

②② Date de dépôt : 12.02.02.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 15.08.03 Bulletin 03/33.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *L'OREAL Société anonyme* — FR.

⑦② Inventeur(s) : VIDAL LAURENT et FADLI AZIZ.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ **NOUVEAUX COUPLEURS 6-ALCOXY-2,3-DIAMINOPYRIDINE UTILES POUR LA TEINTURE DES FIBRES
KERATINIQUES.**

⑤⑦ L'invention a pour objet une composition tinctoriale
utile pour la teinture des fibres kératiniques contenant au
moins une base d'oxydation et au moins un coupleur du
type 6-alcoxy-2,3-diaminopyridine, l'utilisation de cette com-
position pour la teinture des fibres kératiniques ainsi que le
procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition.
L'invention a aussi pour objet de nouveaux composés 6-al-
coxy-2,3-diaminopyridines utiles comme coupleurs.



NOUVEAUX COUPLEURS 6-ALCOXY- 2,3-DIAMINOPYRIDINE UTILES POUR LA TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES

L'invention a pour objet une composition tinctoriale utile pour la teinture des fibres
5 kératiniques contenant au moins une base d'oxydation et au moins un coupleur du type
6-alcoxy-2,3-diaminopyridine, l'utilisation de cette composition pour la teinture des
fibres kératiniques ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre cette
composition. L'invention a aussi pour objet de nouveaux composés 6-alcoxy-2,3-
diaminopyridines utiles comme coupleurs.

10

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains
avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation,
appelés généralement bases d'oxydation, tels que des ortho ou
paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols et des composés
15 hétérocycliques. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement
colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un
processus de condensation oxydative à des composés colorés.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases
20 d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces
derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les
métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques tels que
des composés indoliques.

25 La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des
coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par
ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient
30 sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité
souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs tels que la lumière,
les intempéries, le lavage, les ondulations permanentes, la transpiration et les
frottements.

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possibles, c'est-à-dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possibles tout au long d'une même fibre kératinique, qui est en général différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

5

On connaît dans le brevet FR 1397551 des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation du type dérivé pyridinique tri-substitués, chacun des substituants pouvant être un radical hydroxy, alcoxy, amino, ou NR_1R_2 avec R_1R_2 représentant un H, alkyle, aryle. La coloration est obtenue soit par oxydation à l'air soit
10 par un milieu oxydant contenant de l'eau oxygénée à pH basique. En raison de la forte oxydabilité de ces précurseurs pyridiniques, les teintures obtenues sur cheveux ont tendance à évoluer dans le temps en changeant de couleur, ce qui s'avère particulièrement inesthétique.

15 Une autre demande de brevet DE 3 233 540 propose de teindre des cheveux par des compositions contenant à titre de coupleur des dérivés de 6-alcoxy-3-aminopyridine substitués en position 2 par un radical NH_2 ou NHR_3 avec $\text{R}_3 = \text{H}$, alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, hydroxy alkyle en $\text{C}_2\text{-C}_4$ en association avec des bases d'oxydation classiques. Ces compositions donnent en présence de certaines bases comme la para-phenylène
20 diamine ou la para-toluènediamine des nuances bleues foncées fragiles à la lumière et manquant d'intensité et d'unisson entre la racine et la pointe des cheveux.

La demande de brevet DE 4 115 148 propose des compositions de teintures pour cheveux contenant comme base d'oxydation un dérivé de triamino pyrimidine substitué
25 par un quatrième radical amino ou hydroxy, un méta-aminophénol et un dérivé de 6-méthoxy-3-amino pyridine substitué en position deux par un radical alkyl amino en $\text{C}_1\text{-C}_4$. De telles compositions confèrent aux cheveux une coloration noire. Toutefois, les nuances telles que les cuivrés, acajou, rouge, violet bleu ou vertes ne peuvent être obtenues par de telles compositions.

30

La demande de brevet FR 2 779 952 propose de teindre les cheveux avec des compositions de teinture à base de dérivés de pyridines en tant que coupleur et à base de pyrazolo [1,5-a] pyrimidines en tant que base d'oxydation. Cependant, la coloration obtenue par de telles compositions ne permet pas d'obtenir une

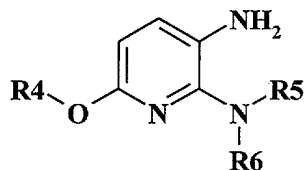
homogénéité (ou un unisson) de la couleur de la racine à la pointe des cheveux. De plus, elle manque d'intensité et de chromaticité.

La demande EP 728 464 propose de teindre des cheveux avec des compositions de teinture à base de 4,5 ou 3,4 diaminopyrazoles comme bases d'oxydation et de dérivés de pyridines comme coupleurs. Cette solution permet d'obtenir des nuances généralement cuivré-acajou, mais celles-ci manquent d'intensité et de ténacité face aux agents extérieurs tels que le shampooing, la lumière et la sueur et la chromaticité.

La demande de brevet DE 199 36442 propose une composition de teinture pour teindre les cheveux humains contenant un dérivé de para-aminophénol comme base d'oxydation avec au moins un coupleur dérivé de méthylaminophénol et/ou un coupleur dérivé de 2-aminopyridine substitué en 3 et 6 par un radical H, amino, hydroxy ou alcoxy. Une telle composition permet uniquement de teindre les cheveux ayant naturellement une couleur châtain. De plus, les teintures résultantes manquent notablement de brillance et de chromaticité.

Le but de la présente invention est de fournir de nouvelles compositions tinctoriales pour la teinture de fibres kératiniques ne présentant pas les inconvénients de celles de la technique antérieure. En particulier, le but de la présente invention est de fournir des compositions qui présentent des teintures puissantes, uniformes entre la racine et la pointe des cheveux, ayant une bonne chromaticité, peu sélectives et particulièrement résistantes, tout en étant capables d'engendrer des colorations intenses dans des nuances variées, en particulier dans les nuances fondamentales.

Ce but est atteint avec la présente invention qui a pour objet une composition tinctoriale comprenant, dans un milieu de teinture approprié, au moins une base d'oxydation et à titre de coupleur au moins un composé 6-alcoxy-2,3-diaminopyridine de formule (I) ou les sels d'addition correspondants :



Formule (I)

dans laquelle R_4 représente un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, alcoxy en C_1-C_2 , NR_7R_8 où R_7 et R_8 sont choisis dans un groupe constitué par un atome d'hydrogène, un alkyle en C_1-C_4 , un
 5 (poly)hydroxyalkyle en C_2-C_6 , un (poly)aminoalkyle en C_2-C_6 , un amino-hydroxyalkyle en C_2-C_6 ;

R_5 et R_6 forment avec l'atome d'azote avec lequel ils sont attachés un cycle comportant 5 à 8 chaînons dont un ou plusieurs atomes de carbone du cycle carboné peuvent être
 10 remplacés par un atome d'oxygène, d'azote éventuellement substitué ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ; ledit cycle ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso.

