



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 894.633

Classif. Internat. :

A 61K/C07C

Mis en lecture le :

07 -04- 1983

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle ;

Vu le procès-verbal dressé le 7 octobre 19 82 à 15 h. 40

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — *Il est délivré à la société anonyme dite : L'OREAL*
rue Royale, 14, Paris (France),

repr. par les Bureaux Vander Haeghen à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Composition tinctoriale pour fibres
kératiniques à base de nitroanilines, nouvelles nitro-
anilines et leur procédé de préparation

(Inv. : A. Bugaut et H. Borowiak)

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet
déposées au Grand-Duché de Luxembourg le 8 octobre 1981,
n° 83.685 et le 4 novembre 1981, n° 83.730

Article 2. — *Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et*
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 7 avril 1983

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur

L. SALPETEUR

173/81 BE 287
B. 75 261 DS

Description jointe à une demande de

BREVET BELGE

déposée par la société anonyme dite: L'OREAL

ayant pour objet: Composition tinctoriale pour fibres kératiniques à base de nitroanilines, nouvelles nitro-anilines et leur procédé de préparation

Qualification proposée: BREVET D'INVENTION

Priorité de deux demandes de brevet déposées au Luxembourg le 8 octobre 1981 sous le n° 83.685 et le 4 novembre 1981 sous le n° 83.730

Inventeurs: Andrée BUGAUT
Hervé BOROWIAK

Composition tinctoriale pour fibres kératiniques à base de nitroanilines, nouvelles nitro-anilines et leur procédé de préparation.

5 La présente invention est relative à des compositions tinctoriales pour fibres kératiniques et en particulier pour cheveux humains contenant à titre de colorant direct des nitroanilines N-substituées, aux nitroanilines nouvelles utilisées dans ces compositions et à leur procédé de prépa-
10 ration.

Il est bien connu que pour conférer aux cheveux une coloration directe ou des reflets complémentaires dans le cas de la coloration d'oxydation on peut utiliser des dérivés nitrés de la série benzénique.

15 La demanderesse a découvert qu'il était possible d'obtenir des teintures capillaires présentant une très bonne stabilité aux intempéries et aux lavages et une bonne tenue à la lumière grâce à une famille particulière de nitroanilines.

Ces composés permettent en particulier d'apporter du
20 jaune ou de l'orangé rouge dans les formulations de teinture capillaire.

En plus de leur qualité tinctoriale remarquable, les colorants retenus par la demanderesse ont une bonne innocuité

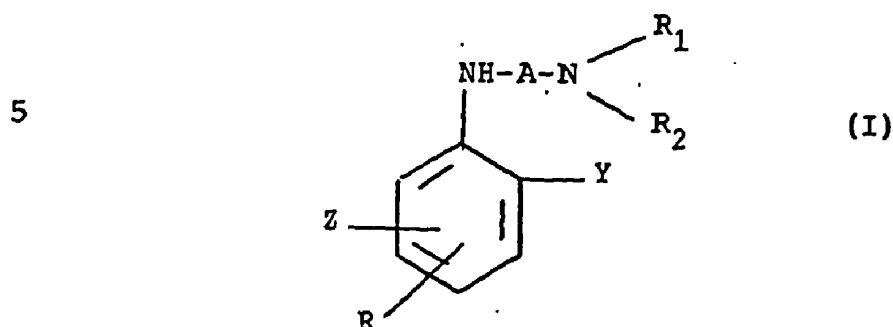
Ces colorants peuvent également être utilisés dans des
25 compositions tinctoriales d'oxydation pour obtenir des colorations riches en reflet.

La présente invention a donc pour objet de nouvelles compositions tinctoriales pour fibres kératiniques, en particulier pour cheveux humains, à base de nitroanilines. L'inven-
30 tion a également pour objet de nouvelles nitroanilines ainsi que leur procédé de préparation. L'invention vise également des procédés de teinture mettant en oeuvre ces compositions.

D'autres objets de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

35 Les compositions tinctoriales pour fibres kératiniques et en particulier pour cheveux humains, conformes à la présente invention, sont essentiellement caractérisées par le fait

qu'elles contiennent dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant répondant à la formule :



10 dans laquelle A désigne un groupement alkylène, alkylène substitué par un ou plusieurs groupements OH ou alkylène interrompu par un hétéroatome tel que l'oxygène ou par un groupement -NH- ; R_1 et R_2 identiques ou différents désignent hydrogène, alkyle, alkyle mono- ou polyhydroxylé ou R_1 et R_2 peuvent former conjointement un hétérocycle choisi parmi les

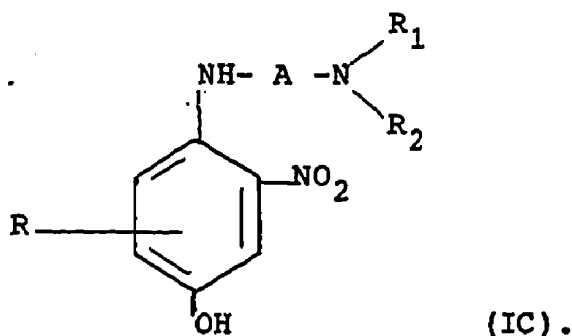
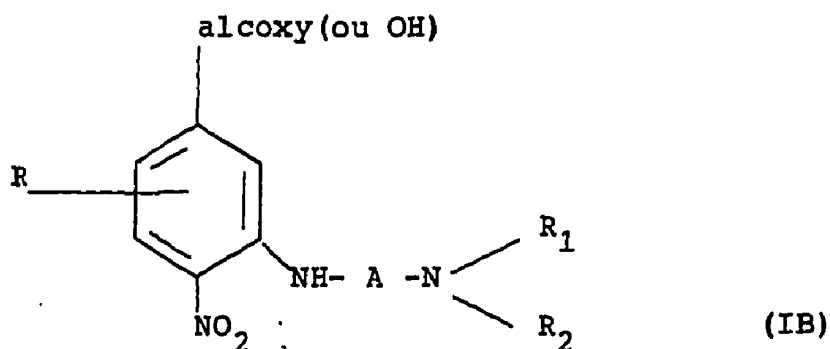
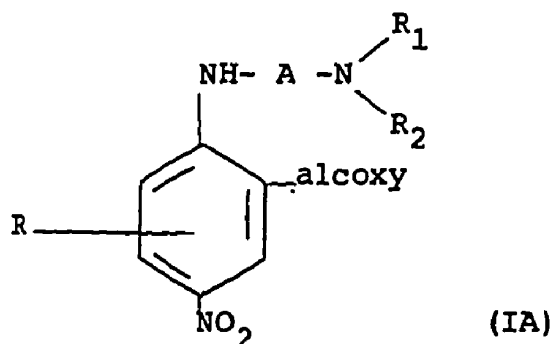
15 groupements pipéridino ou morpholino, Y désigne alcoxy ou NO_2 , R désigne hydrogène ou alkyle inférieur, et lorsque Y désigne alcoxy, Z désigne NO_2 et se trouve en para de la fonction amine et lorsque Y désigne NO_2 (a) Z désigne alcoxy ou OH et

20 se trouve en para du groupement NO_2 ou bien (b) Z désigne OH et se trouve en para de la fonction amine, ainsi que leurs sels cosmétiquement acceptables.

Dans les significations qui précèdent alkylène désigne un groupement ayant 2 à 6 atomes de carbone et de préférence 2 à

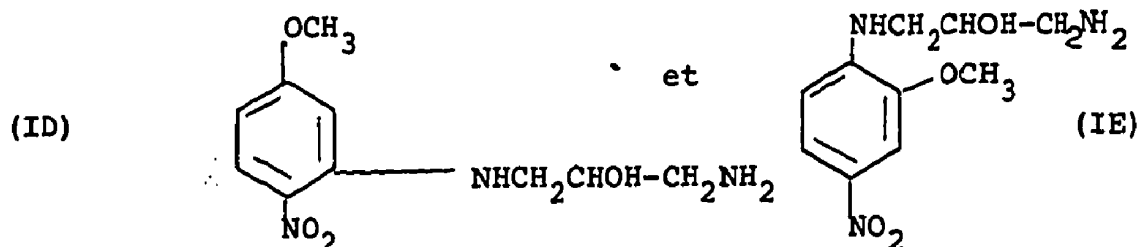
25 4 atomes de carbone. Les groupements alkyle et alcoxy ont préférentiellement 1 à 4 atomes de carbone.

Les composés entrant dans la formule générale (I) répondent donc respectivement aux formules générales suivantes :



25 Parmi les composés qui précèdent ceux qui sont particulièrement préférés sont ceux pour lesquels A désigne éthylène, propylène, hydroxypropylène, R désigne méthyle et Y ou Z désignent méthoxy.

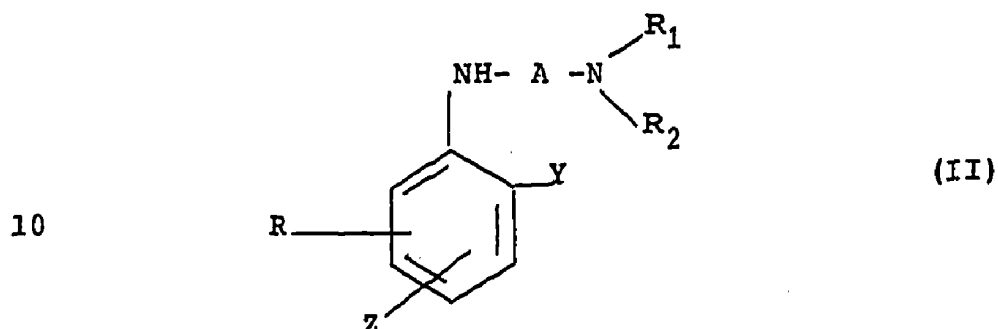
D'autres composés préférés sont ceux de formule :



35 Parmi les composés de formule (I), un certain nombre de composés sont connus en eux-mêmes et ont été utilisés comme produits intermédiaires, par exemple dans la demande allemande 1.945.451 ou cités dans la littérature technique telle que

plus particulièrement dans l'article de Foster Ing. JCS 1671-4 (1957) ou dans l'article de Foster et Manson dans Recueil 82. (1963) pages 583-6.

Les composés nouveaux utilisés conformément à l'invention
5 répondent à la formule (II) suivante :



dans laquelle A désigne un groupement alkylène, alkylène substitué par un ou plusieurs groupements OH ou alkylène interrompu par un hétéroatome tel que oxygène ou par un groupement -NH-, R_1 et R_2 identiques ou différents désignent hydrogène, alkyle, alkyle mono- ou polyhydroxylé ou R_1 et R_2 peuvent former un hétérocycle choisi parmi les cycles pipéridino ou morpholino, R désigne hydrogène ou alkyle inférieur,
20 Y désigne alcoxy ou NO_2 ,

- lorsque Y est égal à alcoxy, Z est égal à NO_2 et se trouve en position para de la fonction amine, sous réserve que lorsque Y désigne méthoxy et A désigne le groupement éthylène, R_1 et R_2 ne désignent pas simultanément hydrogène,

25 - lorsque Y désigne NO_2 : (a) Z désigne alcoxy ou OH et se trouve en para de NO_2 , sous réserve que lorsque Z désigne méthoxy et A le groupement éthylène, R_1 et R_2 ne peuvent désigner simultanément hydrogène, méthyle ou éthyle, et (b)

- lorsque Z désigne OH et se trouve en para de la fonction amine, R_1 et R_2 ont les significations indiquées ci-dessus.
30

Les composés nouveaux préférés sont ceux répondant à la formule (II) précitée et dans laquelle A désigne un groupement alkylène, alkylène substitué par un ou plusieurs groupements OH ou alkylène interrompu par un hétéroatome tel qu'oxygène, R_1 et R_2 identiques ou différents désignent hydrogène, alkyle, alkyle mono- ou polyhydroxylé ou bien R_1 et R_2 peuvent former
35

un hétérocycle choisi parmi les groupements pipéridino ou morpholino, R désigne hydrogène ou alkyle inférieur, Y désigne alcoxy ou NO_2 ;

5 - lorsque Y désigne NO_2 , A désigne alkylène, Z désigne alcoxy et se trouve en para de NO_2 , R_1 et R_2 sont différents de hydrogène et alkyle,

10 - lorsque Y désigne NO_2 et Z désigne OH et se trouve en para de NO_2 , ainsi que lorsque Z désigne OH et se trouve en para de la position amine, A, R_1 et R_2 ont les significations indiquées ci-dessus.

On peut citer notamment :

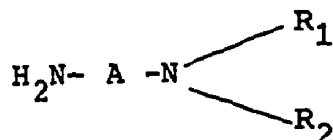
- le β - (N,N-diéthyl) amino-éthylamino-3 nitro-4 anisole,
- le γ - (N,N-diéthyl) aminopropylamino-3 nitro-4 anisole,
- le β - (N,N-diéthyl) aminoéthylamino-2 nitro-5 anisole,
- 15 - le β - aminoéthylamino-3 nitro-4 phénol,
- le β - (N,N-di- β' -hydroxyéthyl) aminoéthylamino-2 nitro-5 anisole,
- le γ - (N,N-diméthyl) aminopropylamino-2 nitro-5 anisole,
- le nitro-3 N,N-diméthylaminoéthylamino-4 phénol,
- 20 - le nitro-3 N,N-di- β -hydroxyéthylamino éthylamino-4 phénol,
- le β - (N,N-diéthyl) aminoéthylamino-3 nitro-4 méthyl-6 anisole,
- le nitro-5 N- (amino-3' hydroxy-2' propyl) amino-2 anisole,
- le nitro-4 N- (amino-3' hydroxy-2' propyl) amino-3 anisole,
- 25 - le β -hydroxy, γ -aminopropylamino-2 nitro-5 anisole,
- le β -hydroxy, γ -aminopropylamino-3 nitro-4 anisole, cette liste n'étant pas limitative.

Parmi les composés utilisés conformément à l'invention ceux qui sont particulièrement préférés sont les composés de
30 formule (IB) qui présentent une excellente stabilité aux intempéries et aux lavages et une très bonne tenue lumière et permettent d'apporter des nuances jaunes. Par ailleurs, les composés de formule (IC) sont également très intéressants dans la mesure où ils permettent d'apporter des nuances orangé
35 rouge et qu'ils présentent une très bonne tenue lumière ainsi qu'une très bonne tenue aux intempéries et aux shampooings.

Ces composés présentent également l'avantage d'avoir une très bonne innocuité.

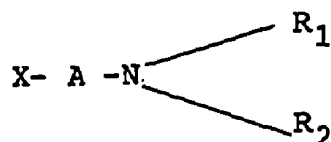
Les composés de formule (IA) sont obtenus par action des amines de formule

5



sur l'alcoxy-3 méthoxy-4 nitrobenzène ou sur l'alcoxy-3 chloro-4 nitrobenzène. Ils peuvent également être obtenus par condensation d'un dérivé halogéné de formule :

10

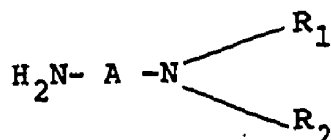


sur le benzène ou le paratoluène sulfonamide obtenu en faisant réagir le sulfochlorure de benzène ou de paratoluène sur l'amino-2 nitro-5 alcoxy-1 benzène suivi d'une hydrolyse acide du sulfonamide substitué.

15

Les composés de formule (IB) sont obtenus par action des amines de formule :

20

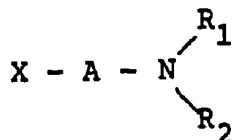


sur le méthoxy-2 alcoxy-4 nitrobenzène ou sur le chloro-2 alcoxy-4 nitrobenzène.

25

Quand R_1 et R_2 désignent alkyle, les composés de formule (IB) peuvent également être obtenus par condensation des dérivés halogénés

30

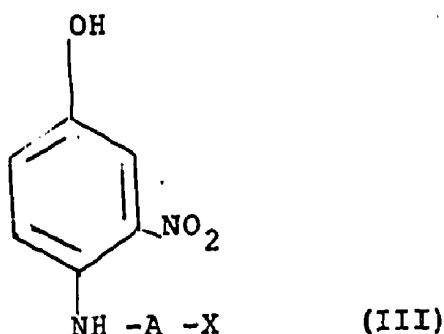


sur les arylsulfonylamino-2 alcoxy-4 nitrobenzène, suivi par l'hydrolyse acide des sulfonamides substitués précédemment obtenus.

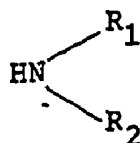
Les composés de formule (IC) peuvent être obtenus à partir des dérivés halogénés de formule générale :

35

5



dans laquelle X désigne un atome d'halogène tel que chlore ou
brome, soit par action sur le dérivé halogéné de formule (III)
10 d'une amine



R_1 et R_2 ayant les significations indiquées ci-dessus, soit
15 lorsque la substitution aminoalkyle de la fonction amino
aromatique en ortho du groupement NO_2 comporte une amine
primaire (R_1 et R_2 désignent hydrogène), par action de la
phtalimide de potasse sur le composé halogéné de formule (III)
suivi par le traitement à l'hydrazine de la phtalimide substi-
20 tuée ainsi obtenue (réaction de Gabriel).

Les composés de formule (III) pour lesquels A désigne
éthylène et X désigne brome peuvent être aisément obtenus par
action de l'acide bromhydrique sur la N-/(nitro-2' hydroxy-4')
phényl/oxazolidine-1,3-one-2 elle-même obtenue par action de
25 la soude diluée à température ambiante sur le N-/(nitro-2'
-hydroxy-4') phényl/carbamate de β -chloréthyle décrit dans la
troisième étape de l'exemple 1 du brevet français 2.348.911.

Les composés de formule (ID) et (IE) sont obtenus en
particulier en faisant réagir une amine de formule
30 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{NH}_2$ sur l'alcoxy-3 méthoxy-4 nitrobenzène ou
sur le méthoxy-2 alcoxy-4 nitrobenzène.

Les compositions conformes à l'invention sont caracté-
risées par le fait qu'elles contiennent dans un milieu solvant
cosmétiquement acceptable au moins un composé répondant à la
35 formule (I) et peuvent être utilisées pour la coloration
directe des fibres kératiniques ou en coloration d'oxydation
de ces fibres, auquel cas ces composés de formule (I) con-

fèrent des reflets complémentaires à la coloration de base obtenue par développement oxydant de précurseurs de colorants d'oxydation.

5 Ces compositions contiennent les composés selon l'invention dans des proportions comprises entre 0,001 et 5% en poids et de préférence entre 0,01 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition tinctoriale.

