

4422/1



P.- 61.550
Serie 201-Div I

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: CO7C, CO7D//A61K

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de L'OREAL

sociedad anónima francesa

con domicilio en 14 Rue Royal, París, Francia.

por: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE DIAMINOBENZOQUINONAS"

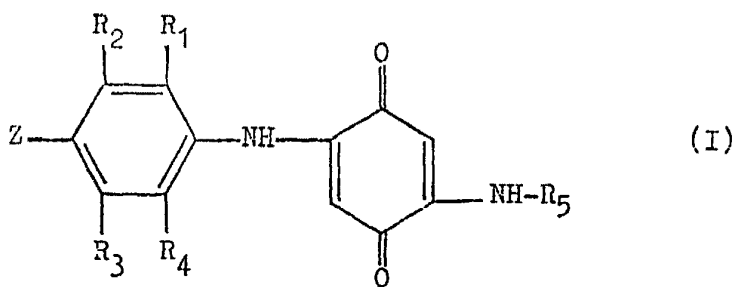
29.10.75

- 1 -



La presente invención tiene por objeto nuevas 2,5-diamino-1,4-benzoquinonas de fórmula general:

5

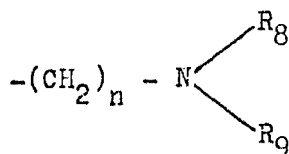


10

15

en la cual R_1 , R_2 , R_3 y R_4 , idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno o de halógeno o un radical alcohilo o alcoxi inferior, R_5 representa un átomo de hidrógeno, un radical alcohilo inferior eventualmente sustituido por uno o varios grupos hidroxilo, o un radical amino-alcohilo de fórmula:

20

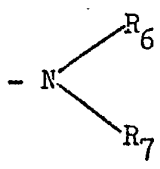


25

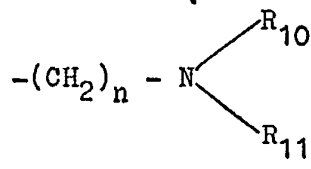
27-7-73



en la cual n es un número entero comprendido entre 2 y 6, con preferencia el número 2, y R_8 y R_9 , idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno, un radical alcoholilo eventualmente sustituido por uno o varios restos hidroxilo o acilamino, pudiendo formar igualmente R_8 y R_9 , junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de seis eslabones susceptible de contener un átomo de oxígeno, tal como un anillo de piperidina o de morfolina; Z representa (a) un resto hidroxilo o (b) un grupo:



en el que R_6 y R_7 , idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno, un radical alcoholilo inferior sustituido eventualmente por uno o varios restos hidroxilo, carbanilo, acilamino, mesilamino o benzoilamino; o un resto aminoalcoholilo de fórmula:



5

en el que n representa un número entero comprendido entre 2 y 6, con preferencia el número 2, y R₁₀ y R₁₁, idénticos o diferentes, representan un resto alcohilo inferior sustituido eventualmente por uno o varios restos hidroxilo o acilamino, pudiendo formar igualmente R₁₀ y R₁₁, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo nitrogenado de seis eslabones, tal como un anillo de piperidina o de morfolina; entendiéndose que los términos "radicales alcohilo o alcoxi inferiores" designan radicales alcohilo o alcoxi que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, y que los restos acilo son restos acilo alifáticos que contienen de 2 a 5 átomos de carbono.

10

15

20

25

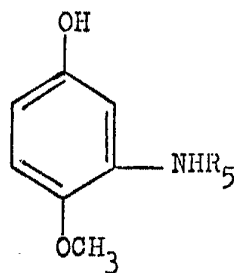
La invención tiene igualmente por objeto las sales formadas por los compuestos de fórmula I con ácidos minerales u orgánicos, tales como sus clorhidratos, bromhidratos o sulfatos, y las sales de amonio cuaternario de estos compuestos, en el caso de que su molécula contenga un grupo amino terciario.



31 OCT 1973

Los nuevos compuestos de acuerdo con la invención se preparan a partir de un 3-amino-4-metoxi-fenol de fórmula general:

5



(II)

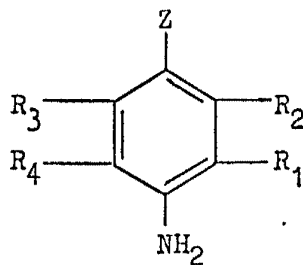
10

en la cual R_5 tiene el significado arriba mencionado, condensando con este compuesto, o con una de sus sales formadas con ácidos minerales u orgánicos:

15

- bien sea un compuesto de fórmula (III):

20



(III)

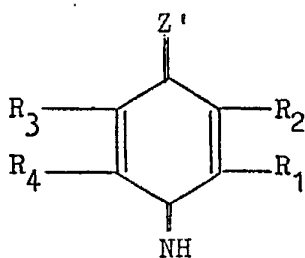
25

27-7-73



en la cual Z, R₁, R₂, R₃ y R₄ tienen el significado arriba indicado, o una sal de un tal compuesto, estando la relación molar de los compuestos III/II comprendida con preferencia entre 0,75 y 1,75 y efectuándose la condensación entre 5 y 40°C a la presión atmosférica;

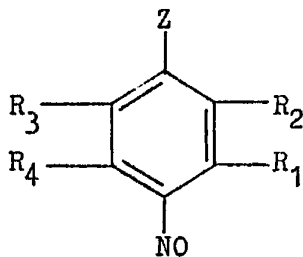
- bien sea una benzoquinona-monoimina ó -diimina de fórmula:



(IV)

en la cual Z' representa un átomo de oxígeno o un grupo isino y R₁, R₂, R₃ y R₄ tienen los significados anteriormente mencionados, siendo sin embargo al menos dos de estos radicales diferentes de un átomo de hidrógeno, efectuándose la condensación con preferencia a una temperatura comprendida entre 5 y 40°C, a la presión atmosférica, siendo la relación molar de los compuestos IV/II con preferencia igual a 1;

- o bien un derivado nitrosado de fórmula:



(V)

5

10

en la cual Z, R₁, R₂, R₃ y R₄ tienen los significados arriba indicados, o una sal de tal compuesto, efectuándose la condensación preferiblemente a una temperatura comprendida entre 15 y 80°C a la presión atmosférica, estando comprendida la relación molar de los compuestos V/II entre 1 y 1,5.

15

La condensación de los compuestos (III) ó (IV) con el compuesto (II) se efectúa en medio acuoso, hidroacetónico o hidroalcohólico a un pH alcalinizado, por ejemplo por adición de amoníaco y en presencia de un gran exceso de agua oxigenada (10 a 75% de agua oxigenada de 20 volúmenes además de la cantidad teórica necesaria), utilizándose generalmente los compuestos en cantidades equimoleculares.

20

25

La condensación del compuesto (V) con el compuesto (II) se efectúa en medio acuoso, hidroalcohólico (pudiendo variar la proporción de alcohol de 0 a

27-7-73



100% en volumen) ó hidroacetónico (siendo la proporción de acetona de 0 a 50% en volumen) o incluso en alcohol absoluto, en particular cuando el compuesto (I) se aísla en forma de sal. Los compuestos (V) y (II) se emplean preferiblemente en cantidades equimoleculares y el pH del medio de reacción puede, o bien alcalinizarse por adición de amoníaco, o bien hacerse ligeramente ácido por adición de ácido acético. Es de hacer notar que este medio de reacción es por sí mismo ácido cuando el compuesto utilizado es un clorhidrato, un bromhidrato o un sulfato de un compuesto de fórmula V: en este caso, la adición de ácido es innecesaria.

La condensación del compuesto (V) con el compuesto (II) se efectúa la mayor parte de las veces en presencia de agua oxigenada. Sin embargo, la presencia de agua oxigenada no es necesaria en ciertos casos, en particular cuando se opera en alcohol absoluto y cuando el compuesto de fórmula (V) se utiliza en forma de una de sus sales. La proporción de agua oxigenada de 20 volúmenes puede variar entre 0 y 75%.

Quando el compuesto de fórmula (I) contiene una función amina terciaria cuaternizable, se puede preparar una sal cuaternaria de este compuesto haciendo que el mismo reaccione con un agente de alcoholilación tal como el sulfato de metilo o de etilo, el yoduro o el bro



muro de metilo o de etilo, y el cloruro de bencilo. Esta reacción de cuaternización se efectúa a la temperatura ambiente en un disolvente apropiado tal como el dioxano o una mezcla de dioxano y etanol.

5 Los nuevos compuestos de acuerdo con la invención constituyen colorantes que presentan una afinidad satisfactoria para las fibras queratínicas, en particular para los cabellos humanos.

10 Es sabido que numerosos colorantes utilizados para teñir los cabellos comunican a estos últimos un reflejo rojizo no siempre deseado.

Se ha investigado, por consiguiente, en busca de un medio que permita reducir o suprimir estos reflejos rojizos.

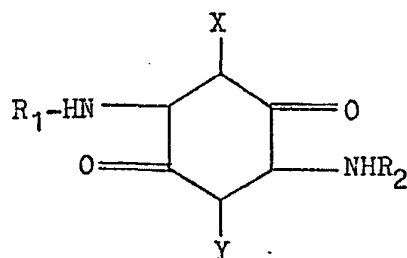
15 Las diaminobenzoquinonas de acuerdo con la invención comunican a las fibras queratínicas toda una gama de colores con reflejos verdes que atenúan o suprimen el reflejo rojo de las tonalidades tradicionales y en particular el rojizo de los cabellos.

20 Las diaminobenzoquinonas son ya conocidas en la técnica.

25 Así, la patente de los Estados Unidos de América Núm. 2.267.741 de Gerhard Langbein (General Aniline) y la patente francesa Núm. 847.026 de I.G. Farbenindustrie, describen diamino-benzo-1,4-quinonas de fór-



mula:



10 en la cual X e Y pueden representar hidrógeno; R₁ y R₂, diferentes uno de otro, designan H, alcohol o arilo.

15 Estos compuestos son colorantes que tiñen la lana en tonalidades amarilla, parda y pardo-rojiza, por lo que no son convenientes para el objetivo que se persigue.

20 La patente alemana Núm. 300.706 concedida a Max Becke describe monoaril y diarilaminoquinonas que tiñen la lana en tonalidades amarilla y parda. Estos compuestos no son tampoco convenientes para la finalidad que se persigue.

25 La patente francesa Núm. 1.554.722, de Mobil Oil, describe aminoquinonas utilizadas como antioxidantes en los lubricantes, los cauchos y las materias plásticas.



La presente invención tiene igualmente por objeto el producto industrial nuevo que constituye una composición tintórea para fibras queratínicas, en particular para cabellos humanos, caracterizada por el hecho
5 de que la misma comprende en solución al menos un compuesto de fórmula I ó una sal o un derivado de amonio cuaternario de tal compuesto.

Las composiciones de acuerdo con la invención son soluciones acuosas susceptibles de contener uno
10 o varios alcoholes de peso molecular bajo, tales como el etanol o el isopropanol o uno o varios glicoles tales como el butilglicol o el propilén-glicol, destinados a facilitar la solubilización de los colorantes. La proporción de alcohol puede variar de 5 a 70% en peso, mientras
15 que la proporción de glicol varía generalmente de 2 a 5% en peso.

La concentración de los nuevos compuestos de fórmula I ó de sus sales en las composiciones tintóreas de acuerdo con la invención puede variar de 0,005 a
20 0,5% en peso y preferiblemente está comprendida entre 0,005 y 0,25% en peso.

El pH de las composiciones de acuerdo con la invención puede variar entre 4 y 11, presentando los compuestos de fórmula I y sus sales un fuerte poder tin-
25 tóreo en una zona de pH extensa. Se ajusta el pH al va-



lor deseado por adición de un ácido tal como el ácido ortofosfórico, el ácido láctico o el ácido acético o de una base tal como el amoníaco o la trietanolaminá.

5 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener como únicos colorantes compuestos de fórmula I ó sales de estos compuestos: en tal caso, aquéllas permiten obtener toda una gama de tonalidades verdes muy luminosas y ricas en reflejos metálicos, que van desde el verde alendruco plateado al verde muy oscuro pasando por los bronce claros, los rubios cenicientos y los tonos tila con reflejos dorados.

10 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden sin embargo contener igualmente otros colorantes directos, por ejemplo colorantes azoicos, colorantes de antraquinona, colorantes nitrados de la serie benecénica, indofenoles, indoanilinas, indaminas u oxazinas. Dichas composiciones pueden contener igualmente colorantes de oxidación tales como di- ó triaminofenoles o amino-difenoles.

20 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden, además, contener diferentes ingredientes utilizados habitualmente en cosmética, tales como agentes humectantes, agentes dispersantes, agentes de hinchamiento, agentes de penetración, emolientes o perfumes. Dichas
25 composiciones pueden, por otra parte, estar acondiciona-

31 OCT



das en recipientes de tipo aerosol.

Las composiciones de acuerdo con la invención se pueden utilizar para fines de tintura duradera de los cabellos: en este caso se aplican a los cabellos durante un tiempo que varía de 10 a 30 minutos, a continuación de lo cual se aclaran y eventualmente se lavan y secan los cabellos.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden utilizarse igualmente en lociones de aclarado, destinadas a conferir a los cabellos una ligera coloración: aquéllas se aplican entonces a los cabellos después del lavado, y su aplicación no va seguida de un aclarado de los cabellos.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden, por último, utilizarse en forma de lociones capilares de marcado, destinadas al mismo tiempo a conferir a los cabellos una ligera coloración y a mejorar la firmeza del marcado: en este caso, aquéllas se presentan en forma de soluciones hidroalcohólicas que contienen al menos una resina cosmética, y dichas soluciones se aplican sobre los cabellos húmedos previamente lavados y aclarados, yendo seguida esta aplicación por el rizado y el secado de los cabellos.

