



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2487748 A1 2005/06/01

(21) **2 487 748**

(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(22) Date de dépôt/Filing Date: 2004/12/01

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2005/06/01

(30) Priorités/Priorities: 2003/12/01 (0350950) FR;
2004/02/18 (0450297) FR

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ A61K 7/13, A61K 7/135, C07D 231/20,
C07D 487/04

(71) Demandeur/Applicant:
L'OREAL, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
VIDAL, LAURENT, FR;
FADLI, AZIZ, FR

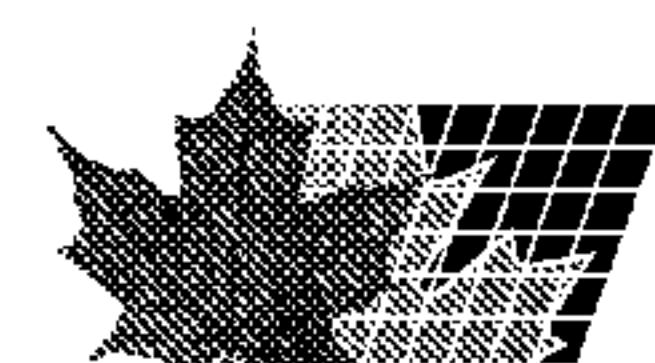
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COMPOSITION POUR LA TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT AU MOINS UN DERIVE
DE DIAMINO-N, N-DIHYDROPYRAZOLONE

(54) Title: COMPOSITION FOR DYEING KERATINOUS FIBRES CONTAINING AT LEAST ONE DERIVATIVE OF
DIAMINO-N,N-DIHYDROPYRAZOLONE

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention a pour objet une composition pour la teinture des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins un dérivé de diamino-N,N-dihydropyrazolone, à titre de base d'oxydation et un procédé la mettant en oeuvre. Elle a de même pour objet des dérivés d'amino-N,N-dihydropyrazolone ou un de ses sels d'addition ainsi que des dérivés de diamino-N,N-dihydropyrazolone ou un de ses sels d'addition en tant que tels et leur obtention. La présente invention permet en particulier d'obtenir une coloration des fibres kératiniques, tenace, résistante à la lumière et au lavage.



ABRÉGÉ

L'invention a pour objet une composition pour la teinture des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins un dérivé de diamino-N,N-dihydropyrazolone, à titre de base d'oxydation et un procédé la mettant en œuvre. Elle a de même pour objet des dérivés d'amino-N,N-dihydropyrazolone ou un de ses sels d'addition ainsi que des dérivés de diamino-N,N-dihydropyrazolone ou un de ses sels d'addition en tant que tels et leur obtention. La présente invention permet en particulier d'obtenir une coloration des fibres kératiniques, tenace, résistante à la lumière et au lavage.

**COMPOSITION POUR LA TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES
COMPRENANT AU MOINS UN DERIVE DE DIAMINO-N,N-DIHYDRO-
PYRAZOLONE**

5 L'invention a pour objet une composition pour la teinture des fibres
kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux,
comprenant au moins un dérivé de diamino-N,N-dihydropyrazolone ou un de ses sels
d'addition à titre de base d'oxydation et un procédé la mettant en œuvre. Elle a de
même pour objet des dérivés d'amino-N,N-dihydropyrazolone ainsi que des dérivés de
10 diamino-N,N-dihydropyrazolone ou un de ses sels d'addition en tant que tels et leur
obtention.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques, et en particulier les fibres
kératiniques humaines telles que les cheveux, avec des compositions tinctoriales
comprenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou para-
15 phénylènediamines, des ortho ou para-aminophénols, des composés hétérocycliques
tels que des dérivés de daminopyrazole, des dérivés de pyrazolo[1,5-a]pyrimidine, des
dérivés de pyrimidine, des dérivés de pyridine, des dérivés de 5,6-dihydroxyindole, des
dérivés de 5,6-dihydroxyindoline appelés généralement bases d'oxydation. Les
précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés
20 incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner
naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés ou
colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces
bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces
25 derniers étant choisis notamment parmi les méta-phénylènediamines, les méta-
aminophénols, les méta-hydroxyphénols et certains composés hétérocycliques tels que
par exemple des dérivés de pyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazoles, des dérivés de
pyrazolo[3,2-c]-1,2,4-triazoles, des dérivés de pyrazolo[1,5-a]pyrimidines, des dérivés
de pyridine, des dérivés de pyrazol-5-one, des dérivés d'indoline et des dérivés
30 d'indole.

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
35 inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans
l'intensité souhaitée, 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 peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine. Ils doivent également présenter une bonne stabilité chimique dans les formulations. Ils doivent présenter un bon profil toxicologique.

L'utilisation de base d'oxydation telle que les dérivés de para-phénylènediamine et de para-aminophénol permettent d'obtenir une gamme de couleurs assez large à pH basique sans toutefois atteindre des nuances de bonne chromaticité tout en conférant aux cheveux d'excellentes propriétés d'intensité de couleur, de variété de nuances, d'uniformité de la couleur et de la ténacité aux agents extérieurs.

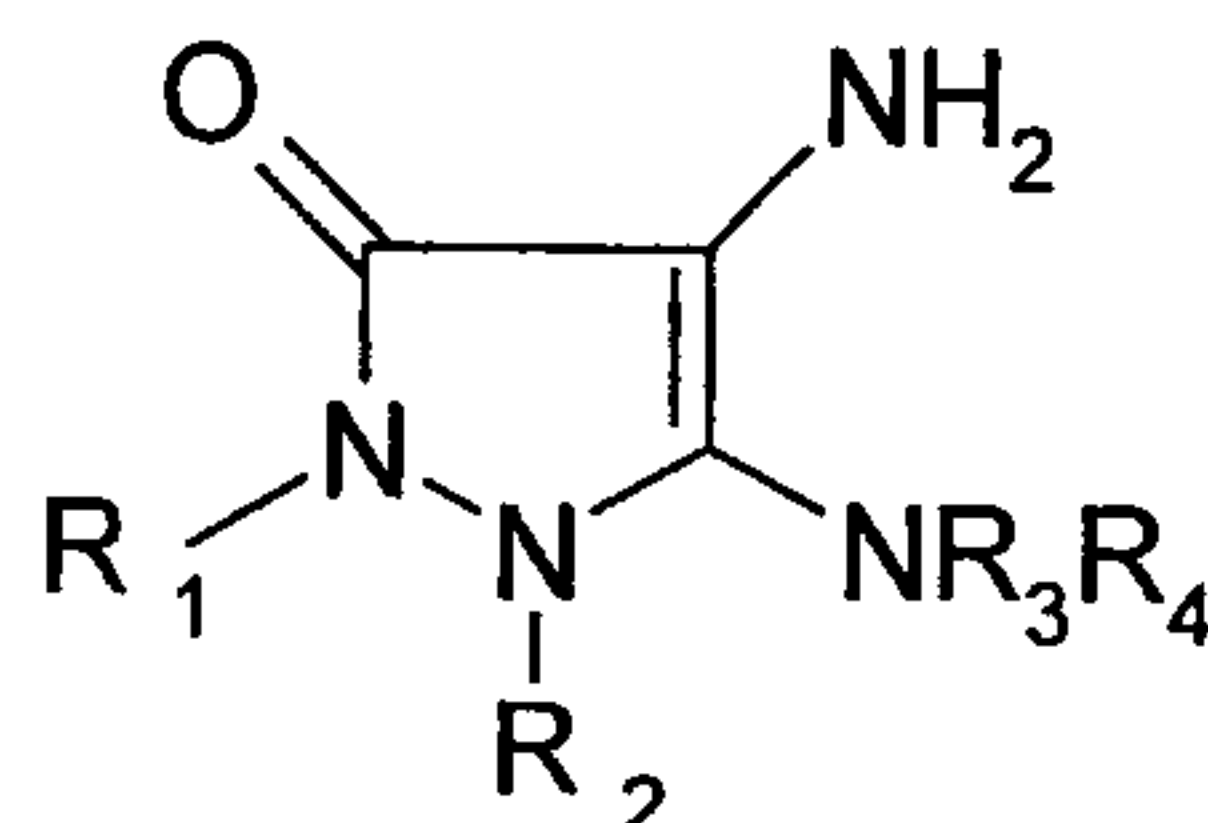
L'utilisation de ces bases à pH neutre est de plus inefficace pour atteindre une gamme de nuances variées, en particuliers pour les nuances chaudes.

Il a été déjà proposé dans le brevet DE3843892 d'utiliser certains dérivés de diaminopyrazoles, notamment pour les nuances rouge à rouge cuivrée. Cependant, cette proposition ne permet pas d'atteindre de bonnes propriétés de chromaticité, de résistance aux agents extérieurs telle que le lavage et la lumière. De plus, l'étendue de la gamme des nuances est limitée.

Or, la demanderesse a découvert de façon totalement surprenante, que de nouveaux composés de diamino-N,N-dihydro-pyrazolone de formule (I) conviennent pour une utilisation comme précurseurs de coloration d'oxydation et permettent d'obtenir une coloration aux nuances variées, puissante, chromatique, esthétique, peu sélective et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux tels que les shampooings, la lumière, la sueur et les déformations permanentes.

La demanderesse a également découvert de façon surprenante que les colorations obtenues à pH neutre sont intenses.

La présente invention a donc pour objet une composition tinctoriale des fibres kératiniques comprenant, dans un milieu de teinture approprié, à titre de base d'oxydation, au moins un dérivé de la diamino-N,N-dihydro-pyrazolone de formule (I) ou l'un de ses sels d'addition :



(I)

dans laquelle :

R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent :

- un radical alkyle en C_1 - C_6 linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un radical OR_5 , un radical NR_6R_7 , un radical carboxy, un radical sulfonique, un radical carboxamido $CONR_6R_7$, un radical sulfonamido $SO_2NR_6R_7$, un hétéroaryle, un aryle éventuellement substitué par un groupe $(C_1$ - $C_4)$ alkyle, un hydroxy, un alcoxy en C_1 - C_2 , un amino, un (di)alkyl(C_1 - C_2)amino;
- un radical aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs $(C_1$ - $C_4)$ alkyle, hydroxy, alcoxy en C_1 - C_2 , amino, (di)alkyl(C_1 - C_2)amino ;
- un radical hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi $(C_1$ - $C_4)$ alkyle, $(C_1$ - $C_2)$ alcoxy;

R_3 et R_4 peuvent représenter également un atome d'hydrogène ;

- R_5 , R_6 et R_7 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_4 éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un hydroxy, un alcoxy en C_1 - C_2 , un carboxamido $CONR_8R_9$, un sulfonyle SO_2R_8 , un aryle éventuellement substitué par un $(C_1$ - $C_4)$ alkyle, un hydroxy, un alcoxy en C_1 - C_2 , un amino, un (di)alkyl(C_1 - C_2)amino ; un aryle éventuellement substitué par un $(C_1$ - $C_4)$ alkyle , un hydroxy, un alcoxy en C_1 - C_2 , un amino, un (di)alkyl(C_1 - C_2)amino ;

R_6 et R_7 , identiques ou différents, peuvent représenter également un radical carboxamido $CONR_8R_9$; un sulfonyle SO_2R_8 ;

- R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; radical alkyle en C_1 - C_4 linéaire ou ramifié éventuellement substitués par un ou plusieurs hydroxy, alcoxy en C_1 - C_2 ;

- R_1 et R_2 d'une part, et R_3 et R_4 d'autre part peuvent former avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés, un hétérocycle saturé ou insaturé, comportant 5 à 7 chaînons, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par les atomes d'halogène, les radicaux amino, (di)alkyl(C_1 - C_4)amino, hydroxy, carboxy, carboxamido, $(C_1$ - $C_2)$ alcoxy, les radicaux alkyles en C_1 - C_4 éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux hydroxy, amino, (di)-alkylamino, alcoxy, carboxy, sulfonyle ;

R_3 et R_4 peuvent également former ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons dont les atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène ou d'azote éventuellement substitué.

La présente invention permet en particulier d'obtenir une coloration des
5 fibres kératiniques tenace, résistante à la lumière et au lavage.

Un autre objet de l'invention est un procédé de teinture des fibres kératiniques mettant en œuvre la composition de la présente invention, ainsi que l'utilisation de cette composition pour la teinture des fibres kératiniques.

L'invention a aussi pour objet de nouveaux dérivés d'amino-N,N-dihydro-pyrazolone, ainsi que des dérivés de diamino-N,N-dihydro-pyrazolone.
10

L'invention concerne enfin de nouveaux procédés de synthèse de ces dérivés de (di)amino-N,N-dihydropyrazolone de formules (I') et (I'') ou leurs sels d'addition.

Comme indiqué précédemment, la composition comprend au moins un
15 dérivé de diamino-N,N-dihydro-pyrazolone de formule (I) ou l'un de ses sels d'addition.

Plus particulièrement, dans la formule (I) les radicaux R_1 et R_2 , identiques ou différents, sont choisis parmi

- un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué par un hydroxy, un (C_1-C_2) alcoxy, un amino, un (di)alkyl(C_1-C_2)amino ;
 - un radical phényle.
- 20

De préférence, les radicaux R_1 et R_2 , identiques ou non, sont choisis parmi un radical méthyle, éthyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 2-hydroxypropyle, phényle.

Selon un autre mode de réalisation, les radicaux R_1 et R_2 forment
25 ensemble avec les atomes d'azotes auxquels ils sont rattachés, un cycle à 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué.

De préférence, les radicaux R_1 et R_2 forment ensemble avec les atomes d'azotes auxquels ils sont rattachés, un cycle pyrazolidine, pyridazolidine, éventuellement substitué par un radical alkyle en C_1-C_4 , un hydroxy, un (C_1-C_2) alcoxy,
30 un carboxy, un carboxamido, un amino, un (di)alkyl(C_1-C_2)amino.

De manière encore plus avantageuse, les radicaux R_1 et R_2 forment ensemble avec les atomes d'azotes auxquels ils sont rattachés, un cycle pyrazolidine, pyridazolidine.

En ce qui concerne les radicaux R_3 et R_4 , ces derniers, identiques ou
35 différents, sont plus particulièrement choisis parmi un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1-C_4 linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxy, (C_1-C_2) alcoxy, amino, un (di)alkyl(C_1-C_2)amino ; un radical phényle éventuellement substitué par un radical hydroxy, amino, (C_1-C_2) alcoxy.

De préférence, les radicaux R_3 et R_4 , identiques ou non, sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un méthyle, éthyle, isopropyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 2-hydroxypropyle, 2-carboxyéthyle. Selon un mode de réalisation particulier, les radicaux R_3 et R_4 , représentent un atome d'hydrogène.

5 Selon un autre mode de réalisation, les radicaux R_3 et R_4 forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle à 5 ou 7 chaînons choisi parmi les hétérocycles pyrrolidine, pipéridine, homopipéridine, pipérazine, homopipérazine ; lesdits cycles pouvant être substitués par un ou plusieurs radicaux hydroxy, amino, (di)alkyl(C_1 - C_2)amino, carboxy, carboxamido, alkyle en C_1 - C_4 éventuellement substitué
10 par un ou plusieurs hydroxy, amino, (di)alkylamino en C_1 - C_2 .

Plus particulièrement, les radicaux R_3 et R_4 forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle à 5 ou 7 chaînons choisi parmi la pyrrolidine, le 2,5-diméthylpyrrolidine, l'acide pyrrolidine-2-carboxylique, l'acide 3-hydroxypyrrolidine-2-carboxylique, l'acide 4-hydroxypyrrolidine-2-carboxylique, la 2,4-
15 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 3-diméthylamino-pyrrolidine, la 4-amino-3-hydroxy pyrrolidine, la 3-hydroxy-4-(2-hydroxyéthyl)amino- pyrrolidine, la
20 pipéridine, 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, la homopipéridine, la 2-carboxyhomopipéridine, la 2-carboxamidohomopipéridine, l'homopipérazine, le N-méthyl-homopipérazine, le N-(2-hydroxyéthyl)-homopipérazine.

De préférence, les radicaux R_3 et R_4 forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle à 5 ou 7 chaînons choisi parmi la pyrrolidine, la 3-hydroxypyrrolidine, la 3-aminopyrrolidine, la 3-diméthylamino-pyrrolidine, l'acide
30 pyrrolidine-2-carboxylique, l'acide 3-hydroxypyrrolidine-2-carboxylique, la pipéridine, l'hydroxypipéridine, l'homopipéridine, le diazépane, la N-méthyl homopipérazine, la N- β -hydroxyéthylhomopipérazine.

Conformément à un mode de réalisation encore plus préféré de l'invention, les radicaux R_3 et R_4 forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés
35 un cycle à 5 chaînons tels que la pyrrolidine, la 3-hydroxypyrrolidine, la 3-aminopyrrolidine, la 3-diméthylamino-pyrrolidine.

Les composés de formule (I) peuvent être éventuellement salifiés par des acides minéraux forts tels que par exemple HCl, HBr, HI, H₂SO₄, H₃PO₄, ou des acides organiques tels que, par exemple, l'acide acétique, lactique, tartrique, citrique ou succinique, benzènesulfonique, para-toluènesulfonique, formique, méthanesulfonique.

5 Ils peuvent aussi être sous forme de solvates par exemple un hydrate ou un solvate d'alcool linéaire ou ramifié tel que l'éthanol ou l'isopropanol.

A titre d'exemples de dérivés de formule (I), on peut citer les composés présentés ci-dessous ou leurs sels d'addition.

4,5-diamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one.

10 4-amino-5-méthylamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one.

4-amino-5-diméthylamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one.

4-amino-5-(2-hydroxyéthyl)amino-1,2-diméthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one.

4-amino-5-(pyrrolidin-1-yl)-1,2-diméthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one.

4-amino-5-(pipéridin-1-yl)-1,2-diméthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one.

15

4,5-diamino-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one.

4-amino-5-méthylamino-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one.

4-amino-5-diméthylamino-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one.

4-amino-5-(2-hydroxyéthyl)amino-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one.

20

4-amino-5-(pyrrolidin-1-yl)-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one.

4-amino-5-(pipéridin-1-yl)-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one.

4,5-diamino-1,2-diéthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one.

4,5-diamino-1,2-phényl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one.

25

4,5-diamino-1-éthyl-2-méthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one.

4,5-diamino-2-éthyl-1-méthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one.

4,5-diamino-1-phényl-2-méthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one.

4,5-diamino-1-(2-hydroxyéthyl)-2-méthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one.

4,5-diamino-2-(2-hydroxyéthyl)-1-méthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one.

30

2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one

2-amino-3-méthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one

2-amino-3-diméthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one

2-amino-3-éthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one

35

2-amino-3-isopropylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one

2-amino-3-(2-hydroxyéthyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one

2-amino-3-(2-hydroxypropyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one

2-amino-3-bis(2-hydroxyéthyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one

2-amino-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
 2-amino-3-(3-hydroxy-pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
 2-amino-3-(pipéridin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one

5

2,3-diamino-6-hydroxy-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
 2,3-diamino-6-méthyl-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
 2,3-diamino-6-diméthyl-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one

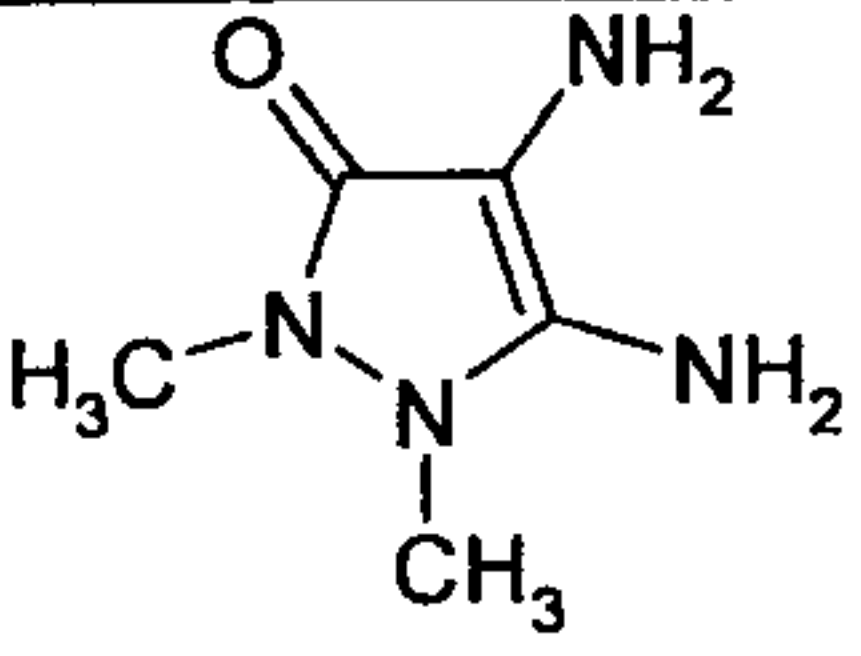
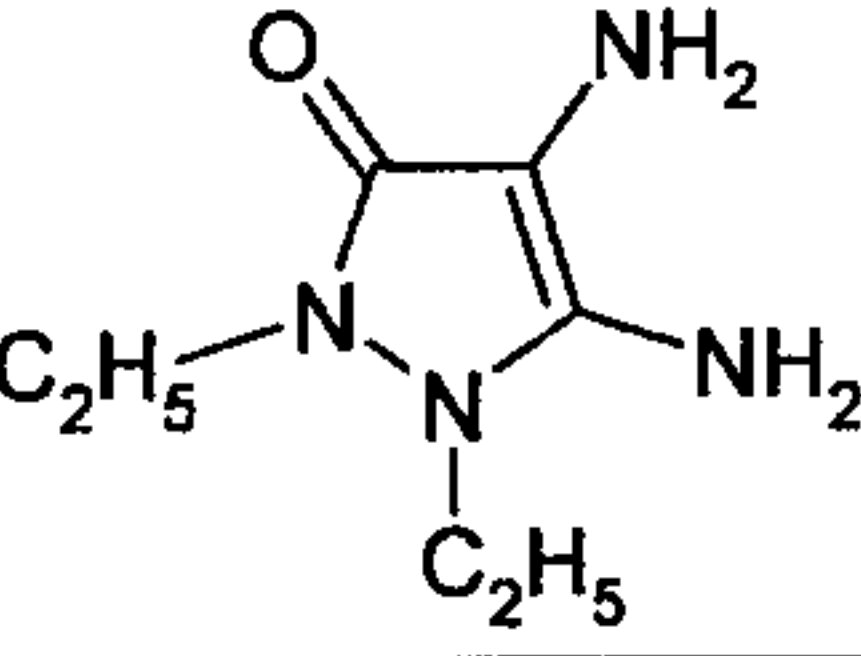
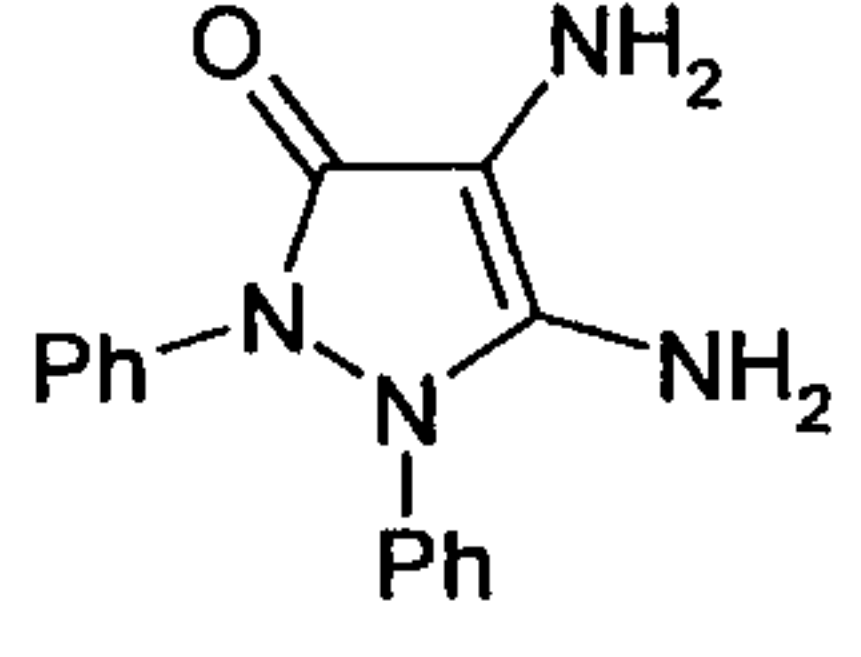
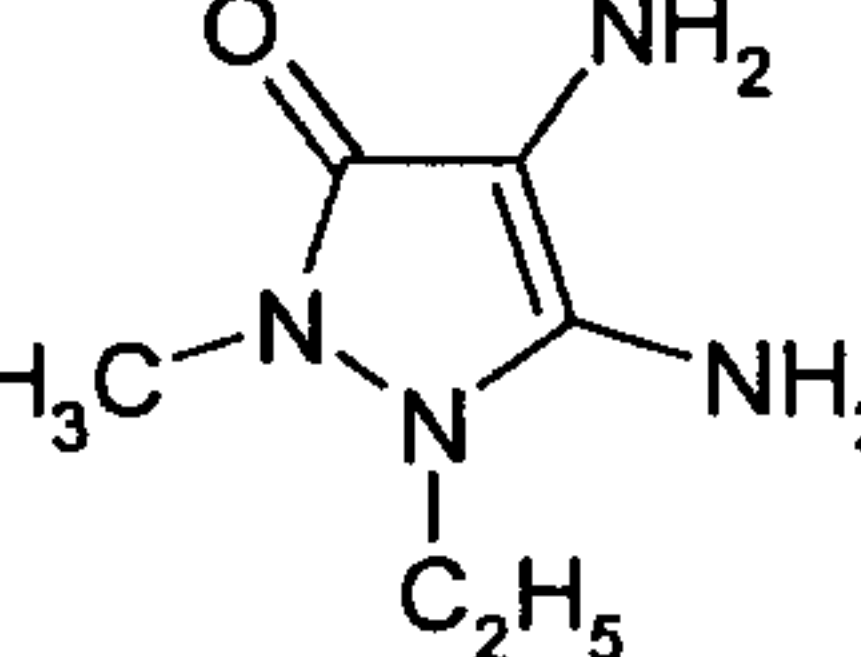
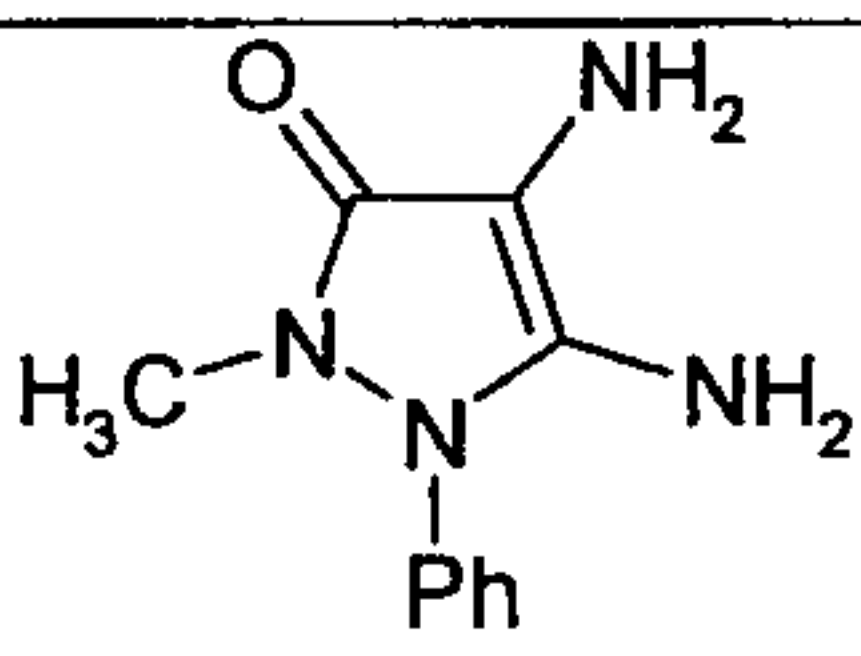
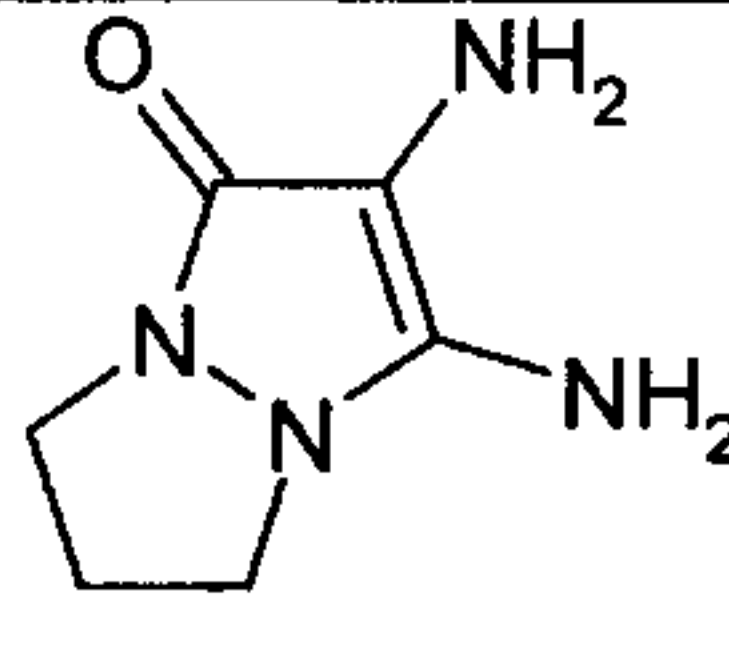
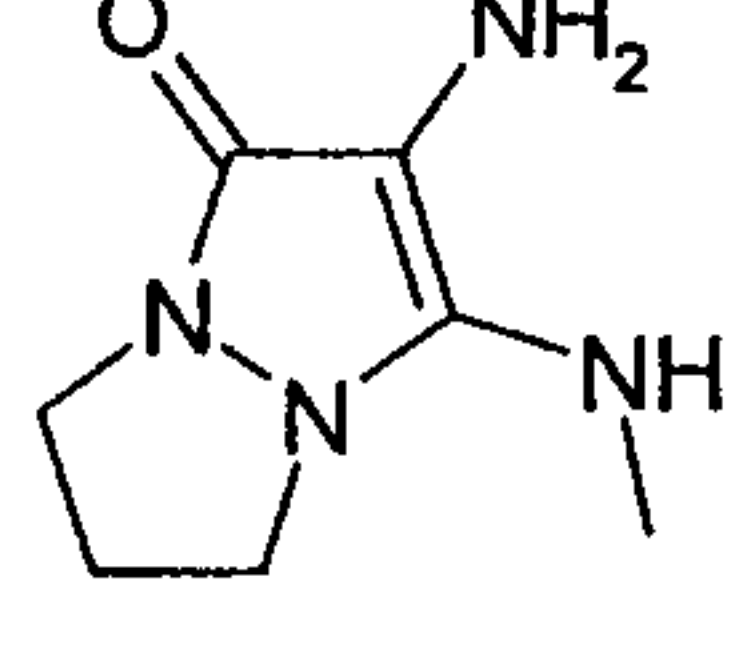
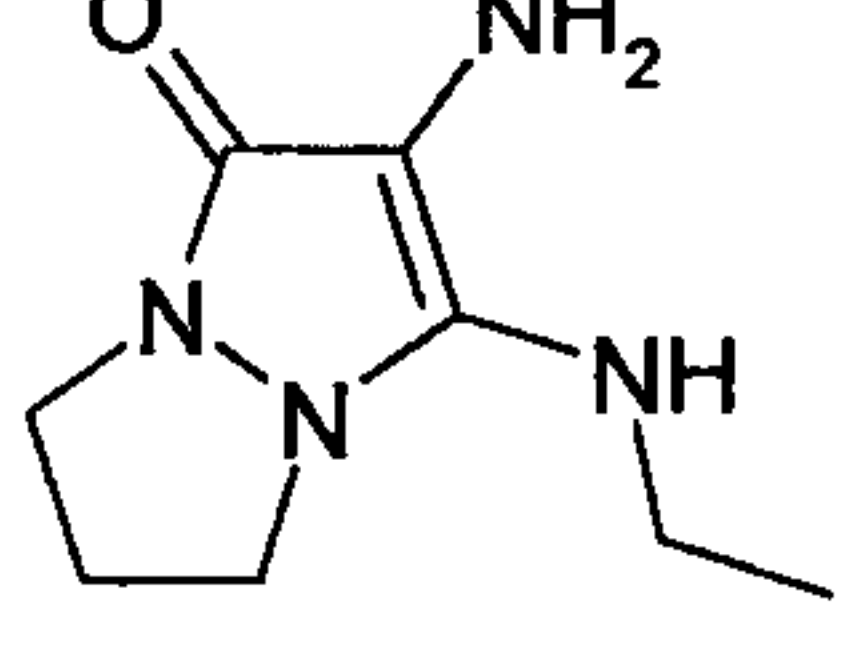
10