15

De façon préférentielle, R_5 et R_6 forment avec l'atome d'azote avec lequel ils sont attachés un hétérocycle cycle à 5 à 8 chaînons choisis parmi la pyrrolidine, pipéridine, homopipéridine, pipérazine, homopipérazine, diazépiane ; lesdits cycles pouvant être substitués par un ou plusieurs radicaux choisis parmi :

- 20 (i) alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un hydroxy, amino, (di)alkylamino en C_1-C_2 , carboxy ;
 (ii) hydroxy,
 (iii) amino,
 25 (iv) (di)alkylamino en C_1-C_2 ,
 (v) carboxy,
 (vi) carboxamido
 (vii) ou sulfonamido.

30 Selon un mode de réalisation préféré, R_5 et R_6 forment ensemble un hétérocycle choisi parmi la 2,5-diméthylpyrrolidine, la proline, la 3-hydroxyproline, la 4-hydroxyproline, la 2,4-dicarboxypyrrolidine, la 3-hydroxy-2-hydroxyméthylpyrrolidine, la 2-carboxamidopyrrolidine, la 3-hydroxy-2-carboxamidopyrrolidine, la 2-(diéthylcarboxamido)pyrrolidine, la 2-hydroxyméthyl pyrrolidine, la 3,4-dihydroxy-2-

hydroxyméthyl pyrrolidine, la 3-hydroxypyrrolidine, la 3,4-dihydroxy pyrrolidine, la 3-amino pyrrolidine, la 3-méthylamino pyrrolidine, la 4-amino-3-hydroxy pyrrolidine, la 3-hydroxy-4-(2-hydroxyéthyl)amino-pyrrolidine, la 2,6-diméthylpipéridine, la 2-carboxypipéridine, la 2-carboxamidopipéridine, la 2-hydroxyméthylpipéridine, la 3-
 5 hydroxy-2-hydroxyméthylpipéridine, 3-hydroxypipéridine, la 4-hydroxypipéridine, la 3-hydroxyméthylpipéridine, l'homopipéridine, la 2-carboxyhomopipéridine, la 2-carboxamidohomopipéridine, le diazépane, le N-méthyl diazépane, le N-(2-hydroxyéthyl)- diazépane et leurs sels d'addition.

10 Plus préférentiellement, R₅ et R₆, forment ensemble un hétérocycle choisi parmi la pyrrolidine, la 3-hydroxypyrrolidine, la 3-aminopyrrolidine, la 3-acétamidopyrrolidine, la 3-(méthylsulfonylamino)-pyrrolidine, la proline, la 3-hydroxyproline, la pipéridine, l'hydroxypipéridine, l'homopipéridine, le diazépane, N-méthyl homopipérazine, la N β-
 15 hydroxyéthylhomopipérazine et leurs sels d'addition.

Dans le cadre de la présente invention, on entend par alkyle, des radicaux linéaires ou ramifiés par exemple méthyle, éthyle, n-propyle, iso-propyle, butyle, etc. Un radical alcoxy est un radical alk-O, le radical alkyle ayant la définition donnée ci dessus. Halogène désigne de préférence Cl, Br, I.

20 Les radicaux (poly)aminoalkyle sont des radicaux alkyles substitués par un ou plusieurs radicaux amino. Les radicaux (poly)hydroxyalkyles sont des radicaux alkyles substitués par un ou plusieurs substituants hydroxy.

25 A titre d'exemples de composés de formule (I), on peut citer :

- la 6-méthoxy-2-pyrrolidin-1-yl-pyridin-3-ylamine ;
- la 2-(2,5-diméthyl-pyrrolidin-1-yl)-6-méthoxy-pyridin-3-ylamine ;
- la 6-méthoxy-2-morpholin-4-yl-pyridin-3-ylamine ;
- le N-[1-(3-amino-6-méthoxy-pyridin-2-yl)-pyrrolidin-3-yl]-acétamide ;
- 30 - la 6'-méthoxy-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl-3'-ylamine ;
- la 2-(3'-Amino-6'-methoxy-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl-2-yl)-éthanol ;
- la 6-méthoxy-2-(4-méthyl-pipérazin-1-yl)-pyridin-3-ylamine ;
- la 6'-méthoxy-2-méthyl-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl-[3'-ylamine ;
- la 6'-méthoxy-3-méthyl-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl-3'-ylamine ;

- la 2-(3'-Amino-6'-méthoxy-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']-bipyridinyl-2-yl)-éthanol ainsi que leurs sels d'addition.

On utilisera plus particulièrement le composé 6-méthoxy-2-pyrrolidin-1-yl-pyridin-3-ylamine ainsi que ses sels d'addition.

La composition de teinture par oxydation de la présente invention comprend une ou plusieurs bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation. A titre d'exemple, ces bases d'oxydation sont choisies parmi les bases d'oxydation, par exemple les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques autres que celles décrites précédemment et leur sels d'addition.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β , γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylène-diamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl paraphénylènediamine, le 2- β -hydroxyéthylamino 5-amino toluène et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylène-diamine, la 2,6-diméthyl

paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférées.

5

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) 10 tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4- 15 amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 Parmi les ortho-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut citer à titre d'exemple, les dérivés 25 pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β - 30 méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2 359 399 ; JP 88-169 571 ; JP 05 163 124 ; EP 0 770 375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine et leurs sels d'addition avec un acide et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.
- Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-

diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

La ou les bases d'oxydation sont en général chacune présentes en quantité comprise
5 entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

La composition selon l'invention peut contenir un ou plusieurs coupleurs additionnels conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques. Parmi ces
10 coupleurs additionnels, on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphthaléniques, les coupleurs hétérocycliques et leur sels d'addition.

A titre d'exemple, on peut citer le 2-méthyl 5-aminophénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 6-chloro-2-méthyl-5-aminophénol, le 3-amino
15 phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le
20 sésamol, le 1- β -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l' α -naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6-hydroxy benzomorpholine la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-(β -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le 2,6-bis-(β -hydroxyéthylamino)toluène et leurs sels d'addition avec un acide.

25

Dans la composition de la présente invention, le ou les coupleurs sont chacun généralement présents en quantité comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

30 D'une manière générale, les sels d'addition des bases d'oxydation et des coupleurs utilisables dans le cadre de l'invention sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec un acide tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les

phosphates et les acétates et les sels d'addition avec une base telles que la soude, la potasse, l'ammoniaque, les amines ou les alcanolamines.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir un ou plusieurs
5 colorants directs pouvant notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzénique, les colorants directs cationiques, les colorants directs azoïques, les colorants directs méthiniques.