Entre las resinas cosméticas que pueden entrar en la composición de las lociones de marcado de



acuerdo con la invención, se pueden citar los polímeros formadores de película tales como: la polivinilpirrolidona, los copolímeros de polivinilpirrolidona/acetato de vinilo, los copolímeros de acetato de vinilo y un ácido carboxílico insaturado tal como el ácido crotonico, los copolímeros resultantes de la copolimerización de acetato de vinilo, ácido crotonico y un éster acrílico o metacrílico, los copolímeros resultantes de la copolimerización de acetato de vinilo y un éter alcoholvinílico, los copolímeros resultantes de la copolimerización de acetato de vinilo, ácido crotonico y un éster vinílico de un ácido de cadena carbonada larga o incluso de un éster alílico o metálico de un ácido de cadena carbonada larga; los copolímeros resultantes de la copolimerización de un éster que se derive de un alcohol insaturado y un ácido de cadena carbonada corta, de un ácido insaturado de cadena corta y de al menos un éster que se derive de un alcohol saturado de cadena corta y de un ácido insaturado, los copolímeros resultantes de la copolimerización de al menos un éster insaturado y de al menos un ácido insaturado.

Entre las resinas preferidas, se pueden citar la polivinilpirrolidona, los copolímeros de ácido crotonico-acetato de vinilo, vinilpirrolidona-acetato de vinilo, anhídrido maleico-éter butilvinílico, los terpo-



límeros de metacrilato de metilo-metacrilato de estearilo-metacrilato de dimetilo; y los terpolímeros de acetato de vinilo-estearato de alilo-ácido aliloxiacético.

5 Estas resinas se utilizan generalmente en proporción comprendida entre 1 y 3% del peso total de la composición.

10 Los alcoholes que son convenientes para la preparación de las lociones de marcado de acuerdo con la invención son alcoholes de peso molecular bajo, y con preferencia el etanol o el isopropanol. Estos alcoholes se utilizan en la proporción de 20 a 70% en peso.

15 Se comprenderá mejor la invención con ayuda de los ejemplos no limitativos que siguen, en los cuales las temperaturas se expresan en grados Celsius y alcohol de 96° significa alcohol etílico de 96 grados alcoholimétricos (que corresponden a 950,189 g/kg de alcohol).

Ejemplo 1

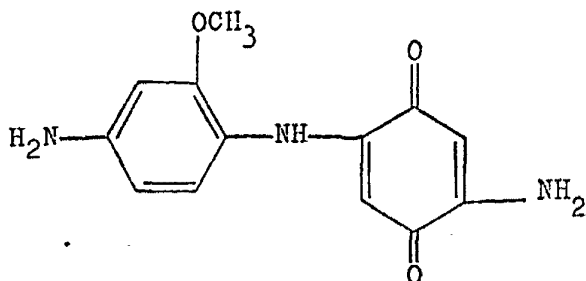
20

Preparación de la 2-amino-5-(2-metoxi-4-amino-anilino)-1,4-benzoquinona de fórmula:

25

27-7-73

31 OCT 1973



5

10

Se disuelven 0,02 moles (2,78 g) de 3-amino-4-metoxi-fenol en 200 cm³ de agua adicionados de 20 cm³ de amoníaco de 22° Bé (Baumé) y 50 cm³ de agua oxigenada de 20 volúmenes. Tan pronto como se ha preparado esta solución, se le añade, bajo agitación, una solución

15 de 0,02 moles (4,27 g) de sulfato de metoxiparafenilendiamina en 200 cm³ de agua. Al cabo de 4 horas de agitación, se filtra con succión y se lava con agua la 2-amino-5-(2-metoxi-4-amino-anilino)-1,4-benzoquinona deseada. El producto bruto se recristaliza en una mezcla dimetilformamida-agua y se seca durante 8 horas a vacío al

20 baño maría en ebullición. Funde a 267°.

15

20

25

Análisis	Calculado para	Encontrado	
	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₃		
C%	60,22	59,68	59,82
H%	5,05	5,11	5,08

27-7-73



Nº

16,21

16,33

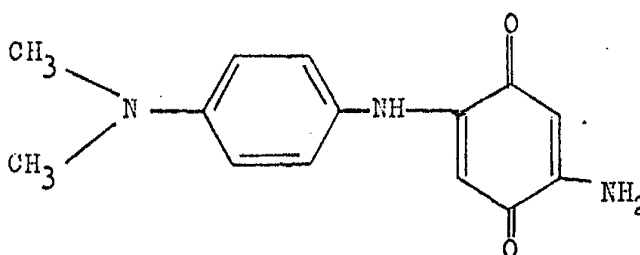
16,12

Ejemplo 2

5

Preparación de la 2-amino-5-(4-dimetilamino)-1,4-benzoquinona, de fórmula:

10



15

Se disuelve 0,1 mol (13,9 g) de 3-amino-4-metoxi-fenol en 250 cm³ de agua adicionados de 50 cm³ de amoníaco de 22° Bé. A esta solución se añaden en primer lugar 500 cm³ de agua oxigenada de 20 volúmenes y luego, inmediatamente después y bajo agitación, 0,1 mol (20,9 g) de diclorhidrato de N,N-dimetilparafenilendiamina en 250 cm³ de agua. Se deja la mezcla de reacción durante 8 horas a la temperatura ambiente antes de filtrar con succión la 2-amino-5-(4-dimetilaminoanilino)-

25

27-7-73



-1,4-benzoquinona deseada. El producto bruto, después de lavado con agua, recristalizado en dietilformamida y se cado a vacío al baño maría en ebullición durante 5 horas, funde a 300°.

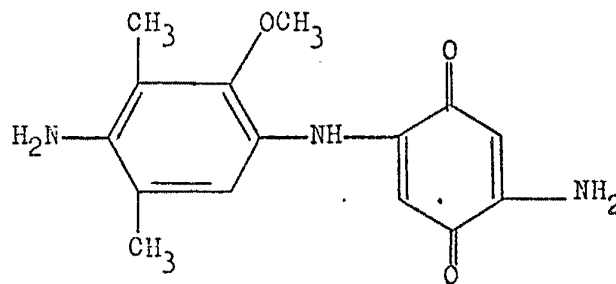
5	Análisis	Calculado para	Encontrado	
		$C_{14}H_{15}N_3O_2$		
	C%	65,35	65,17	65,22
	H%	5,88	6,01	5,79
	N%	16,33	16,35	16,27

10

Ejemplo 3

Preparación de la 2-amino-5-(2-metoxi-3,5-dimetil-4-amino-anilino)-1,4-benzoquinona de fórmula:

15



20

25

Se disuelve 0,01 mol (1,39 g) de 3-amino-

27-7-73

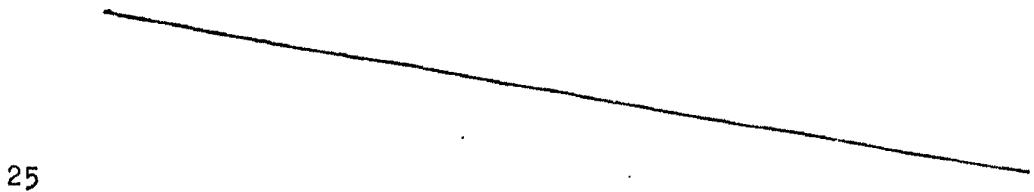


-4-metoxi-fenol en 30 cm³ de agua adicionados de 8 cm³
 de amoníaco de 22° Bé. Se añaden a esta solución 50 cm³
 de agua oxigenada de 20 volúmenes e inmediatamente des-
 pués, bajo agitación satisfactoria, 0,01 mol (1,64 g) de
 5 2,6-dimetil-3-metoxi-1,4-benzoquinona-diimina. Al cabo
 de veinte minutos de agitación, se filtra con succión y
 se lava con agua la 2-amino-5-(2-metoxi-3,5-dimetil-4-
 -amino-anilino)-1,4-benzoquinona deseada. Después de re-
 cristalización en una mezcla de dimetilformamida-agua y
 10 secado durante 5 horas a vacío al baño maría en ebulli-
 ción, el producto funde a 214°.

	Análisis	Calculado para	Encontrado	
		C ₁₅ H ₁₇ O ₃ N ₃		
	C%	62,70	62,53	62,61
15	H%	5,96	5,96	6,14
	N%	14,63	14,55	14,43

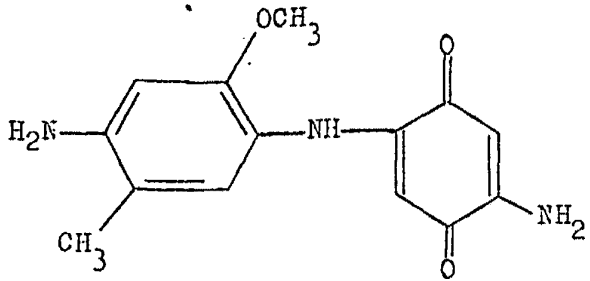
Ejemplo 4

20 Preparación de la 2-amino-5-(2-metoxi-5-
 -metil-4-amino-anilino)-1,4-benzoquinona de fórmula:





5



10

Se disuelve 0,01 mol (1,39 g) de 3-amino-4-metoxi-fenol en 20 cm³ de agua adicionados de 10 cm³ de amoníaco y de 100 cm³ de agua oxigenada de 20 volúmenes. Tan pronto como se ha preparado esta solución, se añade a la misma, bajo agitación satisfactoria, 0,01 mol

15

(1,60 g) de 2-metil-5-metoxi-1,4-benzoquinona-diimina. Al cabo de 30 minutos se filtra con succión y se lava con agua la 2-amino-5-(2-metoxi-5-metil-4-amino-anilino)-1,4-benzoquinona deseada. Se recristaliza el producto bruto en una mezcla de dimetilformamida-agua y se seca el mismo durante 6 horas a vacío al baño maría en ebullición. Funde a 273°.

20

Peso molecular calculado para C₁₄H₁₅O₃N₃ 273

Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en ácido acético por ácido

25

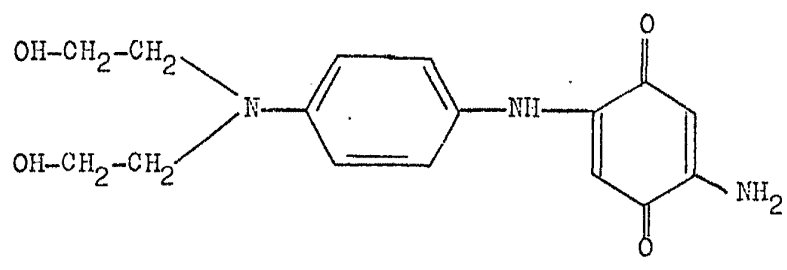
perclórico 284



Análisis	Calculado para	Encontrado	
	$C_{14}H_{15}O_3N_3$		
C%	61,53	61,21	61,36
H%	5,53	5,60	5,67
N%	15,38	15,55	15,27

Ejemplo 5

Preparación de la 2-amino-5-(4-di-(β -hidroxietilamino-anilino)-1,4-benzoquinona de fórmula:



Se disuelve 0,01 mol (1,39 g) de 3-amino-4-metoxi-fenol en 15 cm³ de agua, 3 cm³ de ácido acético y 75 cm³ de agua oxigenada de 20 volúmenes. Tan pronto como se ha preparado esta solución, se añade a la misma, bajo agitación satisfactoria, una solución de 0,01

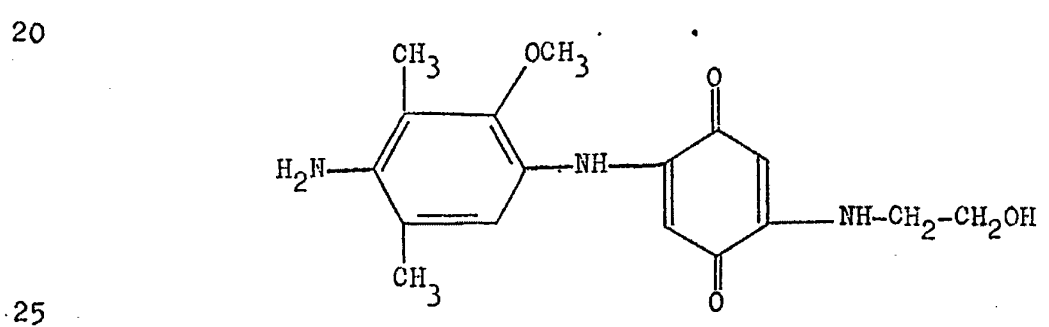


mol (2,1 g) de 4-nitroso-N,N-di-β-hidroxi-etil-anilina en 30 cm³ de una solución hidroalcohólica al 50%. Al cabo de dos horas de agitación, se filtra con succión y se lava con agua la 2-amino-5-(4-di-β-hidroxi-etil-amino-anilino)-1,4-benzoquinona deseada. El producto, después de recristalización en una mezcla de dietilformamida-agua y secado durante 10 horas a vacío al baño maría en ebullición, funde a 199°.

	Análisis	Calculado para	Encontrado	
10		C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₄		
	C%	60,55	60,62	60,62
	H%	6,04	5,95	6,17
	N%	13,24	13,47	13,20

15 Ejemplo 6

Preparación de la 2-N-β-hidroxi-etil-amino-5-(2-metoxi-3,5-dimetil-4-amino-anilino)-1,4-benzoquinona de fórmula:





Se disuelven 0,02 moles (3,66 g) de 3-N- β -hidroxietilamino-4-metoxi-fenol en 30 cm³ de agua, 15 cm³ de amoníaco de 22° Bé y 100 cm³ de agua oxigenada de 20 volúmenes. Tan pronto como se ha preparado esta solución, se añaden a la misma, bajo agitación, 0,02 moles (3,28 g) de 2-metoxi-3,5-dimetil-1,4-benzoquinona-dimina. Al cabo de 45 minutos de agitación, se filtra con succión y se lava con agua la 2-N- β -hidroxietilamino-5-(2-metoxi-3,5-dimetil-4-amino-anilino)-1,4-benzoquinona deseada. Después de recristalización en una mezcla de dimetilformamida-agua y secado a vacío durante 8 horas al baño maría en ebullición, el producto funde a 187°.