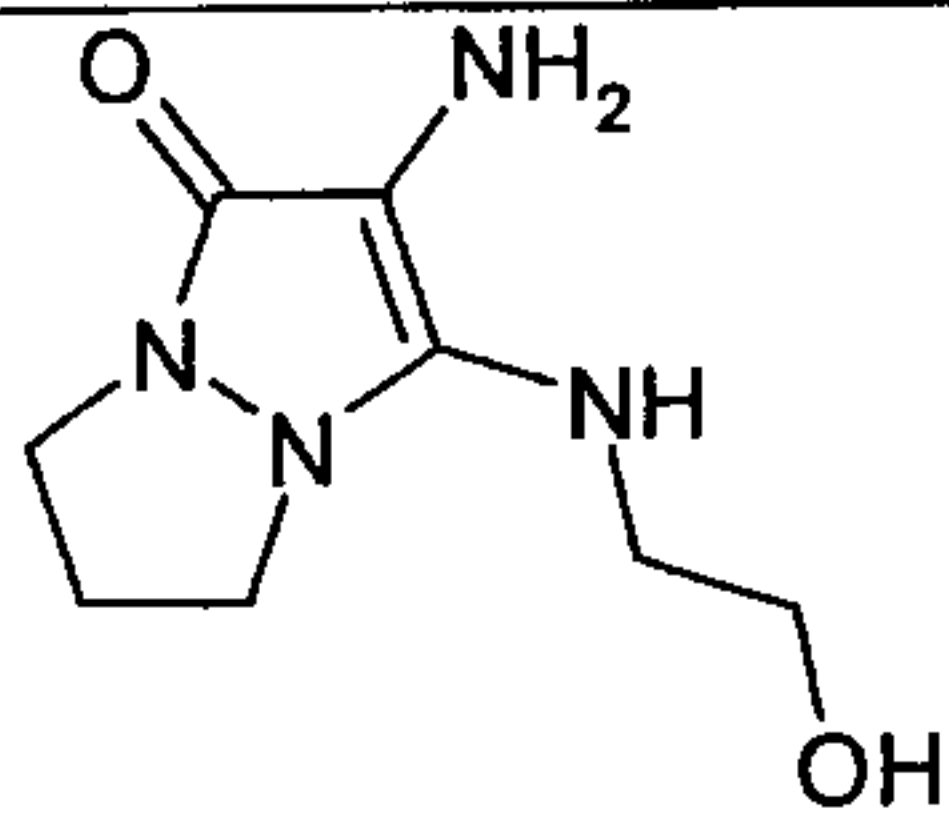
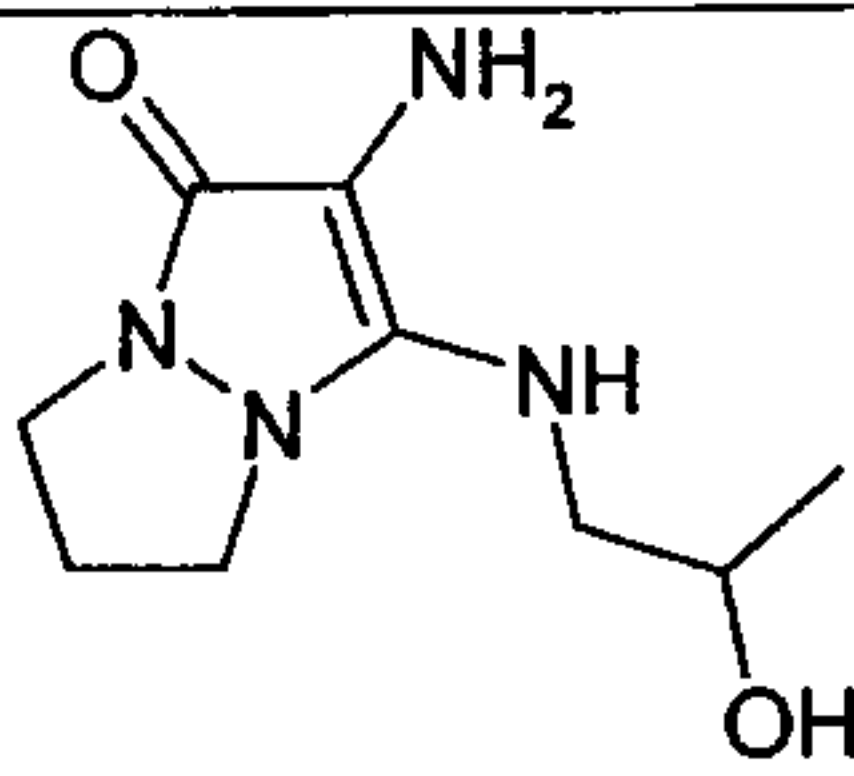
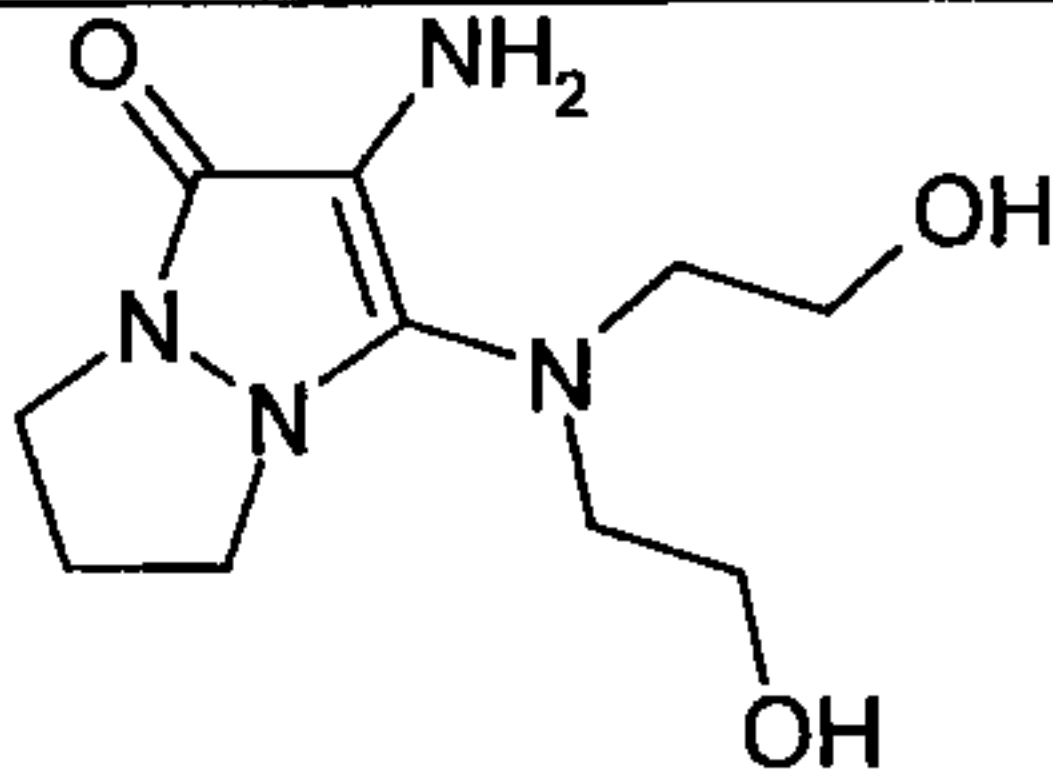
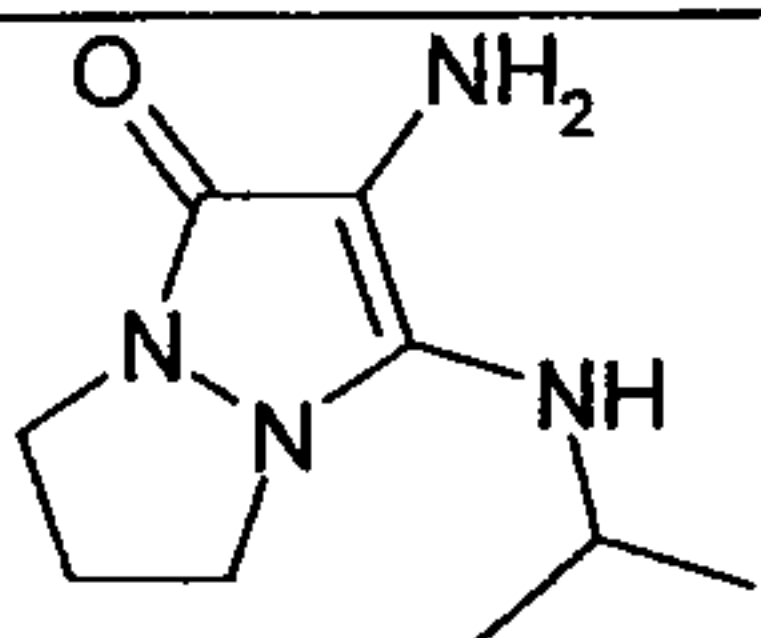
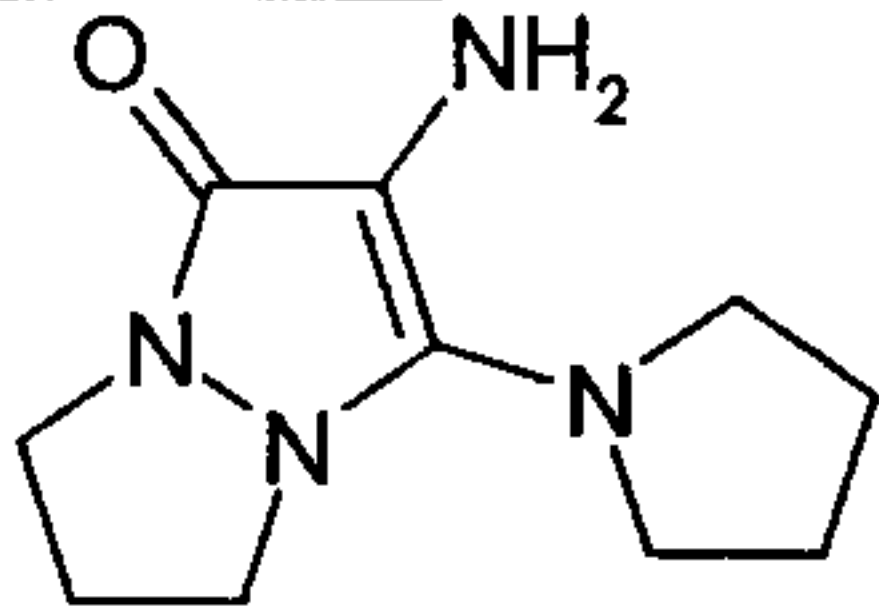
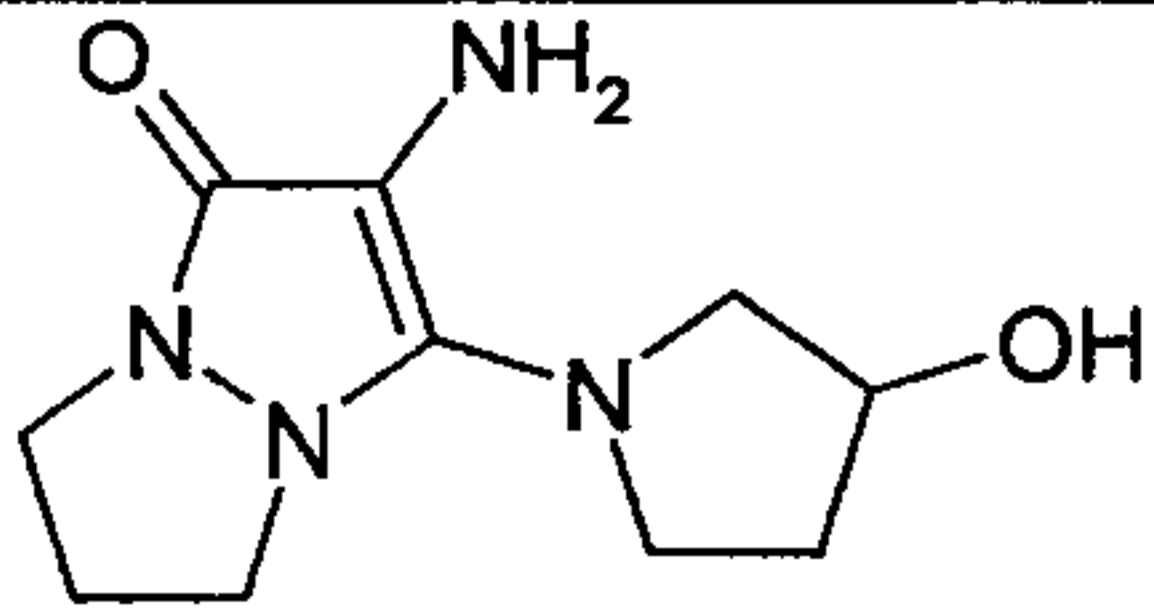
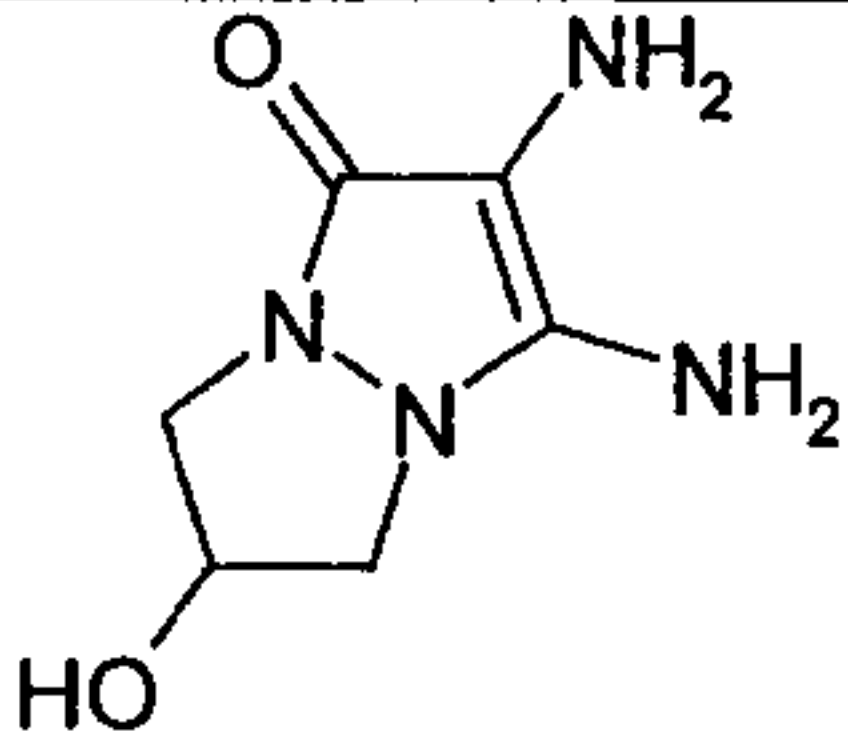
2,3-diamino-5,6,7,8-tétrahydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one
 2,3-diamino-5,8-dihydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one

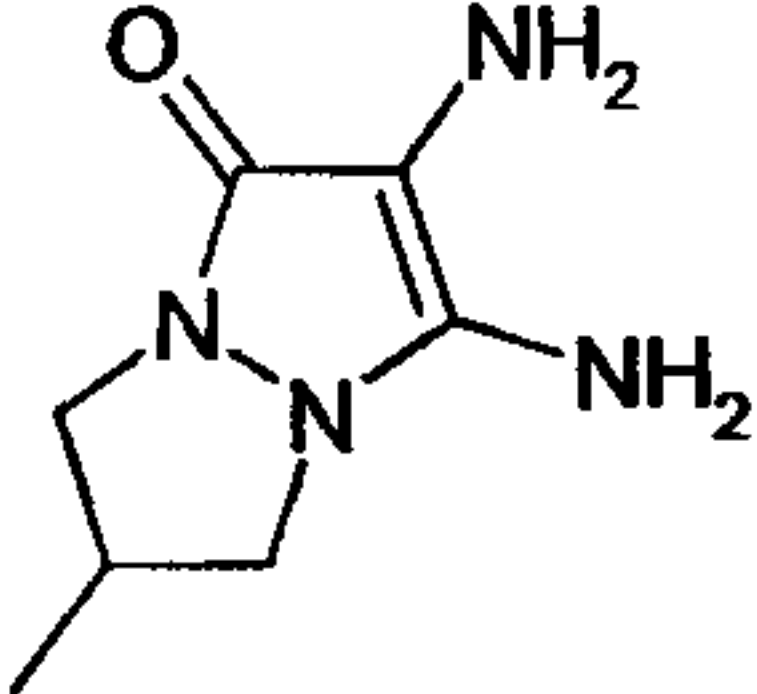
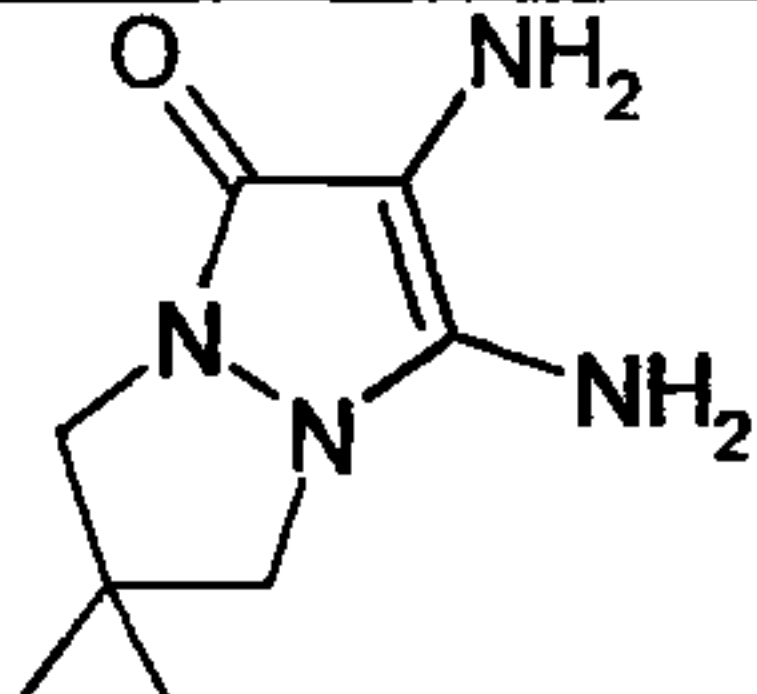
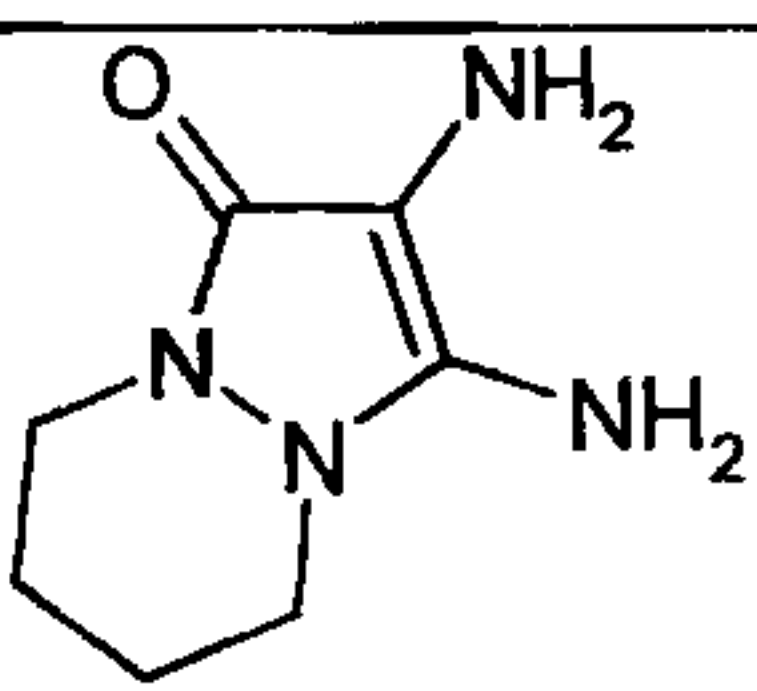
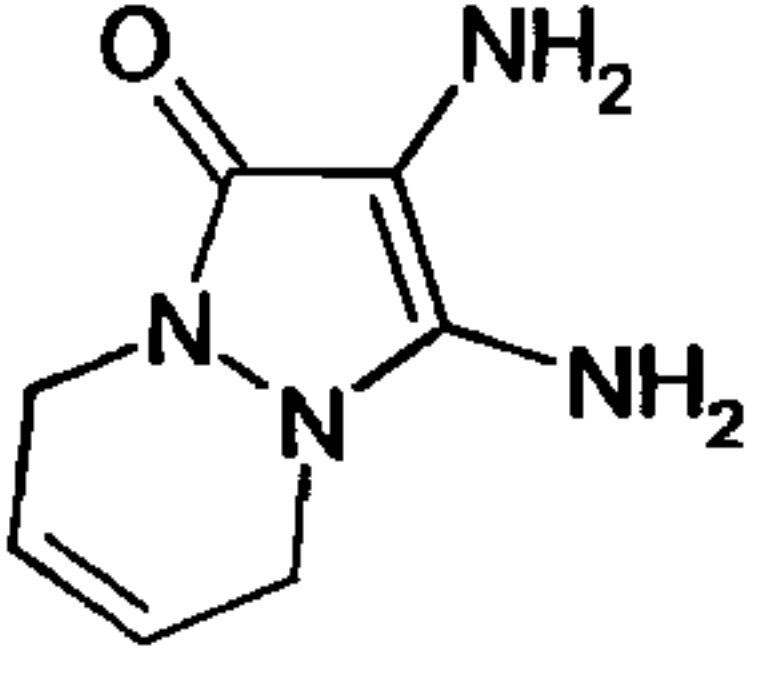
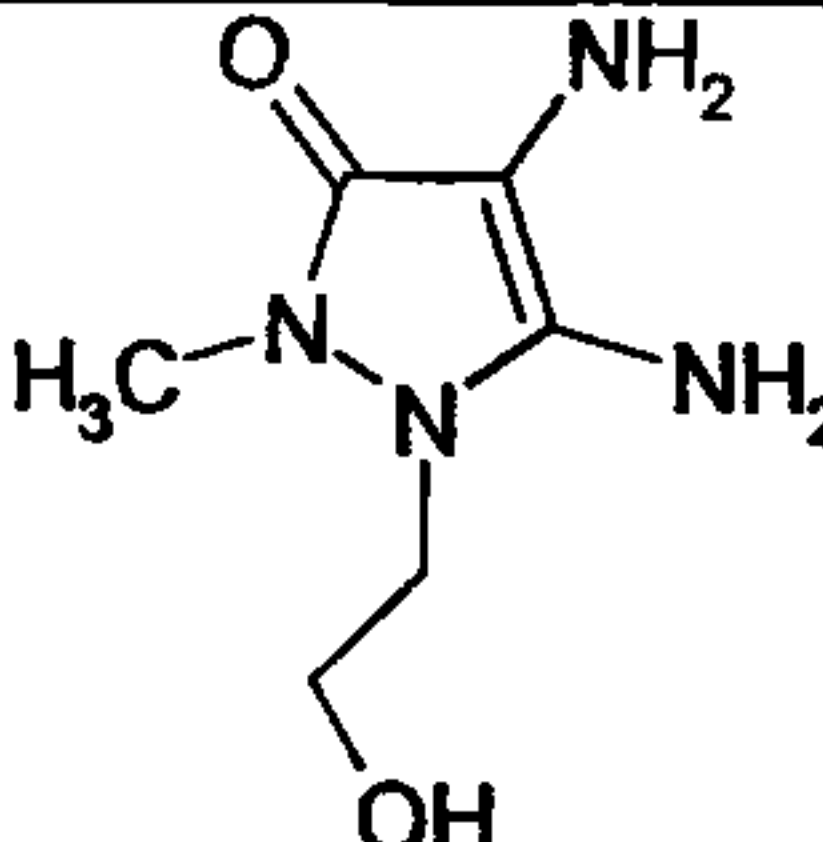
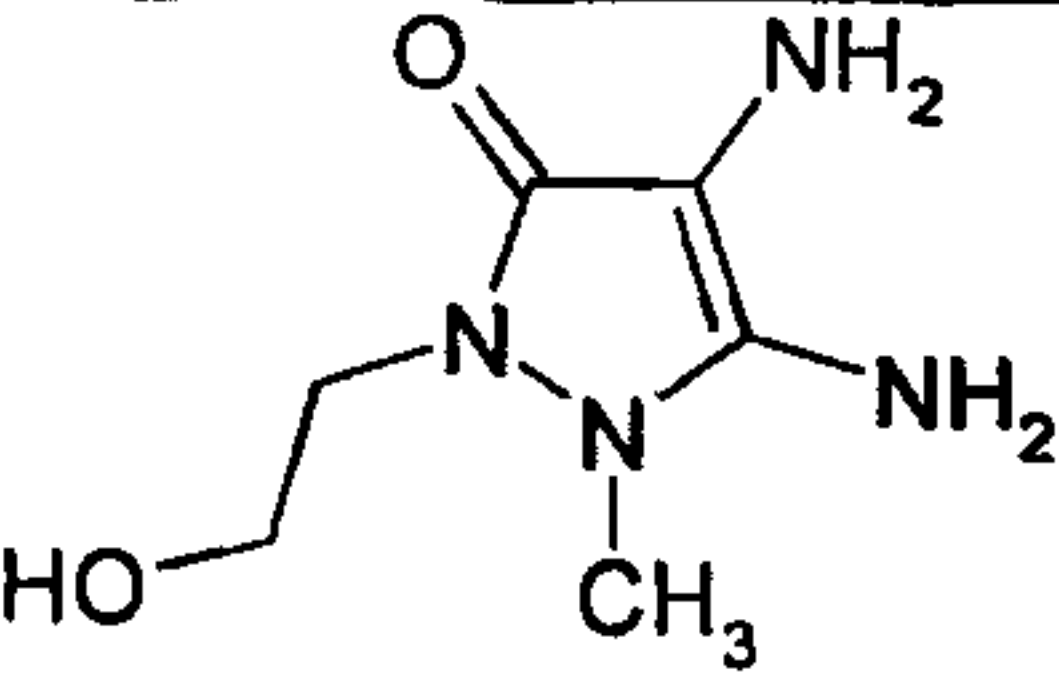
4-Amino-5-diméthylamino-1,2-diethyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one
 4-Amino-1,2-diethyl-5-éthylamino-1,2-dihydro-pyrazol-3-one
 4-Amino-1,2-diethyl-5-isopropylamino-1,2-dihydro-pyrazol-3-one
 4-Amino-1,2-diethyl-5-(2-hydroxy-éthylamino)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one
 4-Amino-5-(2-diméthylamino-éthylamino)-1,2-diethyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one
 4-Amino-5-[bis-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-1,2-diethyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one
 4-Amino-1,2-diethyl-5-(3-imidazol-1-yl-propylamino)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one
 4-Amino-5-diméthylamino-1,2-diethyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one
 4-Amino-1,2-diethyl-5-éthylamino-1,2-dihydro-pyrazol-3-one
 4-Amino-1,2-diethyl-5-isopropylamino-1,2-dihydro-pyrazol-3-one
 4-Amino-1,2-diethyl-5-(2-hydroxy-éthylamino)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one
 4-Amino-5-(2-diméthylamino-éthylamino)-1,2-diethyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one
 4-Amino-5-[bis-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-1,2-diethyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one
 4-Amino-1,2-diethyl-5-(3-imidazol-1-yl-propylamino)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one
 4-Amino-1,2-diethyl-5-(3-hydroxy-pyrrolidin-1-yl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one
 4-Amino-1,2-diethyl-5-pyrrolidin-1-yl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one
 4-Amino-5-(3-diméthylamino-pyrrolidin-1-yl)-1,2-diethyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one
 4-Amino-1,2-diethyl-5-(4-méthyl-piperazin-1-yl)-pyrazolidin-3-one
 2,3-Diamino-6-hydroxy-6,7-dihydro-5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one

dont certains sont figurés ci-dessous pour illustrer les noms par des structures
 chimiques :

15

	4,5-Diamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one
	4,5-Diamino-1,2-diéthyl-1,2-dihydro -pyrazol-3-one
	4,5-Diamino-1,2-diphényl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one
	4,5-Diamino-1-éthyl-2-méthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one
	4,5-Diamino-1-phényl-2-méthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one
	2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
	2-Amino-3-méthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
	2-Amino-3-éthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one

	2-amino-3-(2-hydroxyéthyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
	2-amino-3-(2-hydroxypropyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
	2-amino-3-bis(2-hydroxyéthyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
	2-amino-3-isopropylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
	2-amino-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
	2-amino-3-(3-hydroxy-pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
	2,3-diamino-6-hydroxy-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one

	2,3-diamino-6-méthyl-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
	2,3-diamino-6-diméthyl-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
	2,3-diamino-5,6,7,8-tétrahydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one
	2,3-diamino-5,8-dihydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one
	4,5-diamino-1-(2-hydroxyéthyl)-2-méthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one
	4,5-diamino-2-(2-hydroxyéthyl)-1-méthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one.

