



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 308 264**

(51) Int. Cl.:
A61K 8/40 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **04790861 .1**

(96) Fecha de presentación : **26.10.2004**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1729723**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **13.12.2006**

(54) Título: **Derivados de naftaleno neutros y catiónicos y colorantes que los contienen para el teñido de fibras de queratina.**

(30) Prioridad: **07.02.2004 DE 10 2004 006 142**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2008

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

(72) Inventor/es: **Speckbacher, Markus;
Braun, Hans-Jürgen y
Chassot, Jessica**

(74) Agente: **Gil Vega, Víctor**

ES 2 308 264 T3

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

Derivados de naftaleno neutros y catiónicos y colorantes que los contienen para el teñido de fibras de queratina.

El objeto de la presente invención consiste en nuevos colorantes de naftaleno catiónicos y sin carga y también en productos para el teñido de fibras de queratina, por ejemplo cabello humano, que contienen dichos compuestos.

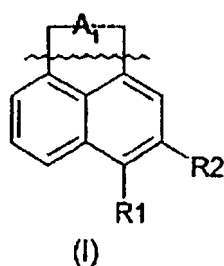
En general, para el teñido de materiales en fibras, en particular de fibras que contienen queratina, tales como pelo, lana o pieles, se utilizan o bien colorantes de oxidación, que se forman mediante el acoplamiento oxidante de uno o más componentes reveladores con uno o más componentes de acoplamiento, o bien colorantes directos. En caso necesario se pueden añadir al sistema oxidante colorantes directos resistentes a la oxidación para obtener efectos de color especiales. Los colorantes directos se incorporan en masas cromóforas adecuadas, que se aplican después sobre las fibras. Este procedimiento, en general denominado "matizado", es fácil de aplicar y sumamente suave y se caracteriza por un deterioro mínimo de las fibras, ya que se puede trabajar sin necesidad de añadir amoníaco o peróxido. Sin embargo, los colorantes utilizados deben cumplir ciertos requisitos. Han de ser inocuos desde el punto de vista toxicológico y dermatológico y deben permitir la obtención de teñidos con la intensidad y el brillo deseados. Además, han de presentar una buena resistencia al lavado, a la luz, al sudor, a los tratamientos de permanente, a los ácidos, las bases y al frotamiento. En cualquier caso, estos teñidos del cabello han de permanecer estables durante como mínimo cuatro a seis semanas bajo las condiciones habituales de la vida cotidiana actual.

Para los productos para el teñido directo no oxidante de fibras de queratina normalmente se requiere una combinación de diferentes colorantes no oxidantes con el fin de obtener determinados tonos. Dado que la variedad de colorantes amarillos, rojos y azules que satisfagan suficientemente todos los requisitos es limitada, sigue existiendo una gran necesidad de colorantes de este tipo. Otra aplicación muy interesante de los colorantes directos consiste en su utilización en productos para la decoloración y teñido simultáneamente. En el caso de estas masas cromóforas, que pueden tener un mayor contenido de agentes oxidantes, se imponen requisitos más estrictos a los colorantes utilizados, en particular en lo que respecta a una resistencia suficiente frente a los agentes oxidantes utilizados.

Hasta la fecha apenas existen colorantes que cumplan las condiciones arriba mencionadas y al mismo tiempo produzcan un resultado de teñido satisfactorio. Por ello, el objetivo de la presente invención consiste en poner a disposición colorantes directos para el teñido de fibras de queratina, en particular de cabello humano, que satisfagan estos requisitos.

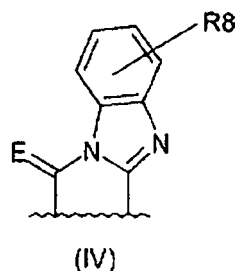
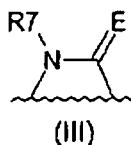
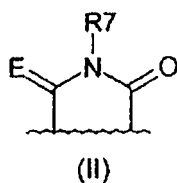
Sorprendentemente se ha comprobado que determinados nuevos derivados de naftaleno de fórmula general (I) pueden ser utilizados como colorantes directos tanto en masas cromóforas sin agentes oxidantes como en masas cromóforas de decoloración con mayor proporción de peróxido y/o persulfato. Además, los productos para el teñido que contienen los colorantes según la invención tienen propiedades tintóreas superiores a las de los productos para el teñido habituales.

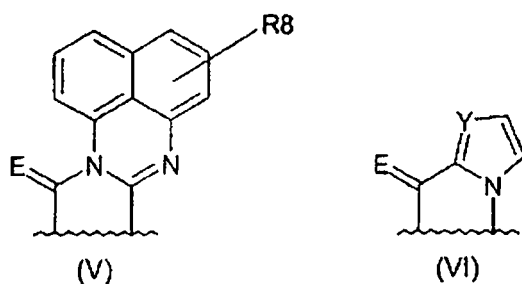
Por consiguiente, el objeto de la presente invención consiste en productos para el teñido de fibras de queratina que contienen derivados de naftaleno de fórmula general (I),



donde

A₁ representa una estructura parcial de fórmulas (II), (III), (IV), (V) y (VI),





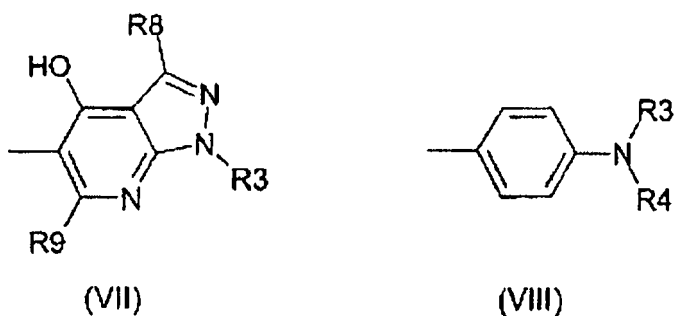
E representa oxígeno o un átomo de azufre;

Y representa un átomo de nitrógeno o (preferentemente) un átomo de nitrógeno cuaternario sustituido con grupos alquilo(C₁-C₆) ramificados o lineales, grupos hidroxialquilo(C₂-C₄) ramificados o lineales o grupos polihidroxialquilo(C₄-C₆) ramificados o lineales;

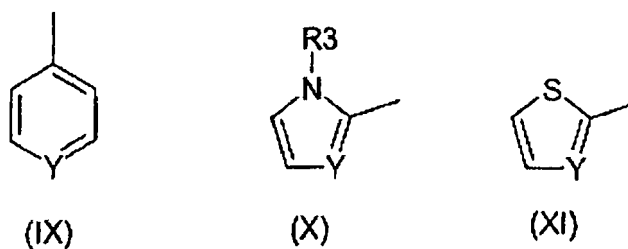
R₁ y R₂ representan, independientemente entre sí, hidrógeno, un grupo -N-R₃R₄, un grupo nitro, un grupo -N=N-R₅ o un grupo -N=C-R₃R₆;

R₃ y R₄, iguales o diferentes, representan hidrógeno, un grupo alquilamino(C₁-C₆), un grupo N,N-dialquilamino(C₁-C₆), un grupo alquilciano(C₁-C₆), un grupo metoximetilo, un grupo terc-butilo, un grupo isopropilo, un grupo alquilo(C₁-C₆), un grupo alquiloxi(C₁-C₆), un grupo hidroxialquilo(C₁-C₆), un grupo de ácido alquil(C₁-C₆) carboxílico, un grupo éster de ácido alquil(C₁-C₆)carboxílico, un grupo amida de ácido alquil(C₁-C₆)carboxílico, un grupo ácido alquilsulfónico(C₁-C₆), un grupo éster de ácido alquilsulfónico(C₁-C₆), un grupo amida de ácido alquilsulfónico(C₁-C₆), un grupo fenilo o un grupo -(L)-B⁺;

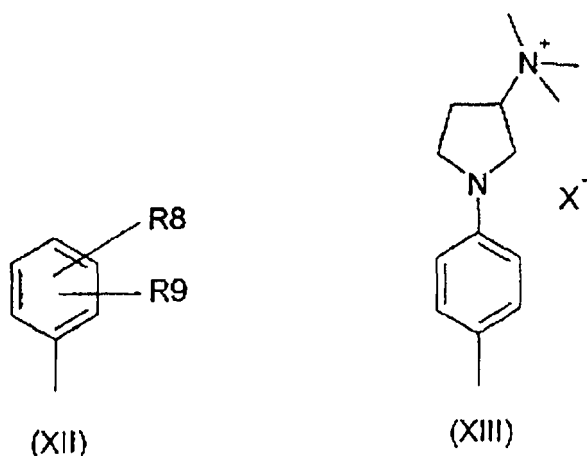
R₅ representa un grupo de fórmulas (VII) u (VIII), siendo especialmente preferente un grupo de fórmula (VIII);



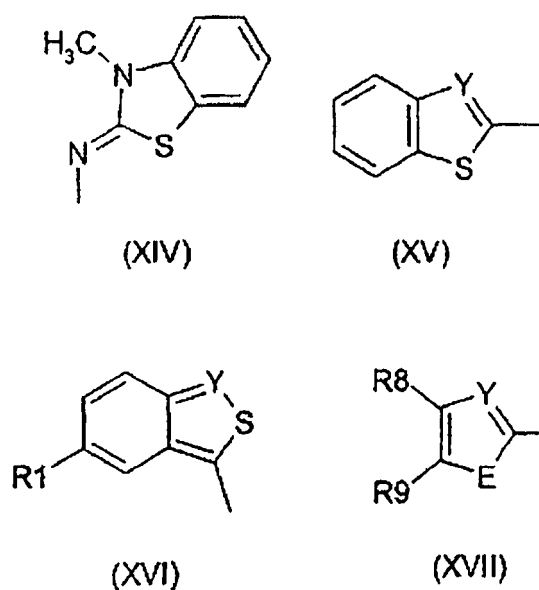
R₆ representa un compuesto de fórmulas (IX), (X) u (XI);



R₇ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo(C₁-C₆) alifático, lineal o ramificado, no sustituido o sustituido con uno o más grupos hidroxilo o con grupos catiónicos de tipo B⁺; un grupo aromático de fórmula general (XII) o (XIII);



o un heterociclo de cinco o seis miembros o (preferentemente) un biciclo heterocíclico de fórmulas generales (XIV), (XV), (XVI) o (XVII);



