



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 276 274**

51 Int. Cl.:
C07D 417/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04707508 .0**

86 Fecha de presentación : **03.02.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1636219**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **22.03.2006**

54 Título: **Nuevos tiazolilmetil pirazoles, procedimientos para su producción y utilización de los mismos en productos para el teñido de fibras de queratina.**

30 Prioridad: **27.05.2003 DE 103 23 970**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2007

73 Titular/es: **Wella Aktiengesellschaft
Berliner Allee 65
64274 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es: **Göttel, Otto y
Braun, Hans-Jürgen**

74 Agente: **Gil Vega, Víctor**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Nuevos tiazolilmetil pirazoles, procedimientos para su producción y utilización de los mismos en productos para el teñido de fibras de queratina.

Un objeto de la presente invención consiste en nuevos 4,5-diaminopirazoles y sus sales fisiológicamente compatibles con ácidos orgánicos o inorgánicos. Otro objeto consiste en la producción de estos compuestos y en la utilización de los mismos como precursores de colorante en productos para el teñido oxidante de fibras de queratina.

Los colorantes de oxidación han adquirido una importancia cosmética esencial en el campo del teñido tradicional del cabello. El teñido se produce por reacción de determinadas sustancias reveladoras y de acoplamiento en presencia de un agente oxidante. Tanto ahora como antes, los productos para el teñido del cabello en la gama de los tonos naturales tienen una importancia especial. Además, mediante la combinación de precursores de colorantes de oxidación adecuados también se pueden producir los modernos tonos de color de actualidad. En la tendencia de moda actual, junto con los tonos naturales matizados, por ejemplo tonos castaños con marcados matices berenjena o cobre, también se encuentran los tonos rojos luminosos.

Además de generar efectos de color, los colorantes de oxidación previstos para tratar cabello humano han de satisfacer requisitos cada vez más estrictos. Los colorantes han de ser inocuos desde el punto de vista toxicológico y dermatológico y no han de ser sensibilizadores. Además es necesario que, mediante la combinación de componentes reveladores y de acoplamiento adecuados, se pueda producir una amplia gama de tonos de color diferentes.

Por otra parte, a los teñidos del cabello obtenidos se les exige una buena resistencia a la luz, el sudor, el permanetado, frente a ácidos y bases y frente al rozamiento. En cualquier caso, estos teñidos del cabello han de permanecer estables durante como mínimo cuatro a seis semanas bajo las condiciones cotidianas y habituales actuales.

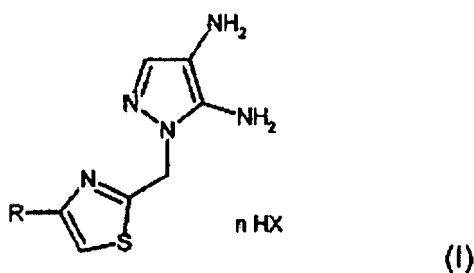
Hasta ahora, para abarcar la cada vez más importante gama de los rojos se ha utilizado principalmente 4-aminofenol como sustancia reveladora. Debido a las dudas existentes con respecto a la compatibilidad fisiológica del 4-aminofenol, como alternativa también se han utilizado derivados de pirimidina, pero éstos no han sido satisfactorios desde el punto de vista del color. Por último, en los documentos DE-A 42 34 885 y DE-A 42 34 887 se han descrito derivados de pirazol que producen tonos rojos intensos.

Los pirazoles arriba mencionados producen matices sumamente brillantes e intensos. A causa del alto poder cubriente de los colorantes de pirazol, generalmente se obtiene un teñido del cabello muy llamativo. Sin embargo, si lo que se busca no son los colores intensos, sino más bien reflejos de color del mismo tono muy visibles a contraluz (los especialistas hablan en este caso de un "teñido transparente del cabello"), este deseo apenas se puede satisfacer con los pirazoles conocidos hasta ahora. Esto se debe sobre todo a que los efectos de transparencia no se logran simplemente utilizando una cantidad menor de precursores de colorante en las masas de tinte o diluyendo éstas más de lo habitual. Con esta medida, en el caso de los compuestos de colores intensos se obtienen casi siempre resultados muy desiguales y poco satisfactorios para el cliente. En la práctica, este problema se pone de manifiesto en el diferente comportamiento de absorción de los colorantes, que puede estar causado por ejemplo por la diferencia gradual del estado del cabello entre su base no deteriorada y las puntas, que sí lo están. El teñido desigual del cabello se observa sobre todo cuando, al lavar el cabello, en las partes más deterioradas los colorantes se eliminan en mayor grado, según el grado de deterioro del cabello. Al lado de la base del cabello generalmente intacta, en el peor de los casos se obtiene un resultado de teñido poco natural, desigual y nada satisfactorio.

El objetivo de la presente invención consiste en solucionar los problemas anteriormente mencionados y poner a disposición nuevos precursores de colorante para el sistema de teñido oxidante que, junto con un buen comportamiento de absorción y una buena resistencia al lavado, al mismo tiempo permitan la obtención de "teñidos transparentes del cabello".

Se ha comprobado que determinados 4,5-diaminopirazoles cumplen dicho objetivo de forma excelente.

Un objeto de la invención consiste en nuevos 4,5-diaminopirazoles de fórmula general (I)

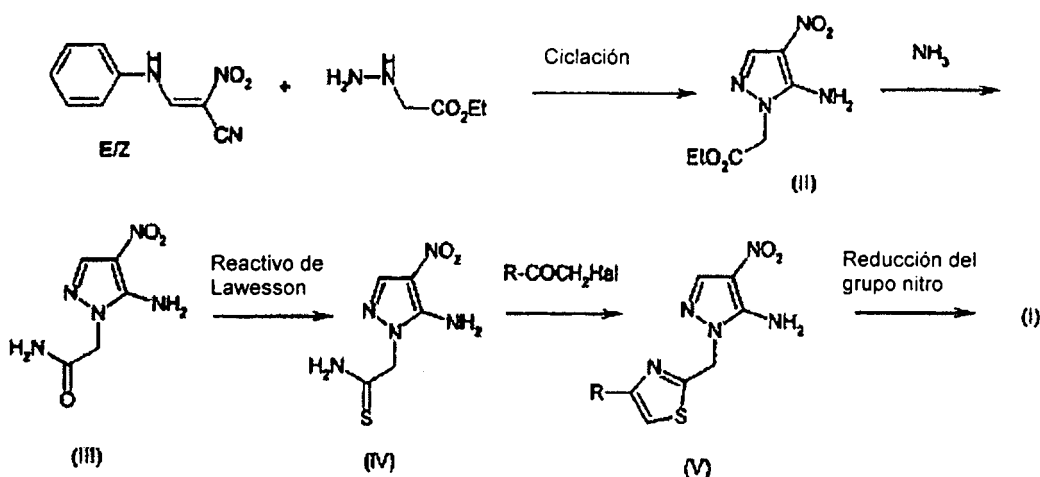


donde

R representa un grupo alquilo(C1-C6) de cadena lineal o ramificada, un grupo fenilo no sustituido o un grupo fenilo sustituido de forma simple o múltiple, pudiendo elegirse los sustituyentes, independientemente entre sí, entre un átomos halógenos (F, Cl, Br, I), un grupo éster de un ácido carboxílico(C1-C6), un grupo alcoxí(C1-C6) de cadena lineal o ramificada (que en caso dado puede estar interrumpido por uno o dos heteroátomos), un grupo hidroxietoxi, un grupo dihidroxipropoxi o un grupo nitrilo.

Los compuestos según la invención se pueden producir, por ejemplo, de acuerdo con el siguiente Esquema 1:

Esquema 1

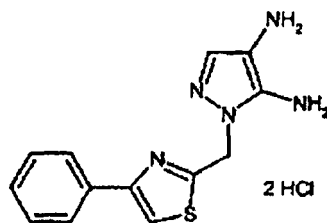


Para ello se utiliza (2E/Z)-3-anilino-2-nitro-2-propenonitrilo, preparado de acuerdo con O.S. Wolfbeis, Chem. Ber. 114 (11), 3471 (1981), que se somete a ciclación con hidrazinacetato de etilo y, mediante aminólisis del grupo éster, se genera el grupo carbonamida. A continuación se lleva a cabo la transformación a la función tioamida por el reactivo de Lawesson (= 2,4-bis(4-metoxifenil)-1,3,2,4-ditiadifosfoetan-2,4-ditiona), y a partir de la función tioamida se pueden producir los heterociclos de cadena lateral por reacción con las halometil aril cetonas correspondientes. Después de la reducción del grupo nitrilo en el anillo pirazol se pueden aislar los productos según la invención.