	Análisis	Calculado para	Encontrado	
		$C_{17}H_{21}O_4N_3$		
15	C%	61,63	61,27	61,32
	H%	6,34	6,22	6,28
	N%	12,68	12,57	12,82

Ejemplo 7

Preparación de la 2-amino-5- β -(N-etil, N- β -piperidinoetil)-amino-anilino/ 1,4-benzoquinona de fórmula:

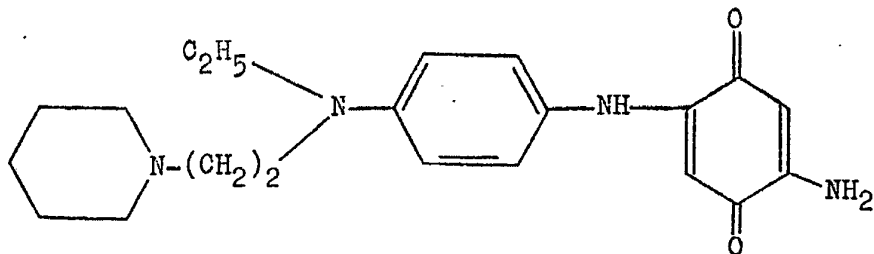
25

27-7-73



81

5



10

A una solución de 0,04 moles (5,36 g) de 3-amino-4-metoxi-fenol en 50 cm³ de agua adicionados de 10 cm³ de amoníaco de 22° Bé y de 200 cm³ de agua oxigenada de 20 volúmenes se añaden, bajo agitación satisfactoria, 0,04 moles (13,3 g) de diclorhidrato de 4-nitroso-N-etil, N-β-piperidinoetil-anilina en 50 cm³ de agua. Después de dos horas de agitación, se filtra con succión y se lava con agua hirviente la 2-amino-5-[(N-etil, N-β-piperidinoetil)amino-anilino]-1,4-benzoquinona deseada. Este producto, después de recristalización en una mezcla de dietilformamida-agua y secado durante 8 horas bajo vacío al baño maría hirviente, funde a 110°.

15

20

Peso molecular calculado para C₂₁H₂₈N₄O₂ 368
 Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en ácido acético por ácido perclórico 376

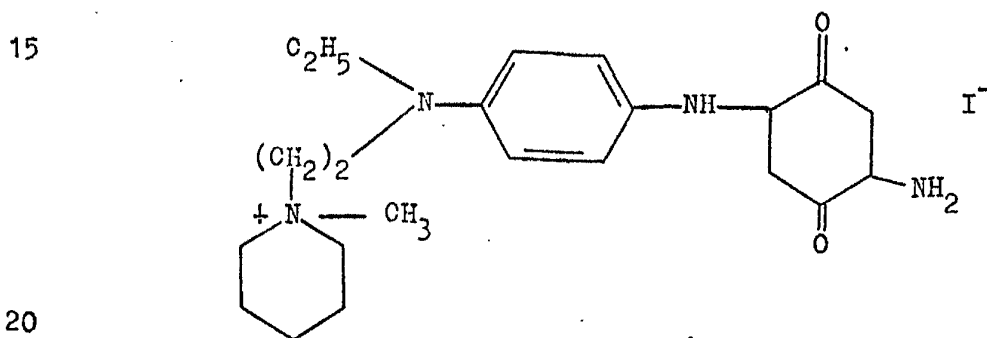
25



5	Análisis	Calculado para	Encontrado	
		$C_{21}H_{28}N_4O_2$		
	C%	68,45	68,45	68,40
	H%	7,66	7,69	7,46
	N%	15,21	14,98	15,17

Ejemplo 8

10 Preparación del yoduro de 2-amino-5-(4-N-(etil, β -N-metilpiperidinioetil)amino-anilino)-1,4-benzoquinona de fórmula:



25 Se disuelven 0,0027 moles (1 g) del compuesto del ejemplo 7 en 7 cm³ de alcohol absoluto y 20 cm³ de dioxano. Se añaden gota a gota a esta solución, mantenida

31 OCT. 1973



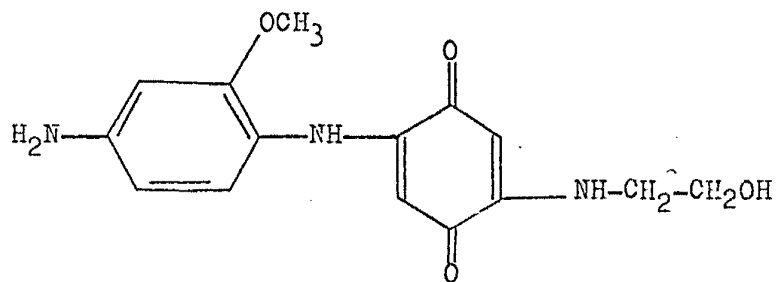
a 40°, 3 cm³ de yoduro de metilo. Después de haber dejado en reposo la mezcla de reacción durante una hora a 40°, se filtran con succión 1,3 g de la sal cuaternaria deseada, que funde a 265°.

5	Análisis	Calculado para	Encontrado	
		C ₂₂ H ₃₁ N ₄ O ₂ I		
	C%	51,76	51,56	51,34
	H%	6,08	6,16	6,14
	N%	10,99	10,88	11,15
10	I%	24,90	25,00	---

Ejemplo 9

Preparación de la 2-N-β-hidroxietilamino-
15 -5-(2-metoxi-4-amino-anilino)-1,4-benzoquinona de fórmula:
la:

20



25

27-7-73



5 A una solución de 0,01 mol (1,83 g) de 3-N-β-hidroxi-
 etilamino-4-metoxi-fenol en 25 cm³ de agua adicionados de
 10 cm³ de amoníaco de 22° Bé y de 100 cm³ de agua oxige-
 nada de 20 volúmenes se añade, con agitación satisfacto-
 ria, 0,01 mol (2,10 g) de diclorhidrato de metoxiparafe-
 nilendiamina en 25 cm³ de agua. Al cabo de dos horas de
 agitación, se filtra con succión y se lava con agua la
 2-N-β-hidroxi-etilamino-5-(2-metoxi-4-amino-anilino)-1,4-
 -benzoquinona deseada. Después de recristalización en una
 10 mezcla de dimetilformamida-agua y secado a vacío al baño
 maría en ebullición durante seis horas, el producto fun-
 de a 215°.

	Análisis	Calculado para	Encontrado	
		C ₁₅ H ₁₇ N ₃ O ₄		
15	C%	59,39	59,14	59,17
	H%	5,65	5,73	5,78
	N%	13,86	14,02	13,88

Ejemplo 10

20

Preparación del diclorhidrato de la 2-N-
 -β-hidroxi-etilamino-5-4-(N-etil, N-β-piperidinoetil)-
 amino-anilino-1,4-benzoquinona de fórmula

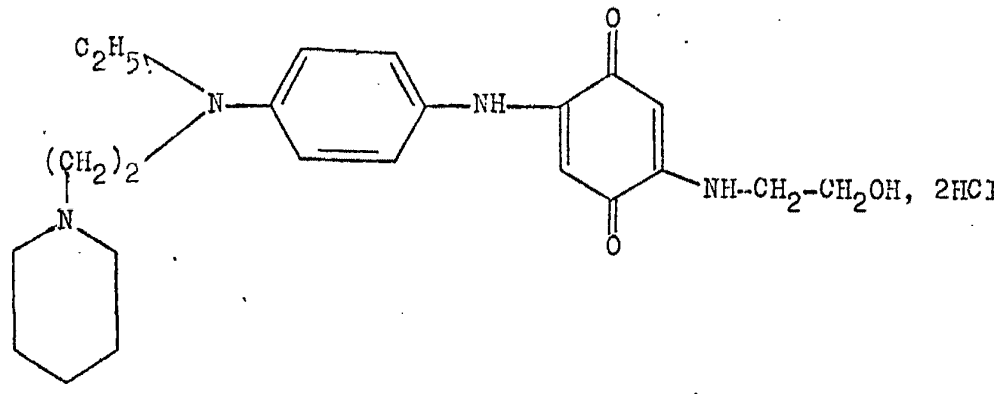
25

27-7-73



31

5



10

15

20

Se calienta durante 45 minutos al baño maría en ebullición 0,01 mol (3,33 g) de diclorhidrato de 4-nitroso-N,N-etil, β -piperidinoetil-anilina y 0,01 mol (1,83 g) de 3-N- β -hidroxietilamino-4-metoxi-fenol en 20 cm³ de alcohol absoluto. Después de haber filtrado a ebullición el medio de reacción, se enfría el filtrado a 0° durante varias horas, y seguidamente se filtra con succión, y se lava con etanol y luego con acetona el diclorhidrato de la 2-N- β -hidroxietilamino 5-[4-(N-etil, N- β -piperidinoetil)amino anilino]-1,4-benzoquinona. El producto es cromatográficamente puro, y funde a 226°.

25

Análisis	Calculado para	Encontrado
	C ₂₃ H ₃₂ O ₃ N ₄ 2HCl H ₂ O	
Cl%	14,11	13,97

27-7-73



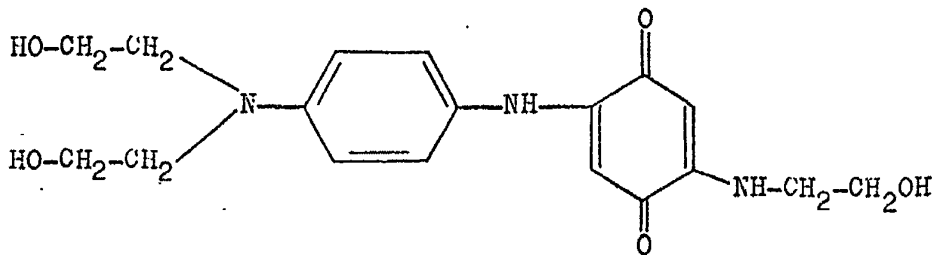
31 OCT. 1973

Ejemplo 11

Preparación de la 2-N-β-hidroxiethylamino-5-[4-(di-β-hidroxiethylamino)-anilino]-1,4-benzoquinona de fórmula:

5

10

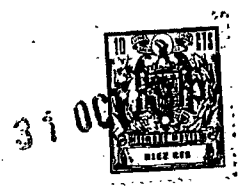


15

Se disuelve 0,01 mol (1,83 g) de 3-N-β-hidroxiethylamino-4-metoxi-fenol en 30 cm³ de acetona y 100 cm³ de agua oxigenada de 20 volúmenes. Tan pronto como esta solución está preparada, se añade a la misma, con agitación satisfactoria, 0,01 mol (2,46 g) de clorhidrato de 4-nitroso-N-β-hidroxiethylanilina. Se mantiene la agitación durante 1 hora, y luego se adicionan a la mezcla de reacción 10 cm³ de amoníaco de 22° Bé para precipitar la 2-N-β-hidroxiethylamino-5-[4-(di-β-hidroxiethyl)amino-anilino]-1,4-benzoquinona. Se filtra con succión el pro-

20

25



ducto bruto y se lava con agua. Es cromatográficamente puro. Después de 5 días de secado a vacío a la temperatura ambiente, el producto funde a 164°.

Peso molecular calculado para $C_{18}H_{23}O_5N_3$ 361

5 Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en ácido acético por áci-

do perclórico 366

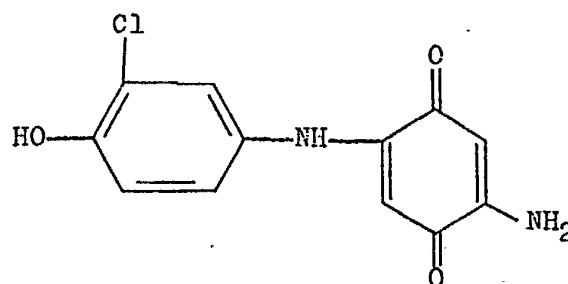
	Análisis	Calculado para	Encontrado	
		$C_{18}H_{23}N_3O_5$		
10	C%	59,82	59,28	59,17
	H%	6,42	6,27	6,32
	N%	11,62	11,49	11,56

Ejemplo 12

15

Preparación de la 2-amino-5-(3-cloro-4-hidroxi-anilino)-1,4-benzoquinona de fórmula:

20



25

27-7-73



Se disuelven 0,02 moles (2,78 g) de 3-amino-4-metoxi-fenol en 200 cm³ de agua adicionados con 20 cm³ de amoníaco de 22° Bé. A esta solución se añaden, en primer lugar, 100 cm³ de agua oxigenada de 20 volúmenes y luego, inmediatamente después y bajo agitación, 0,02 moles (3,60 g) de clorhidrato de 2-cloro-4-amino-fenol en 200 cm³ de agua. Se deja la mezcla de reacción durante 5 horas a la temperatura ambiente antes de filtrar con succión la 2-amino-5-(3-cloro-4-hidroxi-anilino)-1,4-benzoquinona deseada. El producto bruto se lava con agua, se recristaliza en una mezcla de dimetilformamida-agua y se seca durante 5 horas a vacío al baño maría en ebullición. Es cromatográficamente puro.

	Análisis	Calculado para	Encontrado	
15		C ₁₂ H ₉ O ₃ N ₂ Cl		
	C%	54,44	54,07	54,12
	H%	3,40	3,52	3,67
	N%	10,58	10,36	10,30
	Cl%	13,42	13,18	13,26

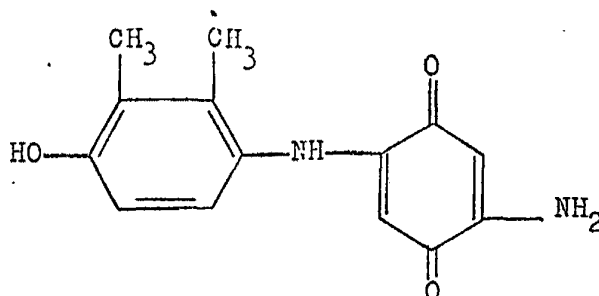
20

Ejemplo 13

Preparación de la 2-amino-5-(4-hidroxi-2,3-dimetil-anilino)-1,4-benzoquinona de fórmula:

25

27-7-73



10 Se disuelve 0,01 mol (1,39 g) de 3-amino-
-4-metoxi-fenol en 100 cm³ de agua adicionados de 50 cm³
de acetona y de 10 cm³ de amoníaco de 22º Bé. Se añaden
a esta solución 100 cm³ de agua oxigenada de 20 volúmenes
e inmediatamente después, agitando bien, 0,01 mol (1,37
15 g) de 2,3-dietil-4-amino-fenol en suspensión en 100 cm³
de agua. Al cabo de tres horas de agitación se filtra con
succión, se lava con agua y luego con acetona, y se seca
durante 8 horas a vacío al baño maría en ebullición la
2-amino-5-(4-hidroxi-2,3-dimetil-anilino)-1,4-benzoqui-
20 nona, que es cromatográficamente pura y funde por encima
de 320º.