Elles peuvent contenir des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mé-
10 langes et de préférence des agents tensio-actifs cationiques et/ou non ioniques. Ces produits tensio-actifs sont présents dans les compositions de l'invention dans des proportions comprises entre 0,5 et 55% en poids et de préférence entre 2 et 40% en poids par rapport au poids total de la composition.

15 Dans ces compositions le véhicule est généralement constitué par de l'eau et on peut également ajouter des solvants organiques pour solubiliser des composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. Parmi ces solvants on peut citer, les alcanols inférieurs tels que l'éthanol et l'iso-
20 propanol, les polyols tels que le glycérol, les glycols ou éthers de glycol comme le butoxy-2 éthanol, l'éthylèneglycol, le monoéthyléther d'éthylène glycol, le propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol ainsi que les produits analogues et leurs mélanges. Ces solvants
25 sont de préférence présents dans des proportions allant de 1 à 75% en poids et en particulier de 5 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions peuvent être épaissies de préférence avec les composés choisis parmi l'alginate de sodium, la gomme
30 arabique, les dérivés de la cellulose tels que la méthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose, la carboxyméthylcellulose et les polymères divers ayant la fonction d'épaississant tels que plus particulièrement les dérivés d'acide acrylique. Il est également possible d'uti-
35 liser des agents épaississants minéraux tels que la bentonite. Ces agents épaississants sont présents de préférence dans les proportions comprises entre 0,5 et 10% en poids et en particu-

lier entre 0,5 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir divers adjuvants habituellement utilisés dans les compositions tinctoriales pour cheveux et en particulier des agents de pénétration, des agents séquestrants, des agents filmogènes, des tampons, des parfums, des agents d'alcalinisation et des agents d'acidification.

Ces compositions peuvent se présenter sous des formes diverses telles que liquide, crème, gel ou toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des cheveux. Elles peuvent en outre être conditionnées en flacons aérosols en présence d'un agent propulseur.

Le pH de ces compositions tinctoriales peut être compris entre 3 et 11,5 et de préférence entre 5 et 11,5. On l'ajuste à la valeur souhaitée à l'aide d'un agent alcalinisant tel que l'ammoniaque, le carbonate de sodium, de potassium ou d'ammonium, les hydroxydes de sodium ou de potassium, les alcanolamines telles que la mono, la di- ou la triéthanolamine, l'amino-2 méthyl-2 propanol ou l'amino-2 méthyl-2 propane-1,3, les alkylamines telles que l'éthylamine, la diéthylamine ou la triéthylamine, ou à l'aide d'un agent d'acidification tel que les acides phosphorique, chlorhydrique, tartrique, acétique, lactique ou citrique.

Lorsque les compositions sont destinées à être utilisées dans un procédé de coloration directe des cheveux, elles peuvent contenir, en plus des composés conformes à l'invention, d'autres colorants directs tels que des colorants azoïques, anthraquinoniques, comme par exemple la tétraaminoanthraquinone, des aminoquinones, des colorants nitrés de la série benzénique différents des composés de formule (I) et plus particulièrement les composés suivants :

- le nitro-3 amino-4 chloro-6 N- β -aminoéthylaniline,
- le nitro-3 N'-méthylamino-4 N- β -aminoéthylaniline,
- le nitro-3 amino-4 N- β -hydroxyéthylaniline,
- le (nitro-3, N- β -hydroxyéthylamino-4)phénoxyéthanol,

- le nitro-3, N'- β -aminoéthylamino-4 N-(di- β -hydroxyéthyl) aniline,
 le nitro-3, N- β -hydroxyéthylamino-4 chloro-6 aniline,
 le nitro-3 amino-4 méthyl-6, N- β -hydroxyéthylaniline,
 5 le N,N'-di- β -hydroxyéthyl nitro-4 orthophénylènediamine,
 le nitro-2 N- β -aminoéthylaniline,
 la méthyl-2 nitro-6 aniline,
 le nitro-3 amino-4 phénol,
 le nitro-3 N- β -hydroxyéthylamino-4 phénol,
 10 le nitro-3 amino-4 méthyl-6 phénol,
 l' amino-3 nitro-4 phénol,
 l' amino-2 nitro-3 phénol,
 le nitro-3, N- β -hydroxyéthylamino-6 anisole,
 le N- β , γ -dihydroxypropylamino-3 nitro-4 anisole,
 15 le (N-méthylamino-3, nitro-4)phénoxyéthanol,
 le (N-méthylamino-3, nitro-4) phényl, β , γ -dihydroxypropyl-
 éther,
 la N,N'-di(- β -hydroxyéthyl)nitro paraphénylènediamine,
 la nitro-3, N'-méthylamino-4, N,N-(di- β -hydroxyéthyl)aniline.
 20 Les concentrations de ces colorants directs autres que les
 colorants de formule (I) peuvent être comprises entre 0,001 et
 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Ces compositions sont appliquées sur les fibres kérati-
 niques pendant un temps de pose de 5 à 70 minutes, puis les
 25 fibres sont rincées, éventuellement lavées, rincées à nouveau
 et séchées.

Ces compositions peuvent également être mises en oeuvre
 sous forme de lotion capillaire de mise en plis destinées tout
 à la fois à conférer aux cheveux une légère coloration et à
 30 améliorer la tenue de la mise en plis. Dans ce cas, elles se
 présentent sous forme de solutions aqueuses, alcooliques ou
 hydroalcooliques renfermant au moins une résine cosmétique et
 leur application s'effectue sur des cheveux humides préalable-
 blement lavés et rincés qui sont éventuellement enroulés puis
 35 séchés.

Les résines cosmétiques utilisées dans les lotions de
 mise en plis peuvent être en particulier la polyvinylpyrro-

lidone, les copolymères acide crotonique-acétate de vinyle, vinylpyrrolidone-acétate de vinyle, monoesters des copolymères anhydride maléique-éther butylvinyle, anhydride maléique-éther méthylvinyle ainsi que tout autre polymère cationique, anionique, non ionique ou amphotère habituellement
 5 utilisé dans ce type de compositions. Ces résines cosmétiques entrent dans les compositions de l'invention à raison de 1 à 3% en poids et de préférence de 1 à 2% en poids sur la base du poids total de la composition.

10 Lorsque les compositions constituent des teintures d'oxydation, les composés de formule (I) conformes à l'invention sont essentiellement utilisés en vue d'apporter des reflets à la teinture finale.

Ces compositions contiennent alors en association avec au
 15 moins un colorant nitré de formule (I), des précurseurs de colorants par oxydation.

Elles peuvent contenir par exemple des paraphénylène-diamines telles que : la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la diméthyl-2,6 paraphénylènediamine, la
 20 diméthyl-2,6 méthoxy-3 paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, la N,N-di(β -hydroxyéthyl) amino-4 aniline, la N,N-(éthyl, carbamylméthyl) amino-4 aniline, ainsi que leurs sels.

Elles peuvent également contenir des paraaminophénols, par exemple : le paraaminophénol, le N-méthyl paraaminophénol,
 25 le chloro-2 amino-4 phénol, le chloro-3 amino-4 phénol, le méthyl-2 amino-4 phénol, et leurs sels.

Elles peuvent aussi contenir des dérivés hétérocycliques, par exemple : la diamino-2,5 pyridine, l' amino-7 benzomorpho-
 30 line.

Les compositions selon l'invention peuvent contenir en association avec les précurseurs de colorants par oxydation des coupleurs bien connus dans l'état de la technique.

A titre de coupleurs, on peut citer notamment : les méta-
 35 diphénols tels que la résorcine, la méthyl-2 résorcine, les métaaminophénols tels que : le métaaminophénol, le méthyl-2 amino-5 phénol, le méthyl-2 N-(β -hydroxyéthyl) amino-5 phénol,

1'hydroxy-6 benzomorpholine et leurs sels, les métaphénylène-diamines telles que : le (diamino-2,4) phénoxyéthanol, le (diamino-2,4) phényl β -hydroxypropyléther, l'amino-6 benzo-morpholine; le $[N-(\beta\text{-hydroxyéthyl}) \text{ amino-2 amino-4}]$ phénoxy-
5 éthanol, le (diamino-2,4)phényl β, γ -dihydroxypropyléther et leurs sels, les métaacylaminophénols, les métauréidophénols, les métacarbalcoxyaminophénols tels que : le méthyl-2 acétyl-amino-5 phénol, le méthyl-2 uréido-5 phénol, le méthyl-2 carbéthoxyamino-5 phénol.

10 On peut enfin mentionner comme autres coupleurs utilisables dans les compositions de l'invention : l' α -naphthol, les coupleurs possédant un groupement méthylène actif tels que les composés dicétoniques, les pyrazolones et les coupleurs hétérocycliques tels que la diamino-2,4 pyridine, ainsi que leurs
15 sels.

Ces compositions contiennent, en plus des précurseurs de colorants par oxydation, des agents réducteurs et/ou antioxydants tels que plus particulièrement le sulfite de sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, le bisulfite de
20 sodium, l'acide ascorbique et l'hydroquinone. Ces agents sont présents dans des proportions comprises entre 0,05 et 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition. Les précurseurs de colorants par oxydation peuvent être utilisés dans les compositions de l'invention à des concentrations comprises
25 entre 0,001 et 5% en poids et de préférence entre 0,03 et 2% en poids sur la base du poids total de la composition. Les coupleurs peuvent également être présents dans des proportions comprises entre 0,001 et 5% en poids et de préférence entre 0,015 et 2% en poids par rapport au poids total de la composition. Leur pH est de préférence compris entre 7 et 11,5 et est
30 ajusté à l'aide d'agents alcalinisants définis ci-dessus.

Le procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, mettant en oeuvre la révélation par un oxydant, consiste à appliquer sur les cheveux la composition tinctoriale comprenant à la fois un colorant selon
35 l'invention et les précurseurs de colorants et à développer la coloration à l'aide d'un agent oxydant présent dans la compo-

sition tinctoriale ou bien appliqué sur les cheveux dans un deuxième temps.

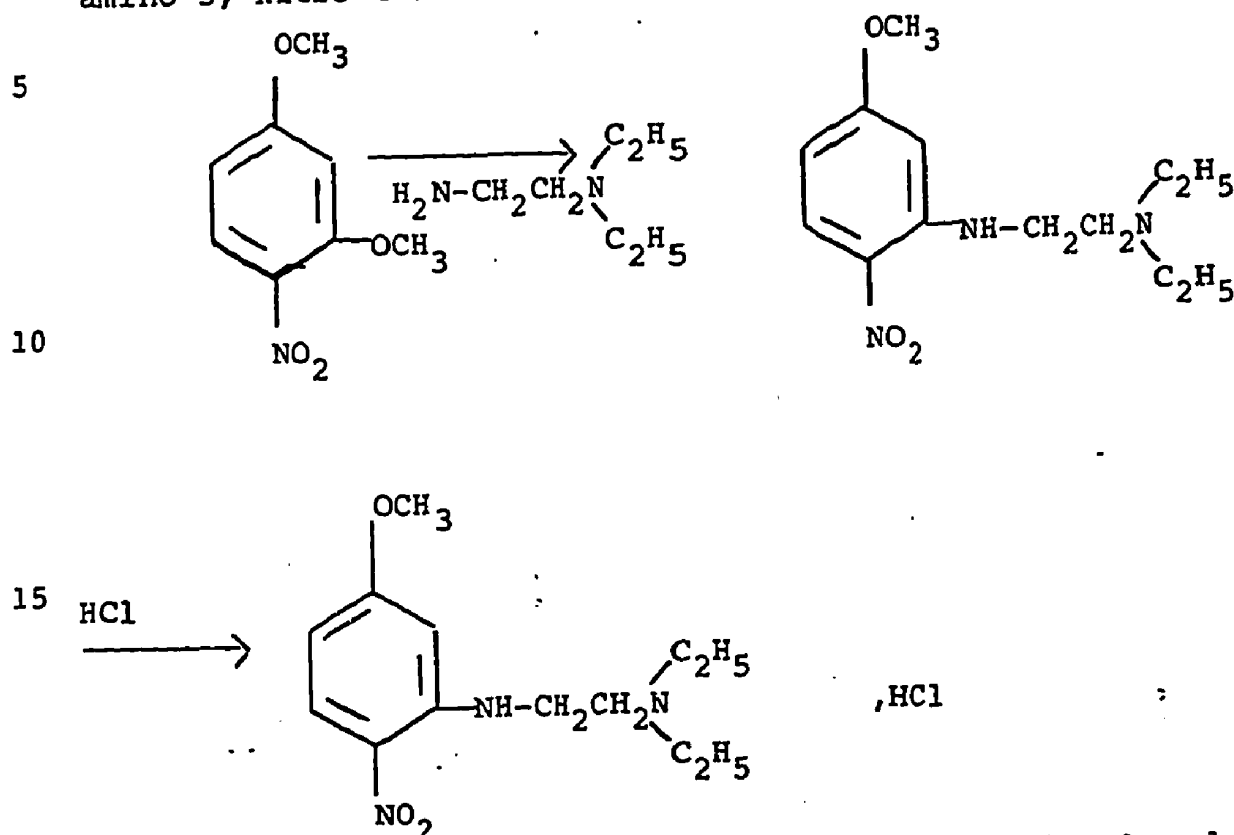
5 L'agent oxydant est choisi de préférence parmi l'eau oxygénée, le peroxyde d'urée et les persels. On utilise en particulier une solution d'eau oxygénée à 20 volumes.

10 Une fois que l'on a appliqué sur les fibres kératiniques la composition avec l'agent oxydant, on laisse poser pendant 10 à 50 minutes, de préférence 15 à 30 minutes, après quoi on rince les fibres kératiniques, on les lave éventuellement au shampooing on les rince à nouveau et on sèche.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE DE PREPARATION 1

Préparation du chlorhydrate de β -(N,N-diéthyl)amino éthyl-amino-3, nitro-4 anisole.

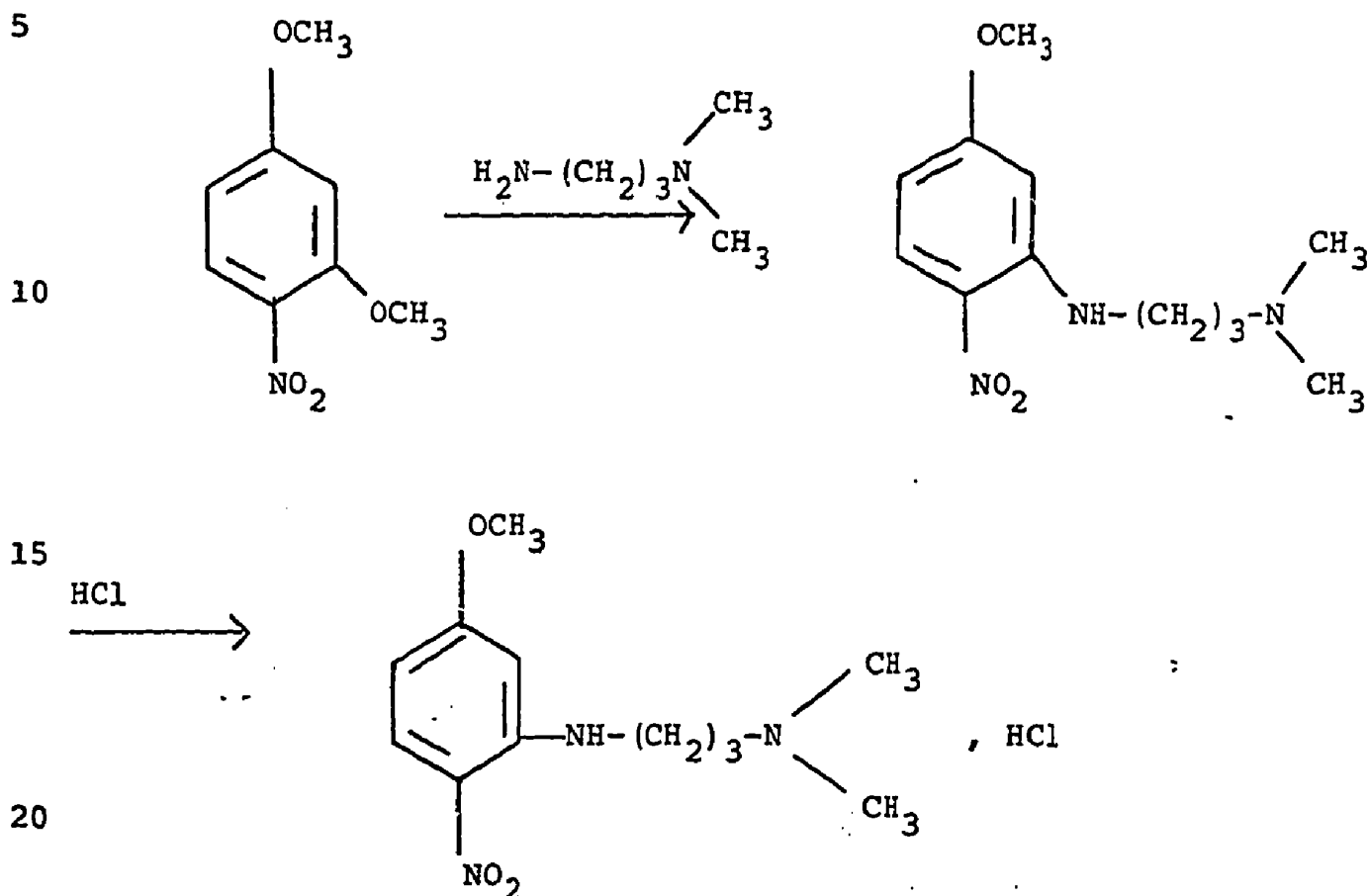


On ajoute 0,25 mole (46 g) de diméthoxy-2,4 nitrobenzène dans 140 ml de N,N-diéthyléthylènediamine, puis on chauffe le milieu réactionnel 4 heures à 110°C. Après refroidissement on le verse dans 1,500 kg d'eau glacée. On extrait le produit attendu à l'aide d'acétate d'éthyle. Dans la solution d'acétate d'éthyle séchée à l'aide de sulfate de sodium, puis refroidie à 0°C, on ajoute sous agitation, 50 ml d'éthanol saturé de gaz chlorhydrique. Le chlorhydrate de β -(N,N-diéthyl) aminoéthyl-amino-3, nitro-4 anisole précipite. On l'essore, le lave à l'éthanol et le recristallise dans l'éthanol. Après séchage sous vide, il fond à 157°C.

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}$	
C%	51,40	51,37
H%	7,25	7,28
N%	13,84	13,91
O%	15,81	16,02
Cl%	11,70	11,83

EXEMPLE DE PREPARATION 2

Préparation du chlorhydrate de γ - (N,N-diméthyl)aminopropyl-amino-3 nitro-4 anisole.



