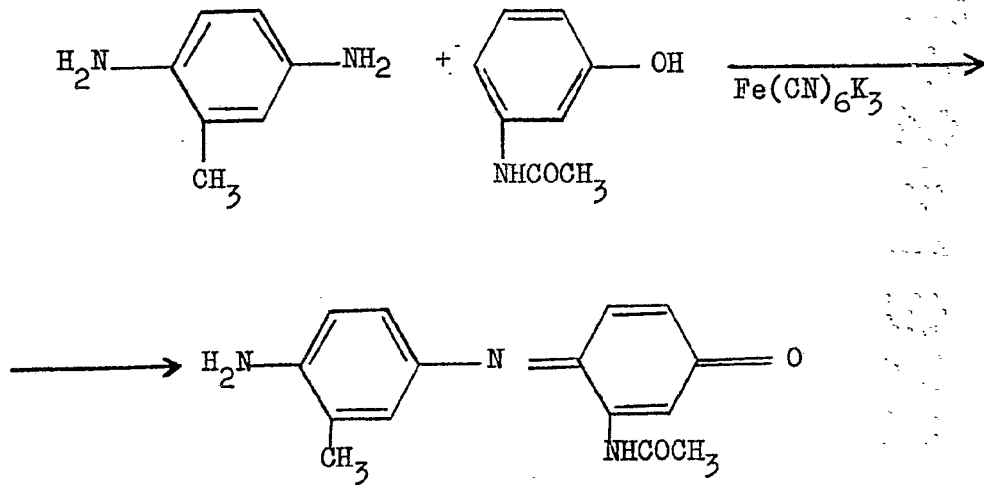
22



EJEMPLO 9

Preparación de N-[(4'-amino-3'-metil)fenil]-3-acetilamino-
benzoquinonimina

Esta preparación se efectúa según el esquema de
reacción siguiente:



Se añaden 0,4 moles (78 g) de dihidrocloruro de para-toluilendiamina disueltos en 500 cm³ de agua, a los que se han adicionado 50 cm³ de amoniaco de 22°B, a 0,4 moles (60,4 g) de 3-acetilaminofenol disueltos previamente en 2 litros de agua de hielo, a los que se ha agregado 1 litro de amoniaco de 22°B. En la mezcla así obtenida se introduce poco a poco, a lo largo de media hora y con agitación, una solución de 0,8 moles (262 g) de ferricianuro potásico en 1300 cm³ de agua. Se aislan por filtración 50 g de indoanilina cristalizada que, después de lavada con agua y a continuación con acetona y recristalizada en una mezcla de dimetilformamida y agua, funde a 141°.

Análisis	Calculado para C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂	Encontrado
C %	66,91	66,50 - 66,52

409213

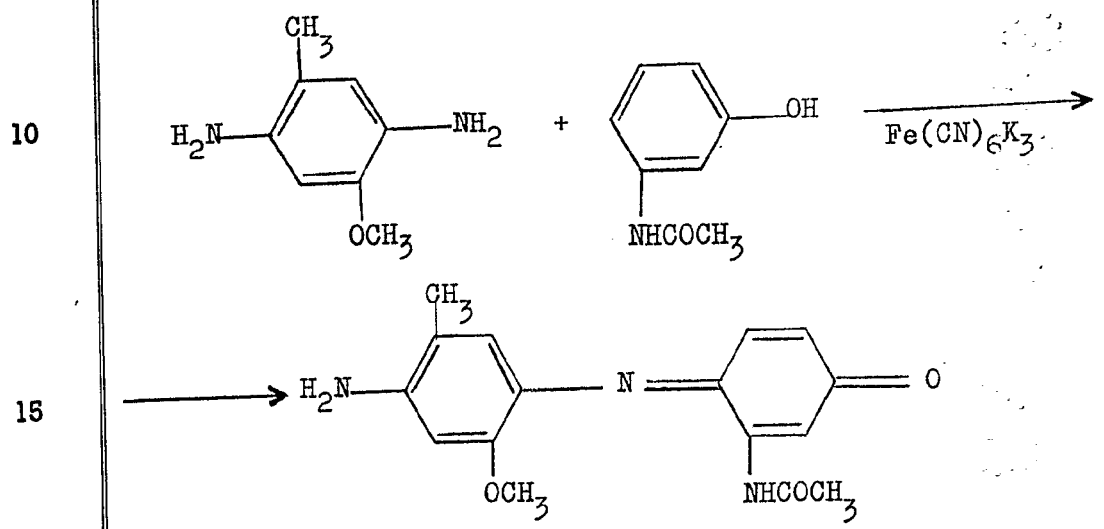


1	H %	5,57	5,70 - 5,72
	N %	15,61	15,64 - 15,57

EJEMPLO 10

Preparación de N-[(4'-amino-2'-metoxi-5'-metil)fenil]-3-acetilamino-benzoquinonimina