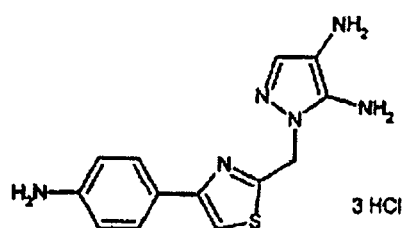
Ventajosamente, debido a la fuerte sensibilidad a la oxidación de los 4,5-diaminopirazoles, los compuestos no se aíslan en forma de base libre, sino en forma de aductos de ácido. Las sales así obtenidas son en gran medida insensibles a la oxidación, lo que facilita la manipulación de los compuestos.

Como ácidos se pueden utilizar ácidos inorgánicos u orgánicos, siendo preferentes los ácidos clorhídrico, sulfúrico, fosfórico, bórico, cítrico y tartárico. Son especialmente preferentes los ácidos clorhídrico y sulfúrico.

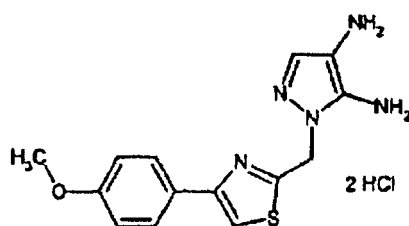
Como ejemplos de compuestos de fórmula (I) adecuados se pueden mencionar en particular:



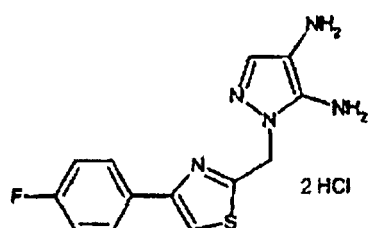
Diclorhidrato de 1-[(4-fenil-1,3-tiazol-2-il)metil]-4,5-diamino-1H-pirazol (**1a**)



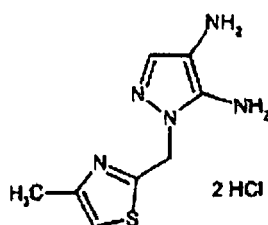
Triclorhidrato de 1-([4-aminofenil]-1,3-tiazol-2-il)metil-4,5-diamino-1*H*-pirazol
(1b)



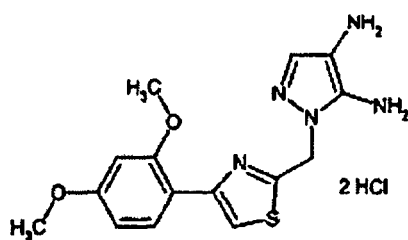
Diclorhidrato de 1-([4-(4-metoxifenil)-1,3-tiazol-2-il]metil)-4,5-diamino-1*H*-pirazol
(1c)



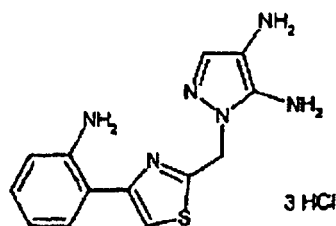
Diclorhidrato de 1-([4-(4-fluorofenil)-1,3-tiazol-2-il]metil)-4,5-diamino-1*H*-pirazol
(1d)



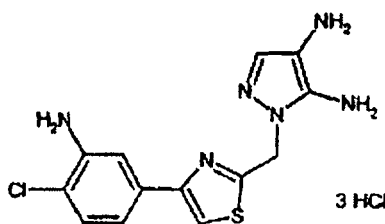
Diclorhidrato de 1-([4-metil-1,3-tiazol-2-il]metil)-4,5-diamino-1*H*-pirazol (1e)



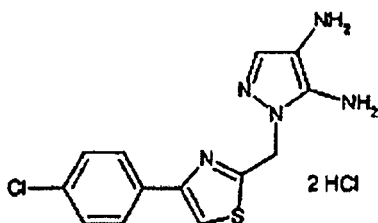
Diclorhidrato de 1-[[4-(2,4-dimetoxifenil)-1,3-tiazol-2-il]metil]-4,5-diamino-1*H*-pirazol (1f)



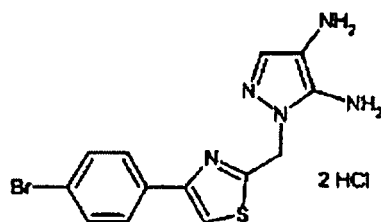
Triclorhidrato de 1-[[4-(2-aminofenil)-1,3-tiazol-2-il]metil]-4,5-diamino-1*H*-pirazol (1g)



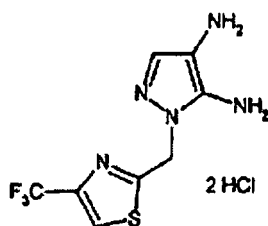
Triclorhidrato de 1-[[4-(3-amino-4-clorofenil)-1,3-tiazol-2-il]metil]-4,5-diamino-1*H*-pirazol (1h)



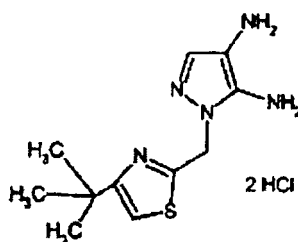
Diclorhidrato de 1-[[4-(4-clorofenil)-1,3-tiazol-2-il]metil]-4,5-diamino-1*H*-pirazol (1i)



Diclorhidrato de 1-[[4-(4-bromofenil)-1,3-tiazol-2-il]metil]-4,5-diamino-1*H*-pirazol
(1j)



Diclorhidrato de 1-[(4-trifluorometil-1,3-tiazol-2-il)metil]-4,5-diamino-1*H*-pirazol
(1k)



Diclorhidrato de 1-[(4-*t*-butil-1,3-tiazol-2-il)metil]-4,5-diamino-1*H*-pirazol (1l)

Los compuestos de fórmula (I) son extraordinariamente adecuados como precursores de colorante en sistemas oxidantes para el teñido de fibras de queratina.

Por consiguiente, otro objeto de la invención consiste en la utilización de los compuestos de fórmula (I) en productos para el teñido de fibras de queratina, por ejemplo lana, seda o pelo, en particular cabello humano.

Aunque los compuestos de fórmula (I) son particularmente adecuados para su utilización en el teñido de fibras de queratina, en principio con dichos compuestos también se pueden teñir otras fibras naturales o sintéticas, por ejemplo algodón o nylon 66.

El compuesto de fórmula (I) se puede utilizar tanto por separado como en combinación con determinadas sustancias reveladoras y/o de acoplamiento conocidas, utilizadas habitualmente en sistemas para el teñido oxidante de materiales en fibras. La cantidad de 4,5-diaminopirazol de fórmula (I) utilizada en la masa cromófora oscila entre aproximadamente el 0,01 y el 20 por ciento en peso, preferentemente entre aproximadamente el 0,1 y el 15 por ciento en peso.

