



PI06031005
PI06031005

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0603100-5

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0603100-5

(22) Data do Depósito: 31/05/2006

(43) Data da Publicação do Pedido: 13/03/2007

(51) Classificação Internacional: A61K 8/49; A61Q 5/10

(30) Prioridade Unionista: 31/05/2005 FR 0551445

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE COLORAÇÃO DAS FIBRAS QUERATÍNICAS, PROCESSO PARA TINTURA DAS FIBRAS QUERATÍNICAS, DISPOSITIVO COM MÚLTIPLOS COMPARTIMENTOS E USO DE UMA COMPOSIÇÃO

(73) Titular: L'OREAL, Empresa Francesa. Endereço: 14, Rue Royale, 75008 Paris, França (FR).

(72) Inventor: JEAN-BAPTISTE SAUNIER

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 31/05/2006, observadas as condições legais.

Expedida em: 2 de Junho de 2015.

Assinado digitalmente por:

Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



**“COMPOSIÇÃO DE COLORAÇÃO DAS FIBRAS QUERATÍNICAS,
PROCESSO PARA TINTURA DAS FIBRAS QUERATÍNICAS, DISPOSITIVO
COM MÚLTIPLOS COMPARTIMENTOS E USO DE UMA COMPOSIÇÃO”**

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção tem por objeto uma composição para a
tintura das fibras queratínicas e, em particular, das fibras queratínicas
humanas, tais como os cabelos, que compreende pelo menos uma base de
oxidação do tipo diamino-N,N-diidropirazolona ou um de seus sais de adição,
pelo menos um acoplador e pelo menos um poliol com C₄-C₃₀, bem como o
10 processo de coloração que utiliza essa composição.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Costuma-se tingir as fibras queratínicas e, em particular, as fibras
queratínicas humanas, tais como os cabelos, composições de tintura que
compreendem precursores de colorante de oxidação, em particular, *orto*- ou
15 *para*-fenilenodiaminas, *orto*- ou *para*-aminofenóis, compostos heterocíclicos,
tais como derivados de diaminopirazol, derivados de pirazol[1,5-a]pirimidina,
derivados de pirimidina, derivados de piridina, derivados de indol, derivados de
indolina denominados geralmente bases de oxidação. Os precursores de
colorantes de oxidação ou bases de oxidação são compostos incolores ou
20 fracamente coloridos que, associados a produtos oxidantes, podem dar origem
por um processo de condensação oxidativa a compostos coloridos ou
colorantes. Obtêm-se assim colorações permanentes.

Sabe-se também que é possível variar as tonalidades obtidas com
essas bases de oxidação associando-as a acopladores ou modificadores de
25 coloração, sendo que esses últimos podem ser escolhidos, em particular, entre
as *meta*-fenilenodiaminas, os *meta*-aminofenóis, os *meta*-hidroxifenóis e certos
compostos heterocíclicos.

A variedade das moléculas utilizadas nas bases de oxidação e

nos acopladores permite a obtenção de uma rica paleta de cores.

O uso de bases de oxidação tais como os derivados de *para*-fenilenodiamina e de *para*-aminofenol permitem obter uma gama de cores bastante extensa a pH básico sem, todavia, atingir tonalidades de boa cromaticidade, mas conferindo aos cabelos excelentes propriedades de intensidade de cor, de variedade de tonalidades, de uniformidade da cor e tenacidade diante dos agentes externos.

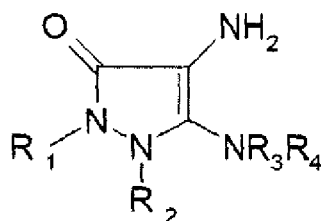
O uso dessas bases com pH neutro não permite atingir uma gama de tonalidades variadas, em particular, no caso das tonalidades quentes como os vermelhos e os alaranjados.

A finalidade da presente invenção é fornecer novas composições de coloração das fibras queratínicas que permitam obter uma coloração com tonalidades variadas, intensa, cromática, estética, pouco seletiva e que resistam bem às diversas agressões a que os cabelos podem estar expostos, tais como os xampus, a luz, o suor e as deformações permanentes.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

A presente invenção tem, portanto, por objeto, uma composição de coloração das fibras queratínicas que compreende, em um meio apropriado:

- pelo menos uma base de oxidação escolhida entre um derivado da diamino-N,N-diidropirazolona de fórmula (I) ou um de seus sais de adição:



(I)

na qual:

R₁, R₂, R₃ e R₄, idênticos ou diferentes, representam:

- um radical alquila com C₁-C₁₀, de preferência, com C₁-C₆, linear

ou ramificado eventualmente substituído por um ou mais radicais escolhidos no grupo constituído por um radical OR_5 , um radical NR_6R_7 , um radical carbóxi, um radical sulfônico, um radical carboxamido $CONR_6R_7$, um radical sulfonamido $SO_2NR_6R_7$, uma heteroarila, uma arila eventualmente substituída por um ou
 5 mais grupos alquila (C_1-C_4), hidróxi, alcóxi com C_1-C_2 , amino, (di)alquilamino (C_1-C_2);

- um radical arila eventualmente substituído por um ou mais radicais alquila (C_1-C_4), hidróxi, alcóxi com C_1-C_2 , amino, (di)alquilamino (C_1-C_2);

- um radical heteroarila com 5 ou 6 membros, eventualmente
 10 substituído por um ou mais radicais escolhidos entre um radical alquila (C_1-C_4), alcóxi (C_1-C_2);

R_3 e R_4 podem representar também um átomo de hidrogênio;

R_5 , R_6 e R_7 , idênticos ou diferentes, representam:

- um átomo de hidrogênio;

- um radical alquila linear ou ramificado com C_1-C_4 , eventualmente
 15 substituído por um ou mais radicais escolhidos entre um radical hidróxi, alcóxi com C_1-C_2 , carboxamido $CONR_8R_9$, sulfonila SO_2R_8 , arila eventualmente substituída por um radical alquila (C_1-C_4), hidróxi, alcóxi com C_1-C_2 , amino, (di)alquilamino (C_1-C_2); arila eventualmente substituída por um radical alquila
 20 (C_1-C_4), hidróxi, alcóxi com C_1-C_2 , amino, (di)alquilamino (C_1-C_2);

R_6 e R_7 , idênticos ou diferentes, podem representar também um radical carboxamido $CONR_8R_9$; um radical sulfonila SO_2R_8 ;

R_8 e R_9 , idênticos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio; um radical alquila com C_1-C_4 linear ou ramificado, eventualmente
 25 substituído por um ou mais radicais hidróxi, alcóxi com C_1-C_2 ;

R_1 e R_2 de um lado e R_3 e R_4 de outro lado, podem formar com o(s) átomo(s) nitrogênio ao(s) qual(is) estão ligados, um heterociclo saturado ou insaturado que comporta de 5 a 7 membros, eventualmente substituído por

um ou mais radicais escolhidos no grupo constituído pelos átomos de halogênio, os radicais amino, (di)alquilamino (C₁-C₄), hidróxi, carbóxi, carboxamido, alcóxi (C₁-C₂), os radicais alquila com C₁-C₄, eventualmente substituídos por um ou mais radicais hidróxi, amino, (di)alquilamino, alcóxi, carbóxi, sulfonila;

R₃ e R₄ podem também formar juntamente com o átomo de nitrogênio ao qual estão ligados, um heterociclo com 5 ou 7 membros cujos átomos de carbono podem ser substituídos por um átomo de oxigênio ou de nitrogênio eventualmente substituído;

- pelo menos um acoplador; e
- pelo menos um poliol com C₄-C₃₀.

A presente invenção permite, em particular, obter uma coloração das fibras queratínicas com tonalidades variadas, intensa, estética, pouco seletiva e que resiste bem às agressões a que os cabelos podem estar expostos, tais como os xampus, a luz, o suor e as deformações permanentes. A presente invenção permite ainda obter colorações intensas e variadas a pH neutro.

Outro objeto da presente invenção é um processo de tintura das fibras queratínicas que utiliza a composição da presente invenção, bem como o uso dessa composição para a tintura das fibras queratínicas.

A presente invenção tem finalmente por objeto um kit de coloração que compreende, de um lado, uma composição de coloração que contém uma base de oxidação de fórmula (I), um acoplador e um um poliol com C₄-C₃₀, de outro lado, uma composição que contém um agente oxidante.

De acordo com a presente invenção, entende-se por "radical alquila" os radicais alquila lineares ou ramificados com C₁-C₁₀, salvo indicação contrária, preferencialmente com C₁-C₆, de maior preferência, com C₁-C₄, tais como o radical metila, etila, propila, isopropila, isobutila, *terc*-butila, pentila, hexila.

Mais particularmente, na fórmula (I), os radicais R₁ e R₂, idênticos

ou diferentes, são escolhidos entre:

- um radical alquila com C_1-C_6 eventualmente substituído por um radical hidróxi, alcóxi (C_1-C_2), amino, (di)alquilamino (C_1-C_2);
- um radical fenila, metoxifenila, etoxifenila, benzila.

5 De preferência, os radicais R_1 e R_2 , idênticos ou não, são escolhidos entre um radical metila, etila, 2-hidroxietila, 3-hidroxipropila, 2-hidroxipropila, fenila.

De acordo com outro modo de realização, os radicais R_1 e R_2 formam juntamente com os átomos nitrogênio aos quais estão ligados, um ciclo
10 com 5 ou 6 membros, saturado ou insaturado, eventualmente substituído.

De preferência, os radicais R_1 e R_2 formam juntamente com os átomos de nitrogênio aos quais estão ligados, um ciclo pirazolidina, piridazolidina, eventualmente substituído por um ou mais radicais alquila com C_1-C_4 , hidróxi, alcóxi (C_1-C_2), carbóxi, carboxamido, amino, (di)alquilamino (C_1-C_2).

15 De modo ainda mais vantajoso, os radicais R_1 e R_2 formam juntamente com os átomos nitrogênio aos quais estão ligados, um ciclo pirazolidina, piridazolidina.

No que diz respeito radicais R_3 e R_4 , estes últimos, idênticos ou diferentes, são mais particularmente escolhidos entre um átomo de hidrogênio;
20 um radical alquila com C_1-C_6 , linear ou ramificado, eventualmente substituído por um ou mais radicais hidróxi, alcóxi (C_1-C_2), amino, (di)alquilamino (C_1-C_2); um radical fenila eventualmente substituído por um ou mais radicais hidróxi, amino, alcóxi (C_1-C_2).

De preferência, os radicais R_3 e R_4 , idênticos ou não, são
25 escolhidos entre um átomo de hidrogênio, um radical metila, etila, isopropila, 2-hidroxietila, 3-hidroxipropila, 2-hidroxipropila, 2-carboxietila. De acordo com um modo de realização particular, os radicais R_3 e R_4 representam um átomo de hidrogênio.

De acordo com um outro modo de realização, os radicais R_3 e R_4 formam juntamente com o átomo nitrogênio ao qual estão ligados, um ciclo com 5 ou 7 membros escolhido entre os heterociclos pirrolidina, piperidina, homopiperidina, piperazina, homopiperazina; sendo que os ciclos podem ser
 5 substituídos por um ou mais radicais hidróxi, amino, (di)alquilamino (C_1-C_2), carbóxi, carboxamido, alquila com C_1-C_4 eventualmente substituída por um ou mais radicais hidróxi, amino, (di)alquilamino com C_1-C_2 .

Mais particularmente, os radicais R_3 e R_4 formam juntamente com o átomo nitrogênio ao qual estão ligados, um ciclo com 5 ou 7 membros
 10 escolhido entre a pirrolidina, a 2,5-dimetilpirrolidina, o ácido pirrolidina-2-carboxílico, o ácido 3-hidroxipirrolidina-2-carboxílico, o ácido 4-hidroxipirrolidina-2-carboxílico, a 2,4-dicarboxipirrolidina, a 3-hidróxi-2-hidroximetilpirrolidina, a 2-carboxamidopirrolidina, a 3-hidróxi-2-carboxamidopirrolidina, a 2-(dietilcarboxamido)pirrolidina, a 2-
 15 hidroximetilpirrolidina, a 3,4-diidróxi-2-hidroximetilpirrolidina, a 3-hidroxipirrolidina, a 3,4-diidróxipirrolidina, a 3-aminopirrolidina, a 3-metilaminopirrolidina, a 3-dimetilaminopirrolidina, a 4-amino-3-hidroxipirrolidina, a 3-hidróxi-4-(2-hidroxietil)aminopirrolidina, a piperidina, a 2,6-dimetilpiperidina, a 2-carboxipiperidina, a 2-carboxamidopiperidina, a 2-hidroximetilpiperidina, a
 20 3-hidróxi-2-hidroximetilpiperidina, 3-hidroxipiperidina, a 4-hidroxipiperidina, a 3-hidroximetilpiperidina, a homopiperidina, a 2-carbóxi-homopiperidina, a 2-carboxamido-homopiperidina, a homopiperazina, a N-metil-homopiperazina, a N-(2-hidroxietil)-homopiperazina.

De preferência, os radicais R_3 e R_4 formam juntamente com o
 25 átomo nitrogênio ao qual estão ligados, um ciclo com 5 ou 7 membros escolhido entre a pirrolidina, a 3-hidroxipirrolidina, a 3-aminopirrolidina, a 3-dimetilaminopirrolidina, o ácido pirrolidina-2-carboxílico, o ácido 3-hidroxipirrolidina-2-carboxílico, a piperidina, a hidroxipiperidina, a

homopiperidina, o diazepam, a N-metil-homopiperazina, a N-β-hidroxietil-homopiperazina.

De acordo com um modo de realização ainda mais preferido da presente invenção, os radicais R₃ e R₄ formam juntamente com o átomo
 5 nitrogênio ao qual estão ligados, um ciclo com 5 membros como a pirrolidina, a 3-hidroxipirrolidina, a 3-aminopirrolidina, a 3-dimetilaminopirrolidina.

Os compostos de fórmula (I) podem ser eventualmente salificados por ácidos inorgânicos fortes como, por exemplo, HCl, HBr, HI, H₂SO₄, H₃PO₄ ou ácidos orgânicos como, por exemplo, o ácido acético, láctico, tartárico,
 10 cítrico ou succínico, benzenossulfônico, *para*-toluenossulfônico, fórmico, metanossulfônico.

Tais compostos podem também estar em forma de solvatos, por exemplo, um hidrato ou um solvato de álcool linear ou ramificado, tal como o etanol ou o isopropanol. ^{mu}

15 A título de exemplos de derivados de fórmula (I), podem se citar os compostos apresentados a seguir ou seus sais de adição:

4,5-diamino-1,2-dimetil-1,2-diidro-pirazol-3-ona;

4-amino-5-metilamino-1,2-dimetil-1,2-diidro-pirazol-3-ona;

4-amino-5-dimetilamino-1,2-dimetil-1,2-diidro-pirazol-3-ona;

20 4-amino-5-(2-hidroxietil)amino-1,2-dimetil-1,2-diidro-pirazol-3-ona;

4-amino-5-(pirrolidin-1-il)-1,2-dimetil-1,2-diidro-pirazol-3-ona;

4-amino-5-(piperidin-1-il)-1,2-dimetil-1,2-diidro-pirazol-3-ona;

4,5-diamino-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-diidro-pirazol-3-ona;

4-amino-5-metilamino-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-diidro-pirazol-3-ona;

25 4-amino-5-dimetilamino-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-diidro-pirazol-3-ona;

4-amino-5-(2-hidroxietil)amino-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-diidro-pirazol-3-ona;

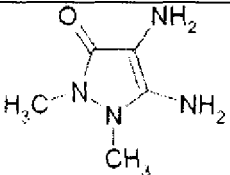
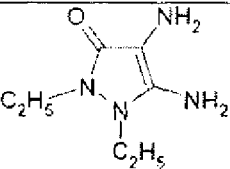
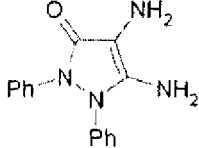
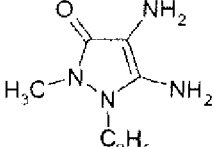
4-amino-5-(pirrolidin-1-il)-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-diidro-pirazol-3-ona;

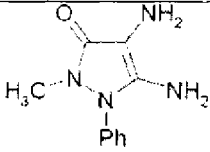
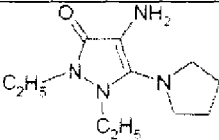
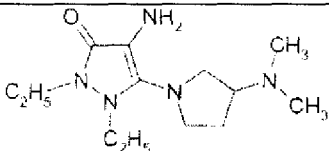
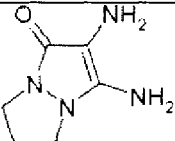
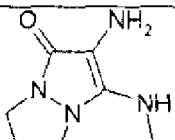
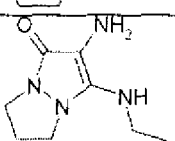
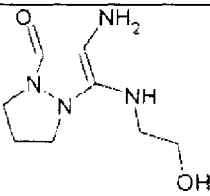
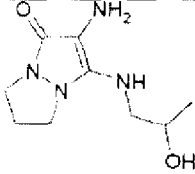
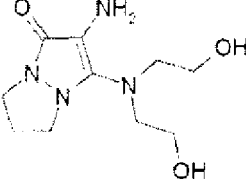
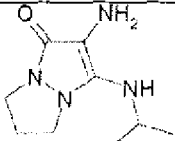
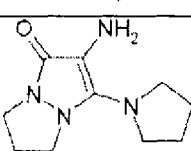
4-amino-5-(piperidin-1-il)-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-diidro-pirazol-3-ona;