R⁸ y R⁹, iguales o diferentes, representan hidrógeno, un grupo amino, un grupo alquilamino(C₁-C₆), un grupo N,N-dialquilamino(C₁-C₆), un grupo N,N-(dihidroxialquil(C₁-C₆))amino, flúor, cloro, bromo, yodo, un grupo ciano, un grupo alquilciano(C₁-C₆), un grupo metoximetilo, un grupo terc-butilo, un grupo isopropilo, un grupo alquilo(C₁-C₆), un grupo alquilo(C₁-C₆), un grupo alquilo(C₁-C₆), un grupo hidroxialquilo(C₁-C₆), un grupo hidroxialquilo(C₁-C₆), un grupo ácido alquilcarboxílico(C₁-C₆), un grupo éster de ácido alquilcarboxílico(C₁-C₆), un grupo amida de ácido alquilcarboxílico(C₁-C₆), un grupo ácido alquilsulfónico(C₁-C₆), un grupo éster de ácido alquilsulfónico(C₁-C₆), un grupo amida de ácido alquilsulfónico(C₁-C₆), un grupo fenilo, un grupo ácido sulfónico o un grupo -(L)-B⁺;

L representa un grupileno(C₁-C₆);

B⁺ representa un compuesto de amonio cuaternario heterocíclico aromático, preferentemente un compuesto cuaternario de N-metilimidazol, N-alilimidazol, 2-etilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, piridina, 4-dimetilaminopiridina, pirimidina, pirazol, N-metilpirazol o quinoleína; un compuesto de amonio cuaternario heterocíclico no aromático, en particular un compuesto cuaternario de N-metilmorfolina, N-etilmorfolina o 1-metilpiperidina; un compuesto de alquilamonio cuaternario o un compuesto de arilamonio de fórmula NR_aR_bR_c, donde R_a, R_b y R_c significan, independientemente entre sí, un grupo bencilo, un grupo fenilo o un grupo alquilo(C₁-C₆), en

particular metilo, etilo, propilo, isopropilo o butilo, y donde los grupos alquilo arriba mencionados pueden no estar sustituidos o estar sustituidos con uno o más grupos hidroxilo o amino; o un grupo fosfonio cuaternario, por ejemplo un grupo tributilfosfonio; pero principalmente un grupo trimetilamonio o un grupo trietilamonio;

5 y

X⁻ representa un anión, preferentemente un anión sulfato, un anión fosfato, un anión bifosfato, un anión oxalato, un anión formiato, un anión acetato, un anión citrato, un anión tartrato, un anión malonato, un anión piruvato, un anión cloruro, bromuro, yoduro o un anión metilsulfato; siendo especialmente preferentes los aniones cloruro, bromuro y metilsulfato.

Como colorantes directos neutros o catiónicos adecuados de fórmula general (I) se pueden mencionar, por ejemplo: metilsulfato de 3-((E)-{4-[etil(2-hidroxietil)amino]fenil}diazetil)-8-metil-7-oxo-7H-benzo[de]imidazo[1,2-a]quinolin-8-io, metilsulfato de 3-((E)-[4-hidroxil-1-(2-hidroxietil)-3,6-dimetil-1H-pirazolo[3,4-b]piridin-5-il]diazetil)-8-metil-7-oxo-7H-benzo[de]imidazo[1,2-a]quinolin-8-io, metilsulfato de 3-metil-2-(5-nitro-2-oxobenz[cd]indol-1(2H)-il)-1,3-benzotiazol-3-io, 3-nitro-7H-benzo[de]imidazo[1,2-a]quinolin-7-ona, metilsulfato de 2-(5-(dimetilamino)-2-oxobenz[cd]indol-1(2H)-il)-3-metil-1,3-benzotiazol-3-io, bromuro de 3-{2-[4-(5-(dimetilamino)-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il)(etil)anilino]etil}-1-metil-1H-imidazol-3-io, metilsulfato de 5-((E)-{1-[4-(dimetilamino)fenil]-2-oxo-1,2-dihidrobenc[cd]indol-6-il}diazetil)-4-hidroxil-1-(2-hidroxietil)-3,6,7-trimetil-1H-pirazolo[3,4-b]piridin-7-io, metilsulfato de 3-(dimetilamino)-8-metil-7-oxo-7H-benzo[de]imidazo[1,2-a]quinolin-8-io, 1-{4-[bis(hidroxietil)amino]fenil}-6-nitrobenc[cd]indol-2(1H)-ona, bromuro de 3-{2-[etil-4-(6-nitro-2-oxobenz[cd]indol-1(2H)-il)anilino]etil}-1-metil-1H-imidazol-3-io, bromuro de 4-((E)-{2-(3,4-dimetoxifenil)-1,3-dioxo-2,3-dihidro-1H-benzo[de]isoquinolin-6-il}imino)metil)-1-(2-hidroxietil)piridinio, 2-(3,4-dimetoxifenil)-6-nitro-1H-benzo[de]isoquinolin-1,3(2H)-diona, 1-(3,4-dimetoxifenil)-6-nitrobenc[cd]indol-2(1H)-ona, bromuro de 1-metil-3-{2-[(2Z)-3-metil-1,3-benzotiazol-2(3H)-iliden]amino}-1,3-dioxo-2,3-dihidro-1H-benzo[de]isoquinolin-6-il)amino)etil}-1H-imidazol-3-io, bromuro de 1-(2-hidroxietil)-4-((E)-[(7-oxo-7H-benzimidazo[2,1-a]benzo[de]isoquinolin-2-il)imino]metil}piridinio, bromuro de 1-(2-hidroxietil)-4-((E)-[7-tioxo-7H-benzimidazo[2,1-a]benzo[de]isoquinolin-2-il)imino]metil}piridinio, bromuro de 2-{etil-4-[(E)-(14-oxo-14H-benzo[4,5]isoquinolin[2,1-a]perimidin-9-il)diazetil]anilino}-N,N,N-trimetiletetanoaminio, bromuro de 2-{etil-4-[(E)-(7-oxo-7H-benzimidazo[2,1-a]benzo[de]isoquinolin-2-il)diazetil]anilino}-N,N,N-trimetiletanoaminio, bromuro de 2-{etil-4-[(E)-(7-tioxo-7H-benzimidazo[2,1-a]benzo[de]isoquinolin-2-il)diazetil]anilino}-N,N,N-trimetiletanoaminio, bromuro de 2-[4-[(E)-(1,3-dioxo-2,3-dihidro-1H-benzo[de]isoquinolin-6-il)diazetil](etil)anilino]-N,N,N-trimetiletanoaminio, bromuro de 1-(2-hidroxietil)-4-((E)-{2-[(2Z)-3-metil-1,3-benzotiazol-2(3H)-iliden]amino}-1,3-dioxo-2,3-dihidro-1H-benzo[de]isoquinolin-5-il)imino)metil}piridinio, bromuro de 4-((E)-[(1,3-dioxo-2,3-dihidro-1H-benzo[de]isoquinolin-6-il)imino]metil)-1-(2-hidroxietil)piridinio, bromuro de 2-[4-((E)-{1-[4-(dimetilamino)fenil]-2-oxo-1,2-dihidrobenc[cd]indol-5-il]diazetil)(etil)anilino]-N,N,N-trimetiletanoaminio, dibromuro de 3-{2-[etil-4-(2-oxo-5-((E)-{3,4,6-trimetil-1-[2-(1-metil-1H-imidazol-3-io-3-il)etil]-1H-pirazolo[3,4-b]piridin-5-il]diazetil)benzo[cd]indol-1(2H)-il)anilino]etil}-1-metil-1H-imidazol-3-io, bromuro de 1-(2-hidroxietil)-4-((E)-{2-[(2Z)-3-metil-1,3-benzotiazol-2(3H)-iliden]amino}-1,3-dioxo-2,3-dihidro-1H-benzo[de]isoquinolin-6-il)imino)metil}piridinio, metilsulfato de 2-(6-(dimetilamino)-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il)-3,4,5-trimetil-1,3-tiazol-3-io, metilsulfato de 2-(5-(dimetilamino)-2-oxobenz[cd]indol-1(2H)-il)-3,4,5-trimetil-1,3-tiazol-3-io, bromuro de 3-{2-[etil-4-(6-nitro-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il)anilino]etil}-1-metil-1H-imidazol-3-io, bromuro de 3-{2-[5-metoxi-2-(6-nitro-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il)anilino]etil}-1-metil-1H-imidazol-3-io, 2-[(3-metil-1,3-benzotiazol-2(3H)-iliden]amino]-6-nitro-1H-benzo[de]isoquinolin-1,3(2H)-diona, 2-(1,3-benzotiazol-2-il)-6-nitro-1H-benzo[de]isoquinolin-1,3(2H)-diona, bromuro de 1-(2-hidroxietil)-4-((E)-[(14-oxo-14H-benzo[4,5]isoquinolin[2,1-a]perimidin-9-il)imino]metil}piridinio y 2-{2-[(2-hidroxietil)amino]-4-metoxifenil}-5-nitro-1H-benzo[de]isoquinolin-1,3(2H)-diona.

Algunos compuestos preferentes de fórmula general (I) son:

50

metilsulfato de 3-((E)-{4-[etil(2-hidroxietil)amino]fenil}diazetil)-8-metil-7-oxo-7H-benzo[de]imidazo[1,2-a]quinolin-8-io, metilsulfato de 3-((E)-[4-hidroxil-1-(2-hidroxietil)-3,6-dimetil-1H-pirazolo[3,4-b]piridin-5-il]diazetil)-8-metil-7-oxo-7H-benzo[de]imidazo[1,2-a]quinolin-8-io, metilsulfato de 3-metil-2-(5-nitro-2-oxobenz[cd]indol-1(2H)-il)-1,3-benzotiazol-3-io, metilsulfato de 2-(5-(dimetilamino)-2-oxobenz[cd]indol-1(2H)-il)-3-metil-1,3-benzotiazol-3-io, metilsulfato de 5-((E)-{1-[4-(dimetilamino)fenil]-2-oxo-1,2-dihidrobenc[cd]indol-6-il}diazetil)-4-hidroxil-1-(2-hidroxietil)-3,6,7-trimetil-1H-pirazolo[3,4-b]piridin-7-io, 1-{4-[bis(hidroxietil)amino]fenil}-6-nitrobenc[cd]indol-2(1H)-ona, bromuro de 3-{2-[etil-4-(6-nitro-2-oxobenz[cd]indol-1(2H)-il)anilino]etil}-1-metil-1H-imidazol-3-io, bromuro de 1-(2-hidroxietil)-4-((E)-[(7-oxo-7H-benzimidazo[2,1-a]benzo[de]isoquinolin-2-il)imino]metil}piridinio, bromuro de 4-((E)-[(1,3-dioxo-2,3-dihidro-1H-benzo[de]isoquinolin-6-il)imino]metil)-1-(2-hidroxietil)piridinio, bromuro de 2-[4-((E)-{1-[4-(dimetilamino)fenil]-2-oxo-1,2-dihidrobenc[cd]indol-5-il]diazetil)(etil)anilino]-N,N,N-trimetiletanoaminio, 2-[(3-metil-1,3-benzotiazol-2(3H)-iliden]amino]-6-nitro-1H-benzo[de]isoquinolin-1,3(2H)-diona, 2-(1,3-benzotiazol-2-il)-6-nitro-1H-benzo[de]isoquinolin-1,3(2H)-diona, bromuro de 1-(2-hidroxietil)-4-((E)-[(14-oxo-14H-benzo[4,5]isoquinolin[2,1-a]perimidin-9-il)imino]metil}piridinio y 2-{2-[(2-hidroxietil)amino]-4-metoxifenil}-5-nitro-1H-benzo[de]isoquinolin-1,3(2H)-diona.