Esta preparación se efectúa según el esquema de reacción siguiente:



20 A una solución de 0,02 moles (4,5 g) de dihidrocloruro de 2-metoxi-5-metil-para-fenilendiamina en 200 cm³ de agua se añaden 10 cm³ de amoníaco de 22ºB y después 0,02 moles (3,02 g) de 3-acetilamino-fenol previamente disuelto en 200 cm³ de agua de hielo, a la que se han adicionado 60 cm³ de amoníaco de 22ºB. En la mezcla así obtenida se introduce

25 poco a poco, con agitación, una solución de 0,04 moles (13,1 g) de ferricianuro potásico en 250 cm³ de agua. Después de 1 hora de agitación, se filtran 4,4 g de la indiana deseada que, después de recristalización en una mezcla de agua y piridina, funde a 255º.

30

4092132 (PB) 1973



1

Análisis	Calculado para $C_{16}H_{17}O_3N_3$	Encontrado
C %	64,21	64,27
H %	5,68	5,87
N %	14,04	13,90 - 13,96

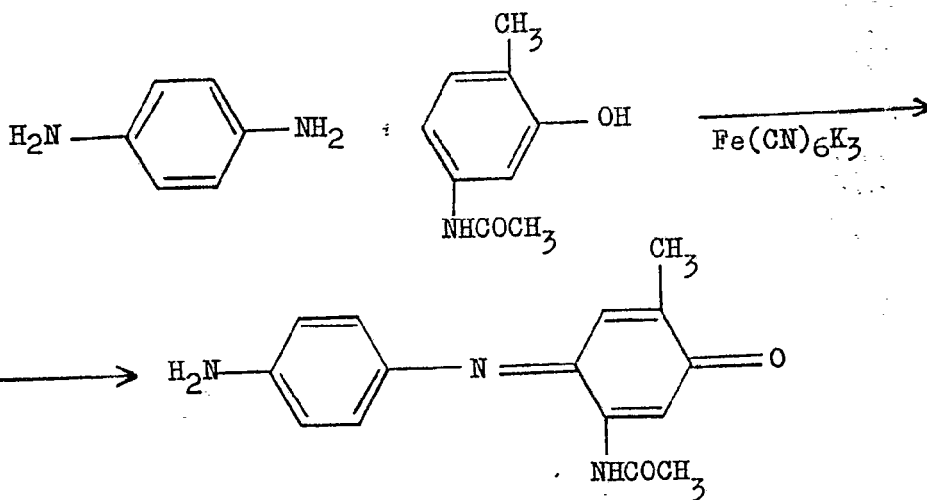
5

EJEMPLO 11

Preparación de N-[(4'-amino)fenil]-5-acetilamino-2-metil-benzoquinonimina

Esta preparación se efectúa según el esquema de reacción siguiente:

10



15

20

Se disuelven 0,1 moles (18,1 g) de dihidrocloruro de para-fenilendiamina en 100 cm³ de agua, se alcaliniza con 50 cm³ de amoníaco de 22°B e inmediatamente se agrega esta solución sobre 0,1 moles (15,5 g) de 5-acetilamino-2-metil-fenol previamente disueltos en 1 litro de agua de hielo a la que se han adicionado 300 cm³ de amoníaco de 22°B. A la mezcla obtenida se añaden poco a poco, con agitación, 0,2 moles (65,8 g) de ferricianuro potásico disueltos en 1250 cm³ de agua. Una vez terminada la adición, se aíslan por filtración 16 g de indoanilina cristalizada que, después de

30

409213



1

lavado con acetona y recristalización en una mezcla de dimetilformamida y agua, funde a 105°.