Como sustancias de acoplamiento se pueden mencionar, en particular, N-(3-dimetilaminofenil)urea, 2,6-diaminopiridina, 2-amino-4-[(2-hidroxietil)amino]anisol, 2,4-diamino-1-fluor-5-metilbenceno, 2,4-diamino-1-metoxi-5-metilbenceno, 2,4-diamino-1-etoxi-5-metilbenceno, 2,4-diamino-1-(2-hidroxietoxi)-5-metilbenceno, 2,4-di[(2-hidroxietil)amino]-1,5-dimetoxibenceno, 2,3-diamino-6-metoxipiridina, 3-amino-6-metoxi-2-(metilamino)piridina, 2,6-diamino-3,5-dimetoxipiridina, 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, 1,3-diaminobenceno, 2,4-diamino-1-(2-hidroxietoxi)benceno, 2,4-diamino-1-(3-hidroxipropoxi)benceno, 1-(2-aminoetoxi)-2,4-diaminobenceno, 2-amino-1-(2-hidroxietoxi)-4-metilaminobenceno, ácido 2,4-diaminofenoxiacético, 3-[di(2-hidroxietil)amino]anilina, 4-amino-2-di[(2-hi-

droxietyl)amino]-1-etoxibenceno, 5-metil-2-(1-metiletil)fenol, 3-[(2-hidroxietyl)amino]anilina, 3-[(2-aminoetil)amino]anilina, 1,3-di(2,4-diaminofenoxi)propano, di(2,4-diaminofenoxi)metano, 1,3-diamino-2,4-dimetoxibenceno, 2,6-bis(2-hidroxietyl)aminotolueno, 4-hidroxiindol, 3-dimetilaminofenol, 3-dietilaminofenol, 5-amino-2-metilfenol, 5-amino-4-fluor-2-metilfenol, 5-amino-4-metoxi-2-metilfenol, 5-amino-4-etoxi-2-metilfenol, 3-amino-2,4-diclorofenol, 5-amino-2,4-diclorofenol, 3-amino-2-metilfenol, 3-amino-2-cloro-6-metilfenol, 3-aminofenol, 2-[(3-hidroxiifenil)amino]acetamida, 5-[(2-hidroxietyl)amino]-2-metilfenol, 3-[(2-hidroxietyl)amino]fenol, 3-[(2-metoxietyl)amino]fenol, 5-amino-2-etilfenol, 2-(4-amino-2-hidroxiifenoxi)etanol, 5-[(3-hidroxiipropil)amino]-2-metilfenol, 3-[(2,3-dihidroxiipropil)amino]-2-metilfenol, 3-[(2-hidroxietyl)amino]-2-metilfenol, 2-amino-3-hidroxiipiridina, 5-amino-4-cloro-2-metilfenol, 1-naftol, 1,5-dihidroxi-naftaleno, 1,7-dihidroxi-naftaleno, 2,3-dihidroxi-naftaleno, 2,7-dihidroxi-naftaleno, acetato de 2-metil-1-naftol, 1,3-dihidroxi-benceno, 1-cloro-2,4-dihidroxi-benceno, 2-cloro-1,3-dihidroxi-benceno, 1,2-dicloro-3,5-dihidroxi-4-metilbenceno, 1,5-dicloro-2,4-dihidroxi-benceno, 1,3-dihidroxi-2-metilbenceno, 3,4-metilendioxiifenol, 3,4-metilendioxi-anilina, 5-[(2-hidroxietyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-bromo-1-hidroxi-3,4-metilendioxi-benceno, ácido 3,4-diaminobenzoico, 3,4-dihidro-6-hidroxi-1,4(2H)benzoxacina, 6-amino-3,4-dihidro-1,4(2H)benzoxacina, 3-metil-1-fenil-5-pirazolona, 5,6-dihidroxiindol, 5,6-dihidroxiindolina, 5-hidroxiindol, 6-hidroxiindol, 7-hidroxiindol y 2,3-indolindiona, o sus sales.

Para producir matices especiales o tonos más discretos con reflejos de moda puede resultar especialmente ventajoso utilizar los compuestos de fórmula (I) en combinación con otras sustancias reveladoras adicionales. Como sustancias reveladoras entran en consideración *para*-fenilendiaminas, *para*-aminofenoles y otros 4,5-diaminopirazoles o sus sales. Principalmente se pueden mencionar las siguientes sustancias reveladoras:

1,4-diaminobenceno (*p*-fenilendiamina), 1,4-diamino-2-metilbenceno (*p*-toluilendiamina), 1,4-diamino-2,6-dimetilbenceno, 1,4-diamino-2,5-dimetilbenceno, 1,4-diamino-2,3-dimetilbenceno, 2-cloro-1,4-diaminobenceno, 4-fenilaminoanilina, 4-dimetilaminoanilina, 4-dietilaminoanilina, 4-[di(2-hidroxietyl)amino]anilina, 4-[(2-metoxietyl)amino]anilina, 4-[(3-hidroxiipropil)amino]anilina, 1,4-diamino-2-(2-hidroxietyl)benceno, 1,4-diamino-2-(1-metiletil)benceno, 1,3-bis[(4-aminofenil)(2-hidroxietyl)amino]-2-propanol, 1,8-bis(2,5-diaminofenoxi)-3,6-dioxaoctano, 4-aminofenol, 4-amino-3-metilfenol, 4-metilaminofenol, 4-amino-2-(aminometil)fenol, 4-amino-2-[(2-hidroxietyl)amino]metilfenol, 4-amino-2-(metoximetil)fenol, 4-amino-2-(2-hidroxietyl)fenol, ácido 5-aminosalicílico, 2,5-diaminopiridina, 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 2,5,6-triamino-4-(1H)pirimidona, 4,5-diamino-1-(2-hidroxietyl)-1H-pirazol, 4,5-diamino-1-(1-metiletil)-1H-pirazol, 4,5-diamino-1-[(4-metilfenil)metil]-1H-pirazol, 1-[(4-clorofenil)metil]-4,5-diamino-1H-pirazol, 4,5-diamino-1-metil-1H-pirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-fenil-1H-pirazol, 4,5-diamino-1-(2-hidroxietyl)-3-metil-1H-pirazol, 1,2-bis(4,5-diamino-1H-pirazol-1-il)etano, 1,4-bis(4,5-diaminopirazol-1-ilmetil)benceno, 4,5-diamino-1-(2-metilfenil)-1H-pirazol, 4,5-diamino-1-(3-metilfenil)-1H-pirazol, 4,5-diamino-1-(4-metilfenil)-1H-pirazol, 4,5-diamino-1-(2,4-dimetilfenil)-1H-pirazol, 4,5-diamino-1-(2,5-dimetilfenil)-1H-pirazol, 4,5-diamino-1-(2-etilfenil)-1H-pirazol, 4,5-diamino-1-(4-isopropilfenil)-1H-pirazol, 4,5-diamino-1-(4-metoxifenil)-1H-pirazol, 1-(4-aminofenil)-4,5-diamino-1H-pirazol, 1-(4-clorofenil)-4,5-diamino-1H-pirazol, 4,5-diamino-1-(2-piridinil)-1H-pirazol, 2-aminofenol, 2-amino-6-metilfenol y 2-amino-5-metilfenol, o sus sales.