Le milieu approprié pour la teinture appelé aussi support de teinture est généralement
10 constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le
15 monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

Les solvants sont, de préférence, présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la
20 composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux,
25 tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des
30 agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

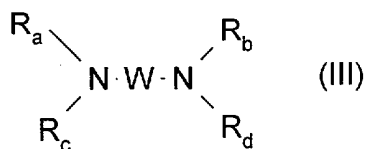
Les adjuvants ci-dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

- 5 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

- 10 Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

- 15 Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

- 20 Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (III) suivante :



25

dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R_a, R_b, R_c et R_d, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

30

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

5

Selon le procédé de teinture de la présente invention, on applique sur les fibres la composition selon la présente invention, et on révèle la couleur à l'aide d'un agent oxydant. La couleur peut être révélée à pH acide, neutre ou alcalin et l'agent oxydant peut être mélangé à la composition de l'invention juste au moment de l'emploi ou il peut être mis en œuvre à partir d'une composition oxydante le contenant, appliquée simultanément ou séquentiellement à la composition de l'invention.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon la présente invention est mélangée, de préférence au moment de l'emploi, à une composition contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, cet agent oxydant étant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques. Après un temps de pose de 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, les fibres kératiniques sont rincées, lavées au shampoing, rincées à nouveau puis séchées.

20

Les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques sont par exemple le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides et les enzymes oxydases parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

25

La composition oxydante peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment pour la composition de l'invention.

30

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie entre 3 et 12 environ, et préférentiellement entre 5 et 11. Il peut

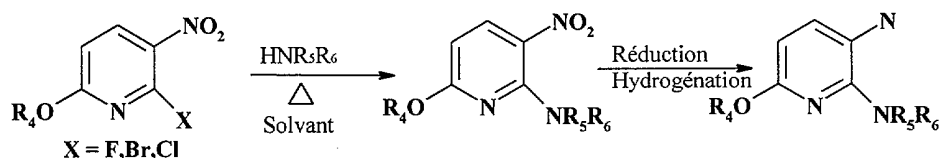
être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

- 5 La composition prête à l'emploi qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.
- 10 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture dans lequel un premier compartiment contient la composition tinctoriale de l'invention définie ci-dessus et un deuxième compartiment contient une composition oxydante. Ce dispositif peut être équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913
- 15 au nom de la demanderesse.

La présente invention a enfin pour objet les composés 6-alcoxy-2,3-diaminopyridine de formule (I) ainsi que leurs sels d'addition correspondants tels que définis précédemment.

20

Ces composés peuvent être synthétisés selon le schéma de synthèse suivant :



- 25 La première étape consiste à faire réagir un dérivé de 6-alcoxy-3-nitro-2-halogéno-pyridine avec une amine de type HNR_5R_6 dans laquelle R_5 et R_6 ont les mêmes significations indiquées ci-dessus dans un solvant polaire de point d'ébullition compris entre $70^\circ C$ et $180^\circ C$. La température de réaction varie selon les dérivés de pyridine et l'amine nucléophile, de $75^\circ C$ à $140^\circ C$. De préférence, on choisira comme solvant, les
- 30 alcools tels que l'éthanol, isopropanol, le butanol, le pentanol ainsi que l'acide acétique, formique ou le dioxane et la DMF.

La deuxième étape est une réaction de réduction réalisée soit par hydrogénation en catalyse hétérogène, soit par transfert d'hydrogène ou encore par des hydrures métalliques ou encore par le couple acide formique-acide acétique en présence de palladium.

Par exemple, on utilise la méthode largement illustrée dans la littérature d'hydrogénation catalysée par le palladium (0), Pd (II), ou encore par du nickel de Raney ou PtO₂.

La réduction par transfert d'hydrogène faisant réagir du cyclohexène en présence de palladium s'avère également très efficace

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES DE SYNTHÈSE :

Exemple n°1 : 6-méthoxy-2-pyrrolidin-1-yl-pyridin-3-ylamine

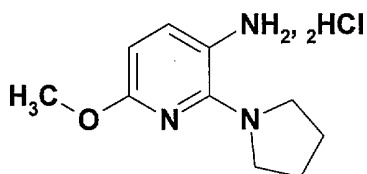
A) Synthèse du 6-méthoxy-3-nitro-2-pyrrolidin-1-yl-pyridine:

Dans un ballon tout équipé, on charge 10g (0.053 mole) de 2-chloro-3-nitro-6-méthoxypyridine, 60ml d'éthanol, 7.54 g (0.1mol) de pyrrolidine.

Le mélange est porté au reflux pendant deux heures sous agitation puis ce milieu réactionnel est versé sous agitation sur un mélange de glace-eau. Le précipité formé est essoré et séché sous vide jusqu'à poids constant.

On obtient 11.6g de poudre jaune (Rdt = 98.3%, pF =82°C)

Analyses en spectrométrie de masse, en spectroscopie de résonance magnétique : conformes

B) Synthèse du 6-méthoxy-2-pyrrolidin-1-yl-pyridin-3-ylamine

5

Dans un hydrogénateur, on charge 10g (0.045 mole) de 6-méthoxy-3-nitro-2-pyrrolidin-1-yl-pyridine synthétisé selon le mode opératoire ci dessous, 150ml d'éthanol et 2 g de palladium sur charbon.

- 10 Le mélange est réduit pendant deux heures sous une pression de 8 Bars puis le catalyseur est éliminé par filtration et le filtrat est acidifié par de l'acide chlorhydrique.

Après dilution à l'éther diisopropylique le précipité formé est essoré et séché sous vide jusqu'à poids constant.

15

On obtient 11g de poudre beige, Rdt=92.3%

Analyse en spectrométrie de masse, en spectroscopie de résonance magnétique : conformes

20

Analyse CHCINO :

Trouvée : C 45.11	H 6.68	N 15.18	O 9.86	Cl 24.13
Calculée : C 45.13	H 6.44	N 15.79	O 6.01	Cl 26.64

25

Exemple n°2 : 2-(2,5-diméthyl-pyrrolidin-1-yl)-6-méthoxy-pyridin-3-ylamineA) Synthèse du 2-(2,5-diméthyl-pyrrolidin-1-yl)-6-méthoxy-3-nitro-pyridine :

30

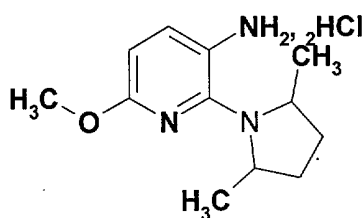
Dans un ballon tout équipé, on charge 4g (0.0212 mole) de produit 2-chloro-3-nitro-6-méthoxypyridine, 40ml d'éthanol, 4.2 g (0.042 mol) de 2,5-diméthylpyrrolidine.