- 4,5-diamino-1,2-dietil-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
- 4,5-diamino-1,2-fenil-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
- 4,5-diamino-1-etil-2-metil-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
- 4,5-diamino-2-etil-1-metil-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
- 5 4,5-diamino-1-fenil-2-metil-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
- 4,5-diamino-2-fenil-1-metil-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
- 4,5-diamino-1-(2-hidroxietil)-2-metil-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
- 4,5-diamino-2-(2-hidroxietil)-1-metil-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
- 2,3-diamino-6,7-diidro-1H,5H-pirazol[1,2-a]pirazol-1-ona;
- 10 2-amino-3-metilamino-6,7-diidro-1H,5H-pirazol[1,2-a]pirazol-1-ona;
- 2-amino-3-dimetilamino-6,7-diidro-1H,5H-pirazol[1,2-a]pirazol-1-ona;
- 2-amino-3-etilamino-6,7-diidro-1H,5H-pirazol[1,2-a]pirazol-1-ona;
- 2-amino-3-isopropilamino-6,7-diidro-1H,5H-pirazol[1,2-a]pirazol-1-ona;
- 2-amino-3-(2-hidroxietil)amino-6,7-diidro-1H,5H-pirazol[1,2-a]pirazol-1-ona;
- 15 2-amino-3-(2-hidroxiopil)amino 6,7 diidro 1H,5Hpirazol[1,2-a]pirazol-1-ona;
- 2-amino-3-bis(2-hidroxietil)amino-6,7-diidro-1H,5H-pirazol[1,2-a]pirazol-1-ona;
- 2-amino-3-(pirrolidin-1-il)-6,7-diidro-1H,5H-pirazol[1,2-a]pirazol-1-ona;
- 2-amino-3-(3-hidroxipirrolidin-1-il)-6,7-diidro-1H,5H-pirazol[1,2-a]pirazol-1-ona;
- 2-amino-3-(piperidin-1-il)-6,7-diidro-1H,5H-pirazol[1,2-a]pirazol-1-ona;
- 20 2,3-diamino-6-hidróxi-6,7-diidro-1H,5H-pirazol[1,2-a]pirazol-1-ona;
- 2,3-diamino-6-metil-6,7-diidro-1H,5H-pirazol[1,2-a]pirazol-1-ona;
- 2,3-diamino-6-dimetil-6,7-diidro-1H,5H-pirazol[1,2-a]pirazol-1-ona;
- 2,3-diamino-5,6,7,8-tetraidro-1H,6H-piridazino[1,2-a]pirazol-1-ona;
- 2,3-diamino-5,8-diidro-1H,6H-piridazino[1,2-a]pirazol-1-ona;
- 25 4-Amino-5-dimetilamino-1,2-dietil-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
- 4-Amino-1,2-dietil-5-etilamino-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
- 4-Amino-1,2-dietil-5-isopropilamino-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
- 4-Amino-1,2-dietil-5-(2-hidroxietilamino)-1,2-diidro-pirazol-3-ona;

- 4-Amino-5-(2-dimetilamino-etilamino)-1,2-dietil-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
 4-Amino-5-[bis-(2-hidroxietil)-amino]-1,2-dietil-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
 4-Amino-1,2-dietil-5-(3-imidazol-1-il-propilamino)-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
 4-Amino-5-dimetilamino-1,2-dietil-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
 5 4-Amino-1,2-dietil-5-etilamino-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
 4-Amino-1,2-dietil-5-isopropilamino-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
 4-Amino-1,2-dietil-5-(2-hidroxietilamino)-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
 4-Amino-5-(2-dimetilamino-etilamino)-1,2-dietil-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
 4-Amino-5-[bis-(2-hidroxietil)amino]-1,2-dietil-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
 10 4-Amino-1,2-dietil-5-(3-imidazol-1-il-propilamino)-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
 4-Amino-1,2-dietil-5-(3-hidróxi-pirrolidin-1-il)-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
 4-Amino-1,2-dietil-5-pirrolidin-1-il-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
 4-Amino-5-(3-dimetilamino-pirrolidin-1-il)-1,2-dietil-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
 4-Amino-1,2-dietil-5-(4-metil-piperazin-1-il)-pirazolidin-3-ona;
 15 2,3-Diamino-6-hidróxi-6,7-diidro-5H-pirazol-[1,2 a]-pirazel 1-ona;
 alguns dos quais estão indicados a seguir para ilustrar os nomes

por estruturas químicas:

	4,5-Diamino-1,2-dimetil-1,2-diidro-pirazol-3-ona
	4,5-Diamino-1,2-dietil-1,2-diidro-pirazol-3-ona
	4,5-Diamino-1,2-difenil-1,2-diidro-pirazol-3-ona
	4,5-Diamino-1-etil-2-metil-1,2-diidro-pirazol-3-ona

	4,5-Diamino-1-fenil-2-metil-1,2-diidro-pirazol-3-ona
	4-Amino-5-(pirrolidin-1-il)-1,2-dietil-1,2-diidropirazol-3-ona
	4-Amino-5-(3-dimetilamino-pirrolidin-1-il)-1,2-dietil-1,2-diidro-pirazol-3-ona
	2,3-diamino-6,7-diidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona
	2-Amino-3-metilamino-6,7-diidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona
	2-Amino-3-etilamino-6,7-diidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona
	2 amino-3-(2-hidroxietyl)amino-6,7-diidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona
	2-amino-3-(2-hidroxiampil)amino-6,7-diidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona
	2-amino-3-bis(2-hidroxietyl)amino-6,7-diidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona
	2-amino-3-isopropilamino-6,7-diidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona
	2-amino-3-(pirrolidin-1-il)-6,7-diidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona

	2-amino-3-(3-hidróxi-pirrolidin-1-il)-6,7-diidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona
	2,3-diamino-6-hidróxi-6,7-diidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona
	2,3-diamino-6-metil-6,7-diidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona
	2,3-diamino-6,6-dimetil-6,7-diidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona
	2,3-diamino-5,6,7,8-tetraidro-1H,6H-piridazino[1,2-a]pirazol-1-ona
	2,3-diamino-5,8-diidro-1H,6H-piridazino[1,2-a]pirazol-1-ona
	4,5-diamino-1-(2-hidroxietil)-2-metil-1,2-diidro-pirazol-3-ona
	4,5-diamino-2-(2-hidroxietil)-1-metil-1,2-diidro-pirazol-3-ona.

Entre esses compostos, os derivados de diamino-N,N-diidropirazolona de fórmula (I) ou seus sais de adição particularmente preferidos são os seguintes:

- 2,3-Diamino-6,7-diidro-1H,5H-pirazolo-[1,2-a]-pirazol-1-ona;
- 2-Amino-3-etilamino-6,7-diidro-1H,5H-pirazolo-[1,2-a]-pirazol-1-ona;
- 2-Amino-3-isopropilamino-6,7-diidro-1H,5H-pirazolo-[1,2-a]-pirazol-1-ona;

2-Amino-3-(pirrolidin-1-il)-6,7-diidro-1H,5H-pirazolo-[1,2-a]-pirazol-1-ona;
 4,5-diamino-1,2-dimetil-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
 4,5-diamino-1,2-dietil-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
 4,5-diamino-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
 5 2-amino-3-(2-hidroxietil)amino-6,7-diidro-1H,5H-pirazolo-[1,2-a]-pirazol-1-ona;
 2-amino-3-dimetilamino-6,7-diidro-1H,5H-pirazolo-[1,2-a]-pirazol-1-ona;
 2,3-diamino-5,6,7,8-tetraidro-1H,6H-piridazino-[1,2-a]-pirazol-1-ona
 4-Amino-1,2-dietil-5-pirrolidin-1-il-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
 4-Amino-5-(3-dimetilamino-pirrolidin-1-il)-1,2-dietil-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
 10 2,3-diamino-6-hidróxi-6,7-diidro-1H,5H-pirazolo-[1,2-a]-pirazol-1-ona.

A(s) base(s) de oxidação de fórmula (I) está(ão), em geral, presente(s) cada uma em uma quantidade compreendida entre cerca de 0,001 e 10% em peso do peso total composição de tintura, de preferência, entre 0,005 e 6%.

15 O(s) acoplador(es) útil(eis) de acordo com presente invenção pode(m) ser escolhido(s) entre as *meta*-fenilenodiaminas, os *meta*-aminofenóis, os *meta*-difênóis, os acopladores naftalênicos, os acopladores heterocíclicos e seus sais de adição.

A título de exemplos, pode-se citar o 2-metil-5-aminofenol, o 5-N-
 20 (β-hidroxietil)amino-2-metilfenol, o 6-cloro-2-metil-5-aminofenol, o 3-aminofenol, o 1,3-diidroxi-benzeno, o 1,3-diidroxi-2-metilbenzeno, o 4-cloro-1,3-diidroxi-benzeno, o 2,4-diamino-1-(β-hidroxietilóxi)benzeno, o 2-amino-4-(β-hidroxietilamino)-1-metoxibenzeno, o 1,3-diaminobenzeno, o 1,3-bis-(2,4-diaminofenóxi)propano, a 3-ureído-anilina, o 3-ureído-1-dimetilaminobenzeno, o
 25 sesamol, o 1-β-hidroxietilamino-3,4-metilenodioxibenzeno, o α-naftol, o 2-metil-1-naftol, o 6-hidróxi-indol, o 4-hidróxi-indol, o 4-hidróxi-N-metil-indol, a 2-amino-3-hidróxi-piridina, a 6-hidroxibenzomorfolina, a 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, o 1-N-(β-hidroxietil)amino-3,4-metileno-dioxibenzeno, o 2,6-bis-(β-

hidroxietilamino)tolueno e seus sais de adição com um ácido.

Na composição da presente invenção, o(s) acoplador(es) está(ão), em geral, presente(s) cada um em uma quantidade compreendida entre cerca de 0,001 e 10% em peso do peso total da composição de tintura, de preferência, entre 0,005 e 6%.

De acordo com a presente invenção, entende-se por poliol um composto que comporta uma cadeia hidrocarbonada, linear, ramificada ou cíclica, saturada ou insaturada, que porta pelo menos duas funções hidroxila. A referida cadeia e suas ramificações podem ser interrompidas por 1 a 6 átomos de oxigênio. A referida cadeia e suas ramificações podem comportar ainda um ou mais substituintes diferentes dos grupos hidroxila, substituintes esses escolhidos entre os grupos carbóxi, amino, halogênio, arila com C₆-C₃₀.

A título de exemplos de poliol com C₄-C₃₀, podem-se citar os dióis, ramificados ou não ramificados, tais como o 1,4-butanodiol; o 1,5-pentanodiol; o 1,6-hexanodiol; o neopentilglicol (ou o 2,3-dimetil-1,3-prepanodiol); o 2,5-hexanodiol; o amilenoglicol (ou o 2,4-pentanodiol); o hexilenoglicol (ou o 2-metil-2,4-pentanodiol); o isoprenoglicol (ou o 3-metil-1,3-butanodiol); o pinacol (ou o 2,3-dimetil-2,3-butanodiol); o 1-metóxi-2,4-butanodiol; o 4-metóxi-1,2-butanodiol; os trióis, ramificados ou não ramificados, tais como o 1,2,4-butanotriol e o 1,2,6-hexanotriol; os polietilenoglicol com 4, 6 ou 7 unidades de etileno; o dipropilenoglicol.

De acordo com um modo de realização particular da presente invenção, o(s) poliol(óis) possui(em) uma cadeia com C₄-C₁₅. De preferência, tais polióis são escolhidos entre o hexilenoglicol; o neopentilglicol; o isoprenoglicol.

O(s) poliol(óis) está(ão) presente(s) na composição de acordo com a presente invenção em proporções geralmente compreendidas entre 0,1 e 40% em peso e, mais particularmente, entre 0,5 e 20% em peso do peso total

da composição.

A composição de tintura da presente invenção pode conter outras bases de oxidação diferentes das que são úteis na presente invenção e convencionalmente utilizadas para a tintura de fibras queratínicas.

5 A composição da presente invenção pode também compreender bases de oxidação adicionais escolhidas entre as *para*-fenilenodiaminas, as bis-fenilalquilendiaminas, os *para*-aminofenóis, os bis-*para*-aminofenóis, os *orto*-aminofenóis, as *orto*-fenilenodiaminas, as bases heterocíclicas diferentes dos derivados de fórmula (I) conforme definidos anteriormente e seus sais de adição.

10 Entre as *para*-fenilenodiaminas, pode-se citar a título de exemplo, a *para*-fenilenodiamina, a *para*-toluilenodiamina, a 2-cloro-*para*-fenilenodiamina, a 2,3-dimetil-*para*-fenilenodiamina, a 2,6-dimetil-*para*-fenilenodiamina, a 2,6-dietil-*para*-fenilenodiamina, a 2,5-dimetil-*para*-fenilenodiamina, a N,N-dimetil-*para*-fenilenodiamina, a N,N-dietil-*para*-fenilenodiamina, a N,N-dipropil-*para*-fenilenodiamina, a 4-amino N,N-dietil-3 metilanilina, a N,N-bis-(β -hidroxietil)-*para*-fenilenodiamina, a 4-N,N-bis-(β -hidroxietil)amino-2-metilanilina, a 4-N,N-bis-(β -hidroxietil)amino-2-cloroanilina, a 2- β -hidroxietil-*para*-fenilenodiamina, a 2-fluoro-*para*-fenilenodiamina, a 2-isopropil-*para*-fenilenodiamina, a N-(β -hidroxipropil)-*para*-fenilenodiamina, a 2-hidroximetil-*para*-fenilenodiamina, a N,N-dimetil-3-metil-*para*-fenilenodiamina, a N,N-(etil, β -hidroxietil)-*para*-fenilenodiamina, a N-(β,γ -dihidroxipropil)-*para*-fenilenodiamina, a N-(4'-aminofenil)-*para*-fenilenodiamina, a N-fenil-*para*-fenilenodiamina, a 2- β -hidroxietilóxi-*para*-fenilenodiamina, a 2- β -acetilaminoetilóxi-*para*-fenilenodiamina, a N-(β -metoxietil)-*para*-fenilenodiamina, a 4-aminofenilpirrolidina, a 2-tienil-*para*-fenilenodiamina, o 2- β -hidroxietilamino-5-amino tolueno, a 3-hidróxi-1-(4'-aminofenil)pirrolidina e seus sais de adição com um ácido.

Entre as *para*-fenilenodiaminas citadas acima, a *para*-

fenilenodiamina, a *para*-toluilenodiamina, a 2-isopropil-*para*-fenilenodiamina, a 2- β -hidroxietil-*para*-fenilenodiamina, a 2- β -hidroxietilóxi-*para*-fenilenodiamina, a 2,6-dimetil-*para*-fenilenodiamina, a 2,6-dietil-*para*-fenilenodiamina, a 2,3-dimetil *para*-fenilenodiamina, a N,N-bis-(β -hidroxietil)-*para*-fenilenodiamina, a 2-cloro-
 5 *para*-fenilenodiamina, a 2- β -acetilaminoetilóxi-*para*-fenilenodiamina e seus sais de adição com um ácido são particularmente preferidas.

Entre as bis-fenilalquilenodiaminas, pode-se citar a título de exemplo, o N,N'-bis-(β -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,3-diamino-propanol, a N,N'-bis-(β -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)etilenodiamina, a N,N'-bis-(4-
 10 aminofenil)tetrametilenodiamina, a N,N'-bis-(β -hidroxietil)-N,N'-bis-(4-aminofenil)tetrametilenodiamina, a N,N'-bis-(4-metilaminofenil)tetrametilenodiamina, a N,N'-bis-(etil)-N,N'-bis-(4'-amino,3'-metilfenil)etilenodiamina, o 1,8-bis-(2,5-diamino-fenóxi)-3,6-dioxaoctano e seus sais de adição com um ácido.

15 Entre os *para*-aminofenóis, pode-se citar a título de exemplo, o *para*-aminofenol, o 4-amino-3-metilfenol, o 4-amino-3-fluorofenol, o 4-amino-3-hidroximetilfenol, o 4-amino-2-metilfenol, o 4-amino-2-hidroximetilfenol, o 4-amino-2-metoximetilfenol, o 4-amino-2-aminometilfenol, o 4-amino-2-(β -hidroxietilaminometil)fenol, o 4-amino-2-fluorofenol e seus sais de adição com
 20 um ácido.

Entre os *orto*-aminofenóis, pode-se citar a título de exemplo, o 2-aminofenol, o 2-amino-5-metilfenol, o 2-amino-6-metilfenol, o 5-acetamido-2-aminofenol e seus sais de adição com um ácido.

Entre as bases heterocíclicas, pode-se citar a título de exemplo,
 25 os derivados piridínicos, os derivados pirimidínicos e os derivados pirazólicos.

Entre os derivados piridínicos, podem-se citar os compostos descritos, por exemplo, nas patentes GB 1.026.978 e GB 1.153.196, como a 2,5-diamino-piridina, a 2-(4-metoxifenil)amino-3-amino piridina, a 2,3-diamino-6-

metóxi piridina, a 2-(β -metoxietil)amino-3-amino-6-metóxi-piridina, a 3,4-diamino-piridina e seus sais de adição com um ácido.