On ajoute 0,05 mole (9,15 g) de diméthoxy-2,4-nitrobenzène à 30 ml de N,N-diméthylpropylènediamine, puis on chauffe le mélange réactionnel 4 heures à 110°C.

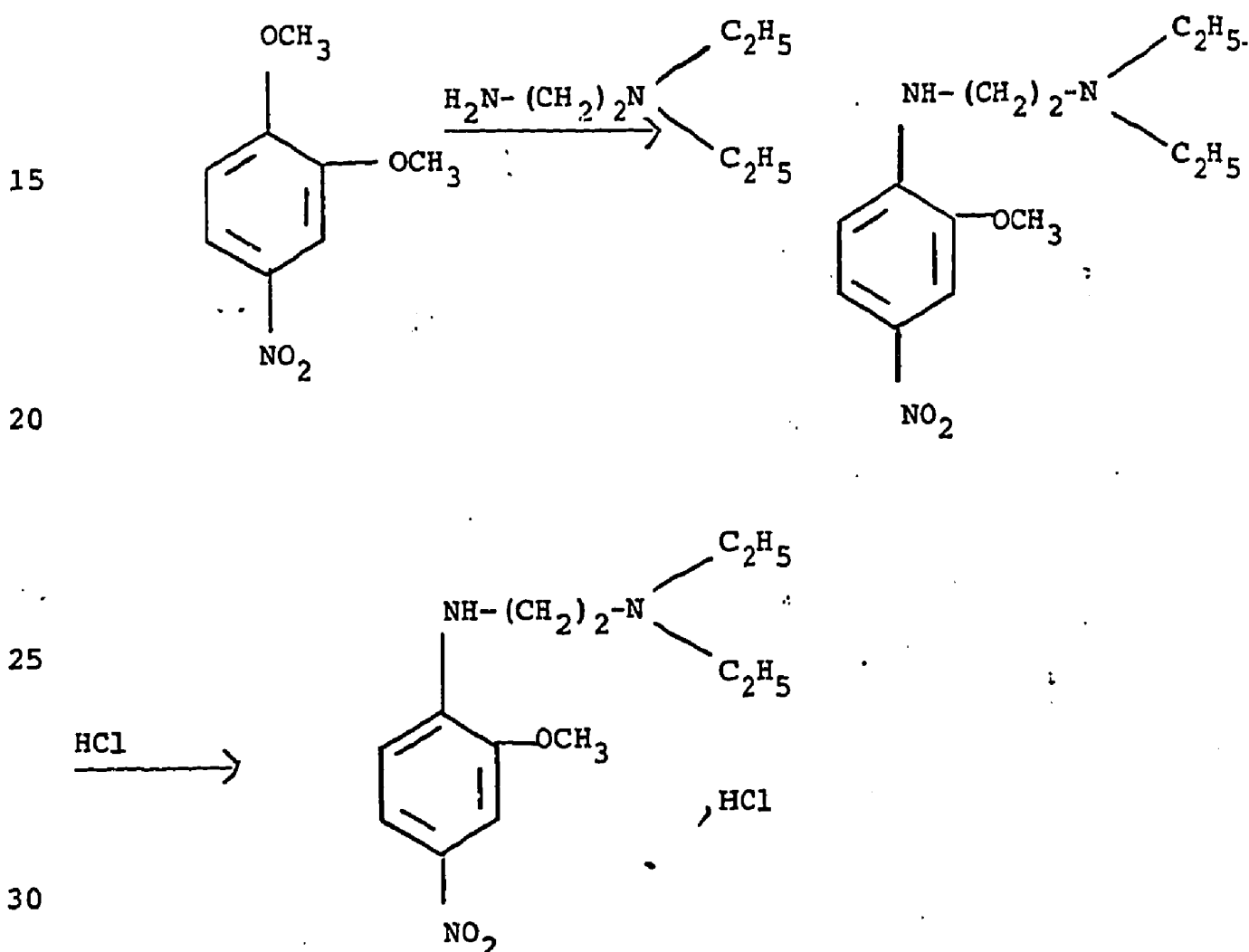
25 Après refroidissement on le verse dans 300 g d'eau glacée et on extrait à l'acétate d'éthyle l'huile qui a précipité. Après séchage sur sulfate de sodium, la phase acétate d'éthyle, refroidie à 0°C est additionnée de 10 ml d'éthanol saturé de gaz chlorhydrique.

30 Le chlorhydrate de γ - (N,N-diméthyl)aminopropyl amino-3, nitro-4 anisole précipite. On l'essore, le lave à l'éthanol et le recristallise dans l'éthanol. Après séchage sous vide il fond avec décomposition à 204°C.

Analyse	Calculé pour $C_{12}H_{20}N_3O_3Cl$	Trouvé
C%	49,74	49,77
H%	6,91	7,03
5 N%	14,51	14,36
O%	16,58	16,76
Cl%	12,26	12,45

EXEMPLE DE PREPARATION 3

Préparation du chlorhydrate de β - (N,N-diéthyl) aminoéthyl-
10 amino-2 nitro-5 anisole.



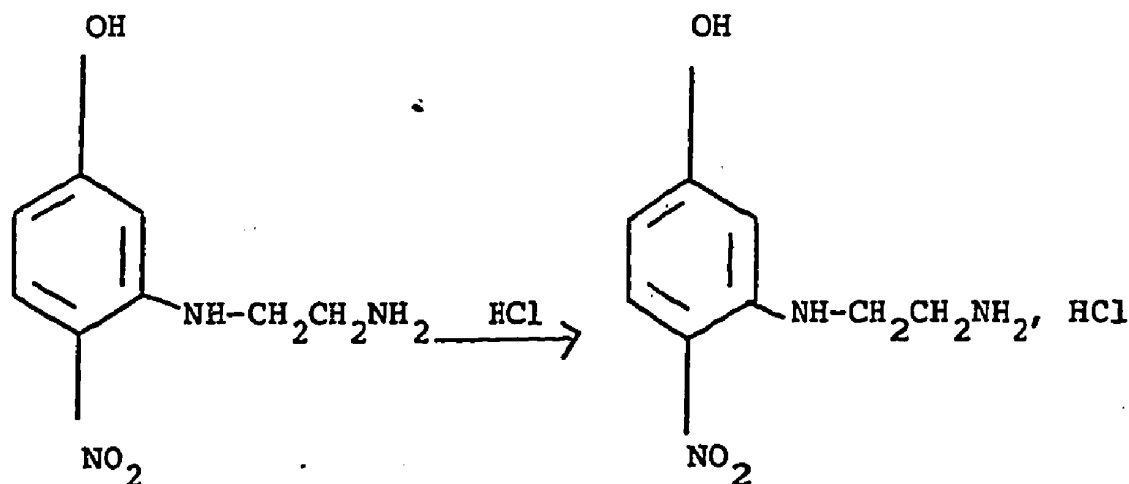
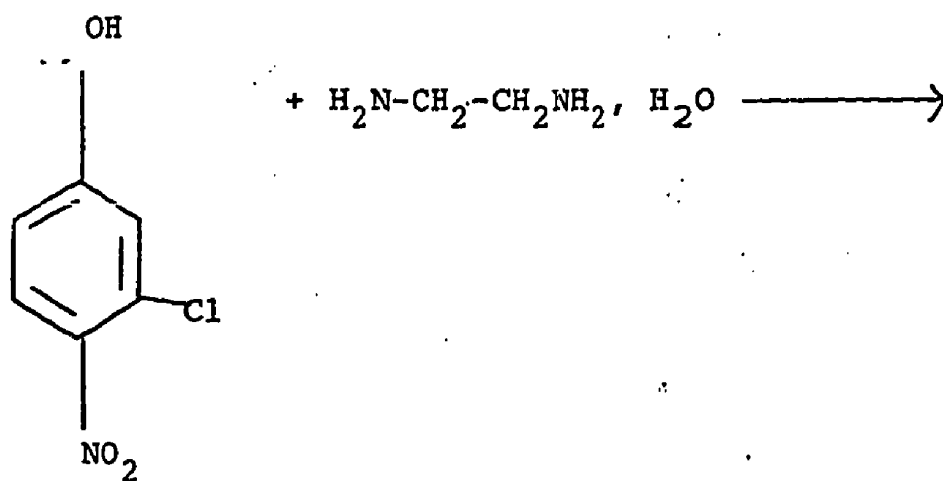
On introduit 0,05 mole (9,15 g) de diméthoxy-3,4 nitroben-
zène dans 30 ml de N,N-diéthyléthylènediamine et l'on chauffe
la solution 15 heures à 110°C. Le mélange réactionnel refroidi
35 est alors versé sur 300 g d'eau glacée. Le produit attendu
sous forme de base libre, précipite sous forme d'une huile que
l'on extrait à l'acétate d'éthyle. On chasse l'acétate d'éthyle

sous vide. L'huile résiduelle est mise en solution dans 15 ml d'éthanol absolu. Après addition de 10 ml d'éthanol absolu saturé de gaz chlorhydrique on obtient un précipité de chlorhydrate de β - (N,N-diéthyl)aminoéthylamino-2, nitro-5 anisole qui, après recristallisation dans de l'éthanol à 85°, et séchage sous vide à 60°C fond avec décomposition à 230°C.

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{13}H_{22}N_3O_3Cl$	
C%	51,40	51,41
H%	7,25	7,21
N%	13,84	13,90
O%	15,81	15,77
Cl%	11,70	11,68

EXEMPLE DE PREPARATION 4

15 Préparation du chlorhydrate de β -aminoéthylamino-3 nitro-4 phénol.

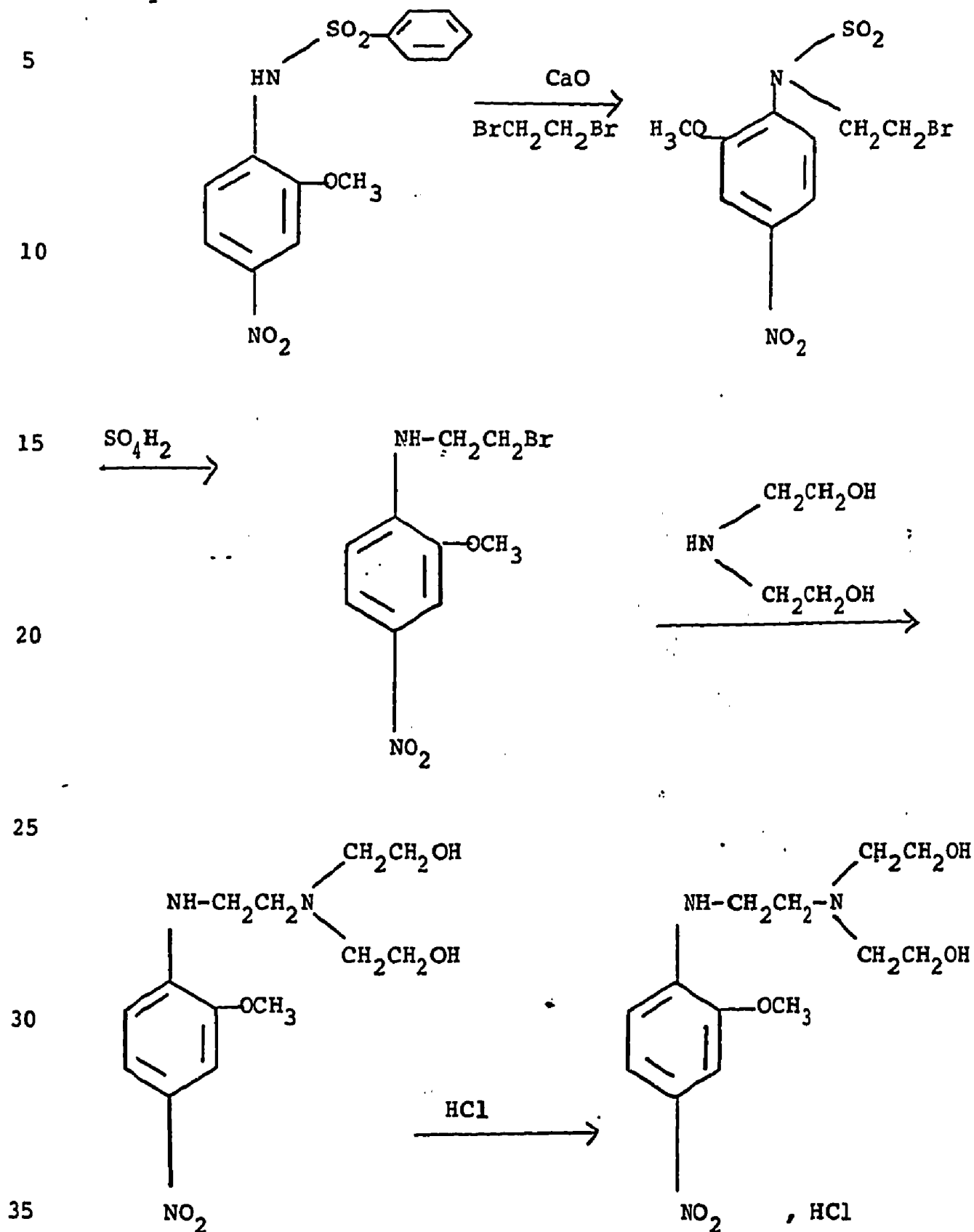


On introduit 0,432 mole (75 g) de chloro-3, nitro-4 phénol dans 282 ml d'éthylènediamine puis on chauffe le milieu réactionnel 13 heures au bain-marie bouillant. La solution refroidie est alors versée dans 2,6 litres d'eau glacée additionnée de 1,09 litre d'acide chlorhydrique ($d = 1,18$). Après refroidissement à -10°C pendant quelques heures le chlorhydrate de β -aminoéthylamino-3, nitro-4 phénol cristallise. Il est essoré, lavé avec une solution chlorhydrique 2N glacée puis à l'éthanol. Après recristallisation dans l'eau le produit séché, fond avec décomposition à une température supérieure à 260°C .

Analyse	Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}$	Trouvé
C%	41,11	41,22
15 H%	5,14	5,11
N%	17,99	17,92
O%	20,55	20,44
Cl%	15,20	15,38

EXEMPLE DE PREPARATION 5

Préparation du chlorhydrate de β -(N,N-di- β' -hydroxyéthyl)amino éthyl amino-2 nitro-5 anisole.



1ère étape : Préparation du N-benzènesulfonyl, N- β -bromo-éthylamino-2 nitro-5 anisole.

5 Ce composé est obtenu en faisant réagir dans le diméthylformamide vers 80°C, le dibromo-1,2 éthane avec le sel de calcium du N-benzènesulfonylamino-2 nitro-5 anisole selon le procédé décrit dans le brevet français 1.491.617. Ce produit fond à 122°C.

2ème étape : Préparation du N-bromoéthylamino-2, nitro-5 anisole.

10 169 g (0,407 mole) du benzènesulfonamide substitué obtenue selon l'étape précédente sont ajoutés, peu à peu, sous agitation, dans 500 ml d'acide sulfurique à 96%, tout en maintenant la température entre 15 et 20°C. On maintient le milieu réactionnel pendant 1 heure à cette température puis on le verse sur 3 kgs de glace pilée. Le produit cristallisé qui précipite
15 est essoré, lavé à l'eau et séché sous vide à 60°C. Il fond à 118°C.

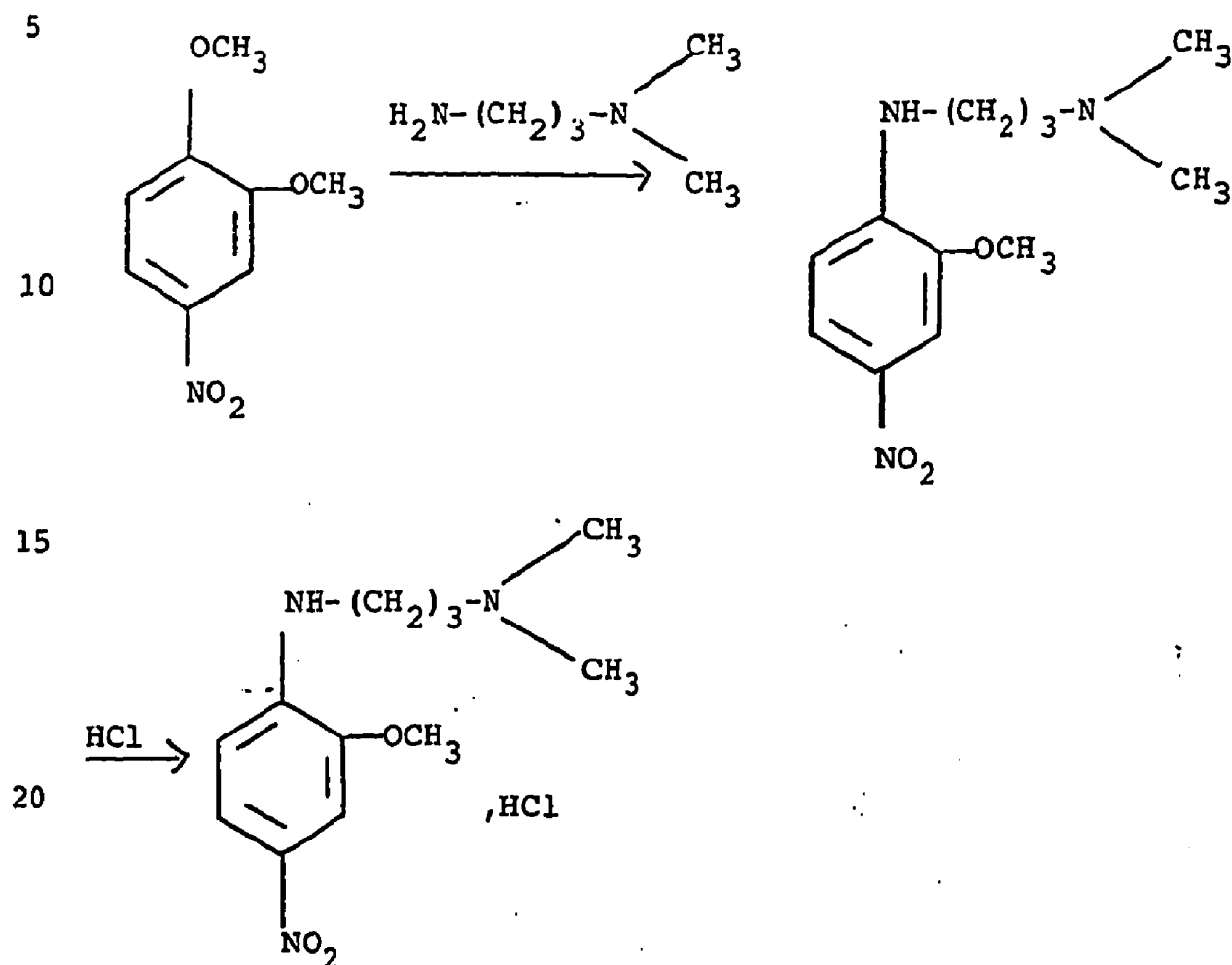
3ème étape : Préparation du chlorhydrate du β -(N,N-di- β' -hydroxyéthyl)aminoéthylamino-2, nitro-5 anisole.