25

Análisis	Calculado para	Encontrado	
	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₃		
C%	65,10	64,92	64,87
H%	5,46	5,52	5,57

27-7-73



Nº

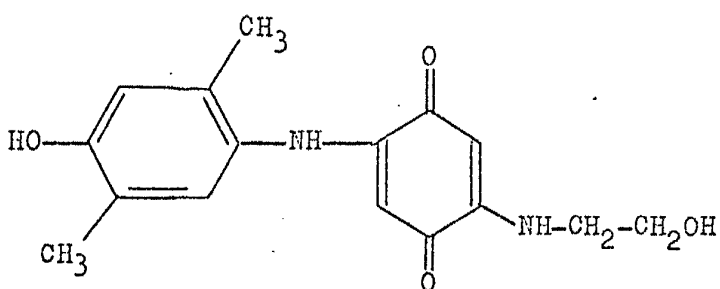
10,85

10,77 10,69

Ejemplo 14

5 Preparación de la 2-N-β-hidroxietilamino-
-5-(2,5-dimetil-4-hidroxi-anilino)-1,4-benzoquinona de
fórmula:

10



15

Se disuelven 0,02 moles (3,60 g) de 3-β-hidroxietila-
mino-4-metoxi-fenol en 30 cm³ de acetona adicionados de
20 2 cm³ de amoníaco de 22º Bé y de 150 cm³ de agua oxige-
nada de 20 volúmenes. Tan pronto como está preparada es-
ta solución, se le añaden a la temperatura ambiente y ba
jo agitación, 0,02 moles (3,02 g) de 2,5-dimetil-4-nitro-
so-fenol en 20 cm³ de acetona. Al cabo de 5 horas de agi-
25 tación a 35º, se filtra con succión, y se lava con agua

27-7-73

- 33 -



3122

y con acetona la 2-N-β-hidroxi-etilamino-5-(2,5-di-
-4-hidroxi-anilino)-1,4-benzoquinona. Después de recris-
talización en una mezcla de dimetilformamida-agua, el
producto funde a 249°C.

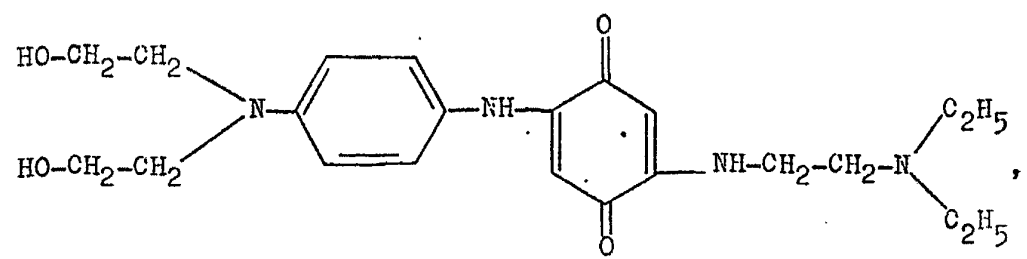
5	Análisis	Calculado para	Encontrado	
		$C_{16}H_{18}O_4N_2$		
	C%	63,57	63,62	63,57
	H%	5,96	6,01	6,01
	N%	9,27	9,18	9,12

10

Ejemplo 15

Preparación de la 2-N-β-dietilaminoetila-
mino-5-(4-N,N-di-(β-hidroxi-etilamino-anilino)-1,4-benzo-
quinona de fórmula:

15



20



25

27-7-73

31 OCT.



Se disuelve 0,01 mol (2,75 g) de clorhidrato de 3-N-(β -
 -dietilaminoetilamino-4-metoxi-fenol en 50 cm³ de aceto
 na, 100 cm³ de agua oxigenada de 20 volúmenes y 5 cm³ de
 amoníaco de 22° Bé. Tan pronto como está preparada esta
 5 solución, se añade a la misma, con agitación, 0,01 mol
 (2,46 g) de clorhidrato de 4-nitroso-N,N-di- β -hidroxie-
 tilanilina. Se mantiene la agitación durante una hora y
 luego se añaden al medio de reacción 5 cm³ de amoníaco
 de 22° Bé. Se filtra con succión y se lava con agua la
 10 2-N-(β -dietilaminoetilamino-5-(4-N,N-di- β -hidroxietila-
 mino-anilino)-1,4-benzoquinona. El producto bruto es cro-
 matográficamente puro. Después de secado durante 5 días
 a vacío a la temperatura ambiente, el producto funde a
 120°.

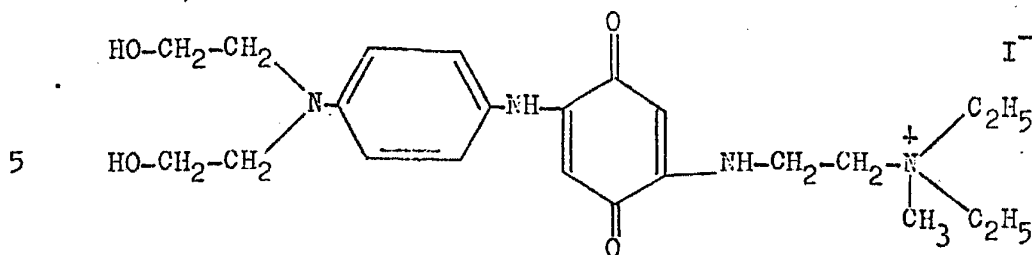
15	Análisis	Calculado para	Encontrado	
		C ₂₂ H ₃₂ N ₄ O ₄ · H ₂ O		
	C%	60,82	60,62	60,92
	H%	7,83	7,65	7,70
	N%	12,90	12,94	12,73

20

Ejemplo 16

Preparación del yoduro de la 2-N-(β -(α -
 til,dietilamino)etilamino 5-(4-N,N-di- β -hidroxietila-
 25 mino-anilino)-1,4-benzoquinona de fórmula:

27-7-73



10 Se disuelven 0,0023 moles (1 g) del compues
to del ejemplo 15 en 7 cm³ de etanol absoluto y 20 cm³
de dioxano. Se añaden a esta solución, gota a gota, a la
temperatura ambiente y con agitación, 3 cm³ de yoduro de
15 se filtra con succión, y se lavan con un poco de dioxano
y luego con éter sulfúrico 1,18 g de la sal cuaternaria
deseada, que funde a 243°.

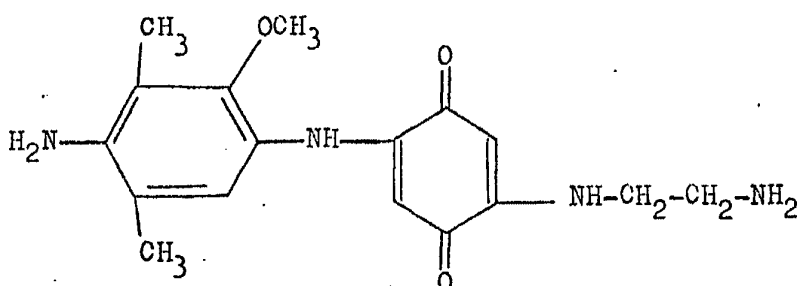
	Análisis	Calculado para	Encontrado	
		C ₂₃ H ₃₅ N ₄ O ₄ I		
20	C%	49,46	49,12	49,19
	H%	6,29	6,27	6,31
	N%	10,03	10,00	9,80
	I%	22,75	22,60	

25

Ejemplo 17



Preparación de la 2-β-aminoetilamino-5-(2-metoxi-3,5-dimetil-4-amino-anilino)-1,4-benzoquinona de fórmula:



Se disuelve 0,01 mol (2,63 g) de monohidrato de 3-β-aminoetilamino-4-metoxi-fenol en 20 cm³ de agua y 100 cm³ de agua oxigenada de 20 volúmenes. Tan pronto como esta solución está preparada y enfriada con hielo se añade a la misma, con agitación, 0,01 mol (1,64 g) de 2,6-dimetil-3-metoxi-1,4-benzoquinona-diimina. Al cabo de 20 minutos de agitación, se alcaliniza hasta pH = 10 con ayuda de amoníaco de 22° Bé, y luego se filtra con succión y se lava con agua la 2-β-aminoetilamino-5-(2-metoxi-3,5-dimetil-4-amino-anilino)-1,4-benzoquinona de seada que, después de recristalización en una mezcla hidroacetónica y secado durante varios días a vacío a la

15

20

25



temperatura ambiente, funde a 96° y se revela cromatográficamente pura.

Peso molecular calculado para $C_{17}H_{22}O_3N_4$ 330

Peso molecular encontrado por valoración

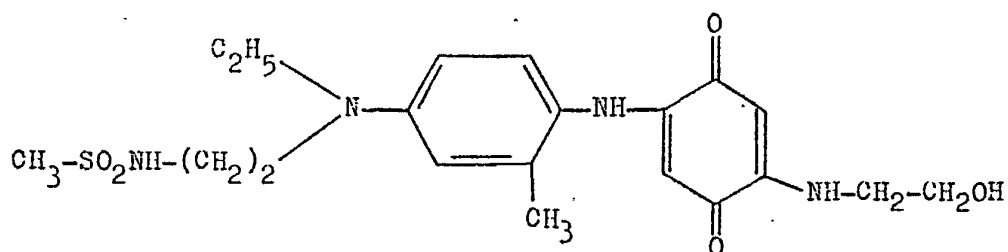
5 potenciométrica en ácido acético por ácido

perclórico 348

Ejemplo 18

10. Preparación de la 2-N-β-hidroxietilamino-5-(2-metil-4-(N-etil, N-β-metilaminoetil)amino-anilino)-1,4-benzoquinona de fórmula:

15



20

Se disuelve 0,01 mol (1,83 g) de 3-N-β-hidroxietilamino-4-metoxi-fenol en 50 cm³ de una solución hidroacetónica al 50%. Se añaden a esta solución 25 cm³ de aniónaco de

25

27-7-73



22º Bé y 100 cm³ de agua oxigenada de 20 volúmenes y luego, poco a poco, con agitación y manteniendo la temperatura en las proximidades de 10º, una solución de 0,01 mol (4,36 g) de monohidrato de sulfato de N-etil-N-(β -
 5 -mesilaminoetil-paratolilen-diamina en 20 cm³ de agua. Se mantiene la agitación durante una hora. Se filtra con succión el precipitado formado, se lava con agua y se re
 cristaliza después dos veces en una mezcla de dimetilfor
 mamida-agua. Después de secado a vacío a 80º, el produc-
 10 to funde a 158º.

	Análisis	Calculado para	Encontrado	
		C ₂₀ H ₂₈ N ₄ O ₅ S		
	C%	55,04	54,68	54,72
	H%	6,41	6,39	6,32
15	N%	12,84	13,00	13,03
	S%	7,34	7,30	7,27

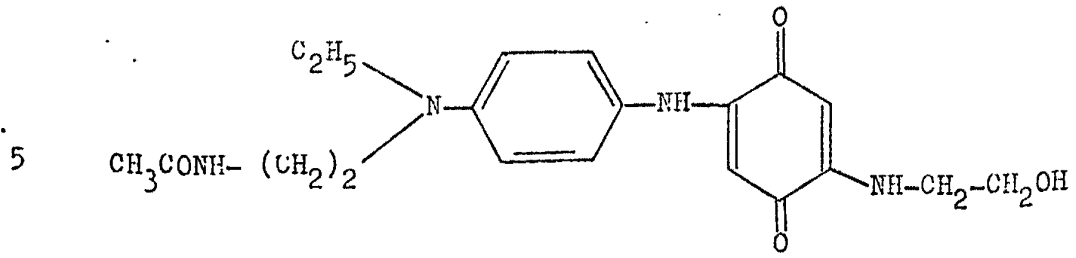
Ejemplo 19

20 Preparación de la 2-N-(β -hidroxietilamino-
 -5-[4-N-etil, N-(β -acetilaminoetil)amino anilino]-1,4-
 -benzoquinona de fórmula:

25

27-7-73

31 OCT. 1973



10 A una solución de 0,05 moles (9,2 g) de 3-N-(β)-hidroxietilamino-4-metoxifenol en 200 cm³ de agua adicionados de 5 cm³ de anoníaco de 22° Bé y de 500 cm³ de agua oxigenada de 20 volúmenes se añade, agitando bien, una solución de 0,05 moles (11,7 g) de 4-nitroso-N-etil, N-acetilaminoetilánilina en 200 cm³ de acetona. Cuando la temperatura alcanza 35°, se enfría la mezcla de reacción en hielo. Se mantiene la agitación durante dos horas y luego se filtra con succión y se lava con agua el precipitado formado. Después de dos recristalizaciones por medio de acetato de etilo, el producto funde a 164°.

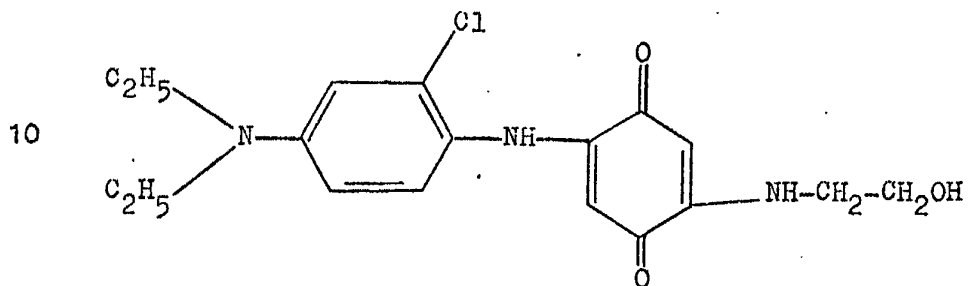
20

Análisis	Calculado para	Encontrado	
	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₄		
C%	62,16	61,81	61,97
H%	6,78	6,57	6,84
N%	14,50	14,72	14,59



Ejemplo 20

Preparación de la 2-N-β-hidroxietilamino-
-5-[2-cloro-(N,N-dietilamino)anilino]-1,4-benzoquinona
de fórmula:



A una solución de 0,02 moles (3,66 g) de 3-N-(β-hidroxie
tilamino-4-metoxi-fenol en 40 cm³ de agua adicionados de
200 cm³ de agua oxigenada de 20 volúmenes y de 2 cm³ de
amoníaco de 22° Bé se añade, agitando bien, una solución
de 0,02 moles (4,24 g) de 3-cloro-4-nitroso-N,N-dietila-
nilina en 100 cm³ de acetona. Se mantiene la agitación
durante dos horas y luego se filtra con succión y se la-
va cuidadosamente con agua caliente el precipitado for-
mado. Después de una recrystalización en una mezcla de
diacetilformamida-agua y dos recrystalizaciones en acetil-



isobutilcetona, el producto funde a 158°.