Le mélange est porté au reflux pendant deux heures sous agitation puis le mélange est versé sur un mélange de glace eau sous agitation. Le précipité formé est essoré et séché sous vide jusqu'à poids constant.

- 5 On obtient 4.93g de poudre jaune

Analyse en spectrométrie de masse, en spectroscopie de résonance magnétique : conformes.

10 B) Synthèse du 2-(2,5-diméthyl-pyrrolidin-1-yl)-6-méthoxy-pyridin-3- ylamine



- 15 Dans un ballon tout équipé, on charge 4.2g (0.017 mole) de produit 2-(2,5-diméthyl-pyrrolidin-1-yl)-6-méthoxy-3-nitro-pyridine synthétisé selon le mode opératoire si dessous, 40ml d'éthanol, 10ml de cyclohexene et 1.5 g de palladium sur charbon.

- 20 Le mélange est porté au reflux pendant deux heures sous agitation puis le catalyseur est éliminé par filtration puis le filtrat est acidifié par de l'acide chlorhydrique. Après dilution à l'éther diisopropylique, le précipité formé est essoré et séché sous vide jusqu'à poids constant.

On obtient 4.28g de poudre Rdt = 89.2%

25

Analyse en spectrométrie de masse, en spectroscopie de résonance magnétique : conformes.

Analyse CHCINO :

30	Trouvée : C54.05	H 7.26	N 15.57	O 11.66	Cl 11.68
	Calculée : C 55.92	H7.82	N16.3	O 6.21	Cl 13.75

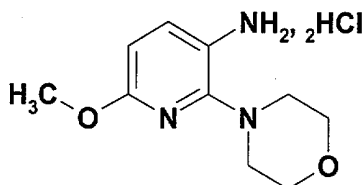
Exemple n°3 : 6-méthoxy-2-morpholin-4-yl-pyridin-3-ylamine**A) Synthèse du : 4-(6-méthoxy-3-nitro-pyridin-2-yl)-morpholine**

- 5 Dans un ballon tout équipé, on charge 5g (0.0265 mole) de produit 2-chloro-3-nitro-6-méthoxypyridine, 50ml d'éthanol, 4.62ml (0.053mol)de morpholine.

Le mélange est porté au reflux pendant deux heures sous agitation puis le mélange est versé sur un mélange de glace eau sous agitation. Le précipité formé est essoré et
 10 séché sous vide jusqu'à poids constant.

On obtient 6.32g de poudre jaune.

- Analyse en spectrométrie de masse, en spectroscopie de résonance magnétique :
 15 conformes.

B) Synthèse du 6-méthoxy-2-morpholin-4-yl-pyridin-3-ylamine

20

- Dans un ballon tout équipé, on charge 6.19g (0.026 mole) de produit 4-(6-Methoxy-3-nitro-pyridin-2-yl)-morpholine synthétisé selon le mode opératoire si dessous, 50ml
 25 d'éthanol, 20ml de cyclohexene et 2 g de palladium sur charbon.

- Le mélange est porté au reflux pendant deux heures sous agitation puis le catalyseur est éliminé par filtration puis le filtrat est acidifié par de l'acide chlorhydrique. Après dilution à l'éther diisopropylique, le précipité formé est essoré et séché sous vide
 30 jusqu'à poids constant.

On obtient 6.21g de poudre jaune Rdt=98.1%

Analyse en spectrométrie de masse, en spectroscopie de résonance magnétique : conformes.

Analyse CHCINO :

5	Trouvée :	C42.49	H 6.40	N 14.17	O 15.70	Cl 21.82
	Calculée :	C42.57	H 6.07	N 14.89	O 11.34	Cl 25.13

Exemple n°4 : N-[1-(3-amino-6-méthoxy-pyridin-2-yl)-pyrrolidin-3-yl]-acétamide

10 **A) Synthèse du : N-[1-(6-méthoxy-3-nitro-pyridin-2-yl)-pyrrolidin-3-yl]-acétamide**

Dans un ballon tout équipé, on charge 2g (0.01 mole) de produit 2-chloro-3-nitro-6-méthoxypyridine, 30ml de dioxane, 5ml d'eau et 2.56 g (0.2mol) de 3acetamidopyrrolidine.

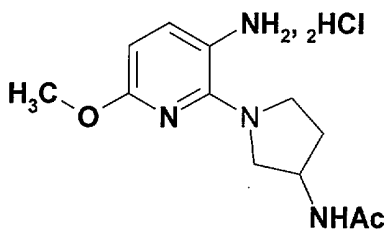
15

Le mélange est porté au reflux pendant deux heures sous agitation puis le mélange est versé sur un mélange de glace eau sous agitation. Le précipité formé est essoré et séché sous vide jusqu'à poids constant.

20 On obtient 2.51g de poudre jaune.

Analyse en spectrométrie de masse, en spectroscopie de résonance magnétique : conformes.

25 **B) Synthèse du N-[1-(3-Amino-6-méthoxy-pyridin-2-yl)-pyrrolidin-3-yl]-acétamide**



30

Dans un ballon tout équipé, on charge 2.35g (0.0084 mole) de produit -[1-(6-méthoxy-3-nitro-pyridin-2-yl)-pyrrolidin-3-yl] acétamide synthétisé selon le mode opératoire si dessous, 15ml d'éthanol, 7ml de cyclohexene et 0.7 g de palladium sur charbon.

Le mélange est porté au reflux pendant deux heures sous agitation puis le catalyseur est éliminé par filtration puis le filtrat est acidifié par de l'acide chlorhydrique. Après dilution à l'éther diisopropylique le précipité formé est essoré et séché sous vide jusqu'à poids constant.

5

On obtient 2.05g de poudre marron.

Analyse en spectrométrie de masse, en spectroscopie de résonance magnétique : conformes

10 Analyse CHCINO :

Trouvée : C 50.26	H 6.68	N 19.54	O 11.16	Cl 12.36
Calculée : C 50.16	H 6.83	N 19.42	O 11.30	Cl 12.42

Exemple n°5 : 6'-méthoxy-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl-3'-ylamine;

15

A) Synthèse du 6'-méthoxy-3'-nitro-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl :

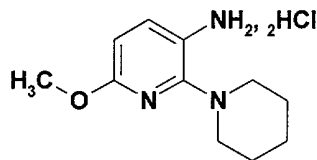
Dans un ballon tout équipé, on charge .1.9g (0.01 mole)de produit 2-chloro-3-nitro-6-méthoxypyridine, 30ml de dioxane, 5ml d'eau et1.98ml (0.02mol) de pipéridine.

20

Le mélange est porté au reflux pendant deux heures sous agitation puis le mélange est versé sur un mélange de glace eau sous agitation. Le précipité formé est essoré et séché sous vide jusqu'à poids constant.