Outras bases de oxidação piridínicas úteis na presente invenção são as bases de oxidação 3-amino pirazo-[1,5-a]-piridinas ou seus sais de adição descritas, por exemplo, no pedido de patente FR 2.801.308. A título de exemplo, pode-se citar a pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina; a 2-acetilamino pirazolo-[1,5-a]-piridin-3-ilamina; a 2-morfolin-4-il-pirazolo-[1,5-a]-piridin-3-ilamina; o ácido 3-amino-pirazol-[1,5-a]-piridin-2-carboxílico; a 2-metóxi-pirazol-[1,5-a]-piridina-3-ilamino; o (3-amino-pirazol-[1,5-a]-piridina-7-il)-metanol; o 2-(3-amino-pirazol-[1,5-a]-piridina-5-il)-etanol; o 2-(3-amino-pirazol-[1,5-a]-piridina-7-il)-etanol; o (3-amino-pirazol-[1,5-a]-piridina-2-il)-metanol; a 3,6-diamino-pirazol-[1,5-a]-piridina; a 3,4-diamino-pirazol-[1,5-a]-piridina; a pirazol-[1,5-a]-piridina-3,7-diamina; a 7-morfolin-4-il-pirazol-[1,5-a]-piridin-3-ilamina; a pirazol-[1,5-a]-piridina-3,5-diamina; a 5-morfolin-4-il-pirazol-[1,5-a]-piridin-3-ilamina; o 2-[(3-amino-pirazol-[1,5-a]-piridin-5-il)-(2-hidroxietil)-amino] etanol; o 2-[(3-amino-pirazol-[1,5-a]-piridin-7-il)-(2-hidroxietil)-amino]-etanol; o 3-amino-pirazol-[1,5-a]-piridina-5-ol; o 3-amino-pirazol-[1,5-a]-piridina-4-ol; o 3-amino-pirazol-[1,5-a]-piridina-6-ol; o 3-amino-pirazol-[1,5-a]-piridina-7-ol; bem como seus sais de adição com um ácido ou com uma base.

Entre os derivados pirimidínicos, podem-se citar os compostos descritos, por exemplo, nas patentes DE 2.359.399; JP 88-169.571; JP 05-63.124; EP 0.770.375 no pedido de WO 96/15765 como a 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, a 4-hidróxi-2,5,6-triaminopirimidina, a 2-hidróxi-4,5,6-triaminopirimidina, a 2,4-di-hidróxi-5,6-diaminopirimidina, a 2,5,6-triaminopirimidina e os derivados pirazol-pirimidínicos tais como os mencionados no pedido de patente FR-A-2.750.048 e entre os quais se pode citar a pirazol-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina; a 2,5-dimetil-pirazol-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina; a pirazol-[1,5-a]-pirimidina-3,5-diamina; a 2,7-dimetil

pirazol-[1,5-a]-pirimidina-3,5-diamina; o 3-aminopirazol-[1,5-a]-pirimidin-7-ol; o 3-amino-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-5-ol; o 2-(3-aminopirazol-[1,5-a]-pirimidin-7-ilamino)-etanol, o 2-(7-aminopirazol-[1,5-a]-pirimidin-3-ilamino)-etanol, o 2-[(3-amino-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-7-il)-(2-hidroxietil)-amino]-etanol, o 2-[(7-amino-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3-il)-(2-hidroxietil)-amino]-etanol, a 5,6-dimetil pirazol-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina, a 2,6-dimetil pirazol-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina, a 2,5,N7,N7-tetrametil-pirazol-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina, a 3-amino-5-metil-7-imidazolilpropilamino pirazol-[1,5-a]-pirimidina e seus sais de adição com um ácido e suas formas tautoméricas quando houver um equilíbrio tautomérico.

Entre os derivados pirazólicos, podem-se citar os compostos descritos nas patentes DE 3.843.892, DE 4.133.957 e nos documentos WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2.733.749 e DE 19.543.988 como o 4,5-diamino-1-metil-pirazol, o 4,5-diamino-1-(β -hidroxietil) pirazol, o 3,4-diamino-pirazol, o 4,5-diamino-1-(4'-clorobenzil)-pirazol, o 4,5-diamino-1,3-dimetil-pirazol, o 4,5-diamino-3-metil-1-fenil-pirazol, o 4,5-diamino-1-metil-3-fenil-pirazol, o 4-amino-1,3-dimetil-5-hidrazino-pirazol, o 1-benzil-4,5-diamino-3-metil-pirazol, o 4,5-diamino-3-*terc*-butil-1-metil-pirazol, o 4,5-diamino-1-*terc*-butil-3-metil-pirazol, o 4,5-diamino-1-(β -hidroxietil)-3-metil-pirazol, o 4,5-diamino-1-etil-3-metil-pirazol, o 4,5-diamino-1-etil-3-(4'-metoxifenil)-pirazol, o 4,5-diamino-1-etil-3-hidroximetil-pirazol, o 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-metil-pirazol, o 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-isopropil-pirazol, o 4,5-diamino-3-metil-1-isopropil-pirazol, o 4-amino-5-(2'-aminoetil)amino-1,3-dimetil-pirazol, o 3,4,5-triamino-pirazol, o 1-metil-3,4,5-triamino-pirazol, o 3,5-diamino-1-metil-4-metilamino-pirazol, o 3,5-diamino-4-(β -hidroxietil)amino-1-metil-pirazol e seus sais de adição com um ácido.

A(s) base(s) de oxidação adicional(is) presente(s) na composição da presente invenção está(ão), em geral, presente(s) cada uma em uma

quantidade compreendida entre cerca de 0,001 a 10% em peso do peso total da composição de tintura, de preferência, entre 0,005 e 6%.

De maneira geral, os sais de adição das bases de oxidação e dos acopladores utilizáveis na presente invenção são escolhidos, em particular, entre os sais de adição com um ácido, tais como os cloridratos, os bromidratos, os sulfatos, os citratos, os succinatos, os tartaratos, os lactatos, os tosilatos, os benzenossulfonatos, os fosfatos e os acetatos e os sais de adição com uma base como a soda, a potassa, a amônia, as aminas ou as alcanolaminas.

A composição de tintura de acordo com a presente invenção pode compreender ainda um ou mais colorantes diretos que podem ser escolhidos, em particular, entre os colorantes nitrobenzênicos, os colorantes diretos azóicos, os colorantes diretos metínicos. Esses colorantes diretos podem ser de natureza não-iônica, aniônica ou catiônica.

O meio apropriado para a tintura, também chamado de suporte de tintura, é um meio cosmético que geralmente contém água. Este meio pode geralmente conter pelo menos um solvente orgânico diferente dos polióis úteis na presente invenção. A título de solvente orgânico pode-se, por exemplo, citar os alcanóis inferiores com C₁-C₄, tais como o etanol e o isopropanol e os álcoois aromáticos como o álcool benzílico e suas misturas.

Os solventes diferentes dos polióis da presente invenção estão, de preferência, presentes em proporções compreendidas entre cerca de 1 e 40% em peso em relação ao peso total da composição de tintura e, de preferência, entre cerca de 5 e 30 % em peso.

A composição de tintura de acordo com a presente invenção pode também conter diversos adjuvantes utilizados classicamente nas composições para a tintura dos cabelos, tais como agentes tensoativos aniônicos, catiônicos, não-iônicos, anfóteros, zwitteriônicos ou suas misturas, polímeros aniônicos, catiônicos, não-iônicos, anfóteros, zwitteriônicos ou suas misturas, agentes

espessantes inorgânicos ou orgânicos e, em particular, os espessantes associativos poliméricos aniônicos, catiônicos e não-iônicos e anfóteros, agentes antioxidantes, agentes de penetração, agentes seqüestrantes, perfumes, tampões, agentes dispersantes, agentes de condicionamento tais
5 como, por exemplo, silicones voláteis ou não-voláteis, modificados ou não-modificados, agentes filmogênicos, ceramidas, agentes conservantes, agentes opacificantes.

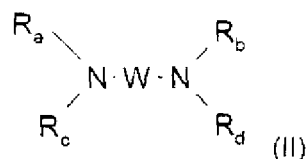
Os adjuvantes acima podem estar presentes em uma quantidade para cada um deles entre 0,01 e 20% em peso em relação ao peso da
10 composição de tintura.

Evidentemente, o técnico no assunto tomará todos os cuidados para escolher esse(s) eventual(is) composto(s) complementar(es) de tal maneira que as propriedades vantajosas intrinsecamente ligadas à composição de tintura de oxidação de acordo com a presente invenção não sejam, ou não
15 sejam substancialmente, alteradas pela(s) adição(ões) considerada(s).

O pH da composição de tintura de acordo com a presente invenção está geralmente compreendido entre cerca de 3 e 12 e, de preferência, entre cerca de 5 e 11. Este pode ser ajustado ao valor desejado por meio de agentes acidificantes ou alcalinizantes habitualmente utilizados em tintura das fibras
20 queratinicas ou então por meio de sistemas tampões clássicos.

Entre os agentes acidificantes, pode-se citar, a título de exemplo, os ácidos inorgânicos ou orgânicos como o ácido clorídrico, o ácido ortofosfórico, o ácido sulfúrico, os ácidos carboxílicos como o ácido acético, o ácido tartárico, o ácido cítrico, o ácido láctico, os ácidos sulfônicos.

25 Entre os agentes alcalinizantes pode-se citar, a título de exemplo, a amônia, os carbonatos alcalinos, as alcanolaminas como as mono-, di- e trietanolaminas, bem como seus derivados, os hidróxidos de sódio ou de potássio e os compostos de fórmula (II) indicada a seguir:



na qual W é um resíduo de propileno eventualmente substituído por um grupo hidroxila ou um radical alquila com C₁-C₄; R_a, R_b, R_c e R_d, idênticos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio, um radical alquila com C₁-C₄ ou hidroxialquila com C₁-C₄.

5 A composição de tintura de acordo com a presente invenção pode se apresentar sob diversas formas, tais como sob forma de líquidos, cremes, géis ou sob qualquer outra forma apropriada para realizar uma tintura das fibras queratínicas e, em particular, dos cabelos humanos.

O processo da presente invenção é um processo no qual a
 10 composição de acordo com a presente invenção conforme definida anteriormente é aplicada sobre as fibras queratínicas e a cor é revelada por meio de um agente oxidante. A cor pode ser revelada a pH ácido, neutro ou alcalino e o agente oxidante pode ser adicionado à composição da presente invenção apenas no momento do uso ou pode ser utilizado a partir de uma
 15 composição oxidante que o contém, aplicada simultanea ou seqüencialmente à composição da presente invenção. De preferência, essa coloração é revelada a pH neutro.

De acordo com um modo de realização particular, a composição de acordo com a presente invenção é misturada, de preferência, no momento do
 20 uso, a uma composição que contém, em um meio apropriado para a tintura, pelo menos um agente oxidante, agente oxidante esse que está presente em uma quantidade suficiente para revelar uma coloração. A mistura obtida é aplicada a seguir sobre as fibras queratínicas. Após um tempo de pausa de cerca de 3 a 50 minutos, de preferência, cerca de de 5 a 30 minutos, as fibras queratínicas são
 25 enxaguadas, lavadas com xampu, enxaguadas novamente e secas.

Os agentes oxidantes classicamente utilizados para a tintura de oxidação das fibras queratinicas são, por exemplo, o peróxido de hidrogênio, o peróxido de uréia, os bromatos de metais alcalinos, os persais como os perboratos e os persulfatos, os perácidos e as enzimas oxidases entre as quais
5 se podem citar as peroxidases, as óxidorredutases com 2 elétrons tais como as uricases e as oxigenases com 4 elétrons como as lacases. O peróxido de hidrogênio é particularmente preferido.

A composição oxidante pode também conter diversos adjuvantes utilizados classicamente nas composições para a tintura dos cabelos e tais
10 como definidos anteriormente.

O pH da composição oxidante que contém o agente oxidante é tal que após a mistura com a composição de tintura, o pH da composição resultante aplicada sobre as fibras queratinicas varia, de preferência, entre cerca de 3 e 12 e, de maior preferência, entre 5 e 11. O pH pode ser ajustado
15 ao valor desejado por meio de agentes acidificantes ou alcalinizantes habitualmente utilizados em tintura das fibras queratinicas e tais como definidos anteriormente.

A composição pronta para o uso que é finalmente aplicada sobre as fibras queratinicas pode se apresentar sob diversas formas, tais
20 como sob forma de líquidos, cremes, géis ou sob qualquer outra forma apropriada para realizar uma tintura das fibras queratinicas e, em particular, dos cabelos humanos.

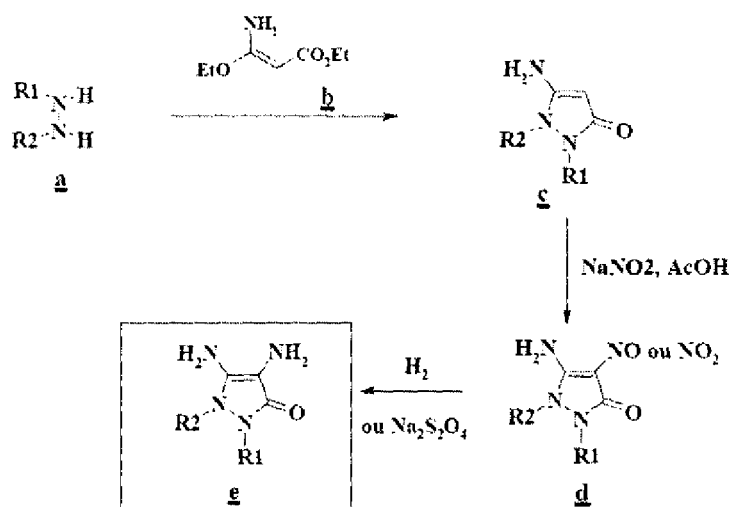
A presente invenção tem também por objeto um dispositivo com múltiplos compartimentos ou "kit" para a tintura no qual um primeiro
25 compartimento contém a composição de tintura de acordo da presente invenção definida acima, com exceção do agente oxidante, e um segundo compartimento contém uma composição oxidante. Esse dispositivo pode ser equipado de um meio que permite aplicar a mistura desejada sobre os cabelos,

tal como os dispositivos descritos na patente FR-2.586.913 em nome da Depositante.

A presente invenção tem também por objeto o uso de uma composição tal como definida anteriormente para a coloração de oxidação das fibras queratínicas e, em particular, das fibras queratínicas humanas, tais como os cabelos.

Os derivados de amino-N,N-diidropirazolona de fórmula (I) podem ser obtidos a partir de intermediários e de vias de síntese descritas na literatura e, em particular, nas seguintes referências: *J. Het. Chem.*, 2001, 38(3), 613-616, *Helvetica Chimica Acta*, 1950, 33, 1183-1194, *J.Org.Chem.*, 23, 2029 (1958), *J.Am.Chem.Soc.*, 73, 3240 (1951), *J.Am.Chem.Soc.*, 84, 590 (1962), *Justus Liebig Ann. Chem.*, 686, 134 (1965), *Tetrahedron. Lett.*, 31, 2859-2862 (1973), nas patentes US 4.128.425 e US 2.841.584 e nas referências citadas.

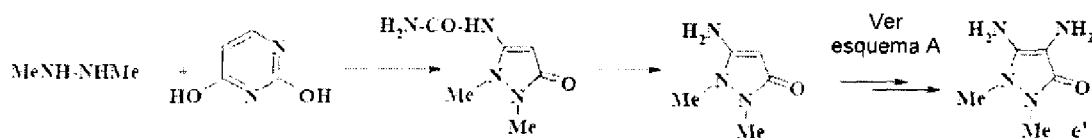
De acordo com essas referências, os compostos de fórmula (I) que possuem os radicais R_3 e R_4 iguais a átomos de hidrogênio podem ser obtidos a partir da via de síntese representada no esquema A a seguir:



Esquema A

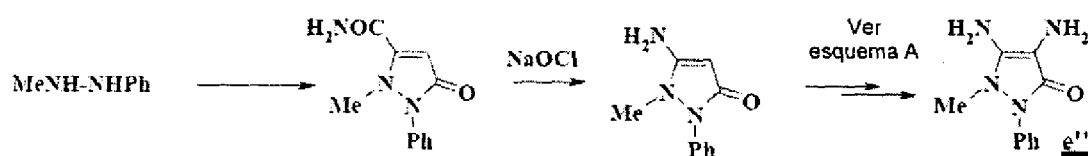
Os compostos cujos radicais R_1 e R_2 representam

simultaneamente um grupo metila e os radicais R_3 e R_4 dos átomos de hidrogênio podem ser obtidos com base no método descrito em *Justus Lieb. Ann.Chem.*, 686, 134 (1965) (esquema B):



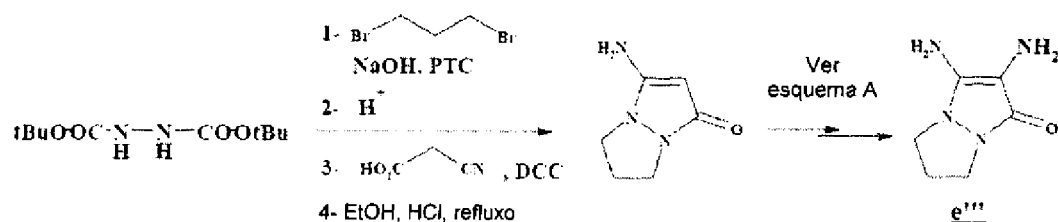
Esquema B

Os compostos cujo radical R_1 representa um grupo metila, R_2 um radical fenila e os radicais R_3 e R_4 átomos de hidrogênio podem ser obtidos com base no método descrito em *J.Org.Chem.*, 23, 2029 (1958), *J.Am.Chem.Soc.*, 73, 3240 (1951) (esquema C):