Evidentemente, los compuestos de fórmula (I) también se pueden utilizar en combinación con los colorantes directos aniónicos, catiónicos o neutros habituales. Entre los colorantes aniónicos preferentes se encuentran, por ejemplo, sal disódica de ácido 6-hidroxi-5-[(4-sulfofenil)azo]-2-naftalenosulfónico (CI 15985; Food Yellow n° 3; FD&C Yellow n° 6), sal disódica de ácido 2,4-dinitro-1-naftol-7-sulfónico (CI 10316; Acid Yellow n° 1; Food Yellow n° 1), ácido 2-(indan-1,3-dion-2-il)quinolin-x,x-sulfónico (mezcla de ácido mono y disulfónico) (CI 47005; D&C Yellow n° 10; Food Yellow n° 13; Acid Yellow n° 3), sal trisódica de ácido 5-hidroxi-1-(4-sulfofenil)-4-[(4-sulfofenil)azo]pirazol-3-carboxílico (CI 19140; Food Yellow n° 4; Acid Yellow n° 23), 9-(2-carboxifenil)-6-hidroxi-3H-xanten-3-ona (CI 45350; Acid Yellow n° 73; D&C Yellow n° 8), sal sódica de ácido 5-[(2,4-dinitrofenil)amino]-2-fenilaminobencenosulfónico (CI 10385; Acid Orange n° 3), sal monosódica de ácido 4-[(2,4-dihidroxiifenil)azo]bencenosulfónico (CI 14270; Acid Orange n° 6), sal sódica de ácido 4-[(2-hidroxi-naft-1-il)azo]bencenosulfónico (CI 15510; Acid Orange n° 7), sal sódica de ácido 4-[(2,4-dihidroxi-3-[(2,4-dimetilfenil)azo]fenil)azo]bencenosulfónico (CI 20170; Acid Orange n° 24), sal disódica de ácido 4-hidroxi-3-[(4-sulfo-naft-1-il)azo]-1-naftalenosulfónico (CI 14720; Acid Red n° 14), sal trisódica de ácido 6-hidroxi-5-[(4-sulfo-naft-1-il)azo]-2,4-naftalenodisulfónico (CI 16255; Ponceau 4R; Acid Red n° 18), sal trisódica de ácido 3-hidroxi-4-[(4-sulfo-naft-1-il)azo]-2,7-naftalenodisulfónico (CI 16185; Acid Red n° 27), sal disódica de ácido 8-amino-1-hidroxi-2-(fenilazo)-3,6-naftalenodisulfónico (CI 17200; Acid Red n° 33), sal disódica de ácido 5-(acetilamino)-4-hidroxi-3-[(2-metilfenil)azo]-2,7-naftalenodisulfónico (CI 18065; Acid Red n° 35), sal disódica de ácido 2-(3-hidroxi-2,4,5,7-tetrayododibenzopiran-6-on-9-il)benzoico (CI 45430; Acid Red n° 51), hidróxido de N-[6-(dietilamino)-9-(2,4-disulfofenil)-3H-xanten-3-iliden]-N-etiletanoaminio, sal interna, sal sódica (CI 45100; Acid Red n° 52), sal disódica de ácido 8-[(4-(fenilazo)fenil)azo]-7-naftol-1,3-disulfónico (CI 27290; Acid Red n° 73), sal disódica de 2',4',5',7'-tetrabromo-3',6'-dihidroxi-espíro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]-xanten]-3-ona (CI 45380; Acid Red n° 87), sal disódica de 2',4',5',7'-tetrabromo-4,5,6,7-tetracloro-3',6'-dihidroxi-espíro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]-xanten]-3-ona (CI 45410; Acid Red n° 92), sal disódica de 3',6'-dihidroxi-4',5'-diyodo-espíro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]-xanten]-3-ona (CI 45425; Acid Red n° 95), sal disódica de (2-sulfofenil)di[4-(etil-((4-sulfofenil)metil)amino)fenil]carbenio, betaína (CI 42090; Acid Blue n° 9; FD&C Blue n° 1), sal disódica de 1,4-bis[(2-sulfo-4-metilfenil)amino]-9,10-antraquinona (CI 61570; Acid Green n° 25), sal interna de bis[4-(dietilamino)fenil](3,7-disulfo-2-hidroxi-naft-1-il)carbenio, sal monosódica (CI 44090; Food Green n° 4; Acid Green n° 50), sal interna de bis[4-(dietilamino)fenil](2,4-disulfofenil)carbenio, sal sódica (2:1) (CI 42045; Food Blue n° 3; Acid Blue n° 1), sal interna de bis[4-(dietilamino)fenil](5-hidroxi-2,4-disulfofenil)carbenio, sal de calcio (2:1) (CI 42051; Acid Blue n° 3), sal sódica de ácido 1-amino-4-(ciclohexilamino)-9,10-antraquinona-2-sulfónico (CI 62045; Acid Blue n° 62), sal disódica de ácido 2-(1,3-dihidro-3-oxo-5-sulfo-2H-indol-2-iliden)-2,3-dihidro-3-oxo-1H-indol-5-sulfónico (CI 73015; Acid Blue n°

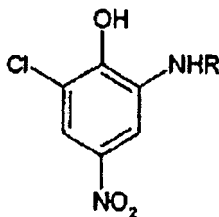
74), sal interna de 9-(2-(carboxifenil)-3-[(2-metilfenil)amino]-6-[(2-metil-4-sulfofenil)amino]xantilio, sal monosódica (CI 45190; Acid Violet nº 9), sal sódica de 1-hidroxi-4-[(4-metil-2-sulfofenil)amino]-9,10-antraquinona (CI 60730; D&C Violet nº 2; Acid Violet nº 43), bis[3-nitro-4-[(4-fenilamino)-3-sulfofenilamino]fenil]sulfona (CI 10410; Acid Brown nº 13), sal disódica de ácido 5-amino-4-hidroxi-6-[(4-nitrofenil)azo]-3-(fenilazo)-2,7-naftalenodisulfónico (CI 20470; Acid Black nº 1), complejo de ácido 3-hidroxi-4-[(2-hidroxinaft-1-il)azo]-7-nitro-1-naftalenosulfónico/cromo (3:2) (CI 15711; Acid Black nº 52), sal disódica de ácido 3-[(2,4-dimetil-5-sulfofenil)azo]-4-hidroxi-1-naftalenosulfónico (CI 14700; Food Red nº 1; Ponceau SX; FD&C Red nº 4), sal tetrasódica de ácido 4-(acetilamino)-5-hidroxi-6-[(7-sulfo-4-[(4-sulfofenil)azo]-naft-1-il)azo]-1,7-naftalenodisulfónico (CI 28440; Food Black nº 1) y complejo de sal sódica de ácido 3-hidroxi-4-(3-metil-5-oxo-1-fenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-4-il-azo)naftaleno-1-sulfónico/cromo (Acid Red nº 195).

Entre los colorantes catiónicos preferentes se encuentran, por ejemplo, cloruro de 9-(dimetilamino)benzo[a]fenoxacin-7-io (CI 51175; Basic Blue nº 6), cloruro de di[4-(dietilamino)fenil][4-(etilamino)naftil]carbenio (CI 42595; Basic Blue nº 7), cloruro de 3,7-di(dimetilamino)fenotiazin-5-io (CI 52015; Basic Blue nº 9), cloruro de di[4-(dimetilamino)fenil][4-(fenilamino)naftil]carbenio (CI 44045; Basic Blue nº 26), metilsulfato de 2-[(4-(etil-(2-hidroxietil)amino)fenil)azo]-6-metoxi-3-metilbenzotiazolio (CI 11154; Basic Blue nº 41), cloruro de 8-amino-2-bromo-5-hidroxi-4-imino-6-[(3-(trimetilamonio)fenil)amino]-1(4*H*)-naftalenona (CI 56059; Basic Blue nº 99), cloruro de bis[4-(dimetilamino)fenil][4-(metilamino)fenil]carbenio (CI 42535; Basic Violet nº 1), cloruro de tris(4-amino-3-metilfenil)carbenio (CI 42520; Basic Violet nº 2), cloruro de tris[4-(dimetilamino)fenil]carbenio (CI 42555; Basic Violet nº 3), cloruro de ácido 2-[3,6-(dietilamino)dibenzopirano-9-il]benzoico (CI 45170; Basic Violet nº 10), cloruro de di(4-aminofenil)(4-amino-3-metilfenil)carbenio (CI 42510; Basic Violet nº 14), 1,3-bis[(2,4-diamino-5-metilfenil)azo]-3-metilbenceno (CI 21010; Basic Brown nº 4), cloruro de 1-[(4-aminofenil)azo]-7-(trimetilamonio)-2-naftol (CI 12250; Basic Brown nº 16), cloruro de 1-[(4-amino-2-nitrofenil)azo]-7-(trimetilamonio)-2-naftol (CI 12251; Basic Brown nº 17), cloruro de 1-[(4-amino-3-nitrofenil)azo]-7-(trimetilamonio)-2-naftol (CI 12251; Basic Brown nº 17), cloruro de 3,7-diamino-2,8-dimetil-5-fenilfenacino (CI 50240; Basic Red nº 2), cloruro de 1,4-dimetil-5-[(4-(dimetilamino)fenil)azo]-1,2,4-triazolio (CI 11055; Basic Red nº 22), cloruro de 2-hidroxi-1-[(2-metoxifenil)azo]-7-(trimetilamonio)naftaleno (CI 12245; Basic Red nº 26), cloruro de 2-[2-((2,4-dimetoxifenil)amino)etenil]-1,3,3-trimetil-3*H*-indol-1-io (CI 48055; Basic Yellow nº 11), cloruro de 3-metil-1-fenil-4-[(3-(trimetilamonio)fenil)azo]pirazol-5-ona (CI 12719; Basic Yellow nº 57) y bisulfato de bis[4-(dietilamino)fenil]fenilcarbenio (1:1) (CI 42040; Basic Green nº 1).