25 On obtient 2.14g de poudre jaune.

Analyse en spectrométrie de masse, en spectroscopie de résonance magnétique : conformes

30 **B) Synthèse du 6'-méthoxy-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl-3'-ylamine;**

Dans un ballon tout équipé, on charge 2g (0.0084 mole) de produit 6'-méthoxy-3'-nitro-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl synthétisé selon le mode opératoire si dessous, 50ml d'éthanol, 5ml de cyclohexene et 0.5 g de palladium sur charbon.

Le mélange est porté au reflux pendant deux heures sous agitation puis le catalyseur
5 est éliminé par filtration puis le filtrat est acidifié par de l'acide chlorhydrique. Après dilution à l'éther diisopropylique le précipité formé est essoré et séché sous vide jusqu'à poids constant.

On obtient 1.57g de poudre Rdt = 77%.

10

Analyse en spectrométrie de masse, en spectroscopie de résonance magnétique : conformes.

Analyse CHCINO :

15	Trouvée :	C 47.19	H 6.81	N 14.81	O 6.45	Cl 25.44
	Calculée :	C 47.15	H 6.83	N 15	O 5.71	Cl 25.31

Exemple n°6 : 2-(3'-amino-6'-méthoxy-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl-2-yl)-éthanol;

20

A) Synthèse du 2-(6'-méthoxy-3'-nitro-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl-2-yl)-éthanol;

Dans un ballon tout équipé, on charge 5g (0.0265 mole) de produit 2-chloro-3-nitro-6-
25 méthoxypyridine, 50ml d'éthanol, 6.78ml (0.053mol) de pyrrolidine.

Le mélange est porté au reflux pendant deux heures sous agitation puis le mélange est versé sur un mélange de glace eau sous agitation. Le précipité formé est essoré et séché sous vide jusqu'à poids constant.

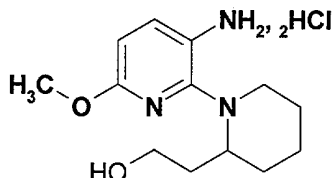
30

On obtient 7.01g de poudre jaune Rdt = 94.1%.

Analyse en spectrométrie de masse, en spectroscopie de résonance magnétique : conformes

35

B) Synthèse du 2-(3'-amino-6'-méthoxy-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl-2-yl)-éthanol:



5

Dans un ballon tout équipé, on charge 6.5g (0.023 mole) de produit 2-(6'-Methoxy-3'-nitro-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl-2-yl)-éthanol synthétisé selon le mode opératoire si dessous, 50ml d'éthanol, 20ml de cyclohexene et 1.5 g de palladium sur charbon.

10

Le mélange est porté au reflux pendant deux heures sous agitation puis le catalyseur est éliminé par filtration puis le filtrat est acidifié par de l'acide chlorhydrique. Après dilution à l'éther diisopropylique le précipité formé est essoré et séché sous vide jusqu'à poids constant.

15

On obtient 6.46g de poudre Rdt = 97.9%.

20

Analyse en spectrométrie de masse, en spectroscopie de résonance magnétique : conformes.

Analyse CHCINO :

Trouvée : C 48.02	H 7.23	N 12.25	O 12.41	Cl 19.36
Calculée: C 48.16	H 7.15	N 12.96	O 9.87	Cl 21.87

25

Exemple n°7 : 6-Methoxy-2-(4-methyl-piperazin-1-yl)-pyridin-3-ylamine;

A) Synthèse du 1-(6-méthoxy-3-nitro-pyridin-2-yl)-4-méthyl-piperazine :

30

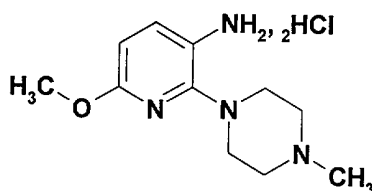
Dans un ballon tout équipé, on charge 1.9g (0.01 mole) de produit 2-chloro-3-nitro-6-méthoxypyridine, 30ml de dioxane, 5ml d'eau et 2.21ml (0.02mol) de 1-méthylpyrrolidine.

Le mélange est porté au reflux pendant deux heures sous agitation puis le mélange est versé sur un mélange de glace eau sous agitation. Le précipité formé est essoré et séché sous vide jusqu'à poids constant.

- 5 On obtient 1.022g de poudre jaune Rdt = 41%.

Analyse en spectrométrie de masse, en spectroscopie de résonance magnétique : conformes.

10 B) Synthèse du 6-méthoxy-2-(4-méthyl-piperazin-1-yl)-pyridin-3-ylamine



- 15 Dans un ballon tout équipé, on charge 1.30g (0.0052 mole) de produit 1-(6-Methoxy-3-nitro-pyridin-2-yl)-4-methyl-piperazine synthétisé selon le mode opératoire ci dessous, 25ml d'éthanol, 5ml de cyclohexene et 0.6 g de palladium sur charbon.

- 20 Le mélange est porté au reflux pendant deux heures sous agitation puis le catalyseur est éliminé par filtration puis le filtrat est acidifié par de l'acide chlorhydrique. Après dilution à l'éther diisopropylique le précipité formé est essoré et séché sous vide jusqu'à poids constant.

On obtient 1.024g de poudre Rdt = 77%.

25

Analyse en spectrométrie de masse, en spectroscopie de résonance magnétique : conformes.

Analyse CHNOCl

30	Trouvée : C 43.12	H 7.02	N (à compléter)	O 9.47	Cl 22.77
	Calculée : C 44.76	H 6.83	N 18.98	O 5.42	Cl 24.02

Exemple n°8 : 6'-méthoxy-2-méthyl-3, 4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl-[3'-ylamine;

A) Synthèse du 6'-Methoxy-2-methyl-3'-nitro-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl:

5

Dans un ballon tout équipé, on charge 5g (0.027 mole) de produit 2-chloro-3-nitro-6-méthoxypyridine, 50ml d'éthanol et 6.26ml (0.053mol) de 2-méthyl pipéridine.

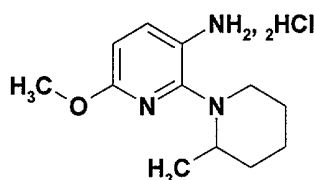
10 Le mélange est porté au reflux pendant deux heures sous agitation puis le mélange est versé sur un mélange de glace eau sous agitation. Le précipité formé est essoré et séché sous vide jusqu'à poids constant.

On obtient 6.48g de poudre jaune Rdt=100%.