Parmi ces composés, les dérivés de diamino-N,N-dihydropyrazolone de formule (I) ou leurs sels d'addition, particulièrement préférés sont les :

- 2,3-Diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
- 5 2-Amino-3-éthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
- 2-Amino-3-isopropylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
- 2-Amino-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one
- 4,5-diamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one.
- 4,5-diamino-1,2-diéthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one.
- 10 4,5-diamino-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one.

2-amino-3-(2-hydroxyéthyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one

2-amino-3-diméthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one

2,3-diamino-5,6,7,8-tétrahydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one

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

La composition tinctoriale de l'invention peut contenir un ou plusieurs coupleurs conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques. Parmi
10 ces coupleurs, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphtaléniques, 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 sésamol, le 1- β -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l' α -naphtol, le 2
20 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.

Dans la composition de la présente invention, le ou les coupleurs sont
25 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 %.

La composition de la présente invention peut en outre comprendre une ou plusieurs bases d'oxydation additionnelles classiquement utilisées en teinture d'oxydation autres que celles décrites précédemment. A titre d'exemple, ces bases
30 d'oxydation additionnelles sont choisies parmi les para-phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les bis-para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les ortho-phénylènediamines, les bases hétérocycliques différentes des dérivés de formule (I) tels que définis précédemment et leurs sels d'addition.

Parmi les para-phénylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, la para-
35 phénylènediamine, la para-toluylènediamine, la 2-chloro para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl para-phénylènediamine, la 2,5-diméthyl para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl para-phénylènediamine, la N,N-diéthyl para-phénylènediamine, la N,N-

dipropyl para-phénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) para-phénylènediamine, 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 para-phénylènediamine, la 2-fluoro para-phénylènediamine, la 2-isopropyl para-phénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) para-phénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl para-phénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) para-phénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) para-phénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) para-phénylènediamine, la N-phényl para-phénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy para-phénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy para-phénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) para-phénylènediamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl para-phénylènediamine, le 2- β -hydroxyéthylamino 5-amino toluène, la 3-hydroxy 1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-phénylènediamines citées ci-dessus, la para-phénylènediamine, la para-toluylènediamine, la 2-isopropyl para-phénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl para-phénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl para-phénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) para-phénylènediamine, la 2-chloro para-phénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy para-phénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférées.

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) 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-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.

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 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 -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

D'autres bases d'oxydation pyridiniques utiles dans la présente invention sont les bases d'oxydation 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines ou leurs sels d'addition décrits par exemple dans la demande de brevet FR 2 801 308. A titre d'exemple, on peut citer la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a] pyridin-3-ylamine ; la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; l'acide 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylique ; la 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-ylamino ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-éthanol ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ; la 3,6-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la 3,4-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine ; la 7-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine ; la 5-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; le 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ; le 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-4-ol ; le 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-6-ol ; le 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-ol ; ainsi que leurs d'addition avec un acide ou avec une base.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 23 59 399 ; JP 88-169571 ; JP 05-63124 ; 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.

5 Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut citer les composés décrits dans les brevets DE 38 43 892, DE 41 33 957 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
10 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
15 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
20 d'addition avec un acide.

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

25 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.

30 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir un ou plusieurs colorants directs pouvant notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzénique, les colorants directs azoïques, les colorants directs méthiniques. Ces colorants directs peuvent être de nature non ionique, anionique ou cationique.

35 Le milieu approprié pour la teinture appelé aussi support de teinture est un milieu cosmétique généralement 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 monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs
5 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 composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

10 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, 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
15 épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des 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
20 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 tinctoriale.

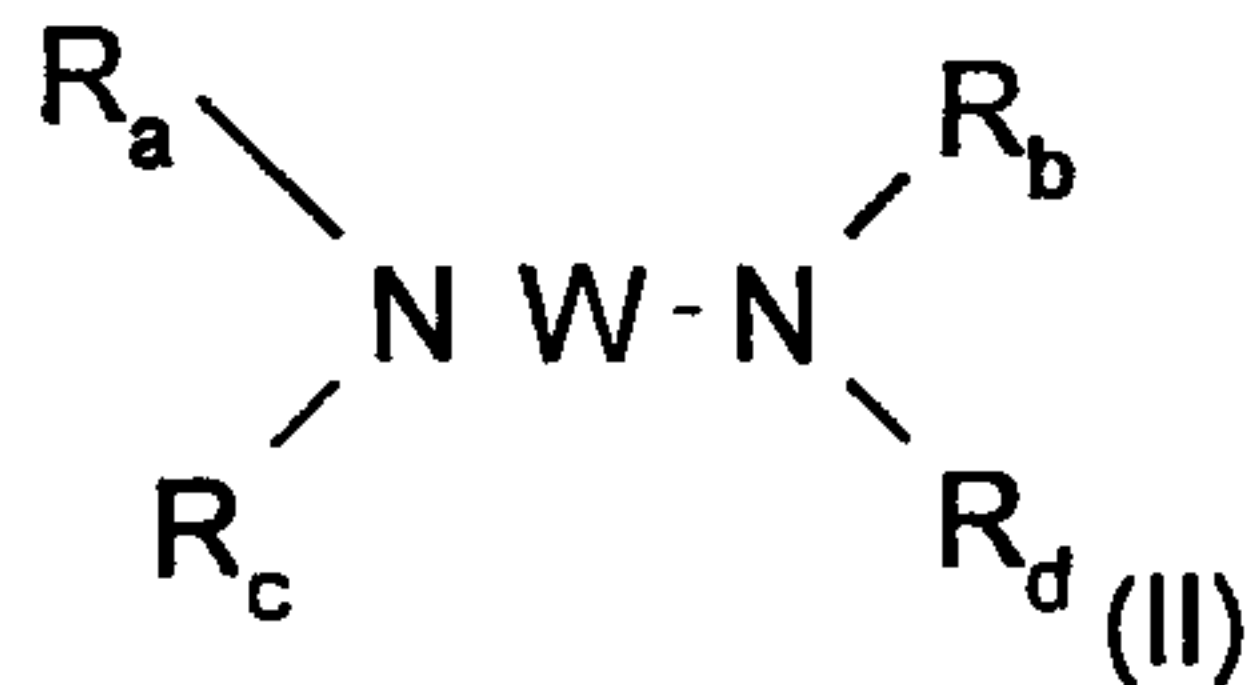
25 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les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

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
30 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.

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.
35

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 (II) suivante :



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.

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.

Le procédé de la présente invention est un procédé dans lequel on applique sur les fibres la composition selon la présente invention telle que définie précédemment, 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 ajouté 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 shampooing, rincées à nouveau puis séchées.

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.

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

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 de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus 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.

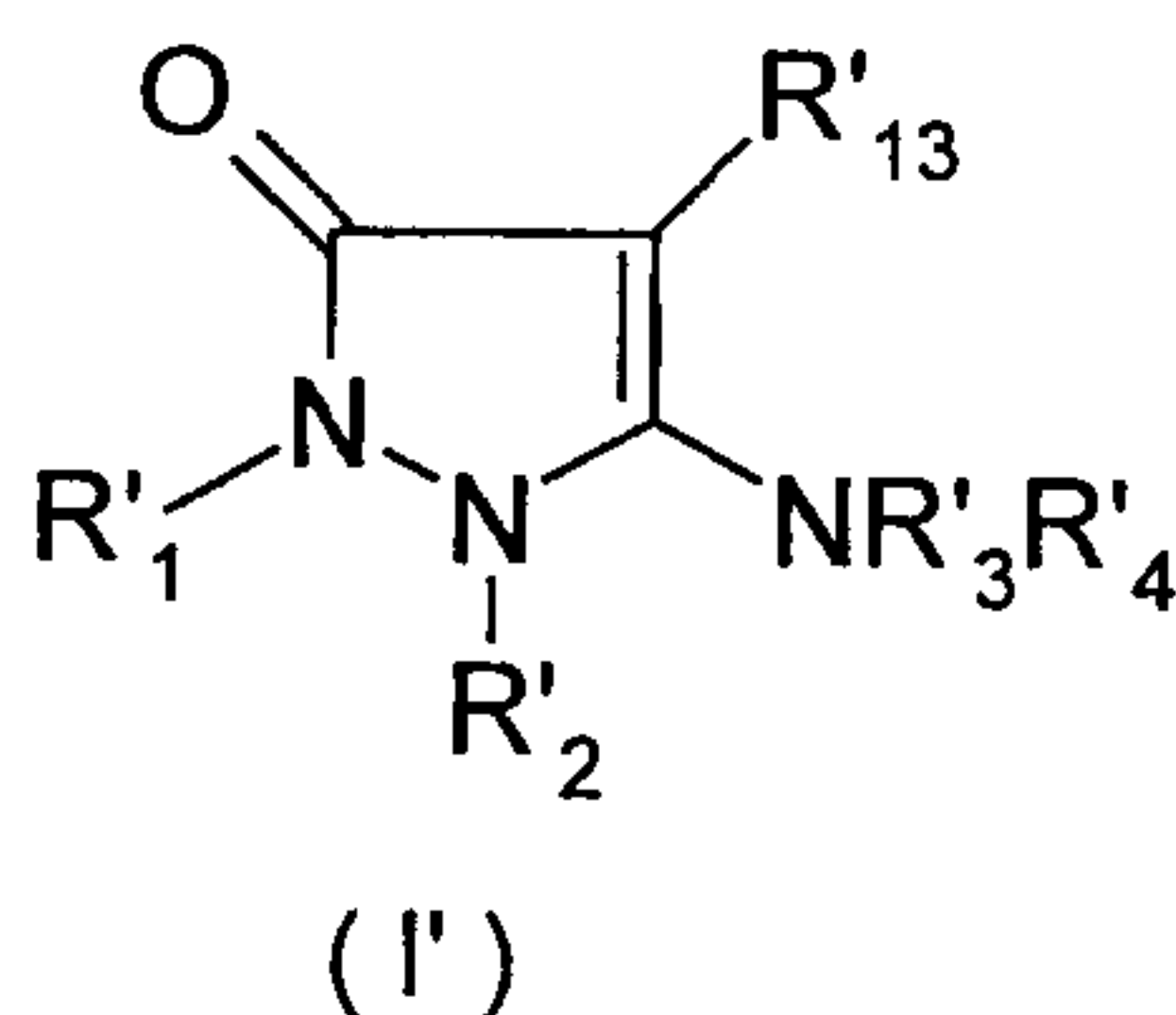
5 La composition prête à l'emploi qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

10 L'invention a aussi pour objet un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture dans lequel un premier compartiment renferme la composition tinctoriale de la présente invention définie ci-dessus et un deuxième compartiment renferme 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 au nom de la demanderesse.

15 A partir de ce dispositif, il est possible de teindre les fibres kératiniques à partir d'un procédé qui comprend le mélange d'une composition tinctoriale comprenant au moins une base d'oxydation de formule (I) avec un agent oxydant, et l'application du mélange obtenu sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

20 La présente invention a également pour objet l'utilisation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, d'un dérivé de diamino-N,N-dihydropyrazolone de formule (I) ou d'un de ses sels d'addition tel que défini précédemment.

25 Constituent également un autre objet de la présente invention, les dérivés d'amino-N,N-dihydro-pyrazolone de formule (I') suivante, et leurs sels d'addition :



formule dans laquelle :

30

R'_1, R'_2, R'_3 et R'_4 ont respectivement les mêmes significations que R_1, R_2, R_3 et R_4, sous réserve que

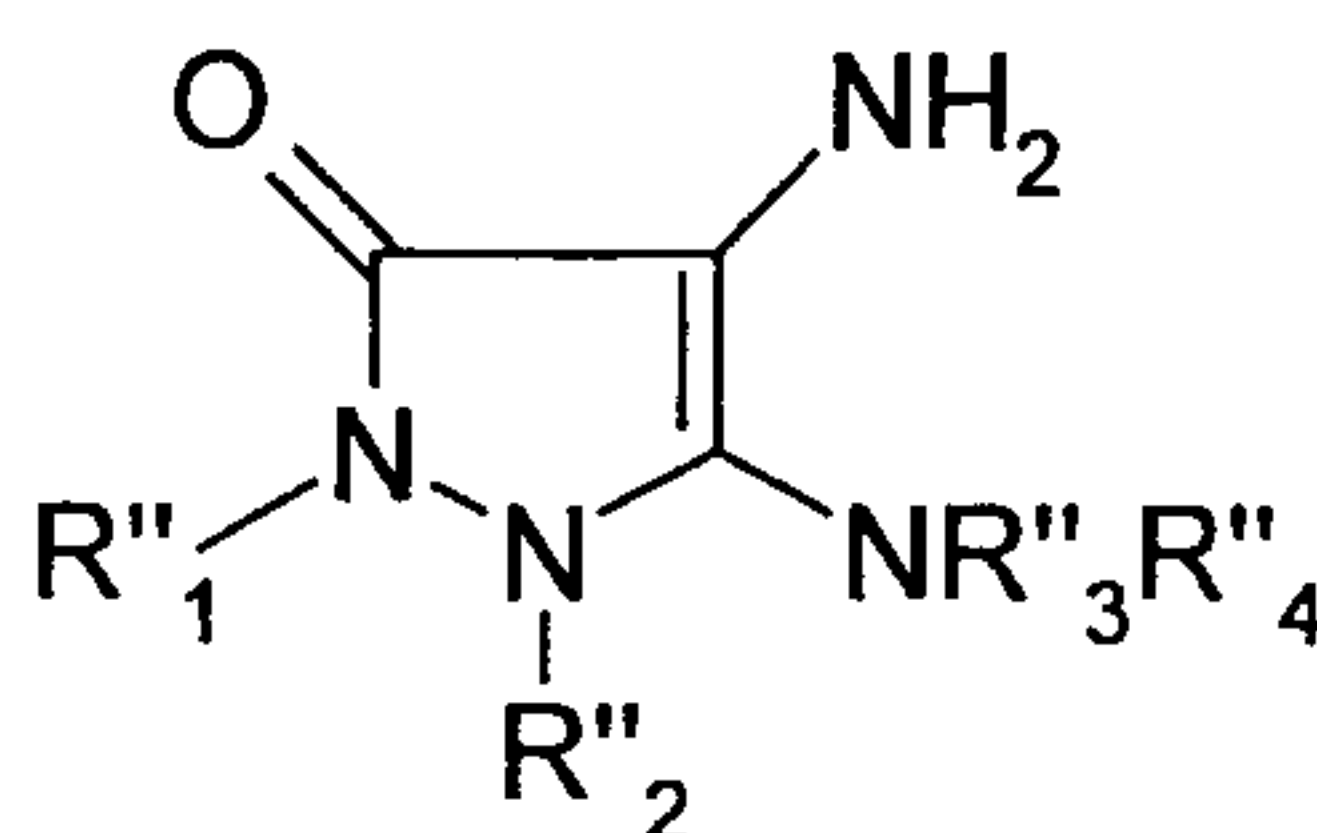
- R'_1 et R'_2 ne représentent pas simultanément un radical méthyle lorsque que R'_3 et R'_4 représentent un atome d'hydrogène et

- R'_{13} ne représente pas un groupe $Ar-N=N-$ lorsque R'_3 et R'_4 représentent simultanément un atome d'hydrogène.

R'_{13} représente un groupe nitro, nitroso ou arylazo $Ar-N=N-$, le radical aryle Ar étant éventuellement substitué par un radical alkyle en C_1-C_4 , amino, (di)alkyl(C_1-C_4)amino, alcoxy en C_1-C_2 , sulfonique, carboxy, halogène.

Tout ce qui a été indiqué précédemment à propos des définitions préférées des radicaux R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , est valable pour R'_1 , R'_2 , R'_3 et R'_4 et ne sera pas repris dans cette partie du texte.

Un autre objet de la présente invention est également constitué par les dérivés de diamino-N,N-dihydro-pyrazolone de formule (I'') suivante, et leurs sels d'addition :



(I'')

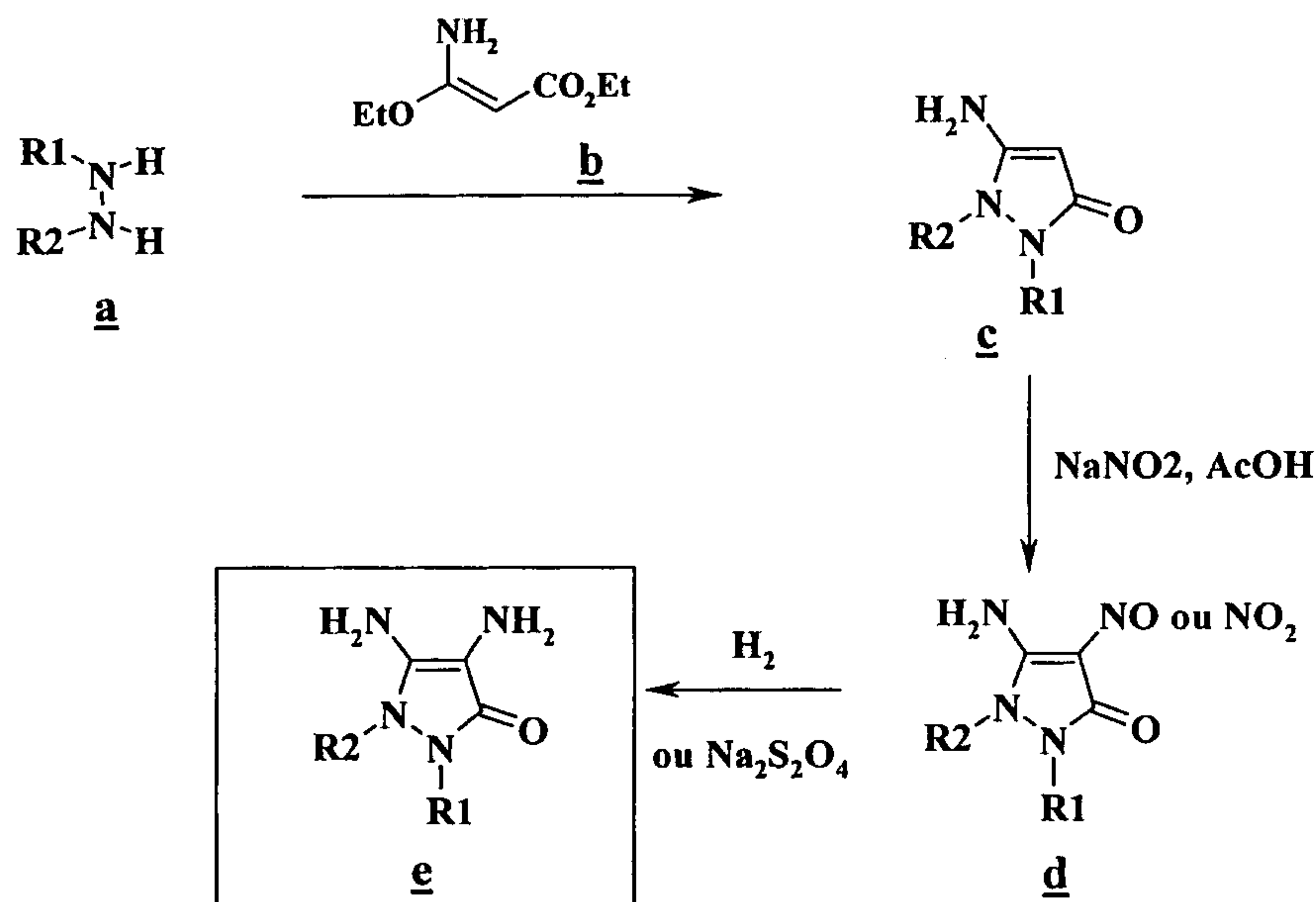
formule dans laquelle R''_1 , R''_2 , R''_3 et R''_4 ont les mêmes significations que celles indiquées auparavant dans le texte pour R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 .

Là encore, tout ce qui a été indiqué précédemment à propos des définitions préférées des radicaux R'_1 , R'_2 , R'_3 et R'_4 , est valable pour R''_1 , R''_2 , R''_3 et R''_4 et ne sera pas repris dans cette partie du texte.

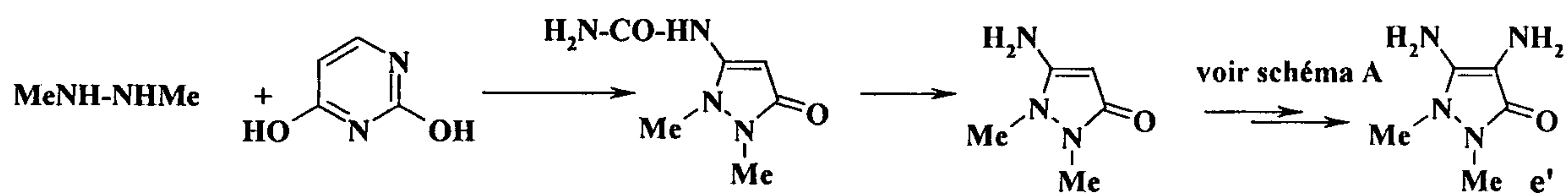
Les dérivés d'amino-N,N-dihydropyrazolone et de diamino-N,N-dihydropyrazolone conformes à l'invention et dont les radicaux R'_3 et R'_4 d'une part et R''_3 et R''_4 d'autre part représentent un atome d'hydrogène peuvent être obtenus à partir d'intermédiaires et de voies de synthèse décrites dans la littérature et notamment dans les références suivantes : J. Het. Chem., 2001, 38(3), 613-616, Helvetica Chimica Acta, 1950, 33, 1183-1194, J.Org.Chem., 23, 2029 (1958), J.Am.Chem.Soc., 73, 3240 (1951), J.Am.Chem.Soc., 84, 590 (1962), Justus Liebig Ann.Chem., 686, 134 (1965), Tetrahedron. Lett., 31, 2859-2862 (1973), les brevets US4128425 et US 2841584 et les références citées.

Suivant ces références, les composés de formule (I) ayant les radicaux R_3 et R_4 égaux à des atomes d'hydrogène peuvent être obtenus à partir de la voie de synthèse représentée sur le schéma A ci-dessous :

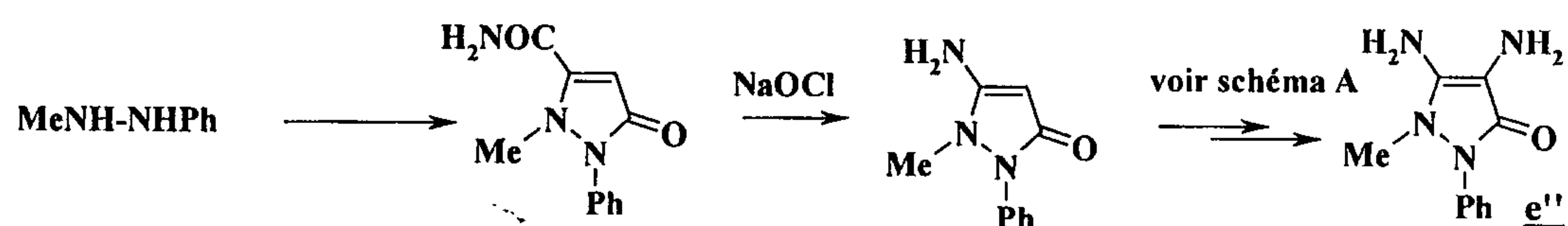
19



5 Les composés conformes à l'invention et dont les radicaux R_1 et R_2 représentent simultanément un groupe méthyle et les radicaux R_3 et R_4 des atomes d'hydrogène peuvent être obtenus en s'inspirant de la méthode décrite dans Justus Lieb. Ann. Chem., 686, 134 (1965) (schéma B) :



15 Les composés conformes à l'invention et dont le radical R_1 représente un groupe méthyle, R_2 un radical phényle, et les radicaux R_3 et R_4 des atomes d'hydrogène peuvent être obtenus en s'inspirant de la méthode décrite dans, J. Org. Chem., 23, 2029 (1958), J. Am. Chem. Soc., 73, 3240 (1951) (schéma C) :



20 Les composés conformes à l'invention et dont les radicaux R_1 et R_2 forment ensemble un cycle à 5 chaînons et dont les radicaux R_3 et R_4 représentent des atomes d'hydrogène peuvent être obtenus en s'inspirant de la méthode décrite dans J. Het. Chem., 2001, 38(3), 613-616 (schéma D) :

20

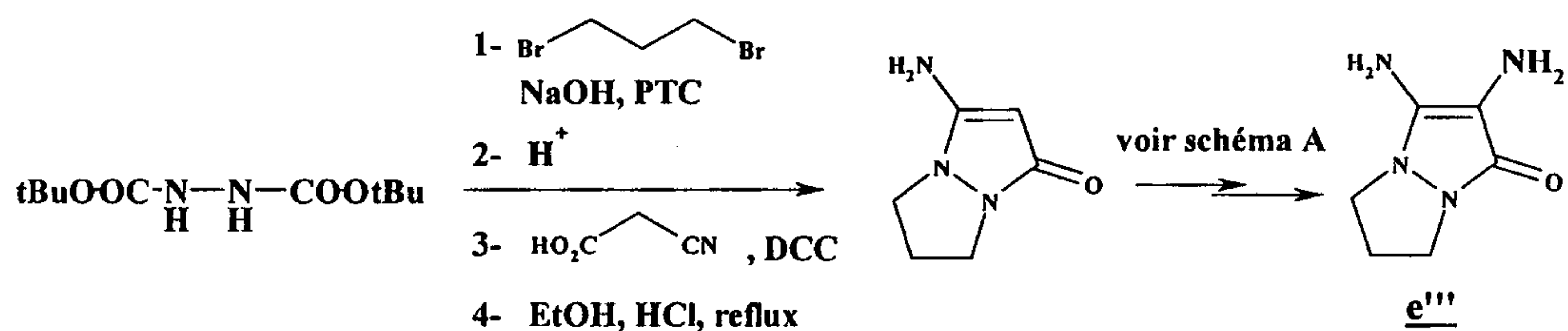


schéma D

5 Selon un nouveau procédé, les composés de formule (I) peuvent être obtenus selon la synthèse illustrée dans le schéma E :