5

Análisis	Calculado para $C_{15}H_{15}N_2O_2$	Encontrado
C %	66,91	66,11
H %	5,57	5,75
N %	15,61	15,52 - 15,47

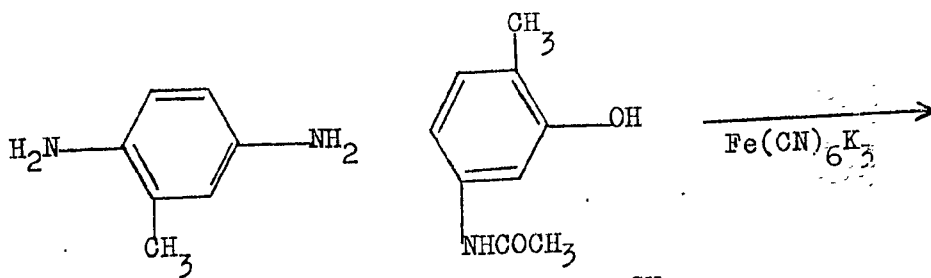
EJEMPLO 12

10

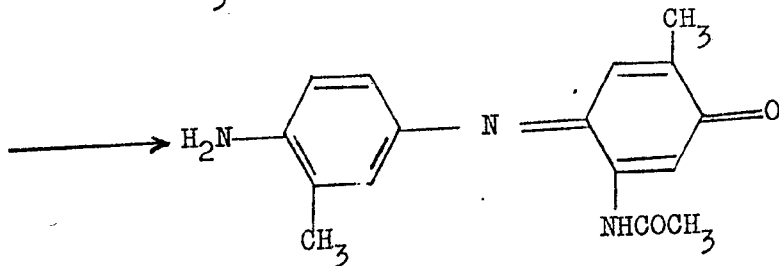
Preparación de N-[(4'-amino-3'-metil)fenil]-3-acetilamino-6-metil-benzoquinonimina

Esta preparación se efectúa según el esquema de reacción siguiente:

15



20



25

A una solución de 0,02 moles (3,90 g) de dihidrocloruro de para-toluilendiamina en 200 cm³ de agua, se añaden 10 cm³ de amoniaco de 22°B y después 0,02 moles (3,30 g) de 5-acetilamino-2-metilfenol previamente disueltos en 200 cm³ de agua, a los que se han adicionado 60 cm³ de amoniaco de 22°B. La mezcla así obtenida se introduce poco a poco, con agitación, en una solución de 0,04 moles (13,1 g) de ferricianuro potásico en 200 cm³ de agua. Después de 1 hora de

30

409213 22



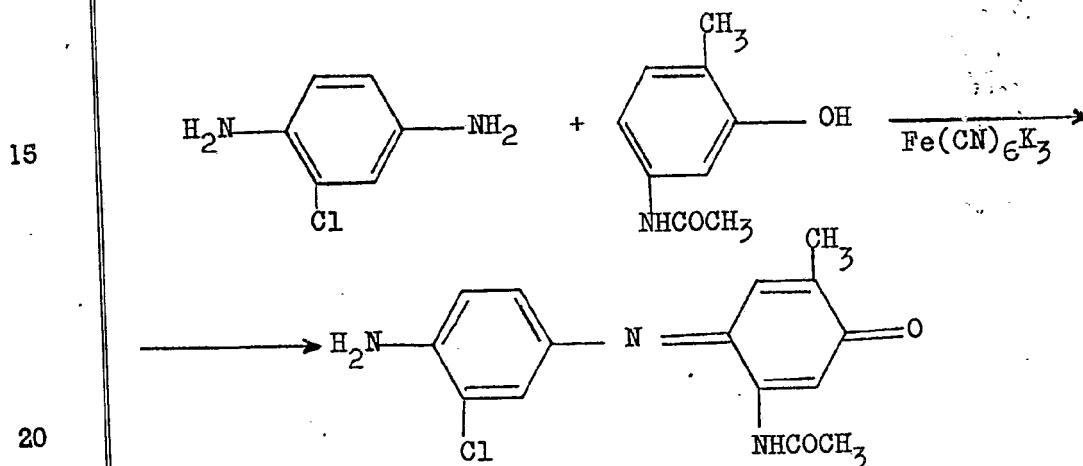
1 agitación, se filtran 3,80 g de indoanilina cristalizada que, después de recrystalización en una mezcla de dimetilformamida y agua, funde a 140º.