15 Analyse en spectrométrie de masse, en spectroscopie de résonance magnétique : conformes.

B) Synthèse du 6'-méthoxy-2-méthyl-3, 4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl-[3'-ylamine

20



25 Dans un ballon tout équipé, on charge 5g (0.02 mole) de produit 6'-méthoxy-2-méthyl-3'-nitro-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl synthétisé selon le mode opératoire si dessous, 50ml d'éthanol, 20ml de cyclohexène et 1.5 g de palladium sur charbon.

30 Le mélange est porté au reflux pendant deux heures sous agitation puis le catalyseur est éliminé par filtration puis le filtrat est acidifié par de l'acide chlorhydrique. Après dilution à l'éther diisopropylique le précipité formé est essoré et séché sous vide jusqu'à poids constant.

On obtient 5.1g de poudre Rdt=100%.

35 Analyse en spectrométrie de masse, en spectroscopie de résonance magnétique : conformes

Analyse CHCINO :

Trouvée : C 48.79	H 7.16	N 14.04	O 7.04	Cl 22.01
Calculée : C 48.99	H 7.19	N 14.28	O 5.44	Cl 24.1

5 **Exemple n°9 : 6'-méthoxy-3-méthyl-3',4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl-3'-ylamine**

A) Synthèse du 6'-méthoxy-3-méthyl-3'-nitro-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl

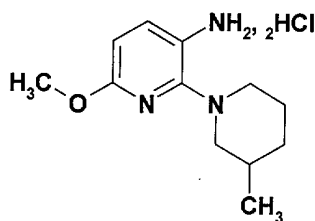
- 10 Dans un ballon tout équipé, on charge 5g (0.027 mole) de produit 2-chloro-3-nitro-6-méthoxypyridine, 50ml d'éthanol et 6.26ml (0.053mol) de 2-méthyl pipéridine.

Le mélange est porté au reflux pendant deux heures sous agitation puis le mélange est versé sur un mélange de glace eau sous agitation. Le précipité formé est essoré et
15 séché sous vide jusqu'à poids constant.

On obtient 6.41g de poudre jaune Rdt= 96,4%.

Analyse en spectrométrie de masse, en spectroscopie de résonance magnétique :
20 conformes.

B) Synthèse du 6'-méthoxy-3-méthyl-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl-3'-ylamine



25

Dans un ballon tout équipé, on charge 6.25g (0.025 mole) de produit 6'-Methoxy-3-méthyl-3'-nitro-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl synthétisé selon le mode opératoire si dessous, 50ml d'éthanol, 20ml de cyclohexène et 2.0 g de palladium sur
30 charbon.

Le mélange est porté au reflux pendant deux heures sous agitation puis le catalyseur est éliminé par filtration puis le filtrat est acidifié par de l'acide chlorhydrique. Après

dilution à l'éther diisopropylique le précipité formé est essoré et séché sous vide jusqu'à poids constant.

On obtient 5.51g de poudre Rdt = 86%.

5

Analyse en spectrométrie de masse, en spectroscopie de résonance magnétique : conformes.

Analyse CHCINO :

10	Trouvée : C 50.31	H 7.22	N 13.99	O 7.33	Cl 20.16
	Calculée : C 48.99	H 7.19	N 14.28	O 5.44	Cl 24.1

15

Exemple n°10: 2-(3'-amino-6'-méthoxy-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl-2-yl)-éthanol

A) Synthèse du 2-(6'-Methoxy-3'-nitro-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl-2-yl)-éthanol :

20 Dans un ballon tout équipé, on charge 5g (0.027 mole) de produit 2-chloro-3-nitro-6-méthoxypyridine, 50ml d'éthanol et 6.78ml (0.053mol) de 2-ethanol pipéridine.

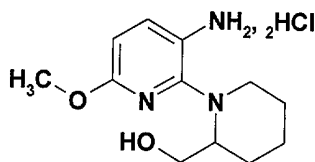
Le mélange est porté au reflux pendant deux heures sous agitation puis le mélange est versé sur un mélange de glace eau sous agitation. Le précipité formé est essoré et
25 séché sous vide jusqu'à poids constant.

On obtient 7.01g de poudre jaune Rdt = 94.1%.

30

Analyse en spectrométrie de masse, en spectroscopie de résonance magnétique : conformes.

B) Synthèse du 2-(3'-amino-6'-méthoxy-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl-2-yl)-éthanol



5

Dans un ballon tout équipé, on charge 6.5g (0.023 mole) de produit 2-(6'-Methoxy-3'-nitro-3,4,5,6-tetrahydro-2H [1,2']bipyridinyl-2-yl)-éthanol synthétisé selon le mode opératoire ci dessous, 50ml d'éthanol, 20ml de cyclohexene et 1.5 g de palladium sur charbon.

10

Le mélange est porté au reflux pendant deux heures sous agitation puis le catalyseur est éliminé par filtration puis le filtrat est acidifié par de l'acide chlorhydrique. Après dilution à l'éther diisopropylique le précipité formé est essoré et séché sous vide jusqu'à poids constant.

15

On obtient 6.46g de poudre Rdt = 97.9%.

Analyse en spectrométrie de masse, en spectroscopie de résonance magnétique : conformes.

20

Analyse CHCINO :

Trouvée : C 48.02	H 7.23	N 12.25	O 12.41	Cl 19.36
Calculée : C 48.16	H 7.15	N 12.96	O 9.87	Cl 21.87

EXEMPLES DE TEINTURE

On a préparé les compositions tinctoriales suivantes

Exemples	1	2
Paraphénylènediamine	$5 \cdot 10^{-3}$ mole	-
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamine)	-	$5 \cdot 10^{-3}$ mole
6-méthoxy-2-pyrrolidin-1-yl-pyridin-3-ylamine	$5 \cdot 10^{-3}$ mole	$5 \cdot 10^{-3}$ mole
Support de teinture	(1)	(1)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

5

Support de teinture (1) pH 7

Alcool éthylique à 96°	20 g
Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,2275gM.A
sel pentasodique de l'acide diethylene triamino pentacétique	0,48 g M.A
Alkyl en C ₈ -C ₁₅ polyglucoside vendu en solution à 60% sous la dénomination ORAMIXCG110 par la société SEPPIC	3,6 g M.A
Alcool benzylique	2,0 g
Polyéthylène glycol à 8 moles d'OE	3,0 g
K ₂ HPO ₄	20,9 g
KH ₂ PO ₄	10,88g

- 10 Au moment de l'emploi, chaque composition est mélangée avec un poids égal d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids). On obtient un pH final de 7, ou 9,5 selon le support utilisé.

Chaque mélange obtenu est appliqué sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs. Après 30 min de pose, les mèches sont lavées avec un shampoing standard, rincées puis séchées.

5

Chaque mèche est évaluée avant et après la teinture dans le système $L^*a^*b^*$, au moyen d'un spectrophotomètre CM 2002 MINOLTA®, (Illuminant D65).