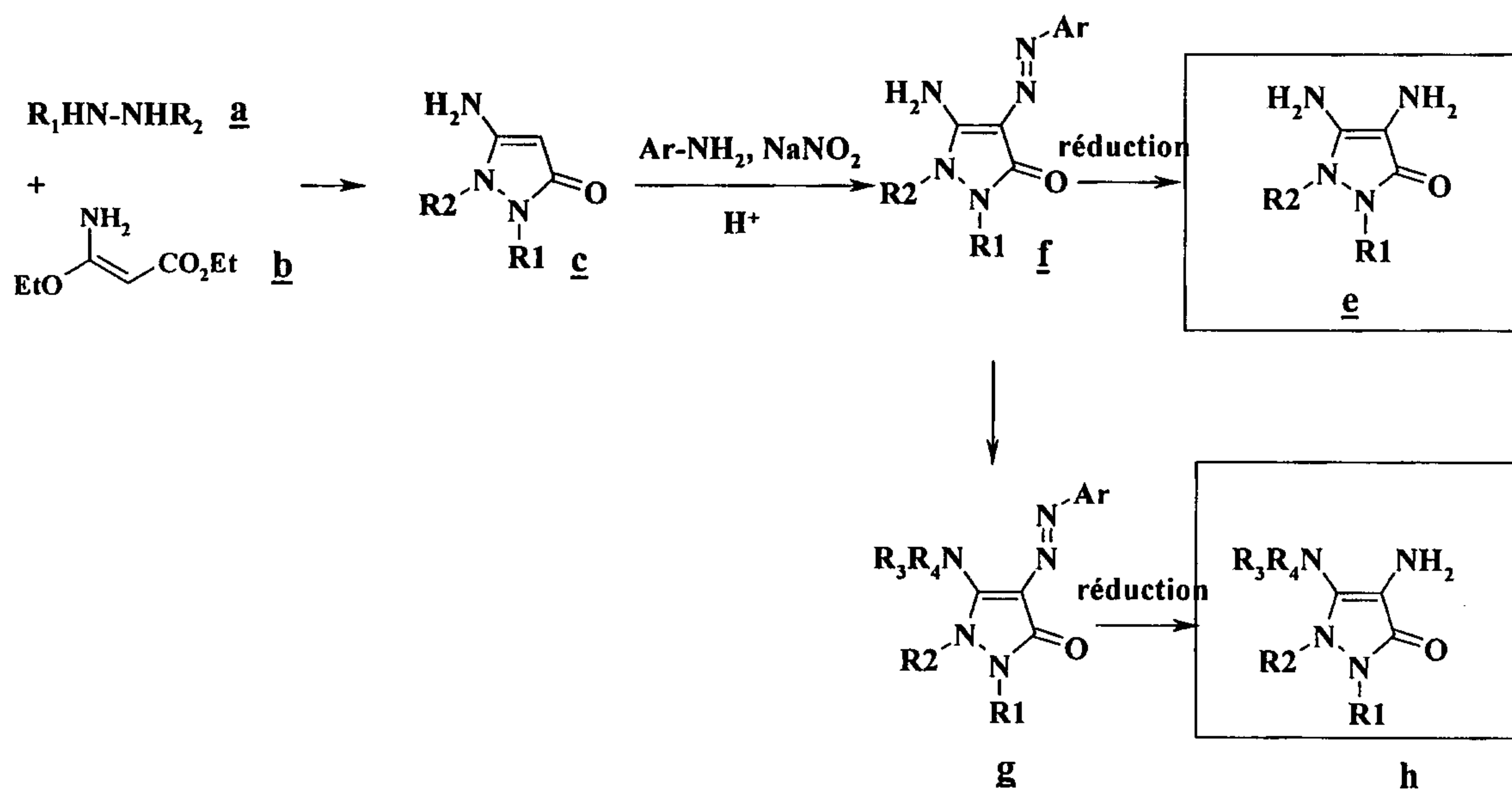


schéma E

10

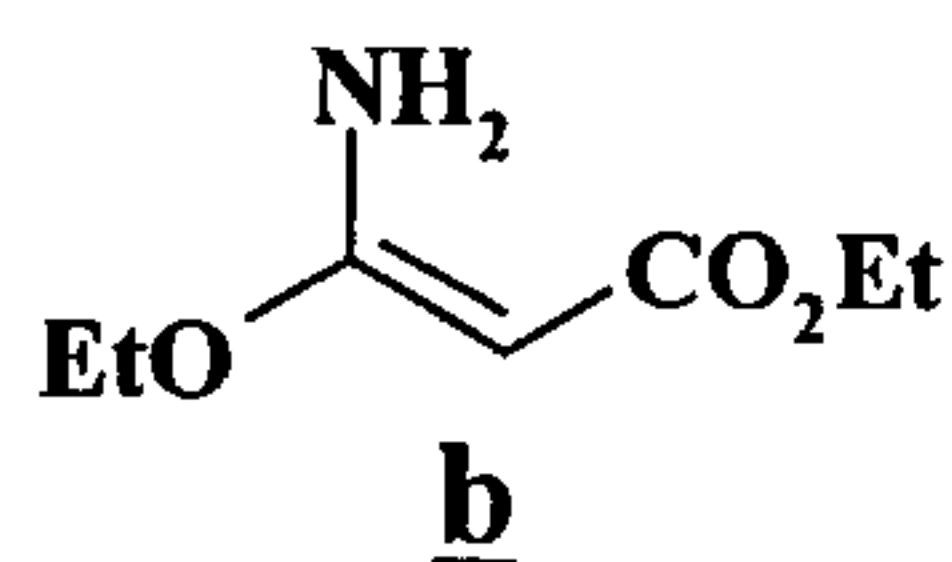
Selon ce nouveau procédé, on met en œuvre les étapes suivantes :

a) étape 1 : on fait réagir un composé a



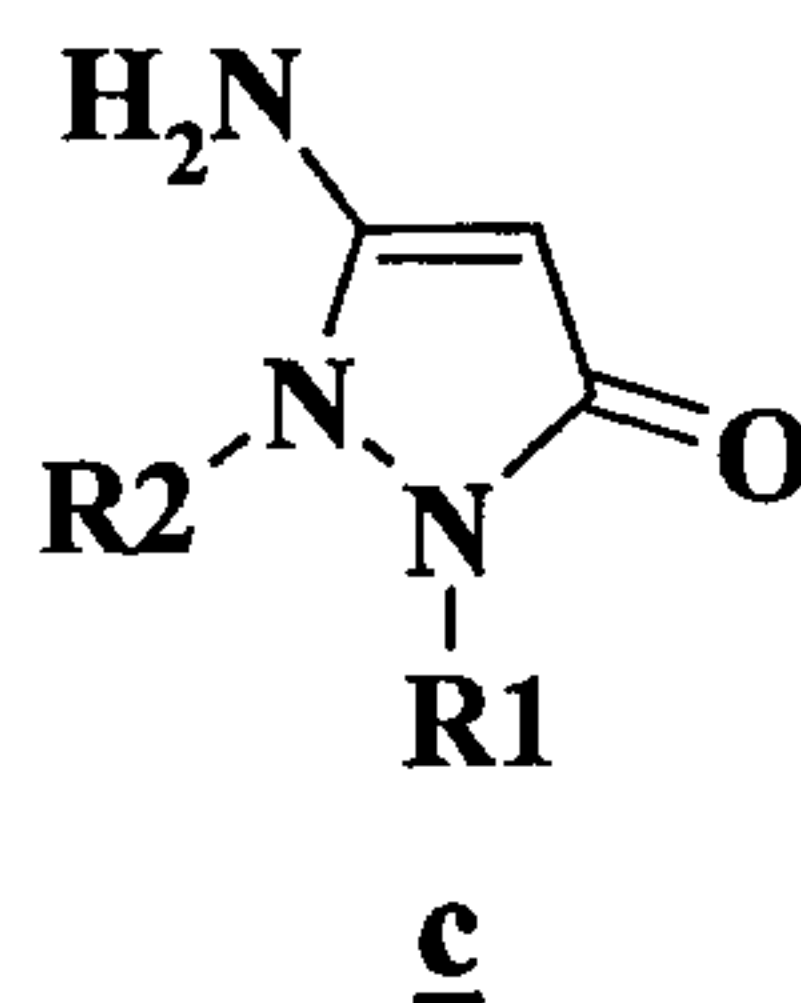
15

avec un composé b :

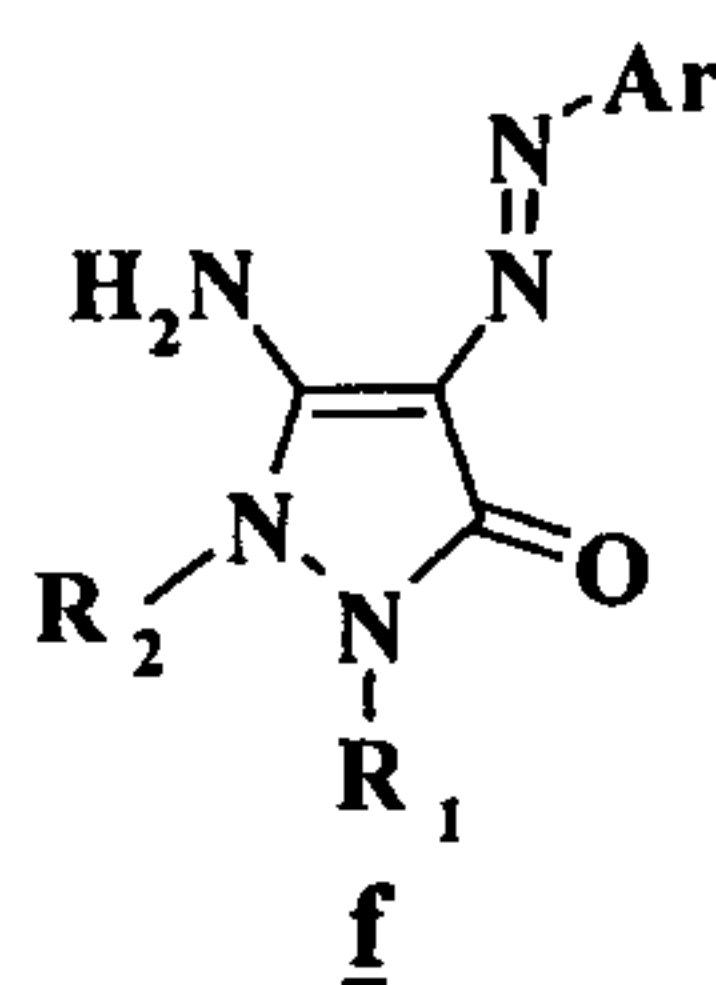


pour obtenir un composé 5-amino-1,2-dihydro-pyrazol-3-one c :

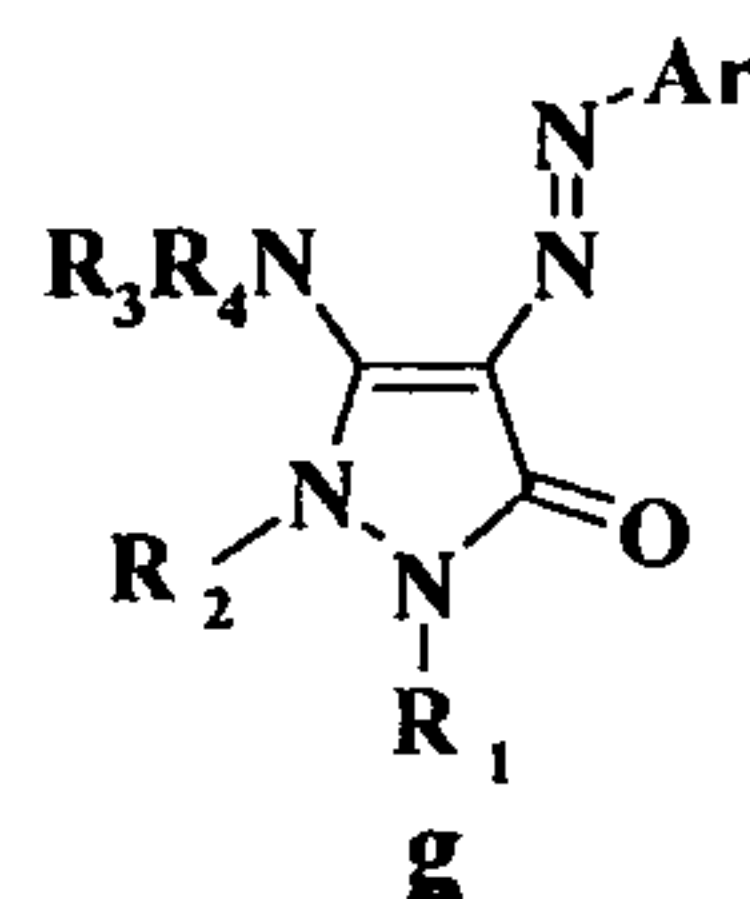
21



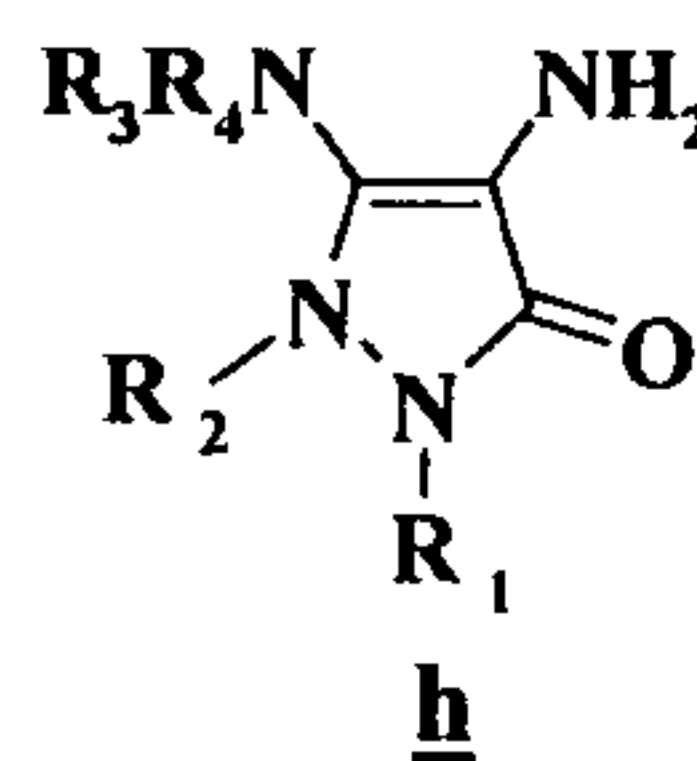
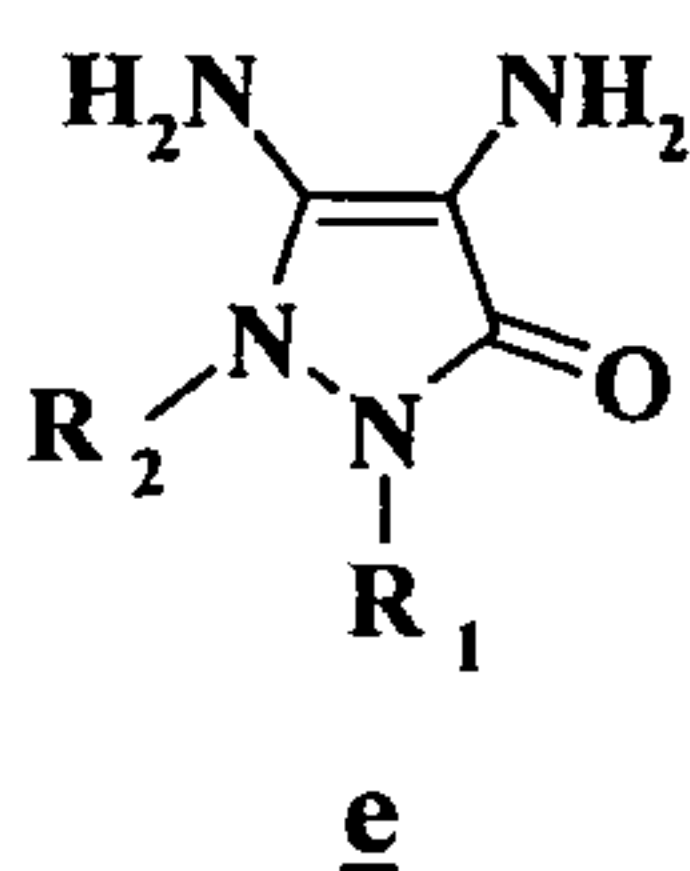
b) étape 2 : on fait réagir le dérivé **c** ainsi obtenu un sel d'aryldiazonium (Ar-NH₂, NaNO₂, H⁺) pour obtenir un composé azoïque **f** :



c) étape 3 : on effectue éventuellement une étape de fonctionnalisation du groupement amine primaire du composé azoïque résultant **f** pour obtenir un composé **g** suivant :



d) étape 4 : on effectue une réaction de réduction du composé azoïque **f** ou **g** pour obtenir, respectivement, un composé **e** ou **h** aminé :

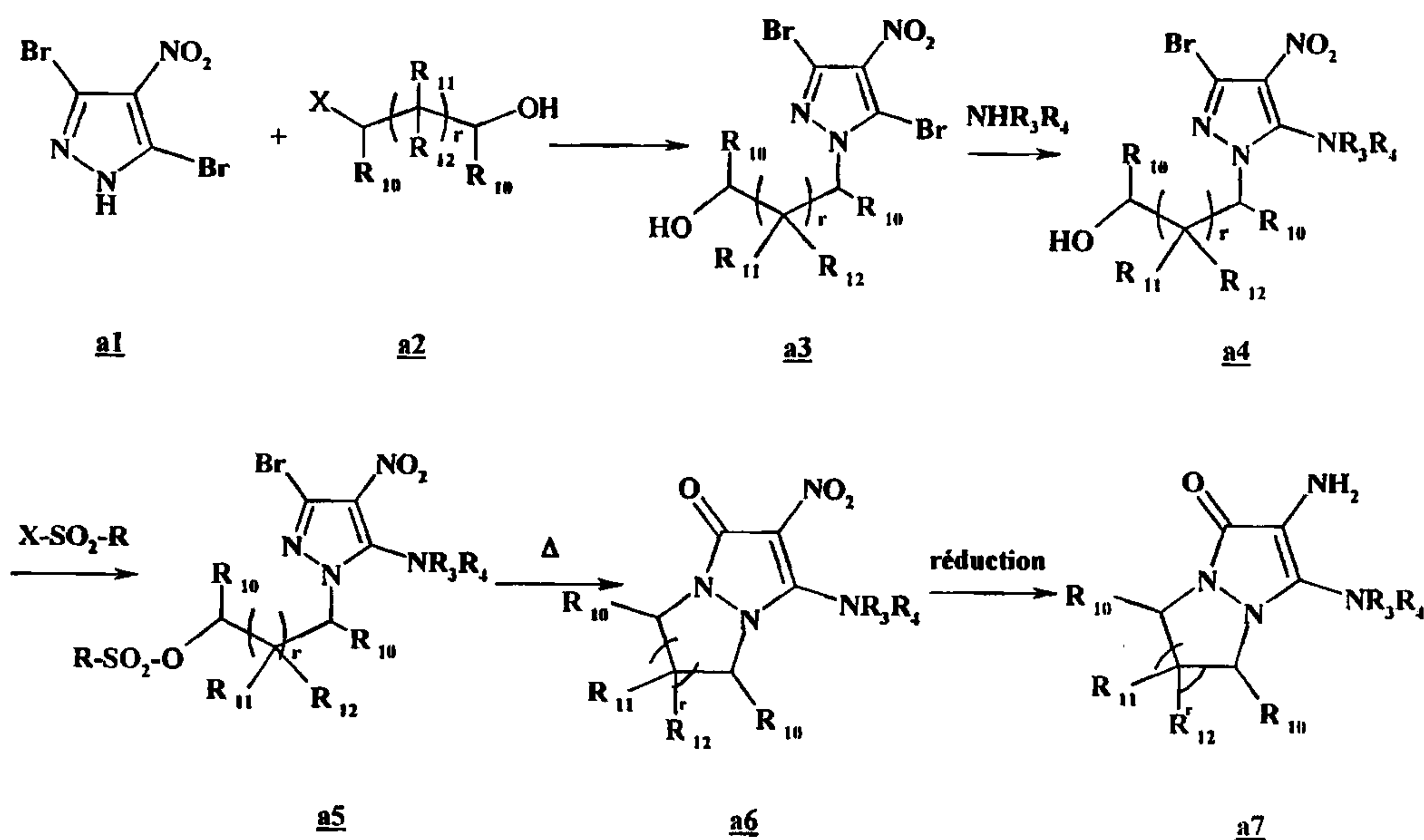


L'étape éventuelle de fonctionnalisation du groupement amine primaire en position 5 en amine secondaire et tertiaire NR₃R₄, pour obtenir les composés **g**, est réalisée selon les méthodes classiques de synthèse organique (halogénure d'alkyle, O-sulfonate d'alkyle, trialkylammonium d'alkyle, amination réductrice, etc...voir par exemple *Advanced Organic Chemistry*, 3^{ème} édition, 1985, J. March, Wiley Interscience).

La réduction du groupe azoïque conduit aux composés e et h conformes à l'invention.

- 5 L'étape de réduction est réalisée de manière classique, par exemple en effectuant une réaction d'hydrogénation par catalyse hétérogène en présence de Pd/C, Pd(II)/C, Ni/Ra, etc... ou encore en effectuant une réaction de réduction par un métal, par exemple par du zinc, fer, étain, etc. (voir Advanced Organic Chemistry, 3^{ème} édition, J. March, 1985, Wiley Interscience et Reduction in organic Chemistry, M. Hudlicky, 10 1983, Ellis Horwood Series Chemical Science).

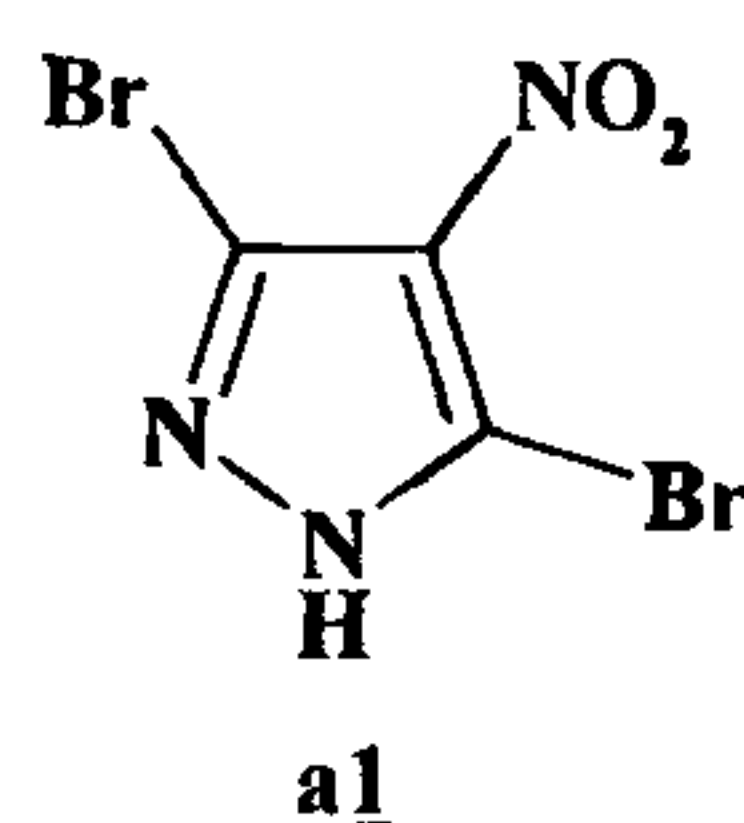
Selon un procédé nouveau, les dérivés 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]-pyrazol-1-one et 2,3-diamino-5,6,7,8-tétrahydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]-pyrazol-1-one conformes à la formule (I) sont obtenus selon la synthèse illustrée par 15 le schéma F :



20

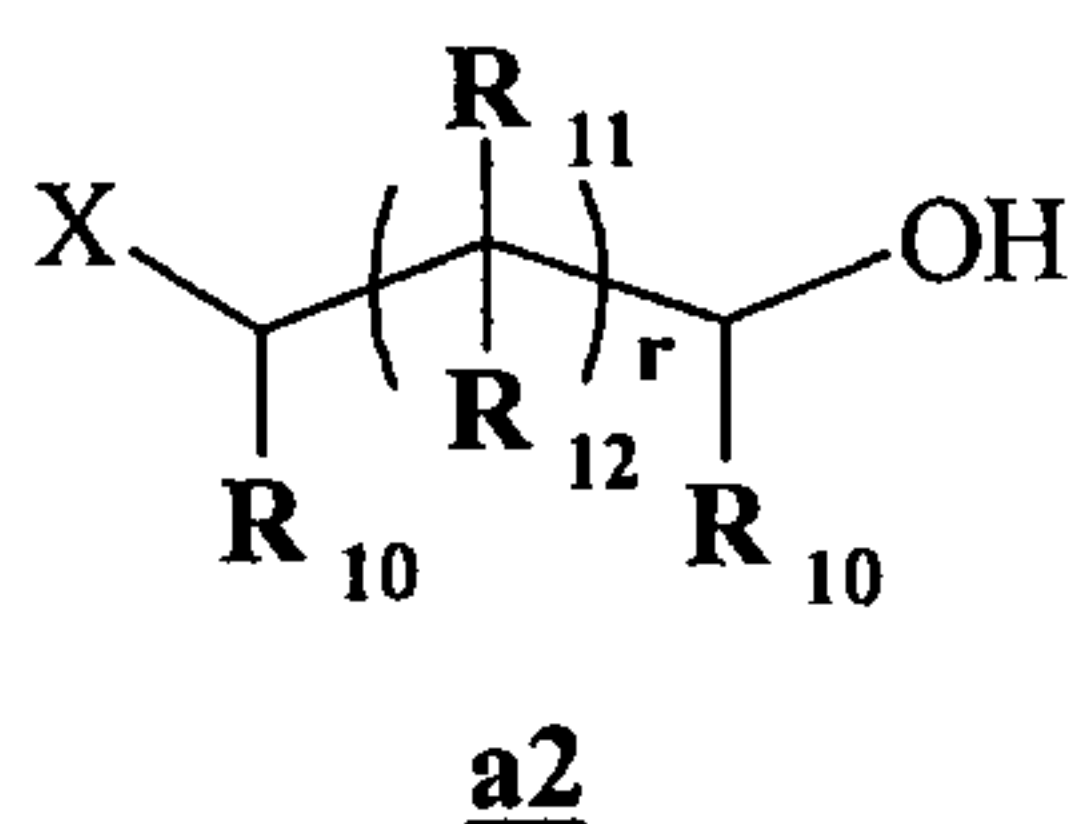
Selon ce procédé, on met en œuvre les étapes suivantes :

a) étape 1 : on fait réagir un composé a1 suivant :



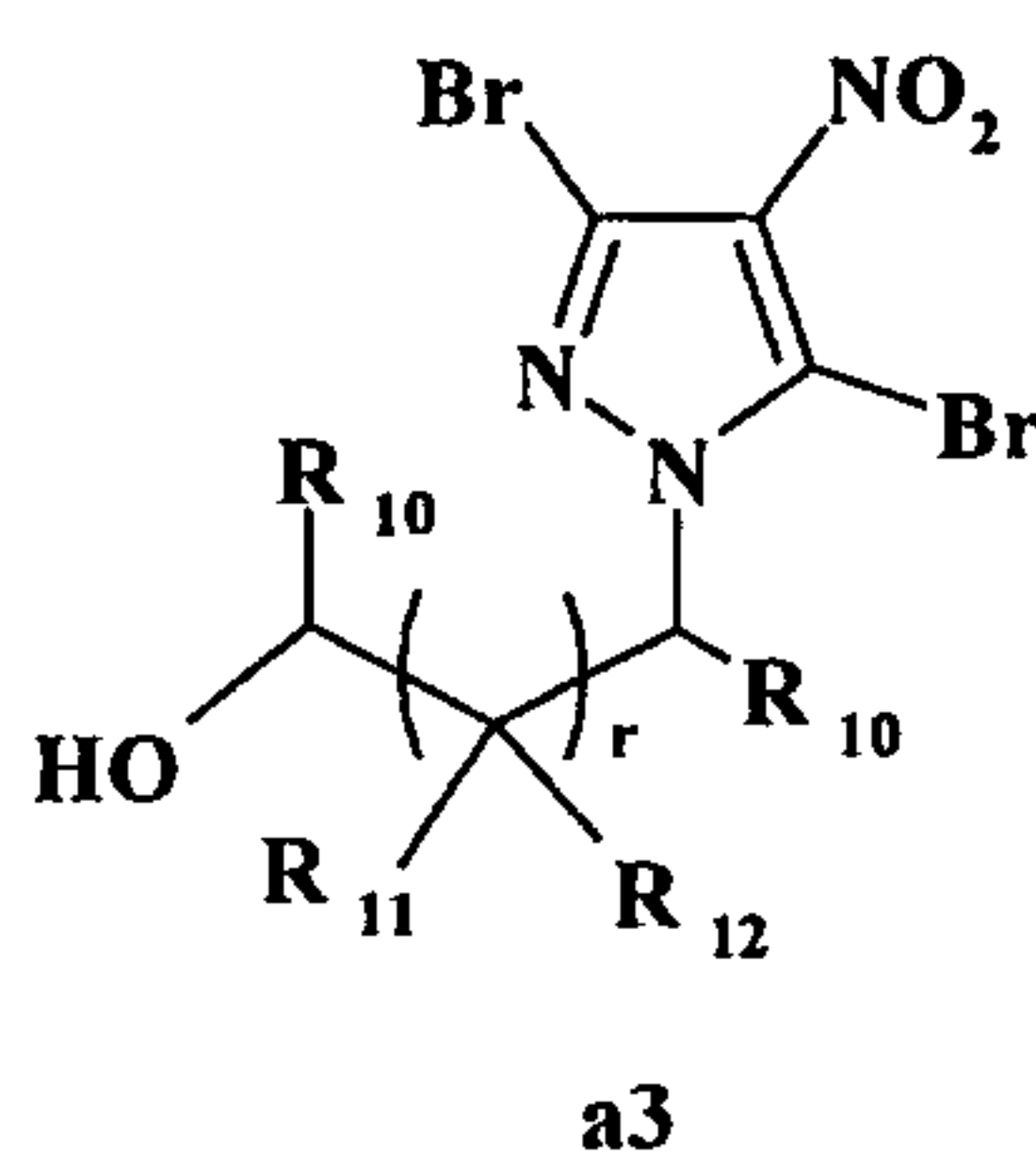
23

avec un composé a2 :



5

pour obtenir un composé a3 :



dans lesquelles :

10

le radical R_{10} représente un atome d'hydrogène, un carboxy ; un carboxamido ; un radical alkyle en C_1 - C_4 éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux hydroxy, amino, (di)-alkylamino, alcoxy, carboxy, sulfonyle ;

15

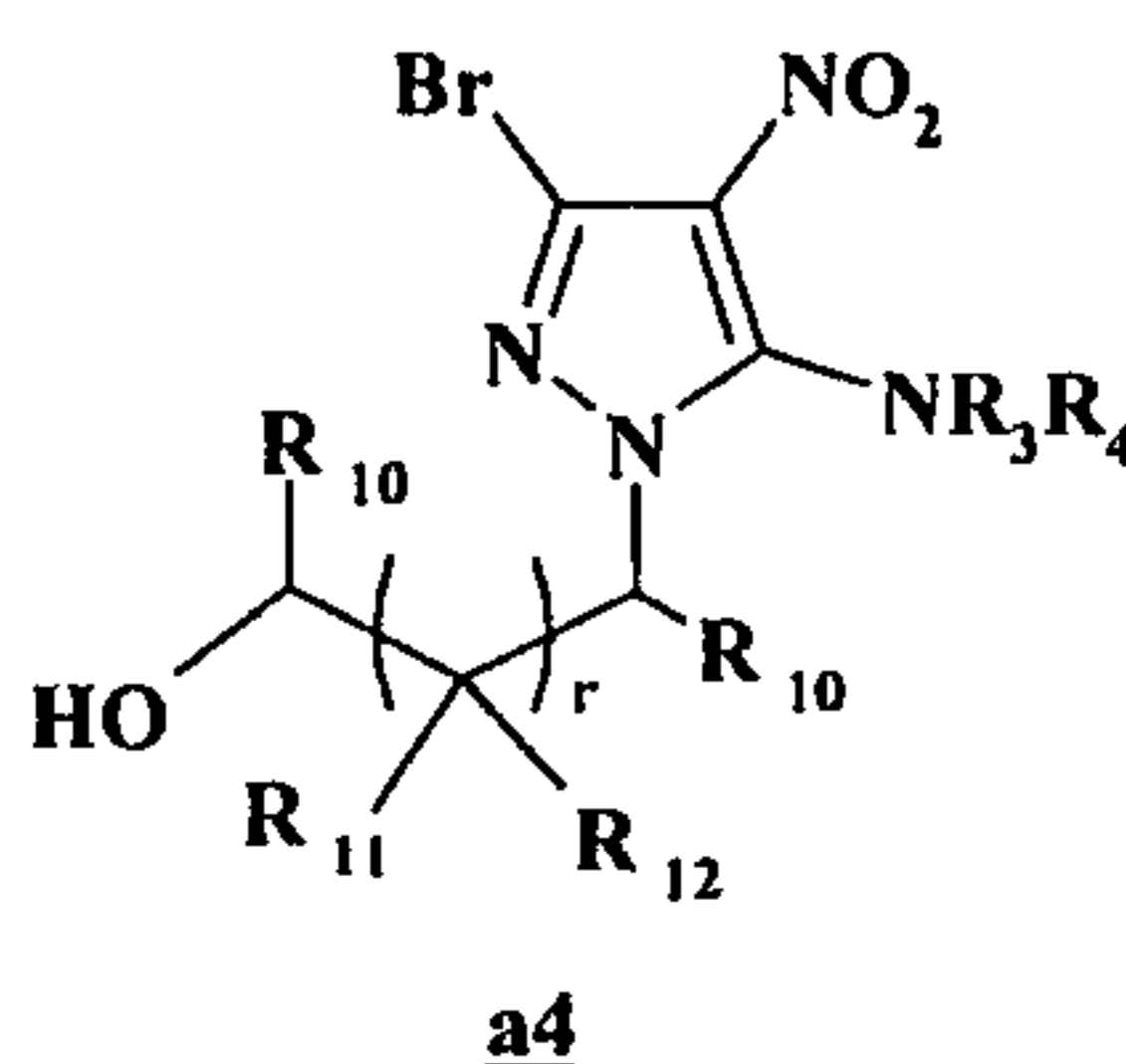
les radicaux R_{11} et R_{12} représentent indépendamment les uns des autres des atomes d'hydrogène, d'halogène ; des radicaux amino ; (di)alkyl(C_1 - C_4)amino ; hydroxy ; carboxy ; carboxamido ; (C_1 - C_2)alcoxy ; radical alkyle en C_1 - C_4 éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux hydroxy, amino, (di)-alkylamino, alcoxy, carboxy, sulfonyle ;

X représente un atome d'halogène ou un alkyle sulfonate.