Peso molecular calculado para C₁₈H₂₂N₃O₃Cl 363,5

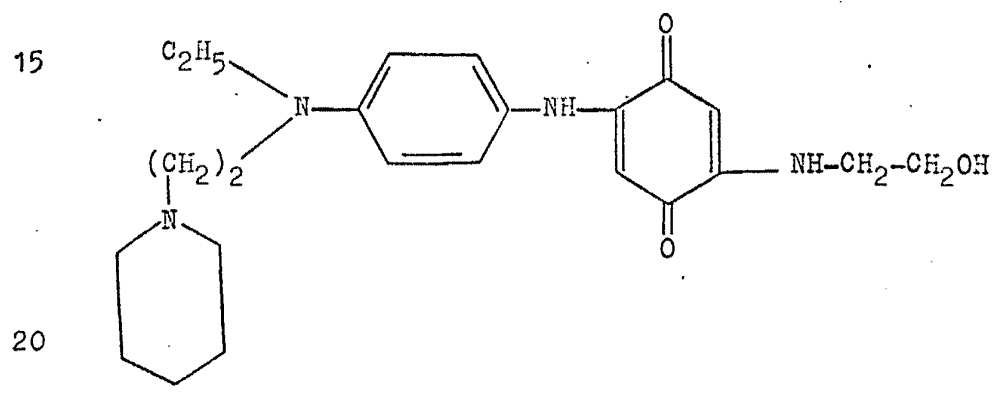
Peso molecular encontrado por valoración

potenciométrica en ácido acético, por

5 ácido perclórico 369

Ejemplo 21

Preparación de la 2-N-β-hidroxietilamino-
10 -5-[4-N(etil, β-piperidino-etil)amino-anilino]-1,4-benzo
quinona de fórmula:



Se disuelven 2,9 g de diclorhidrato de 2-N-
25 -β-hidroxietilamino 5-[4-N(etil, β-piperidinoetil)-amino

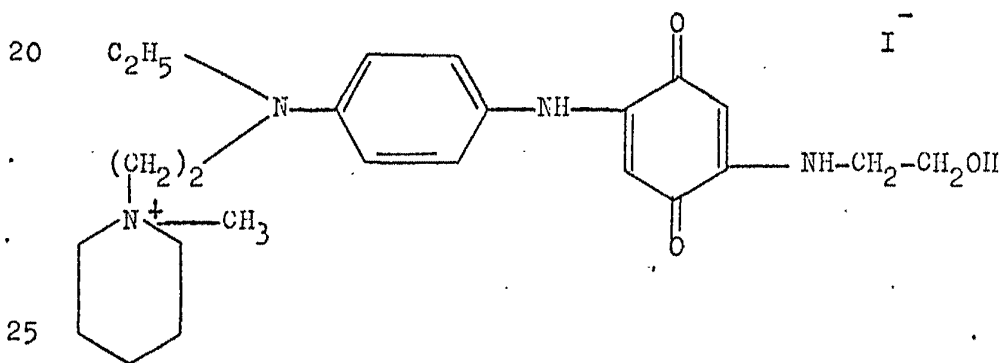


-anilino 1,4-benzoquinona en 100 cm³ de agua. Se alcali-
 niza por medio de una solución de amoníaco de 22° Bé,
 hasta pH = 8, y seguidamente se filtra con succión y se
 lava con agua la quinona deseada que, después de recrís-
 5 talización en una mezcla de dimetilformamida-agua y se-
 cado a vacío a 80°C, funde a 174°C.

	Análisis	Calculado para	Encontrado	
		C ₂₃ H ₃₂ N ₄ O ₃		
	C%	66,96	66,73	67,18
10	H%	7,82	7,79	7,72
	N%	13,58	13,69	13,70

Ejemplo 22

15 Preparación del yoduro de 2-N-β-hidroxi-
 tilamino 5-{4'-[N-etil, β-(metilpiperidinio)-etil]amino-
 -anilino}-1,4-benzoquinona de fórmula:





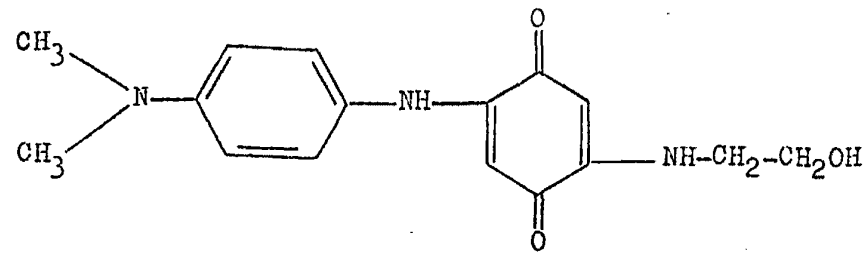
Se disuelven 0,0118 moles (5 g) de 2-N-β-
-hidroxiethylamino-5-[4'-N(etil, β-piperidinoetil)amino-
-anilino]-1,4-benzoquinona preparada en el ejemplo ante-
rior, en 35 cm³ de etanol adicionados de 100 cm³ de dio-
xano. Se añaden poco a poco a esta solución mantenida a
5 40°C, 20 cm³ de yoduro de metilo. Después de haber deja-
do en reposo la mezcla de reacción durante 12 horas a la
temperatura ambiente, se filtra con succión, y se lava
con dioxano y luego con éter la sal cuaternaria deseada,
10 que funde a 136°C.

Análisis	Calculado para	Encontrado
	C ₂₄ H ₃₅ N ₄ O ₃ I	
I%	22,90	22,96

15 Ejemplo 23

Preparación de la 2-N-(β-hidroxiethylamino-
-5-[4'-(diethylamino)-anilino]-1,4-benzoquinona de fórmula:

20



25

27-7-73



Se introducen en 25 cm³ de etanol absoluto, por una parte 0,016 moles (3 g) de clorhidrato de 4-nitroso-dimetilanilina y por otra parte, 0,011 moles (2 g) de 3-N-β-hidroxi-etilamino-4-metoxi-fenol. Se calienta la mezcla a reflujo, con agitación, durante una hora, y luego se filtra con succión y se lava con etanol el producto bruto formado. Este producto bruto se trata con 100 cm³ de una solución acuosa amoniacal de 11,5° Bé, con agitación, durante 30 minutos. Se filtra entonces con succión la 2-N-β-hidroxi-etilamino-5-[4'-(dimetilamino)-anilino]-1,4-benzoquinona que, después de lavado con agua, recristalización en una mezcla de dimetilformamida-agua y secado a vacío, funde a 265°C.

	Análisis	Calculado para	Encontrado
15		C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₃	
	C%	63,77	63,65 63,77
	H%	6,36	6,54 6,50
	N%	13,95	13,95 13,84

20 Ejemplo 24

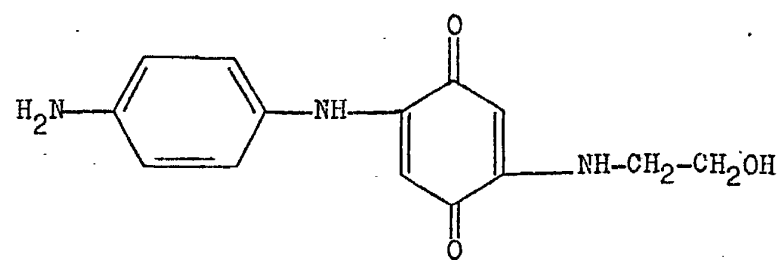
Preparación de la 2-N-β-hidroxi-etilamino-5-[4'-(amino)anilino]-1,4-benzoquinona de fórmula:

25
27-7-73



31 OCT 1955

5



10 Se disuelve 0,01 mol (1,85 g) de 3-N- β -hidroxietil-amino-4-metoxi-fenol en 25 cm³ de agua, 25 cm³ de acetona, 10 cm³ de amoníaco de 22° Bé y 100 cm³ de agua oxigenada de 20 volúmenes. A continuación se añade a esta solución 0,01 mol (1,81 g) de diclorhidrato de para-fenilendiamina en 20 cm³ de agua. Se mantiene la agitación 1

15 hora a la temperatura ambiente, y luego se filtra con succión, se lava con agua y se seca a vacío la 2-N- β -hidroxietilamino-5-(4'-(amino)anilino)-1,4-benzoquinona. Después de recristalización en una mezcla de dimetilformamida-éter, el producto funde a 248°C.

20

Análisis	Calculado para	Encontrado	
	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₃		
C%	61,59	61,04	61,46
H%	5,53	5,67	5,56
25 N%	15,38	15,50	15,51

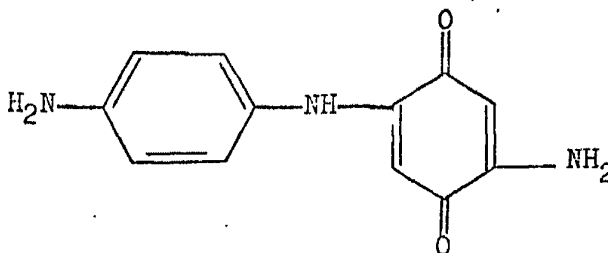
27-7-73



Ejemplo 25

Preparación de la 2-amino-5-(4'-amino)anilino-1,4-benzoquinona de fórmula:

5



10

15

Se disuelven 0,075 moles (10,5 g) de 3-amino-4-metoxi-fenol en 50 cm³ de acetona adicionados de 50 cm³ de amoníaco de 22° Bé y de 250 cm³ de agua oxigenada de 20 volúmenes.

20

A continuación se añaden a esta solución 0,05 moles (9,0 g) de diclorhidrato de parafenilen-diamina en solución en 100 cm³ de agua. Se mantiene la agitación dos horas a la temperatura ambiente y luego se filtran con succión 5 g de producto bruto. Después de recristalización en acetato de etilo, y lavado del producto recristalizado con un poco de metil-cellosolve y luego con

25

27-7-73



un poco de éter, se obtiene la 2-amino-5-(4'-(amino)anilino)-1,4-benzoquinona cromatográficamente pura que funde con descomposición por encima de 260°C.

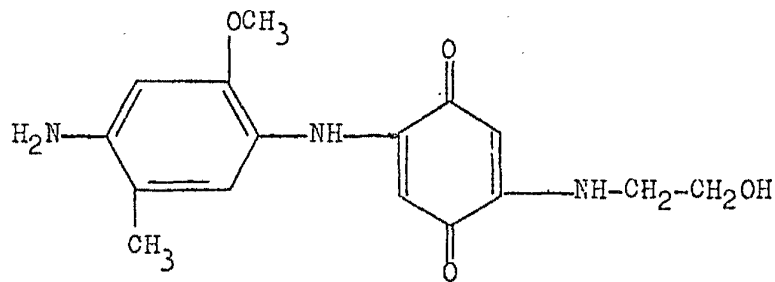
	Análisis	Calculado para	Encontrado	
5		$C_{12}H_{11}N_3O_2$		
	C%	62,87	63,03	63,07
	H%	4,84	5,12	5,07
	N%	18,33	18,23	18,29

10

Ejemplo 26

Preparación de la 2-N-(β-hidroxietilamino)-5-(2'-metoxi-5'-metil-4'-amino)anilino)-1,4-benzoquinona de fórmula:

15



25

Se disuelven 0,625 milimoles (0,11 g) de

27-7-73



3-N- β -hidroxietilamino-4-metoxi-fenol en 2 cm³ de agua
adicionados de 1 cm³ de etanol, 0,5 cm³ de amoníaco de
22° Bé y 3 cm³ de agua oxigenada de 20 volúmenes. Tan
pronto como se ha preparado esta solución, se añaden a
5 la misma, con agitación, 0,62 milimoles (0,10 g) de 2-me-
til-5-metoxi-1,4-benzoquinona-diimina. Al cabo de 15 mi-
nutos de agitación se filtra con succión, se lava con
agua y se recristaliza en una mezcla de dimetilformami-
da-agua la 2-N- β -hidroxietilamino-5- $\left[\left(2' \text{-metoxi-5' \text{-me-} \right. \right.$
10 $\left. \left. \text{til-4' \text{-amino} \right) \text{anilino} \right] \text{-1,4-benzoquinona}$. Después de seca-
do a vacío, el producto funde a 227°C.

	Análisis	Calculado para	Encontrado
		C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₄	
	C%	60,55	60,28
15	H%	6,04	6,14
	N%	13,24	13,04

Ejemplo 27

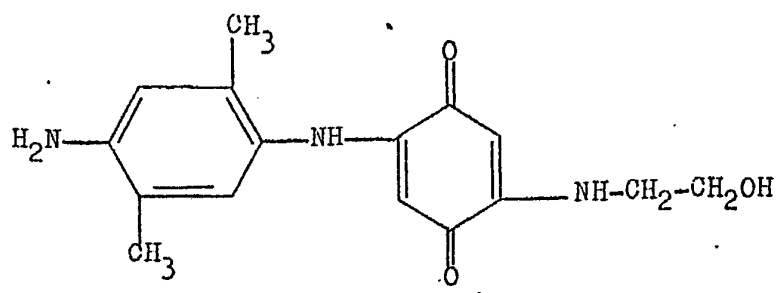
20 Preparación de la 2-N- β -hidroxietilamino-
-5- $\left[\left(2,5 \text{-dimetil-4' \text{-amino} \right) \text{anilino} \right] \text{-1,4-benzoquinona}$ de
fórmula:

25

27-7-73



5



10 Se disuelven 0,02 moles (3,66 g) de 3-N-β-hidroxietilamino-4-metoxi-fenol en 50 cm³ de agua adicionados de 20 cm³ de amoníaco de 22° Bé y de 200 cm³ de agua oxigenada de 20 volúmenes. Se añaden en seguida a esta solución, con agitación, 0,02 moles (4,18 g) de diclorhidrato de

15 2,5-dimetil-parafenilendiamina en 50 cm³ de agua. Se mantiene la agitación durante 1,5 horas a la temperatura ambiente, y luego se filtra con succión, se lava con agua, y se recristaliza en acetona la 2-β-hidroxietilamino-5-
 -[2',5'-dimetil-4'-amino)anilino]-1,4-benzoquinona deseada. Después de secado a vacío a 80°C, el producto funde a 248°C.