10 Dans l'espace $L^*a^*b^*$, la clarté est indiquée par la valeur L^* sur une échelle de 0 à 100 alors que les coordonnées chromatiques sont exprimées par a^* et b^* qui indiquent deux axes de couleur, a^* l'axe rouge-vert et b^* l'axe jaune-bleu.

15 Selon ce système, plus la valeur de L est élevée, plus la couleur est claire et peu intense. Inversement, plus la valeur de L est faible, plus la couleur est foncée ou très intense.

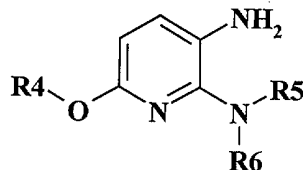
Les résultats de teinture suivants ont été obtenus

20

	Cheveux naturels		
	L^*	a^*	b^*
Exemple 1	22.24	0.1	-3.4
Exemple 2	29.75	-6.68	-9.3

REVENDICATIONS

1. Composition tinctoriale comprenant, dans un milieu de teinture approprié :
- au moins une base d'oxydation
 - 5 - et au moins, à titre de coupleur un composé 6-alcoxy-2,3-diaminopyridine de formule (I) ou l'un de ses sels d'addition correspondants :



Formule (I)

dans laquelle :

- 10 - R_4 représente un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, alcoxy en C_1-C_2 , NR_7R_8 où R_7 et R_8 sont choisis dans un groupe constitué par un atome d'hydrogène, un alkyle en C_1-C_4 , un (poly)hydroxyalkyle en C_2-C_6 , un (poly)aminoalkyle en C_2-C_6 , un amino-hydroxyalkyle en C_2-C_6 ;
- R_5 et R_6 forment avec l'atome d'azote avec lequel ils sont attachés un cycle
- 15 comportant 5 à 8 chaînons dont un ou plusieurs atomes de carbone du cycle carboné peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote éventuellement substitué ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ; ledit cycle ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo
- 20 ou nitroso.

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle R_5 et R_6 d'autre part, forment avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un hétérocycle de 5 à 8 chaînons choisi parmi les hétérocycles pyrrolidine, pipéridine, homopipéridine, pipérazine,
- 25 homopipérazine, diazépane, lesdits cycles pouvant être substitués par un ou plusieurs radicaux choisis parmi :

- (i) alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un hydroxy, amino, (di)alkylamino en C_1-C_2 , carboxy ;
- 30 (ii) hydroxy,
- (iii) amino,

- (iv) (di)alkylamino en C₁-C₂,
- (v) carboxy,
- (vi) carboxamido
- (vii) ou sulfonamido.

5

3. Composition selon la revendication 2, dans laquelle R₅ et R₆ forment un hétérocycle choisi parmi la 2,5-diméthylpyrrolidine, la proline, la 3-hydroxyproline, la 4-hydroxyproline, la 2,4-dicarboxypyrrolidine, la 3-hydroxy-2-hydroxyméthylpyrrolidine, la 2-carboxamidopyrrolidine, la 3-hydroxy-2-carboxamidopyrrolidine, la 2-(diéthylcarboxamido)pyrrolidine, la 2-hydroxyméthyl pyrrolidine, la 3,4-dihydroxy-2-hydroxyméthyl pyrrolidine, la 3-hydroxypyrrolidine, la 3,4-dihydroxy pyrrolidine, la 3-amino pyrrolidine, la 3-méthylamino pyrrolidine, la 4-amino-3-hydroxy pyrrolidine, la 3-hydroxy-4-(2-hydroxyéthyl)amino-pyrrolidine, la 2,6-diméthylpipéridine, la 2-carboxypipéridine, la 2-carboxamidopipéridine, la 2-hydroxyméthylpipéridine, la 3-hydroxy-2-hydroxyméthylpipéridine, 3-hydroxypipéridine, la 4-hydroxypipéridine, la 3-hydroxyméthylpipéridine, l'homopipéridine, la 2-carboxyhomopipéridine, la 2-carboxamidohomopipéridine, le diazépane, le N-méthyl diazépane, le N-(2-hydroxyéthyl)- diazépane.

4. Composition selon la revendication 3, dans laquelle R₅ et R₆ forment un hétérocycle choisi parmi la pyrrolidine, la 3-hydroxypyrrolidine, la 3-aminopyrrolidine, la 3-acétamidopyrrolidine, la 3-(méthylsulfonylamino)-pyrrolidine, la proline, la 3-hydroxyproline, la pipéridine, l'hydroxypipéridine, l'homopipéridine, le diazépane, N-méthyl homopipérazine, la N β-hydroxyéthylhomopipérazine et leurs sels d'addition.

25

5. Composition selon la revendication 4, dans laquelle le composé de formule (I) est choisi parmi :

- la 6-méthoxy-2-pyrrolidin-1-yl-pyridin-3-ylamine ;
- la 2-(2,5-diméthyl-pyrrolidin-1-yl)-6-méthoxy-pyridin-3-ylamine ;
- la 6-méthoxy-2-morpholin-4-yl-pyridin-3-ylamine ;
- le N-[1-(3-amino-6-méthoxy-pyridin-2-yl)-pyrrolidin-3-yl]-acétamide ;
- la 6'-méthoxy-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl-3'-ylamine ;
- la 2-(3'-Amino-6'-methoxy-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl-2-yl)-éthanol ;
- la 6-méthoxy-2-(4-méthyl-pipérazin-1-yl)-pyridin-3-ylamine ;

30

- la 6'-méthoxy-2-méthyl-3, 4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl-3'-ylamine ;
- la 6'-méthoxy-3-méthyl-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl-3'-ylamine;
- la 2-(3'-Amino-6'-méthoxy-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']-bipyridinyl-2-yl)-éthanol ainsi que leurs sels d'addition.

5

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, où la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

10

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle la ou les bases d'oxydation sont chacune présentes en quantité comprise 0,001 et 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

15

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant un ou plusieurs coupleurs additionnels choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphtaléniques et les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition.

20

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle le ou les coupleurs sont présents chacun en quantité comprise entre 0,001 et 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

25

10. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 9, et qu'on révèle la couleur à l'aide d'un agent oxydant.

30

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides et les enzymes oxydases.

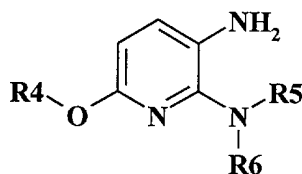
12. Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10 dans lequel l'agent oxydant est mélangé au moment de l'emploi à la composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, dans lequel l'agent oxydant est appliqué sur les fibres simultanément ou séquentiellement à la composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 sous forme d'une composition oxydante.

14. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dans lequel un premier compartiment tinctoriale contient une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 9 et un deuxième compartiment contient une composition oxydante.

15. Utilisation de la composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour la teinture des fibres kératiniques.