20

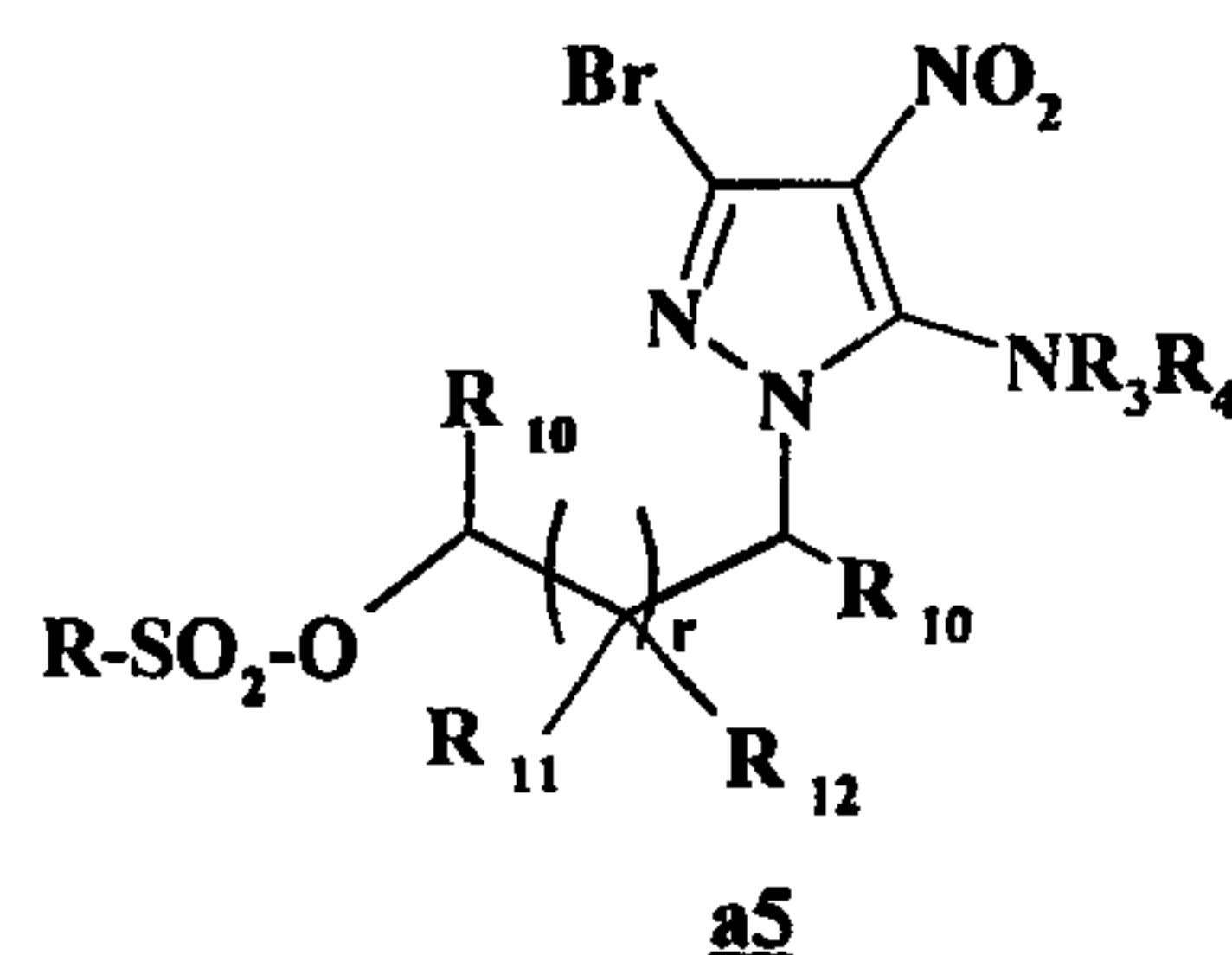
r est un entier compris entre 1 et 3 ;

b) étape 2 : on fait réagir le composé a3 avec une amine de formule NHR_3R_4 pour obtenir un composé a4 :

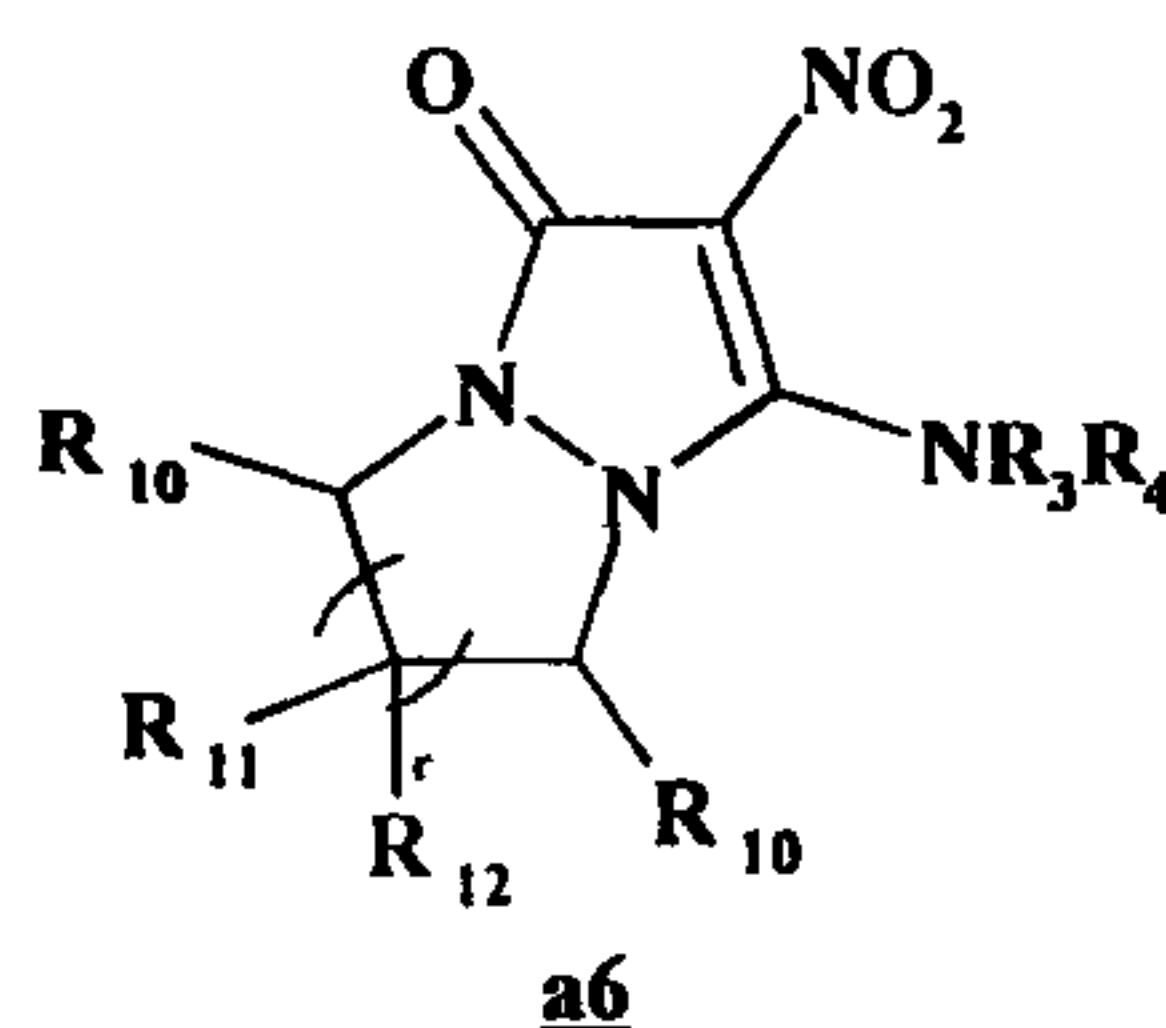


25

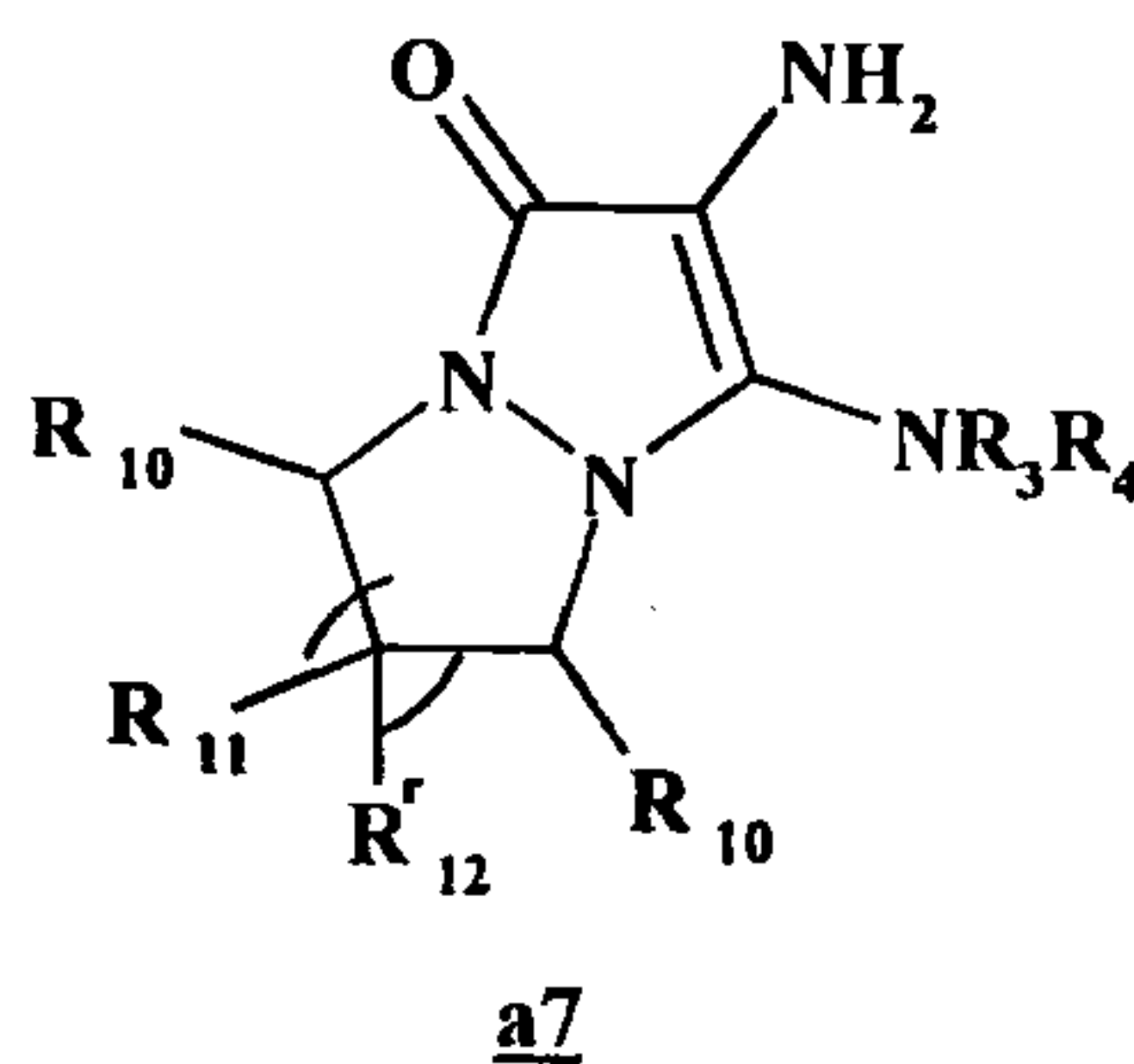
- 5 c) étape 3 : on fait réagir le composé a4 avec au moins un halogénure d'alkylsulfonyle, d'arylsulfonyle ou de perfluoroalkylsulfonyle $R-O_2S-X_1$ (R représente un alkyle, un aryle ou un perfluoroalkyle, X_1 représente un halogène), dans un solvant de point d'ébullition compris entre 60°C et 190°C pour obtenir un composé a5 :



- 10 d) étape 4 : le composé a5 résultant est ensuite chauffé dans un solvant de point d'ébullition compris entre 60°C et 190°C pour obtenir un composé a6 :



- 15 e) étape 5 : Le composé a6 obtenu est réduit pour obtenir le composé a7 de formule ci-dessous (III):



formule (III)

20 Plus particulièrement, suivant ce procédé, le 3,5-dibromo-4-nitropyrazole a1, obtenu par exemple selon la méthode décrite dans le DE 4234885, réagit avec le réactif a2, de préférence dans un solvant de point d'ébullition compris entre 60°C et

190°C. A titre d'exemple, on peut citer le pentanol, le diméthylformamide, la N-méthylpyrrolidine. Plus particulièrement, la réaction est effectuée en présence d'une base organique ou minérale, telle que par exemple le carbonate de sodium, l'hydroxyde de sodium, l'acétate de sodium, ou la triéthylamine. La température du milieu réactionnel est avantageusement maintenue entre 60°C et 160°C, de préférence entre 80°C et 120°C.

Le 1-hydroxyalkyl-3,5-dibromo-4-nitropyrazole a3 est de préférence isolé par précipitation ou cristallisation après ajout de glace au milieu réactionnel.

10 Dans l'étape 2, le dérivé a3 est mis en réaction avec une amine NHR_3R_4 , de préférence dans un solvant de point d'ébullition compris entre 60°C et 190°C, tel que par exemple le butanol, le pentanol, le diméthylformamide. La température est plus particulièrement comprise entre 60°C et 160°C, de préférence entre 80°C et 120°C. Après consommation des réactifs, le composé 5-amino-4-nitro-3-bromo-1-
15 hydroxyalkylpyrazole a4 est isolé par précipitation ou cristallisation à l'aide d'eau.

Conformément à l'étape 3, le dérivé a5 est obtenu par réaction de l'alcool a4 et d'un halogénure d'alkylsulfonyle, d'arylsulfonyle ou de perfluoroalkylsulfonyle. La réaction a lieu de préférence dans un solvant aprotique tel que par exemple le tétrahydrofurane, le dioxane. La réaction a lieu avantageusement à une température comprise entre -20°C et 60°C, de préférence entre 0°C et 25°C. De plus, cette étape a lieu en présence d'une base organique ou minérale telle que par exemple le carbonate de potassium, la triéthylamine, la N-méthylmorpholine. Après disparition des réactifs, le composé a5 est isolé par précipitation ou cristallisation dans l'eau.

25

Le sulfonate a5 obtenu à l'issue de l'étape 3 est mis, dans l'étape 4, en solution ou en dispersion dans un solvant de point d'ébullition compris entre 60°C et 190°C, de préférence entre 90°C et 140°C. La température du milieu réactionnel est ensuite amenée entre 90°C et 140°C, de préférence entre 105°C et 125°C jusqu'à
30 consommation totale du sulfonate a5. Après retour à la température ambiante, le composé perhydro-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one ($r=1$), perhydro-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one ($r=2$) ou perhydro-diazépino[1,2-a]pyrazolone ($r=3$) a6 cristallise et est isolé par les méthodes classiques de synthèse organique.

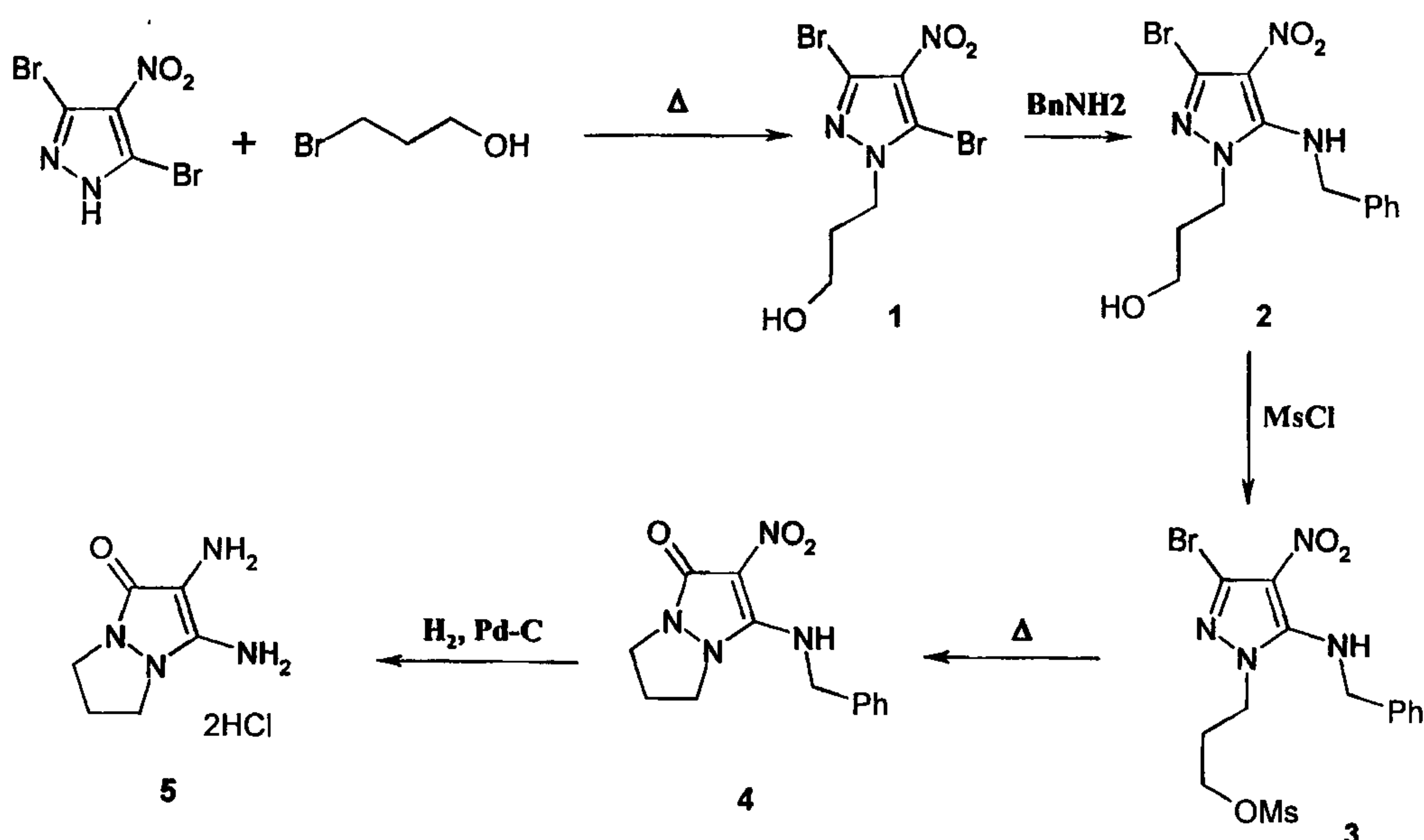
35 Le composé final a7 conforme à l'invention est obtenu, lors d'une étape 5 par réduction du dérivé nitré a6, les méthodes de réduction utilisées étant par exemple une hydrogénation par catalyse hétérogène en présence de Pd/C, Pd(II)/C, Ni/Ra, etc... ou encore telles une réaction de réduction par un métal, par exemple par du zinc, fer, étain, etc, (voir Advanced Organic Chemistry, 3^{ème} édition, J. March, 1985, Willey

Interscience et Reduction in organic Chemistry, M. Hudlicky, 1983 ,Ellis Horwood Series Chemical Science).

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

EXEMPLES

10 **Exemple 1 : synthèse du dichlorhydrate de 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one 5**



15 **-Etape 1 : synthèse du 3-(3,5-dibromo-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl)propan-1-ol 1**

Dans un tricol de 500 ml, on introduit 0.369 mole d'acétate de sodium à une solution de 0.184 mole de dibromonitropyrazole dans 250 ml de N-méthyl pyrrolidone et le milieu réactionnel est porté à 80°C.

20 A cette température, on ajoute au goutte à goutte 0.369 mole de 3-bromo propanol. Cette température est maintenue pendant 5 heures.

Après refroidissement à température ambiante, le milieu est versé sur de la glace sous agitation.

25 Le 3-(3,5-dibromo-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl)propan-1-ol 1 précipite. Il est essoré, séché et obtenu avec un rendement de 75%.

La masse du composé attendu $C_6H_7Br_2N_3O_3$ est détectée en spectrométrie de masse.

Les analyses RMN (^1H 400 MHz et ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) sont conformes à la structure attendue.

5

-Etape 2 : synthèse du 3-[5-(benzylamino)-3-bromo-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl]propan-1-ol 2

Dans un tricol de 500 ml contenant 150 ml d'éthanol, on disperse 0.135 mole de 3-(3,5-dibromo-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl)propan-1-ol 1, chauffe à 60°C, puis additionne 0.825 mole de benzylamine en 30 minutes.

10

Après 6 heures à 60°C, le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante.

15

Le 3-[5-(benzylamino)-3-bromo-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl]propan-1-ol 2 est précipité en versant le milieu réactionnel sur 1 litre de glace sous agitation. Après essorage et séchage sous vide en présence de P_2O_5 , le composé 2 est isolé avec un rendement de 90%.

Les analyses RMN (^1H 400 MHz et ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) sont conformes à la structure attendue.

20

Analyse élémentaire :

théorique : C43.96 H4.26 N15.77 O13.51 Br22.50

mesuré : C44.09 H4.22 N15.44 O14.37 Br21.50

-Etape 3 : synthèse du 3-[5-(benzylamino)-3-bromo-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl]propyl méthanesulfonate 3

25

Dans un tricol de 500 ml contenant 200 ml de THF, on introduit, sous agitation, 0.126 mole de 3-[5-(benzylamino)-3-bromo-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl]propan-1-ol 2 et 15.82 ml de triéthylamine. Le mélange obtenu est ensuite refroidi à 5°C et 0.126 mole de chlorure de mésyle sont coulés en 45 minutes.

30

Le milieu réactionnel est maintenu à cette température pendant 2 heures, puis le 3-[5-(benzylamino)-3-bromo-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl]propylméthanesulfonate 3 est précipité en versant le milieu réactionnel sur 800 ml de la glace.

Après filtration, le solide est lavé abondamment à l'eau et à l'éther diisopropylique. Le séchage est réalisé sous vide en présence de P_2O_5 . Le rendement de cette étape est de 94%

35

La masse du composé attendu $C_{14}H_{17}BrN_4O_5S$ est détectée en spectrométrie de masse.

Les analyses RMN (^1H 400 MHz et ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) sont conformes à la structure attendue.

Analyse élémentaire :

Théorie : C38.81 H3.96 N12.93 O18.46 S7.40 Br18.44

5 Mesuré : C39.03 H3.91 N12.83 O18.52 S7.29 Br18.26

-Etape 4 : synthèse de la 3-(benzylamino)-2-nitro-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one 4

10 Dans un tricol de 500 ml contenant 300 ml de pentanol, on disperse sous agitation 0.1 mole de 3-[5-(benzylamino)-3-bromo-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl]propyl méthanesulfonate **3** et porte le milieu réactionnel à 130°C pendant 2 heures.

Après refroidissement à température ambiante, le solide formé est essoré sur fritté, lavé à l'éther diisopropylique et séché sous vide en présence de P_2O_5 . Le 3-(benzylamino)-2-nitro-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one **4** est obtenu
15 avec un rendement de 86%.

Les analyses RMN (^1H 400 MHz et ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) sont conformes à la structure attendue.

20 La masse du composé attendu $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}$ est détectée en spectrométrie de masse.

Analyse élémentaire :

Théorie : C56.72 H5.49 N20.36 O17.44

Mesuré : C56.68 H5.13 N20.38 O17.69

25

-Etape 5 : synthèse du dichlorhydrate de 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one 5

30 Dans un autoclave de 1 litre contenant 800 ml d'éthanol, on introduit 20 g de 3-(benzylamino)-2-nitro-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one **4** et 4g de palladium sur charbon à 5%. La réduction est ensuite réalisée sous une pression d'hydrogène de 8 Bars et à une température comprise entre 50°C et 100°C (agitation comprise entre 1000 et 2500 tr/min)

35 Au bout de 4 heures de réaction, il n'a plus consommation d'hydrogène et le milieu est refroidi à 20°C.

Le catalyseur est éliminé sous azote par filtration, puis de l'éthanol chlorhydrique est ajouté au filtrat. Le produit cristallisé est essoré, lavé à l'éther diisopropylique, puis séché sous vide en présence de P_2O_5 . Le dichlorhydrate de 2,3-

diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one **5** est obtenu avec un rendement de 89%.

La masse du composé attendu est détectée en spectrométrie de masse.

5

Les analyses RMN (^1H 400 MHz et ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) sont conformes à la structure attendue.

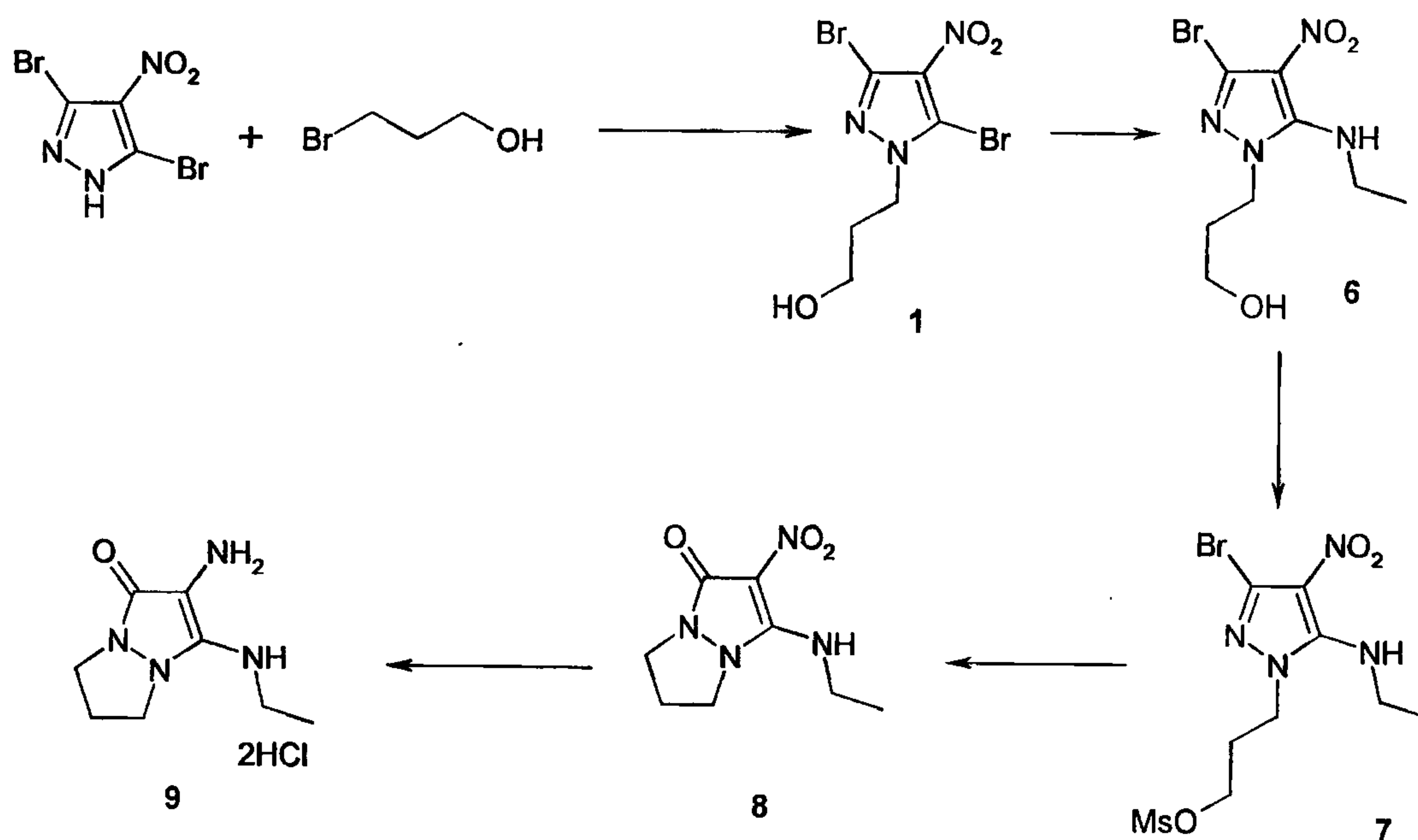
Analyse élémentaire :

10 Théorique : C31.73 H5.33 N24.67 O7.07 Cl31.22

Mesuré : C31.45 H5.20 N24.62 O7.24 Cl30.86

Exemple 2 : synthèse du dichlorhydrate de 2-amino-3-(éthylamino)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one **9**

15



-Etape 2 : synthèse du 3-[3-bromo-5-(éthylamino)-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl]propan-1-ol **6**

20

Dans un tricol, sous agitation, on introduit 15 mmoles de 3-(3,5-dibromo-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl)propan-1-ol dans 30 ml d'éthanol. Le milieu homogène est chauffé à 75°C puis 93 mmoles d'éthylamine sont coulées au goutte à goutte et l'agitation est maintenue quatre heures.