Análisis	Calculado para $C_{16}H_{17}N_3O_2$	Encontrado
C %	67,84	66,37 - 66,50
H %	6,00	6,11 - 6,16

EJEMPLO 13

Preparación de N-[(4'-amino-3'-cloro)fenil]-3-acetilamino-6-metil-benzoquinonimina

10 Esta preparación se efectúa según el esquema de reacción siguiente:



25 Se disuelven 0,02 moles (3,30 g) de 5-acetilamino-2-metilfenol y 0,02 moles (2,85 g) de cloro-para-fenilendiamina en 500 cm³ de agua a los que se han adicionado 70 cm³ de amoníaco de 22ºB. En la mezcla así obtenida se introducen poco a poco, con agitación, 0,04 moles (13,16 g) de ferricianuro potásico disueltos en 300 cm³ de agua. Por filtración se aislan 3,8 g de indoanilina cristalizada que, después de recrystalización en una mezcla de piridina y agua,

30 funde a 215º.



409213²²

1 Peso molecular calculado para $C_{15}H_{14}N_3O_2Cl$ 303,5

 Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica efectuada con ácido perclórico en medio acético. 292

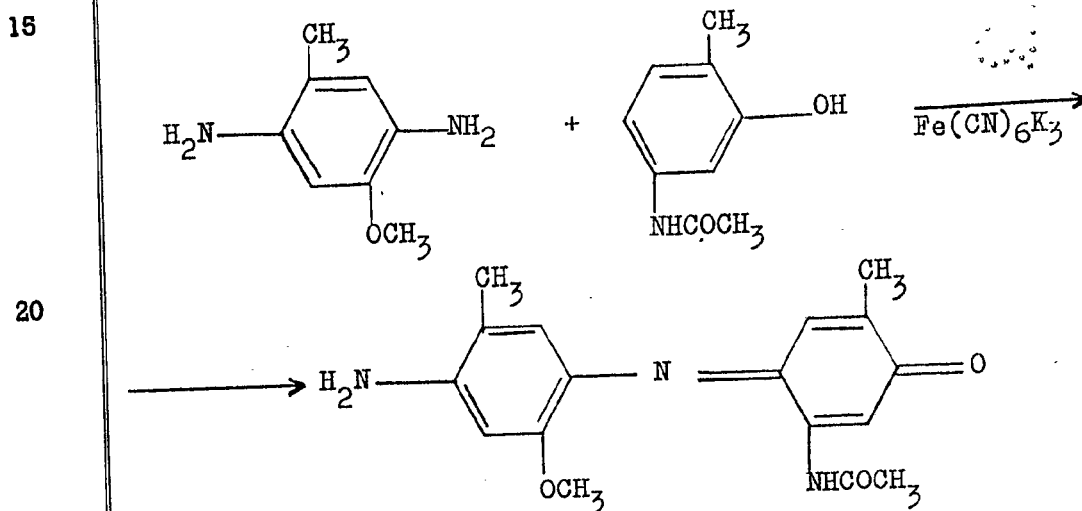
5

Análisis	Calculado para $C_{15}H_{14}N_3O_2Cl$	Encontrado
C %	59,31	58,48
H %	4,64	4,67
N %	13,83	13,69 - 13,79

EJEMPLO 14

10 Preparación de N-[(4'-amino-2'-metoxi-5'-metil)fenil]3-acetilamino-6-metil-benzoquinonimina

 Esta preparación se efectúa según el esquema de reacción siguiente:



25 A una solución de 0,02 moles (4,5 g) de dihidrocloruro de 2-metoxi-5-metil-para-fenilendiamina en 200 cm³ de agua se añaden 10 cm³ de amoníaco de 22ºB y después 0,02 moles (3,30 g) de 5-acetilamino-2-metilfenol previamente disueltos en 200 cm³ de agua de hielo a los que se han adicionado 60 cm³ de amoníaco de 22ºB. En la mezcla así obtenida

30

409213 22



1 se introduce poco a poco, con agitación, una solución de
 0,04 moles (13,1 g) de ferricianuro potásico en 250 cm³ de
 agua. Después de 1 hora de agitación, se filtran 5,4 g de
 la indoanilina deseada que, después de recristalización en
 5 acetato de etilo, funde a 220°.