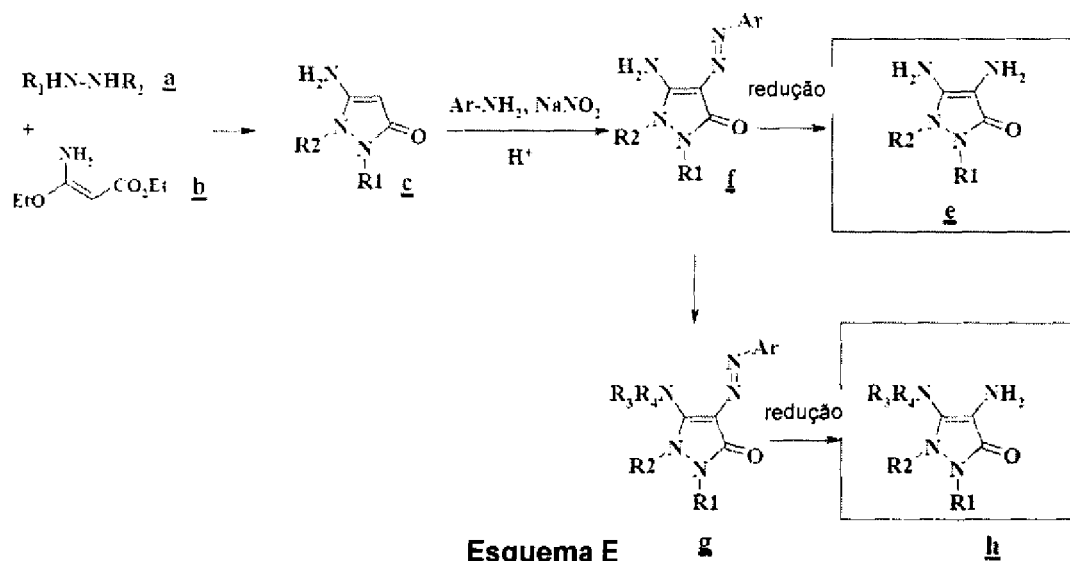
Esquema C

Os compostos cujos radicais R_1 e R_2 formam juntos um ciclo com 5 membros e cujos radicais R_3 e R_4 representam átomos de hidrogênio podem ser obtidos com base no método descrito em *J. Het. Chem.*, 2001, 38(3), 613-616 (esquema D):



Esquema D

De acordo com um processo diferente, os compostos de fórmula (I) podem ser obtidos de acordo com a síntese ilustrada no esquema E:



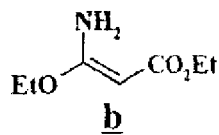
De acordo com esse processo, são realizadas as seguintes etapas:

(a) etapa 1: faz-se reagir um composto a

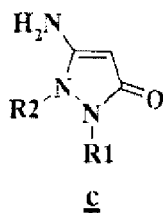


a

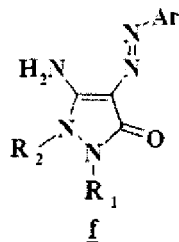
com um composto b:



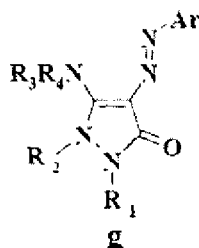
para se obter um composto 5-amino-1,2-diidro-pirazol-3-ona c:



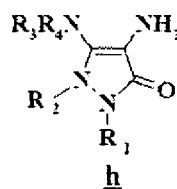
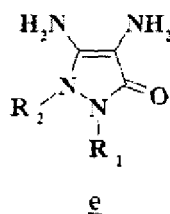
(b) etapa 2: faz-se reagir o derivado c assim obtido um sal de arildiazônio ($Ar-NH_2$, $NaNO_2$, H^+) para se obter um composto azóico f:



(c) etapa 3: efetua-se eventualmente uma etapa de funcionalização do grupo amina primária do composto azóico resultante f para se obter um composto g indicado a seguir:



(d) etapa 4: efetua-se uma reação de redução do composto azóico f ou g para se obter, respectivamente, um composto e ou h aminado:

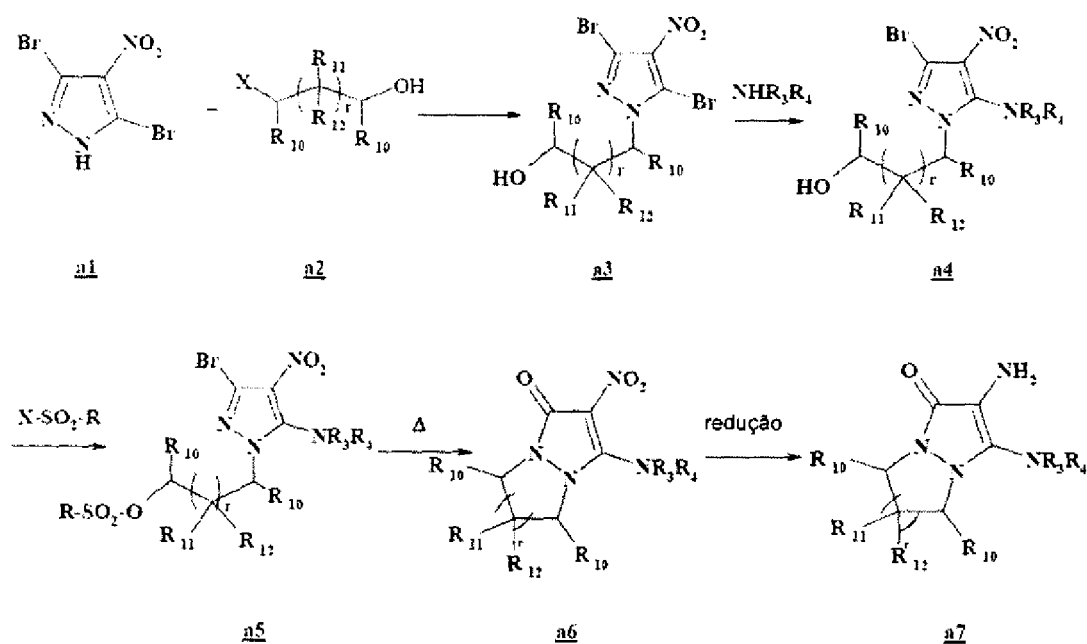


A eventual etapa de funcionalização do grupo amina primária na posição 5 na amina secundária e terciária NR_3R_4 , para se obter os compostos g, é realizada de acordo com os métodos clássicos de síntese orgânica (halogeneto de alquila, *orto*-sulfonato de alquila, triálquilamônio de alquila, aminação redutora, etc. Vide, por exemplo, *Advanced Organic Chemistry*, 3ª edição, 1985, J. March, Willey Interscience).

A redução do grupo azóico conduz aos compostos e e h de acordo com a presente invenção.

A etapa de redução é realizada de modo clássico, por exemplo, efetuando-se uma reação de hidrogenação por catálise heterogênea na presença de Pd/C, Pd(II)/C, Ni/Ra, etc ou ainda efetuando-se uma reação de redução com um metal, por exemplo, com zinco, ferro, estanho, etc. (vide *Advanced Organic Chemistry*, 3ª edição, J. March, 1985, Willey Interscience e *Reduction in Organic Chemistry*, M. Hudlicky, 1983, Ellis Horwood Series Chemical Science).

De acordo com outro processo, os derivados 2,3-diamino-6,7-diidro-1H,5H-pirazol-[1,2-a]-pirazol-1-ona e 2,3-diamino-5,6,7,8-tetraidro-1H,6H-piridazino-[1,2-a]-pirazol-1-ona são obtidos de acordo com a síntese ilustrada pelo esquema F:

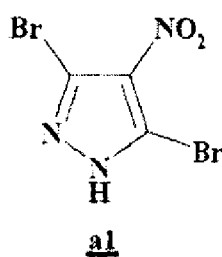


Esquema F

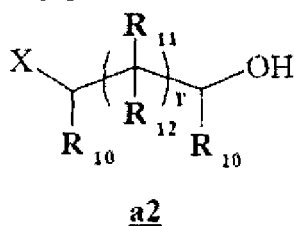
5

De acordo com esse processo, são realizadas as seguintes etapas:

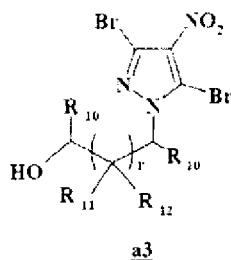
(a) etapa 1: faz-se reagir um composto **a1** indicado a seguir:



com um composto **a2**:



para se obter um composto **a3**:



em que:

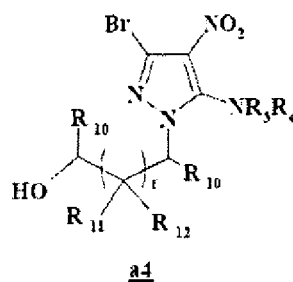
o radical R_{10} representa um átomo de hidrogênio, um carbóxi; um carboxamido; um radical alquila com C_1-C_4 , eventualmente substituído por um ou mais radicais hidróxi, amino, (di)-alquilamino, alcóxi, carbóxi, sulfonila;

5 os radicais R_{11} e R_{12} representam independentemente uns dos outros átomos de hidrogênio, de halogênio; radicais amino; (di)alquilamino (C_1-C_4); hidróxi; carbóxi; carboxamido; alcóxi (C_1-C_2); radical alquila com C_1-C_4 eventualmente substituídos por um ou mais radicais hidróxi, amino, (di)-alquilamino, alcóxi, carbóxi, sulfonila;

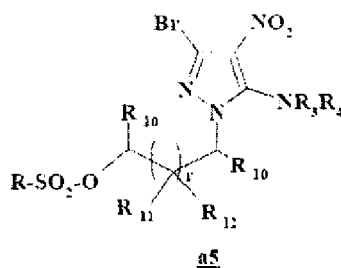
10 X representa um átomo de halogênio ou um sulfonato de alquila.

r é um inteiro compreendido entre 1 e 3;

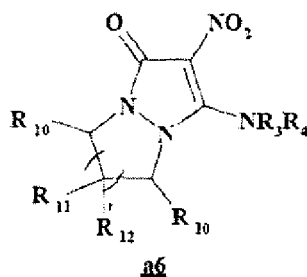
(b) etapa 2: faz-se reagir o composto a3 com uma amina de fórmula NHR_3R_4 para se obter um composto a4:



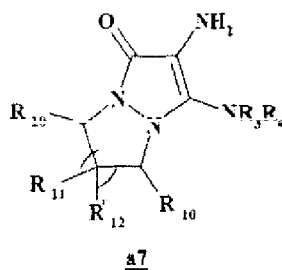
(c) etapa 3: faz-se reagir o composto a4 com pelo menos um
15 halogeneto de alquilsulfonila, de arilsulfonila ou de perfluoroalquilsulfonila $R-O_2S-X_1$ (R representa uma alquila, uma arila ou uma perfluoroalquila, X_1 representa um halogênio), em um solvente de ponto de ebulição compreendido entre 60 e 190°C para se obter um composto a5:



(d) etapa 4: o composto **a5** resultante é depois aquecido em um solvente de ponto de ebulição compreendido entre 60 e 190°C para se obter um composto **a6**:



(e) etapa 5: O composto **a6** obtido é reduzido para se obter o
5 composto **a7** de fórmula a seguir (III):



Esquema F

Mais particularmente, de acordo com esse processo, o 3,5-dibromo-4-nitropirazol **a1** obtido, por exemplo, de acordo com o método descrito no documento DE 4.234.885, reage com o reagente **a2**, de preferência, em um solvente de ponto de ebulição compreendido entre 60 e
10 190°C. A título de exemplo, pode-se citar o pentanol, a dimetilformamida, a N-metilpirrolidina. Mais particularmente, a reação é efetuada na presença de uma base orgânica ou inorgânica tal como, por exemplo, o carbonato de

sódio, o hidróxido de sódio, o acetato de sódio ou a trietilamina. A temperatura do meio reacional é vantajosamente mantida entre 60 e 160°C, de preferência, entre 80 e 120°C.

O 1-hidroxiálquil-3,5-dibromo-4-nitropirazol **a3** é, de preferência,
5 isolado por precipitação ou cristalização após adição de gelo ao meio reacional.

Na etapa 2, o derivado **a3** é colocado em reação com uma amina NHR_3R_4 , de preferência, em um solvente de ponto de ebulição compreendido entre 60 e 190°C tal como, por exemplo, o butanol, o pentanol, a dimetilformamida. A temperatura está mais particularmente compreendida entre
10 60 e 160°C, de preferência, entre 80 e 120°C. Após o consumo dos reagentes, o composto 5-amino-4-nitro-3-bromo-1-hidroxiálquilpirazol **a4** é isolado por precipitação ou cristalização por meio de água.

De acordo com a etapa 3, o derivado **a5** é obtido por meio da reação do álcool **a4** e de um halogeneto de alquilsulfonila, de arilsulfonila ou
15 de perfluoroalquilsulfonila. A reação ocorre, de preferência, em um solvente aprótico tal como, por exemplo, o tetraidrofurano, o dioxano. A reação ocorre vantajosamente a uma temperatura compreendida entre -20 e 60°C, de preferência, entre 0 e 25°C. Além disso, essa etapa ocorre na presença de uma base orgânica ou inorgânica tal como, por exemplo, o carbonato de
20 potássio, a trietilamina, a N-metilmorfolina. Após desaparecimento dos reagentes, o composto **a5** é isolado por precipitação ou cristalização na água.

O sulfonato **a5** obtido no fim da etapa 3 é colocado, na etapa 4, em forma de solução ou de dispersão em um solvente de ponto de ebulição
25 compreendido entre 60 e 190°C, de preferência, entre 90 e 140°C. A temperatura do meio reacional é levada a seguir entre 90 e 140°C, de preferência, entre 105 e 125°C até o consumo total do sulfonato **a5**. Após o retorno à temperatura ambiente, o composto peridro-pirazol-[1,2-a]-pirazol-1-

ona ($r=1$), peridro-piridazino-[1,2-a]-pirazol-1-ona ($r=2$) ou peridro-diazepino-[1,2-a]-pirazolona ($r=3$) **a6** cristaliza e é isolado pelos métodos clássicos de síntese orgânica.

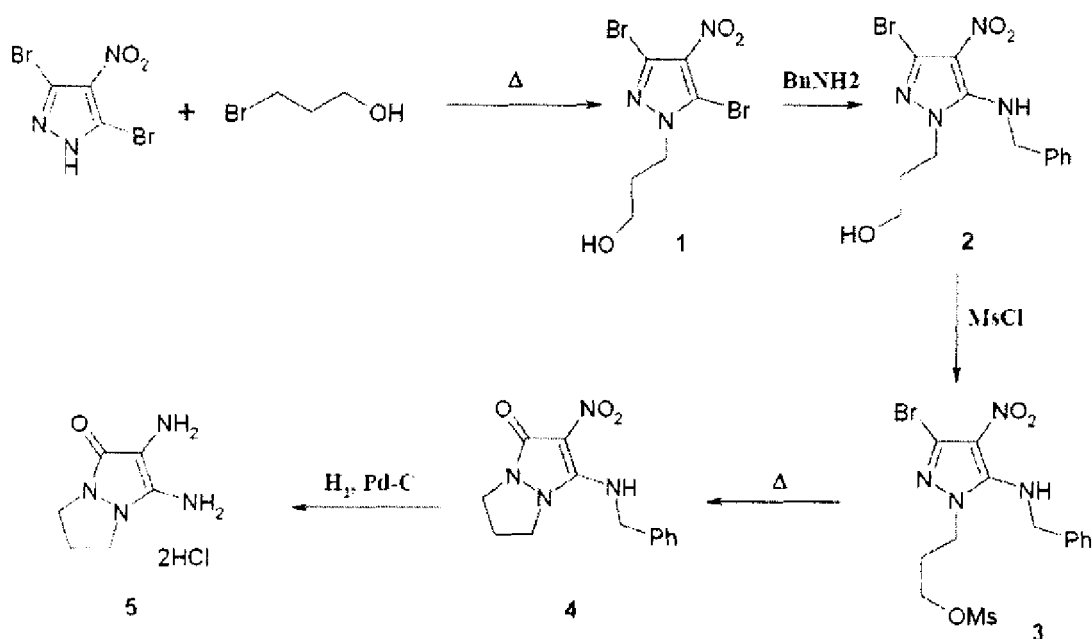
O composto final **a7** de acordo com a presente invenção é obtido, durante uma etapa 5 pela redução do derivado nitrado **a6** e os métodos de redução utilizados são, por exemplo, uma hidrogenação por catálise heterogênea na presença de Pd/C, Pd(II)/C, Ni/Ra, etc, ou ainda tais como uma reação de redução com um metal, por exemplo, com zinco, ferro, estanho, etc, (vide *Advanced Organic Chemistry*, 3ª edição, J. March, 1985, Willey Interscience e *Reduction in Organic Chemistry*, M. Hudlicky, 1983, Ellis Horwood Series Chemical Science).

Os exemplos dados a seguir servem para ilustrar a presente invenção sem apresentar, porém, um caráter limitativo.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1

SÍNTESE DO DICLORIDRATO DE 2,3-DIAMINO-6,7-DIIDRO-1H,5H-PIRAZOL-[1,2-A]-1-PIRAZOL-5-ONA



ETAPA 1**SÍNTESE DO 3-(3,5-DIBROMO-4-NITRO-1H-PIRAZOL-1-IL)PROPAN-1-OL 1**

Em um balão de três bocas de 500 ml, introduziu-se 0,369 mol de acetato de sódio em uma solução de 0,184 mol de dibromonitropirazol em 250
5 ml de N-metil pirrolidona e o meio reacional é levado a 80°C.

A essa temperatura, adiciona-se gota à gota 0,369 mol de 3-bromo propanol. Essa temperatura é mantida durante 5 horas. Após resfriamento à temperatura ambiente, o meio é vertido sobre gelo sob agitação. O 3-(3,5-dibromo-4-nitro-1H-pirazol-1-il)propan-1-ol **1** precipita. Após a
10 remoção do excesso de água, o composto é seco e obtido com um rendimento de 75%.

A massa do composto esperado $C_6H_7Br_2N_3O_3$ é detectada em espectrometria de massa.

As análises NMR (1H 400 MHz e ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) estão
15 de acordo com a estrutura esperada

ETAPA 2**SÍNTESE DO 3-[5-(BENZILAMINO)-3-BROMO-4-NITRO-1H-PIRAZOL-1-IL]-PROPAN-1-OL 2**

Em um balão de três bocas de 500 ml que contém 150 ml de etanol, dispersa-se 0,135 mol de 3-(3,5-dibromo-4-nitro-1H-pirazol-1-il)-propan-
20 1-ol **1**, aquece-se a 60°C e adiciona-se 0,825 mol de benzilamina em 30 minutos.

Após 6 horas a 60°C, o meio reacional é resfriado à temperatura ambiente.