25

Après refroidissement à température ambiante, le milieu est versé sur de la glace et le 3-[3-bromo-5-(éthylamino)-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl]propan-1-ol **6** précipite.

Le solide jaune est essoré, puis lavé abondamment à l'eau et à l'éther diisopropylique. Le séchage est réalisé sous vide en présence de P_2O_5 . La masse récupérée est de 3.6 g.

Les analyses RMN (^1H 400 MHz et ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) sont conformes à la structure attendue.

La masse du composé attendu $C_8H_{13}BrN_4O_3$ est détectée en spectrométrie de masse.

-Etape 3 : synthèse du 3-[5-(éthylamino)-3-bromo-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl]propyl methanesulfonate **7**

Dans un tricol de 100 ml contenant 30 ml de THF, sous agitation, on introduit 11.2 mmoles de 3-[3-bromo-5-(éthylamino)-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl]propan-1-ol **6** et 1.6 ml de triéthylamine. Le mélange homogène orange obtenu est refroidi à 0°C et 1.44 ml de chlorure de mésyle sont coulés en 20 minutes.

Le milieu réactionnel est maintenu à cette température pendant 2 heures puis le 3-[5-(éthylamino)-3-bromo-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl]propylméthanesulfonate **7** est précipité en versant le milieu réactionnel sur 500 ml de glace.

Le solide jaune est essoré, puis lavé abondamment à l'eau et à l'éther diisopropylique ; le séchage est réalisé sous vide en présence de P_2O_5 . La masse récupérée est de 3.1g.

Les analyses RMN (^1H 400 MHz et ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) sont conformes à la structure attendue.

La masse du composé attendu $C_9H_{15}BrN_4O_5S$ est détectée en spectrométrie de masse.

-Etape 4 : synthèse de la 3-(éthylamino)-2-nitro-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one **8**

Dans un tricol de 50 ml contenant 20 ml de pentanol, on disperse sous agitation 8 mmoles de 3-[5-(éthylamino)-3-bromo-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl]propyl méthane-sulfonate **7**, et porte le milieu réactionnel à 130°C pendant 2 heures.

Après refroidissement à température ambiante, le solide formé est essoré, puis lavé à l'éther diisopropylique.

Après séchage sous vide en présence de P_2O_5 , on obtient 1.46 g de 3-(éthylamino)-2-nitro-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one **8**.

Les analyses RMN (^1H 400 MHz et ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) sont conformes à la structure attendue.

La masse du composé attendu est détectée en spectrométrie de masse.

-Etape 5 : synthèse du dichlorhydrate de 2-amino-3-(éthylamino)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one **9**

Dans un autoclave de 300 ml contenant 200 ml d'éthanol, on introduit 1.45 g de 3-(éthylamino)-2-nitro-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one **8** et 300 mg de palladium sur charbon à 5%. La réduction est réalisée sous une pression d'hydrogène de 8 Bars à une température de 60°C (agitation de 1700 tr/min).

Au bout de 2 heures de réaction, il n'y a plus consommation d'hydrogène et le milieu est refroidi à 20°C.

Le catalyseur est éliminé par filtration sous azote et le filtrat est dilué avec 100 ml d'éther isopropylique chlorhydrique.

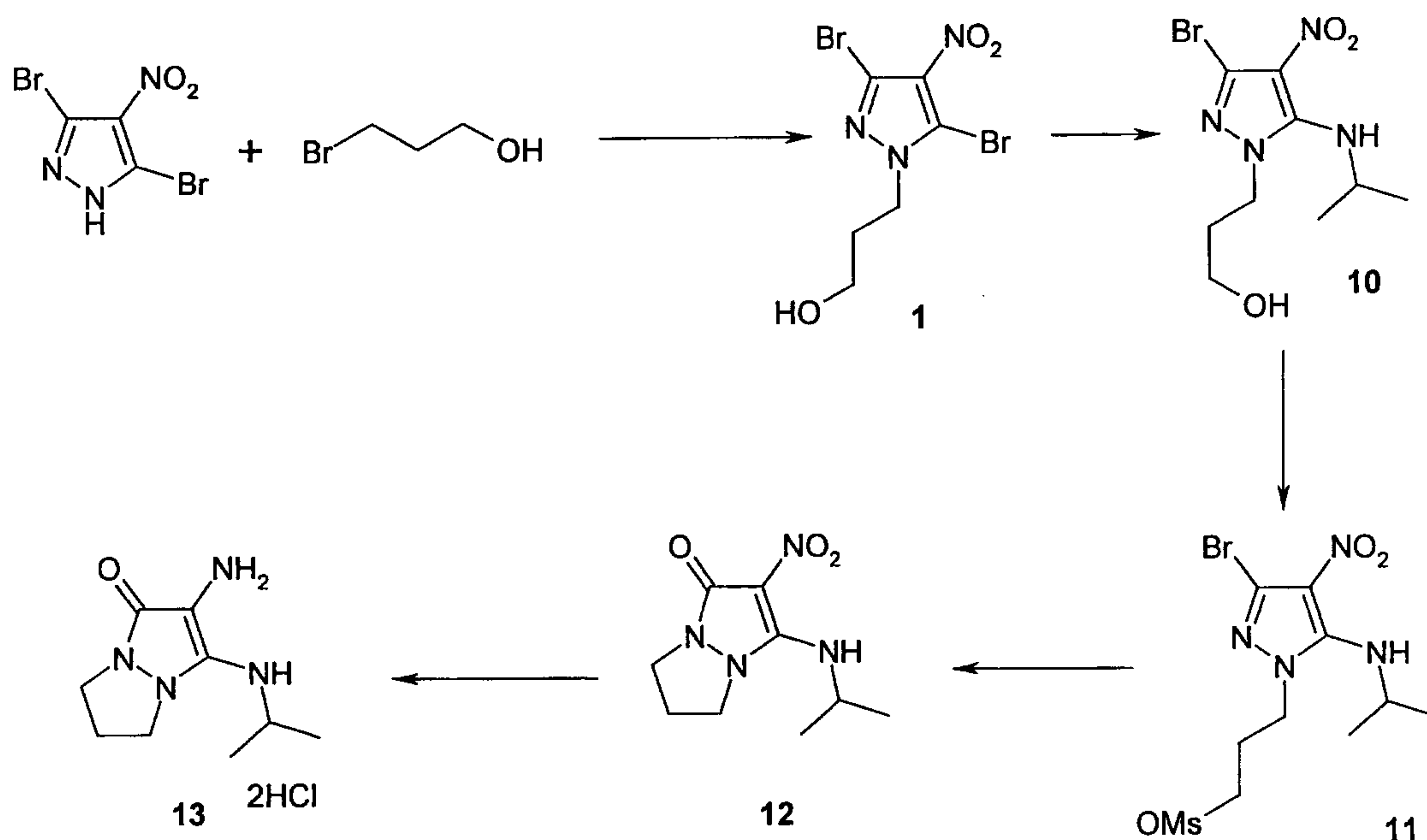
La solution jaune pâle est évaporée à sec puis le solide est repris avec un mélange éthanol / éther isopropylique. Le dichlorhydrate de 2-amino-3-(éthylamino)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one **9** précipite ; il est essoré et après séchage sous vide en présence de P_2O_5 , on récupère 1.18 g de dichlorhydrate de 2-amino-3-(éthylamino)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one **9**.

Les analyses RMN (^1H 400 MHz et ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) sont conformes à la structure attendue.

La masse du composé attendu $C_8H_{14}N_4O$ est détectée en spectrométrie de masse.

Exemple 3 : dichlorhydrate de 2-amino-3-(isopropylamino)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one **13**

32



-Etape 2 : 3-[3-bromo-5-(isopropylamino)-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl]propan-1-ol 10

5

Dans un tricol, sous agitation, on introduit 15 mmoles de 3-(3,5-dibromo-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl)propan-1-ol dans 30 ml d'éthanol. Le milieu homogène est chauffé à 75°C, puis 93 mmoles d'isopropylamine sont coulées au goutte à goutte tout en maintenant l'agitation quatre heures.

10

Après refroidissement à température ambiante, le milieu est versé sur de la glace, puis neutralisé à l'acide chlorhydrique. On extrait le 3-[3-bromo-5-(isopropylamino)-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl]propan-1-ol 10 au dichlorométhane.

Après séchage de la phase organique sur sulfate de sodium et élimination du solvant par évaporation sous vide, on obtient 4.37 g de 3-[3-bromo-5-(isopropylamino)-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl]propan-1-ol 10.

Les analyses RMN (^1H 400 MHz et ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) sont conformes à la structure attendue.

20

La masse du composé attendu $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{BrN}_4\text{O}_3$ est détectée en spectrométrie de masse.

-Etape 3 : synthèse du 3-[5-(isopropylamino)-3-bromo-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl]propyl méthanesulfonate 11

25

Dans un tricol de 50 ml contenant 20 ml de THF, on introduit, sous agitation, 13.7 mmoles de 3-[3-bromo-5-(isopropylamino)-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl]propan-1-ol **10** et 1.94 ml de triéthylamine. Le mélange homogène orange ainsi obtenu est refroidi à 0°C et 1.76 ml de chlorure de mésyle sont coulés en 20 minutes.

5 Le milieu réactionnel est maintenu à cette température pendant 2 heures, puis le 3-[5-(éthylamino)-3-bromo-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl]propylméthanesulfonate **11** est précipité en versant le milieu réactionnel sur 500 ml de glace.

10 Le solide jaune est essoré, puis lavé abondamment à l'eau et à l'éther de pétrole, le séchage est réalisé sous vide en présence de P₂O₅. La masse récupérée est de 4.2 g.

Les analyses RMN (¹H 400 MHz et ¹³C 100,61 MHz DMSO d₆) sont conformes à la structure attendue.

15 La masse du composé attendu est détectée en spectrométrie de masse.

-Etape 4 : synthèse de la 3-(isopropylamino)-2-nitro-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one **12**

20 Dans un tricol de 50 ml, on disperse, sous agitation, 10 mmoles de 3-[5-(isopropylamino)-3-bromo-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl]propylméthanesulfonate **11** dans 20 ml de pentanol et chauffe à 130°C pendant 2 heures.

Après refroidissement à température ambiante, le solide obtenu est essoré sur fritté, et lavé à l'éther diisopropylique.

25 Après séchage sous vide en présence de P₂O₅, 1,71 g de 3-(isopropylamino)-2-nitro-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one **12** sont obtenus

Les analyses RMN (¹H 400 MHz et ¹³C 100,61 MHz DMSO d₆) sont conformes à la structure attendue.

30 La masse du composé attendu C₉H₁₄N₄O₃ est détectée en spectrométrie de masse.

-Etape 5 : synthèse du dichlorhydrate de 2-amino-3-(isopropylamino)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one **13**

35

Dans un autoclave de 300 ml contenant 200 ml d'éthanol, on introduit 1.70 g de 3-(isopropylaminoamino)-2-nitro-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one **12** et 300 mg de palladium sur charbon à 5%. La réduction est réalisée sous une

température de 60°C et sous une pression d'hydrogène de 6 Bars (agitation de 2000 tr/min).

Au bout de 2 heures de réaction, il n'a plus consommation d'hydrogène et le milieu est refroidi à 20°C.

- 5 Le catalyseur est éliminé par filtration sous azote après refroidissement à température ambiante et de l'éther isopropylique chlorhydrique est additionné.

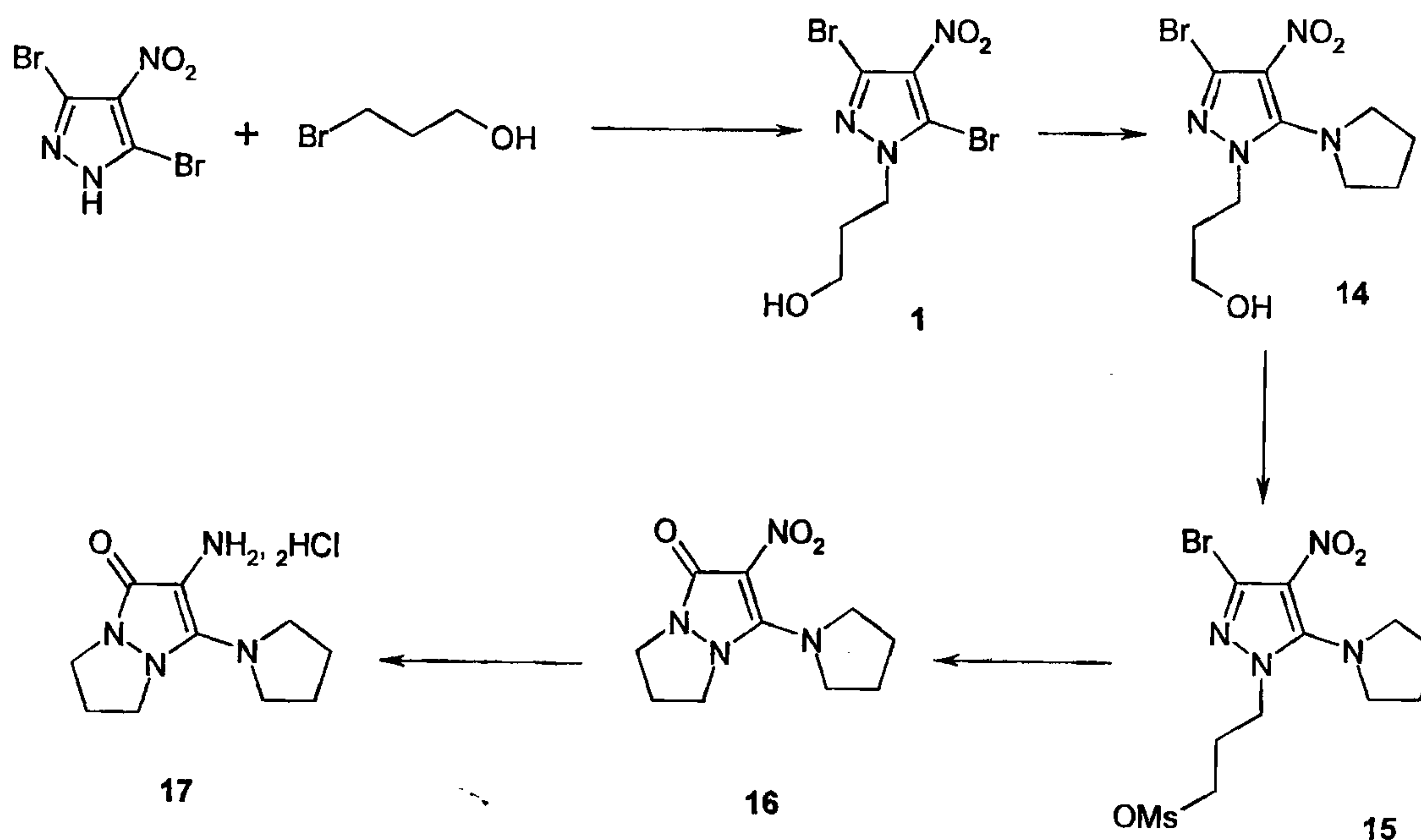
La solution jaune pâle est évaporée à sec, puis le solide est repris avec 50 ml d'éther diisopropylique saturé en acide chlorhydrique, le précipité est récupéré par essorage. Après séchage sous vide en présence de P₂O₅, 1,5 g de dichlorhydrate de
10 2-amino-3-(isopropylamino)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one **13** sont isolés.

Les analyses RMN (¹H 400 MHz et ¹³C 100,61 MHz DMSO d₆) sont conformes à la structure attendue.

- 15 La masse du composé attendu C₉H₁₆N₄O est détectée en spectrométrie de masse.

Exemple 4 : dichlorhydrate de 2-amino-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one **17**

20



-Etape 2 : 3-(3-bromo-4-nitro-5-(pyrrolidin-1-yl)-1H-pyrazol-1-yl)propan-1-ol **14**

25

Dans un tricol, sous agitation, on introduit 15 mmoles de 3-(3,5-dibromo-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl)propan-1-ol dans 20 ml d'isopropanol. Le milieu homogène est chauffé à 75°C puis 90 mmoles de pyrrolidine sont coulées au goutte à goutte et l'agitation est maintenue deux heures.

5

Après refroidissement à température ambiante, le milieu est versé sur de la glace et neutralisé à l'acide chlorhydrique. On extrait le 3-(3-bromo-4-nitro-5-(pyrrolidin-1-yl)-1H-pyrazol-1-yl)propan-1-ol **14** par du dichlorométhane.

Après séchage de la phase organique sur sulfate de sodium et distillation du solvant par évaporation sous vide, on obtient 4.8 g de 3-(3-bromo-4-nitro-5-(pyrrolidin-1-yl)-1H-pyrazol-1-yl)propan-1-ol **14**.

10

Les analyses RMN (^1H 400 MHz et ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) sont conformes à la structure attendue.

15

La masse du composé attendu $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BrN}_4\text{O}$ est détectée en spectrométrie de masse.

-Etape 3 : synthèse du 3-(3-bromo-4-nitro-5-(pyrrolidin-1-yl)-1H-pyrazol-1-yl)propylméthanesulfonate **15**

20

Dans un tricol de 100 ml contenant 50 ml de THF, on introduit, sous agitation, 30 mmoles 3-(3-bromo-4-nitro-5-(pyrrolidin-1-yl)-1H-pyrazol-1-yl)propan-1-ol **14** et 4.25 ml de triéthylamine. Le mélange homogène orange obtenu est refroidi à 0°C et 2.32 ml de chlorure de mésyle sont coulés en 20 minutes.

25

Le milieu réactionnel est maintenu à cette température pendant 2 heures puis le 3-(3-bromo-4-nitro-5-(pyrrolidin-1-yl)-1H-pyrazol-1-yl)propylméthanesulfonate **15** est précipité en versant le milieu réactionnel sur de la glace.

Le solide est essoré, puis séché sous vide en présence de P_2O_5 . La masse récupérée est de 9.3 g.

30

Les analyses RMN (^1H 400 MHz et ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) sont conformes à la structure attendue.

La masse du composé attendu $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{BrN}_4\text{O}_3\text{S}$ est détectée en spectrométrie de masse.

35

-Etape 4 : synthèse 2-nitro-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one **16**

Dans un tricol de 250 ml, on introduit, sous agitation, 22.5 mmoles de 3-(3-bromo-4-nitro-5-(pyrrolidin-1-yl)-1H-pyrazol-1-yl)propylméthanesulfonate **15** dans 100 ml de pentanol. Le milieu ainsi obtenu est porté à 130°C pendant 2 heures.

Après refroidissement à température ambiante, le 2-nitro-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one **16** est extrait au dichlorométhane.

Après séchage de la phase organique sur sulfate de sodium et distillation du solvant sous vide, on obtient 1.2 g de 2-nitro-3-pyrrolidin-1-yl-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one **16**

10

Les analyses RMN (^1H 400 MHz et ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) sont conformes à la structure attendue..

La masse du composé attendu $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3$ est détectée en spectrométrie de masse.

15

-Etape 5 : synthèse du dichlorhydrate de 2-amino-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one **17**

Dans un autoclave de 300 ml contenant 200 ml d'éthanol, on introduit 1.1 g de 2-nitro-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one **16** et 300 mg de palladium sur charbon à 5%. La réduction est réalisée sous une agitation de 2000 tr/min, sous une température de 60°C et sous une pression d'hydrogène de 6 Bars.

Au bout de 2 heures de réaction, il n'a plus consommation d'hydrogène et le milieu est refroidit à 20°C.

25

Le catalyseur est éliminé par filtration sous azote après refroidissement à température ambiante et de l'éther isopropylique chlorhydrique est additionné.

La solution jaune pale est évaporée à sec, puis le solide est repris avec 50 ml d'éther diisopropylique saturé en acide chlorhydrique, le précipité est récupéré par essorage. Après séchage sous vide en présence de P_2O_5 , on obtient 1.5 g de dichlorhydrate de 2-amino-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one **17**.

30

Les analyses RMN (^1H 400 MHz et ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) sont conformes à la structure attendue.

35

La masse du composé attendu $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$ est détectée en spectrométrie de masse.

5



2

3

Le milieu réactionnel est amené à pH 8 par addition de soude, sous agitation, tout en maintenant la température entre 0 et 5°C. La 3-amino-2-nitroso-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one 2 précipite sous la forme d'un solide orangé rouge qui est filtré sur verre fritté n°4, empâté dans le minimum de 2-propanol, lavé à l'éther diisopropylique et séché sous vide en présence de pentaoxyde de phosphore. On obtient ainsi 35 g de produit rouge orangé (rendement : 85%).

Les spectres de RMN (^1H 400 MHz et ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) et de masse sont conformes à la structure attendue 2.

Dans un autoclave de 1 litre, on introduit 33.6 g (0.2mole) de 3-amino-2-nitroso-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one **2**, 500 ml d'éthanol et 6 g de palladium sur charbon à 5% contenant 50% d'eau.

35

Le milieu est purgé 3 fois à l'azote puis 3 fois à l'hydrogène et la température du mélange est portée à 40°C.

La réduction est réalisée en deux heures sous une pression de 8 bars. Cette réduction est exothermique et la température atteint d'elle-même 70°C.

- 5 On laisse la température redescendre à 50°C puis le catalyseur est filtré sur un filtre presse sous un courant d'azote.

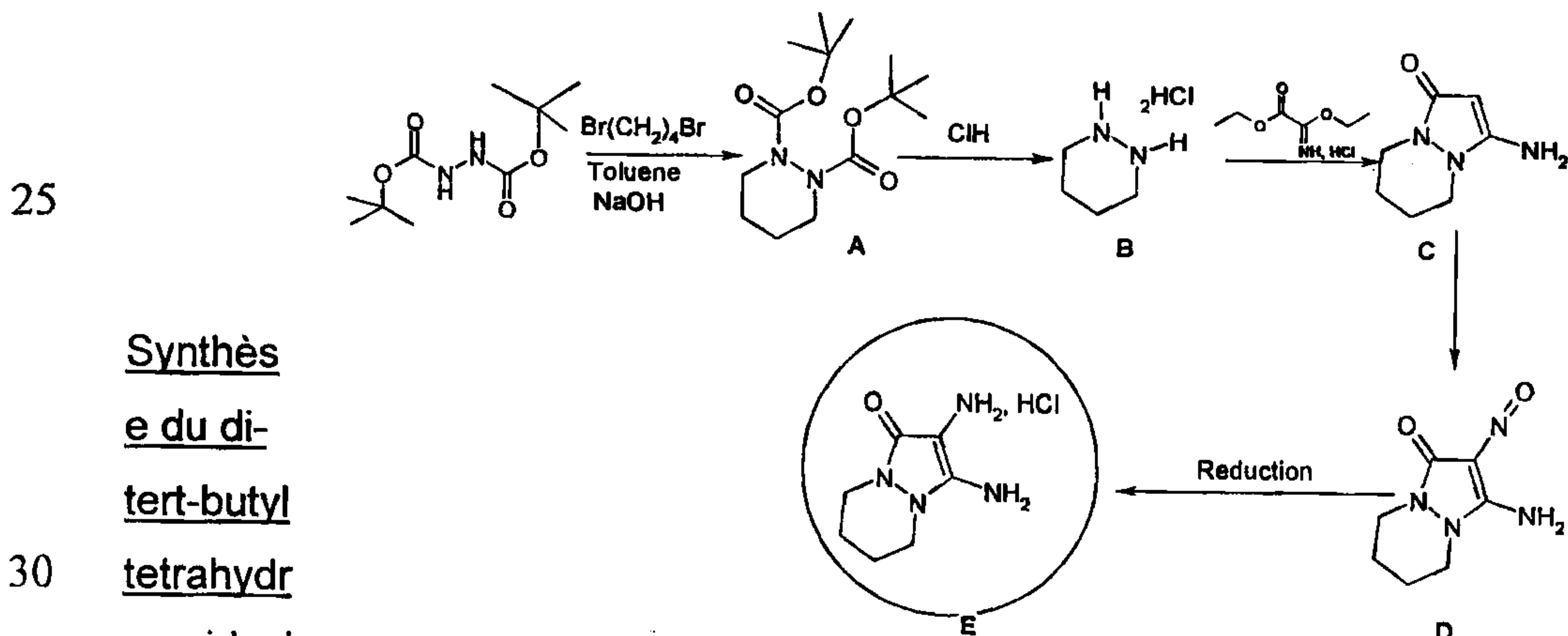
Le filtrat est coulé dans un mélange de 50 ml d'éthanol et 40 ml d'acide méthane sulfonique, en refroidissant à 0°C. Le diméthanesulfonate de 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one **3** cristallise sous la forme d'un solide jaune pâle qui est essoré sur verre fritté n°4, lavé à l'éther diisopropylique puis à l'éther de pétrole et enfin séché sous vide en présence de pentaoxyde de phosphore. On obtient ainsi 43g de solide jaune pâle (rendement : 65%).

Les spectres de RMN (¹H 400 MHz et ¹³C 100,61 MHz DMSO d₆) et de masse sont conformes à la structure attendue **3**.

15 Analyse élémentaire :

Théorie :	C27.74	H5.23	N16.17	O32.33	S18.51
Mesuré :	C27.16	H5.22	N15.63	O32.81	S18.64

20 Exemple 6 : synthèse du chlorhydrate de 2,3-diamino-5,6,7,8-tetrahydro-1H-pyrazolo[1,2-a]pyridazin-1-one .



Synthès

e du di-

tert-butyl

tetrahydr

opyridazi

ne-1,2-dicarboxylate : A

Dans un tricol de 250 ml équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule de coulée, on introduit sous agitation mécanique 50 ml de toluène, 5 g (21.5 mmoles)

de N,N'-di-tert-butoxycarbonylhydrazide, 680 mg de bromure de tétraéthylammonium et 25 ml de soude à 50%.

Le milieu hétérogène est chauffé à 100°C puis on ajoute goutte à goutte en 15 minutes le 1,4-dibromobutane.

- 5 Le milieu réactionnel est chauffé à 100°C pendant 3 jours. Après refroidissement, on ajoute 100 ml d'acétate d'éthyle et on transfère dans une ampoule à décanter. La phase organique est lavée avec 4 fois 70 ml de solution aqueuse saturée en carbonate de sodium, puis avec 4 x 70 ml d'eau et enfin avec 4 x 70ml d'eau salée. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et le solvant est évaporé sous vide. On
- 10 obtient ainsi une huile incolore qui cristallise en un solide blanc. On récupère une masse de 6.1 g (rendement : 99%). Les spectres RMN (^1H 400 MHz et ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) et de masse sont conformes à la structure attendue A.

15 Synthèse du dichlorhydrate d'hexahydropyridazine : B

Dans un tricol de 100 ml équipé d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit sous agitation mécanique 5.9 g du composé A dans 50 ml de mélange 3/1 de dioxanne et d'acide chlorhydrique à 35%.

- 20 La solution incolore obtenue est agitée à température ambiante pendant 3 heures puis le milieu réactionnel est dilué par de l'éther diisopropylique. Les solvants sont évaporés sous vide. Le résidu pâteux obtenu est repris par un mélange éther/éthanol. Après filtration du solide et séchage sous vide, on obtient 1.39 g de solide blanc.

- 25 Les spectres de RMN (^1H 400 MHz et ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) et de masse sont conformes à la structure attendue B.

Synthèse du 3-amino-5,6,7,8-tetrahydro-1H-pyrazolo[1,2-a]pyridazin-1-one : C

- 30 Dans un tricol de 25 ml équipé d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit sous agitation mécanique 7.5 ml d'éthanol, 1,5 ml de triéthylamine et 0.73 ml d'acide 3-amino-3-ethoxyacrylique. On ajoute ensuite 500 mg de dichlorhydrate d'hexahydropyridazine (composé B) et on agite pendant 3 heures à température ambiante.

On filtre l'insoluble et distille le solvant sous vide. Le solide est repris par le minimum d'eau, filtré et séché sous vide. On obtient ainsi 0.9 g de poudre légèrement jaune.

5 Les spectres de RMN (^1H 400 MHz et ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) et de masse sont conformes à la structure attendue C.

Synthèse du 3-amino-2-nitroso-5,6,7,8-tetrahydro-1H-pyrazolo[1,2-a]pyridazin-1-one :

D

10 Dans un tricol de 50 ml équipé d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit sous agitation mécanique 20 ml d'acide chlorhydrique à 35% et 1g de 3-amino-5,6,7,8-tetrahydro-1H-pyrazolo[1,2-a]pyridazin-1-one (composé C).

On refroidit à 0°C et on coule une solution de 675 mg nitrite de sodium dans 5 ml d'eau en maintenant cette température. La couleur du mélange réactionnel vire du jaune à l'orange et un précipité commence à se former.

15 En 30 minutes, la réaction est terminée et le solide orange est filtré sur verre fritté n°4, lavé à l'eau puis séché sous vide. Le rendement est de 78.3%.

Les spectres de RMN (^1H 400 MHz et ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) masse sont conformes à la structure attendue D.

20 Synthèse du chlorhydrate de 2,3-diamino-5,6,7,8-tetrahydro-1H-pyrazolo[1,2-a]pyridazin-1-one : E

Dans un autoclave de 300 ml contenant 250 ml d'éthanol, on introduit 1.3 g de 3-amino-2-nitroso-5,6,7,8-tetrahydro-1H-pyrazolo[1,2-a]pyridazin-1-one (composé D) et 250 mg de palladium sur charbon à 5%. La réduction est réalisée sous une agitation de 25 2000 tr/min, à une température de 60°C et sous une pression d'hydrogène de 6 bars.

Au bout de 2 heures de réaction, il n'y a plus de consommation d'hydrogène et le milieu est refroidi à 20°C.