65

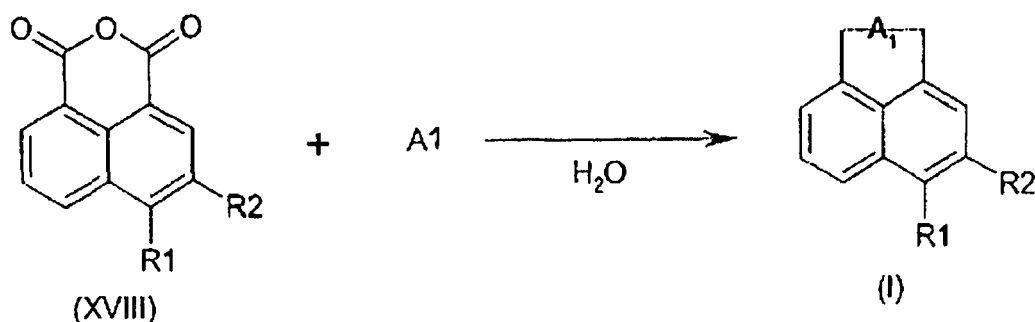
Los derivados de naftaleno de fórmula general (I) según la invención se pueden producir mediante procedimientos de síntesis conocidos a partir de componentes que se pueden obtener comercialmente o preparar con facilidad.

Como etapas previas de naftaleno de fórmula general (XVIII) se pueden utilizar, por ejemplo, los siguientes anhídridos: anhídrido de ácido 4-nitronaftaleno-1,8-dicarboxílico y anhídrido de ácido 3-nitronaftaleno-1,8-dicarboxílico.

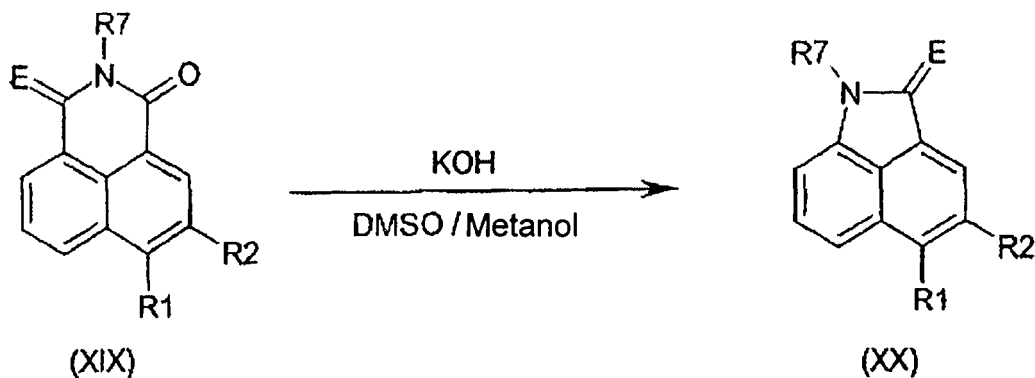
Mediante reacciones de condensación a alta temperatura en disolventes adecuados, por ejemplo en ácido acético glacial, DMF o imidazol fundido, a partir del anhídrido de ácido naftaleno-1,8-dicarboxílico de fórmula (XVIII) con aminas primarias alifáticas, aromáticas o heterocíclicas y también hidrazonas (A1) se pueden preparar de acuerdo con el Esquema 1 las imidas, amidinas o isoamidinas correspondientes sustituidas de forma asimétrica.

Las lactamas (XX) se pueden preparar de acuerdo con H, Langhals y col. (Angew. Chem. **1995**, 107, 2436-2439; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1995**, 34, 2234-2236) y EP 0 769 532 A1, mediante una reacción de estrechamiento de anillo en una mezcla de DMSO/metanol bajo condiciones muy alcalinas a partir de cualquier derivado bisimida (XIX) (Esquema 2).

Esquema 1



Esquema 2



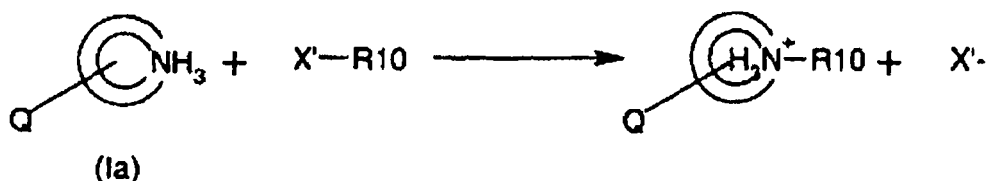
Los compuestos representantes catiónicos se pueden preparar fácilmente mediante la introducción de un grupo catiónico (Esquema 3) o mediante la cuaternización de átomos de nitrógeno heterocíclicos (Esquema 4).

Esquema 3



De acuerdo con el Esquema 3, los compuestos de fórmula general Q-L-Hal, donde el grupo Q representa un derivado de naftaleno neutro de fórmula (I) y L representa alquilo (C₁-C₆) (Hal representa cloro, bromo o yodo), se someten a reacción mediante sustitución neutrófila en disolventes apróticos dipolares con compuestos de tipo B, representando B un compuesto heterocíclico aromático, preferentemente N-metilimidazol, N-alilimidazol, 2-etilimidazol o 1,2-dimetilimidazol, piridina, 4-dimetilaminopiridina, pirimidina, pirazol, N-metilpirazol o quinolina; o un compuesto heterocíclico no aromático, en particular N-metilmorfolina, N-etilmorfolina o 1-metilpiperidina; o un compuesto alquilo o arilo de fórmula NR_aR_bR_c, donde R_a, R_b y R_c tienen el significado arriba indicado, por ejemplo un grupo trimetilamino, un grupo trietilamino o un grupo tributilamino; o un grupo organofosforado terciario ("fosfina terciaria").

Esquema 4



De acuerdo con el Esquema 4, los átomos de nitrógeno heterocíclicos se cuaternizan en los derivados de naftaleno neutros correspondientes de fórmula (Ia) con agentes de alcalinización de fórmula general $X'-R_{10}$, donde X' representa cloro, bromo, yodo o metilsulfato y R_{10} representa grupos alquilo (C_1-C_6), grupos hidroxialquilo (C_1-C_3) o grupos polihidroxialquilo (C_4-C_6).

Preferentemente, los productos para el teñido según la invención contienen los derivados de naftaleno de fórmula general (I) en una cantidad entre el 0,01 y el 10 por ciento en peso, en particular entre el 0,1 y el 8 por ciento en peso.

Además de los colorantes de fórmula general (I), los productos para el teñido según la invención (a) pueden contener adicionalmente otros colorantes directos conocidos del grupo consistente en nitrocolorantes, colorantes azoicos, colorantes de antraquinona y colorantes de trifenilmetano, solos o combinados entre sí, por ejemplo:

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), 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-amino-4-[(2-hidroxietil)amino]-2-nitrobenceno (HC Red nº 7), 2-amino-4,6-dinitrofenol, 1,4-diamino-2-nitrobenceno (CI 76070), 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-2-nitro-1-[(prop-2-en-1-il)amino]benceno, 4-amino-3-nitrofenol, 4-[(2-hidroxietil)amino]-3-nitrofenol, 4-[(2-nitrofenil)amino]fenol (HC Orange nº 1), 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-etilamino-4-nitrofenol, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, 4-[(3-hidroxipropil)amino]-3-nitrofenol, 2,5-diamino-6-nitropiridina, 3-amino-6-(metilamino)-2-nitropiridina, 1,2,3,4-tetrahidro-6-nitroquinoxalina, 7-amino-3,4-dihidro-6-nitro-2H-1,4-benzoxacina (HC Red nº 14), 1,2-diamino-4-nitrobenceno (CI 76020), 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-amino-2-metil-6-nitrobenceno, 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), 2,4-dinitro-1-hidroxinaftaleno; 1,4-di[(2,3-dihidroxipropil)amino]-9,10-antraquinona, 1,4-di[(2-hidroxietil)amino]-9,10-antraquinona (CI 61545, Disperse blue 23), 1-amino-4-hidrox-9,10-antraquinona (CI 60710, Disperse Red 15), 1-hidrox-4-[(4-metil-2-sulfofenil)amino]-9,10-antraquinona, ácido 7-beta-D-glucopiranosil-9,10-dihidro-1-metil-9,10-dioxo-3,5,6,8-tetrahidrox-2-antracenocarboxílico (CI 75470, Natural Red 4), 1-[(3-aminopropil)amino]-9,10-antraquinona (HC Red nº 8), 1,4-diamino-9,10-antraquinona (CI 61100, Diperse Violet nº 1), 1-amino-4-(metilamino)-9,10-antraquinona (CI 61105, Disperse Violet nº 4, Solvent Violet nº 12), N-(6-[(3-cloro-4-(metilamino)fenil)imino]-4-metil-3-oxo-1,4-ciclohexadien-1-il)urea (HC Red nº 9), 2-[(4-(di(2-hidroxietil)amino)fenil)amino]-5-[(2-hidroxietil)amino]-2,5-ciclohexadien-1,4-diona (HC Green nº 1), 2-hidrox-1,4-naftoquinona (CI 75480, Natural Orange nº 6), 1,2-dihidro-2-(1,3-dihidro-3-oxo-2H-indol-2-iliden)-3H-indol-3-ona (CI 73000), 1,3-bis-(dicianometilen)indano; cloruro de di[4-(dietilamino)fenil][4-(etilamino)naftil]carbenio (CI 42595; Basic blue nº 7), cloruro de di[4-(dimetilamino)fenil][4-(fenilamino)naftil]carbenio (CI 44045; Basic Blue nº 26), Basic Blue nº 77, cloruro de 8-amino-2-bromo-5-hidrox-4-imino-6-[(3-(trimetilamonio)fenil)amino]-1(4H)-naftalinona (CI 56059; Basic Blue nº 99), cloruro de tri(4-amino-3-metilfenil)carbenio (CI 42520; Basic Violet nº 2), cloruro de di(4-aminofenil)(4-amino-3-metilfenil)carbenio (CI 42510; Basic Violet nº 14), cloruro de 1-[(4-aminofenil)azo]-7-(trimetilamonio)-2-naftol (CI 12250; Basic Brown nº 16), cloruro de 3-[(4-amino-2,5-dimetoxifenil)azo]-N,N,N-trimetilbencenoaminio (CI 112605, Basic Orange nº 69), cloruro de 1-[(4-amino-2-nitrofenil)azo]-7-(trimetilamonio)-2-naftol (Basic Brown nº 17), cloruro de 1-[(4-amino-3-nitrofenil)azo]-7-(trimetilamonio)-2-naftol (CI 12251; Basic Brown nº 17), cloruro de 2-[(4-aminofenil)azo]-1,3-dimetil-1H-imidazol-3-io (Basic Orange nº 31), cloruro de 3,7-diamino-2,8-dimetil-5-fenilfenacinio (CI 50240; Basic Red nº 2),