Los colorantes no iónicos del siguiente grupo han dado resultados especialmente buenos para una mayor igualación del color y para generar matices especiales: 1-amino-2-[(2-hidroxietil)amino]-5-nitrobenceno (HC Yellow nº 5), 1-(2-hidroxietoxi)-2-[(2-hidroxietil)amino]-5-nitrobenceno (HC Yellow nº 4), 1-[(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno (HC Yellow nº 2), 2-[(2-hidroxietil)amino]-1-metoxi-5-nitrobenceno, 2-amino-3-nitrofenol, 1-(2-hidroxietoxi)-3-metilamino-4-nitrobenceno, 2,3-(dihidroxipropoxi)-3-metilamino-4-nitrobenceno, 2-[(2-hidroxietil)amino]-5-nitrofenol (HC Yellow nº 11), clorhidrato de 3-[(2-aminoetil)amino]-1-metoxi-4-nitrobenceno (HC Yellow nº 9), 1-[(2-ureidoetil)amino]-4-nitrobenceno, 4-[(2,3-dihidroxipropil)amino]-3-nitro-1-trifluorometilbenceno (HC Yellow nº 6), 1-cloro-2,4-bis[(2-hidroxietil)amino]-5-nitrobenceno (HC Yellow nº 10), 4-[(2-hidroxietil)amino]-3-nitro-1-metilbenceno, 1-cloro-4-[(2-hidroxietil)amino]-3-nitrobenceno (HC Yellow nº 12), 4-[(2-hidroxietil)amino]-3-nitro-1-trifluorometilbenceno (HC Yellow nº 13), 4-[(2-hidroxietil)amino]-3-nitrobenzonitrilo (HC Yellow nº 14), 4-[(2-hidroxietil)amino]-3-nitrobenzamida (HC Yellow nº 15), 1-amino-4-[(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno (HC Red nº 7), 2-amino-4,6-dinitrofenol, 2-etilamino-4,6-dinitrofenol, 4-amino-2-nitrodifenilamina (HC Red nº 1), clorhidrato de 1-amino-4-[di(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno (HC Red nº 13), 1-amino-5-cloro-4-[(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno, 4-amino-1-[(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno (HC Red nº 3), 4-amino-3-nitrofenol, 4-[(2-hidroxietil)amino]-3-nitrofenol, 1-[(2-aminoetil)amino]-4-(2-hidroxietoxi)-2-nitrobenceno (HC Orange nº 2), 4-(2,3-dihidroxipropoxi)-1-[(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno (HC Orange nº 3), 1-amino-5-cloro-4-[(2,3-dihidroxipropil)amino]-2-nitrobenceno (HC Red nº 10), 5-cloro-1,4-[di(2,3-dihidroxipropil)amino]-2-nitrobenceno (HC Red nº 11), 2-[(2-hidroxietil)amino]-4,6-dinitrofenol, ácido 4-etilamino-3-nitrobenzoico, ácido 2-[(4-amino-2-nitrofenil)amino]benzoico, 2-cloro-6-metilamino-4-nitrofenol, 2-cloro-6-[(2-hidroxietil)amino]-4-nitrofenol, 2-cloro-6-etilamino-4-nitrofenol, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, 4-[(3-hidroxipropil)amino]-3-nitrofenol, 2,5-diamino-6-nitropiridina, 1,2,3,4-tetrahidro-6-nitroquinoxalina, 7-amino-3,4-dihidro-6-nitro-2*H*-1,4-benzoxacina (HC Red nº 14), 1,4-bis[(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno, 1-(2-hidroxietil)amino-2-nitro-4-[di(2-hidroxietil)amino]benceno (HC Blue nº 2), 1-amino-3-metil-4-[(2-hidroxietil)amino]-6-nitrobenceno (HC Violet nº 1), clorhidrato de 4-[etil-(2-hidroxietil)amino]-1-[(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno (HC Blue nº 12), 4-[di(2-hidroxietil)amino]-1-[(2-metoxietil)amino]-2-nitrobenceno (HC Blue nº 11), 1-[(2,3-dihidroxipropil)amino]-4-[metil-(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno (HC Blue nº 10), clorhidrato de 1-[(2,3-dihidroxipropil)amino]-4-[etil-(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno (HC Blue nº 9), 1-(3-hidroxipropilamino)-4-[di(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno (HC Violet nº 2), 1-metilamino-4-[metil-(2,3-dihidroxipropil)amino]-2-nitrobenceno (HC Blue nº 6), ácido 2-[(4-amino-2-nitrofenil)amino]-5-dimetilaminobenzoico (HC Blue nº 13), 1,4-di[(2,3-dihidroxipropil)amino]-9,10-antraquinona, 1-[(2-hidroxietil)amino]-4-metilamino-9,10-antraquinona (CI 61505, Disperse Blue nº 3), 2-[(2-aminoetil)amino]-9,10-antraquinona (HC Orange nº 5), 1-hidroxi-4-[(4-metil-2-sulfofenil)amino]-9,10-antraquinona, 1-[(3-aminopropil)amino]-4-metilamino-9,10-antraquinona (HC Blue nº 8), 1-[(3-aminopropil)amino]-9,10-antraquinona (HC Red nº 8), 1,4-diamino-2-metoxi-9,10-antraquinona (CI 62015, Disperse Red nº 11, Solvent Violet nº 26), 1,4-dihidroxi-5,8-bis[(2-hidroxietil)amino]-9,10-antraquinona (CI 62500, Disperse Blue nº 7, Solvent Blue nº 69), 1-[(di(2-hidroxietil)amino)-3-metil-4-[(4-nitrofenil)azo]benceno (CI 11210, Disperse Red nº 17), 4-[(4-aminofenil)azo]-1-[di(2-hidroxietil)amino]-3-metilbenceno (HC Yellow nº 7), 2,6-diamino-3-[(piridin-3-il)azo]piridina, 2-[(4-acetilamino)fenil]azo)-4-metilfenol (CI 11855; Disperse Yellow nº 3).

ES 2 276 274 T3

Entre el grupo de los colorantes directos se pueden mencionar, en especial, 2-amino-4,6-dinitrofenol, 2-etil-amino-4,6-dinitrofenol, 2-[(2-hidroxietil)amino]-4,6-dinitrofenol y colorantes de fórmula general (II)



fórmula (II)

donde R significa hidrógeno, metilo, etilo o hidroxietilo.

Las combinaciones según la invención arriba descritas de los compuestos de fórmula (I) con precursores de colorante de oxidación para el cabello y/o colorantes directos se aplican en una masa cromófora adecuada para el teñido.

El objeto de la presente invención se refiere también a un producto para el teñido oxidante del cabello, que se prepara inmediatamente antes de su utilización mezclando una masa cromófora con un agente oxidante y que está caracterizado porque contiene como mínimo un compuesto de fórmula (I) y, en caso dado, otros precursores de colorante y/o colorantes directos.

Este producto para el teñido listo para el uso contiene los compuestos de fórmula (I) y los precursores de colorante en una concentración total de entre aproximadamente un 0,01 y un 10 por ciento en peso, preferentemente de entre un 0,2 y un 6 por ciento en peso. La concentración total de colorantes directos oscila entre aproximadamente el 0,1 y el 10 por ciento en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 5 por ciento en peso.

Además, la masa cromófora y el producto para el teñido también pueden contener antioxidantes, aceites perfumados, formadores de complejos, humectantes, emulsionantes, agentes de penetración, sistemas tampón, conservantes, espesantes, sustancias de tratamiento y otros aditivos cosméticos.

La forma de preparación de la masa cromófora y también del producto para el teñido oxidante del cabello listo para el uso puede consistir, por ejemplo, en una solución, principalmente una solución acuosa o acuoso-alcohólica. Sin embargo, formas de preparación especialmente preferentes son cremas, geles o emulsiones. Su composición consiste en una mezcla de los componentes colorantes con los aditivos habituales para este tipo de preparados.