Le catalyseur est éliminé par filtration sous azote après refroidissement à température ambiante et la solution est versée sur 75 ml de dioxanne chlorhydrique.

30 La solution ainsi obtenue est évaporée jusqu'à obtention d'une poudre légèrement jaune que l'on reprend dans de l'éther diisopropylique.

Le solide est récupéré par filtration. Après séchage sous vide en présence de pentaoxyde de phosphore, on obtient 1.1 g de dichlorhydrate de 2,3-diamino-5,6,7,8-tetrahydro-1H-pyrazolo[1,2-a]pyridazin-1-one.

Les spectres de RMN (^1H 400 MHz et ^{13}C 100,61 MHz DMSO d_6) et de masse sont conformes à la structure attendue E.

EXEMPLES DE TEINTURE

Exemples 1 à 3 : Teinture en milieu acide à partir du 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one

Les compositions tinctoriales suivantes sont préparées :

Exemple	1	2	3
Dichlorhydrate de 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one	10^{-3} mole	10^{-3} mole	10^{-3} mole
5-Amino-2-méthyl-phenol	10^{-3} mole		
2-(2,4-Diamino-phenoxy)-ethanol,chlorhydrate		10^{-3} mole	
3-Amino-2-chloro-6-méthyl-phenol,chlorhydrate			10^{-3} mole
Support de teinture (2)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100g	100g	100g

(*) : support de teinture (1) pH 7

Alcool éthylique à 96°	20,8 g
Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,23 g M.A
Sel pentasodique de l'acide diéthylène-triamine-pentaacétique en solution aqueuse à 40%	0,48 g M.A
Alkyl en $\text{C}_8\text{-C}_{10}$ polyglucoside en solution aqueuse à 60%	3,6 g M.A
Alcool benzylique	2,0 g
Polyéthylène glycol à 8 motifs d'oxyde d'éthylène	3,0 g

Na_2HPO_4	0,28 g
KH_2PO_4	0,46 g

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.

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

Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-dessous:

10

Exemple	1	2	3
Nuance observée	orangé chromatique	rouge chromatique intense	orangé chromatique

Exemples 4 à 6 : Teinture en milieu alcalin à partir du 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one

15

Les compositions tinctoriales suivantes sont préparées :

Exemple	4	5	6
Dichlorhydrate de 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one	10^{-3} mole	10^{-3} mole	10^{-3} mole
5-Amino-2-méthyl-phenol	10^{-3} mole		
2-(2,4-Diamino-phenoxy)-ethanol, chlorhydrate		10^{-3} mole	
3-Amino-2-chloro-6-méthyl-phenol, chlorhydrate			10^{-3} mole
Support de teinture (1)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100g	100g	100g

(*) : support de teinture (1) pH 9,5

Alcool éthylique à 96°	20,8 g
Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,23 g M.A
Sel pentasodique de l'acide diéthylène-triamine-pentaacétique en solution aqueuse à 40%	0,48 g M.A
Alkyl en C ₈ -C ₁₀ polyglucoside en solution aqueuse à 60%	3,6 g M.A
Alcool benzylique	2,0 g
Polyéthylène glycol à 8 motifs d'oxyde d'éthylène	3,0 g
NH ₄ Cl	4,32 g
Ammoniaque à 20% de NH ₃	2,94 g

5 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 9,5.

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

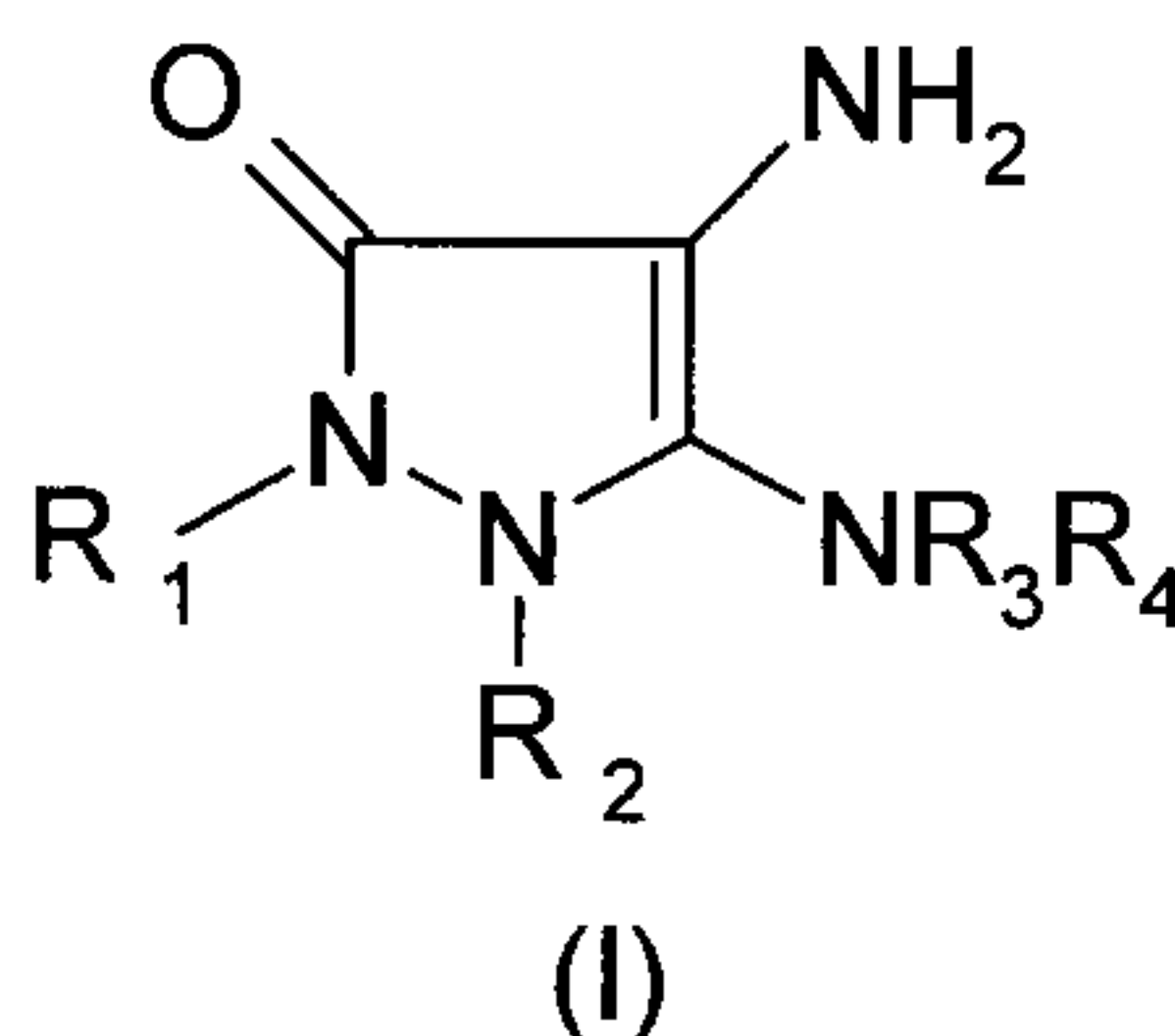
10

Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-dessous:

Exemple	4	5	6
Nuance observée	orangé chromatique	rouge chromatique	orangé chromatique

REVENDICATIONS

1. Composition tinctoriale des fibres kératiniques comprenant, dans un milieu de teinture approprié, à titre de base d'oxydation, au moins un dérivé de la diamino-N,N-dihydro-pyrazolone de formule (I) ou l'un de ses sels d'addition ou solvates :



dans laquelle :

- 10 R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent :
- un radical alkyle en C_1 - C_6 linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un radical OR_5 , un radical NR_6R_7 , un radical carboxy, un radical sulfonique, un radical carboxamido $CONR_6R_7$, un radical sulfonamido $SO_2NR_6R_7$, un hétéroaryle, un aryle éventuellement substitué par un groupe $(C_1$ - $C_4)$ alkyle, un hydroxy, un alcoxy en C_1 - C_2 , un amino et un (di)alkyl(C_1 - C_2)amino;
 - un radical aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs $(C_1$ - $C_4)$ alkyle, hydroxy, alcoxy en C_1 - C_2 , amino ou (di)alkyl(C_1 - C_2)amino ;
 - un radical hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par un ou
- 20 plusieurs radicaux choisis parmi $(C_1$ - $C_4)$ alkyle, et $(C_1$ - $C_2)$ alcoxy;

R_3 et R_4 représentant optionnellement également un atome d'hydrogène ;

R_5 , R_6 et R_7 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_4 éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un hydroxy, un alcoxy en C_1 - C_2 , un carboxamido $CONR_8R_9$, un sulfonyle SO_2R_8 , un aryle éventuellement substitué par un $(C_1$ - $C_4)$ alkyle, un hydroxy, un alcoxy en C_1 - C_2 , un amino et un (di)alkyl(C_1 - C_2)amino ; un aryle éventuellement substitué par un $(C_1$ - $C_4)$ alkyle , un hydroxy, un alcoxy en C_1 - C_2 , un amino, ou un (di)alkyl(C_1 - C_2)amino ;

R_6 et R_7 , identiques ou différents, représentant également optionnellement un radical carboxamido CONR_8R_9 ou un sulfonyle SO_2R_8 ;

R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxy ou alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_2$;

R_1 et R_2 d'une part et R_3 et R_4 d'autre part peuvent former avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés, un hétérocycle saturé ou insaturé, comportant 5 à 7 chaînons, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par les atomes d'halogène, les radicaux amino, (di)alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)amino, hydroxy, carboxy, carboxamido, ($\text{C}_1\text{-C}_2$)alcoxy, et les radicaux alkyles en $\text{C}_1\text{-C}_4$ éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux hydroxy, amino, (di)-alkylamino, alcoxy, carboxy ou sulfonyle ;

R_3 et R_4 formant optionnellement ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons dont les atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène ou d'azote éventuellement substitué.

2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle R_1 et R_2 sont choisis parmi un radical phényle et un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ éventuellement substitué par un hydroxy, un ($\text{C}_1\text{-C}_2$)alcoxy, un amino ou un (di)alkyl($\text{C}_1\text{-C}_2$)amino.

3. Composition selon la revendication 2 dans laquelle R_1 et R_2 sont choisis parmi un radical méthyle, éthyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 2-hydroxypropyle et phényle.

4. Composition selon la revendication 1, dans laquelle R_1 et R_2 forment ensemble avec les atomes d'azotes auxquels ils sont rattachés un cycle à 5 ou 6 chaînons saturé ou insaturé éventuellement substitués.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 4, dans laquelle R_1 et R_2 forment ensemble avec les atomes d'azotes auxquels ils sont rattachés un cycle pyrazolidine ou pyridazolidine, éventuellement substitué par un radical alkyle en C_1-C_4 , un hydroxy, un (C_1-C_2) alcoxy, un carboxy, un carboxamido, un amino ou un (di)alkyl(C_1-C_2)amino.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 4 à 5, dans laquelle R_1 et R_2 forment ensemble avec les atomes d'azotes auxquels ils sont rattachés un cycle pyrazolidine ou pyridazolidine.

10 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans laquelle R_3 et R_4 sont choisis parmi un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1-C_4 linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxy, (C_1-C_2) alcoxy, amino ou (di)alkyl(C_1-C_2)amino; et un radical phényle éventuellement substitué par un radical hydroxy, amino ou (C_1-C_2) alcoxy.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle R_3 et R_4 sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, isopropyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 2-hydroxypropyle et 2-carboxyéthyle.

9. Composition selon la revendication 8 dans laquelle R_3 et R_4 représentent un atome d'hydrogène.

20 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle R_3 et R_4 forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle à 5 ou 7 chaînons choisi parmi les hétérocycles pyrrolidine, pipéridine, homopipéridine, pipérazine, et homopipérazine ; lesdits cycles étant substitués ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxy, amino, (di)alkyl(C_1-C_2)amino, carboxy, carboxamido et alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxy, amino ou (di)alkylamino en C_1-C_2 .

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 10, dans laquelle R_3 et R_4 forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont

rattachés un cycle à 5 ou 7 chaînons choisi parmi la pyrrolidine, le 2,5-diméthylpyrrolidine, l'acide pyrrolidine-2-carboxylique, l'acide 3-hydroxypyrrolidine-2-carboxylique, l'acide 4-hydroxypyrrolidine-2-carboxylique, 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-hydroxyméthylpyrrolidine, la 3-hydroxypyrrolidine, la 3,4-dihydroxypyrrolidine, la 3-aminopyrrolidine, la 3-méthylaminopyrrolidine, la 3-diméthylamino-pyrrolidine, la 4-amino-3-hydroxy pyrrolidine, la 3-hydroxy-4-(2-hydroxyéthyl)amino-pyrrolidine, la pipéridine, 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, la homopipéridine, la 2-carboxyhomopipéridine, la 2-carboxamidohomopipéridine, l'homopipérazine, le N-méthyl-homopipérazine et le N-(2-hydroxyéthyl)-homopipérazine.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, 10 et 11, dans laquelle R₃ et R₄ forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle à 5 ou 7 chaînons choisi parmi la pyrrolidine, la 3-hydroxypyrrolidine, la 3-aminopyrrolidine, la 3-diméthylamino-pyrrolidine, l'acide pyrrolidine-2-carboxylique, l'acide 3-hydroxypyrrolidine-2-carboxylique, la pipéridine, l'hydroxypipéridine, l'homopipéridine, le diazépane, la N-méthylhomopipérazine et la N β-hydroxyéthylhomopipérazine.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 10 à 12, dans laquelle R₃ et R₄ forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle à 5 chaînons.

14. Composition selon la revendication 13, dans laquelle le cycle à 5 chaînons est choisi parmi la pyrrolidine, la 3-hydroxypyrrolidine, la 3-aminopyrrolidine et la 3-diméthylamino-pyrrolidine.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 dans laquelle le composé de formule (I) ou un de ses sels d'addition est choisi parmi les

- 4,5-diamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one,
- 4-amino-5-méthylamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one,
- 4-amino-5-diméthylamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one,
- 4-amino-5-(2-hydroxyéthyl)amino-1,2-diméthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one,
- 4-amino-5-(pyrrolidin-1-yl)-1,2-diméthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one,
- 4-amino-5-(pipéridin-1-yl)-1,2-diméthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one,
- 10 4,5-diamino-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one,
- 4-amino-5-méthylamino-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one,
- 4-amino-5-diméthylamino-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one,
- 4-amino-5-(2-hydroxyéthyl)amino-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one,
- 4-amino-5-(pyrrolidin-1-yl)-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one,
- 4-amino-5-(pipéridin-1-yl)-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one,
- 4,5-diamino-1,2-diéthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one,
- 4,5-diamino-1,2-phényl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one,
- 4,5-diamino-1-éthyl-2-méthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one,
- 20 4,5-diamino-2-éthyl-1-méthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one,
- 4,5-diamino-1-phényl-2-méthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one,
- 4,5-diamino-1-(2-hydroxyéthyl)-2-méthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one,
- 4,5-diamino-2-(2-hydroxyéthyl)-1-méthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one,
- 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,
- 2-amino-3-méthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,
- 2-amino-3-diméthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,
- 2-amino-3-éthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,
- 2-amino-3-isopropylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,
- 2-amino-3-(2-hydroxyéthyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-
- 30 one,

- 2-amino-3-(2-hydroxypropyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,
 2-amino-3-bis(2-hydroxyéthyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,
 2-amino-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,
 2-amino-3-(3-hydroxy-pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,
 2-amino-3-(pipéridin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,
 2,3-diamino-6-hydroxy-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,
 10 2,3-diamino-6-méthyl-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,
 2,3-diamino-6-diméthyl-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,
 2,3-diamino-5,6,7,8-tétrahydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one, et
 2,3-diamino-5,8-dihydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle le composé de formule (I) ou un de ses sels d'addition est choisi parmi les

- 4,5-diamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one,
 4,5-diamino-1,2-diéthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one,
 4,5-diamino-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one,
 20 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,
 2-amino-3-isopropylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,
 2-amino-3-éthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,
 2-amino-3-(2-hydroxyéthyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,
 2-amino-3-diméthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,
 2-amino-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, et
 2,3-diamino-5,6,7,8-tétrahydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 comprenant de plus un coupleur choisi parmi les méta-phénylènediamines, les

méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphtaléniques, les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition, ainsi que leurs mélanges.

18. Composition selon la revendication 16 dans laquelle la quantité de chacun des coupleurs est comprise entre 0,001 et 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 comprenant une base d'oxydation supplémentaire choisie parmi les para-phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les bis-para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les ortho-phénylènediamines, 10 les bases hétérocycliques différentes des dérivés de formule (I) tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 15 et leurs sels d'addition, et leurs mélanges.

20. Composition selon la revendication 19 dans laquelle la quantité de chacune des bases d'oxydation est comprise entre 0,001 et 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

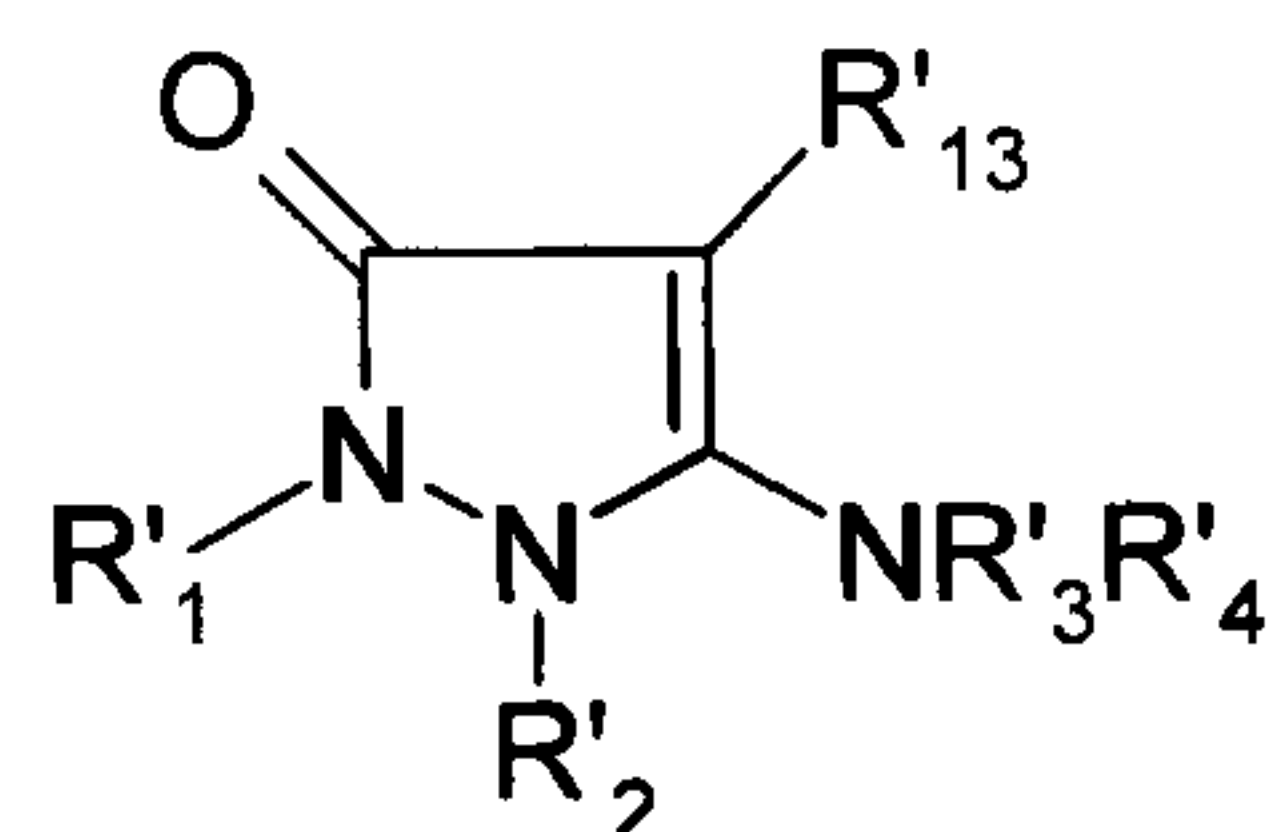
21. Procédé de teinture des fibres kératiniques, caractérisé en ce qu'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 20 est appliquée sur les fibres kératiniques en présence d'un agent oxydant pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

20 22. Procédé selon la revendication 21 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.

23. Dispositif à plusieurs compartiments, comprenant un premier compartiment contenant une composition tinctoriale telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 20 et un deuxième compartiment contenant un agent oxydant.

24. Utilisation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 20.

25. Un dérivé d'amino-N,N-dihydro-pyrazolone de formule (I') ou un de ses sels d'addition :



(I')

dans laquelle :

R'_1, R'_2, R'_3 et R'_4 identiques ou différents, représentent

- un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un radical OR'_5, un radical NR'_6R'_7, un radical carboxy, un radical sulfonique, un radical carboxamido CONR'_6R'_7, un radical sulfonamido SO₂NR'_6R'_7, un hétéroaryle, un aryle éventuellement substitué par un groupe (C₁-C₄)alkyle, un hydroxy, un alcoxy en C₁-C₂, un amino et un (di)alkyl(C₁-C₂)amino;
- un radical aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs (C₁-C₄)alkyle, hydroxy, alcoxy en C₁-C₂, amino ou (di)alkyl(C₁-C₂)amino ;
- un radical hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi (C₁-C₄)alkyle et (C₁-C₂)alcoxy;

R'_3 et R'_4 représentant optionnellement également un atome d'hydrogène ;

- 20 R'_1 et R'_2 d'une part, et R'_3 et R'_4 d'autre part formant optionnellement avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés, un hétérocycle saturé ou insaturé, comportant 5 à 7 chaînons, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par les atomes d'halogène, les

radicaux amino, (di)alkyl(C₁-C₄)amino, hydroxy, carboxy, carboxamido et (C₁-C₂)alcoxy, et les radicaux alkyles en C₁-C₄ éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux hydroxy, amino, (di)-alkylamino, alcoxy, carboxy ou sulfonyle ;

R'₃ et R'₄ peuvent également former ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons dont les atomes de carbone optionnellement remplacés par un atome d'oxygène ou d'azote éventuellement substitué ;

10 R'₅, R'₆ et R'₇, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un hydroxy, un alcoxy en C₁-C₂, un carboxamido CONR'₈R'₉, un sulfonyle SO₂R'₈, un aryle éventuellement substitué par un (C₁-C₄)alkyle, un hydroxy, un alcoxy en C₁-C₂, un amino et un (di)alkyl(C₁-C₂)amino ; un aryle éventuellement substitué par un (C₁-C₄)alkyle, un hydroxy, un alcoxy en C₁-C₂, un amino ou un (di)alkyl(C₁-C₂)amino ;

R'₆ et R'₇, identiques ou différents, représentant également optionnellement un radical carboxamido CONR'₈R'₉ ou un sulfonyle SO₂R'₈ ;

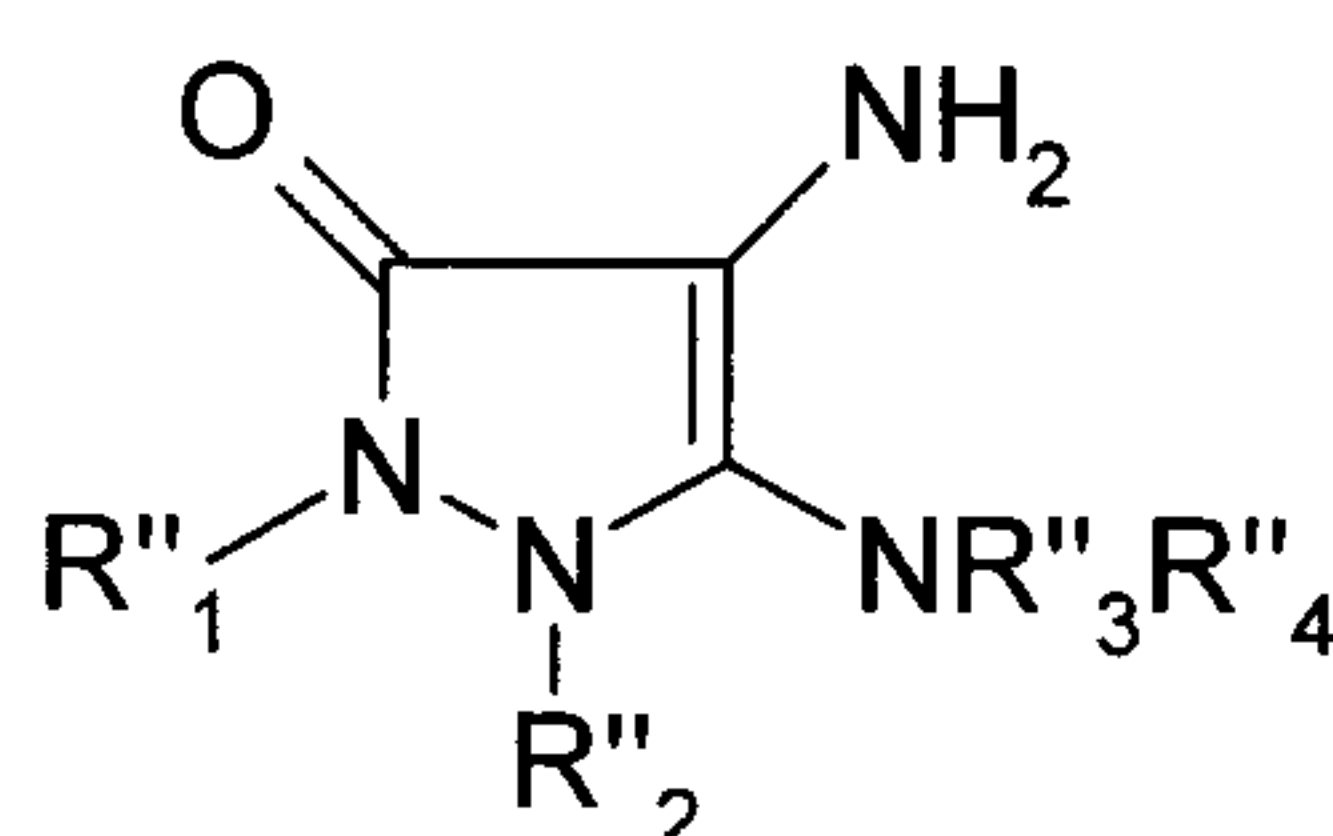
20 R'₈ et R'₉, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou radical alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié éventuellement substitués par un ou plusieurs hydroxy ou alcoxy en C₁-C₂ ;

R'₁₃ représente un groupe nitro, nitroso ou arylazo Ar-N=N-, le radical aryle Ar étant éventuellement substitué par un radical alkyle en C₁-C₄, amino, (di)alkyl(C₁-C₄)amino, alcoxy en C₁-C₂, sulfonique, carboxy ou halogène.

sous réserve que

- R'_1 et R'_2 ne représentent pas simultanément un radical méthyle lorsque R'_3 et R'_4 représentent un atome d'hydrogène et
- R'_{13} ne représente pas un groupe $Ar-N=N-$ lorsque R'_3 et R'_4 représentent simultanément un atome d'hydrogène.

26. Un dérivé de la diamino-N,N-dihydro-pyrazolone de formule (I'') ou un de ses sels d'addition :



(I'')

dans laquelle :

10 R''_1 , R''_2 , R''_3 et R''_4 , identiques ou différents, représentent :

- un radical alkyle en C_1-C_6 linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un radical OR''_5 , un radical $NR''_6R''_7$, un radical carboxy, un radical sulfonique, un radical carboxamido $CONR''_6R''_7$, un radical sulfonamido $SO_2NR''_6R''_7$, un hétéroaryle, un aryle éventuellement substitué par un groupe (C_1-C_4) alkyle, un hydroxy, un alcoxy en C_1-C_2 , un amino et un (di)alkyl(C_1-C_2)amino ;
- un radical aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs (C_1-C_4) alkyle, hydroxy, alcoxy en C_1-C_2 , amino ou (di)alkyl(C_1-C_2)amino ;
- un radical hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi (C_1-C_4) alkyle et (C_1-C_2) alcoxy ;

R''_3 et R''_4 représentant optionnellement également un atome d'hydrogène ;

R''_5 , R''_6 et R''_7 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_4 éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un hydroxy, un alcoxy en C_1 - C_2 , un carboxamido $CONR''_8R''_9$, un sulfonyle $SO_2R''_8$, un aryle éventuellement substitué par un (C_1 - C_4)alkyle, un hydroxy, un alcoxy en C_1 - C_2 , un amino et un (di)alkyl(C_1 - C_2)amino ou un aryle éventuellement substitué par un (C_1 - C_4)alkyle, un hydroxy, un alcoxy en C_1 - C_2 , un amino ou un (di)alkyl(C_1 - C_2)amino ;

10 R''_6 et R''_7 , identiques ou différents, représentant également optionnellement un radical carboxamido $CONR''_8R''_9$ ou un sulfonyle $SO_2R''_8$;

R''_8 et R''_9 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_4 linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxy ou alcoxy en C_1 - C_2 ;

20 R''_1 et R''_2 d'une part, et R''_3 et R''_4 d'autre part formant optionnellement avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés, un hétérocycle saturé ou insaturé, comportant 5 à 7 chaînons, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par les atomes d'halogène, les radicaux amino, (di)alkyl(C_1 - C_4)amino, hydroxy, carboxy, carboxamido, (C_1 - C_2)alcoxy et les radicaux alkyles en C_1 - C_4 éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux hydroxy, amino, (di)-alkylamino, alcoxy, carboxy ou sulfonyle ;

R''_3 et R''_4 optionnellement formant également ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons dont les atomes de carbone sont optionnellement remplacés par un atome d'oxygène ou d'azote éventuellement substitué ;

sous réserve que R''_1 et R''_2 ne représentent pas simultanément un radical méthyle lorsque que R''_3 et R''_4 représentent un atome d'hydrogène.

27. Dérivé selon l'une quelconque des revendications 25 et 26, pour lequel R''_1 , R''_2 , R'_1 et R'_2 , indépendamment les uns des autres, sont choisis parmi un radical alkyle en C_1 - C_4 éventuellement substitué par un hydroxy, un $(C_1$ - $C_2)$ alcoxy, un amino ou un (di)alkyl(C_1 - C_2)amino ; et un radical phényle.