O 3-[5-(benzilamino)-3-bromo-4-nitro-1H-pirazol-1-il]-propan-1-ol **2**
25 é precipitado despejando-se o meio reacional sobre 1 leito de gelo sob agitação. Após a remoção e a secagem sob vácuo na presença de P_2O_5 , o composto **2** é isolado com um rendimento de 90%.

As análises NMR (1H 400 MHz e ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) estão

de acordo com a estrutura esperada.

ANÁLISE ELEMENTAR

Teórica: C43,96 H4,26 N15,77 O13,51 Br22,50

Medida: C44,09 H4,22 N15,44 O14,37 Br21,50

5

ETAPA 3

SÍNTESE DO 3-[5-(BENZILAMINO)-3-BROMO-4-NITRO-1H-PIRAZOL-1-IL]-PROPIL-METANOSSULFONATO 3

Em um balão de três bocas de 500 ml que contém 200 ml de THF, introduz-se, sob agitação, 0,126 mol de 3-[5-(benzilamino)-3-bromo-4-nitro-1H-pirazol-1-il]-propan-1-ol **2** e 15,82 ml de trietilamina. A mistura obtida é resfriada a seguir a 5°C e 0,126 mol de cloreto de mesila são vertidos em 45 minutos.

10

O meio reacional é mantido a essa temperatura durante 2 horas e o 3-[5-(benzilamino)-3-bromo-4-nitro-1H-pirazol-1-il]-propilmetanossulfonato **3** é precipitado despejando-se o meio reacional sobre 800 ml gelo.

15

Após a filtração, o sólido é lavado abundantemente com água e com éter diisopropílico. A secagem é realizada sob vácuo na presença de P₂O₅. O rendimento dessa etapa é de 94%.

A massa do composto esperado C₁₄H₁₇BrN₄O₅S é detectada em espectrometria de massa.

20

As análises NMR (¹H 400 MHz e ¹³C 100,61 MHz DMSO d₆) estão de acordo com a estrutura esperada.

ANÁLISE ELEMENTAR

Teórica: C38,81 H3,96 N12,93 O18,46 S7,40 Br18,44

Medida: C39,03 H3,91 N12,83 O18,52 S7,29 Br18,26

25

-ETAPA 4: SÍNTESE DA 3-(BENZILAMINO)-2-NITRO-6,7-DIIDRO-1H,5H-PIRAZOL-[1,2-A]-PIRAZOL-1-ONA 4

Em um balão de três bocas de 500 ml que contém 300 ml de pentanol, dispersa-se sob agitação 0,1 mol de 3-[5-(benzilamino)-3-bromo-4-

nitro-1H-pirazol-1-il]-propil metanossulfonato **3** e leva-se o meio reacional a 130°C durante 2 horas.

Após o resfriamento à temperatura ambiente, remove-se o excesso de umidade do sólido formado sobre um sinterizado e este é lavado a seguir com éter diisopropílico e seco sob vácuo na presença de P₂O₅. A 3-(benzilamino)-2-nitro-6,7-diidro-1H,5H-pirazol-[1,2-a]-pirazol-1-ona **4** é obtida com um rendimento de 86%.

As análises NMR (¹H 400 MHz e ¹³C 100,61 MHz DMSO d₆) estão de acordo com estrutura esperada.

A massa do composto esperado C₆H₁₁N₄O é detectada em espectrometria de massa.

ANÁLISE ELEMENTAR

Teórica: C56,72 H5,49 N20,36 O17,44

Medida: C56,68 H5,13 N20,38 O17,69

-ETAPA 5: SÍNTESE DO DICLORIDRATO DE 2,3-DIAMINO-6,7-DIIDRO-1H,5H-PIRAZOL-[1,2-A]-PIRAZOL-1-ONA 5

Em uma autoclave de 1 litro contendo 800 ml de etanol, introduzem-se 20 g de 3-(benzilamino)-2-nitro-6,7-diidro-1H,5H-pirazol-[1,2-a]-pirazol-1-ona **4** e 4 g de paládio sobre carvão a 5%. A redução é realizada a seguir sob uma pressão de hidrogênio de 8 x 10⁵ Pa (8 bars) e a uma temperatura compreendida entre 50 e 100 °C (agitação compreendida entre 1.000 e 2.500 rpm / min).

Após 4 horas de reação, não há mais consumo de hidrogênio e o meio é resfriado a 20°C.

O catalisador é eliminado sob nitrogênio por filtração e a seguir etanol clorídrico é adicionado ao filtrado. A seguir remove-se a umidade do produto cristalizado, que é lavado a seguir com éter diisopropílico e seco sob vácuo na presença de P₂O₅. O dicloridrato de 2,3-diamino-6,7-diidro-1H,5H-

pirazol-[1,2-a]-pirazol-1-ona **5** é obtido com um rendimento de 89%.

A massa do composto esperado é detectada em espectrometria de massa.

As análises NMR (^1H 400 MHz e ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) estão de acordo com a estrutura esperada.

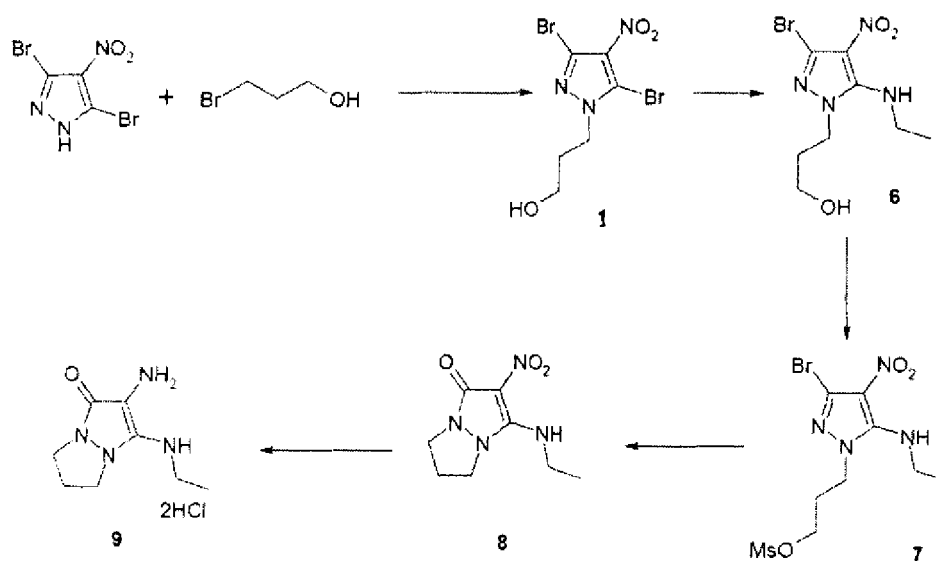
ANÁLISE ELEMENTAR

Teórica: C31,73 H5,33 N24,67 O7,07 Cl31,22

Medida: C31,45 H5,20 N24,62 O7,24 Cl30,86

EXEMPLO 2

10 SÍNTESE DO DICLORIDRATO DE 2-AMINO-3-(ETILAMINO)-6,7-DIIDRO-1H,5H-PIRAZOL-[1,2-A]-PIRAZOL-1-ONA 9



ETAPA 2

SÍNTESE DO 3-[3-BROMO-5-(ETILAMINO)-4-NITRO-1H-PIRAZOL-1-IL]-PROPAN-1-OL 6

Em um balão de três bocas, sob agitação, introduzem-se 15 mmols de 3-(3,5-dibromo-4-nitro-1H-pirazol-1-il)-propan-1-ol em 30 ml de etanol. O meio homogêneo é aquecido a 75°C e a seguir 93 mmols de etilamina são vertidos gota à gota e a agitação é mantida por 4 horas.

Após o resfriamento à temperatura ambiente, o meio é vertido

sobre gelo e o 3-[3-bromo-5-(etilamino)-4-nitro-1H-pirazol-1-il]-propan-1-ol **6** precipita.

Remove-se o excesso de umidade do sólido amarelo, que é depois lavado abundantemente com água e com éter diisopropílico. A
5 secagem é realizada sob vácuo na presença de P_2O_5 . A massa recuperada é de 3,6 g.

As análises NMR (1H 400 MHz e ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) estão de acordo com a estrutura esperada.

A massa do composto esperado $C_8H_{13}BrN_4O_3$ é detectada em
10 espectrometria de massa.

ETAPA 3

SÍNTESE DO 3-[5-(ETILAMINO)-3-BROMO-4-NITRO-1H-PIRAZOL-1-IL]-PROPI

METANOSSULFONATO 7

Em um balão de três bocas de 100 ml que contém 30 ml de THF,
15 sob agitação, são introduzidos 11,2 mmols de 3-[3-bromo-5-(etilamino) 4 nitro-1H-pirazol-1-il]-propan-1-ol **6** e 1,6 ml de trietilamina. A mistura homogênea laranja obtida é resfriada a 0 °C e 1,44 ml de cloreto de mesila são vertidos em 20 minutos.

O meio reacional é mantido a essa temperatura durante 2 horas e
20 o 3-[5-(etilamino)-3-bromo-4-nitro-1H-pirazol-1-il]-propilmetanossulfonato **7** é precipitado despejando o meio reacional sobre 500 ml de gelo.

Remove-se o excesso de umidade do sólido amarelo, que é lavado abundantemente a seguir com água e com éter diisopropílico;a secagem é realizada sob vácuo na presença de P_2O_5 . A massa recuperada é de 3,1 g.

25 As análises NMR (1H 400 MHz e ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) estão de acordo com a estrutura esperada.

A massa do composto esperado $C_9H_{15}BrN_4O_5S$ é detectada em espectrometria de massa.

ETAPA 4

SÍNTESE DA 3-(ETILAMINO)-2-NITRO-6,7-DIIDRO-1H,5H-PIRAZOL-[1,2-A]-PIRAZOL-1-ONA 8

Em um balão de três bocas de 50 ml que contém 20 ml de pentanol, dispersam-se sob agitação 8 mmols de 3-[5-(etilamino)-3-bromo-4-nitro-1H-pirazol-1-il]-propil metanossulfonato **7** e leva-se o meio reacional a 130°C durante 2 horas. Após o resfriamento à temperatura ambiente, remove-se o excesso de umidade do sólido formado, que é lavado a seguir com éter diisopropílico.

Após secagem sob vácuo na presença de P₂O₅, obtêm-se 1,46 g de 3-(etilamino)-2-nitro-6,7-diidro-1H,5H-pirazol-[1,2-a]-pirazol-1ona **8**.

As análises NMR (¹H 400 MHz e ¹³C 100,61 MHz DMSO d₆) estão de acordo com a estrutura esperada.

A massa do composto esperado é detectada em espectrometria de massa.

ETAPA 5

SÍNTESE DO DICLORIDRATO DE 2-AMINO-3-(ETILAMINO)-6,7-DIIDRO-1H,5H-PIRAZOL-[1,2-A]-PIRAZOL-1-ONA 9

Em um autoclave de 300 ml que contém 200 ml de etanol, introduz-se 1,45 g de 3-(etilamino)-2-nitro-6,7-diidro-1H,5H-pirazol-[1,2-a]-pirazol-1-ona **8** e 300 mg de paládio sobre carvão à 5%. A redução é realizada sob uma pressão de hidrogênio de 8 x10⁵ Pa (8 bars) a uma temperatura de 60°C (agitação de 1.700 rpm / min).

Após 2 horas de reação, não há mais consumo de hidrogênio e o meio é resfriado a 20°C.

O catalisador é eliminado por filtração sob nitrogênio e o filtrado é diluído com 100 ml de éter isopropílico clorídrico.

A solução amarelo pálido é evaporada a seco e o sólido é

recuperado com uma mistura etanol / éter isopropílico. O dicloridrato de 2-amino-3-(etilamino)-6,7-diidro-1H,5H-pirazol-[1,2-a]-pirazol-1-ona **9** precipita; após a remoção do excesso de umidade e secagem sob vácuo na presença de P_2O_5 , recupera-se 1,18 g de dicloridrato de 2-amino-3-(etilamino)-6,7-diidro-1H,5H-pirazol-[1,2-a]-pirazol-1-ona **9**.

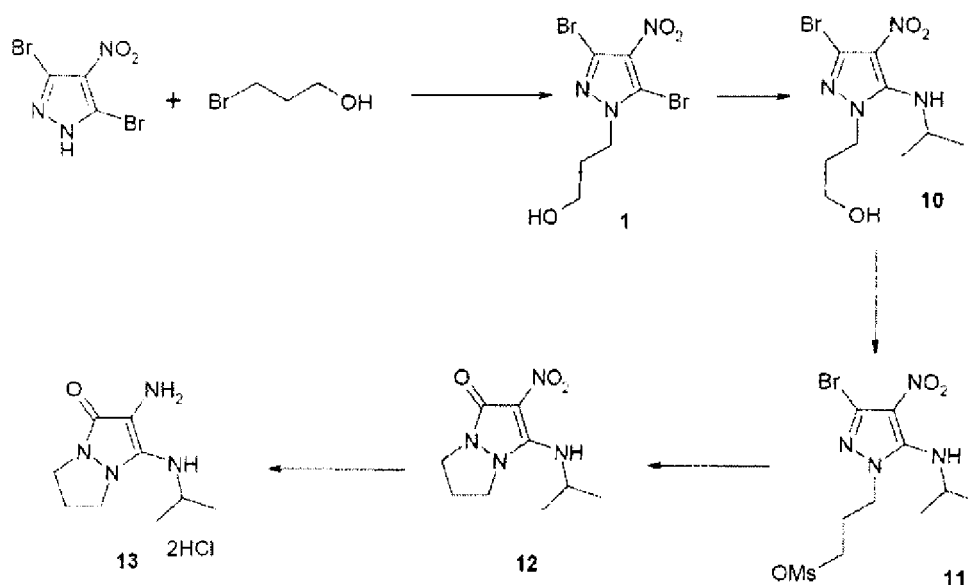
As análises NMR (1H 400 MHz e ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) estão de acordo com a estrutura esperada.

A massa do composto esperado $C_8H_{14}N_4O$ é detectada em espectrometria de massa.

10

EXEMPLO 3

DICLORIDRATO DE 2-AMINO-3-(ISOPROPILAMINO)-6,7-DIIDRO-1H,5H-PIRAZOL-[1,2-A]-PIRAZOL-1-ONA 13



ETAPA 2

3-[3-BROMO-5-(ISOPROPILAMINO)-4-NITRO-1H-PIRAZOL-1-IL]-PROPAN-1-OL 10

15

Em um balão de três bocas, sob agitação, são introduzidos 15 mmols de 3-(3,5-dibromo-4-nitro-1H-pirazol-1-il)-propan-1-ol em 30 ml de etanol. O meio homogêneo é aquecido a 75°C e a seguir 93 mmols de isopropilamina são vertidos gota à gota, mantendo-se ao mesmo tempo a

agitação 4 horas.

Após o resfriamento à temperatura ambiente, o meio é vertido sobre gelo e neutralizado a seguir com ácido clorídrico. Extrai-se 3-[3-bromo-5-(isopropilamino)-4-nitro-1H-pirazol-1-il]-propan-1-ol **10** com diclorometano.

5 Após a secagem da fase orgânica sobre sulfato de sódio e a eliminação do solvente por evaporação sob vácuo, obtêm-se 4,37 g de 3-[3-bromo-5-(isopropilamino)-4-nitro-1H-pirazol-1-il]-propan-1-ol **10**.

As análises NMR (^1H 400 MHz e ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) estão de acordo com a estrutura esperada.

10 A massa do composto esperado $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{BrN}_4\text{O}_3$ é detectada em espectrometria de massa.

ETAPA 3

SÍNTESE DO 3-[5-(ISOPROPILAMINO)-3-BROMO-4-NITRO-1H-PIRAZOL-1-IL]PROPIL-1-METANOSSULFOFATO **11**

15 Em um balão de três bocas de 50 ml que contém 20 ml de THF, são introduzidos, sob agitação, 13,7 mmols de 3-[3-bromo-5-(isopropilamino)-4-nitro-1H-pirazol-1-il]-propan-1-ol **10** e 1,94 ml de trietilamina. A mistura homogênea laranja assim obtida é resfriada a 0°C e 1,76 ml de cloreto de mesila é vertido em 20 minutos.

20 O meio reacional é mantido a essa temperatura durante 2 horas e o 3-[5-(etilamino)-3-bromo-4-nitro-1H-pirazol-1-il]-propilmetanossulfonato **11** é precipitado despejando-se o meio reacional sobre 500 ml de gelo.

Remove-se o excesso de umidade do sólido amarelo, que é lavado abundantemente a seguir com água e com éter de petróleo, a secagem
25 é realizada sob vácuo na presença de P_2O_5 . A massa recuperada é de 4,2 g.

As análises NMR (^1H 400 MHz e ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) estão de acordo com a estrutura esperada.

A massa do composto esperado é detectada em espectrometria de

massa.

ETAPA 4

SÍNTESE DA 3-(ISOPROPILAMINO)-2-NITRO-6,7-DIIDRO-1H,5H-PIRAZOL-[1,2-A]-

PIRAZOL-1-ONA 12

5 Em um balão de três bocas de 50 ml, são dispersados, sob agitação, 10 mmols de 3-[5-(isopropilamino)-3-bromo-4-nitro-1H-pirazol-1-il]-propilmetanossulfonato **11** em 20 ml de pentanol e aquecidos a 130°C durante 2 horas.

Após o resfriamento à temperatura ambiente, remove-se o
10 excesso de umidade do sólido obtido sobre o sinterizado, que é lavado a seguir com éter diisopropílico.

Após a secagem sob vácuo na presença de P₂O₅, 1,71 g de 3-(isopropilamino)-2-nitro-6,7-diidro-1H,5H-pirazol-[1,2-a]-pirazol-1ona **12** são obtidos.

As análises NMR (¹H 400 MHz e ¹³C 100,61 MHz DMSO d₆) estão
15 de acordo com a estrutura esperada.