Los aditivos habituales para soluciones, cremas, emulsiones o geles son, por ejemplo, disolventes como agua, alcoholes alifáticos inferiores, por ejemplo etanol, n-propanol e isopropanol o glicoles como glicerina y 1,2-propilenglicol; también humectantes o emulsionantes del tipo tensioactivo aniónico, catiónico, anfótero o no iónico como sulfatos de alcoholes grasos, sulfatos de alcoholes grasos etoxilados, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilbenceno, sales alquiltrimetilamónicas, alquilbetaínas, alcoholes grasos etoxilados, nonilfenoles etoxilados, alcanolamidas de ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos etoxilados; además espesantes como alcoholes grasos superiores, almidón o derivados de celulosa, también vaselina, aceite de parafina y ácidos grasos; y también sustancias de tratamiento como resinas catiónicas, derivados de lanolina, colesterolina, ácido pantoténico y betaína. Los componentes mencionados se utilizan en las cantidades habituales para estos fines. En relación con la masa cromófora, por ejemplo los humectantes y emulsionantes se emplean en concentraciones de entre aproximadamente un 0,5 y un 30 por ciento en peso, los espesantes en una cantidad de entre aproximadamente un 0,1 y un 25 por ciento en peso y las sustancias de tratamiento en una concentración de entre aproximadamente un 0,1 y un 5,0 por ciento en peso.

El producto para el teñido del cabello según la invención listo para el uso se prepara mezclando la masa cromófora con un agente oxidante líquido inmediatamente antes de su utilización.

Como agentes oxidantes entran en consideración principalmente peróxido de hidrógeno o compuestos de adición del mismo a urea, melamina o bromato sódico, en forma de una solución acuosa al 1-12 por ciento, preferentemente al 6 por ciento, siendo especialmente preferente el peróxido de hidrógeno.

La masa cromófora y el agente oxidante se mezclan entre sí en una relación en peso de 5:1 a 1:3, siendo especialmente preferente una relación en peso de 1:1 a 1:2.

En la mezcla de la masa cromófora, preferentemente ajustada a un pH alcalino, con el agente oxidante, que generalmente está ajustado a un pH ácido, el valor del pH del producto para el teñido del cabello según la invención listo viene determinado por la cantidad de base de la masa cromófora y por la cantidad de ácido del agente oxidante, y por la proporción de mezcla. El pH del producto para el teñido del cabello listo para el uso oscila entre aproximadamente 3 y 11, preferentemente entre 6 y 10,5.

ES 2 276 274 T3

Para ajustar el pH correspondiente de la masa cromófora y el agente oxidante se pueden utilizar ácidos orgánicos o inorgánicos diluidos, en función del valor pH deseado, por ejemplo ácido fosfórico, ácido ascórbico y ácido láctico, o bases, por ejemplo monoetanolamina, trietanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, amoníaco, hidróxido sódico, hidróxido potásico y tris(hidroximetil)aminometano.

Después de mezclar la masa cromófora arriba descrita con el agente oxidante, sobre el cabello se aplica el producto para el teñido oxidante del cabello listo para el uso obtenido en una cantidad suficiente para el tratamiento de teñido del cabello, la cual, dependiendo de la abundancia del mismo, en general oscila entre aproximadamente 60 y 200 gramos.

El producto para el teñido del cabello según la invención se deja actuar sobre el cabello durante aproximadamente 10 a 45 minutos a una temperatura de 15 a 50 grados Celsius, preferentemente durante 30 minutos a una temperatura de 40 grados Celsius, y después el cabello se aclara con agua. En caso dado, después de dicho aclarado, el cabello se lava con champú y eventualmente se aclara de nuevo con un ácido orgánico débil diluido, por ejemplo ácido cítrico o ácido tartárico. A continuación se seca el cabello.

Los siguientes ejemplos explican más detalladamente el objeto de la invención, sin limitar éste a los mismos.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación de tiazolilmetil pirazoles de fórmula (I)

Paso 1

(5-amino-4-nitro-1H-pirazol-1-il)acetato de etilo (II)

A una suspensión de 37,75 g (200 mmol) de (2-E/Z)-3-anilino-2-nitro-2-propenonitrilo y 46,36 g (300 mmol) de clorhidrato de hidrazinacetato de etilo en 250 ml de tetrahidrofurano anhidro se añaden, agitando a 4°C, 155 ml de diisopropiletilamina. La mezcla se mantiene a esa temperatura durante 1 hora, después se añaden 130 ml de metanol y a continuación se calienta durante 18 horas a reflujo. Después de enfriar la mezcla, se retiran por destilación aproximadamente 200 ml, el residuo se vierte sobre 500 ml de una disolución saturada de bicarbonato de sodio y la mezcla obtenida se extrae dos veces con 500 ml de acetato de etilo. Después de secar las fases de acetato de etilo reunidas sobre sulfato de magnesio anhidro, éstas se concentran a aproximadamente 100 ml y se someten a reacción con hexano hasta cristalización. Se deja que termine la cristalización, se aspira y se seca en vacío a 40°C.

Rendimiento: 19,8 g (46%)

$M_r = 214,18$ ($C_7H_{10}N_4O_4$)

MS (APCI⁺): 215 [M+H]⁺

¹H-NMR (DMSO-d₆): 7,93 (s, pirazol-H); 7,59 (s, NH₂); 4,89 (s, NCH₂); 4,16 (q, J = 7,1, OCH₂); 1,22 (t, J = 7,1, CH₃)

Paso 2

(5-amino-4-nitro-1H-pirazol-1-il)acetamida (III)

A una solución de 17,3 g (80 mmol) del (5-amino-4-nitro-1H-pirazol-1-il)acetato de etilo del Paso 1 en 100 ml de metanol se añaden 100 ml de una disolución metanólica de amoníaco 4N. Después de aproximadamente 5 minutos de agitación comienza la cristalización. La mezcla se agita durante la noche, se aspira, se lava con un poco de metanol frío y se seca en vacío a 40°C.

Rendimiento: 13,6 g (99%) cristales incoloros

$M_r = 185,14$ ($C_5H_7N_5O_3$)

MS (APCI⁺): 186 [M+H]⁺

¹H-NMR (DMSO-d₆): 7,88 (s, pirazol-H); 7,50, 7,47, 7,28 (3s, 2 NH₂); 4,60 (s, CH₂)

Paso 3

(5-amino-4-nitro-1H-pirazol-1-il)tioacetamida (IV)

5 A una solución de 10 g (54 mmol) de la (5-amino-4-nitro-1H-pirazol-1-il)acetamida del Paso 2 en 150 ml de tetrahidrofurano se añaden, a temperatura ambiente, 26,2 g (65 mmol) de reactivo de Lawesson y la mezcla de reacción se calienta a reflujo. Una hora después, la mezcla de reacción se enfría, se filtra a través de gel de sílice y se concentra por evaporación hasta sequedad. El residuo se recoge en 100 ml de cloruro de metileno y se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente, separándose el producto por cristalización. La aspiración del residuo y su secado en vacío a 10 40°C dan como resultado 9,9 g de un polvo amarillo pálido.