20 Dans 110,4 g (1,05 mole) de diéthanolamine préalablement chauffée au voisinage de 100°C on ajoute peu à peu, en 25 minutes et sous agitation 41,3 g (0,15 mole) de N- β -bromoéthylamino-2 nitro-5 anisole. Après 1 heure 1/2 de chauffage au voisinage de 100°C on verse le milieu réactionnel dans 400 g de soude normale glacée puis on extrait le produit attendu à
25 l'acétate d'éthyle. On chasse l'acétate d'éthyle sous vide. L'huile rouge résiduelle est mise en solution dans 120 ml d'alcool absolu. Après addition de 50 ml d'éthanol absolu saturé de gaz chlorhydrique on obtient un précipité de chlorhydrate de β -(N,N-di- β' -hydroxyéthyl)amino éthylamino-2,
30 nitro-5 anisole qui, après recristallisation dans l'alcool à 90° et séchage sous vide à 60°C sur potasse fond avec décomposition entre 168 et 170°C.

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{13}H_{21}N_3O_5, HCl$	
35 C%	46,50	46,74
H%	6,60	6,62
N%	12,51	12,51
O%	23,82	23,65
Cl%	10,56	10,36

EXEMPLE DE PREPARATION 6

Préparation du chlorhydrate de γ -(N,N-diméthyl) aminopropylamino-2, nitro-5 anisole.

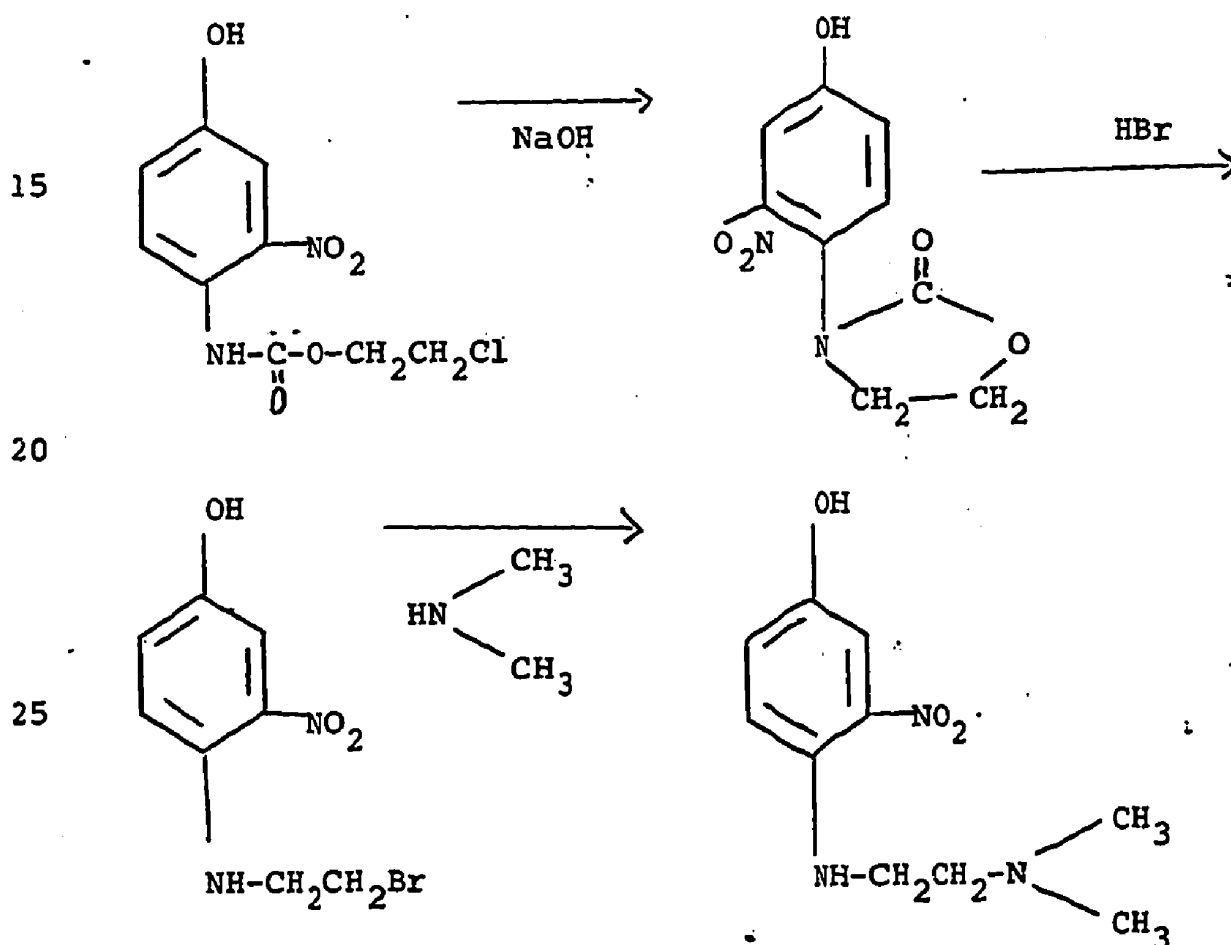


25 On introduit 0,4 mole (73,2 g) de diméthoxy-3,4-nitroben-
zène dans 220 ml de N,N-diméthylpropylènediamine et l'on
chauffe la solution 12 heures à 115°C. Le mélange refroidi est
alors versé dans 2 kg 200 d'eau glacée. Le produit attendu à
l'état de base libre précipite sous forme d'une huile que l'on
30 extrait à l'acétate d'éthyle. On chasse l'acétate d'éthyle
sous vide. L'huile rouge résiduelle est mise en solution dans
100 ml d'éthanol absolu. Après addition de 100 ml d'éthanol
absolu saturé de gaz chlorhydrique on obtient un précipité de
chlorhydrate de γ -(N,N-diméthyl)aminopropylamino-2, nitro-5
anisole qui, après recristallisation dans l'éthanol absolu et
35 séchage sous vide à 80°C fond avec décomposition à 181°C.

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{12}H_{20}N_3O_3Cl$	
C%	49,74	49,74
H%	6,91	6,96
5 N%	14,51	14,52
O%	16,58	16,48
Cl%	12,26	12,30

EXEMPLE DE PREPARATION 7

Préparation du nitro-3, N,N-diméthylaminoéthylamino-4
phénol.



30 1ère étape : Préparation de la N-[(nitro-2', hydroxy-4')
phényl]oxazolidine-1,3 one-2.

On introduit, sous agitation 0,02 mole (5,2 g) de
N-[(nitro-2', hydroxy-4')phényl]carbamate de β -chloréthyl
(obtenu selon l'opération décrite dans l'exemple n° 1 du
35 brevet français 2.348.911 dans 17 ml de solution sodique 2,36N à
20°C. L'addition terminée on maintient le milieu réactionnel

30 minutes à 20°C puis on le dilue par 20 ml d'eau et on le neutralise à 0°C à l'aide d'une solution chlorhydrique. Le produit attendu précipite. On l'essore, le lave à l'eau et le recristallise dans l'éthanol. Il fond à 170°C.

5	Analyse	Calculé pour	Trouvé
		$C_9H_8N_2O_5$	
	C%	48,21	48,36
	H%	3,57	3,59
	N%	12,50	12,63
10	O%	35,71	35,59

2ème étape : Préparation du nitro-3, β -bromoéthylamino-4 phénol.

Dans 375 ml d'acide chlorhydrique à 48% préalablement chauffé à 90°C, on ajoute en 10 minutes sous agitation 0,55 mole (125 g) de N-[(nitro-2', hydroxy-4')phényl]oxazolidine-1,3 one-2. On maintient le milieu réactionnel 30 minutes à 90°C puis on le filtre chaud. Par refroidissement du filtrat, le produit attendu précipite sous forme de bromhydrate. Le bromhydrate est essoré, repris sous agitation par 500 ml d'eau pour libérer le nitro-3, β -bromoéthylamino-4 phénol que l'on essore, lave à l'eau et sèche sous vide. Après recristallisation dans le benzène le produit fond à 122°C.

	Analyse	Calculé pour	Trouvé
		$C_8H_9N_2O_3Br$	
25	C%	36,78	36,95
	H%	3,45	3,49
	N%	10,73	10,80
	O%	18,39	18,24
	Br%	30,65	30,54

3ème étape : Préparation du nitro-3, N,N-diméthylaminoéthyl amino-4 phénol.

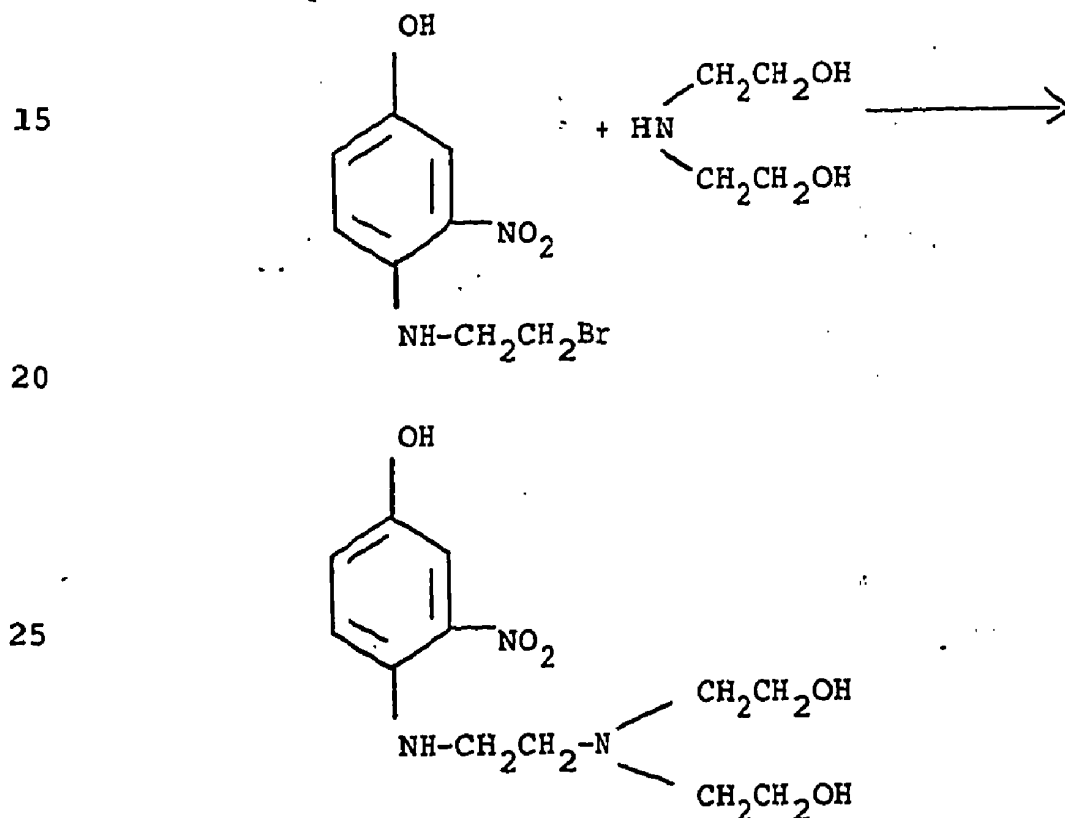
On chauffe 20 minutes à 60°C 0,0766 mole (20 g) de nitro-3, β -bromoéthylamino-4 phénol dans 60 ml d'une solution aqueuse de diméthylamine à 40%. On verse le milieu réactionnel dans 300 ml d'eau glacée puis on neutralise à l'aide d'acide acétique. Le produit attendu précipite. On l'essore, le lave à

l'eau et le recristallise dans l'éthanol. Après séchage sous vide il fond à 151°C.

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{10}H_{15}N_3O_3$	
5 C%	53,33	53,48
H%	6,67	6,77
N%	18,67	18,48
O%	21,33	21,34

EXEMPLE DE PREPARATION 8

10 Préparation du nitro-3, (N,N-di-β-hydroxyéthyl)amino éthyl-amino-4 phénol.



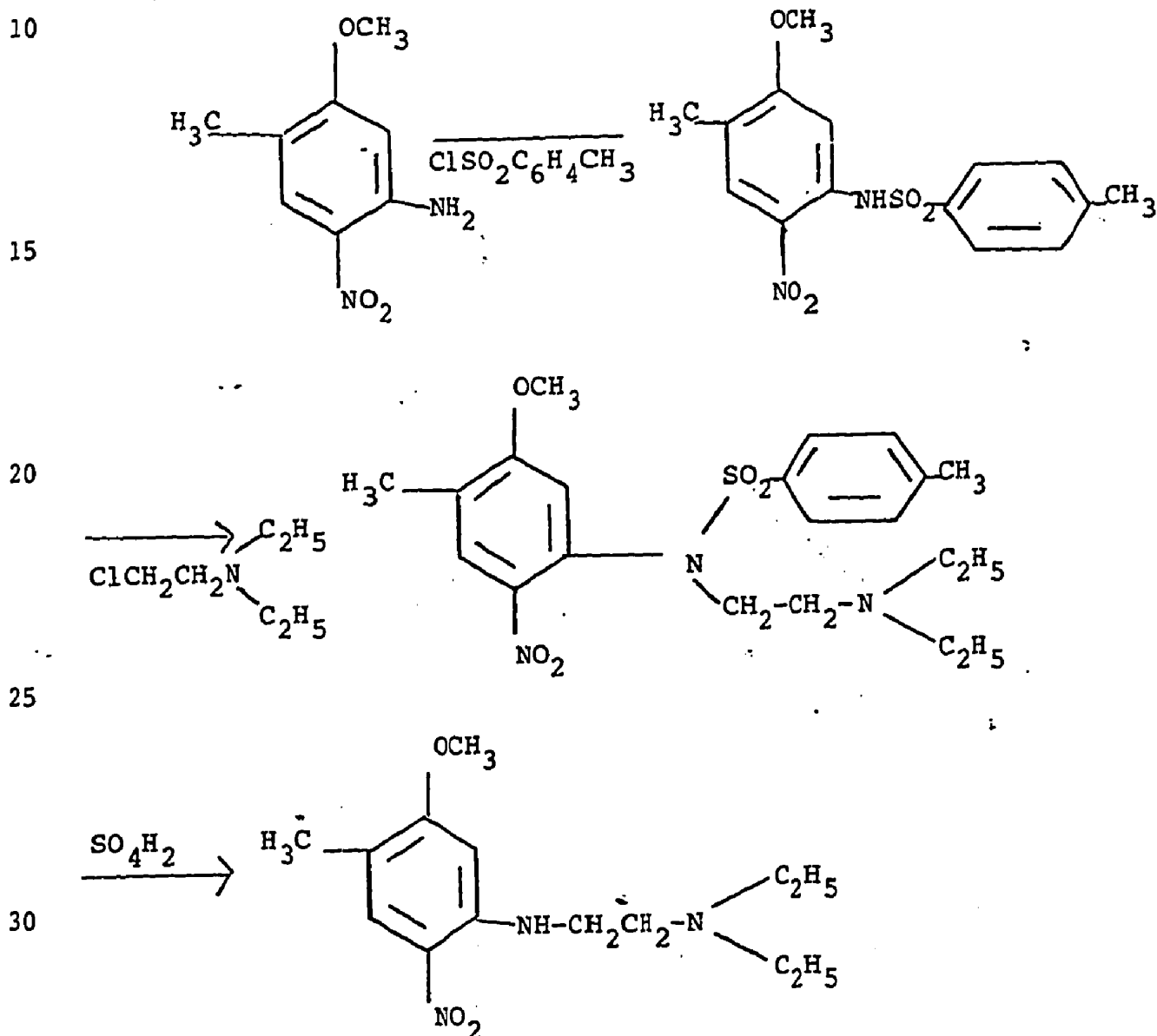
30 On porte 1 heure à 60°C 5,2 g (0,02 mole) de nitro-3, N-β-bromoéthylamino-4 phénol dans 20 ml de diéthanolamine. On verse le milieu réactionnel dans 100 g d'eau glacée puis on neutralise la solution à l'aide d'acide acétique. Après une nuit à 0°C on essore le produit attendu qui a précipité. Après

35 produit est recristallisé dans l'acétate d'éthyle. Il fond à 115°C.

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{12}H_{19}N_3O_5$	
C%	50,52	50,66
H%	6,67	6,74
5 N%	14,74	14,58
O%	28,07	28,10

EXEMPLE DE PREPARATION 9

Préparation du β -(N,N-diéthyl) aminoéthylamino-3 nitro-4 méthyl-6 anisole.



1ère étape : Préparation du N-p-toluènesulfonyl amino-3 nitro-4 méthyl-6 anisole.

A une solution de 0,058 mole (10,6 g) d' amino-3 nitro-4 méthyl-6 anisole dans 60 ml de pyridine, on ajoute peu à peu, sous agitation, entre 50 et 55°C 0,096 mole (18,3 g) de parato-

luène sulfochlorure. Après 3 heures de chauffage entre 50 et 55°C on verse le milieu réactionnel dans 300 ml d'eau glacée. Le produit attendu qui précipite est essoré, lavé à l'eau, recristallisé dans la diméthylformamide. Il fond à 211°C.

5	Analyse	Calculé pour	Trouvé
		$C_{15}H_{16}N_2O_5S$	
	C%	53,57	53,80
	H%	4,80	4,91
	N%	8,33	8,45
10	O%	23,79	23,84
	S%	9,51	9,41

2ème étape : Préparation du [N-p-toluènesulfonyl, N-(β -diéthyl-aminoéthyl) amino-3] nitro-4 méthyl-6 anisole.

On chauffe sous agitation au bain-marie bouillant 0,0353 mole (11,9 g) de N-p-toluènesulfonyl amino-3 nitro-4 méthyl-6 anisole dans 50 ml de diméthylformamide additionnés de 2,8 g de chaux vive. On ajoute peu à peu 0,075 mole (10,2 g) de N,N-diéthylamino-2 chloro-1 éthane. Après 3 heures de chauffage le mélange réactionnel est versé dans 200 ml d'eau glacée. Le produit attendu cristallise lentement. On l'essore, le lave à l'eau. Après séchage, on le recristallise dans l'éthanol. Il fond à 114°C.