Peso molecular calculado para C₁₇H₁₉N₃O₂

313

Peso molecular encontrado por valoración

potenciométrica efectuada con ácido
perclórico en medio acético

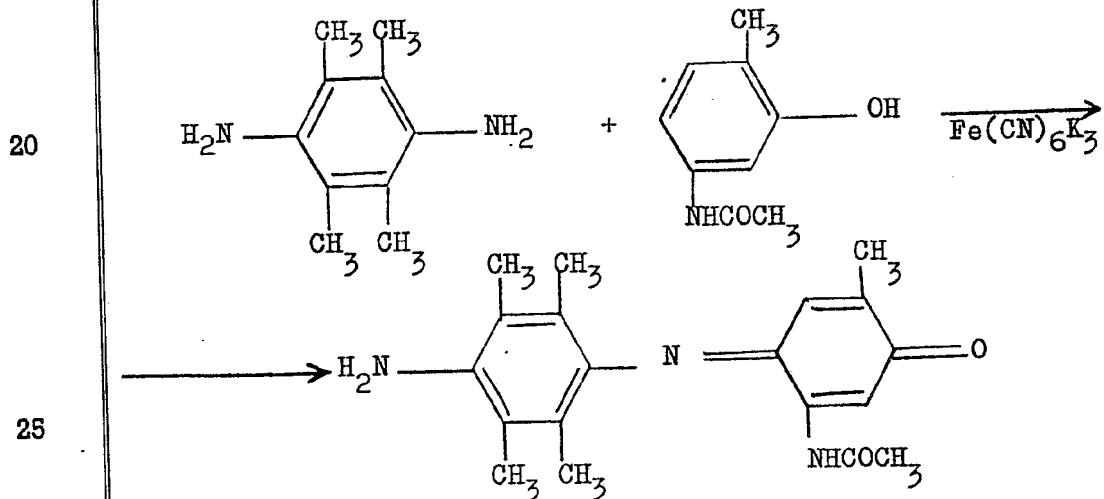
316

10 Análisis	Calculado para C ₁₇ H ₁₉ N ₃ O ₂	Encontrado
N %	13,40	13,33 - 13,42

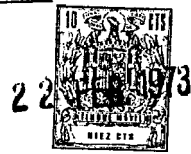
EJEMPLO 15

Preparación de N-[(4'-aminotetrametil)fenil]-3-acetilamino-
15 6-metil-benzoquinonimina

Esta preparación se efectúa según el esquema de
reacción siguiente:



30 A una solución de 0,02 moles (4,74 g) de dihidro-
 cloruro de 1,4-diaminodureno en 200 cm³ de agua, se añaden
 10 cm³ de amoniaco de 22°B y después 0,02 moles (3,30 g) de



409213

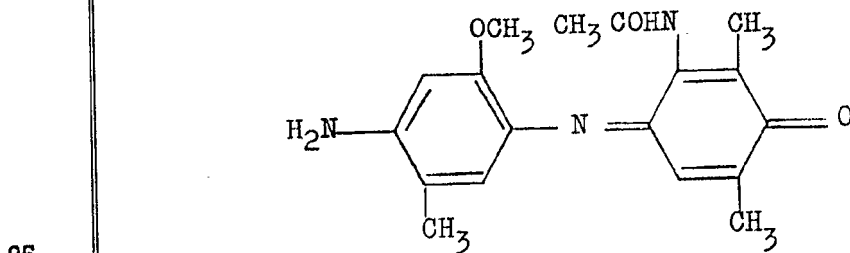
1 5-acetilamino-2-metilfenol previamente disueltos en 200 cm³
 de agua, a los que se han adicionado 60 cm³ de amoniaco de
 22ºB. A la mezcla así obtenida se introduce poco a poco,
 con agitación, una solución de 0,04 moles (13,1 g) de ferri-
 5 cianuro potásico en 200 cm³ de agua. Después de 1 hora de
 agitación, se filtran 3,5 g de indoanilina cristalizada que,
 por recristalización en una mezcla de piridina y agua, fun-
 de a 270º.