A massa do composto esperado C₉H₁₄N₄O₃ é detectada em espectrometria de massa.

ETAPA 5

SÍNTESE DO DICLORIDRATO DE 2-AMINO-3-(ISOPROPILAMINO)-6,7-DIIDRO-1H,5H-

PIRAZOL-[1,2-A]-PIRAZOL-1-ONA 13

20 Em uma autoclave de 300 ml que contém 200 ml de etanol, introduz-se 1,70 g de 3-(isopropilaminoamino)-2-nitro-6,7-diidro-1H,5H-pirazol-[1,2-a]-pirazol-1ona **12** e 300 mg de paládio sobre carvão a 5%. A redução é realizada sob uma temperatura de 60°C e sob uma pressão de hidrogênio de 6
25 x 10⁵ Pa (6 bars) (agitação de 2.000 rpm / min).

Após 2 horas de reação, não há mais consumo de hidrogênio e o meio é resfriado a 20°C. O catalisador é eliminado por filtração sob nitrogênio após o resfriamento à temperatura ambiente e o éter isopropílico clorídrico é

adicionado.

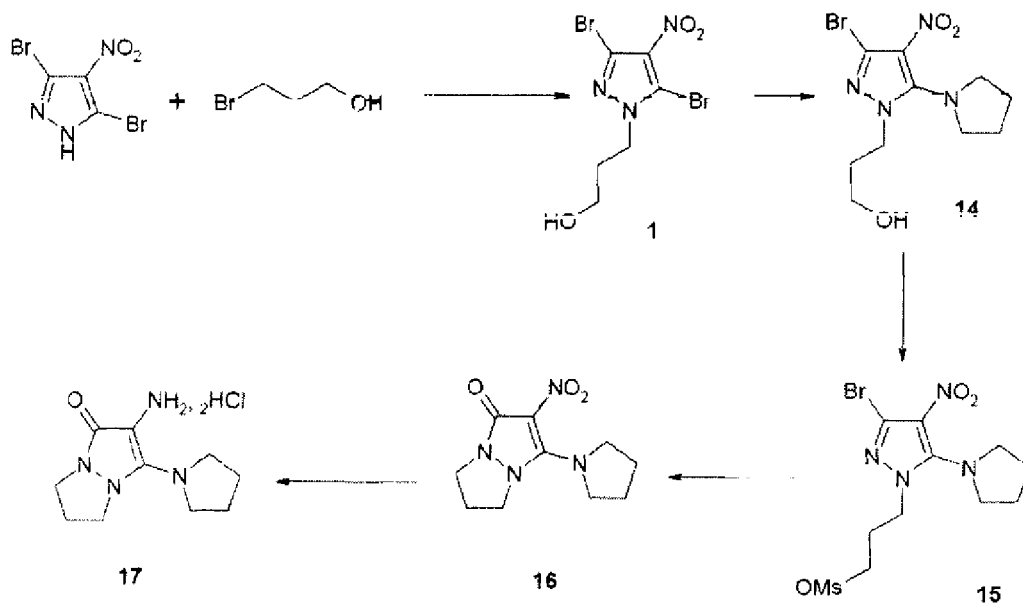
A solução amarelo pálido é evaporada a seco e o sólido é recuperado com 50 ml de éter diisopropílico saturado em ácido clorídrico, o precipitado é recuperado por remoção da umidade. Após a secagem sob vácuo na presença de P_2O_5 , 1,5 g de dicloridrato de 2-amino-3-(isopropilamino)-6,7-diidro-1H,5H-pirazol-[1,2-a]-pirazol-1-ona **13** são isolados.

As análises NMR (1H 400 MHz e ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) estão de acordo com a estrutura esperada.

A massa do composto esperado $C_9H_{16}N_4O$ é detectada em espectrometria de massa.

EXEMPLO 4

DICLORIDRATO DE 2-AMINO-3-(PIRROLIDIN-1-IL)-6,7-DIIDRO-1H,5H-PIRAZOL-[1,2-A]-PIRAZOL-1-ONA 17



ETAPA 2

3-(3-BROMO-4-NITRO-5-(PIRROLIDIN-1-IL)-1H-PIRAZOL-1-IL)-PROPAN-1-OL 14

Em um balão de três bocas, sob agitação, introduzem-se 15 mmols de 3-(3,5-dibromo-4-nitro-1H-pirazol-1-il)-propan-1-ol em 20 ml de isopropanol. O meio homogêneo é aquecido a 75°C e então 90 mmols de

pirrolidina são vertidos gota à gota e a agitação é mantida por 2 horas.

Após o resfriamento à temperatura ambiente, o meio é vertido sobre gelo e neutralizado com ácido clorídrico. Extrai-se o 3-(3-bromo-4-nitro-5-(pirrolidin-1-il)-1H-pirazol-1-il)-propan-1-ol **14** com diclorometano.

5 Após a secagem da fase orgânica sobre sulfato de sódio e a destilação do solvente por evaporação sob vácuo, obtêm-se 4,8 g de 3-(3-bromo-4-nitro-5-(pirrolidin-1-il)-1H-pirazol-1-il)-propan-1-ol **14**.

As análises NMR (^1H 400 MHz e ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) estão de acordo com a estrutura esperada.

10 A massa do composto esperado $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BrN}_4\text{O}$ é detectada em espectrometria de massa.

ETAPA 3

SÍNTESE DO 3-(3-BROMO-4-NITRO-5-(PIRROLIDIN-1-IL)-1H-PIRAZOL-1-IL)-

PROPILMETANOSSULFONATO 15

15 Em um balão de três bocas de 100 ml que contém 50 ml de THF, introduz-se, sob agitação, 30 mmols de 3-(3-bromo-4-nitro-5-(pirrolidin-1-il)-1H-pirazol-1-il)-propan-1-ol **14** e 4,25 ml de trietilamina. A mistura homogênea laranja obtida é resfriada a 0°C e 2,32 ml de cloreto de mesila são vertidos em 20 minutos.

20 O meio reacional é mantido a essa temperatura durante 2 horas e o 3-(3-bromo-4-nitro-5-(pirrolidin-1-il)-1H-pirazol-1-il)-propilmetanossulfonato **15** é precipitado despejando-se o meio reacional sobre gelo. Remove-se o excesso de umidade do sólido, que é seco sob vácuo a seguir na presença de P_2O_5 . A massa recuperada é de 9,3 g.

25 As análises NMR (^1H 400 MHz e ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) estão de acordo com a estrutura esperada.

A massa do composto esperado $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{BrN}_4\text{O}_3\text{S}$ é detectada em espectrometria de massa.

ETAPA 4**SÍNTESE 2-NITRO-3-(PIRROLIDIN-1-IL)-6,7-DIIDRO-1H,5H-PIRAZOL-[1,2-A]-PIRAZOL-1-ONA 16**

Em um balão de três bocas de 250 ml, são introduzidos, sob
 5 agitação, 22,5 mmols de 3-(3-bromo-4-nitro-5-(pirrolidin-1-il)-1H-pirazol-1-il)-
 propilmetanossulfonato **15** em 100 ml de pentanol. O meio assim obtido é
 levado a 130°C durante 2 horas.

Após o resfriamento à temperatura ambiente, a 2-nitro-3-
 (pirrolidin-1-il)-6,7-diidro-1H,5H-pirazol-[1,2-a]-pirazol-1-ona **16** é extraída com
 10 diclorometano.

Após a secagem da fase orgânica sobre sulfato de sódio e
 destilação do solvente sob vácuo, obtém-se 1,2 g de 2-nitro-3-pirrolidin-1-il-6,7-
 diidro-1H,5H-pirazol-[1,2-a]-pirazol-1-ona **16**.

As análises NMR (¹H 400 MHz e ¹³C 100,61 MHz DMSO d₆) estão
 15 de acordo com a estrutura esperada.

A massa do composto esperado C₁₀H₁₄N₄O₃ é detectada em
 espectrometria de massa.

ETAPA 5**SÍNTESE DO DICLORIDRATO DE 2-AMINO-3-(PIRROLIDIN-1-IL)-6,7-DIIDRO-1H,5H-PIRAZOL-[1,2-A]-PIRAZOL-1-ONA 17**

Em uma autoclave de 300 ml que contém 200 ml de etanol,
 introduz-se 1,1 g de 2-nitro-3-(pirrolidin-1-il)-6,7-diidro-1H,5H-pirazol-[1,2-a]-
 pirazol-1-ona **16** e 300 mg de paládio sobre carvão à 5%. A redução é
 realizada sob uma agitação de 2.000 rpm / min, sob uma temperatura de 60°C
 25 e sob uma pressão de hidrogênio de 6 x 10⁵ Pa (6 bars).

Após 2 horas de reação, não há consumo de hidrogênio e o meio
 é resfriado a 20°C.

O catalisador é eliminado por filtração sob nitrogênio Após o

resfriamento à temperatura ambiente, adiciona-se éter isopropílico clorídrico.

A solução amarelo pálido é evaporada a seco e o sólido é recuperado a seguir com 50 ml de éter diisopropílico saturado em ácido clorídrico, o precipitado é recuperado por remoção. Após a secagem sob vácuo na presença de P_2O_5 , obtém-se 1,5 g de dicloridrato de 2-amino-3-(pirrolidin-1-il)-6,7-diidro-1H,5H-pirazol-[1,2-a]-pirazol-1-ona 5 **17**.

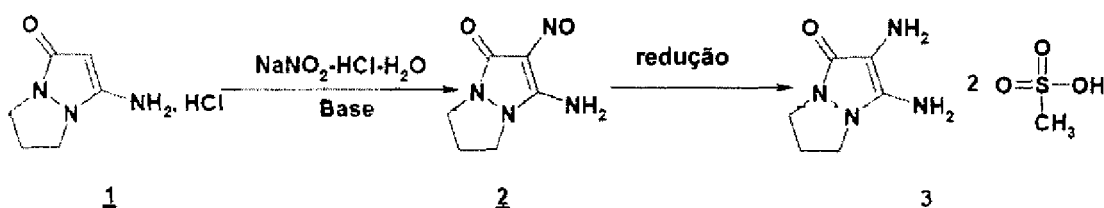
As análises NMR (1H 400 MHz e ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) estão de acordo com a estrutura esperada.

A massa do composto esperado $C_{10}H_{16}N_4O$ é detectada em espectrometria de massa.

EXEMPLO 5

SÍNTESE DA DIMETANOSSULFONATO DE 2,3-DIAMINO-6,7-DIIDRO-1H,5HPIRAZOL-

[1,2-A]-PIRAZOL-1-ONA



SÍNTESE DO 3-AMINO-2-NITROSO-6,7-DIIDRO-1H,5H-PIRAZOL-[1,2-A]-PIRAZOL-1-ONA 2

Em um balão de três bocas de 500 ml, são dissolvidos, sob agitação, à temperatura ambiente, 43 g (0,245 mol) de cloridrato de 3-amino-6,7-diidro-1H,5H-pirazol-[1,2-a]-pirazol-1-ona em uma mistura de 180 ml de água e 35 ml de ácido clorídrico a 35%.

Resfria-se a $0^\circ C$ e adiciona-se gota à gota, em 30 minutos, uma solução de 17,3 g de nitrito de sódio (0,25 mol) em 20 ml de água. A temperatura do meio reacional é mantida entre 0 e $5^\circ C$ durante todo o tempo da adição e durante uma hora após o fim da adição.

O meio reacional é levado a pH 8 por adição de soda, sob agitação, mantendo-se ao mesmo tempo a temperatura entre 0 e $5^\circ C$. A 3-

amino-2-nitroso-6,7-diidro-1H,5H-pirazol-[1,2-a]-pirazol-1-ona **2** precipita em forma de um sólido alaranjado vermelho que é sinterizado sobre vidro sinterizado n° 4, tornado pastoso com o mínimo de 2-propanol, lavado com éter diisopropílico e seco sob vácuo na presença de pentaóxido de fósforo. Obtém-se assim 35 g de um produto vermelho alaranjado (rendimento: 85%).

Os espectros de NMR (^1H 400 MHz e ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) e de massa estão de acordo com a estrutura esperada **2**.

SÍNTESE DA DIMETANOSSULFONATO DE 2,3-DIAMINO-6,7-DIIDRO-1H,5H-PIRAZOL-

[1,2-A]-PIRAZOL-1-ONA **3**

Em uma autoclave de 1 litro, são introduzidos 33,6 g (0,2 mol) de 3-amino-2-nitroso-6,7-diidro-1H,5H-pirazol-[1,2-a]-pirazol-1-ona **2**, 500 ml de etanol e 6 g de paládio sobre carvão à 5% que contém 50% de água.

O meio é purgado 3 vezes com nitrogênio e depois 3 vezes com hidrogênio e a temperatura da mistura é levada a 40°C.

A redução é realizada em 2 horas sob uma pressão de 8×10^5 Pa (8 bars). Essa redução é exotérmica e a temperatura atinge por si mesma 70°C.

Deixa-se a temperatura voltar novamente a 50°C e o catalisador é sinterizado sobre um filtro prensa sob uma corrente de nitrogênio.

O filtrado é vertido em uma mistura de 50 ml de etanol e 40 ml de ácido metanossulfônico, resfriando a 0°C. O dimetanossulfonato de 2,3-diamino-6,7-diidro-1H,5H-pirazol-[1,2-a]-pirazol-1-ona **3** cristaliza na forma de um sólido amarelo pálido do qual é removida a umidade sobre o vidro sinterizado n° 4, é lavado com éter diisopropílico e depois com éter de petróleo e finalmente seco sob vácuo na presença de pentaóxido de fósforo. Obtém-se assim 43 g de um sólido amarelo pálido (rendimento: 65%).

Os espectros de NMR (^1H 400 MHz e ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6)

O meio reacional é aquecido a 100°C durante 3 dias. Após o resfriamento, adicionam-se 100 ml de acetato de etila e transfere-se para um funil de decantação. A fase orgânica é lavada com 4 vezes 70 ml de solução aquosa saturada em carbonato de sódio, depois com 4 x 70 ml de água e

finalmente com 4 x 70ml de água salgada. A fase orgânica é seca sobre sulfato de sódio e o solvente é evaporado sob vácuo. Obtém-se assim um óleo incolor que cristaliza em um sólido branco.

Recupera-se uma massa de 6,1 g (rendimento: 99%).

5 Os espectros NMR (^1H 400 MHz e ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) e de massa estão de acordo com a estrutura esperada **A**.

SÍNTESE DO DICLORIDRATO DE HEXA-HIDROPIRIDAZINA: B

Em um balão de três bocas de 100 ml dotado de um refrigerante e de um termômetro, são introduzidos sob agitação mecânica 5,9 g do composto
10 **A** em 50 ml de mistura 3 / 1 de dioxano e de ácido clorídrico a 35%.

A solução incolor obtida é agitada à temperatura ambiente durante 3 horas e o meio reacional a seguir é diluído com éter diisopropílico. Os solventes são evaporados sob vácuo. O resíduo pastoso obtido é recuperado com uma mistura éter / etanol. Após a filtração do sólido e a
15 secagem sob vácuo, obtém-se 1,39 g do sólido branco.

Os espectros de NMR (^1H 400 MHz e ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) e de massa estão de acordo com a estrutura esperada **B**.

SÍNTESE DO 3-AMINO-5,6,7,8-TETRAIDRO-1H-PIRAZOL-[1,2-A]-PIRIDAZIN-1-ONA: C

Em um balão de três bocas de 25 ml dotado de um refrigerante e
20 de um termômetro, são introduzidos sob agitação mecânica 7,5 ml de etanol, 1,5 ml de trietilamina e 0,73 ml de ácido 3-amino-3-etoxiacrílico. Adicionam-se a seguir 500 mg de dicloridrato de hexa-hidropiridazina (composto **B**) e agita-se durante 3 horas à temperatura ambiente.

Filtra-se o insolúvel e destila-se o solvente sob vácuo. O sólido é
25 recuperado com o mínimo de água, filtrado e seco sob vácuo. Obtém-se assim 0,9 g de pó ligeiramente amarelo.

Os espectros de NMR (^1H 400 MHz e ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) e de massa estão de acordo com a estrutura esperada **C**.

SÍNTESE DA 3-AMINO-2-NITROSO-5,6,7,8-TETRAIDRO-1H-PIRAZOL-[1,2-A]-PIRIDAZIN-

1-ONA: D

Em um balão de três bocas de 50 ml dotado de um refrigerante e de um termômetro, são introduzidos sob agitação mecânica 20 ml de ácido
5 clorídrico a 35% e 1 g de 3-amino-5,6,7,8-tetraidro-1H-pirazol-[1,2-a]-piridazin-1-ona (composto **C**).

Resfria-se a 0°C e verte-se uma solução de 675 mg de nitrito de sódio em 5 ml de água mantendo essa temperatura. A cor da mistura reacional passa do amarelo ao laranja e um precipitado começa a se formar.

10 Em 30 minutos, a reação está terminada e o sólido laranja é filtrado sobre vidro sinterizado n° 4, lavado com água e seco sob vácuo. O rendimento é de 78,3%.

Os espectros de NMR (¹H 400 MHz e ¹³C 100,61 MHz DMSO d₆) e de massa estão de acordo com a estrutura esperada **D**.

15 **SÍNTESE DO CLORIDRATO DE 2,3-DIAMINO-5,6,7,8-TETRAIDRO-1H-PIRAZOL-[1,2-a]-PIRIDAZIN-1-ONA: E**

Em uma autoclave de 300 ml que contém 250 ml de etanol, introduz-se 1,3 g de 3-amino-2-nitroso-5,6,7,8-tetraidro-1H-pirazol-[1,2-a]-piridazin-1-ona (composto **D**) e 250 mg de paládio sobre carvão a 5%. A
20 redução é realizada sob uma agitação de 2.000 rpm / min, a uma temperatura de 60°C e sob uma pressão de hidrogênio de 6 x 10⁵ Pa(6 bars).