$M_r = 201,20$ ($C_5H_7N_5O_2S$)

MS (APCI⁺): 202 [M+H]⁺

15 ¹H-NMR (CD₃OD): 7,91 (s, pirazol-H); 4,97 (s, CH₂)

Paso 4

20 *Compuestos 4-nitro-5-amino-1-tiazolilo de fórmula (V)*

Una solución de 1 g (5 mmol) de la (5-amino-4-nitro-1H-pirazol-1-il)tioacetamida del Paso 3 en 20 ml de tetrahidrofurano/isopropanol 1:1 se mezcla con 6 mmol de una halometil aril/alquil cetona y se calienta durante 5 horas a reflujo. Después de enfriar y concentrar por evaporación la mezcla de reacción, ésta se extrae en un sistema en dos 25 fases, que consiste en 20 ml de una disolución saturada de bicarbonato de sodio y 20 ml de acetato de etilo. La fase orgánica se separa y se seca sobre un poco de sulfato de magnesio. Después se concentra a aproximadamente 5 ml y los productos correspondientes se separan por cristalización por adición de éter. Los compuestos presentan un comportamiento uniforme en la cromatografía de capa fina. Después de secado en vacío a 40°C se obtienen los nitrocompuestos de fórmula (V) en su forma pura. A continuación se muestran datos analíticos de los nitrocompuestos de fórmula (V) 30 seleccionados a modo de ejemplo:

a) R = fenilo [$C_{13}H_{11}N_5O_2S$; $M_r = 301,32$]

MS (APCI⁺): 302 [M+H]⁺

35 ¹H-NMR (CDCl₃): 7,89 (s, 1H); 7,86-7,82 (m, 2H); 7,53-7,39 (m, 4H); 6,76 (ancho s, NH₂); 5,48 (s, CH₂)

b) R = 4-Ometilfenilo [$C_{14}H_{13}N_5O_3S$; $M_r = 331,35$]

40 MS (ESI⁺): 332 [M+H]⁺

¹H-NMR (DMSO-d₆): 8,0 (s, 1H); 7,89 (s, 1H); 7,84, 6,98 (AB, J = 8,8, 4H); 7,71 (s, 2H); 5,61 (s, CH₂); 3,78 (s, OMe)

45

c) R = metilo

¹H-NMR (DMSO-d₆): 7,98 (s, pirazol-H); 7,69 (s, NH₂); 7,24 (q, J = 1,0, tiazol-H); 5,52 (s, CH₂); 2,34 (d, J = 1,0, Me)

50

d) R = 2-nitrofenilo [$C_{13}H_{10}N_6O_4S$; $M_r = 346,32$]

55 MS (ESI⁺): 347 [M+H]⁺

¹H-NMR (DMSO-d₆): 8,0, 7,98 (2s, 2H); 7,89-7,86, 7,79-7,56 (2m, 6H); 5,57 (s, CH₂)

Paso 5

60

Síntesis de los tiazolilmetil pirazoles de fórmula (I)

Una solución de 1 mmol de los nitrocompuestos de fórmula (V) del Paso 4 se hidrogena en 5 ml de una mezcla 1:1 tetrahidrofurano/isopropanol durante 6 horas con 5 mg de Pd/C al 10% bajo una presión de hidrógeno de 9 bar. 65 Después de la reducción se filtra a través de tierra de diatomea (Hyflo SuperCel) directamente en 2 ml de ácido clorhídrico etanólico 3,3M y se agita en un baño de hielo. Los productos precipitados son desde incoloros hasta de color rosa pálido. Éstos se aspiran y se secan bajo exclusión de oxígeno en vacío. Los rendimientos oscilan entre el 60 y el 85%.

ES 2 276 274 T3

A continuación se muestran datos analíticos de los tiazolilmetil pirazoles de fórmula (I) seleccionados a modo de ejemplo:

1a) R = fenilo [clorhidrato: $C_{13}H_{13}N_5S \cdot xHCl$; $M_r = 271,34 \cdot xHCl$]

MS (APCI⁺): 272 [M+H]⁺

1b) R = 4-aminofenilo [clorhidrato: $C_{13}H_{14}N_6S \cdot xHCl$; $M_r = 286,35 \cdot xHCl$]

MS (APCI⁺): 287 [M+H]⁺, 205

¹H-NMR (D₂O): 7,93, 7,46 (AB, J = 8,7, 4H); 7,82 (s, 1H); 7,55 (s, 1H); 5,56 ppm (s, CH₂)

1c) R = 4-metoxifenilo [clorhidrato: $C_{14}H_{15}N_5OS \cdot xHCl$; $M_r = 301,37 \cdot xHCl$]

MS (ESI⁺): 302 [M+H]⁺

¹H-NMR (D₂O): 7,64, 6,95 (AB, J = 8,9, 4H); 7,55 (s, 1H); 7,53 (s, 1H); 5,52 (s, CH₂); 3,77 ppm (s, OMe)

1d) R = 4-fluorofenilo [clorhidrato: $C_{13}H_{12}FN_5S \cdot xHCl$; $M_r = 289,33 \cdot xHCl$]

MS (APCI⁺): 290 [M+H]⁺, 259

1e) R = metilo [clorhidrato: $C_8H_{11}N_5S \cdot xHCl$; $M_r = 209,27 \cdot xHCl$]

MS (ESI⁺): 210 [M+H]⁺

¹H-NMR (S₂O): 7,55 (s, 1H); 7,37 (q, J = 1,0; 1H); 5,62 (s, CH₂); 2,41 ppm (d, J = 1,0, Me)

1f) R = 2,4-dimetoxifenilo [clorhidrato: $C_{15}H_{17}N_5O_2S \cdot xHCl$; $M_r = 331,39 \cdot xHCl$]

MS (APCI⁺): 332 [M+H]⁺, 301, 276, 250

1g) R = 2-aminofenilo [clorhidrato: $C_{13}H_{14}N_6S \cdot xHCl$; $M_r = 286,35 \cdot xHCl$]

MS (ESI⁺): 287 [M+H]⁺

¹H-NMR (D₂O): 7,95 (s, pirazol-H); 7,87-7,84 (m, tiazol-H); 7,56-7,42 (m, 4H); 5,60 ppm (s, CH₂)

1h) R = 3-amino-4-clorofenilo [clorhidrato: $C_{13}H_{13}ClN_6S \cdot xHCl$; $M_r = 323,82 \cdot xHCl$]

MS (APCI⁺): 321, 323 [M+H]⁺.

Ejemplo 2

Producto para el teñido del cabello con pH básico

En 10 ml de la receta básica indicada a continuación se disuelven, en cada caso, 0,25 mmol de los pirazoles de fórmula (I) enumerados en las Tablas 1 a 8 posteriores.

80,00 g	Etanol
100,00 g	Sulfato de lauril éter-sodio, solución acuosa al 28%
90,00 g	Amoníaco, solución acuosa al 25%
3,00 g	Ácido ascórbico
4,00 g	Sulfito de sodio
hasta 1.000,00 g	Agua, desmineralizada

Del mismo modo, en 10 ml de la receta básica se disuelven, en cada caso, 0,25 mmol de las sustancias de acoplamiento indicadas en las Tablas 1 a 8 posteriores.

ES 2 276 274 T3

Inmediatamente antes de su utilización, se mezclan entre sí en cada caso 10 g de la solución de pirazol con 10 g de la solución de acoplamiento. A esta mezcla se añaden a continuación 20 g de una disolución de peróxido de hidrógeno al 6% y, después de mezclar bien, se obtienen las soluciones de teñido listas para el uso.

- 5 A continuación, los productos para el teñido oxidante del cabello listos para el uso se aplican sobre pelo animal decolorado. Después de un tiempo de actuación de 30 minutos a 40°C, los mechones de pelo se lavan con un champú para pelo teñido, se aclaran con agua y se secan. Los tonos de color obtenidos poseen una transparencia visible. Los valores $L^*a^*b^*$ correspondientes se resumen en las siguientes Tablas 1 a 8.

TABLA 1

Sustancia reveladora = diclorhidrato de 1-[(4-fenil-1,3-tiazol-2-il)metil]-4,5-diamino-1H-pirazol (1a)

Sustancia de acoplamiento	L	a	B	Color
3-aminofenol	38,44	36,67	19,99	violeta rojizo
5-amino-2-metilfenol	50,30	39,89	42,33	naranja
2-(2,4-diaminofenoxi)etanol·2HCl	26,82	31,23	2,06	violeta
3-dimetilaminofenilurea	32,56	20,94	-25,81	azul

TABLA 2

Sustancia reveladora = triclorhidrato de 1-[[4-(4-aminofenil)-1,3-tiazol-2-il]metil]-4,5-diamino-1H-pirazol (1b)

Sustancia de acoplamiento	L	a	b	Color
3-aminofenol	33,96	35,54	17,61	violeta rojizo
5-amino-2-metilfenol	48,74	42,31	42,95	naranja
2-(2,4-diaminofenoxi)etanol·2HCl	26,41	30,54	1,54	violeta
3-dimetilaminofenilurea	29,03	20,70	-26,44	azul

TABLA 3

Sustancia reveladora = diclorhidrato de 1-[[4-(4-metoxifenil)-1,3-tiazol-2-il]metil]-4,5-diamino-1H-pirazol (1c)