10 Peso molecular calculado para C₁₉H₂₃N₃O₂ 325
 Peso molecular encontrado por valoración
 potenciométrica efectuada en metil-iso
 butil-cetona con ácido perclórico 337

Análisis	Calculado para C ₁₉ H ₂₃ N ₃ O ₂	Encontrado
15 C %	70,15	69,87 - 69,81
H %	7,07	7,19 - 7,04
N %	12,92	13,06 - 12,87

EJEMPLO 16

20 Preparación de N-(4'-amino-2'-metoxi-5'-metil)fenil-3-acetilamino-2,6-dimetil-benzoquinonimina



30 Se disuelven 0,03 moles (5,37 g) de 2,6-dimetil-3-acetilaminofenol en 200 cm³ de agua a los que se han adicionado 90 cm³ de amoniaco de 22ºB. A esta solución se añaden simultáneamente, mediante 2 embudos de bromo, por una parte una solución de 0,03 moles (6,75 g) de dihidrocloruro

40921322

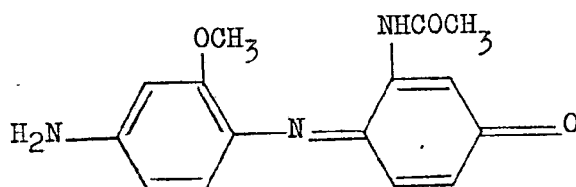


1 de 2-metoxi-5-metil-para-fenilendiamina y, por otra parte,
 una solución de 0,06 moles (19,75 g) de ferricianuro potá-
 sico en 200 cm³ de agua, todo ello enfriando el medio de
 5 reacción para que la temperatura no pase de 10°. Una vez
 terminada la adición, se deja la mezcla en reposo durante
 20 minutos en las proximidades de 10° y después se aislan
 por filtración 4,40 g de indoanilina que, por recristaliza-
 ción en una mezcla de dimetilformamida y agua, funde a 236°.

Análisis	Calculado para C ₁₈ H ₂₁ N ₃ O ₃	Encontrado
C %	66,05	65,79 - 65,69
H %	6,42	6,39 - 6,34
N %	12,84	13,08 - 13,00

EJEMPLO 17

15 Preparación de N-[(4'-amino-2'-metoxi)fenil]-3-acetilamino-
benzoquinonimina



20

Por una parte se disuelven 0,01 moles (2,11 g) de
 dihidrocloruro de metoxi-para-fenilendiamina en 50 cm³ de
 agua. Por otra parte se disuelven 0,01 moles (1,51 g) de me-
 25 ta-acetilaminofenol en 100 cm³ de agua a los que se han adi-
 cionado 30 cm³ de amoniaco de 22°B. Se mezclan las dos solu-
 ciones así preparadas y después se añaden lentamente, con
 agitación, 0,02 moles (6,58 g) de ferricianuro potásico en
 50 cm³ de agua, todo ello manteniendo la temperatura del
 30 medio de reacción entre 5° y 10°. Una vez terminada la adi-

409213 2



1 ción, se aislan por filtración 1,42 g de indoanilina que, después de lavada con agua y recristalizada en una mezcla de piridina y agua, funde a 241°. Este producto es cromatográficamente puro.

5

Análisis	Calculado para $C_{15}H_{15}N_3O_3$	Encontrado
C %	63,15	62,86 - 62,96
H %	5,26	5,39 - 5,36
N %	14,73	14,92 - 14,83
Peso molecular calculado para $C_{15}H_{15}N_3O_3$		285
Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en ácido acético con ácido perclórico		289

EJEMPLO 18

Se prepara la solución tintórea siguiente:

15

Compuesto del Ejemplo 2	0,2 g
Butilglicol	5 g
Alcohol láurico exietilenado con 10,5 moles de óxido de etileno	5 g
Agua c.s. para	100 g

20 Esta solución, que presenta un pH de 7, se aplica sobre cabellos 90 % grises. Después de un tiempo de reposo de 20 minutos, seguido de enjuagado y champú, se obtiene una coloración violín.

EJEMPLO 19

Se prepara la solución tintórea siguiente:

25

Compuesto del Ejemplo 4	0,1 g
Laurilsulfato amónico al 20 % de alcohol graso	20 g
Acido etilendiaminotetraacético	0,2 g
Amoniaco de 22°B	1 cm ³
30 Agua c.s. para	100 g

409213 22



1 Esta solución, que presenta un pH de 11, es aplicada durante 20 minutos sobre cabellos platino. Después de enjuagado y champú, se obtiene una tonalidad palo de rosa.

EJEMPLO 20

5 Se prepara la solución tintórea siguiente:

Compuesto del Ejemplo 7	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

10

Esta solución, que presenta un pH de 7, es aplicada sobre cabellos 100 % blancos durante 20 minutos. Después de enjuagado y champú, se obtiene una coloración rosa.