	Análisis	Calculado para	Encontrado	
		C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₃		
	C%	63,77	63,35	63,06
25	H%	6,36	6,42	6,15



Nº

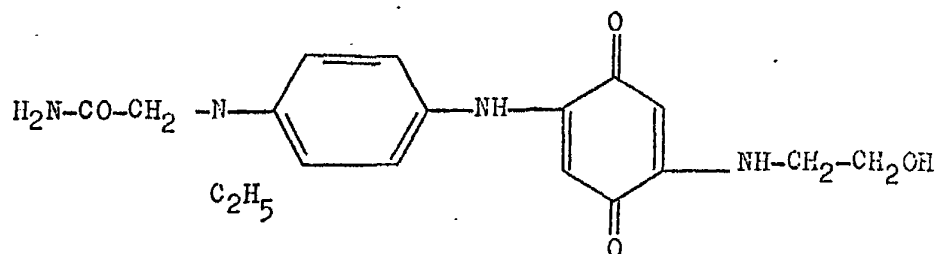
13,95

14,08 14,10

Ejemplo 28

- 5 Preparación de la 2-N-(β -hidroxietilamino-5-[4'-N(etil, carbamilmetil)amino-anilino]-1,4-benzoquinona de fórmula:

10



15

Se disuelven 0,015 moles (2,7 g) de 3-N-(β -hidroxietilamino-4-metoxi-fenol en 25 cm³ de agua adicionados de 10 cm³ de acetona, de 10 cm³ de amoníaco de 22° Bé y de 100 ml de agua oxigenada de 30 volúmenes.

Se añade en seguida a esta solución, con agitación, 0,01 mol (1,93 g) de N-(etil, carbamilmetil)-parafenilendiamina en 20 cm³ de agua. Se mantiene la agitación durante 2 horas a 30°C y luego se filtra con suc-

27-7-73

- 51 -



ción, se lava con agua y se recristaliza en una mezcla de dimetilformamida-agua la 2-N-β-hidroxi-etilamino-5-[4'-N-(etil, carbamilmetil)amino-anilino]-1,4-benzoquinona desecada. Después de secado a vacío a 80°C, el producto funde a 252°C.

5

Análisis	Calculado para	Encontrado	
	$C_{18}H_{22}N_4O_4$		
C%	60,32	60,00	60,31
H%	6,19	6,03	6,25
N%	15,63	15,91	15,75

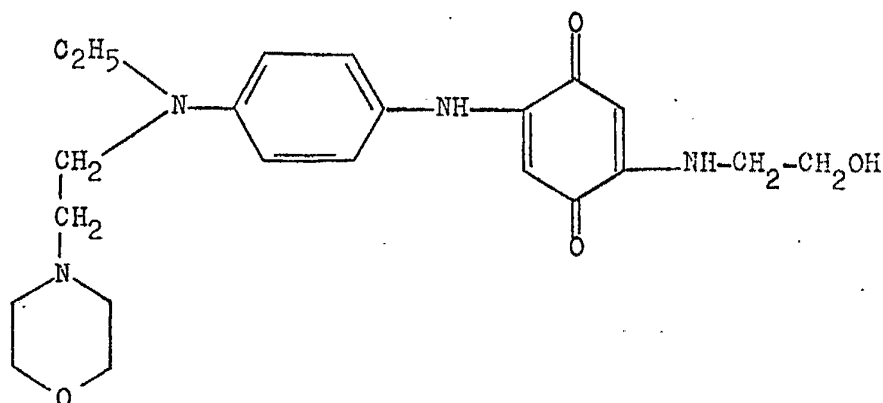
10

Ejemplo 29

Preparación de la 2-N-β-hidroxi-etilamino-5-[4'-(N-etil, N-β-morfolinoetil)amino-anilino]-1,4-benzoquinona.

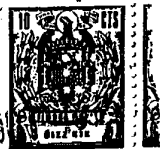
15

20



25

27-7-73



Se disuelven 0,015 moles (2,74 g) de 3- β -hidroxietilamino-4-metoxi-fenol en 20 cm³ de acetona adicionados de 10 cm³ de amoníaco de 22° Bé. Se añaden 50 cm³ de agua oxigenada de 20 volúmenes e inmediatamente después, con agitación, 0,01 mol (3,36 g) de diclorhidrato de 4-nitroso-N-etil, N-morfolinoetil-anilina en 25 cm³ de agua. Se mantiene la agitación durante dos horas a 30°C y luego se filtra con succión y se lava con agua el producto deseado que ha precipitado. Después de recristalización en una mezcla de dimetilformamida-agua y secado a vacío, el producto funde a 195°C.

	Análisis	Calculado para	Encontrado
		$C_{22}H_{30}N_4O_4$	
15	C%	63,75	63,45 63,58
	H%	7,30	7,23 7,37
	N%	13,52	13,32 13,55

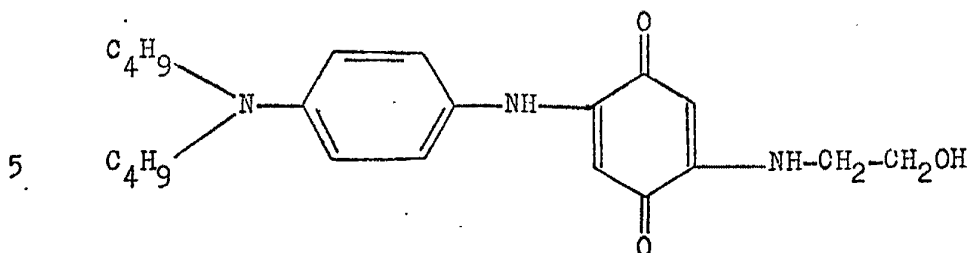
Ejemplo 30

20

Preparación de la 2-N- β -hidroxietilamino-5-[4'-N-(dibutilamino)anilino] 1,4-benzoquinona.

25

27-7-73



10 En 20 cm³ de etanol de 96° se introducen por una parte 0,01 mol (1,83 g) de 3-N-β-hidroxietilamino-4-metoxi-fenol y por otra parte 0,01 mol (2,70 g) de clorhidrato de 4-nitroso-dibutilanilina. Se deja la mezcla bajo agitación durante 1 hora a la temperatura ambiente. Se filtra con succión el producto deseado que ha precipitado en forma de clorhidrato. Este clorhidrato se disuelve en 30 cm³ de agua y luego se alcaliniza la solución acuosa hasta un pH = 8 con ayuda de amoníaco de 22° Bé para precipitar la 1,4-benzoquinona deseada, en forma de cristales verdes. Después de recristalización en una mezcla de dimetilformamida y agua y secado a vacío, el producto funde a 170°C.

15

20

	Análisis	Calculado para	Encontrado
		C ₂₂ H ₃₁ N ₃ O ₃	
25	C%	68,54	68,76 68,72

27-7-73



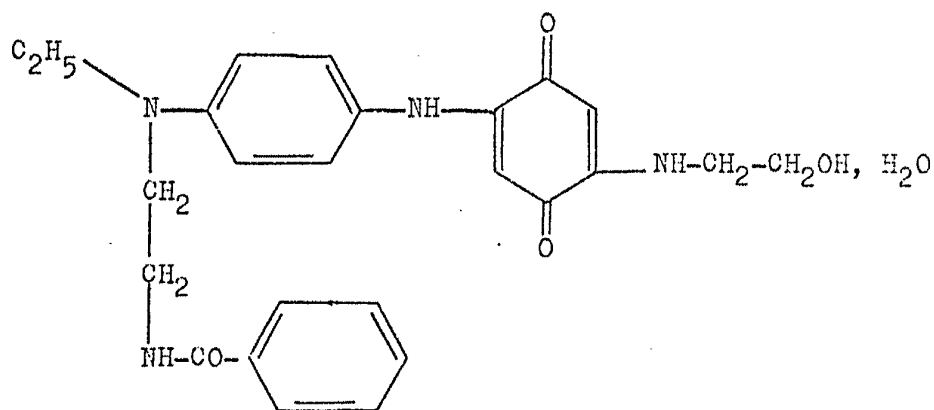
H%	8,11	8,14	7,98
N%	10,90	10,97	10,96

Ejemplo 31

5

Preparación de la 2-N-β-hidroxietilamino-
-5-[2'-n-etil-4'-(N-etil, N-β-benzoilaminoetil)amino-anilino]-1,4-benzoquinona.

10



20

En 20 cm³ de etanol de 96° se introducen
por una parte 0,01 mol (1,83 g) de 3-N-β-hidroxietila-
mino-4-metoxi-fenol y por otra parte 0,01 mol (3,47 g)
25 de clorhidrato de 3-n-etil-4-nitroso-N-etil, N-β-benzoil

27-7-73



aminoetil-anilina. Se deja la mezcla de reacción con agi-
tación, una hora a 50°C. Se filtra, se diluye el filtra-
do con 30 cm³ de agua y se alcaliniza hasta un pH = 8
con ayuda de amoníaco de 22° Bé. Se filtra con succión la
5 1,4-benzoquinona sustituida deseada; se lava con agua y
se hace recristalizar en una mezcla de dimetilformamida-
-agua. Después de secado a vacío, el producto funde a
104°C.

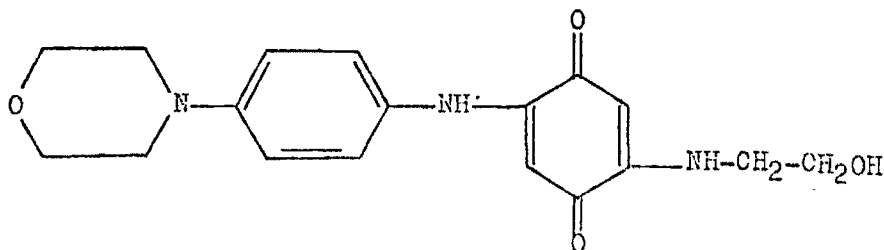
	Análisis	Calculado para	Encontrado	
10		C ₂₆ H ₃₀ O ₄ N ₄ · H ₂ O		
	C%	64,98	64,85	64,77
	H%	6,71	6,94	6,83
	N%	11,66	11,47	11,52

15

Ejemplo 32

Preparación de la 2-N-β-hidroxietilamino-
-5-[4'-morfolino-anilino]-1,4-benzoquinona.

20



25

27-7-73



Se disuelven 0,015 moles (2,74 g) de 3-β-
-hidroxietilamino-4-metoxi-fenol en 15 cm³ de acetona
adicionados de 10 cm³ de amoníaco de 22º Bé. Se añaden
100 cm³ de agua oxigenada de 20 volúmenes e, inmediata-
5 mente después, con agitación, 0,01 mol (1,78 g) de 4-N-
-[(amino)fenil]morfolina en 25 cm³ de acetona. Se mantie-
ne la agitación durante 7 horas a la temperatura ambien-
te y luego se filtra con succión y se lava con agua el
producto deseado que ha precipitado. Después de recrís-
10 talización en dimetilformamida y secado a vacío, el pro-
ducto funde por encima de 260ºC. Es cromatográficamente
puro.

	Análisis	Calculado para	Encontrado	
		$C_{18}H_{21}N_3O_4$		
15	C%	62,96	62,40	62,78
	H%	6,16	6,03	6,24
	N%	12,24	12,00	12,17

EJEMPLOS DE APLICACION

20

Ejemplo 33

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 5 0,2 g
- 25 - Butilglicol 5 g

27-7-73

3100



- Alcohol láurico oxietilenado con 10,5 moles de óxido de etileno 5 g
- Amoníaco de 22º Bé cantidad suficiente para pH = 9
- Agua cantidad suficiente para ... 100 g

5 Se aplica esta solución sobre cabellos decolorados durante 20 minutos a 35º. Después de aclarado y lavado con champú, se obtiene una tonalidad verde almendruco muy plateada.

10

Ejemplo 34

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 5 0,025 g
- Copolímero de acetato de vinilo-ácido crotónico 2 g
(acetato de vinilo 90%, ácido crotónico 10%, peso molecular 45000 a 50000)
- Alcohol de 96º 50 g
- 20 - Agua cantidad suficiente para 100 g
- Trietanolamina .. cantidad suficiente para pH = 5

Esta solución, aplicada en forma de loción de marcado sobre cabellos decolorados, les confiere un aspecto nacarado con reflejos verdes.

25



Ejemplo 35

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 7 0,25 g
- 5 - Alcohol de 96º 40 g
- Agua cantidad suficiente para 100 g
- Solución de ácido láctico al 10% cantidad suficiente para pH = 4,5

10 Se aplica esta solución sobre cabellos decolorados durante 15 minutos a 30º. Después de aclarado y lavado con champú, se obtiene una tonalidad verde muy oscura con reflejos dorados.

Ejemplo 36

15

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 8 0,15 g
- Alcohol de 96º 25 g
- Agua cantidad suficiente para 100 g
- 20 - Amoníaco de 22º Bé . cantidad suficiente para pH = 9

Se aplica esta solución sobre cabellos naturalmente blancos en un 95% durante 20 minutos a la temperatura ambiente. Después de aclarado y lavado con champú, se obtiene una tonalidad gris-verdosa plateada.

25



Ejemplo 37

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 5 0,025 g
- 5 - Alcohol de 96° 25 g
- Agua, cantidad suficiente para 100 g
- Amoníaco de 22° Bé, cantidad suficiente para pH = 10

Se aplica esta solución sobre cabellos de-
colorados durante 20 minutos a 35°. Después de aclarado
10 y lavado con champú, se obtiene una tonalidad verde cla-
ra nacarada.

Ejemplo 38

15 Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 8 0,15 g
- Alcohol de 96° 30 g
- Agua, cantidad suficiente para 100 g
- Amoníaco de 22° Bé, cantidad suficiente para pH = 8.

20 Se aplica esta solución sobre cabellos de-
colorados durante 20 minutos a 40°. Después de aclarado
y lavado con champú, se obtiene una tonalidad verde os-
cura con reflejos dorados.

25 Ejemplo 39



Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 10 0,1 g
- Butilglicol 5 g
- Alcohol láurico oxietilenado con 10,5
5 moles de óxido de etileno 5 g
- Amoníaco de 22° Bé, cantidad suficiente para pH = 7,5
- Agua, cantidad suficiente para 100 g

Se aplica esta solución sobre cabellos de-
colorados durante 20 minutos a la temperatura ambiente.