	Analyse	Calculé pour	Trouvé
		$C_{21}H_{29}N_3O_5S$	
25	C%	57,92	57,83
	H%	6,71	6,72
	N%	9,65	9,68
	O%	18,37	18,28
	S%	7,35	7,29

3ème étape : Préparation du β -(N,N-diéthyl)aminoéthylamino-3 nitro-4 méthyl-6 anisole.

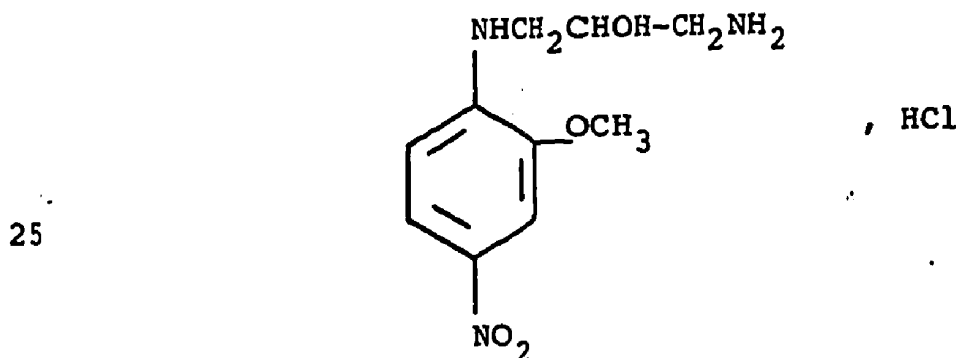
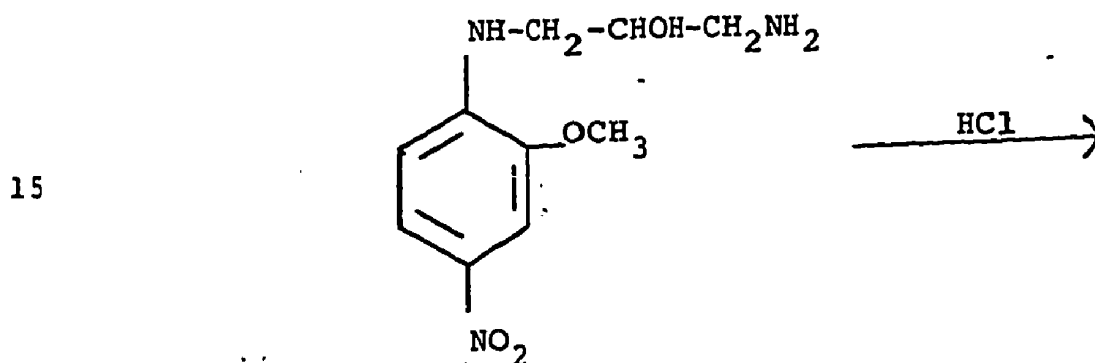
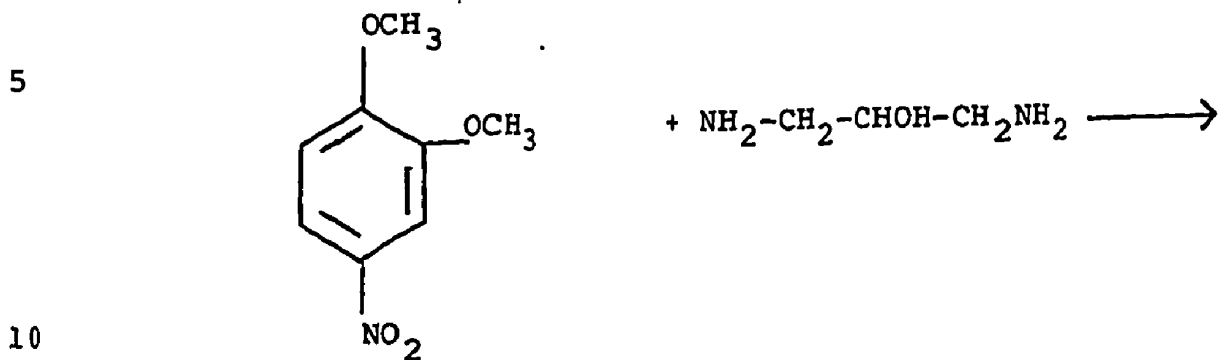
0,021 mole (9,3 g) de paratoluène-fulsonamide substitué obtenu selon l'étape précédente, sont ajoutés peu à peu, sous agitation, à 25 ml d'acide sulfurique à 96%, tout en maintenant la température entre 7 et 10°C. L'addition terminée on maintient l'agitation 5 heures à température ambiante puis on verse le milieu réactionnel dans 200 ml d'eau glacée.

5 Tout en refroidissant, le milieu réactionnel est alcalinisé à l'aide d'une solution sodique 10N; le produit attendu précipite sous forme d'une huile qui cristallise rapidement. Le produit est essoré, lavé à l'eau, séché et recristallisé dans l'hexane. Il fond à 70°C.

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{14}H_{23}N_3O_3$	
C%	59,76	59,64
H%	8,24	8,32
10 N%	14,94	14,75
O%	17,06	17,21.

EXEMPLE DE PREPARATION 10

Préparation du chlorhydrate de β -hydroxy- γ -aminopropyl-amino-2, nitro-5 anisole.

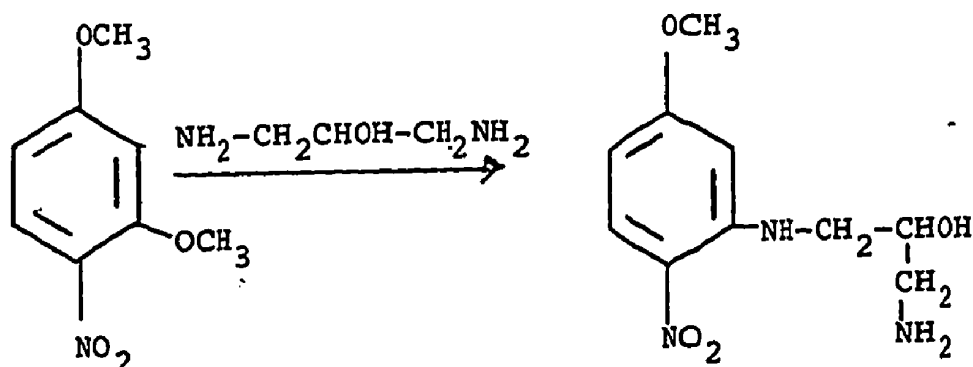


On introduit 0,0164 mole (3 g) de diméthoxy-3,4 nitroben-
 zène dans 0,177 mole (16 g) de 1,3-diamino 2-propanol et l'on
 chauffe le mélange 4 heures à 100-110°C. Après refroidissement
 on verse le milieu réactionnel dans 90 ml d'eau puis on essore
 et lave à l'eau le produit attendu qui a précipité à l'état de
 base libre. Ce produit est introduit dans 40 ml de solution
 chlorhydrique 2N. Après 30 minutes d'agitation, on essore le
 chlorhydrate de β -hydroxy- γ -aminopropylamino-2, nitro-5
 anisole et le lave à l'alcool. Après recristallisation dans
 l'eau il fond à 227°C.

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{10}H_{15}O_4N_3 \cdot HCl$	
C%	43,24	43,28
H%	5,70	5,82
5 N%	15,13	15,16
Cl%	12,79	13,04

EXEMPLE DE PREPARATION 11

Préparation du β -hydroxy γ -aminopropylamino-3, nitro-4 anisole.



On introduit 0,0218 mole (4 g) de diméthoxy-2,4 nitrobenzène dans 0,177 mole (16 g) de 1,3-diamino-2-propanol et l'on chauffe le mélange 3 heures entre 100 et 110°C. Après refroidissement on verse le milieu réactionnel dans 60 ml d'eau. Le produit attendu précipite. On l'essore, le lave à l'eau et le traite sous agitation, par 40 ml d'acide chlorhydrique 2N. On essore le chlorhydrate de β -hydroxy- γ -aminopropylamino-3, nitro-4 anisole et le lave à l'alcool absolu.

3 g du chlorhydrate mentionné ci-dessus sont dissous dans 90 ml d'eau bouillante. On filtre chaud pour éliminer un léger insoluble puis alcalinise le filtrat à l'aide d'ammoniaque concentré. On essore le β -hydroxy- γ -aminopropylamino-3, nitro-4 anisole qui a précipité, le lave à l'eau et le sèche sous vide. Il fond à 178°C.

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{10}H_{15}O_4N_3$	
C%	49,79	49,71
35 H%	6,22	6,29
N%	17,43	17,24

EXEMPLE 1

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Chlorhydrate de γ -diméthylaminopropylamino-3, nitro-4 anisole	2 g
5	Chlorhydrate de nitro-3; amino-4, chloro-6, N- β -aminoéthylaniline	0,6 g
	Dibromhydrate de nitro-3, N'-méthylamino-4, N- β -aminoéthylaniline	0,515 g
	Cellosize WP O3	2 g
10	Chlorure de cétyle diméthylhydroxyéthyl ammonium	2 g
	Ammoniaque à 22°B	2,5 g
	Eau q.s.p.	100 g
	pH 8,5	

15 Ce mélange appliqué 25 minutes à 30°C sur des cheveux naturellement châtain clair leur confère, après rinçage et shampooing une coloration châtain foncé à reflets cuivrés.

EXEMPLE 2

On prépare la composition tinctoriale suivante :

20	Chlorhydrate de N- γ -diméthylaminopropylamino-2, nitro-5 anisole	0,6 g
	Nitro-3, N- β -hydroxyéthylamino-4 phénol	0,25 g
	Nitro-3, amino-4, N- β -hydroxyéthylaniline	0,26 g
	N- β -hydroxyéthylamino-2, (N,N-di- β -hydroxy-éthylamino-4)anilino-5 benzoquinone-1,4	0,3 g
25	Butoxy-2 éthanol	10 g
	Cemulsol NP4	12 g
	Cemulsol NP9	15 g
	Alcool oléique oxyéthyléné à 2 moles d'oxyde d'éthylène	1,5 g
30	Alcool oléique oxyéthyléné à 4 moles d'oxyde d'éthylène	1,5 g
	Solution aqueuse de triéthanolamine à 20%	1 g
	Eau q.s.p.	100 g
35	pH 8,7.	

Ce mélange appliqué 30 minutes à 30°C sur des cheveux naturellement blancs à 90% leur confère, après rinçage et shampooing une coloration roux clair.

EXEMPLE 3

On prépare la composition suivante :

	Chlorhydrate de N- β -aminoéthylamino-3 nitro-4 anisole	0,4 g
5	(Nitro-3, N- β -hydroxyéthylamino-4)phénoxyéthanol	0,5 g
	Dibromhydrate de nitro-3, N'-méthylamino-4, N- β -aminoéthyl aniline	0,63 g
	Butoxy-2 éthanol	6 g
	Lauramide	1,5 g
10	Acide laurique	1 g
	Hydroxyéthylcellulose	5 g
	Monoéthanolamine	2 g
	Eau q.s.p.	100 g
	pH 10.	

- 15 Ce mélange appliqué 20 minutes à 25°C sur des cheveux décolorés au blanc leur confère après rinçage et shampooing une coloration châtain cuivré rouge.

EXEMPLE 4

On prépare la composition tinctoriale suivante :

20	Chlorhydrate de N- β -aminoéthylamino-3, nitro-4 anisole	0,40 g
	(Nitro-3, β -hydroxyéthylamino-4)phényl, β -hydroxy-propyléther	0,935 g
	Dichlorhydrate de nitro-3, N'- β -aminoéthylamino-4	
25	N-di- β -hydroxyéthylaniline	0,605 g
	Nitro-3, N- β -hydroxyéthylamino-4, chloro-6 aniline	0,525 g
	Butoxy-2 éthanol	10 g
	Alfol C _{16/18}	8 g
30	Cire de lanette E	0,5 g
	Cemulsol B	1 g
	Diéthanolamide oléique	1,5 g
	Solution aqueuse de triéthanolamine à 20% en poids	1 g
35	Eau q.s.p.	100 g
	pH 7	

Ce mélange appliqué 30 minutes à 28°C sur des cheveux naturellement blancs à 90% leur confère, après rinçage et shampooing une nuance châtain cuivre-rouge.

EXEMPLE 5

- 5 On prépare la composition tinctoriale suivante :
- | | |
|--|--------|
| Chlorhydrate de β -diéthylaminoéthylamino-3, nitro-4 anisole | 0,26 g |
| Tétraaminoanthraquinone | 0,3 g |
| Nitro-3, amino-4, méthyl-6 N- β -hydroxyéthyl- | |
| 10 aniline | 0,15 g |
| Propylèneglycol | 10 g |
| Carbopol 934 | 2 g |
| Ammoniaque à 22°B | 4 g |
| Eau q.s.p. | 100 g |
| 15 pH 5,8 | |

Ce mélange appliqué 30 minutes à 28°C sur des cheveux décolorés au blanc leur confère après rinçage et shampooing une coloration blond doré.

EXEMPLE 6

- 20 On prépare la composition tinctoriale suivante :
- | | |
|--|--------|
| Chlorhydrate de N- β -aminoéthylamino-3, nitro-4 anisole | 0,8 g |
| [N-méthylamino-3, nitro-4]phénoxyéthanol | 0,11 g |
| Nitro-3, amino-4, N- β -hydroxyéthylaniline | 0,51 g |
| 25 Tétraaminoanthraquinone | 0,1 g |
| Butoxy-2 éthanol | 10 g |
| Cellosize WP 03 | 2 g |
| Chlorure de cétaldiméthylhydroxyéthylammonium | 2 g |
| Solution aqueuse de triéthanolamine à 20% | 1 g |
| 30 Eau q.s.p. | 100 g |
| pH 7,2 | |

Ce mélange appliqué 25 minutes à 28°C sur des cheveux naturellement blancs à 90% leur confère après rinçage et shampooing une coloration châtain moyen à reflets dorés.

35

EXEMPLE 7

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- Chlorhydrate de N- β -aminoéthylamino-3, nitro-4
anisole 1,2 g
- N,N'-di- β -hydroxyéthyl nitro-4 orthophénylène
diamine 0,8 g
- 5 Dibromhydrate de nitro-3, N'-méthylamino-4,
N- β -aminoéthyl aniline 0,5 g
Ethanol à 96° 10 g
Alfol C_{16/18} 8 g
Cire de lanette E 0,5 g
- 10 Cemulsol B 1 g
Diéthanolamide oléique 1,5 g
Solution aqueuse de triéthanolamine à 20% 2 g
Eau q.s.p. 100 g
pH 9,5
- 15 Cette solution appliquée 20 minutes à 28°C sur des che-
veux décolorés au jaune paille leur confère après rinçage et
shampooing une coloration châtain cuivré.

EXEMPLE 8

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- 20 Chlorhydrate de β -(N,N-diéthylaminoéthyl)amino-2, nitro-5
anisole 1,1 g
Chlorhydrate de nitro-3, amino-4, chloro-6 N- β -
aminoéthylaniline 0,5 g
Tétraaminoanthraquinone 0,5 g
- 25 Ethanol à 96° 10 g
Lauramide 1,5 g
Acide laurique 1 g
Hydroxyéthylcellulose 5 g
Monoéthanolamine 2 g
- 30 Eau q.s.p. 100 g
pH 10.

Ce mélange appliqué 25 minutes à 30°C sur des cheveux
naturellement blancs à 90% leur confère, après rinçage et
shampooing une coloration châtain clair à reflets cuivrés.

35 EXEMPLE 9

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Chlorhydrate de γ -diméthylaminopropylamino-3, nitro-4	
	anisole	0,05 g
	Nitro-3 amino-4, méthyl-6 phénol	0,055 g
	Nitro-3, N'-méthylamino-4, N,N-di- β -hydroxy-	
5	éthylaniline	0,1 g
	Butoxy-2 éthanol	6 g
	Lauramide	1,5 g
	Acide laurique	1 g
	Hydroxyéthylcellulose	5 g
10	Monoéthanolamine	2 g
	Eau q.s.p.	100 g
	pH 10	

15 Ce mélange appliqué 30 minutes à 28°C sur des cheveux décolorés leur confère après rinçage et shampooing une coloration blond doré.

EXEMPLE 10

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Chlorhydrate de N- β -aminoéthylamino-3, nitro-4	
	phénol	0,4 g
20	Dichlorhydrate de nitro-3, N'- β -aminoéthylamino-4	
	N,N-di- β -hydroxyéthylaniline	0,2 g
	Nitro-3, N- β -hydroxyéthylamino-4 phénol	0,09 g
	Propylèneglycol	10 g
	Carboxyméthylcellulose	2 g
25	Laurylsulfate d'ammonium	5 g
	Solution aqueuse de triéthanolamine à 20%	1,2 g
	Eau q.s.p.	100 g
	pH 6,5	

30 Ce mélange appliqué 25 minutes à 30°C sur des cheveux naturellement blancs à 90% leur confère, après rinçage et shampooing une coloration cuivre clair.

EXEMPLE 11

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Chlorhydrate de nitro-3, N- β -aminoéthylamino-6	
35	anisole	0,25 g
	Dibromhydrate de nitro-3, N'-méthylamino-4, N- β -	
	aminoéthylaniline	0,23 g

	Nitro-3, amino-4, méthyl-6 N- β -hydroxyéthyl-aniline	0,15 g
	Alfol C _{16/18}	8 g
	Cire de lanette E	0,5 g
5	Cemulsol B	1 g
	Ethanolamide oléique	1,5 g
	Solution aqueuse de triéthanolamine à 20%	1 g
	Eau q.s.p.	100 g
	pH 7,3	
10	Ce mélange appliqué 25 minutes à 30°C sur des cheveux naturellement blancs à 90% leur confère une coloration châtain clair à reflets cuivre-rouge.	

EXEMPLE 12

On prépare la composition tinctoriale suivante :

15	Chlorhydrate de nitro-3, N- β -(di- β' -hydroxyéthyl) aminoéthyl amino-6 anisole	0,16 g
	Nitro-3, N'-méthylamino-4, N-di- β -hydroxyéthyl-aniline ..	0,2 g
	Nitro-3, N- β -hydroxyéthylamino-4 phénol	0,1 g
20	Ethanol à 96°	10 g
	Diéthanolamides d'acides gras de coprah	2,2 g
	Acide laurique	0,8 g
	Monoéther éthylique de l'éthylèneglycol	2 g
	Monoéthanolamine	1 g
25	Eau q.s.p.	100 g
	pH 7,6	

Ce mélange appliqué 25 minutes à 28°C sur des cheveux décolorés au blanc leur confère, après rinçage et shampooing une coloration châtain cuivre-rouge.