EJEMPLO 21

15 Se prepara la solución tintórea siguiente:

Compuesto del Ejemplo 11	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

20

Esta solución, que presenta un pH de 7, se aplica durante 20 minutos sobre cabellos 100 % blancos. Después de enjuagado y champú, se obtiene una tonalidad malva.

EJEMPLO 22

25 Se prepara la loción de marcado siguiente:

Compuesto del Ejemplo 2	0,1 g
Copolímero de ácido crotónico y acetato de vinilo	2 g
Alcohol de 96° c.s. para	50 g
Agua c.s. para	100 g

30

409213₂₂



1

EJEMPLO 23

Se prepara la solución siguiente:

	Colorante del Ejemplo 16	0,05 g
	Copolímero de ácido crotónico y acetato de vinilo	2 g
5	Alcohol de 96º c.s.p.	50º
	Trietanolamina c.s.p.	pH 7
	Agua c.s.p.	100 g

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad azul pastel muy plateada.

10

EJEMPLO 24

Se prepara la solución siguiente:

	Colorante del Ejemplo 17.	0,1 g
	Copolímero de acetato de vinilo y ácido crotónico	2 g
15	Alcohol de 96º c.s.p.	50º
	Agua c.s.p.	100 g
	Trietanolima c.s.p.	pH 7

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad azul lavanda de reflejos plateados.

20

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

REIVINDICACIONES

25

1.- Mejoras introducidas en un procedimiento de preparación de colorantes de tipo indo, en especial indoanilinas, dotados de propiedades tintóreas perfeccionadas en particular para el teñido del cabello humano, que responden a la fórmula general:

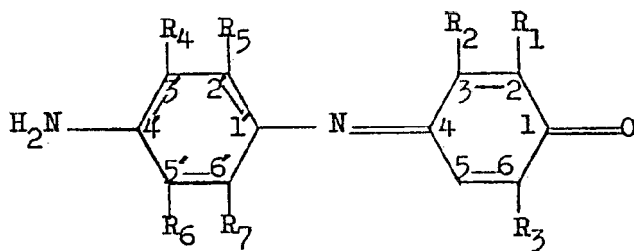
30



4092132



1



(I)

5

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

15

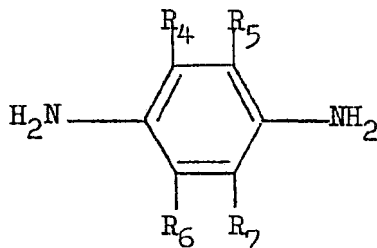
R_2 representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo o alcoxi inferior, un resto ureido, un resto $-NHCOR$ (donde R representa un radical alquilo inferior) o un resto $-NHR_8$, representando R_8 un átomo de hidrógeno, un radical alquilo inferior, hidroxialquilo inferior o carbamilmétilo, 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,

por condensación de una para-fenilendiamina de fórmula:

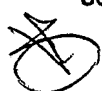
25



(II)

30

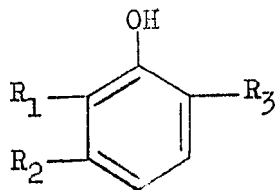
sobre un compuesto fenólico de fórmula



409213²



1



(III)

5

(donde los radicales R_1 a R_7 tienen el significado dado anteriormente), en presencia de un oxidante, cuyas mejoras consisten en emplear un ferricianuro como oxidante, efectuándose la reacción en medio alcalino y aislando a continuación las indoanilinas por filtración y lavado y eventualmente purificando por recristalización.

10

2.- Mejoras de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizadas porque el ferricianuro empleado es ferricianuro potásico.

15

3.- Mejoras de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizadas por emplear amoníaco para alcalinizar la solución.

20

4.- Mejoras de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizadas porque la recristalización se realiza en una mezcla de dimetilformamida-agua.

5.- Mejoras de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizadas porque la recristalización se realiza en una mezcla de piridina-agua.

25

6.- Mejoras de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizadas porque la recristalización se realiza en acetato de etilo.

30

7.- Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COLORANTES DE TIPO INDO, EN ESPECIAL INDOANILINAS".



409213²²

1

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

5

Madrid, 1 Diciembre 1972

BERNARDO UNGRIA

p.p.

10

15

20

25

30