ES 2 308 264 T3

cloruro de 1,4-dimetil-5-[(4-(dimetilamino)fenil)azo]-1,2,4-triazolio (CI 11055; Basic Red nº 22), cloruro de 1,3-dimetil-2-((4-dimetilamino)fenil)azo-1*H*-imidazol-3-io (Basic Red nº 51), cloruro de 2-hidroxi-1-[(2-metoxifenil)azo]-7-(trimetilamonio)naftaleno (CI 12245; Basic Red nº 76), cloruro de 3-metil-1-fenil-4-[(3-(trimetilamonio)fenil)azo]pirazol-5-ona (CI 12719; Basic Yellow nº 57), metilsulfato de 1-metil-4-((metilfenilhidrazono)metil)piridinio (Basic Yellow nº 87), metilsulfato de 1-(2-morfolinopropilamino)-4-hidroxi-9,10-antraquinona, cloruro de 1-[(3-dimetilpropilaminio)propil]amino-4-(metilamino)-9,10-antraquinona; 1-[di(2-hidroxi)etil]amino-3-metil-4-[(4-nitrofenil)azo]benceno (CI 11210, Disperse Red nº 17), 1-[di(2-hidroxi)etil]amino-4-[(4-nitrofenil)azo]benceno (Disperse Black nº 9), 4-[(4-aminofenil)azo]-1-[di(2-hidroxi)etil]amino-3-metilbenceno (HC Yellow nº 7), 2,6-diamino-3-[(piridin-3-il)azo]piridina y 2-((4-(etil(2-hidroxi)etil)amino)-2-metilfenil)azo)-5-nitro-1,3-tiazol (CI 111935; Disperse blue nº 106).

El producto para el teñido según la invención (b), que contiene adicionalmente agentes oxidantes, en particular peróxido de hidrógeno o aductos de peróxido de hidrógeno (por ejemplo percarbonato de sodio o peróxido de urea) y/o persulfatos (por ejemplo persulfato de amonio, persulfato de sodio o persulfato de potasio) y/o perboratos, además de los colorantes de fórmula general (I) también puede contener otros colorantes directos conocidos estables frente a los agentes oxidantes, por ejemplo 3-(2',6'-diaminopiridil-3'-azo)piridina (= 2,6-diamino-3-((piridin-3-il)azo)piridina), 2-((4-(etil(2-hidroxi)etil)amino)-2-metilfenil)azo)-5-nitro-1,3-tiazol (Disperse Blue 106), N,N-di(2-hidroxi)etil-3-metil-4-((4-nitrofenil)azo)anilina (Disperse Red 17, CI 11210), cloruro de 3-dietilamino-7-(4-dimetilaminofenilazo)-5-fenilfenacina (CI 11050), 4-(2-tiazolilazo)resorcina, sal sódica de ácido 4-(((4-fenilamino)azo)bencenosulfónico (Orange IV), 1-((3-aminopropil)amino)-9,10-antracenediona (HC Red nº 8), 3',3'',4,5,5',5'',6,7-octabromofenolsulfonaftaleína (Tetrabromophenol Blue), 1-((4-amino-3,5-dimetilfenil)-(2,6-diclorofenil)metileno)-3,5-dimetil-4-imino-2,5-ciclohexadieno - ácido fosfórico (1:1) (Basic Blue 77), 3',3'',5',5''-tetrabromo-*m*-cresolsulfonaftaleína, sal disódica de ácido 2,4-dinitro-1-naftol-7-sulfónico (Acid Yellow 1, CI 10316), sal sódica de ácido 4-[2'-hidroxi-1'-naftil]azo]bencenosulfónico (Acid Orange 7, CI 15510), sal disódica de 3',6'-dihidroxi-2',4',5',7'-tetrayodoespiro[isobenzofuran-1(3*H*),9'(9*H*)-xanten]-3-ona (Acid Red 51, CI 45430), sal disódica de ácido 6-hidroxi-5-((2-metoxi-5-metil-4-sulfofenil)azo)-2-naftalenosulfónico (FD&C Red 40, CI 16035), sal sódica de 2,4-dinitro-1-naftol (Acid Yellow 24; CI 10315), sal disódica de 2',4',5',7'-tetrabromo-4,5,6,7-tetracloro-3',6'-dihidroxiespiro (isobenzofuran-1(3*H*),9'[9*H*]xanten]-3-ona (Acid Red 92; CI 45410), sal sódica de ácido 4-(2-hidroxi-1-naftilazo)-3-metilbencenosulfónico (Acid Orange 8, CI 15575), 2-amino-1,4-naftalendiona, ditizona (1,5-difeniltiocarbazona), N-(2-hidroxi)etil)-2-nitro-4-trifluorometil]anilina (HC Yellow 13), N-(2-hidroxi)etil)-4-nitroanilina y 4-cloro-N-(2,3-dihidroxipropil)-2-nitroanilina.

El producto según la invención puede contener los colorantes directos adicionales arriba mencionados en una cantidad total de entre aproximadamente el 0,01 y el 4 por ciento en peso, presentando el producto para el teñido según la invención preferentemente un contenido total de colorantes de entre aproximadamente el 0,01 y el 10 por ciento en peso, en particular de entre el 0,1 y el 5 por ciento en peso.

El producto para el teñido según la invención puede contener además todos los aditivos conocidos y habituales para este tipo de preparados, por ejemplo aceites perfumados, formadores de complejos, ceras, conservantes, espesantes, alginatos, goma guar, sustancias para el cuidado del cabello, por ejemplo polímeros catiónicos o derivados de lanolina, o sustancias tensioactivas aniónicas, no iónicas, anfóteras o catiónicas. Preferentemente se utilizan sustancias tensioactivas anfóteras o no iónicas, por ejemplo agentes tensioactivos de betaína, propionatos y glicinatos, por ejemplo cocoanfodiglicinatos o cocoanfodiglicinatos, agentes tensioactivos etoxilados con 1 a 1.000 unidades de óxido de etileno, preferentemente con 1 a 300 unidades de óxido de etileno, por ejemplo alcoxilatos de glicéridos, por ejemplo aceite de ricino etoxilado con 25 unidades de óxido de etileno, poliglicolamidas, alcoholes etoxilados y alcoholes grasos etoxilados (alcoxilatos de alcoholes grasos) y ésteres de azúcares de ácidos grasos etoxilados, en particular sorbitan éster de ácidos grasos etoxilados. Los componentes arriba mencionados se utilizan en las cantidades habituales para estos fines, por ejemplo las sustancias tensioactivas en una concentración entre el 0,1 y el 30 por ciento en peso y las sustancias para el cuidado del cabello en una cantidad entre el 0,1 y el 5 por ciento en peso. El producto para el teñido según la invención, en especial si se trata de un producto para el teñido del cabello, se puede presentar en forma de solución acuosa o acuoso-alcohólica, de crema, gel, emulsión o espuma en aerosol. Además, el producto para el teñido del cabello puede estar confeccionado tanto en forma de un preparado de un solo componente como en forma de un preparado multicomponente, por ejemplo en forma de un preparado de dos componentes, donde el derivado de colorante de fórmula general (I) se envasa por separado del resto de ingredientes y el producto para el teñido del cabello listo para el uso se prepara justo antes de su utilización, mezclando los dos componentes. Si los colorantes se han de utilizar junto con un agente oxidante, el producto para el teñido también puede estar confeccionado en forma de un preparado de 2 componentes en el que un componente contiene el agente oxidante y el otro componente contiene el resto de los ingredientes del producto, pudiendo el agente oxidante consistir, en caso dado, también en varios componentes (por ejemplo 1. peróxido de hidrógeno y 2. persulfato).

El producto para el teñido según la invención presenta un pH de aproximadamente 2 a 10, preferentemente de aproximadamente 5 a 10 y en particular un pH entre neutro y básico de aproximadamente 7 a 10. Para regular el pH según la invención son adecuados ácidos o bases tanto orgánicos como inorgánicos. Como ácidos adecuados se pueden mencionar principalmente ácidos α -hidroxicarboxílicos, por ejemplo ácido glicólico, ácido láctico, ácido tartárico, ácido cítrico o ácido málico, ácido ascórbico, lactona de ácido glucónico, ácido acético, ácido clorhídrico o ácido fosfórico, y también mezclas de estos ácidos. Como bases adecuadas se pueden mencionar principalmente carbonato sódico, bicarbonato sódico, alanolaminas, por ejemplo monoetanolamina o trietanolamina, amoniaco, aminometilpropanol e hidróxido sódico.

ES 2 308 264 T3

El producto para el teñido según la invención se utiliza normalmente de la siguiente manera: sobre las fibras se aplica una cantidad suficiente para el teñido, por regla general aproximadamente entre 30 y 120 gramos del producto para el teñido (en caso dado añadiendo un agente oxidante adecuado), se deja que el producto para teñido actúe a una temperatura de aproximadamente 15 a 45 grados Celsius durante aproximadamente 1 a 60 minutos, preferentemente de 5 a 30 minutos, a continuación las fibras se enjuagan a fondo con agua, dado el caso se lavan con un champú y acto seguido se secan.

Si no se añade ningún agente oxidante a la masa cromófora, el producto para el teñido anteriormente descrito puede contener polímeros naturales o sintéticos o polímeros modificados de origen natural habituales para productos cosméticos, de modo que, simultáneamente con el teñido, se obtiene una fijación del cabello. Estos productos se denominan en general fijadores de tono o fijadores de color.

Entre los polímeros sintéticos conocidos en la cosmética para este fin se mencionan, por ejemplo, polivinilpirrolidona, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico o compuestos poliacrílicos como ácido poliacrílico o ácido polimetacrílico, polímeros básicos de ésteres de ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico y alcohol amínico, por ejemplo sus sales o productos de cuaternización, poliacrilonitrilo, acetatos de polivinilo y también copolímeros de este tipo de compuestos, por ejemplo polivinilpirrolidona/acetato de vinilo; mientras que como polímeros naturales o polímeros naturales modificados se puede utilizar por ejemplo quitosana (quitina desacetilada) o derivados de quitosana.