Após 2 horas de reação, não há mais de consumo de hidrogênio e o meio é resfriado a 20°C.

O catalisador é eliminado por filtração sob nitrogênio após o
25 resfriamento à temperatura ambiente e a solução é vertida sobre 75 ml de dioxano clorídrico.

A solução assim obtida é evaporada até a obtenção de um pó ligeiramente amarelo que é recuperado com éter diisopropílico.

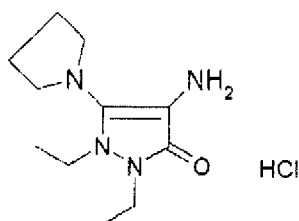
O sólido é recuperado por filtração. Após a secagem sob vácuo na presença de pentaóxido de fósforo, obtém-se 1,1 g de dicloridrato de 2,3-diamino-5,6,7,8-tetraidro-1H-pirazol-[1,2-a]-piridazin-1-ona.

Os espectros de NMR (^1H 400 MHz e ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) e de massa estão de acordo com a estrutura esperada E.

EXEMPLO 7

SÍNTESE DO CLORIDRATO DE 4-AMINO-1,2-DIETIL-5-PIRROLIDIN-1-IL-

1,2-DIIDRO-PIRAZOL-3-ONA



ETAPA 1

SÍNTESE DA 1,2-DIETILPIRAZOLIDINA-3,5-DIONA

10

Em um balão de três bocas de 3.000 ml dotado de um termômetro e sob agitação magnética, introduz-se sucessivamente sob atmosfera de nitrogênio 100 g de dicloridrato de dietilidrazina (0,63 mols) em 1.000 ml de diclorometano, 85,3 g de ácido malônico (0,82 mols; 1,3 eq.), 196 g de hidroxibenzotriazol (1,45 mols; 2,3 eq.), 278 g de 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etil-

15 carbodiimida, hidrocloreto (EDCI; 1,45 mols; 2,3 eq.).

O meio reacional é resfriado a seguir entre 0 e 5°C. Adicionam-se então lentamente 407 g de N,N-diisopropiletilamina (3,14 mols; 520 ml; 5 eq.). No fim da adição, o meio reacional tornado homogêneo é deixado sob agitação

20 à temperatura ambiente. Após uma noite à temperatura ambiente, a reação está terminada.

O meio reacional é lavado com 3 vezes 600 ml de água permutada. A fase orgânica é seca sobre sulfato de sódio, filtrada e concentrada sob vácuo para fornecer 46 g de produto bruto. Como a

pirazolidina-diona é solúvel em meio aquoso, a fase aquosa é, portanto, concentrada a seco e recuperada com 800 ml de uma solução de ácido clorídrico 1 N. O precipitado formado é filtrado e a fase aquosa é extraída com 3 vezes 1.300 ml de diclorometano. As fases orgânicas reunidas são secas
5 sobre sulfato de sódio, filtradas e concentradas sob vácuo para fornecer 67,5 g de produto bruto.

Obtém-se assim a 1,2-dietilpirazolidina-3,5-diona na forma de um sólido amarelo com um rendimento de 40% (39,5 g).

ETAPA 2

SÍNTESE DA 1,2-DIETIL-3-CLORO-5-PIRAZOLONA

Em um balão de três bocas de 500 ml dotado de um refrigerante e de uma agitação magnética, são introduzidos, sob atmosfera de nitrogênio, 30 g de 1,2 g de 1,2-dietilpirazolidina-3,5-diona (0,19 mols) em uma solução em 200 ml de tolueno e 35,8 ml de óxido de triclorofosfina (258,9 g; 0,38 mols; 2 eq.).

15 O meio reacional é levado ao refluxo do tolueno e a reação é prosseguida com CCM (diclorometano / metanol 95 / 5). O meio reacional inicialmente em forma de pasta, homogeneiza-se a partir do refluxo e torna-se depois bifásico.

Após uma hora de refluxo, a reação é hidrolisada a 0°C por adição
20 muito lenta de 100 ml de água permutada. Após a decantação, a fase tolueno é separada da fase aquosa. A fase aquosa é lavada com 50 ml de tolueno e levada a seguir a pH 12 com 184 ml de uma solução de soda a 35%. Observa-se a formação de um precipitado. A fase aquosa é levada a 100°C durante 10 minutos e o precipitado se solubiliza. O meio reacional apresenta então duas
25 fases. A fase superior de coloração marrom é separada após a decantação a quente. Essa fase superior é solubilizada com 200 ml de diclorometano, lavada com uma vez 50 ml de água permutada, seca sobre sulfato de sódio e concentrada sob vácuo para fornecer 20,5 g de um óleo marrom.

Um precipitado se forma na fase aquosa inferior durante o retorno à temperatura ambiente. Após filtração sobre sinterizado, o precipitado é enxaguado com água e o filtrado é extraído com 3 vezes 300 ml de diclorometano. A fase diclorometano é seca sobre sulfato de sódio e
 5 concentrada sob vácuo para fornecer 5,5 g de cristais marrons.

O óleo e os cristais marrons são reunidos, enxertados sobre sílica e cromatografados sobre gel de sílica (40-60 μ m; 2.000 g) por um gradiente de eluição:

(1) Diclorometano 100 (13 litros);

(2) Diclorometano / MeOH 99,5 / 0,5 (0,8 litro);

10 (3) Diclorometano / MeOH 99 / 1 (8 litros) produto esperado + 15% impureza m = 6,6 g;

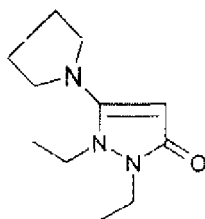
(4) Diclorometano / MeOH 98,5 / 1,5 (35 litros) produto esperado (14,7 g).

A 1,2-dietil-3-cloro-5-pirazolona é assim obtida na forma de cristais amarelo com um rendimento de 44%.

15

ETAPA 3

SÍNTESE DA 1,2-DIETIL-5-PIRROLIDIN-1-IL-1,2-DIIDRO-PIRAZOL-3-ONA



Em um reator 2,5 ml de microonda Biotage initiator, introduz-se 1 g de 5-cloro-1,2-dietil-1,2-diidro-pirazol-3-ona ($5,7 \cdot 10^{-4}$ mols), ao qual são adicionados 2 ml de pirrolidina (4,2 eq.).

20

Condições operatórias: microondas à potência máxima $\theta = 120^\circ\text{C}$ durante 17 min.

Após 17 minutos, a reação está terminada (processo CCM eluente: 90 / 10 CH_2Cl_2 / MeOH).

São então adicionados ao meio reacional 5 ml de água

desmineralizada e o conjunto é transferido a seguir para um funil de decantação. A fase aquosa é extraída com 4 vezes 10 ml de diclorometano. As fases orgânicas são depois reunidas e secas sobre sulfato de sódio anidro e filtradas e evaporadas a seco. Obtém-se 1,2 grama de um óleo alaranjado
 5 marrom com um rendimento de 100%.

NMR (^1H 400 MHz DMSO d_6)

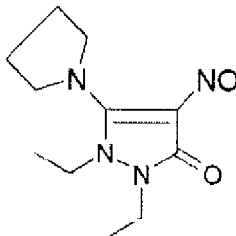
0,81 (1t, 3H), 0,89 (1t, 3H), 1,88 (1m, 1H), 3,22 (1m, 4H), 3,4 (1m, 4H), 4,4 (1s, 1H).

Massa: Análise feita em OpenLynx (FIA/MS).

A massa principalmente detectada está de acordo com a estrutura
 10 esperada: M = 20

ETAPA 4

SÍNTESE DA 1,2-DIETIL-4-NITROSO-5-PIRROLIDIN-1-IL-1,2-DIIDRO-3H-PIRAZOL-3-ONA



Em um balão de três bocas de 25 ml todo equipado, introduz-se 1,2 g de 1,2-dietil-5-pirrolidin-1-il-1,2-diidro-pirazol-3-ona que é solubilizada em
 15 uma mistura composta de 0,84 ml de ácido clorídrico 37% e de 4 ml de água desmineralizada.

O meio reacional é resfriado entre 0 e 5°C, com um banho de água gelada.

Uma solução composta de 400 mg de nitrito de sódio ($5,7 \times 10^{-4}$
 20 mols) solubilizadas em 0,6 ml de água desmineralizada é então adicionada gota à gota.

O meio reacional passa instantaneamente para vermelho vivo a partir da adição da primeira gota da mistura anterior.

Após uma hora, a reação está terminada.

O pH é ajustado a cerca de 7-8 com uma solução de soda a 30% e a seguir o meio reacional é transferido para um funil de decantação. A fase aquosa é extraída com 4 vezes 10 ml de diclorometano. As fases orgânicas
5 são reunidas e secas sobre sulfato de sódio anidro e evaporadas a seco. É obtido 1,2 grama de um pó azul turquesa com um rendimento de 89,6%.

Os espectros de NMR (^1H 400 MHz DMSO d_6) e de massa estão de acordo com a estrutura esperada.

NMR (^1H 400 MHz DMSO d_6)

0,94 (1t, 3H), 1 (1t, 3H), 2,05 (1m, 4H), 3,51 (1q, 4H), 3,76 (1q,
10 4H), 3,94 (1m, 4H)

Análise feita em OpenLynx (FIA/MS).

A massa principalmente detectada está de acordo com a estrutura esperada. $M = 238$.

ETAPA 5

SÍNTESE DO CLORIDRATO DE 4-AMINO-1,2-DIETIL-5-PIRROLIDIN-1-IL-1,2-DIIDRO-PIRAZOL-3-ONA

Em um balão de três bocas de 500 ml completamente equipado, são introduzidos 4 gramas de zinco em pó (0,06 mols) em 300 ml de etanol absoluto aos quais é adicionado 1 ml de ácido acético.

20 O meio reacional é aquecido a 40°C e a seguir 1,15 g ($4,8 \cdot 10^{-3}$ mols) de 1,2-dietil-4-nitroso-5-pirrolidin-1-il-1,2-diidro-3H-pirazol-3-ona é introduzido com pequenas espátulas. 4 ml de ácido acético são finalmente introduzidos ml por ml e o meio é levado ao refluxo. O meio é totalmente solúvel e incolor. Após 30 minutos, a reação é terminada sobre CCM segundo
25 o eluente acetato de etila / MeOH 90 / 10.

O meio reacional é resfriado e filtrado sobre sinterizado que contém um leito de celite 545. As águas mães são filtradas em um balão que

contém 2,5 ml de isopropanol clorídrico 5N resfriado. O conjunto é evaporado a seco. O produto obtido é um pó rosa conforme por NMR e Massa.

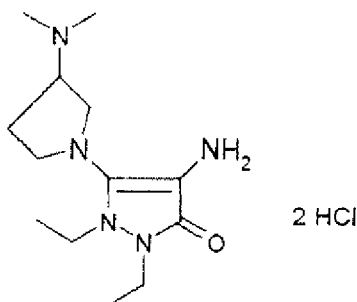
NMR (^1H 400 MHz DMSO d_6)

0,79 (1t, 3H), 0,96 (1t, 3H), 1,87 (1m, 4H), 3,49 (1q, 2H), 3,59 (1m, 6H)

Análise FIA/MS realizada via OpenLynx.

- 5 Os ions quase moleculares $[\text{M}+\text{H}]^+$, $[\text{M}+\text{Na}]^+$, $[2\text{M}+\text{H}]^+$, $[2\text{M}+\text{Na}]^+$ da esperada $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$ são principalmente detectados.

Ao reproduzir as etapas anteriores com os reagentes apropriados, pode-se obter o hidrocloreto de 4-amino-5-[3-(dimetilamino)pirrolidin-1-il]-1,2-dietil-1,2-diidro-3H-pirazol-3-ona.



10

EXEMPLOS DE TINTURA

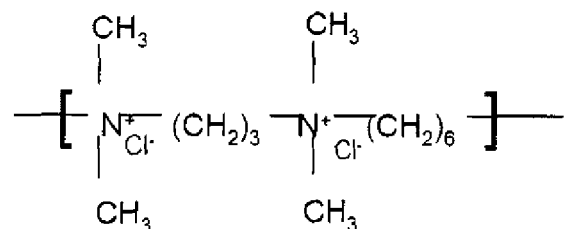
EXEMPLO 1

Foi realizada a composição 1 indicada a seguir:

Mistura de álcoois lineares com C_{18} a C_{24} [$\text{C}_{18}/\text{C}_{20}/\text{C}_{22}/\text{C}_{24}$: 7/58/30/6, teores de álcoois maior que 95%]	3 g
Mistura de álcoois lineares com C_{18} a C_{24} [$\text{C}_{18}/\text{C}_{20}/\text{C}_{22}/\text{C}_{24}$: 7/58/30/6, teores de álcoois maior que 95%] oxietilenados (30 OE)	1 g
Álcool estearílico oxietilenado (2 OE)	4,5 g
Ácido estearílico oxietilenado (21 OE)	1,75 g
Ácido poliacrílico reticulado: Carbopol 980 comercializado pela Goodrich	0,6 g
Ácido oléico	2,6 g
Aculyn 22 vendido pela Rohm & Haas	1,4 g M.A.

Monoisopropanolamida de ácidos de copra	3 g
Polímero catiônico *	4 g.M.A.
Hexilenoglicol	6 g
Metabissulfito de sódio	0,71 g
EDTA	0,2 g
Terbutil hidroquinona	0,3 g
2,3-diamino-6,7-diidro-1H,5H-pirazol-[1,2-a]-pirazol-1-ona, HCl	2,27 g
5-amino-6-cloro-orto-cresol	1,58 g
Monoetanolamina	1 g
Amônia a 20% de NH ₃	11 g
Perfume	q.s.
Água desmineralizada	qsp 100 g

* Polímero catiônico constituído pelo encadeamento de unidades:



MODO DE APLICAÇÃO

No momento do uso, a composição 1 é misturada com 1,5 vez seu volume de solução de peróxido de hidrogênio a 25 volumes cujo pH é igual a 3. Obtém-se um pH final de 9,8.

A mistura obtida é aplicada sobre mechas de cabelos grisalhos com 90% de cabelos brancos naturais à razão de 30 g de mistura para 3 g de cabelos. Após 30 minutos de pausa à temperatura ambiente, as mechas são enxaguadas, lavadas com um xampu comum, enxaguadas novamente e secas.

A coloração capilar é avaliada visualmente.

	Altura de tom	Reflexo
Composição 1	Louro escuro	Acobreado intenso

EXEMPLO 2

Realizou-se a composição 2 indicada a seguir:

Mistura de álcoois lineares com C ₁₈ a C ₂₄ [C ₁₈ /C ₂₀ /C ₂₂ /C ₂₄ : 7/58/30/6, teores de álcoois maiores que 95%]	3 g
Mistura de álcoois lineares com C ₁₈ a C ₂₄ [C ₁₈ /C ₂₀ /C ₂₂ /C ₂₄ : 7/58/30/6, teores de álcoois maiores que 95%] oxietilenados (30 OE)	1 g
Álcool estearílico oxietilenado (2 OE)	4,5 g
Ácido estearílico oxietilenado (21 OE)	1,75 g
Ácido poliacrílico reticulado: Carbopol 980 comercializado pela Goodrich	0,6 g
Ácido oléico	2,6 g
Aculyn 22 vendido pela Rohm & Haas	1,4 g.M.A.
Monoisopropanolamida de ácidos de copra	3 g
Polímero catiônico *	4 g.M.A.
Neopentilglicol	6 g
Metabissulfito de sódio	0,71 g
EDTA	0,2 g
Terbutil hidroquinona	0,3 g
2,3-diamino-6,7-diidro-1H,5H-pirazol-[1,2-a]-pirazol-1-ona, HCl	1,82 g
Dicloridrato de 2,4-diaminofenoxietanol	1,93 g
Monoetanolamina	1 g
Amônia a 20% de NH ₃	11 g
Perfume	q.s.
Água desmineralizada	qsp 100 g

* Idem o Exemplo 1.

MODO DE APLICAÇÃO

5 No momento do uso, a composição 2 é misturada com 1,5 vez seu volume de solução de peróxido de hidrogênio a 25 volumes cujo pH é igual à 3. Obtém-se um pH final de 9,8.

A mistura obtida é aplicada sobre mechas de cabelos grisalhos

com 90% de cabelos brancos naturais à razão de 30 g de mistura para 3 g de cabelos. Após 30 minutos de pausa à temperatura ambiente, as mechas são enxaguadas, lavadas com um xampu comum, enxaguadas novamente e secas.

A coloração capilar é avaliada visualmente.

	Altura de tom	Reflexo
Composição 2	Castanho claro	Vermelho acaju acobreado

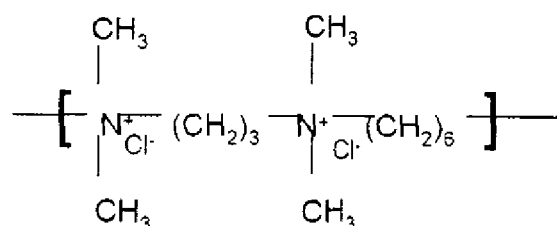
5

EXEMPLO 3

Realizou-se a composição 3 indicada a seguir:

Mistura de álcoois lineares com C ₁₈ a C ₂₄ [C ₁₈ /C ₂₀ /C ₂₂ /C ₂₄ : 7/58/30/6, teores de álcoois maiores que 95%]	3 g
Mistura de álcoois lineares com C ₁₈ a C ₂₄ [C ₁₈ /C ₂₀ /C ₂₂ /C ₂₄ : 7/58/30/6, teores de álcoois maiores que 95%] oxietilenados (30 OE)	1 g
Álcool estearílico oxietilenado (2 OE)	4,5 g
Ácido estearílico oxietilenado (21 OE)	1,75 g
Ácido poliacrílico reticulado: Carbopol 980 comercializado pela Goodrich	0,6 g
Ácido oléico	2,6 g
Aculyn 22 vendido pela Rohm & Haas	1,4 g.M.A.
Monoisopropanolamida de ácidos de copra	3 g
Polímero catiônico *	4 g.M.A.
Hexilenoglicol	6 g
Metabissulfito de sódio	0,71 g
EDTA	0,2 g
Terbutil hidroquinona	0,3 g
2,3-diamino-6,7-diidro-1H,5H-pirazol-[1,2-a]-pirazol-1-ona, HCl	1,39 g
5-amino-6-cloro-orto-cresol	0,63 g
Monoetanolamina	1 g
Ácido cítrico	0,15 g
Perfume	q.s.
Água desmineralizada	qsp 100 g

* Polímero catiônico constituído por um encadeamento de unidades:



MODO DE APLICAÇÃO

No momento do uso, a composição 3 é misturada com 1,5 vez seu volume de solução de peróxido de hidrogênio a 25 volumes cujo pH é igual a 3. Obtém-se um pH final de 6,85.