30 EXEMPLE 13

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Chlorhydrate de N- β -aminoéthylamino-3, nitro-4 anisole	0,7 g
35	Nitro-3, amino-4, méthyl-6 N- β -hydroxyéthyl-aniline	0,233 g
	Nitro-3, amino-4, N- β -hydroxyéthylaniline	0,97 g

	Chlorhydrate de nitro-2, N- β -aminoéthylaniline	0,5 g
	Cemulsol NP4	12 g
	Cemulsol NP9	15 g
	Alcool oléique oxyéthyléné à 2 moles d'oxyde	
5	d'éthylène	1,5 g
	Alcool oléique oxyéthyléné à 4 moles d'oxyde	
	d'éthylène	1,5 g
	Solution aqueuse de triéthanolamine à 20%	1 g
	Eau q.s.p.	100 g
10	pH 7,5	

Ce mélange appliqué 25 minutes à 30°C sur des cheveux décolorés au jaune paille, leur confère après rinçage et shampooing une coloration roux intense.

EXEMPLE 14

15	On prépare la composition tinctoriale suivante :	
	Paraphénylène diamine	0,15 g
	Résorcine	0,08 g
	Métaaminophénol	0,04 g
	Orthoaminophénol	0,030 g
20	Dichlorhydrate de (diamino-2,4)phénoxyéthanol	0,042 g
	Nitro-3, amino-4, méthyl-6 N- β -hydroxyéthyl- aniline	0,11 g
	Chlorhydrate de N- β -aminoéthylamino-3, nitro-4 anisole	0,6 g
25	Carbopol 934	1,5 g
	Ethanol à 96°	11 g
	Butoxy-2 éthanol	5 g
	Bromure de triméthylcétylammonium	1 g
	Trilon B	0,1 g
30	Acide thioglycolique	0,2 g
	Ammoniaque à 22°B	10 g
	Eau q.s.p.	100 g
	pH 10	

Au moment de l'emploi on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 2
35 volumes. Ce mélange appliqué 30 minutes à 28°C sur des cheveu
naturellement blancs à 90% leur confère, après rinçage et
shampooing une coloration châtain foncé à reflets dorés.

EXEMPLE 15

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Nitro3, N,N-diméthylaminoéthylamino-4 phénol	0,7 g
	Alfol C _{16/18}	8 g
5	Cire de lanette E	0,5 g
	Cemulsol B	1 g
	Diéthanolamide oléique	1,5 g
	Solution aqueuse de monoéthanolamine à 20%	1 g
	Eau q.s.p.	100 g
10	pH 9.	

Cette solution tinctoriale appliquée 25 minutes à 28°C sur des cheveux décolorés au blanc leur confère, après rinçage et shampooing une coloration mandarine.

EXEMPLE 16

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Nitro-3, N,N-diméthylaminoéthylamino-4 phénol	0,7 g
	Dichlorhydrate de nitro-3, N'- β -aminoéthylamino-4	
	N,N-di- β -hydroxyéthylaniline	0,605 g
	Chlorhydrate de N- β -aminoéthylamino-3, nitro-4	
20	anisole	0,4 g
	Ethanol à 96°	5 g
	Alfol C _{16/18}	8 g
	Cire de lanette E	0,5 g
	Cemulsol B	1 g
25	Diéthanolamide oléique	1,5 g
	Solution aqueuse de monoéthanolamine à 20%	1 g
	Eau q.s.p.	100 g
	pH 8,3.	

Ce mélange appliqué 30 minutes à 30°C sur des cheveux
30 naturellement blancs à 90% leur confère après rinçage et shampooing une coloration châtain clair cuivre-rouge.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer d'autres compositions conformes à l'invention. Il est mentionné dans chaque cas les nuances notées selon Munsell sur cheveux décolo-
35 rés ou naturellement blancs à 90%, après application des compositions sur les cheveux dans les conditions illustrées ci-dessus.

EXEMPLE 17

	Chlorhydrate de N- β -aminoéthylamino-3 nitro-4 anisole	0,1 g
	Butoxy-2 éthanol	10 g
5	Nonylphénol à 4 moles d'oxyde d'éthylène	12 g
	Nonylphénol à 9 moles d'oxyde d'éthylène	15 g
	Alcool oléique oxyéthyléné à 2 moles d'oxyde d'éthylène	1,5 g
	Alcool oléique oxyéthyléné à 4 moles d'oxyde d'éthylène	1,5 g
10	Solution aqueuse de monoéthanolamine à 20%	1 g
	Eau q.s.p.	100 g
	pH 10.	

Sur cheveux décolorés : 5,5 Y 8/6.

15	Sur cheveux naturellement blancs à 90% : 5,5 Y 6/4.	
----	---	--

EXEMPLE 18

	Chlorhydrate de N- β -aminoéthylamino-3 nitro-4 phénol	0,2 g
	Butoxy-2 éthanol	10 g
20	Diéthanolamides d'acides gras de coprah	2,2 g
	Acide laurique	0,8 g
	Monoéther éthylique de l'éthylèneglycol	2 g
	Monoéthanolamine	1 g
	Eau q.s.p.	100 g
25	pH 6,8.	

Sur cheveux décolorés : 6,5 Y 8,5/8.

Sur cheveux naturellement blancs à 90% : 6,5 Y 6,5/6.

EXEMPLE 19

	Chlorhydrate de β -diéthylaminoéthyl amino-3 nitro-4 anisole	1 g
30	Ethanol à 96°	10 g
	Alfol C _{16/18}	8 g
	Cire de lanette E	0,5 g
	Cemulsol B	1 g
35	Diéthanolamide oléique	1,5 g
	Solution aqueuse de monoéthanolamine à 20%	0,5 g
	Eau q.s.p.	100 g
	pH 7,7.	

Sur cheveux décolorés : 7 Y 8/9.

Sur cheveux naturellement blancs à 90% : 7 Y 6,5/6.

EXEMPLE 20

5	Chlorhydrate de γ -diméthylaminopropyl amino-3 nitro-4 anisole	0,4 g
	Butoxy-2 éthanol	10 g
	Hydroxyéthylcellulose	2 g
	Chlorure de cétyle diméthylhydroxyéthylammonium	2 g
	Solution aqueuse de triéthanolamine à 20%	1 g
10	Eau q.s.p.	100 g
	pH 8	

Sur cheveux décolorés : 7 Y 8/10.

Sur cheveux naturellement blancs à 90% : 7 Y 7/6.

EXEMPLE 21

15	Chlorhydrate de nitro-3 N- β -aminoéthylamino-6 anisole	0,55 g
	Butoxy-2 éthanol	10 g
	Carboxyméthylcellulose	2 g
	Laurylsulfate d'ammonium	5 g
20	Solution aqueuse de monoéthanolamine à 20%	2 g
	Eau q.s.p.	100 g
	pH 9,5.	

Sur cheveux décolorés : 7 Y 8/13.

Sur cheveux naturellement blancs à 90% : 7 Y 6,5/8.

25 EXEMPLE 22

	Chlorhydrate de nitro-3 N- β -aminoéthylamino-6 anisole	0,05 g
	Butoxy-2 éthanol	6 g
	Lauramide	1,5 g
30	Acide laurique	1 g
	Hydroxyéthylcellulose	5 g
	Monoéthanolamine	2 g
	Eau q.s.p.	100 g
	pH 10,4.	

35 Sur cheveux décolorés : 7 Y 8/6.

Sur cheveux naturellement blancs à 90% : 7 Y 7/4.

EXEMPLE 23

Chlorhydrate de N,N-diéthylaminoéthyl-2 nitro-5	
anisole	0,705 g
Butoxy-2 éthanol	10 g
5 Diéthanolamides d'acides gras de coprah	2,2 g
Acide laurique	0,8 g
Monoéther éthylique de l'éthylèneglycol	2 g
Monoéthanolamine	1 g
Eau q.s.p.	100 g

10 pH 6,6.

Sur cheveux décolorés : 7,5 Y 8/10.

Sur cheveux naturellement blancs à 90% : 7,5 Y 6/6.

EXEMPLE 24

Chlorhydrate de γ -N,N-diméthylaminopropylamino-2,	
15 nitro-5 anisole	1 g
Ethanol à 96°	10 g
Cemulsol NP4	12 g
Cemulsol NP 9	15 g
Alcool oléique oxyéthyléné à 2 moles d'oxyde	
20 d'éthylène	1,5 g
Alcool oléique oxyéthyléné à 4 moles d'oxyde	
d'éthylène	1,5 g
Solution aqueuse de triéthanolamine à 20%	2 g
Eau q.s.p.	100 g

25 pH 8.

Sur cheveux décolorés : 7,5 Y 8,5/14.

Sur cheveux naturellement blancs à 90% : 7,5 Y 6/8.

EXEMPLE 25

Chlorhydrate de β -(N,N-di- β' -hydroxyéthyl)aminoéthylamino-2	
30 nitro-5 anisole	2 g
Butoxy-2 éthanol	10 g
Hydroxyéthylcellulose	2 g
Chlorure de cétyldiméthylhydroxyéthylammonium	2 g
Solution aqueuse de monoéthanolamine à 20%	2,5 g
35 Eau q.s.p.	100 g
pH 9	

Sur cheveux décolorés : 7,5 Y 8/13.

Sur cheveux naturellement blancs à 90% : 7,5 Y 6/8.

EXEMPLE 26

On prépare la composition tinctoriale suivante :

5	Chlorhydrate de N- β -aminoéthylamino-3, nitro-4 anisole	0,258 g
	Chlorhydrate de N,N-diéthylaminoéthylamino-3, nitro-4 anisole	0,305 g
	Méthyl-2 résorcine	0,20 g
10	Métaaminophénol	0,08 g
	Dichlorhydrate de diamino-2,4-phényl, β -hydroxy-propyléther	0,09 g
	Paraphénylènediamine	0,105 g
	Nonylphénol oxyéthyléné à 4 moles d'oxyde d'éthylène	12 g
15	Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène	12 g
	Alcool oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène	1,5 g
	Alcool oléique à 4 moles d'oxyde d'éthylène	1,5 g
20	Propylèneglycol	6 g
	Trilon B	0,12 g
	Ammoniaque à 22°B	11 g
	Acide thioglycolique	0,6 g
	Eau q.s.p.	100 g
25	pH 10	
	Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes.	

Ce mélange appliqué 25 minutes à 30°C sur des cheveux naturellement blancs à 90% leur confère, après rinçage et shampooing une coloration gris-bleu à reflets métalliques.

EXEMPLE 27

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Nitro-3, N,N-di- β -hydroxyéthylaminoéthyl amino-4 phénol	0,41 g
35	Monochlorhydrate de N,N-diméthylaminoéthylamino-3, nitro-4 anisole	1,34 g



	Dichlorhydrate de nitro-3, N'- β -aminoéthylamino-4,	
	N,N-di- β -hydroxyéthylaniline	0,26 g
	Nitro-3, amino-4, méthyl-6, N- β -hydroxyéthyl-	
	aniline	0,1 g
5	Cellosize WPO3	2 g
	Chlorure de céttyldiméthyl hydroxyéthyl ammonium	2 g
	Solution ammoniacale à 5%	5 g
	Eau q.s.p.	100 g
	pH 8	

- 10 Ce mélange appliqué 15 minutes à 30°C sur des cheveux naturellement blancs à 90% leur confère après rinçage et shampooing une coloration châtain moyen cuivré.

EXEMPLE 28

On prépare la composition tinctoriale suivante :

15	β -(N,N-diéthyl)aminoéthylamino-3, nitro-4	
	méthyl-6 anisole	0,15 g
	(Nitro-3, N- β -hydroxyéthylamino-4)phényl, β -hydroxy-	
	propyléther	0,10 g
	Dichlorhydrate de nitro-3, N'- β' -aminoéthylamino-4	
20	N,N-di- β -hydroxyéthylaniline	0,135 g
	Butoxy-2 éthanol	10 g
	Diéthanolamides d'acides gras de coprah	2,2 g
	Acide laurique	0,8 g
	Monoétheréthylique de l'éthylèneglycol	2 g
25	Monoéthanolamine	1 g
	Eau q.s.p.	100 g
	pH 7	

- 30 Ce mélange appliqué 30 minutes à 30°C sur des cheveux décolorés leur confère après rinçage et shampooing une coloration noisette.

EXEMPLE 29

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	β -(N,N-diéthyl)aminoéthylamino-3, nitro-4,	
	méthyl-6 anisole	0,805 g
35	Butoxy-2 éthanol	10 g
	Alfol C _{16/18}	8 g

	Cire de lanette E	0,5 g
	Cemulsol B	1 g
	Diéthanolamide oléique	1,5 g
	Ammoniaque à 5%	0,35 g
5	Eau q.s.p.	100 g
	pH 8,5.	

Ce mélange appliqué 20 minutes à 25°C sur des cheveux décolorés leur confère, après rinçage et shampooing une coloration jaune très intense.

EXEMPLE 30

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Chlorhydrate de β -hydroxy γ -aminopropylamino-2, nitro-5	
	anisole	0,3 g
	Nitro-3, N- β -hydroxyéthylamino-4 phénol	0,2 g
5	Nitro-3, N'-méthylamino-4, N,N-di- β -hydroxy-	
	éthylaniline	0,5 g
	Propylèneglycol	10 g
	Hydroxyéthylcellulose	2 g
	Chlorure de cétyle diméthylhydroxyéthyl	
10	ammonium	2 g
	Solution de triéthanolamine à 20%	1 g
	Eau q.s.p.	100 g
	pH 7,6	

15 Ce mélange appliqué 30 minutes à 30°C sur des cheveux naturellement blancs à 90% leur confère après rinçage et sham pooing une coloration blond cuivré.

EXEMPLE 31

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Chlorhydrate de β -hydroxy γ -aminopropylamino-2	
20	nitro-5 anisole	0,2 g
	Hydroxyéthylcellulose	2 g
	Laurylsulfate d'ammonium	5 g
	Ethanol à 96°	10 g
	Eau q.s.p.	100 g
25	pH 7,4	

Ce mélange appliqué 30 minutes à 28°C sur des cheveux décolorés, leur confère après rinçage et shampooing une coloration 5,5 Y 8,5/8 selon la notation de Munsell.

EXEMPLE 32

30 On prépare la composition tinctoriale suivante :

	β -Hydroxy γ -amino propylamino-3, nitro-4	
	anisole	0,36 g
	Butoxy-2 éthanol	5 g
	Diéthanolamides d'acides gras de coprah	2,2 g
35	Acide laurique	0,8 g



Monoéther éthylique de 1'éthylèneglycol	2 g
Monoéthanolamine	0,5 g
Eau q.s.p.	100 g
pH 8,9	

- 5 Ce mélange appliqué 25 minutes à 28°C sur des cheveux décolorés leur confère après rinçage et shampooing une coloration 6,0 Y 8/10 selon la notation de Munsell.

EXEMPLE 33

On prépare la composition tinctoriale suivante :

10	Chlorhydrate de β -aminoéthylamino 3-nitro 4-anisole	0,238 g
	Chlorhydrate de β -diéthylaminoéthylamino 3-nitro 4-anisole	0,305 g
	Méthyl 2-résorcine	0,2 g
15	Métaaminophénol	0,08 g
	Dichlorhydrate de [(diamino-2,4) phényl] β -hydroxy-propyléther	0,09 g
	Paraphénylènediamine	0,105 g
	Nonylphénol oxyéthyléné à 4 moles d'oxyde d'éthylène	
20	d'éthylène	12 g
	Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène	
	d'éthylène	12 g
	Alcool oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène	1,5 g
	Alcool oléique à 4 moles d'oxyde d'éthylène	1,5 g
25	Propylèneglycol	6 g
	Acide éthylène diamine tétracétique	0,12 g
	Ammoniaque à 22° B	11 g
	Acide thioglycolique	0,6 g
	Eau q.s.p.	100 g
30	pH 10	

Au moment de l'emploi on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes. Ce mélange appliqué 20 minutes à 30°C sur des cheveux naturellement blancs à 95% leur confère après rinçage et shampooing une coloration gris cendré.

EXEMPLE 34

On prépare la composition tinctoriale suivante :

Paraphénylène diamine	0,15 g
Méta-aminophénol	0,08 g
Ortho-aminophénol	0,03 g
(Amino-2, N- β -hydroxyéthyl amino-4)phényl, β -hydroxypropyl éther	0,04 g
Nitro-3, amino-4, méthyl-6 N- β -hydroxyéthyl- aniline	0,11 g
Chlorhydrate de N- β -aminoéthylamino-3, nitro-4 anisole	0,6 g
Carbopol 934	1,5 g
Ethanol à 96°	11 g
Butoxy-2 éthanol	5 g
Bromure de triméthylcétylammonium	1 g
Trilon B	0,1 g
Acide thioglycolique	0,2 g
Ammoniaque à 22°B	10 g
Eau q.s.p.	100 g
pH 10	

Au moment de l'emploi, on ajoute un poids égal d'eau oxygéné à 20 volumes. Ce mélange appliqué 30 minutes sur des cheveux naturellement blancs à 90% leur confère, après rinçage et shampooing, une couleur châtain à reflets dorés.

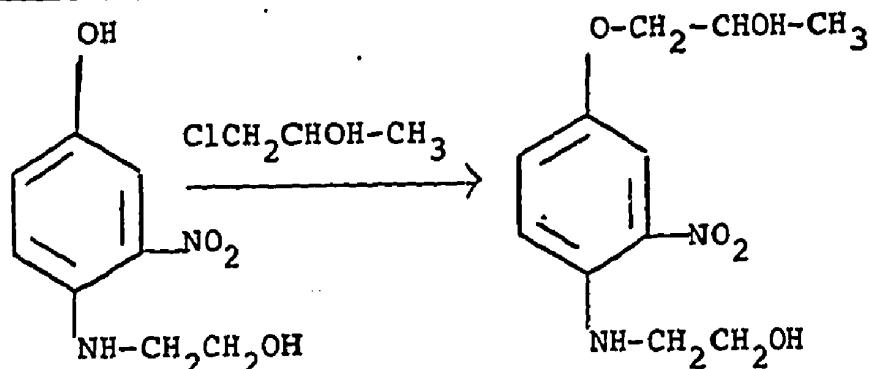
094533

47

Les exemples de références qui suivent sont destinés à illustrer la préparation de colorants nitrés utilisés dans les compositions conformes à l'invention en association avec les colorants de formule (I).