El producto para el teñido según la invención puede contener los polímeros arriba mencionados en las cantidades habituales para estos fines, en particular en una cantidad de entre aproximadamente el 1 y el 5 por ciento en peso. El pH del fijador de tono o fijador de color oscila preferentemente entre 6 y 9.

El producto para el teñido con fijación adicional se utiliza de forma habitual y conocida mediante humectación del cabello con el fijador, disposición (marcado) del cabello en el peinado deseado y secado subsiguiente.

El producto para el teñido según la invención posibilita un teñido excelente, uniforme, intenso y sumamente duradero de fibras de queratina (por ejemplo cabello humano, lana o pieles) sin que se produzca ninguna coloración digna de mención de la piel o del cuero cabelludo, perdura durante cinco o más lavados del cabello sin que se produzca ninguna pérdida notable de su color.

Los derivados de naftaleno de fórmula general (I) posibilitan un teñido uniforme, intenso y brillante de las fibras, en particular de fibras de queratina como cabello humano, pero también lana o pieles, bajo condiciones no agresivas y compatibles con la piel, presentando los teñidos una estabilidad extraordinariamente buena frente a la luz, el sudor y el lavado con champú. Además, con una estimulación especial, por ejemplo con luz UV, en determinados casos se observa una marcada fluorescencia de los sólidos de las fibras teñidas.

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

Ejemplos

Ejemplo 1

Síntesis de bromuro de 4-[(E)-[(1,3-dioxo-2,3-dihidro-1H-benzo[de]isoquinolin-6-il)imino]metil]-1-(2-hidroxietil)piridinio

Paso 1

Síntesis de 6-[(E)-4-piridinilmetiliden]amino}-1H-benzo[de]-isoquinolin-1,3(2H)-diona

3 g (14,13 mmol) de imida de ácido 4-aminonaftalen-1,8-dicarboxílico y 7,56 g (70,65 mmol) de 4-piridincarbaldéhidó se agitan durante 2 horas a 80°C en 180 ml de una mezcla 2:1 de ácido sulfúrico concentrado y ácido acético glacial. A continuación, la carga se vierte sobre hielo y lentamente se neutraliza o se ajusta a un valor ligeramente alcalino (aproximadamente pH=8) con NaOH. El sedimento precipitado se aspira, se lava con mucha agua y se seca en vacío.

Rendimiento: 2,28 g (54% del valor teórico), polvo amarillo luminoso.

¹H-NMR (d₆-DMSO/300 MHz): δ = 6,46 (s, 1H), 7,52-7,56 (m, 2H, aromát.), 7,20 (d, J=5,7 Hz, 2H, piridilo), 8,38 (m, 1H, aromát.), 8,65 (d, J=5,7 Hz, 2H, piridilo), 8,71-8,73 (, 2H, aromát.), 11,41 (s, 1H, N-H).

Paso 2

Síntesis de bromuro de 4-[(E)-[(1,3-dioxo-2,3-dihidro-1H-benzo[de]isoquinolin-6-il)imino]metil]-1-(2-hidroxietil)piridinio

A una solución de 1,13 g (3,75 mmol) de 6-[(E)-4-piridinilmetiliden]-amino}-1H-benzo[de]isoquinolin-1,3(2H)-diona en 60 ml de acetonitrilo o acetona se añaden gota a gota 2,34 g (18,75 mmol) de brometanol y a continuación

ES 2 308 264 T3

la solución se calienta bajo reflujo durante 1 hora. Después de concentrar la solución a aproximadamente 1/3 de la cantidad de disolvente y enfriarla a temperatura ambiente, el precipitado se aspira, se lava con acetato de etilo y se seca en vacío.

5 Rendimiento: 0,59 g (37% del valor teórico), polvo amarillo oscuro.

¹H-NMR (d₆-DMSO/300 MHz): δ = 3,58 (t, J=13,5 Hz, 2H, etilo), 4,01 (t, J=13,5 Hz, 2H, etilo), 6,45 (s, 1H), 7,54-7,58 (m, 2H, aromát.), 7,19 (d, J=5,8 Hz, 2H, piridilo), 8,40 (m, 1H, aromát.), 8,63 (d, J=5,8 Hz, 2H, piridilo), 8,72-8,75 (m, 2H, aromát.), 11,39 (s, 1H, N-H).

Ejemplo 2

15 *Síntesis de bromuro de 3-{2-[etil-4-(6-nitro-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il)anilino]etil}-1-metil-1H-imidazol-3-io*

Paso 1

20 *Síntesis de 2-{4-[etil(2-hidroxietil)amino]fenil}-6-nitro-1H-benzo[de]isoquinolin-1,3(2H)-diona*

2,0 g (8,22 mmol) de anhídrido de ácido 4-nitronaftalen-1,8-dicarboxílico y 2,68 g de sulfato-monohidrato de N-etil-N-(2-hidroxietil)-p-fenilendiamina (9,04 mmol) se agitan durante 1 hora a 130°C bajo atmósfera de argón en 12 g de imidazol fundido. Después de enfriar la carga, ésta se vierte en 400 ml de ácido clorhídrico 2N, el precipitado se aspira, se lava con agua y se seca. El producto así obtenido se utiliza en el paso 2 sin ninguna purificación adicional.

Paso 2

30 *Síntesis de 2-{4-[(2-bromoetil)(etil)amino]fenil}-6-nitro-1H-benzo[de]isoquinolin-1,3(2H)-diona*

1,5 g (3,7 mmol) de 2-{4-[etil(2-hidroxietil)amino]fenil}-6-nitro-1H-benzo[de]isoquinolin-1,3(2H)-diona se disuelven en 80 ml de cloroformo y se calientan a ebullición. Después se añaden gota a gota 10,7 ml (11,1 mmol) de tribromuro de fósforo durante 20 minutos y la solución se cuece bajo reflujo durante otras 2 horas. A continuación se vierte sobre hielo y la fase acuosa se extrae con cloroformo. Las fases orgánicas reunidas se secan sobre sulfato de magnesio. La limpieza tiene lugar mediante cromatografía en columna en gel de sílice con tolueno como eluyente.

35 Rendimiento: 0,90 g (52% del valor teórico), polvo rojo oscuro.

40 ¹H-NMR (d₆-DMSO/300 MHz): δ = 1,12 (t, J=8,1 Hz, 3H), 1,86 (q, 2H), 3,58 (t, J=6,9 Hz, 2H), 4,01 (t, J=6,9 Hz, 2H), 6,96 (d, J=4,2 Hz, 2H, fenilo), 7,83 (d, J=7,6 Hz, 1H, naftaleno), 7,95 (d, J=4,4 Hz, 2H, fenilo), 8,33 (d, J=8,1 Hz, 1H, naftaleno), 8,52 (d, J=8,8 Hz, 1H, naftaleno), 8,67 (d, J=8,0 Hz, 1H, naftaleno), 9,13 (d, J=8,6 Hz, 1H, naftaleno).

Paso 3

45 *Síntesis de bromuro de 3-{2-[etil-4-(6-nitro-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il)anilino]etil}-1-metil-1H-imidazol-3-io*

0,5 g (1,07 mmol) de 2-{4-[(2-bromoetil)(etil)amino]fenil}-6-nitro-1H-benzo[de]isoquinolin-1,3(2H)-diona se disuelven en 40 ml de acetonitrilo. Después de añadir 0,44 g (5,35 mmol) de N-metilimidazol, la carga se agita bajo reflujo durante 2 horas. Después de retirar el disolvente en vacío, el precipitado se filtra, se lava con acetato de etilo y se seca.

50 Rendimiento: 0,32 g (54% del valor teórico), polvo castaño rojizo.

55 UV/Vis (DMSO): $\lambda_{\text{máx}}$ = 409,520 nm.

Ejemplo 3

60 *Síntesis de 2-[(3-metil-1,3-benzotiazol-2(3H)iliden)amino]-6-nitro-1H-benzo[de]isoquinolin-1,3(2H)-diona*

Mediante condensación (síntesis y procesamiento análogos al Ejemplo 2, Paso 1) de clorhidrato-hidrato de 2,3-dihidro-3-metil-2-benzotiazolonhidrazona con anhídrido de ácido 4-nitronaftalen-1,8-dicarboxílico en imidazol se obtiene el producto en forma de un polvo amarillo. La purificación tiene lugar mediante cromatografía en columna en gel de sílice.

65 UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\text{máx}}$ = 301,345 nm.

ES 2 308 264 T3

Ejemplo 4

Síntesis de 2-(1,3-benzotiazol-2-il)-6-nitro-1H-benzo[de]isoquinolin-1,3(2H)-diona

- 5 Análogamente al Ejemplo 3, a partir de 2-aminobenzotiazol y anhídrido de ácido 4-nitronaftalen-1,8-dicarboxílico en imidazol se aísla el producto en forma de un polvo amarillo anaranjado. La purificación se lleva a cabo mediante cromatografía en columna en gel de sílice.

10 UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\text{máx}} = 345,379 \text{ nm}$.

Ejemplo 5

Síntesis de 2-{2-[(2-hidroxietil)amino]-4-metoxifenil}-5-nitro-1H-benzo[de]isoquinolin-1,3(2H)-diona

- 15 La reacción de N-(2-hidroxietil)-5-metoxi-2-aminoanilina con anhídrido de ácido 3-nitronaftalen-1,8-dicarboxílico en imidazol (síntesis y procesamiento análogos al Ejemplo 2, Paso 1) da como resultado el producto en forma de un polvo rojo oscuro. El producto crudo se filtra a través de gel de sílice en una mezcla etanol/acetona para purificarlo.

20 UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\text{máx}} = 411,524 \text{ nm}$.

Ejemplo 6

- 25 *Producto para el teñido del cabello (sin agente oxidante)*

	2,5 mmol	Colorante de fórmula general (I)
30	5,0 g	Etanol
	4,0 g	Decilpoliglucosa
	0,2 g	Hidrato de sal disódica de ácido etilendiaminotetraacético
35	hasta 100,0 g	Agua desionizada

- 40 La solución de teñido se ajusta a un pH 7 a 10 mediante adición de amoníaco.

El teñido del cabello se lleva a cabo aplicando sobre el cabello una cantidad del producto de teñido suficiente para teñir el cabello. Después de un tiempo de actuación de 30 minutos a 40°C, el cabello se enjuaga con agua templada y se seca. Los resultados de teñido están resumidos más abajo, en la Tabla 1.