Sustancia de acoplamiento	L	a	b	Color
3-aminofenol	44,45	33,90	18,43	violeta rojizo
5-amino-2-metilfenol	56,03	36,89	42,12	naranja
2-(2,4-diaminofenoxi)etanol·2HCl	32,51	30,50	2,53	violeta
3-dimetilaminofenilurea	39,39	19,81	-26,36	azul

ES 2 276 274 T3

TABLA 4

Sustancia reveladora = diclorhidrato de 1-[[4-(4-fluorofenil)-1,3-tiazol-2-il]metil]-4,5-diamino-1H-pirazol (1d)

Sustancia de acoplamiento	L	a	b	Color
3-aminofenol	42,07	35,04	20,02	violeta rojizo
5-amino-2-metilfenol	55,24	40,35	45,24	naranja
2-(2,4-diaminofenoxi)etanol·2HCl	29,45	31,80	3,17	violeta
3-dimetilaminofenilurea	35,89	21,56	-27,26	azul

TABLA 5

Sustancia reveladora = diclorhidrato de 1-[(4-metil-1,3-tiazol-2-il)metil]-4,5-diamino-1H-pirazol (1e)

Sustancia de acoplamiento	L	a	b	Color
3-aminofenol	34,13	40,31	20,95	violeta rojizo
5-amino-2-metilfenol	48,92	44,70	46,64	naranja
2-(2,4-diaminofenoxi)etanol·2HCl	25,19	34,96	4,32	violeta
3-dimetilaminofenilurea	26,89	26,28	-27,77	azul

TABLA 6

Sustancia reveladora = diclorhidrato de 1-[[4-(2,4-dimetoxifenil)-1,3-tiazol-2-il]metil]-4,5-diamino-1H-pirazol (1f)

Sustancia de acoplamiento	L	a	b	Color
3-aminofenol	50,44	36,12	18,51	violeta rojizo
5-amino-2-metilfenol	60,49	33,89	33,62	naranja
2-(2,4-diaminofenoxi)etanol·2HCl	38,18	29,19	7,31	violeta
3-dimetilaminofenilurea	41,91	19,34	-25,56	azul

TABLA 7

Sustancia reveladora = triclorhidrato de 1-[[4-(2-aminofenil)-1,3-tiazol-2-il]metil]-4,5-diamino-1H-pirazol (1g)

Sustancia de acoplamiento	L	a	b	Color
3-aminofenol	32,44	36,75	18,81	violeta rojizo
5-amino-2-metilfenol	45,02	43,73	41,33	naranja
2-(2,4-diaminofenoxi)etanol·2HCl	23,50	30,27	2,67	violeta
3-dimetilaminofenilurea	25,25	20,78	-24,20	azul

ES 2 276 274 T3

TABLA 8

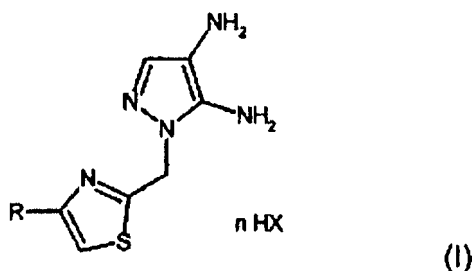
Sustancia reveladora = triclohidrato de 1-{[4-(3-amino-4-clorofenil)-1,3-tiazol-2-il]metil}-4,5-diamino-1H-pirazol (1h)

Sustancia de acoplamiento	L	a	b	Color
3-aminofenol	48,93	36,51	20,57	violeta rojizo
5-amino-2-metilfenol	58,84	34,52	40,3	naranja
2-(2,4-diaminofenoxi)etanol·2HCl	38,25	26,95	3,27	violeta
3-dimetilaminofenilurea	45,30	17,35	-21,56	azul

Todos los datos porcentuales mencionados en la presente solicitud representan porcentajes en peso, siempre que no se indique de otra manera.

REIVINDICACIONES

1. 4,5-diaminopirazoles de fórmula general (I)



donde R representa un grupo alquilo(C1-C6) de cadena lineal o ramificada, un grupo fenilo no sustituido o un grupo fenilo sustituido de forma simple o múltiple, pudiendo elegirse los sustituyentes en el grupo fenilo, independientemente entre sí, entre un átomo de halógeno, un grupo éster de ácido carboxílico(C1-C6), un grupo alcoxi(C1-C6) de cadena lineal o ramificada, un grupo alcoxi(C1-C6) de cadena lineal o ramificada interrumpido por uno o dos heteroátomos, un grupo hidroxietoxi, un grupo dihidroxipropoxi o un grupo nitrilo.

2. 4,5-diaminopirazol según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se selecciona de entre: diclorhidrato de 1-[(4-fenil-1,3-tiazol-2-il)metil]-4,5-diamino-1*H*-pirazol, triclorhidrato de 1-[[4-aminofenil]-1,3-tiazol-2-il]metil]-4,5-diamino-1*H*-pirazol, diclorhidrato de 1-[[4-(4-metoxifenil)-1,3-tiazol-2-il]metil]-4,5-diamino-1*H*-pirazol, diclorhidrato de 1-[[4-(4-fluorofenil)-1,3-tiazol-2-il]metil]-4,5-diamino-1*H*-pirazol, diclorhidrato de 1-[(4-metil-1,3-tiazol-2-il)metil]-4,5-diamino-1*H*-pirazol, diclorhidrato de 1-[[4-(2,4-dimetoxifenil)-1,3-tiazol-2-il]metil]-4,5-diamino-1*H*-pirazol, triclorhidrato de 1-[[4-(2-aminofenil)-1,3-tiazol-2-il]metil]-4,5-diamino-1*H*-pirazol, triclorhidrato de 1-[(4-(3-amino-4-clorofenil)-1,3-tiazol-2-il]metil]-4,5-diamino-1*H*-pirazol, diclorhidrato de 1-[[4-(4-clorofenil)-1,3-tiazol-2-il]metil]-4,5-diamino-1*H*-pirazol, diclorhidrato de 1-[[4-(4-bromofenil)-1,3-tiazol-2-il]metil]-4,5-diamino-1*H*-pirazol, diclorhidrato de 1-[(4-trifluorometil-1,3-tiazol-2-il)metil]-4,5-diamino-1*H*-pirazol y diclorhidrato de 1-[(4-*t*-butil-1,3-tiazol-2-il)metil]-4,5-diamino-1*H*-pirazol.

3. Masa cromófora basada en precursores de colorantes de oxidación, **caracterizada** porque contiene como mínimo un 4,5-diaminopirazol de fórmula general (I) según la reivindicación 1 ó 2.

4. Masa cromófora según la reivindicación 3, **caracterizada** porque contiene el 4,5-diaminopirazol de fórmula general (I) en una cantidad entre un 0,01 y un 20 por ciento en peso.

5. Masa cromófora según la reivindicación 3 ó 4, **caracterizada** porque adicionalmente contiene como mínimo una sustancia de acoplamiento y/o una sustancia reveladora adicional y/o un colorante directo.

6. Producto para el teñido de fibras de queratina que se obtiene mezclando una masa cromófora con un agente oxidante, **caracterizado** porque se utiliza una masa cromófora según una de las reivindicaciones 3 a 5.

7. Producto según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el agente oxidante es peróxido de hidrógeno.

8. Producto según la reivindicación 6 ó 7, **caracterizado** porque la masa cromófora y el agente oxidante se mezclan entre sí en una relación en peso de 5:1 a 1:3.

9. Producto según una de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado** porque consiste en un producto para el teñido del cabello.

10. Procedimiento para la producción de 4,5-diaminopirazoles de fórmula (I) según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el (2*E*/*Z*)-3-anilino-2-nitro-2-propenonitrilo se somete a ciclación con hidrazinacetato de etilo; acto seguido, por aminólisis del grupo éster, se genera el grupo carbonamida; a continuación se lleva a cabo la transformación en la función tioamida mediante el reactivo de Lawesson; a partir de la función tioamida se pueden producir los heterociclos de cadena lateral mediante reacción con las halometil aril cetonas correspondientes; y por último se reduce el grupo nitro en el anillo pirazol.