EXEMPLE DE REFERENCE 1

Préparation du (nitro-3, N- β -hydroxyéthylamino-4)phényl
 β -hydroxypropyléther.

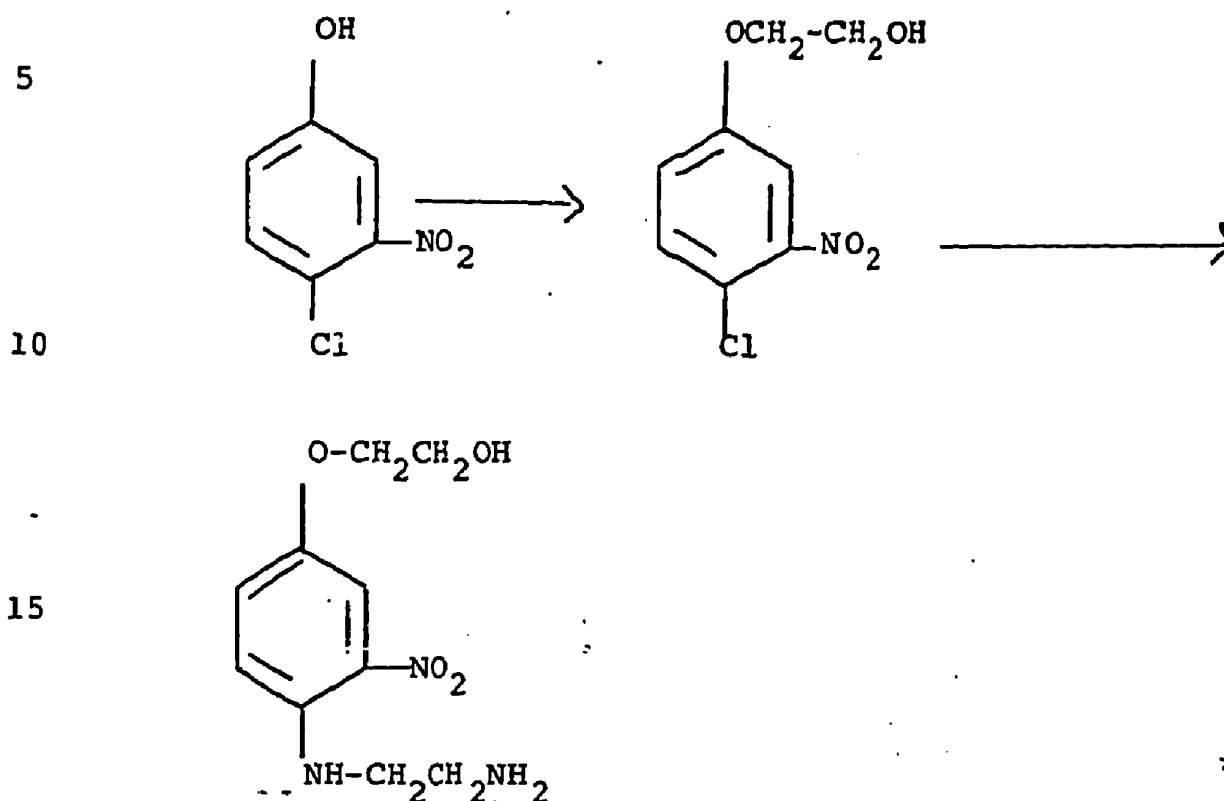


Une solution de 0,2 mole (39,6 g) de nitro-3, N- β -hydroxyéthyl amino-4 phénol dans 104 ml de solution sodique 2,3 N (0,24 mole) est préalablement chauffée au voisinage de 100°C puis on lui ajoute 0,24 mole (22,7 g) de chloro-1, propanol-2. Après avoir maintenu le milieu réactionnel au bain-marie bouillant pendant 2 heures on l'additionne de 12 ml de solution sodique 10N et de 0,12 mole (11,34 g) de chloro-1 propanol-2. On maintient encore le chauffage au bain-marie bouillant pendant 2 heures. Après refroidissement à 0°C on alcalinise le milieu jusqu'à pH 9 à l'aide d'une solution sodique. Le produit attendu cristallise, on l'essore, le lave à l'aide d'une solution sodique normale puis à l'eau. Après séchage sous vide à 60°C il fond à 118°C. Après une recristallisation dans l'éthanol et une recristallisation dans l'acétate d'éthyle il fond à 122°C.

25

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{11}H_{16}N_2O_5$	
C%	51,56	51,73
H%	6,29	6,24
30 N%	10,93	10,82
O%	31,22	31,15

EXEMPLE DE REFERENCE 2

Préparation du (nitro-3, β -aminoéthylamino-4)phénoxyéthanol

1ère étape : Préparation du (nitro-3, chloro-4)phénoxyéthanol.

20 On dissout 2,5 moles (434 g) de chloro-4, nitro-3, phénol dans 1300 ml de diméthylformamide préalablement chauffés à 70°C. A cette solution on ajoute 3 moles de potasse en poudre (210 g de potasse à 80%) puis, tout en maintenant la température à 70°C, on introduit en 30 minutes, sous agitation, 3

25 moles (534 g) de bromhydrine du glycol. L'addition terminée on maintient le milieu réactionnel 1 heure à 70°C. On ajoute alors 1 mole de potasse en poudre (70 g de potasse à 80%) et 1 mole de bromhydrine du glycol (178 g). Après 1 heure de chauffage on ajoute à nouveau 1 mole de potasse et 1 mole de brom-

30 hydrine du glycol. On poursuit le chauffage encore 1 heure puis le milieu réactionnel refroidi est versé dans 7,5 litres d'eau glacée. Le produit attendu précipite. Il est essoré, soigneusement lavé avec une solution sodique 3N puis à l'eau. Après séchage sous vide il fond à 96°C.

35 2ème étape : Préparation du (nitro-3, β -aminoéthylamino-4)phénoxyéthanol.

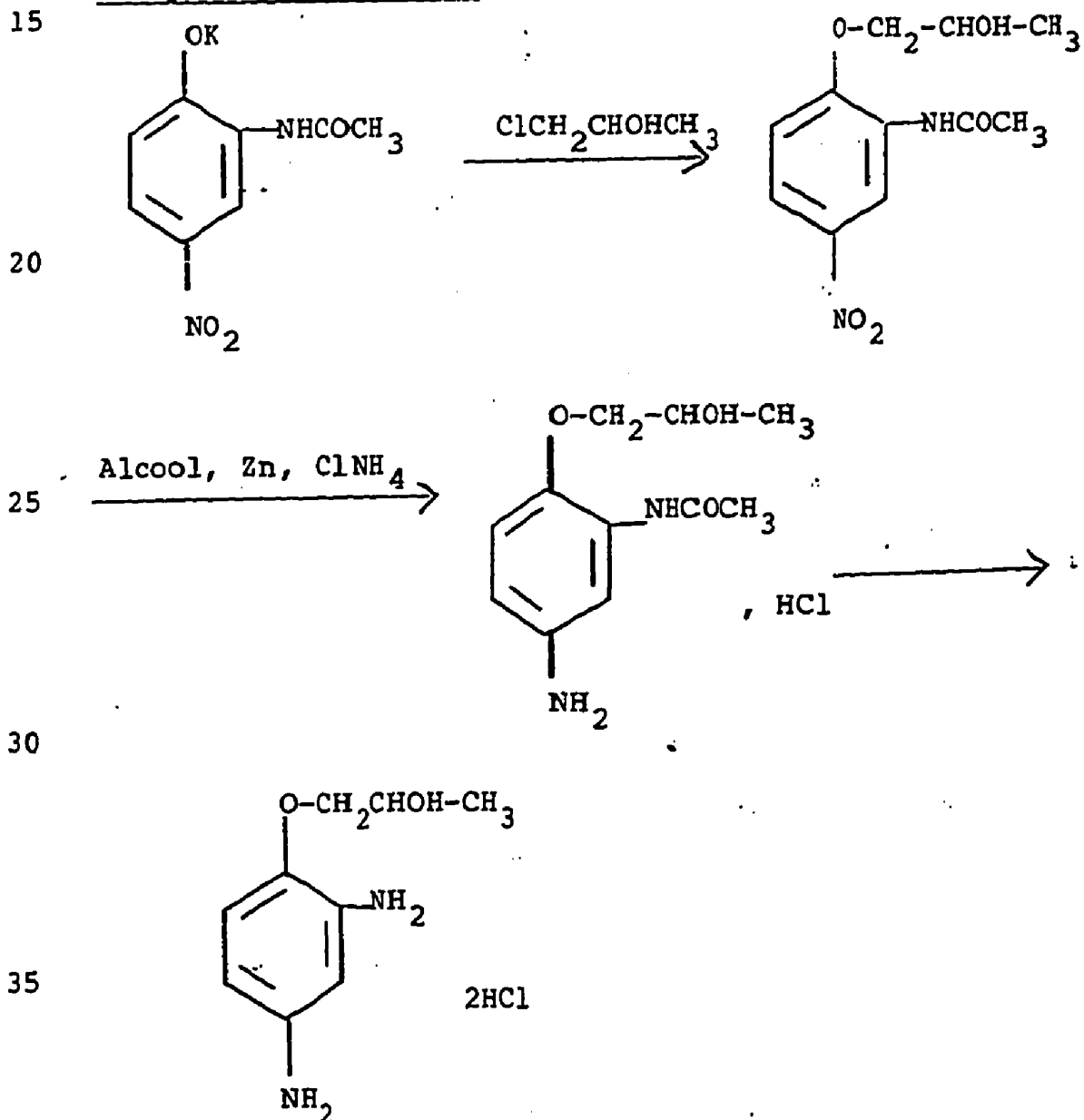
On chauffe au reflux pendant 1 heure 0,4 mole (87 g) de (nitro-3, chloro-4)phénoxyéthanol dans 225 ml d'éthylènedia-

mine. On verse le milieu réactionnel refroidi dans 500 g d'eau glacée. On alcalinise la solution jusqu'à pH 10 à l'aide d'une solution sodique 10N. Le produit attendu cristallise. Il est essoré, lavé à l'eau froide, séché sous vide à 50°C. Il fond à 110°C. Après recristallisation dans l'éthanol il fond à 112°C.

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{10}H_{15}N_3O_4$	
C%	49,78	49,86
H%	6,27	6,32
10 N%	17,42	17,35
O%	26,53	26,41

EXEMPLE DE REFERENCE 3

Préparation du dichlorhydrate de [diamino-2,4]phényl, β -hydroxypropyléther.



1ère étape : Préparation de 1' [acétylamino-2, nitro-4] phényl, β -hydroxypropyléther.

On porte au bain-marie bouillant, sous agitation, 0,5 mole (117 g) de sel de potassium de nitro-4, acétylamino-2 phénol dans 300 ml de diméthylformamide. Le mélange est additionné de 0,5 mole (47,25 g) de chloro-1 propanol-2. Tout en maintenant le chauffage, on ajoute toutes les 2 heures, à quatre reprises, chaque fois 0,5 mole (47,25 g) de chloro-1 propanol-2 et 0,25 mole (34,5 g) de carbonate de potassium. Après 10 heures de chauffage on verse le milieu réactionnel dans 1500 ml d'eau glacée. On essore le produit attendu qui a précipité. On le lave avec une solution sodique 0,5 N puis à l'eau. Après séchage sous vide à 60°C il fond à 123°C.

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{11}H_{14}N_2O_5$	
C%	51,96	52,18
H%	5,55	5,60
N%	11,02	11,22
O%	31,47	31,44

2ème étape : Monochlorhydrate d' [acétylamino-2, amino-4] phényl β -hydroxypropyléther.

A 70 ml de solution hydroéthanolique (60 ml C_2H_5OH /10 ml H_2O) on ajoute 1,5 g de chlorure d'ammonium et 37,5 g de zinc en poudre et porte préalablement sous agitation ce mélange au reflux. On ajoute alors 0,048 mole (12,2 g) d' [acétylamino-2, nitro-4] phényl, β -hydroxypropyléther en réglant l'addition de manière à maintenir le reflux sans chauffage. L'addition terminée on maintient le reflux 10 minutes, filtre bouillant sur 5 ml d'éthanol additionnés de 5,1 ml d'acide chlorhydrique à 36% refroidis à -20°C. Le produit attendu précipite sous forme de monochlorhydrate. On l'essore, le lave avec un peu d'éthanol glacé et le sèche sous vide à 50°C. Il fond avec décomposition entre 220 et 225°C.

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{11}H_{16}N_2O_3 \cdot HCl$	
C%	50,67	50,82
H%	6,57	6,61
5 N%	10,74	10,82
O%	18,41	18,59
Cl%	13,60	13,58

3ème étape : Préparation du dichlorhydrate de [diamino-2,4]phényl, β -hydroxypropyléther.

10 Dans 80 ml d'éthanol saturé de gaz chlorhydrique et additionnés de 25 ml d'acide chlorhydrique à 36% on dissout au reflux 0,109 mole (28,4 g) de monochlorhydrate d'acétylamino-amino-4]phényl, β -hydroxypropyléther. On chauffe le mélange réactionnel 1 heure 1/2 au reflux. Par refroidissement le produit attendu précipite sous forme de dichlorhydrate. On essore

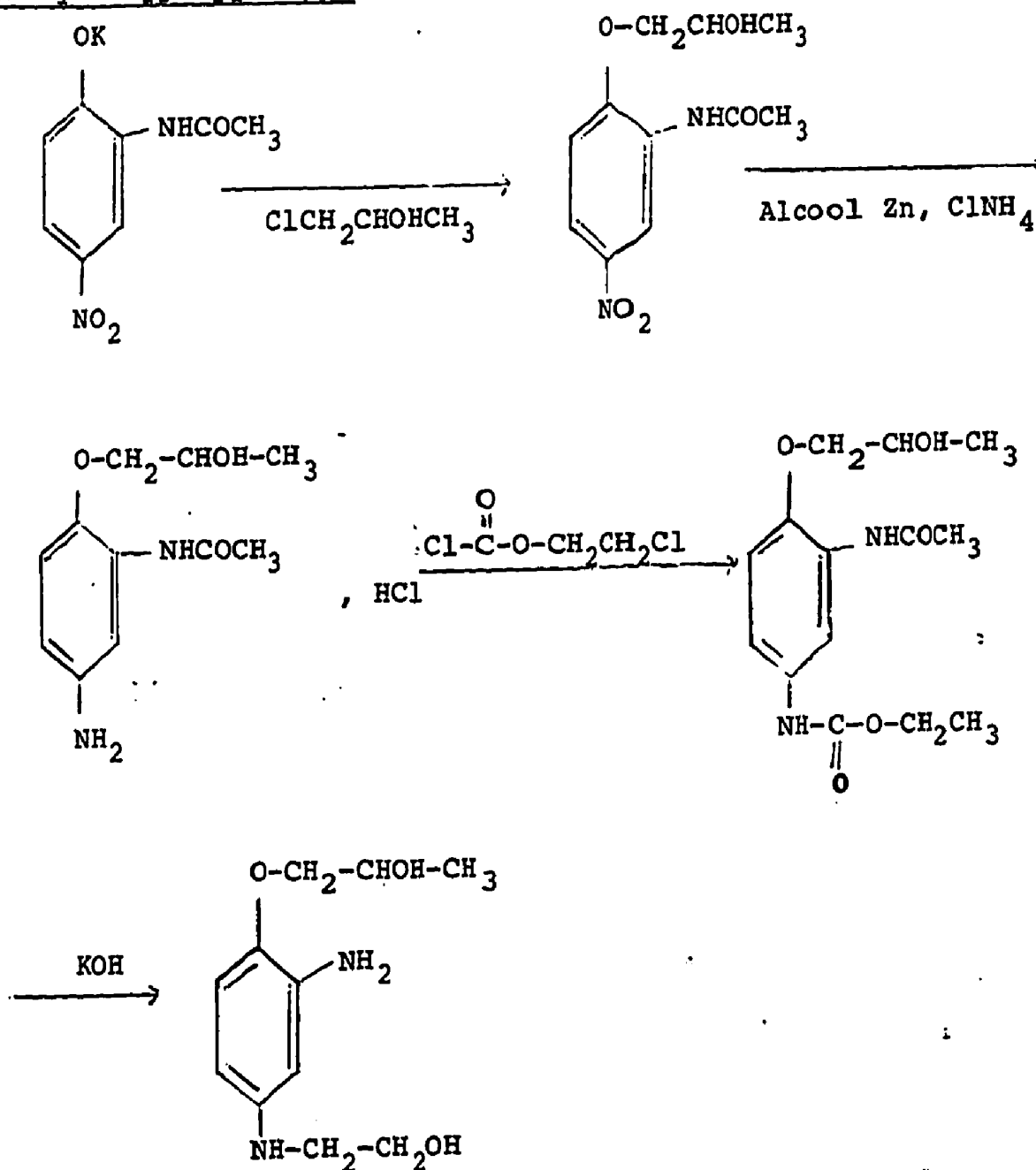
15 le produit, le lave avec un peu d'alcool absolu et le sèche sous vide à 50°C. Il fond avec décomposition entre 215 et 220°C. . .

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_9H_{14}N_2O_2 \cdot 2HCl$	
20 C%	42,36	42,27
H%	6,32	6,33
N%	10,98	10,96
O%	12,54	12,55
25 Cl%	27,79	27,62



EXEMPLE DE REFERENCE 4

Préparation de 1'(amino-2, N-β-hydroxyéthylamino-4)phényl, β-hydroxypropyléther.



1ère étape : Préparation de 1'acétylamino-2, nitro-4]phényl, β-hydroxypropyléther

On porte au bain-marie bouillant, sous agitation, 0,5 mole (117 g) de sel de potassium de nitro-4, acétylamino-2 phénol dans 300 ml de diméthylformamide. Le mélange est additionné de 0,5 mole (47,25 g) de chloro-1-propanol-2. Tout en maintenant le chauffage, on ajoute toutes les 2 heures, à quatre reprises, chaque fois 0,5 mole (47,25 g) de chloro-1 propanol-2 et 0,25 mole (35,5 g) de carbonate de potassium.

Après 10 heures de chauffage, on verse le milieu réactionnel dans 1500 ml d'eau glacée. On essore le produit attendu qui a précipité. On le lave avec une solution sodique 0,5 N puis à l'eau. Après séchage sous vide à 60°C, il fond à 123°C.