- 45 *Ejemplo 7*

Producto para el teñido del cabello (con agente oxidante)

50	0,100 g	Colorante de fórmula general (I)
	1,000 g	Persulfato de potasio
	1,500 g	Persulfato de amonio
55	1,200 g	Silicato sódico
	0,625 g	Óxido de magnesio
60	0,250 g	Hidroxietilcelulosa
	0,300 g	Perlas de jabón
	0,100 g	Ácido silícico disperso
65	0,025 g	EDTA-disodio
	10,000 g	Peróxido de hidrógeno (12% en agua)

ES 2 308 264 T3

Los componentes indicados se mezclan formando una masa homogénea de modo que ya no se pueda detectar ninguna partícula de colorante. Después, se aplica sobre el cabello una cantidad de dicha masa cromófora suficiente para teñir el cabello. Después de un tiempo de actuación de 45 minutos a 40°C, el cabello se enjuaga con agua templada y se trata con un acondicionador ácido, se enjuaga de nuevo y acto seguido se seca.

Los resultados de teñido están resumidos en la siguiente Tabla 1.

TABLA 1

Ejp. nº	Colorante de fórmula general (I)	Teñido
6	Bromuro de 3-{2-[etil-4-(6-nitro-1,3-dioxo-1 <i>H</i> -benzo[de]isoquinolin-2(3 <i>H</i>)-il)anilino]etil}-1-metil-1 <i>H</i> -imidazol-3-io	Naranja rojizo
7	Bromuro de 4-{(E)-[(1,3-dioxo-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -benzo[de]isoquinolin-6-il)imino]metil}-1-(2-hidroxietil)piridinio	Amarillo luminoso; fluorescencia verde amarillenta por estimulación UV

Ejemplo 8

Producto para el teñido del cabello (con agente oxidante y colorante directo adicional)

0,100 g	Bromuro de 4-{(E)-[(1,3-dioxo-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -benzo[de]isoquinolin-6-il)imino]metil}-1-(2-hidroxietil)piridinio
0,050 g	3',3'',4,5,5',5'',6,7-octabromofenolsulfonaftaleína (Tetrabromphenol Blue)
1,000 g	Persulfato de potasio
1,500 g	Persulfato de amonio
1,200 g	Silicato sódico
0,625 g	Óxido de magnesio
0,250 g	Hidroxietilcelulosa
0,300 g	Perlas de jabón
0,100 g	Ácido silícico disperso
0,025 g	EDTA-disodio
10,000 g	Peróxido de hidrógeno (12% en agua)

Los componentes indicados se mezclan formando una masa homogénea de modo que ya no se pueda detectar ninguna partícula de colorante. Después, se aplica sobre el cabello una cantidad de dicha masa cromófora suficiente para teñir el cabello. Después de un tiempo de actuación de 45 minutos a 40°C, el cabello se enjuaga con agua templada y a continuación se seca. Se obtiene un teñido azul claro.

ES 2 308 264 T3

Ejemplo 9

Producto para el teñido del cabello (con agente oxidante y colorante directo adicional)

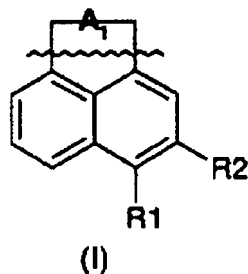
5	0,100 g	Bromuro de 4-{{(E)-[(1,3-dioxo-2,3-dihidro-1H-benzo
		[de]isoquinolin-6-il)imino]metil}-1-(2-hidroxietil)piridinio
10	0,050 g	Sal disódica de 2',4',5',7'-tetrabromo-4,5,6,7-tetracloro-3',6'-
		dihidroxiestero(isobenzofuran-1(3H),9'[9H]xanten)-3-ona (Acid
		Red 92; CI 45410)
15	1,000 g	Persulfato de potasio
	1,500 g	Persulfato de amonio
	1,200 g	Silicato sódico
20	0,625 g	Óxido de magnesio
	0,250 g	Hidroxietilcelulosa
	0,300 g	Perlas de jabón
25	0,100 g	Ácido silícico disperso
	0,025 g	EDTA-disodio
30	10,000 g	Peróxido de hidrógeno (12% en agua)

Los componentes indicados se mezclan formando una masa homogénea de modo que ya no se pueda detectar ninguna partícula de colorante. Después, se aplica sobre el cabello una cantidad de dicha masa cromófora suficiente para teñir el cabello. Después de un tiempo de actuación de 45 minutos a 40°C, el cabello se enjuaga con agua templada y a continuación se seca. Se obtiene un teñido rojo rosáceo.

Siempre que no se indique de otra manera, todos los datos porcentuales indicados en la presente solicitud representan porcentajes en peso.

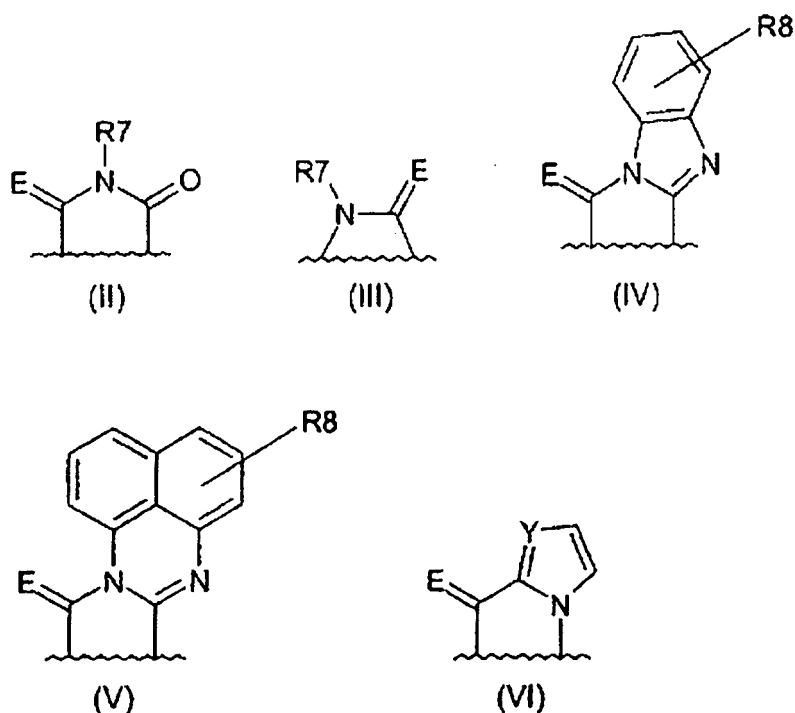
REIVINDICACIONES

1. Producto para el teñido de fibras de queratina, **caracterizado** porque contiene como mínimo un derivado de naftaleno de fórmula general (I),



donde

A₁ representa una estructura parcial de fórmulas (II), (III), (IV), (V) y (VI),



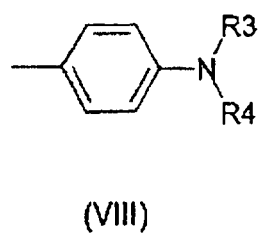
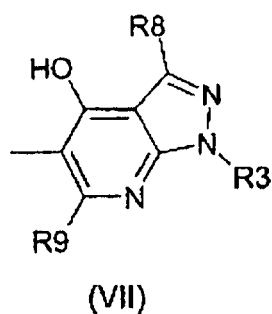
E representa oxígeno o un átomo de azufre;

Y representa un átomo de nitrógeno o un átomo de nitrógeno cuaternario sustituido con grupos alquilo(C₁-C₆) ramificados o lineales, grupos hidroxialquilo(C₂-C₄) ramificados o lineales o grupos polihidroxialquilo(C₄-C₆) ramificados o lineales;

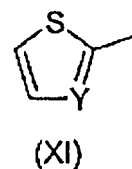
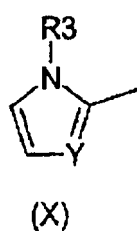
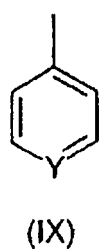
R₁ y R₂ representan, independientemente entre sí, hidrógeno, un grupo -N-R₃R₄, un grupo nitro, un grupo -N=N-R₅ o un grupo -N=C-R₃R₆;

R₃ y R₄, iguales o diferentes, representan hidrógeno, un grupo alquilamino(C₁-C₆), un grupo N,N-dialquilamino(C₁-C₆), un grupo alquilciano(C₁-C₆), un grupo metoximetilo, un grupo terc-butilo, un grupo isopropilo, un grupo alquilo(C₁-C₆), un grupo alquilo(C₁-C₆), un grupo hidroxialquilo(C₁-C₆), un grupo de ácido alquil(C₁-C₆) carboxílico, un grupo éster de ácido alquil(C₁-C₆)carboxílico, un grupo amida de ácido alquil(C₁-C₆)carboxílico, un grupo ácido alquilsulfónico(C₁-C₆), un grupo éster de ácido alquilsulfónico(C₁-C₆), un grupo amida de ácido alquilsulfónico(C₁-C₆), un grupo fenilo o un grupo -(L)-B⁺;

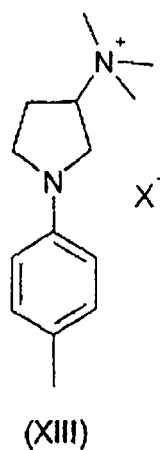
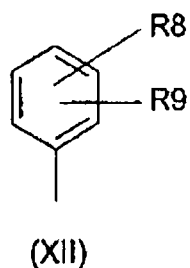
R₅ representa un grupo de fórmulas (VII) u (VIII)



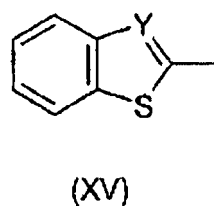
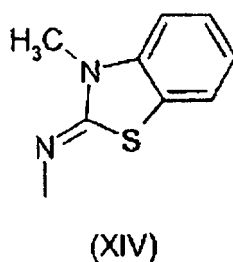
R₆ representa un compuesto de fórmulas (IX), (X) u (XI);

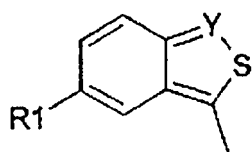


R₇ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo (C₁-C₆) alifático, lineal o ramificado, no sustituido o sustituido con uno o más grupos hidroxilo o con grupos catiónicos de tipo B⁺; un grupo aromático de fórmula general (XII) o (XIII);

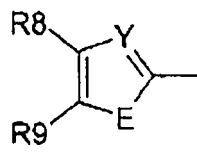


o un heterociclo de cinco o seis miembros o (preferentemente) un biciclo heterocíclico de fórmulas generales (XIV), (XV), (XVI) o (XVII);





(XVI)



(XVII)

R⁸ y R⁹, iguales o diferentes, representan hidrógeno, un grupo amino, un grupo alquilamino(C₁-C₆), un grupo N,N-dialquilamino(C₁-C₆), un grupo N,N-(dihidroxialquil(C₁-C₆))amino, flúor, cloro, bromo, yodo, un grupo ciano, un grupo alquilciano(C₁-C₆), un grupo metoximetilo, un grupo terc-butilo, un grupo isopropilo, un grupo alquilo(C₁-C₆), un grupo alquilo(C₁-C₆), un grupo hidroxialquilo(C₁-C₆), un grupo hidroxialquilo(C₁-C₆), un grupo ácido alquilcarboxílico(C₁-C₆), un grupo éster de ácido alquilcarboxílico(C₁-C₆), un grupo amida de ácido alquilcarboxílico(C₁-C₆), un grupo ácido alquilsulfónico(C₁-C₆), un grupo éster de ácido alquilsulfónico(C₁-C₆), un grupo amida de ácido alquilsulfónico(C₁-C₆), un grupo fenilo, un grupo ácido sulfónico o un grupo -(L)-B⁺;

L representa un grupo alquileo(C₁-C₆);

B⁺ representa un compuesto de amonio cuaternario heterocíclico aromático; un compuesto de amonio cuaternario heterocíclico no aromático; un compuesto de alquilamonio cuaternario o un compuesto de arilamonio de fórmula NR_aR_bR_c, donde R_a, R_b y R_c significan, independientemente entre sí, un grupo bencilo, un grupo fenilo o un grupo alquilo(C₁-C₆), donde los grupos alquilo mencionados pueden no estar sustituidos o estar sustituidos con uno o más grupos hidroxilo o amino; o un grupo fosfonio cuaternario;

X⁻ representa un anión.