10 Después de aclarado y lavado con champú, se obtiene una
tonalidad verde clara plateada.

Ejemplo 40

15 Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 16 0,25 g
- Butilglicol 5 g
- Alcohol láurico oxietilenado con 10,5
moles de óxido de etileno 5 g
- 20 - Amoníaco de 22° Bé, cantidad suficiente para pH = 9
- Agua, cantidad suficiente para 100 g

Se aplica esta solución sobre cabellos na-
turalmente blancos en un 95% durante 20 minutos a 30°.

25 Después de aclarado y lavado con champú, se obtiene una
tonalidad verde oscura muy plateada.



Ejemplo 41

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 7 0,2 g
- 5 - Copolímero de acetato de vinilo-ácido
crotónico (acetato de vinilo 90%, áci
do crotónico 10%, - peso molecular
45000 a 50000) 2 g
- Alcohol de 96° 50 g
- 10 - Agua, cantidad suficiente para 100 g
- Trietanolamina, cantidad suficiente para pH = 7.

Esta solución, aplicada en forma de loción de marcado sobre cabellos decolorados, les confiere una tonalidad verde almendruco nacarada.

15

Ejemplo 42

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 7 0,05 g
- 20 - Alcohol de 96° 40 g
- Agua, cantidad suficiente para 100 g
- Amoníaco de 22° Bé, cantidad suficiente para . pH = 8.

Se aplica esta solución sobre cabellos decolorados durante 20 minutos a 30°. Después de aclarado y lavado con champú, se obtiene una tonalidad verde cla-

25



ra con reflejos dorados.

Ejemplo 43

5

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 8 0,025 g
- Agua, cantidad suficiente para 100 g
- Amoníaco de 22° Bé, cantidad suficiente para . pH = 9,5.

10

Se aplica esta solución sobre cabellos decolorados durante 20 minutos a la temperatura ambiente. Después de aclarado y lavado con champú, se obtiene una tonalidad verde almendruco nacarada.

Ejemplo 44

15

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 7 0,1 g
- Alcohol de 96° 30 g
- Agua, cantidad suficiente para 100 g
- 20 - Amoníaco de 22° Bé, cantidad suficiente para . pH = 10,5

Se aplica esta solución sobre cabellos naturalmente blancos en un 90% durante 20 minutos a 40°. Después de aclarado y lavado con champú, se obtiene una tonalidad verde metálica.

25



Ejemplo 45

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 11 0,15 g
- 5 - Alcohol de 96º 20 g
- Agua, cantidad suficiente para 100 g
- Amoníaco de 22º Bé, cantidad suficiente para . pH = 7.

Se aplica esta solución sobre cabellos de-
colorados durante 20 minutos a 30º. Después de aclarado
10 y lavado con champú, se obtiene una tonalidad verde al-
mendruco nacarada.

Ejemplo 46

15 Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 5 0,1 g
- Copolímero de acetato de vinilo-ácido
crotónico (acetato de vinilo 90%, áci
do crotónico 10%, - peso molecular
20 45000 a 50000) 1 g
- Alcohol de 96º 36 g
- Agua, cantidad suficiente para 100 g
- Trietanolamina, cantidad suficiente para pH = 8.

Esta solución, aplicada como loción de mar-
25 cado sobre cabellos decolorados, les confiere una tonali-



colorados durante 20 minutos a 40°. Después de aclarado y lavado con champú, se obtiene una tonalidad tila.

Ejemplo 49

5

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 6 0,1 g
- Copolímero de acetato de vinilo-ácido
crotónico (acetato de vinilo 90%, áci
do crotónico 10%, - peso molecular
45000 a 50000) 2 g
- Alcohol de 96° 50 g
- Agua, cantidad suficiente para 100 g
- Amoníaco de 22° Bé, cantidad suficiente para . pH = 6.

15

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les confiere una tonalidad verde almendruco plateada.

Ejemplo 50

20

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 14 0,15 g
- Copolímero de acetato de vinilo-ácido
crotónico (acetato de vinilo 90%, áci
do crotónico 10%, - peso molecular

25

31 OCT. 1973



- 45000 a 50000) 1 g
- Alcohol de 96° 36 g
- Agua, cantidad suficiente para 100 g
- Amoniaco de 22° Bé, cantidad suficiente para . pH = 8.

5 Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les confiere una tonalidad tila de aspecto nacarado.

Ejemplo 51

10

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 17 0,15 g
- Copolímero de acetato de vinilo-ácido
crotónico (acetato de vinilo 90%, ácido
15 crotónico 10%, - peso molecular,
45000 a 50000) 2 g
- Alcohol de 96° 50 g
- Agua, cantidad suficiente para 100 g
- Trietanolamina, cantidad suficiente para pH = 6,5.

20

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les confiere una tonalidad verde kenta muy luminosa.

Ejemplo 52

25

27-7-73



Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 3 0,1 g
- Butilglicol 5 g
- Alcohol láurico oxietilenado con 10,5
5 moles de óxido de etileno 5 g
- Amoníaco de 22° Bé, cantidad suficiente para . pH = 8
- Agua, cantidad suficiente para 100 g

Se aplica esta solución sobre cabellos de-
colorados durante 20 minutos a 40°. Después de aclarado
10 y lavado con champú, se obtiene una tonalidad verde cla-
ra nacarada.

Ejemplo 53

15 Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 15 0,2 g
- Alcohol de 96° 40 g
- Agua, cantidad suficiente para 100 g
- Amoníaco de 22° Bé, cantidad suficiente para . pH = 9,5

20 Se aplica esta solución sobre cabellos de-
colorados durante 20 minutos a la temperatura ambiente.
Después de aclarado y lavado con champú, los cabellos
tienen un aspecto nacarado con reflejos de tonalidad
verde plateada.

25



Ejemplo 54

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 7 0,05 g
- 5 - Copolímero de acetato de vinilo-ácido
crotónico (acetato de vinilo 90%, áci-
do crotónico 10%, - peso molecular,
45000 a 50000) 2 g
- Alcohol de 96º 50 g
- 10 - Agua, cantidad suficiente para 100 g
- Amoníaco de 22º Bé, cantidad suficiente para . pH = 9

Esta solución, aplicada como loción de mar-
cado sobre cabellos decolorados, les confiere una tona-
lidad verde bronce clara con reflejos dorados.

15

Ejemplo 55

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 3 0,15 g
- 20 - Copolímero de acetato de vinilo-ácido
crotónico (acetato de vinilo 90%, áci-
do crotónico 10%, - peso molecular,
45000 a 50000) 1 g
- Alcohol de 96º 36 g
- 25 - Amoníaco de 22º Bé, cantidad suficiente para . pH = 5,5



- Agua, cantidad suficiente para 100 g

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les confiere una tonalidad verbena.

5

Ejemplo 56

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 1 0,1 g
- 10 - Copolímero de acetato de vinilo-ácido crotónico (acetato de vinilo 90%, ácido crotónico 10%, - peso molecular, 45000 a 50000) 2 g
- Alcohol de 96º 50 g
- 15 - Agua, cantidad suficiente para 100 g
- Trietanolamina, cantidad suficiente para pH = 7

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les confiere una tonalidad beige con reflejos metálicos.

20

Ejemplo 57

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 4 0,05 g
- 25 - Copolímero de acetato de vinilo-ácido

27-7-73



- crotónico (acetato de vinilo 90%, áci-
do crotónico 10%, - peso molecular
45000 a 50000) 2 g
 - Alcohol de 96º 50 g
 - 5 - Agua, cantidad suficiente para 100 g
 - Trietanolamina, cantidad suficiente para pH = 5

Esta solución, aplicada como loción de mar-
cado sobre cabellos decolorados, les confiere una tona-
lidad beige clara nacarada con reflejos verde-dorado.

10

Ejemplo 58

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 2 0,1 g
- 15 - Copolímero de acetato de vinilo-ácido crotónico
(acetato de vinilo 90%, ácido crotónico 10%,
- peso molecular 45000 a 50000) 2 g
- Alcohol de 96º 50 g
- Amoníaco de 22º Bé, cantidad suficiente para . pH = 6
- 20 - Agua, cantidad suficiente para 100 g

Esta solución, aplicada como loción de mar-
cado sobre cabellos decolorados, les confiere una tonali-
dad tila.

25

Ejemplo 59



Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 13 0,1 g
- Alcohol de 96° 40 g
- Agua, cantidad suficiente para 100 g
- 5 - Amoníaco de 22° Bé, cantidad suficiente para . pH = 10.

Se aplica esta solución sobre cabellos decolorados durante 20 minutos a 40°. Después de aclarado y lavado con champú, los cabellos tienen un aspecto nacarado con reflejos dorados.

10

Ejemplo 60

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 12 0,1 g
- 15 - Copolímero de acetato de vinilo-ácido crotónico (acetato de vinilo 90%, ácido crotónico 10%, - peso molecular 45000 a 50000) 2 g
- Alcohol de 96° 50 g
- 20 - Agua, cantidad suficiente para 100 g
- Amoníaco de 22° Bé, cantidad suficiente para . pH = 9.

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les confiere una tonalidad de arena dorada.

25

27-7-73



Ejemplo 61

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 3 0,1 g
- 5 - Butilglicol 5 g
- Alcohol láurico oxietilenado con 10,5 moles de óxido de etileno 5 g
- Amoníaco de 22º Bé, cantidad suficiente para . pH = 7,5
- Agua, cantidad suficiente para 100 g
- 10 - N-[(4'-hidroxi)-fenil]/2,6-dimetil-
-benzoquinonaimina 0,20 g
- N-[(4'-dimetilamino)fenil]/benzoqui-
nonaimina 0,05 g

15 Se aplica esta solución sobre cabellos de-
colorados durante 10 minutos a 35º. Después de aclarado
y lavado con champú, se obtiene una tonalidad gris-azu-
lada de acero.

Ejemplo 62

20

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 7 0,075 g
- Diclorhidrato de 4-metil-2,5-diamino-
-fenol 0,05 g
- 25 - Nitroparafenilendiamina 0,05 g



- Alcohol de 96º 15 g
- Agua, cantidad suficiente para 100 g
- Amoníaco de 22º Bé, cantidad suficiente para . pH = 9,5.

5 Se aplica esta solución sobre cabellos naturalmente blancos en un 95% durante 10 minutos a 35º. Después de aclarado y lavado con champú, se obtiene una tonalidad castaña clara con reflejos violeta púrpura.

Ejemplo 63

10

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 9 0,1 g
- Nitroparafenilendiamina 0,05 g
- N-[(4'-amino)fenil]2-metil-5-amino-
15 -benzoquinonaimina 0,05 g
- Copolímero de acetato de vinilo-ácido
crotónico (acetato de vinilo 90%, ácido
do crotónico 10%, - peso molecular
45000 a 50000) 2 g
- 20 - Alcohol de 96º 50 g
- Agua, cantidad suficiente para 100 g
- Trietanolamina, cantidad suficiente para pH = 6.

25 Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les confiere una tonalidad beige rosada con reflejos dorados.



Ejemplo 64

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 16 0,15 g
- 5 - Nitroparafenilendiamina 0,1 g
- N-[(4'-amino)-fenil] 2-metil-5-amino-
-benzoquinonaimina 0,15 g
- Butilglicol 5 g
- Alcohol láurico oxietilenado con 10,5
10 moles de óxido de etileno 5 g
- Agua, cantidad suficiente para 100 g
- Amoníaco de 22° Bé, cantidad suficiente para . pH = 7,5.

Esta solución, aplicada durante 20 minutos
a la temperatura ambiente sobre cabellos decolorados,
15 les confiere después de aclarado y lavado con champú una
tonalidad bronce dorada.

Ejemplo 65

20 Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 5 0,15 g
- Acetato de azul de tolileno 0,025 g
- 1-γ-aminopropilamino-antraquinona 0,1 g
- Copolímero de acetato de vinilo-ácido
25 crotónico (acetato de vinilo 90%, áci-



- do crotónico 10%, - peso molecular
45000 a 50000) 1 g
- Alcohol de 96º 36 g
 - Agua, cantidad suficiente para 100 g
- 5 - Amoníaco de 22º Bé, cantidad suficiente para . pH = 7.

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les confiere una tonalidad gris de estaño.

10

Ejemplo 66

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 18 ,..... 0,1 g
- Copolímero de acetato de vinilo-ácido
15 crotónico (acetato de vinilo 90%, ácido
crotónico 10%, - peso molecular,
45000 a 50000) 2 g
- Alcohol de 96º 50 g
- Agua, cantidad suficiente para 100 g
- 20 - Amoníaco, cantidad suficiente para pH = 8.

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les confiere una tonalidad beige plateada con reflejos verdes.

25

Ejemplo 67

27-7-73



Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 19 0,1 g
- Copolímero de acetato de vinilo-ácido
crotónico (acetato de vinilo 90%, áci-
do crotónico 10%, - peso molecular,
45000 a 50000) 2 g
- Alcohol de 96° 50 g
- Agua, cantidad suficiente para 100 g
- Trietanolamina, cantidad suficiente para pH = 7.

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les confiere una tonalidad verde almendruco nacarada.

Ejemplo 68

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 20 0,15 g
- Copolímero de acetato de vinilo-ácido
crotónico 2 g
- Alcohol de 96° 50 g
- Agua, cantidad suficiente para 100 g
- Trietanolamina, cantidad suficiente para pH = 7.

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



Ejemplo 69

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 21 0,125 g
- 5 - Alcohol de 96º 40 g
- Agua, cantidad suficiente para 100 g
- Acido láctico, cantidad suficiente para pH = 5.

Se aplica esta solución sobre cabellos decolorados, durante 20 minutos a la temperatura ambiente.

10 Después de aclarado y lavado con champú, se obtiene una tonalidad verde metálica.

Ejemplo 70

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 25 0,15 g
- Copolímero de acetato de vinilo-ácido crotónico (acetato de vinilo 90%, ácido crotónico 10%; P.M. 45000 a 50000) 2 g
- 20 - Alcohol de 96º 50 g
- Agua, cantidad suficiente para 100 g
- Trietanolamina, cantidad suficiente para pH = 7.

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les confiere una tonali-

25 dad verde clara nacarada.