Analyse	Calculé pour	trouvé
	$C_{11}H_{14}N_2O_5$	
C%	51,96	52,18
H%	5,55	5,60
N%	11,02	11,22
O%	31,47	31,44

2ème étape : Monochlorhydrate d'/(acétylamino-2, amino-4)phényl β -hydroxypropyléther.

A 70 ml de solution hydroéthanolique (60 ml C_2H_5OH /10 ml H_2O) on ajoute 1,5 g de chlorure d'ammonium et 37,5 g de zinc en poudre et on porte préalablement, sous agitation, ce mélange au reflux. On ajoute alors 0,048 mole (12,2 g) d'/(acétylamino-2, nitro-4)phényl, β -hydroxypropyléther en réglant l'addition de manière à maintenir le reflux sans chauffage. L'addition terminée on maintient le reflux 10 minutes, filtre bouillant sur 5 ml d'éthanol additionné de 5,1 ml d'acide chlorhydrique à 36% refroidis à -20°C. Le produit attendu précipite sous forme de monochlorhydrate, on l'essore, le lave avec un peu d'éthanol glacé et on sèche sous vide à 50°C. Il fond avec décomposition entre 220 et 225°C.

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{11}H_{16}N_2O_3 \cdot HCl$	
C%	50,67	50,82
H%	6,57	6,61
N%	10,74	10,82
O%	18,41	18,59
Cl%	13,60	13,58

3ème étape : Préparation du N-(acétylamino-3, β -hydroxypropoxy)phényl carbamate de β -chloréthyle.

On introduit sous agitation 0,2 mole (52 g) de monochlorhydrate d'/(acétylamino-2, amino-4)phényl, β -hydroxypropyléther dans 160 ml de dioxane additionnés de 40 ml de solution sodique 5N

et de 11 g de carbonate de calcium. Dans ce mélange porté à 90° on ajoute peu à peu, sous agitation, 0,2 mole (28,6 g) de chloréthylchloroformiate. L'addition terminée, on maintient le chauffage une vingtaine de minutes, puis on verse le milieu réactionnel dans 1 litre d'eau glacée. Le produit attendu précipite sous forme d'une huile qui cristallise rapidement. Le produit est essoré, lavé à l'eau et séché. Il fond à 130°C.

4ème étape : Préparation de l'(amino-2, N- β -hydroxyéthylamino-4-phényl, β -hydroxypropyléther.

On introduit 0,07 mole (23 g) du composé obtenu selon l'étape précédente dans 140 ml de solution potassique 5N. On chauffe le milieu réactionnel sous agitation, au bain-marie bouillant pendant 1 heure puis on le refroidit. Le produit attendu cristallise, on l'essore, le lave à l'eau puis à l'alcool, après séchage sous vide et recristallisation dans l'éthanol, le produit attendu fond à 123°C.

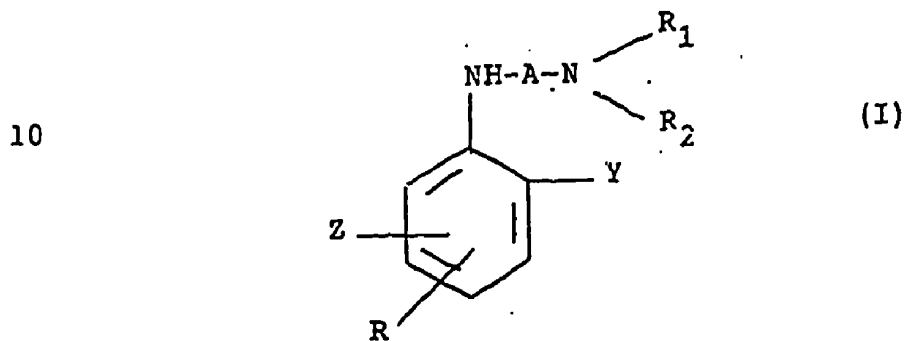
Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{11}H_{18}N_2O_3$	
C%	58,41	58,36
H%	7,96	7,99
N%	12,39	12,22
O%	21,24	21,29.

Les noms commerciaux utilisés dans les exemples désignent les produits suivants :

	Cemulsol NP4	Nonylphénol à 4 moles d'oxyde d'éthylène vendu par la Société Rhône Poulenc.
5	Cemulsol NP9	Nonylphénol à 9 moles d'oxyde d'éthylène vendu par la Société Rhône Poulenc.
	Cellosize WP03	Hydroxyéthylcellulose vendue par la Société Union Carbide.
10	Lauramide	Monoéthanolamide d'acide laurique vendu par la Société Witco.
	Alfol C _{16/18}	Alcool cétylestéarylique vendu par la Société Condéa.
15	Cire de Lanette E	Alcool cétylestéarylique partiellement sulfaté vendu par la Société Henkel.
	Cemulsol B	Huile de ricin éthoxylée vendue par la Société Rhône Poulenc.
20	Carbopol 934	Polymère de l'acide acrylique de poids moléculaire 2 à 3 millions vendu par la Société Goodrich Chem Company.

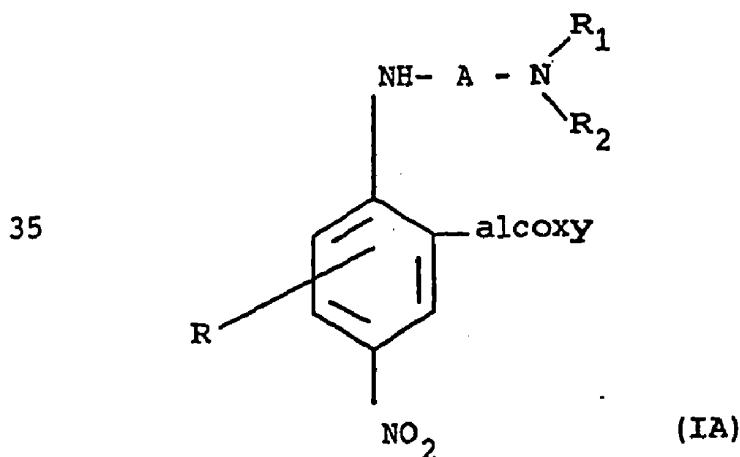
REVENDEICATIONS

1. Composition tinctoriale pour fibres kératiniques et particulier pour cheveux humains caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu approprié et en quantité suffisante pour la teinture des fibres kératiniques au moins un colorant répondant à la formule :



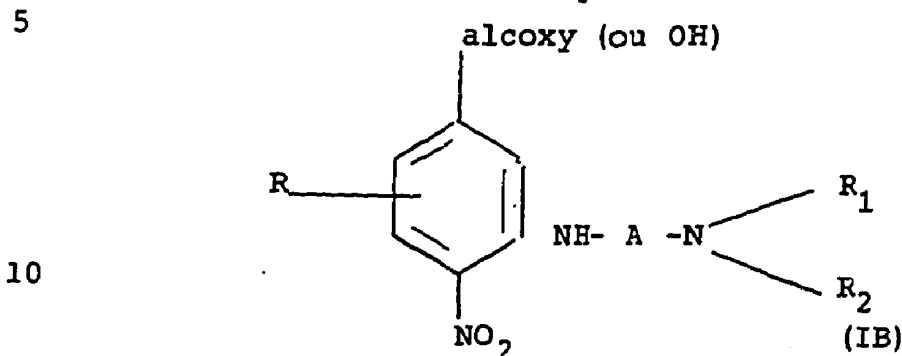
dans laquelle A désigne un groupement alkylène, alkylène substitué par un ou plusieurs groupements OH ou alkylène interrompu par un hétéroatome tel que oxygène ou par un groupement -NH-; R_1 et R_2 identiques ou différents désignent hydrogène, alkyle, alkyle mono- ou polyhydroxylé ou R_1 et R_2 peuvent former conjointement un hétérocycle choisi parmi le groupements pipéridino ou morpholino, Y désigne alcoxy ou N R désigne hydrogène ou alkyle inférieur, et lorsque Y désigne alcoxy, Z désigne NO_2 et se trouve en para de la fonction amine et lorsque Y désigne NO_2 (a) Z désigne alcoxy ou OH et se trouve en para du groupement NO_2 ou bien (b) Z désigne O et se trouve en para de la fonction amine, ainsi que leurs sels cosmétiquement acceptables.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée le fait que le colorant répond à la formule :



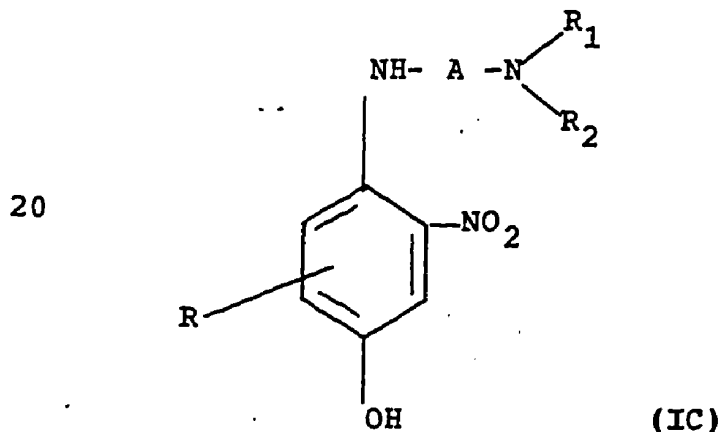
dans laquelle R_1 , R_2 , R et A ont les mêmes significations que celles indiquées dans la revendication 1.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le colorant répond à la formule :



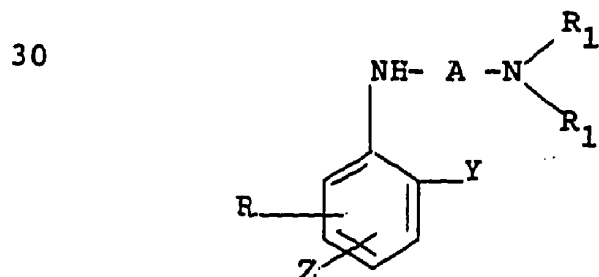
dans laquelle R_1 , R_2 , R et A ont les mêmes significations que celles indiquées dans la revendication 1.

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le colorant répond à la formule:

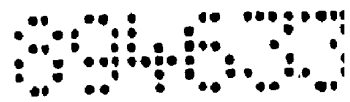


25 dans laquelle R, R_1 , R_2 et A ont les mêmes significations que celles indiquées dans la revendication 1.

5. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le colorant répond à la formule :



35 dans laquelle R_1 , R_2 , Y, R et Z ont les significations définies dans la revendication 1 et où A désigne $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$.



6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un composé de formule (I) dans des proportions de 0,001 à 5% en poids.

5 7. Composition tinctoriale selon les revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que les solvants sont choisis parmi l'eau, les alcanols inférieurs, les polyols, les glyco ou éthers de glycol ou leurs mélanges.

10 8. Composition selon les revendications 1 à 6, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un adjuvant cosmétique choisi parmi les agents tensio-actifs, les épaississants, les agents de pénétration, séquestrants, filmogènes, les tampons, les parfums, les agents alcalinisants acidifiants.

15 9. Composition selon les revendications 1 à 6, destinée être utilisée pour la coloration directe des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus d'autres colorants directs choisis parmi les colorants azoïques, anthraquinoniques, les aminoquinones les dérivés nitrés de la série benzénique autres que ceux de formule (I).

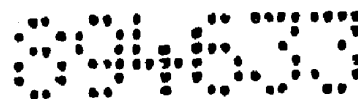
20 10. Composition selon les revendications 1 à 6, destinée à être utilisée comme lotion de mise en plis, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme d'une solution aqueuse alcoolique ou hydroalcoolique contenant au moins une résine cosmétique.

25 11. Composition selon la revendication 9 ou 10, caractérisée par le fait qu'elle a un pH compris entre 3 et 11,5 et de préférence 5 à 11,5.

30 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, destinée à être utilisée pour la teinture d'oxydation caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins des précurseurs de colorants par oxydation.

35 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait qu'elle a un pH compris entre 7 et 11,5 et qu'elle contient en plus un agent réducteur et/ou antioxydant.

14. Procédé de coloration des fibres kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres une

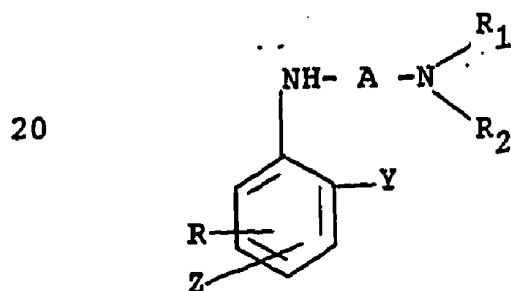


composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou 11, on laisse poser pendant 5 à 70 minutes, on rince, on lave éventuellement on rince à nouveau et on sèche.

5 15. Procédé de coloration des fibres kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres lavées et rincées une composition telle que définie dans la revendication 10 ou 11, qu'on enroule éventuellement et qu'on sèche.

10 16. Procédé de coloration des fibres kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres une composition telle que définie dans les revendications 12 ou 13, éventuellement additionnée d'un agent oxydant, qu'on laisse poser pendant 10 à 50 minutes, qu'on rince, qu'on lave éventuellement au shampooing, qu'on rince à nouveau et qu'on
15 sèche.

17. Nitroaniline caractérisée par le fait qu'elle répond à la formule



dans laquelle A désigne un groupement alkylène, alkylène
25 lène substitué par un ou plusieurs groupements OH ou alkylène interrompu par un hétéroatome tel que oxygène ou par un groupement -NH-, R₁ et R₂ identiques ou différents désignent hydrogène, alkyle, alkyle mono- ou polyhydroxylé ou R₁ et R₂ peuvent former un hétérocycle choisi parmi les cycles pipéridino ou morpholino, R désigne hydrogène ou alkyle inférieur
30 Y désigne alcoxy ou NO₂,

- lorsque Y est égal à alcoxy, Z est égal à NO₂ et se trouve en position para de la fonction amine, sous réserve que lorsque Y désigne méthoxy et A désigne le groupement éthylène
35 R₁ et R₂ ne désignent simultanément hydrogène,

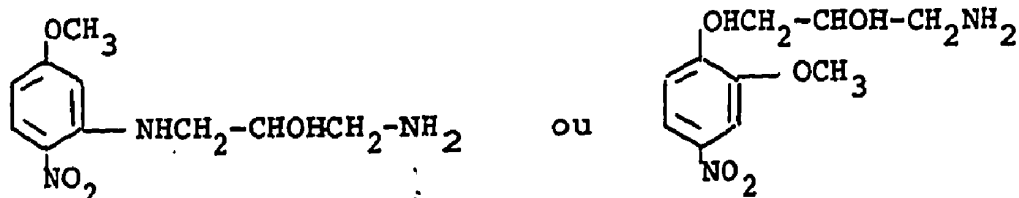
- lorsque Y désigne NO₂ : (a) Z désigne alcoxy ou OH et se trouve en para de NO₂, sous réserve que lorsque Z désigne méthoxy et A désigne le groupement éthylène, R₁ et R₂ ne

peuvent désigner simultanément hydrogène, méthyle ou éthyle et (b)

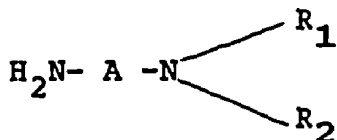
- lorsque Z désigne OH et se trouve en para de la fonction amine, R_1 et R_2 ont les significations indiquées ci-dessus.

18. Nitroaniline selon la revendication 17 caractérisé par le fait que dans la formule A désigne le radical $-\text{CH}_2\text{CHOH}-\text{CH}_2$, R_1 , R_2 , Y, R et Z ayant les significations indiquées dans la revendication 17.

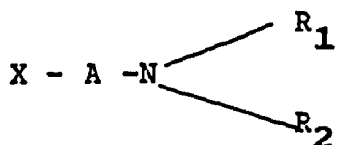
19. Nitroaniline selon la revendication 18, caractérisé par le fait qu'elle répond aux formules :



20. Procédé de préparation des composés selon la revendication 17 dans lesquels Y désigne OCH_3 , Z désigne NO_2 et se trouve en position para de la fonction amine et caractérisé par le fait que l'on fait réagir une amine de formule :

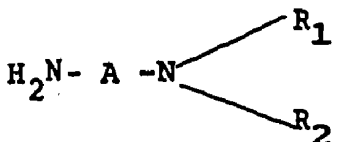


sur l'alcoxy-3 méthoxy-4 nitrobenzène ou sur l'alcoxy-3 chloro-4 nitrobenzène ou que l'on procède à la condensation d'un dérivé halogéné de formule :



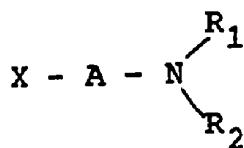
où X désigne un halogène sur le benzène ou paratoluène sulfide, suivie d'une hydrolyse acide.

21. Procédé de préparation des composés selon la revendication 17, dans lesquels Y désigne NO_2 , Z désigne alcoxy ou et se trouve en para de NO_2 , caractérisé par le fait que l'on fait soit réagir une amine de formule



sur le méthoxy-2 alcoxy-4 nitrobenzène ou sur le chloro-2
alcoxy-4 nitrobenzène, ou bien lorsque R_1 et R_2 désignent
alkyle, on procède à la condensation d'un dérivé halogéné d
formule

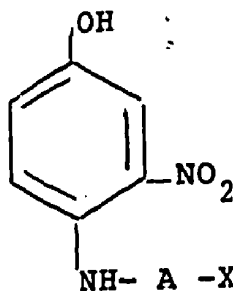
5



sur les arylsulfonylamino-2 alcoxy-4 nitrobenzènes et que l'
effectue ensuite une hydrolyse acide des sulfonamides subst
10 tués précédemment obtenus.

22. Procédé de préparation des composés de la revendic
tion 17, dans lesquels Z désigne OH et se trouve en para de
fonction amine, caractérisé par le fait que l'on part des
dérivés halogénés de formule (III)

15



(III)

20

dans laquelle X désigne halogène et que l'on fait réagir s
ce composé soit :

25

(1) une amine de formule $HN \begin{array}{l} \nearrow R_1 \\ \searrow R_2 \end{array}$ ou

(2) lorsque R_1 et R_2 désignent hydrogène, de la phtal
imide de potasse suivi par un traitement à l'hydrazine de l
phtalimide substituée.

23. Procédé de préparation de composés de la revendic
30 tion 19 caractérisé par le fait qu'on fait réagir une amin
formule $H_2N-CH_2CHOH-CH_2-NH_2$ sur l'alcoxy-3 méthoxy-4 nitro
zène ou sur le méthoxy-2 alcoxy-4 nitrobenzène.

BRUXELLES, le 7 OCT 1982

P. Pon

P. Pon BUREAU CHIMIE HAEGHEM