2. Producto según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el derivado de naftaleno de fórmula general (I) se selecciona entre metilsulfato de 3-((E)-[4-{etil(2-hidroxietyl)amino}fenil]diazetil)-8-metil-7-oxo-7H-benzo[de]imidazo-[1,2-a]quinolin-8-io, metilsulfato de 3-((E)-[4-hidroxi-1-(2-hidroxietyl)-3,6-dimetil-1H-pirazolo[3,4-b]piridin-5-il]diazetil)-8-metil-7-oxo-7H-benzo[de]imidazo[1,2-a]quinolin-8-io, metilsulfato de 3-metil-2-(5-nitro-2-oxobenzo[cd]indol-1(2H)-il)-1,3-benzotiazol-3-io, 3-nitro-7H-benzo[de]imidazo[1,2-a]quinolin-7-ona, metilsulfato de 2-(5-(dimetilamino)-2-oxobenzo[cd]indol-1(2H)-il)-3-metil-1,3-benzotiazol-3-io, bromuro de 3-{2-[4-(5-(dimetilamino)-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il)(etil)anilino]etil}-1-metil-1H-imidazol-3-io, metilsulfato de 5-((E)-{1-[4-(dimetilamino)fenil]-2-oxo-1,2-dihidrobenczo[cd]indol-6-il]diazetil)-4-hidroxi-1-(2-hidroxietyl)-3,6,7-trimetil-1H-pirazolo[3,4-b]piridin-7-io, metilsulfato de 3-(dimetilamino)-8-metil-7-oxo-7H-benzo[de]imidazo[1,2-a]quinolin-8-io, 1-{4-[bis(hidroxietyl)amino]fenil}-6-nitrobenzo[cd]indol-2(1H)-ona, bromuro de 3-{2-[etil-4-(6-nitro-2-oxobenzo[cd]indol-1(2H)-il)anilino]etil}-1-metil-1H-imidazol-3-io, bromuro de 4-((E)-{[2-(3,4-dimetoxifenil)-1,3-dioxo-2,3-dihidro-1H-benzo[de]isoquinolin-6-il]imino}metil)-1-(2-hidroxietyl)piridinio, 2-(3,4-dimetoxifenil)-6-nitro-1H-benzo[de]isoquinolin-1,3(2H)-diona, 1-(3,4-dimetoxifenil)-6-nitrobenzo[cd]indol-2(1H)-ona, bromuro de 1-metil-3-{2-[(2-((2Z)-3-metil-1,3-benzotiazol-2(3H)-iliden)amino)-1,3-dioxo-2,3-dihidro-1H-benzo[de]isoquinolin-6-il)amino]etil}-1H-imidazol-3-io, bromuro de 1-(2-hidroxietyl)-4-{(E)-[7-oxo-7H-benzimidazo[2,1-a]benzo[de]isoquinolin-2-il]imino}metil}piridinio, bromuro de 1-(2-hidroxietyl)-4-{(E)-[7-tioxo-7H-benzimidazo[2,1-a]benzo[de]isoquinolin-2-il]imino}metil}piridinio, bromuro de 2-{etil-4-[(E)-(14-oxo-14H-benzo[4,5]isoquinolin[2,1-a]perimidin-9-il)diazetil]anilino}-N,N,N-trimetiletanoaminio, bromuro de 2-{etil-4-[(E)-(7-oxo-7H-benzimidazo[2,1-a]benzo[de]isoquinolin-2-il)diazetil]anilino}-N,N,N-trimetiletanoaminio, bromuro de 2-{etil-4-[(E)-(7-tioxo-7H-benzimidazo[2,1-a]benzo[de]isoquinolin-2-il)diazetil]anilino}-N,N,N-trimetiletanoaminio, bromuro de 2-[4-[(E)-(1,3-dioxo-2,3-dihidro-1H-benzo[de]isoquinolin-6-il)diazetil](etil)anilino]-N,N,N-trimetiletanoaminio, bromuro de 1-(2-hidroxietyl)-4-[(E)-{(2-((2Z)-3-metil-1,3-benzotiazol-2(3H)-iliden)amino)-1,3-dioxo-2,3-dihidro-1H-benzo[de]isoquinolin-5-il)imino}metil}piridinio, bromuro de 4-[(E)-{(1,3-dioxo-2,3-dihidro-1H-benzo[de]isoquinolin-6-il)imino}metil}-1-(2-hidroxietyl)piridinio, bromuro de 2-[4-((E)-{1-[4-(dimetilamino)fenil]-2-oxo-1,2-dihidrobenczo[cd]indol-5-il]diazetil}(etil)anilino)-N,N,N-trimetiletanoaminio, dibromuro de 3-{2-[etil-4-(2-oxo-5-((E)-{3,4,6-trimetil-1-[2-(1-metil-1H-imidazol-3-io-3-il)etil-1H-pirazolo[3,4-b]piridin-5-il]diazetil)benzo[cd]indol-1(2H)-il)anilino]etil}-1-metil-1H-imidazol-3-io, bromuro de 1-(2-hidroxietyl)-4-[(E)-{(2-((2Z)-3-metil-1,3-benzotiazol-2(3H)-iliden)amino)-1,3-dioxo-2,3-dihidro-1H-benzo[de]isoquinolin-6-il)imino}metil}piridinio, metilsulfato de 2-(6-(dimetilamino)-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il)-3,4,5-trimetil-1,3-tiazol-3-io, metilsulfato de 2-(5-(dimetilamino)-2-oxobenzo[cd]indol-1(2H)-il)-3,4,5-trimetil-1,3-tiazol-3-io, bromuro de 3-{2-[etil-4-(6-nitro-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il)anilino]etil}-1-metil-1H-imidazol-3-io, bromuro de 3-{2-[5-metoxi-2-(6-nitro-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il)anilino]etil}-1-metil-1H-imidazol-3-io, 2-[(3-metil-1,3-benzotiazol-2(3H)-iliden)amino]-6-nitro-1H-benzo[de]isoquinolin-1,3(2H)-diona, 2-(1,3-benzotiazol-2-il)-6-nitro-1H-benzo[de]isoquinolin-1,3(2H)-diona, bromuro de 1-(2-hidroxietyl)-4-{(E)-[(14-oxo-14H-benzo[4,5]isoquinolin[2,1-a]perimidin-9-il)imino]metil}piridinio y 2-{2-[(2-hidroxietyl)amino]-4-metoxifenil}-5-nitro-1H-benzo[de]isoquinolin-1,3(2H)-diona.

3. Producto según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el derivado de naftaleno de fórmula general (I) se selecciona entre metilsulfato de 3-((E)-{4-[etil(2-hidroxietil)amino]fenil}diazetil)-8-metil-7-oxo-7*H*-benzo[de]imidazo[1,2-*a*]quinolin-8-io, metilsulfato de 3-((E)-[4-hidroxi-1-(2-hidroxietil)-3,6-dimetil-1*H*-pirazolo[3,4-*b*]piridin-5-il]diazetil)-8-metil-7-oxo-7*H*-benzo[de]imidazo[1,2-*a*]quinolin-8-io, metilsulfato de 3-metil-2-(5-nitro-2-oxobenzo[cd]indol-1(2*H*)-il)-1,3-benzotiazol-3-io, metilsulfato de 2-(5-(dimetilamino)-2-oxobenzo[cd]indol-1(2*H*)-il)-3-metil-1,3-benzotiazol-3-io, metilsulfato de 5-((E)-{1-[4-(dimetilamino)fenil]-2-oxo-1,2-dihidrobenzo[cd]indol-6-il}diazetil)-4-hidroxi-1-(2-hidroxietil)-3,6,7-trimetil-1*H*-pirazolo[3,4-*b*]piridin-7-io, 1-{4-[bis(hidroxietil)amino]fenil}-6-nitrobenzo[cd]indol-2(1*H*)-ona, bromuro de 3-{2-[etil-4-(6-nitro-2-oxobenzo[cd]indol-1(2*H*)-il)anilino]etil}-1-metil-1*H*-imidazol-3-io, bromuro de 1-(2-hidroxietil)-4-((E)-[(7-oxo-7*H*-benzimidazo[2,1-*a*]benzo[de]isoquinolin-2-il)imino]metil} piridinio, bromuro de 4-((E)-[(1,3-dioxo-2,3-dihidro-1*H*-benzo[de]isoquinolin-6-il)imino]metil)-1-(2-hidroxietil)piridinio, bromuro de 2-[4-((E)-{1-[4-(dimetilamino)fenil]-2-oxo-1,2-dihidrobenzo[cd]indol-5-il}diazetil)(etil)anilino]-N,N,N-trimetiletanoaminio, 2-[(3-metil-1,3-benzotiazol-2(3*H*)-iliden)amino]-6-nitro-1*H*-benzo[de]isoquinolin-1,3(2*H*)-diona, 2-(1,3-benzotiazol-2-il)-6-nitro-1*H*-benzo[de]isoquinolin-1,3(2*H*)-diona, bromuro de 1-(2-hidroxietil)-4-((E)-[(14-oxo-14*H*-benzo[4,5]isoquinolin-2,1-*a*]perimidin-9-il)imino]metil}piridinio y 2-{2-[(2-hidroxietil)amino]-4-metoxifenil}-5-nitro-1*H*-benzo[de]isoquinolin-1,3(2*H*)-diona.