A mistura obtida é aplicada sobre mechas de cabelos grisalhos com 90% de brancos naturais à razão de 30 g de mistura para 3 g de cabelos. Após 30 minutos de pausa à temperatura ambiente, as mechas são enxaguadas, lavadas com um xampu comum, enxaguadas novamente e secas.

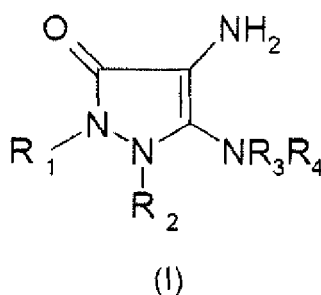
A coloração capilar é avaliada visualmente.

	Altura de tom	Reflexo
Composição 3	Louro claro	Acobreado dourado

REIVINDICAÇÕES

1. COMPOSIÇÃO DE COLORAÇÃO DAS FIBRAS QUERATÍNICAS, caracterizada pelo fato de compreender, em um meio apropriado:

- 5 - pelo menos uma base de oxidação escolhida entre um derivado da diamino-N,N-diidropirazolona de fórmula (I) ou um de seus sais de adição:



na qual:

R₁, R₂, R₃ e R₄, idênticos ou diferentes, representam:

- um radical alquila com C₁-C₁₀, linear ou ramificado eventualmente substituído por um ou mais radicais escolhidos no grupo constituído por um radical OR₅, um radical NR₆R₇, um radical carboxí, um radical sulfônico, um radical carboxamido CONR₆R₇, um radical sulfonamido SO₂NR₆R₇, uma heteroarila, uma arila eventualmente substituída por um ou mais grupos alquila (C₁-C₄), hidróxi, alcóxi com C₁-C₂, amino, (di)alquilamino (C₁-C₂);
 - um radical arila eventualmente substituído por um ou mais radicais alquila (C₁-C₄), hidróxi, alcóxi com C₁-C₂, amino, (di)alquilamino (C₁-C₂);
 - um radical heteroarila com 5 ou 6 membros, eventualmente substituído por um ou mais radicais escolhidos entre um radical alquila (C₁-C₄), alcóxi (C₁-C₂);
- R₃ e R₄ podem representar também um átomo de hidrogênio;
- R₅, R₆ e R₇, idênticos ou diferentes, representam:
- um átomo de hidrogênio;

- um radical alquila linear ou ramificado com C_1-C_4 , eventualmente substituído por um ou mais radicais escolhidos entre um radical hidróxi, alcóxi com C_1-C_2 , carboxamido $CONR_8R_9$, sulfonila SO_2R_8 , arila eventualmente substituída por um radical alquila (C_1-C_4), hidróxi, alcóxi com C_1-C_2 , amino, (di)alquilamino (C_1-C_2); arila eventualmente substituída por um radical alquila (C_1-C_4), hidróxi, alcóxi com C_1-C_2 , amino, (di)alquilamino (C_1-C_2);

R_8 e R_7 , idênticos ou diferentes, podem representar também um radical carboxamido $CONR_8R_9$; um radical sulfonila SO_2R_8 ;

R_8 e R_9 , idênticos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio; um radical alquila com C_1-C_4 linear ou ramificado, eventualmente substituído por um ou mais radicais hidróxi, alcóxi com C_1-C_2 ;

R_1 e R_2 de um lado e R_3 e R_4 de outro lado, podem formar com o(s) átomo(s) nitrogênio ao(s) qual(is) estão ligados, um heterociclo saturado ou insaturado, que comporta de 5 a 7 membros, eventualmente substituído por um ou mais radicais escolhidos no grupo constituído pelos átomos de halogênio, os radicais amino, (di)alquilamino (C_1-C_4), hidróxi, carbóxi, carboxamido, alcóxi (C_1-C_2), os radicais alquila com C_1-C_4 , eventualmente substituídos por um ou mais radicais hidróxi, amino, (di)alquilamino, alcóxi, carbóxi, sulfonila;

R_3 e R_4 podem também formar juntamente com o átomo de nitrogênio ao qual estão ligados, um heterociclo com 5 ou 7 membros cujos átomos de carbono podem ser substituídos por um átomo de oxigênio ou de nitrogênio eventualmente substituído;

- pelo menos um acoplador; e

- pelo menos um poliol com C_4-C_{30} que comporta uma cadeia hidrocarbonada, linear, ramificada ou cíclica, saturada ou insaturada, que porta pelo menos duas funções hidroxila, sendo que a referida cadeia e suas ramificações são eventualmente interrompidas por 1 a 6 átomos de oxigênio e

a referida cadeia e suas ramificações são eventualmente substituídas por um ou mais substituintes diferentes dos grupos hidroxila, substituintes escolhidos entre os grupos carbóxi, amino, halogênio, arila com C₆-C₃₀.

2. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1,
5 caracterizada pelo fato de que os radicais R₁ e R₂ são escolhidos entre um radical alquila com C₁-C₆ eventualmente substituído por um radical hidróxi, alcóxi (C₁-C₂), amino, (di)alquilamino (C₁-C₂); um radical fenila, metoxifenila, etoxifenila, benzila.

3. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 2,
10 caracterizada pelo fato de que os grupos R₁ e R₂ são escolhidos entre um radical metila, etila, 2-hidroxietila, 3-hidroxipropila, 2-hidroxipropila, fenila.

4. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1,
caracterizada pelo fato de que os grupos R₁ e R₂ formam juntamente com os átomos nitrogênio aos quais estão ligados, um ciclo com 5 ou 6 membros,
15 saturado ou insaturado, eventualmente substituído.

5. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 e 4, caracterizada pelo fato de que os grupos R₁ e R₂ formam juntamente com os átomos nitrogênio aos quais estão ligados, um ciclo pirazolidina, piridazolidina, eventualmente substituído por um ou mais radicais alquila com C₁-C₄, hidróxi,
20 alcóxi (C₁-C₂), carbóxi, carboxamido, amino, (di)alquilamino (C₁-C₂).

6. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1, 4 e 5, caracterizada pelo fato de que os grupos R₁ e R₂ formam juntamente com os átomos nitrogênio aos quais estão ligados, um ciclo pirazolidina, piridazolidina.

25 7. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que os grupos R₃ e R₄ são escolhidos entre um átomo de hidrogênio; um radical alquila com C₁-C₆, linear ou ramificado, eventualmente substituído por um ou mais radicais hidróxi, alcóxi (C₁-C₂),

amino, (di)alquilamino (C_1-C_2); um radical fenila eventualmente substituído por um ou mais radicais hidróxi, amino, alcóxi (C_1-C_2).

8. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que os grupos R_3 e R_4 são escolhidos entre um átomo de hidrogênio, um radical metila, etila, isopropila, 2-hidroxietila, 3-hidroxi-
5 hidroxi-
hidroxi-
propila, 2-hidroxi-
propila, 2-carboxietila.

9. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que os grupos R_3 e R_4 representam um átomo de hidrogênio.

10. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que os grupos R_3 e R_4 formam juntamente com o átomo nitrogênio ao qual estão ligados, um ciclo com 5 ou 7 membros escolhido entre os heterociclos pirrolidina, piperidina, homopiperidina, piperazina, homopiperazina; e os referidos ciclos podem ser substituídos por
15 um ou mais radicais hidróxi, amino, (di)alquilamino (C_1-C_2), carbóxi, carboxamido, alquila com C_1-C_4 eventualmente substituída por um ou mais radicais hidróxi, amino, (di)alquilamino com C_1-C_2 .

11. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 6 e 10, caracterizada pelo fato de que os grupos R_3 e R_4 formam juntamente com o átomo nitrogênio ao qual estão ligados, um ciclo com 5 ou 7 membros escolhido entre a pirrolidina, a 2,5-dimetilpirrolidina, o ácido pirrolidina-2-carboxílico, o ácido 3-hidroxipirrolidina-2-carboxílico, o ácido 4-hidroxipirrolidina-2-carboxílico, a 2,4-dicarboxipirrolidina, a 3-hidroxi-2-hidroximetilpirrolidina, a 2-carboxamidopirrolidina, a 3-hidróxi-2-carboxamidopirrolidina, a 2-(dietilcarboxamido)pirrolidina, a 2-hidroximetilpirrolidina, a 3,4-diidroxi-2-hidroximetilpirrolidina, a 3-hidroxipirrolidina, a 3,4-diidroxi-2-hidroximetilpirrolidina, a 3-aminopirrolidina, a 3-metilaminopirrolidina, a 3-dimetilaminopirrolidina, a 4-amino-3-hidroxipirrolidina,

a 3-hidróxi-4-(2-hidroxietil)aminopirrolidina, a piperidina, a 2,6-dimetilpiperidina, a 2-carboxipiperidina, a 2-carboxamidopiperidina, a 2-hidroximetilpiperidina, a 3-hidróxi-2-hidroximetilpiperidina, 3-hidroxipiperidina, a 4-hidroxipiperidina, a 3-hidroximetilpiperidina, a homopiperidina, a 2-carboxihomopiperidina, a 2-carboxamido-homopiperidina, a homopiperazina, a N-metil-homopiperazina, a N-(2-hidroxietil)-homopiperazina.

12. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 6 e 10 a 11, caracterizada pelo fato de que os grupos R_3 e R_4 formam juntamente com o átomo nitrogênio ao qual estão ligados, um ciclo com 5 ou 7 membros escolhido entre a pirrolidina, a 3-hidroxipirrolidina, a 3-aminopirrolidina, a 3-dimetilaminopirrolidina, o ácido pirrolidina-2-carboxílico, o ácido 3-hidroxipirrolidina-2-carboxílico, a piperidina, a hidroxipiperidina, a homopiperidina, o diazepam, a N-metil-homopiperazina, a N- β -hidroxietil-homopiperazina.

13. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 6 e 10 a 12, caracterizada pelo fato de que os grupos R_3 e R_4 formam juntamente com o átomo nitrogênio ao qual estão ligados, um ciclo com 5 membros como a pirrolidina, a 3-hidroxipirrolidina, a 3-aminopirrolidina, a 3-dimetilaminopirrolidina.

14. COMPOSIÇÃO, de acordo com as reivindicações 1 a 13, caracterizada pelo fato do composto de fórmula (I) ou um de seus sais de adição ser escolhido entre:

2,3-Diamino-6,7-diidro-1H,5H-pirazol-[1,2-a]-pirazol-1-ona;

2-Amino-3-etilamino-6,7-diidro-1H,5H-pirazol-[1,2-a]-pirazol-1-ona;

2-Amino-3-isopropilamino-6,7-diidro-1H,5H-pirazol-[1,2-a]-pirazol-1-ona;

2-Amino-3-(pirrolidin-1-il)-6,7-diidro-1H,5H-pirazol-[1,2-a]-pirazol-1-ona;

4,5-diamino-1,2-dimetil-1,2-diidro-pirazol-3-ona;

4,5-diamino-1,2-dietil-1,2-diidro-pirazol-3-ona;

4,5-diamino-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
 2-amino-3-(2-hidroxietil)amino-6,7-diidro-1H,5H-pirazol-[1,2-a]-pirazol-1-ona;
 2-amino-3-dimetilamino-6,7-diidro-1H,5H-pirazolo-[1,2-a]-pirazol-1-ona;
 2,3-diamino-5,6,7,8-tetraidro-1H,6H-piridazino-[1,2-a]-pirazol-1-ona
 4-Amino-1,2-dietil-5-pirrolidin-1-il-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
 4-Amino-5-(3-dimetilamino-pirrolidin-1-il)-1,2-dietil-1,2-diidro-pirazol-3-ona;
 2,3-diamino-6-hidróxi-6,7-diidro-1H,5H-pirazolo-[1,2-a]-pirazol-1-ona.

15. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 14, caracterizada pelo fato do(s) acoplador(es) ser(em) escolhido(s) entre as *meta*-fenilenodiaminas, os *meta*-aminofenóis, os *meta*-difenois, os acopladores naftalênicos, os acopladores heterocíclicos e seus sais de adição.

16. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato do(s) acoplador(es) ser(em) escolhido(s) entre o 2-metil-5-aminofenol, o 5-N-(β -hidroxietil)amino-2-metilfenol, o 6-cloro-2-metil-5-aminofenol, o 3-aminofenol, o 1,3-diidróxibenzeno, o 1,3-diidróxi-2-metilbenzeno, o 4-cloro-1,3-diidróxibenzeno, o 2,4-diamino-1-(β -hidroxietilóxi)-benzeno, o 2-amino-4-(β -hidroxietilamino)-1-metoxibenzeno, o 1,3-diaminobenzeno, o 1,3-bis-(2,4-diaminofenóxi)-propano, a 3-ureído-anilina, o 3-ureído-1-dimetilaminobenzeno, o sesamol, o 1- β -hidroxietilamino-3,4-metilenodioxibenzeno, o α -naftol, o 2-metil-1-naftol, o 6-hidróxi-indol, o 4-hidróxi-indol, o 4-hidróxi-N-metil-indol, a 2-amino-3-hidróxi-piridina, a 6-hidroxibenzomorfolina a 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, o 1-N-(β -hidroxietil)amino-3,4-metileno-dioxibenzeno, o 2,6-bis-(β -hidroxietilamino) tolueno e seus sais de adição com um ácido.

17. COMPOSIÇÃO, de acordo a reivindicação 15 ou 16, caracterizada pelo fato da quantidade de cada um acopladores estar compreendida entre 0,001 e 10% em peso do peso total da composição de tintura.

18. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a

17, caracterizada pelo fato do(s) poliol(óis) se apresentar(em) com C₄-C₁₅.

19. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 18, caracterizada pelo fato da cadeia hidrocarbonada do poliol e/ou suas ramificações ser(em) interrompida(s) por 1 a 6 átomos de oxigênio.

5 20. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 19, caracterizada pelo fato do(s) poliol(óis) ser(em) escolhido(s) entre o polietilenoglicol com 4, 6 ou 7 unidades de etileno ou o dipropilenoglicol.

21. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 18, caracterizada pelo fato da cadeia hidrocarbonada do poliol e suas
10 ramificações não serem interrompidas por átomos de oxigênio.

22. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 21, caracterizada pelo fato do(s) poliol(óis) ser(em) escolhido(s) entre o hexilenoglicol; o neopentilglicol; o isoprenoglicol.

23. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a
15 22, caracterizada pelo fato do(s) poliol(óis) estar(em) presente(s) em proporções compreendidas entre 0,1 e 40% em peso do peso total da composição de tintura.

24. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 23, caracterizada pelo fato de compreender uma base de oxidação adicional
20 escolhida entre as *para*-fenilenodiaminas, as bis-fenilalquilenodiaminas, os *para*-aminofenóis, os bis-*para*-aminofenóis, os *orto*-aminofenóis, as *orto*-fenilenodiaminas, as bases heterocíclicas diferentes dos derivados de fórmula (I) conforme decritos em uma das reivindicações 1 a 14, e seus sais de adição, bem como suas misturas.

25 25. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 24, caracterizada pelo fato da quantidade de cada uma das bases de oxidação estar compreendida entre 0,001 e 10% em peso do peso total da composição de tintura.

26. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 25, caracterizada pelo fato de compreender ainda um agente oxidante.

27. PROCESSO DE TINTURA DAS FIBRAS QUERATÍNICAS, caracterizado pelo fato da composição conforme descrita em uma das
5 reivindicações 1 a 25 ser aplicada sobre as fibras queratínicas na presença de um agente oxidante durante um tempo suficiente para revelar a coloração desejada.

28. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato do agente oxidante ser escolhido entre o peróxido de
10 hidrogênio, o peróxido de uréia, os bromatos de metais alcalinos, os persais, os perácidos e as enzimas oxidases.

29. DISPOSITIVO MÚLTIPLOS COMPARTIMENTOS, caracterizado pelo fato de compreender um primeiro compartimento que contém uma composição de tintura conforme descrita em uma das
15 reivindicações 1 a 25 e um segundo compartimento que contém um agente oxidante.

30. USO DE UMA COMPOSIÇÃO, conforme descrita em uma das reivindicações 1 a 26, caracterizado pelo fato de ser para a tintura de oxidação das fibras queratínicas.

RESUMO**“COMPOSIÇÃO DE COLORAÇÃO DAS FIBRAS QUERATÍNICAS,
PROCESSO PARA TINTURA DAS FIBRAS QUERATÍNICAS, DISPOSITIVO
COM MÚLTIPLOS COMPARTIMENTOS E USO DE UMA COMPOSIÇÃO”**

5 A presente invenção tem por objeto uma composição para a
tintura das fibras queratínicas e, em particular, das fibras queratínicas
humanas, tais como os cabelos, que compreende pelo menos uma base de
oxidação do tipo diamino-N,N-diidropirazolona ou um de seus sais de adição,
pelo menos um acoplador e pelo menos um poliol com C₄-C₃₀, bem como o
10 processo de coloração que utiliza essa composição.

A presente invenção permite, em particular, obter uma rápida
coloração das fibras queratínicas resistente à luz ou à lavagem.