Ejemplo 71

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 28 0,25 g
- 5 - Copolímero de acetato de vinilo-ácido
crotónico (acetato de vinilo 90%, áci-
do crotónico 10%, - peso molecular
45000 a 50000) 2 g
- Alcohol de 96º 50 g
- 10 - Agua, cantidad suficiente para 100 g
- Trietanolamina, cantidad suficiente para pH= 7.

Esta solución, aplicada como loción de mar-
cado sobre cabellos decolorados, les confiere una tonali-
dad verde almendruco plateada.

15

Ejemplo 72

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 27 0,1 g
- 20 - Copolímero de acetato de vinilo-ácido
crotónico (acetato de vinilo 90%, áci-
do crotónico 10%; P.M., 45000 a 50000) 2 g
- Alcohol de 96º 50 g
- Agua, cantidad suficiente para 100 g
- 25 - Trietanolamina, cantidad suficiente para pH = 8.

27-7-73



87 OCT. 1974

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les confiere una tonalidad verbena.

5

Ejemplo 73

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 24 0,1 g
- Copolímero de acetato de vinilo-ácido
10 crotónico (acetato de vinilo 90%, ácido crotónico 10%; P.M. 45000 a 50000) 2 g
- Alcohol de 96° 50 g
- Agua, cantidad suficiente para 100 g
- Amoníaco de 22° Bé, cantidad suficiente para . pH = 9.

15

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les confiere una tonalidad verde tila.

Ejemplo 74

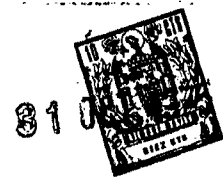
20

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 22 0,05 g
- Agua, cantidad suficiente para 100 g
- Amoníaco de 22° Bé, cantidad suficiente para . pH = 9,5.

25

Se aplica esta solución sobre cabellos na-



turalmente blancos en un 95% durante 20 minutos a la temperatura ambiente. Después de aclarado y lavado con champú, se obtiene una tonalidad verde oscura metálica.

5

Ejemplo 75

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 23 0,25 g
- Copolímero de acetato de vinilo-ácido
10 crotónico (acetato de vinilo 90%, ácido
do crotónico 10%; P.M., 45000 a 50000) 2 g
- Alcohol de 96º 50 g
- Agua, cantidad suficiente para 100 g
- Trietanolamina, cantidad suficiente para pH = 6.

15

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les confiere una tonalidad verde bronce clara.

Ejemplo 76

20

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 26 0,15 g
- Alcohol de 96º 35 g
- Agua, cantidad suficiente para 100 g
- 25 - Amoníaco de 22º Bé, cantidad suficiente para ..pH = 10.



Se aplica esta solución sobre cabellos naturalmente blancos en un 95% durante 20 minutos a 30°C. Después de aclarado y lavado con champú, se obtiene una tonalidad verde almendruco muy plateada.

5

Ejemplo 77

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 31 0,005 g
- 10 - Isopropanol 20 g
- Monoéster butílico del copolímero de éter metil vinílico-anhídrido maleico 1 g
- 2-Amino-2-metil-propanol, cantidad suficiente para pH = 7.
- 15 - Agua, cantidad suficiente para 100 g

Esta loción de marcado se aplica sobre cabellos previamente decolorados. Después del secado, se observa un color rubio ceniciento con reflejos verdosos.

20

Ejemplo 78

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 29 0,5 g
- Copolímero de polivinil-pirrolidona)-
- 25 -acetato de vinilo 70/30, P.M. 40000 3 g

27-7-73



- Alcohol de 96° 70 g
- 2-Amino-2-metil-propanol, cantidad su-
ficiente para pH = 8
- Agua, cantidad suficiente para 100 g

5 Esta loción, aplicada como loción de mar-
cado sobre cabellos blancos, les confiere después del
secado una tonalidad verde bronce.

Ejemplo 79

10

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 30 0,25 g
- Isopropanol 50 g
- Copolímero de poli(vinil-pirrolidona)-
-acetato de vinilo 40/60 2 g
- Monoetanolamina, cantidad suficiente para pH = 9,5
- Agua, cantidad suficiente para 100 g

15

20 Esta solución aplicada como loción de mar-
cado sobre cabellos grises, les confiere después del se-
cado una tonalidad de foca.

Ejemplo 80

Se prepara la solución siguiente:

- 25 - Colorante del ejemplo 2 0,2 g

27-7-73



- Alcohol de 96° 60 g
- Copolímero de poli(vinil-pirrolidona)-
 - acetato de vinilo 30/70, P_n = 160000 1 g
- Amoníaco, cantidad suficiente para pH = 7,5
- 5 - Agua, cantidad suficiente para 100 g

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les confiere después del secado una tonalidad manzanilla.

10 Ejemplo 81

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 6 0,1 g
- Isopropanol 30 g
- 15 - Poli(vinil-pirrolidona), P.M. 40000 3 g
- Trietanolamina, cantidad suficiente para pH = 10
- Agua, cantidad suficiente para 100 g

20 Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos blancos, les confiere después del secado una tonalidad tila.

Ejemplo 82

Se prepara la solución siguiente:

- 25 - Colorante del ejemplo 11 0,1 g



- Etanol de 96° 50 g
- Terpolímero de acetato de vinilo-estearato de alilo-ácido aliloxiacético (80/15/5) 1,5 g
- 5 - Monoetanolamina, cantidad suficiente para pH = 6
- Agua, cantidad suficiente para 100 g

Esta solución, aplicada sobre cabellos grises, les confiere después del secado una tonalidad amarilla verdosa.

10

Ejemplo 83

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 29 0,2 g
- 15 - Polietilenglicol-terc.dodecil tioéter 5 g
- Alcohol estearílico 20 g
- Cetil-estearil sulfato de sodio 3 g
- Dietanolamida de coco y de copra 4 g
- Alcohol de 96° 10 g
- 20 - Acido acético, cantidad suficiente para pH = 8
- Agua, cantidad suficiente para 100 g

Esta crema se aplica durante 15 minutos sobre cabellos previamente decolorados. Después de un aclarado, un lavado con champú, un nuevo aclarado y un

25 secado, se observa un color rubio verdoso con reflejos

dorados.

Ejemplo 84

5 Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del ejemplo 2 0,05 g
- N-[6-hidroxi-1-oxa-4-aza-1,2,3,4-tetrahidro-7-naftil]3-metoxi-benzoquinona diimina 0,05 g
- 10 - Amino-acetato de N-[4'-amino-2'-metoxi-5'-metil]vinilo]3-amino-2-aza-benzoquinona-diimina 0,05 g
- 4,4'-dihidroxi-2-amino-azo-benceno 0,05 g
- Butilglicol 5 g
- 15 - Monoetanolamina, cantidad suficiente para pH = 9,5
- Agua, cantidad suficiente para 100 g

20 Esta solución, aplicada sobre cabellos blancos, con un tiempo de exposición de 25 minutos, les confiere después de aclarado, lavado con champú, aclarado y secado, una tonalidad verde botella.

 Esta misma solución, aplicada sobre cabellos grises, les confiere una tonalidad verde pino.

25 La presente solicitud, que corresponde a las presentadas en Luxemburgo, el 21 de Junio de 1.972, bajo el Nº 65.555 y el 23 de Enero de 1.973, bajo el Nº



66.883, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

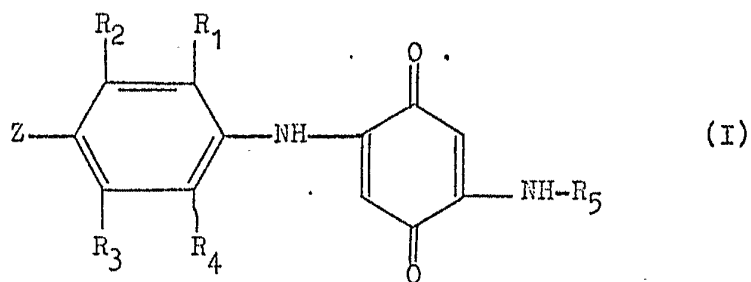
10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un procedimiento de preparación de diaminobenzoquinonas de fórmula general:

20



25

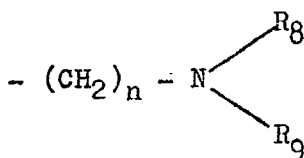
27-7-73



310

en la cual R_1 , R_2 , R_3 y R_4 , idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno o de halógeno ó un radical alcohilo inferior o alcoxi inferior; R_5 representa un átomo de hidrógeno, un radical alcohilo inferior, un radical alcohilo inferior sustituido por uno o varios grupos hidroxilo, o un radical aminoalcohilo de fórmula:

10

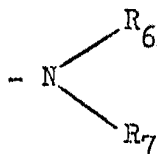


15 en la cual n es un número entero comprendido entre 2 y 6, y R_8 y R_9 , idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno, un radical alcohilo inferior, hidroxialcohilo inferior, acilaminoalcohilo inferior, pudiendo R_8 y R_9 formar igualmente junto con el átomo de
20 nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de seis eslabones susceptible de contener un átomo de oxígeno, tal como un ciclo piperidínico o morfolínico; Z representa (a) un resto hidroxilo o (b) un grupo:

25

27-7-73

- 88 -

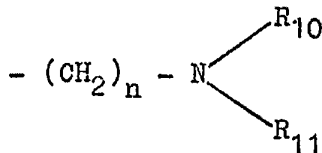


5

en el cual: R_6 y R_7 , idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno, un radical alcohilo inferior, hidroxialcohilo inferior, carbamilalcohilo inferior, acilaminoalcohilo inferior, mesilaminoalcohilo inferior, benzoilaminoalcohilo inferior, o un resto aminoalcohilo de fórmula:

10

15



20

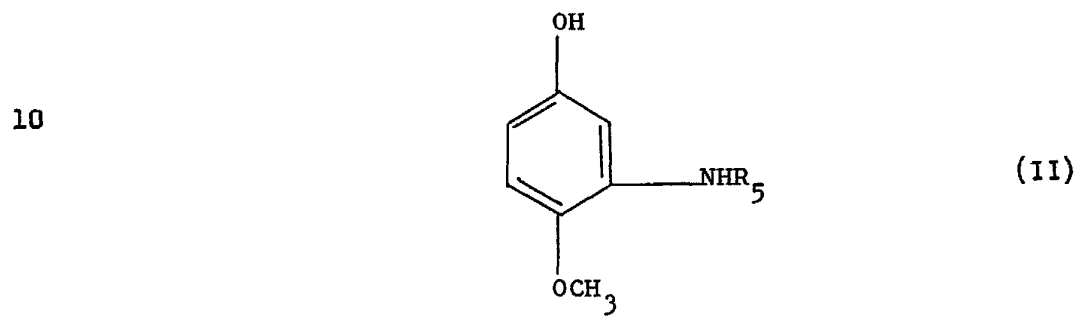
donde n representa un número entero comprendido entre 2 y 6, y R_{10} y R_{11} , idénticos o diferentes, representan un radical alcohilo inferior, un radical alcohilo inferior sustituido por uno o varios restos hidroxilo o acilamino, pudiendo R_{10} y R_{11} formar igualmente junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo

25

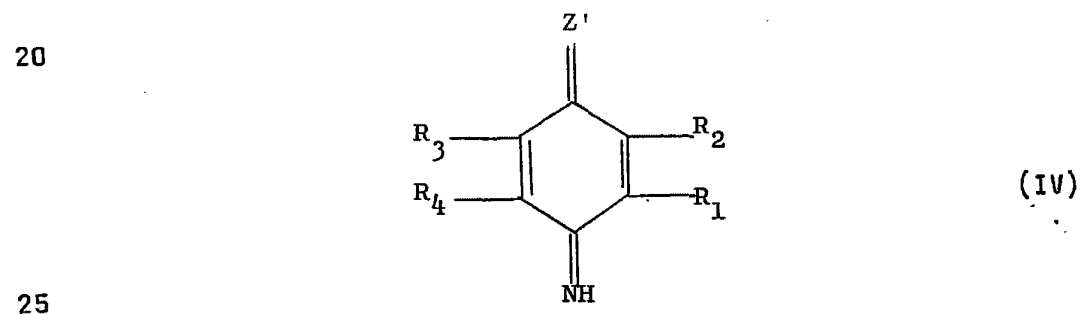
129



nitrogenado de seis eslabones, tal como un ciclo piperi-
dínico o morfolínico; así como las sales formadas por
estos compuestos con ácidos minerales u orgánicos y sus
sales de amonio cuaternarias, caracterizado por el hecho
5 de que se lleva a cabo la condensación de un 3-amino-4-
-metoxi-fenol de fórmula general:



15 en la cual R₅ tiene el significado indicado arriba, con
una benzoquinona mono-imina o di-imina de fórmula:



25.10.75



31 OCT 1975

5 en la cual Z' representa un átomo de oxígeno o un grupo imina y R₁, R₂, R₃ y R₄ tienen los significados indicados arriba, siendo, no obstante, al menos dos de estos radicales diferentes de un átomo de hidrógeno, efectuándose la condensación en agua o en una mezcla de agua y de disolvente de pH alcalino y en presencia de agua oxigenada; por el hecho de que se aíslan las diaminobenzoquinonas formadas y por el hecho de que se purifican por recristalización en un disolvente.

10 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la condensación se efectúa en medio acuoso, hidroacetónico o hidroalcohólico.

15 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que transforman los compuestos de fórmula (I) en sales de adición de ácido por reacción con un ácido mineral u orgánico.

20 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se transforman los compuestos de fórmula (I) que incluyen un grupo amino terciario en sales de amonio cuaternarios por reacción con un agente de alcoholación.

25 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado por el hecho de que se utilizan como agente de alcoholación el sulfato de metilo o de etilo,

29.10.75



31 OCT. 1975

los yoduros o bromuros de metilo o de etilo o el cloruro de bencilo.

5 6ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 4ª o 5ª, caracterizado por el hecho que se efectúa la reacción a la temperatura ambiente en un disolvente apropiado.

10 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque se utiliza como disolvente el dioxano o una mezcla de dioxano y etanol.

10 8ª.- Un procedimiento de preparación de diaminobenzoquinonas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de noventa y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 OCT. 1975

P.A.

20

Alberio de Elizaguirre
Por Poder.

25

127
29.10.75

EAS.-