4. Producto según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque adicionalmente contiene como mínimo un agente oxidante.

5. Producto según la reivindicación 4, **caracterizado** porque el agente oxidante se selecciona entre peróxido de hidrógeno o aductos de peróxido de hidrógeno, persulfatos y perboratos.

6. Producto según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque contiene como mínimo un polímero natural o sintético o un polímero modificado de origen natural habitual para productos cosméticos.

7. Producto según la reivindicación 6, **caracterizado** porque contiene el polímero en una cantidad entre el 1 y el 5 por ciento en peso.

8. Producto según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque contiene el derivado de naftaleno de fórmula general (I) en una cantidad entre el 0,01 y el 10 por ciento en peso.

9. Producto según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque consiste en un producto para el teñido del cabello.

10. Derivado de naftaleno, **caracterizado** porque se selecciona entre metilsulfato de 3-((E)-{4-[etil(2-hidroxietil)amino]fenil}diazetil)-8-metil-7-oxo-7*H*-benzo[de]imidazo[1,2-*a*]quinolin-8-io, metilsulfato de 3-((E)-[4-hidroxi-1-(2-hidroxietil)-3,6-dimetil-1*H*-pirazolo[3,4-*b*]piridin-5-il]diazetil)-8-metil-7-oxo-7*H*-benzo[de]imidazo[1,2-*a*]quinolin-8-io, metilsulfato de 3-metil-2-(5-nitro-2-oxobenzo[cd]indol-1(2*H*)-il)-1,3-benzotiazol-3-io, 3-nitro-7*H*-benzo[de]imidazo[1,2-*a*]quinolin-7-ona, metilsulfato de 2-(5-(dimetilamino)-2-oxobenzo[cd]indol-1(2*H*)-il)-3-metil-1,3-benzotiazol-3-io, bromuro de 3-{2-[4-(5-(dimetilamino)-1,3-dioxo-1*H*-benzo[de]isoquinolin-2(3*H*)-il)(etil)anilino]etil}-1-metil-1*H*-imidazol-3-io, metilsulfato de 5-((E)-{1-[4-(dimetilamino)fenil]-2-oxo-1,2-dihidrobenzo[cd]indol-6-il}diazetil)-4-hidroxi-1-(2-hidroxietil)-3,6,7-trimetil-1*H*-pirazolo[3,4-*b*]piridin-7-io, metilsulfato de 3-(dimetilamino)-8-metil-7-oxo-7*H*-benzo[de]imidazo[1,2-*a*]quinolin-8-io, 1-{4-[bis(hidroxietil)amino]fenil}-6-nitrobenzo[cd]indol-2(1*H*)-ona, bromuro de 3-{2-[etil-4-(6-nitro-2-oxobenzo[cd]indol-1(2*H*)-il)anilino]etil}-1-metil-1*H*-imidazol-3-io, bromuro de 4-((E)-{2-[(3,4-dimetoxifenil)-1,3-dioxo-2,3-dihidro-1*H*-benzo[de]isoquinolin-6-il]imino]metil}-1-(2-hidroxietil)piridinio, 2-(3,4-dimetoxifenil)-6-nitro-1*H*-benzo[de]isoquinolin-1,3(2*H*)-diona, 1-(3,4-dimetoxifenil)-6-nitrobenzo[cd]indol-2(1*H*)-ona, bromuro de 1-metil-3-[2-((2*Z*)-3-metil-1,3-benzotiazol-2(3*H*)-iliden)amino]-1,3-dioxo-2,3-dihidro-1*H*-benzo[de]isoquinolin-6-il)amino]etil]-1*H*-imidazol-3-io, bromuro de 1-(2-hidroxietil)-4-((E)-[(7-oxo-7*H*-benzimidazo[2,1-*a*]benzo[de]isoquinolin-2-il)imino]metil}piridinio, bromuro de 1-(2-hidroxietil)-4-((E)-[7-tioxo-7*H*-benzimidazo[2,1-*a*]benzo[de]isoquinolin-2-il)imino]metil}piridinio, bromuro de 2-[etil-4-((E)-[(14-oxo-14*H*-benzo[4,5]isoquinolin-2,1-*a*]perimidin-9-il)diazetil]anilino]-N,N,N-trimetiletiletanoaminio, bromuro de 2-[etil-4-((E)-[(7-oxo-7*H*-benzimidazo[2,1-*a*]benzo[de]isoquinolin-2-il)diazetil]anilino)-N,N,N-trimetiletanoaminio, bromuro de 2-{etil-4-((E)-[(7-tioxo-7*H*-benzimidazo[2,1-*a*]benzo[de]isoquinolin-2-il)diazetil]anilino)-N,N,N-trimetiletanoaminio, bromuro de 2-[4-((E)-[(1,3-dioxo-2,3-dihidro-1*H*-benzo[de]isoquinolin-6-il)diazetil](etil)anilino]-N,N,N-trimetiletanoaminio, bromuro de 1-(2-hidroxietil)-4-((E)-{2-[(2*Z*)-3-metil-1,3-benzotiazol-2(3*H*)-iliden)amino]-1,3-dioxo-2,3-dihidro-1*H*-benzo[de]isoquinolin-5-il}imino]metil}piridinio, bromuro de 4-((E)-[(1,3-dioxo-2,3-dihidro-1*H*-benzo[de]isoquinolin-6-il)imino]metil)-1-(2-hidroxietil)piridinio, bromuro de 2-[4-((E)-{1-[4-(dimetilamino)fenil]-2-oxo-1,2-dihidrobenzo[cd]indol-5-il}diazetil)(etil)anilino]-N,N,N-trimetiletanoaminio, dibromuro de 3-{2-[etil-4-(2-oxo-5-((E)-{3,4,6-trimetil-1-[2-(1-metil-1*H*-imidazol-3-io-3-il)etil-1*H*-pirazolo[3,4-*b*]piridin-5-il]diazetil)benzo[cd]indol-1(2*H*)-il)anilino]etil}-1-metil-1*H*-imidazol-3-io, bromuro de 1-(2-hidroxietil)-4-((E)-{2-[(2*Z*)-3-metil-1,3-benzotiazol-2(3*H*)-iliden)amino]-1,3-dioxo-2,3-dihidro-1*H*-benzo[de]isoquinolin-6-il}imino]metil}piridinio, metilsulfato de 2-(6-(dimetilamino)-1,3-dioxo-1*H*-benzo[de]isoquinolin-2(3*H*)-il)-3,4,5-trimetil-1,3-tiazol-3-io, metilsulfato de 2-(5-(dimetilamino)-2-oxobenzo[cd]indol-1(2*H*)-il)-3,4,5-trimetil-1,3-tiazol-3-io, bromuro de 3-{2-[etil-4-(6-nitro-1,3-dioxo-1*H*-benzo[de]isoquinolin-2(3*H*)-il)anilino]etil}-1-metil-1*H*-imidazol-3-io, bromuro de 3-{2-[5-metoxi-2-(6-nitro-1,3-dioxo-1*H*-benzo[de]isoquinolin-2(3*H*)-il)anilino]etil}-1-metil-1*H*-imidazol-3-io, 2-[(3-metil-1,3-benzotiazol-2(3*H*)-iliden)amino]-6-nitro-1*H*-benzo[de]isoquinolin-1,3(2*H*)-diona, 2-(1,3-benzotiazol-2-il)-6-nitro-1*H*-benzo[de]isoquinolin-1,3(2*H*)-diona, bromuro de 1-(2-hidroxietil)-4-((E)-

ES 2 308 264 T3

[(14-oxo-14*H*-benzo[4,5]isoquino[2,1-a]perimidin-9-il)imino]metil}piridinio y 2-{2-[(2-hidroxietyl)amino]-4-metoxifenil}-5-nitro-1*H*-benzo[de]isoquinolin-1,3(2*H*)-diona.

11. Derivado de naftaleno según la reivindicación 10, **caracterizado** porque se selecciona entre metilsulfato de 3-((E)-{4-[etil(2-hidroxietyl)amino]fenil} diazenil)-8-metil-7-oxo-7*H*-benzo[de]imidazo[1,2-a]quinolin-8-io, metilsulfato de 3-((E)-[4-hidroxi-1-(2-hidroxietyl)-3,6-dimetil-1*H*-pirazolo[3,4-b]piridin-5-il]diazetil)-8-metil-7-oxo-7*H*-benzo[de]imidazo[1,2-a]quinolin-8-io, metilsulfato de 3-metil-2-(5-nitro-2-oxobenzo[cd]indol-1(2*H*il)-1,3-benzotiazol-3-io, metilsulfato de 2-(5-(dimetilamino)-2-oxobenzo[cd]indol-1(2*H*il)-3-metil-1,3-benzotiazol-3-io, metilsulfato de 5-((E)-{1-[4-(dimetilamino)fenil]-2-oxo-1,2-dihidrobenczo[cd]indol-6-il} diazenil)-4-hidroxi-1-(2-hidroxietyl)-3,6,7-trimetil-1*H*-pirazolo[3,4-b]piridin-7-io, 1-{4-[bis(hidroxietyl)amino]fenil}-6-nitrobenczo[cd]indol-2(1*H*)-ona, bromuro de 3-{2-[etil-4-(6-nitro-2-oxobenzo[cd]indol-1(2*H*il) anilino]etil}-1-metil-1*H*-imidazol-3-io, bromuro de 1-(2-hidroxietyl)-4-((E)-[(7-oxo-7*H*-benzimidazo[2,1-a]benzo[de]isoquinolin-2-il)imino]metil} piridinio, bromuro de 4-((E)-[(1,3-dioxo-2,3-dihidro-1*H*-benzo[de] isoquinolin-6-il)imino]metil)-1-(2-hidroxietyl)piridinio, bromuro de 2-[4-((E)-{1-[4-(dimetilamino)fenil]-2-oxo-1,2-dihidrobenczo[cd]indol-5-il} diazenil)(etil)anilino]-N,N,N-trimetiletanoaminio, 2-[(3-metil-1,3-benzotiazol-2(3*H*)-iliden)amino]-6-nitro-1*H*-benzo[de]isoquinolin-1,3(2*H*)-diona, 2-(1,3-benzotiazol-2-il)-6-nitro-1*H*-benzo[de]isoquinolin-1,3(2*H*)-diona, bromuro de 1-(2-hidroxietyl)-4-((E)-[(14-oxo-14*H*-benzo[4,5]isoquino[2,1-a]perimidin-9-il)imino]metil}piridinio y 2-{2-[(2-hidroxietyl)amino]-4-metoxifenil}-5-nitro-1*H*-benzo[de]isoquinolin-1,3(2*H*)-diona.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65