16. Composé 6-alcoxy-2,3-diaminepyridine de formule (I) suivante :



Formule (I)

dans laquelle :

- R₄ représente un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, alcoxy en C₁-C₂, NR₇R₈ où R₇ et R₈ sont choisis dans un groupe constitué par un atome d'hydrogène, un alkyle en C₁-C₄, un (poly)hydroxyalkyle en C₂-C₆, un (poly)aminoalkyle en C₂-C₆, un amino-hydroxyalkyle en C₂-C₆ ;
- R₅ et R₆ forment avec l'atome d'azote avec lequel ils sont attachés un cycle comportant 5 à 8 chaînons dont un ou plusieurs atomes de carbone du cycle carboné peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote éventuellement substitué ou de soufre ou par un groupement SO₂, et dont les atomes de carbone peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ; ledit cycle ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo ou nitroso ainsi que ses sels d'addition.

17. Composé selon la revendication 16, dans laquelle R_5 et R_6 d'autre part, forment avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un hétérocycle de 5 à 8 chaînons choisi parmi les hétérocycles pyrrolidine, pipéridine, homopipéridine, pipérazine, homopipérazine, diazépane, lesdits cycles pouvant être substitués par un ou plusieurs radicaux choisis parmi :
- (viii) alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un hydroxy, amino, (di)alkylamino en C_1-C_2 , carboxy ;
 - (ix) hydroxy,
 - (x) amino,
 - (xi) (di)alkylamino en C_1-C_2 ,
 - (xii) carboxy,
 - (xiii) carboxamido
 - (xiv) ou sulfonamido.
18. Composé selon la revendication 17, dans laquelle R_5 et R_6 forment un hétérocycle choisi parmi la 2,5-diméthylpyrrolidine, la proline, la 3-hydroxyproline, la 4-hydroxyproline, la 2,4-dicarboxypyrrolidine, la 3-hydroxy-2-hydroxyméthylpyrrolidine, la 2-carboxamidopyrrolidine, la 3-hydroxy-2-carboxamidopyrrolidine, la 2-(diéthylcarboxamido)pyrrolidine, la 2-hydroxyméthyl pyrrolidine, la 3,4-dihydroxy-2-hydroxyméthyl pyrrolidine, la 3-hydroxypyrrolidine, la 3,4-dihydroxy pyrrolidine, la 3-amino pyrrolidine, la 3-méthylamino pyrrolidine, la 4-amino-3-hydroxy pyrrolidine, la 3-hydroxy-4-(2-hydroxyéthyl)amino-pyrrolidine, la 2,6-diméthylpipéridine, la 2-carboxypipéridine, la 2-carboxamidopipéridine, la 2-hydroxyméthylpipéridine, la 3-hydroxy-2-hydroxyméthylpipéridine, 3-hydroxypipéridine, la 4-hydroxypipéridine, la 3-hydroxyméthylpipéridine, l'homopipéridine, la 2-carboxyhomopipéridine, la 2-carboxamidohomopipéridine, le diazépane, le N-méthyl diazépane, le N-(2-hydroxyéthyl)- diazépane.
19. Composé selon la revendication 18, dans laquelle R_5 et R_6 forment un hétérocycle choisi parmi la pyrrolidine, la 3-hydroxypyrrolidine, la 3-aminopyrrolidine, la 3-acétamidopyrrolidine, la 3-(méthylsulfonylamino)-pyrrolidine, la proline, la 3-hydroxyproline, la pipéridine, l'hydroxypipéridine, l'homopipéridine, le diazépane, N-méthyl homopipérazine, la N β -hydroxyéthylhomopipérazine et leurs sels d'addition.

20. Composé selon la revendication 19, choisi parmi :

- la 6-méthoxy-2-pyrrolidin-1-yl-pyridin-3-ylamine ;
- la 2-(2,5-diméthyl-pyrrolidin-1-yl)-6-méthoxy-pyridin-3-ylamine ;
- 5 - la 6-méthoxy-2-morpholin-4-yl-pyridin-3-ylamine ;
- le N-[1-(3-amino-6-méthoxy-pyridin-2-yl)-pyrrolidin-3-yl]-acétamide ;
- la 6'-méthoxy-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl-3'-ylamine ;
- la 2-(3'-Amino-6'-méthoxy-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl-2-yl)-éthanol ;
- la 6-méthoxy-2-(4-méthyl-pipérazin-1-yl)-pyridin-3-ylamine ;
- 10 - la 6'-méthoxy-2-méthyl-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl-3'-ylamine ;
- la 6'-méthoxy-3-méthyl-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl-3'-ylamine ;
- la 2-(3'-Amino-6'-méthoxy-3,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,2']bipyridinyl-2-yl)-éthanol ainsi que leurs sels d'addition.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 614377
FR 0201710

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 00 43392 A (DRESDEN ARZNEIMITTEL) 27 juillet 2000 (2000-07-27) * page 17; exemple 1 *	16	A61K7/13 C07D401/04 C07D213/74
X	PRUNIER, HERVE ET AL: "Novel and Selective Partial Agonists of 5-HT ₃ Receptors. 2. Synthesis and Biological Evaluation of Piperazinopyridopyrrolopyrazines, Piperazinopyrroloquinoxalines, and Piperazinopyridopyrroloquinoxalines" JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY., vol. 40, no. 12, 1997, pages 1808-1819, XP002218035 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. WASHINGTON., US ISSN: 0022-2623 composé 25b	16	
A	US 4 784 667 A (MAAK NORBERT ET AL) 15 novembre 1988 (1988-11-15) * le document en entier *	1,10, 14-16	
D	& DE 32 33 540 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 15 mars 1984 (1984-03-15)		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C07D A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 octobre 2002		Bosma, P	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0201710 FA 614377**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **24-10-2002**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0043392	A	27-07-2000	DE	19902082 A1	27-07-2000
			DE	19961302 A1	21-06-2001
			AU	2291200 A	07-08-2000
			BG	105714 A	28-02-2002
			BR	0007613 A	30-10-2001
			CN	1344268 T	10-04-2002
			CZ	20012627 A3	16-01-2002
			WO	0043392 A2	27-07-2000
			EP	1144410 A2	17-10-2001
			HU	0105132 A2	29-05-2002
			LT	2001078 A	26-08-2002
			LV	12793 A	20-02-2002
			NO	20013334 A	05-07-2001
			TR	200102121 T2	21-01-2002
US 4784667	A	15-11-1988	DE	3233540 A1	15-03-1984
			AT	21029 T	15-08-1986
			DE	3364954 D1	04-09-1986
			EP	0106987 A1	02-05-1984
			JP	1744714 C	25-03-1993
			JP	4029643 B	19-05-1992
			JP	59067216 A	16-04-1984