28. Dérivé selon la revendication 25, pour lequel R''_1 , R''_2 , R'_1 et R'_2 , indépendamment les uns des autres, sont choisis parmi un radical méthyle, éthyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 2-hydroxypropyle et phényle.

29. Dérivé selon l'une quelconque des revendications 25 et 26, pour lequel, indépendamment les uns des autres, R''_1 , R''_2 d'une part, R'_1 et R'_2 d'autre part, forment ensemble avec les atomes d'azotes auxquels ils sont
10 rattachés, un cycle à 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué.

30. Dérivé selon l'une quelconque des revendications 25, 26 et 29, pour lequel R''_1 , R''_2 d'une part, R'_1 et R'_2 d'autre part, forment ensemble avec les atomes d'azotes auxquels ils sont rattachés, un cycle pyrazolidine ou pyridazolidine, éventuellement substitué par un radical alkyle en C_1 - C_4 , un hydroxy, un $(C_1$ - $C_2)$ alcoxy, un carboxy, un carboxamido, un amino ou un (di)alkyl(C_1 - C_2)amino.

31. Dérivé selon l'une quelconque des revendications 25, 26 et 29 à
20 30, pour lequel R''_1 , R''_2 , d'une part, R'_1 et R'_2 , d'autre part, forment ensemble avec les atomes d'azotes auxquels ils sont rattachés, un cycle pyrazolidine ou pyridazolidine.

32. Dérivé selon l'une quelconque des revendications 25 à 31, pour lequel R''_3 , R''_4 , R'_3 et R'_4 , indépendamment les uns des autres, sont choisis parmi un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1 - C_4 linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxy, $(C_1$ - $C_2)$ alcoxy, amino ou

(di)alkyl(C₁-C₂)amino ; et un radical phényle éventuellement substitué par un radical hydroxy, amino ou (C₁-C₂)alcoxy.

33. Dérivé selon l'une quelconque des revendications 25 à 32, pour lequel R''₃, R''₄, R'₃ et R'₄, indépendamment les uns des autres, sont choisis parmi un atome d'hydrogène et les radicaux méthyle, éthyle, isopropyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 2-hydroxypropyle et 2-carboxyéthyle.

34. Dérivé selon l'une quelconque des revendications 25 à 33, pour lequel R''₃, R''₄ d'une part, R'₃ et R'₄, d'autre part, forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle à 5 ou 7 chaînons, choisi
10 parmi les hétérocycles pyrrolidine ; pipéridine ; homopipéridine ; pipérazine et homopipérazine ; lesdits cycles pouvant être substitués par un ou plusieurs radicaux hydroxy, amino, (di)alkyl(C₁-C₂)amino, carboxy, carboxamido, et alkyle en C₁-C₄ éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxy, amino ou (di)alkylamino en C₁-C₂.

35. Dérivé selon l'une quelconque des revendications 25 à 31 et 34, pour lequel R''₃, R''₄ d'une part, R'₃ et R'₄, d'autre part, forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle à 5 ou 7 chaînons choisi
20 parmi la pyrrolidine, le 2,5-diméthylpyrrolidine, l'acide pyrrolidine-2-carboxylique, l'acide 3-hydroxypyrrolidine-2-carboxylique, l'acide 4-hydroxypyrrolidine-2-carboxylique, 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 3-diméthylamino-pyrrolidine, la 4-amino-3-hydroxy pyrrolidine, la 3-hydroxy-4-(2-hydroxyéthyl)amino-pyrrolidine, la pipéridine, 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, la

homopipéridine, la 2-carboxyhomopipéridine, la 2-carboxamidohomopipéridine, l'homopipérazine, le N-méthyl-homopipérazine et le N-(2-hydroxyéthyl)-homopipérazine.

36. Dérivé selon l'une quelconque des revendications 25, 31, 34 et 35, pour lequel R''₃, R''₄ d'une part, R'₃ et R'₄, d'autre part, forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle à 5 ou 7 chaînons choisi parmi la pyrrolidine, la 3-hydroxypyrrolidine, la 3-aminopyrrolidine, la 3-diméthylamino-pyrrolidine, l'acide pyrrolidine-2-carboxylique, l'acide 3-hydroxypyrrolidine 2-carboxylique, la pipéridine, l'hydroxypipéridine, l'homopipéridine, le diazépane, la N-méthyl homopipérazine et la N β-hydroxyéthylhomopipérazine.

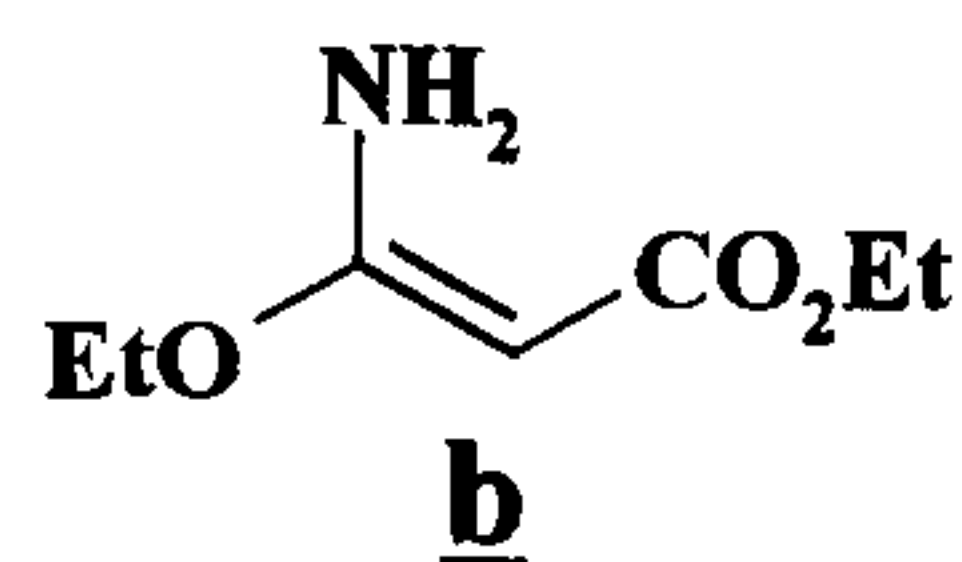
37. Dérivé selon l'une quelconque des revendications 25 à 31 et 34 à 36, pour lesquels R''₃, R''₄ d'une part, R'₃ et R'₄, d'autre part, forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle à 5 chaînons choisi parmi la pyrrolidine, la 3-hydroxypyrrolidine, la 3-aminopyrrolidine et la 3-diméthylamino-pyrrolidine.

38. Procédé de préparation d'un composé de formule (I) tel que défini dans les compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que l'on met en œuvre les étapes suivantes :

a) étape 1 : on fait réagir un composé a

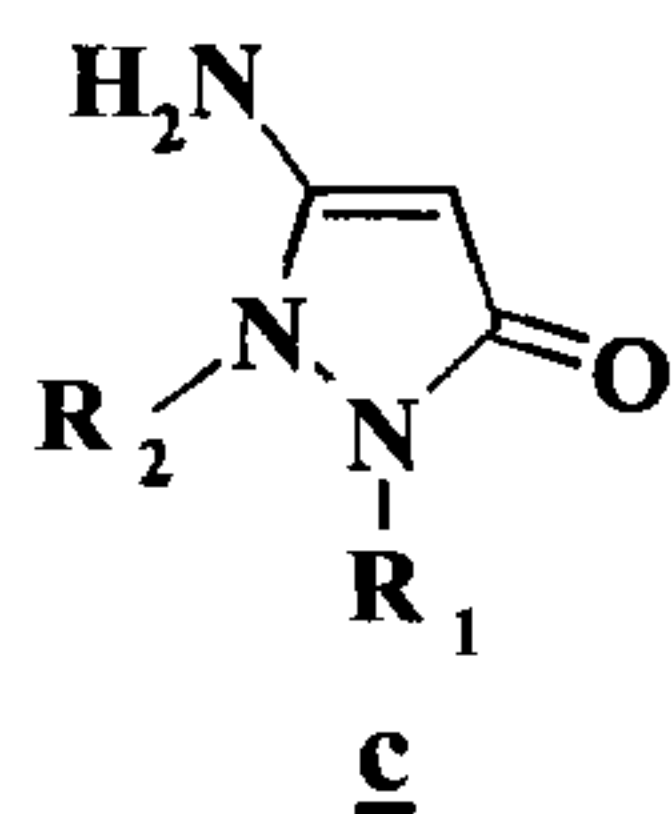


avec un composé b :

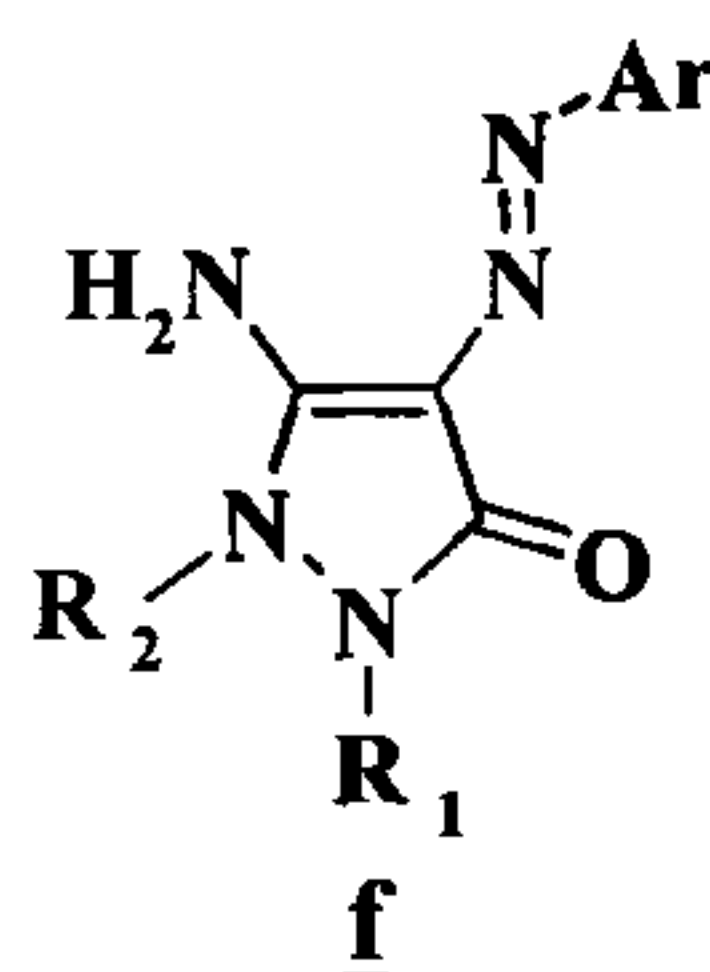


58

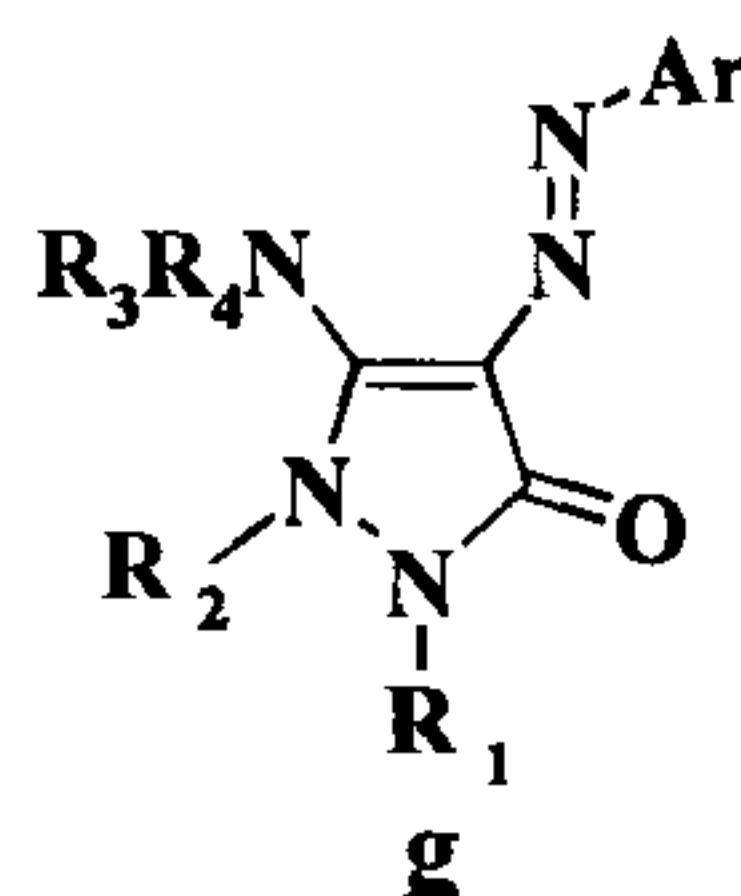
pour obtenir un composé 5-amino-1,2-dihydro-pyrazol-3-one c :



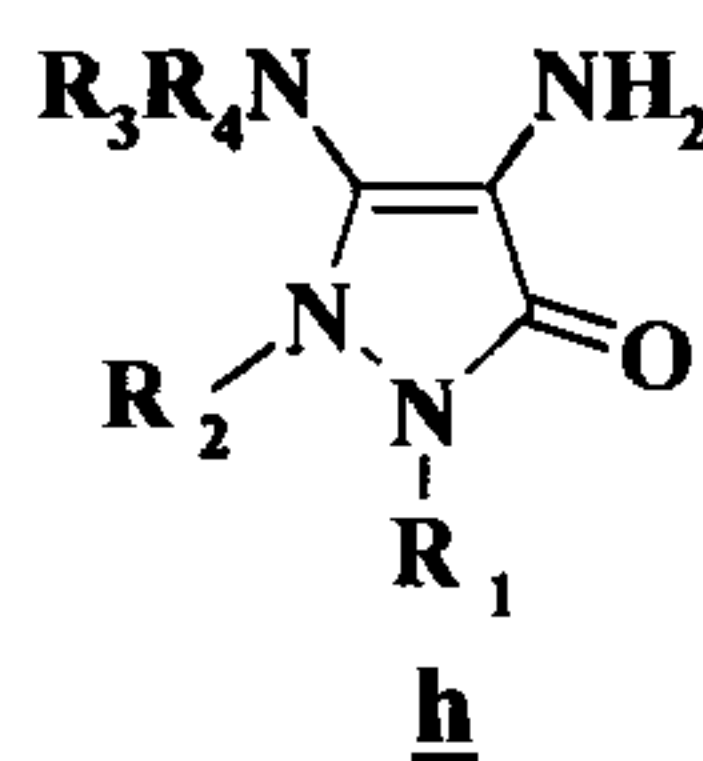
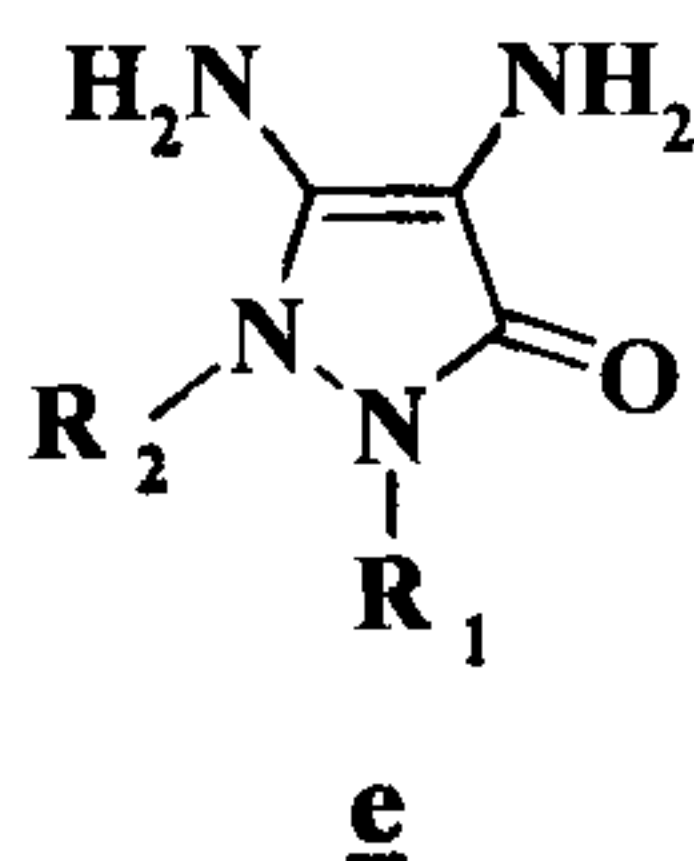
b) étape 2 : on fait réagir le dérivé c ainsi obtenu avec un sel d'aryldiazonium ($\text{Ar-N}_2^+\text{Y}^-$) pour obtenir un composé azoïque f :



c) étape 3 : on effectue éventuellement une étape de fonctionalisation du groupement amine primaire du composé azoïque résultant f pour obtenir un composé g suivant :

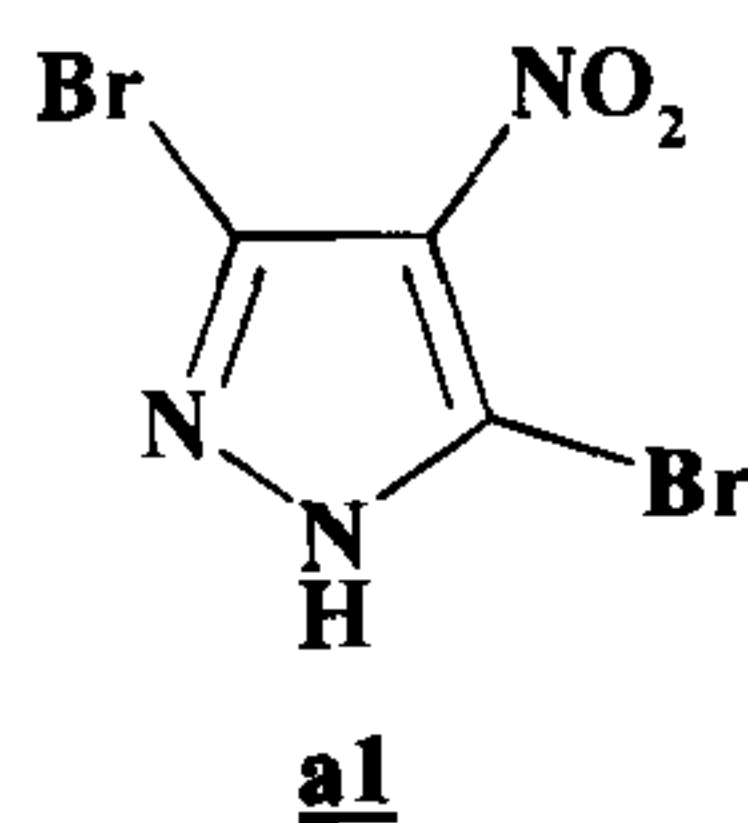


10 d) étape 4 : on effectue une réaction de réduction du composé azoïque f ou g pour obtenir, respectivement, un composé e ou h aminé :

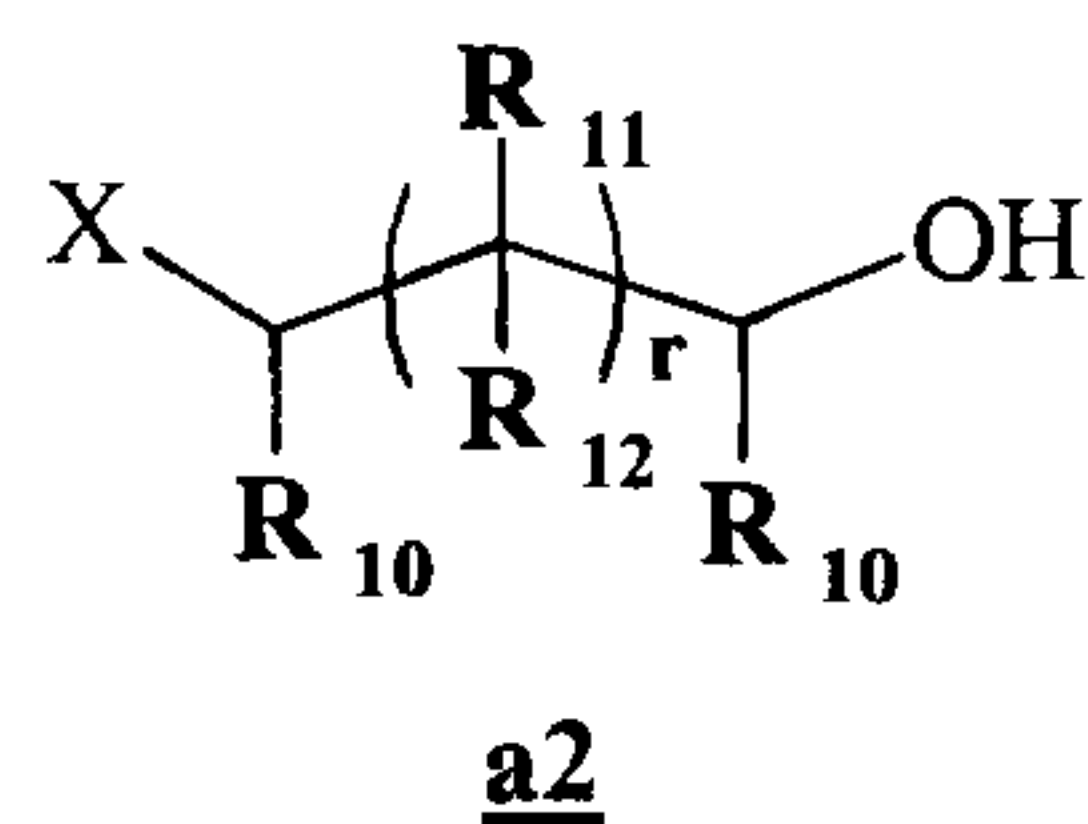


39. Procédé de préparation d'un composé de formule (I) tel que défini dans les compositions selon l'une quelconque des revendications 1 et 4 à 16, caractérisé en ce que l'on met en œuvre les étapes suivantes :

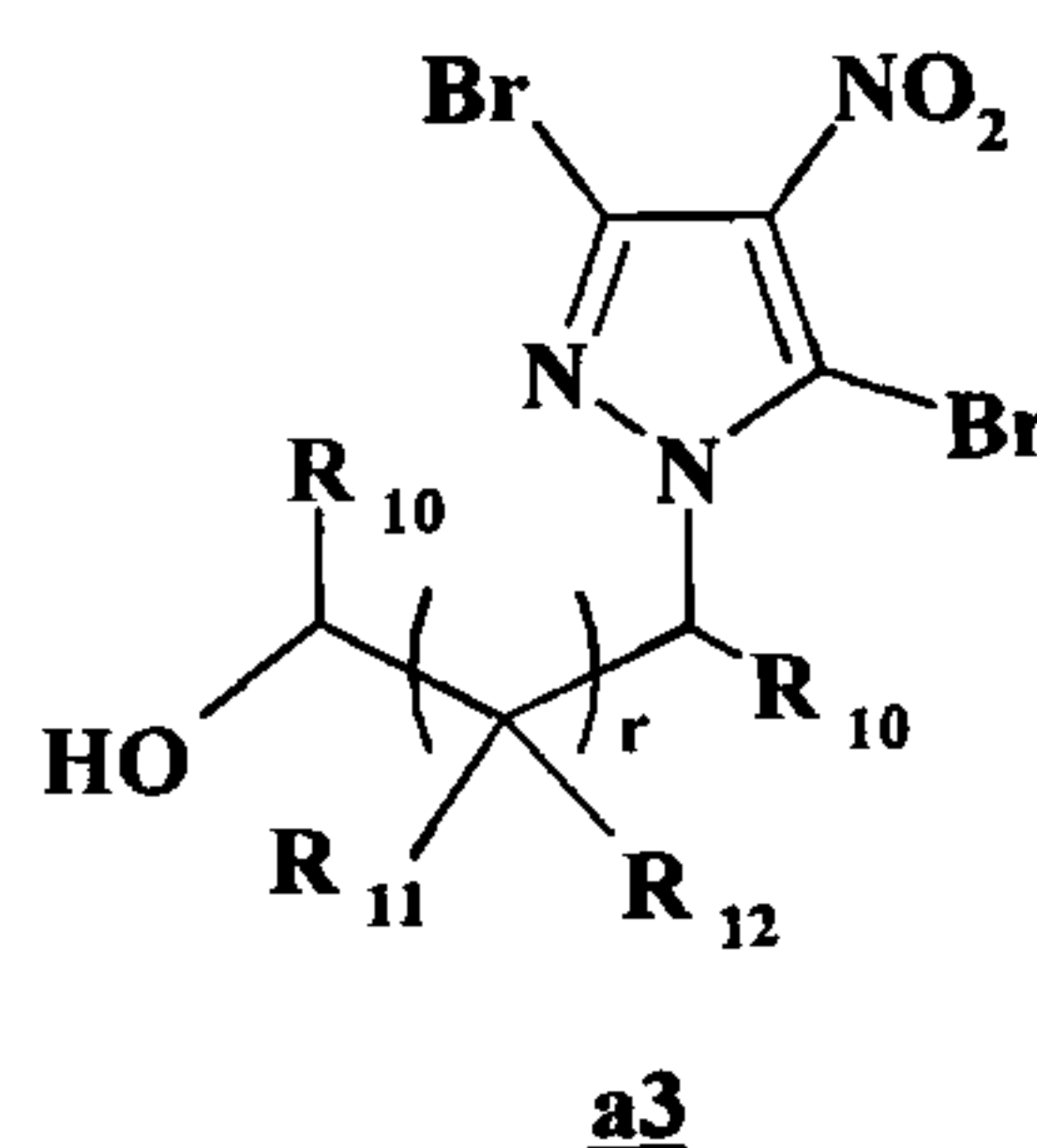
a) étape 1 : on fait réagir un composé a1 suivant :



avec un composé a2 :



pour obtenir un composé a3 :



10 dans lesquelles :

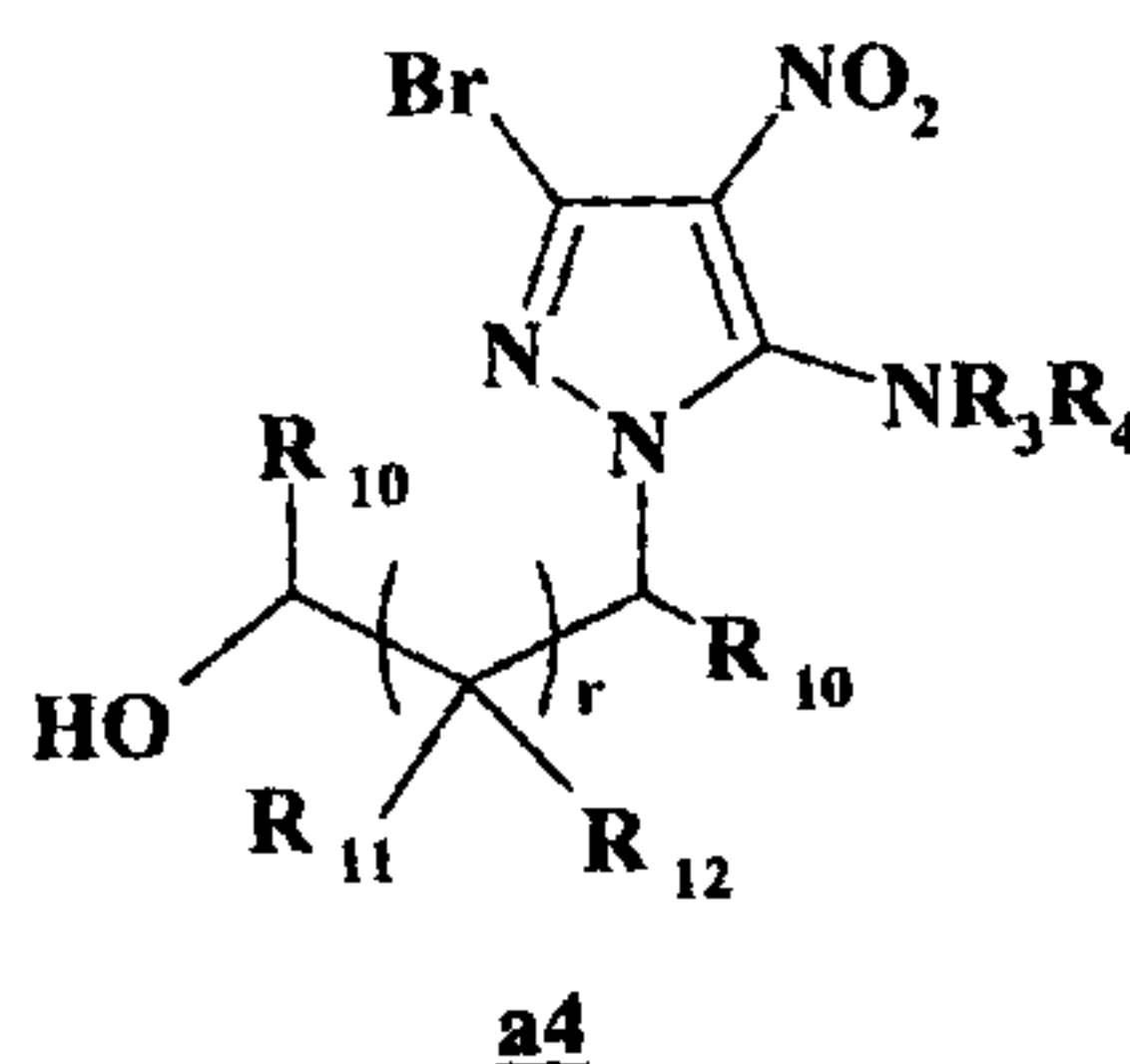
le radical R_{10} représente un atome d'hydrogène, un carboxy ; un carboxamido ; un radical alkyle en C_1 - C_4 éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux hydroxy, amino, (di)-alkylamino, alcoxy, carboxy ou sulfonyle ;

les radicaux R_{11} et R_{12} représentent indépendamment les uns des autres des atomes d'hydrogène ou d'halogène ; des radicaux amino , (di)alkyl(C_1 - C_4)amino , hydroxy , carboxy , carboxamido ou (C_1 - C_2)alcoxy ; ou un radical alkyle en C_1 - C_4 éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux hydroxy, amino, (di)-alkylamino, alcoxy, carboxy et sulfonyl ;

X représente un atome d'halogène ou un alkylesulfonate.

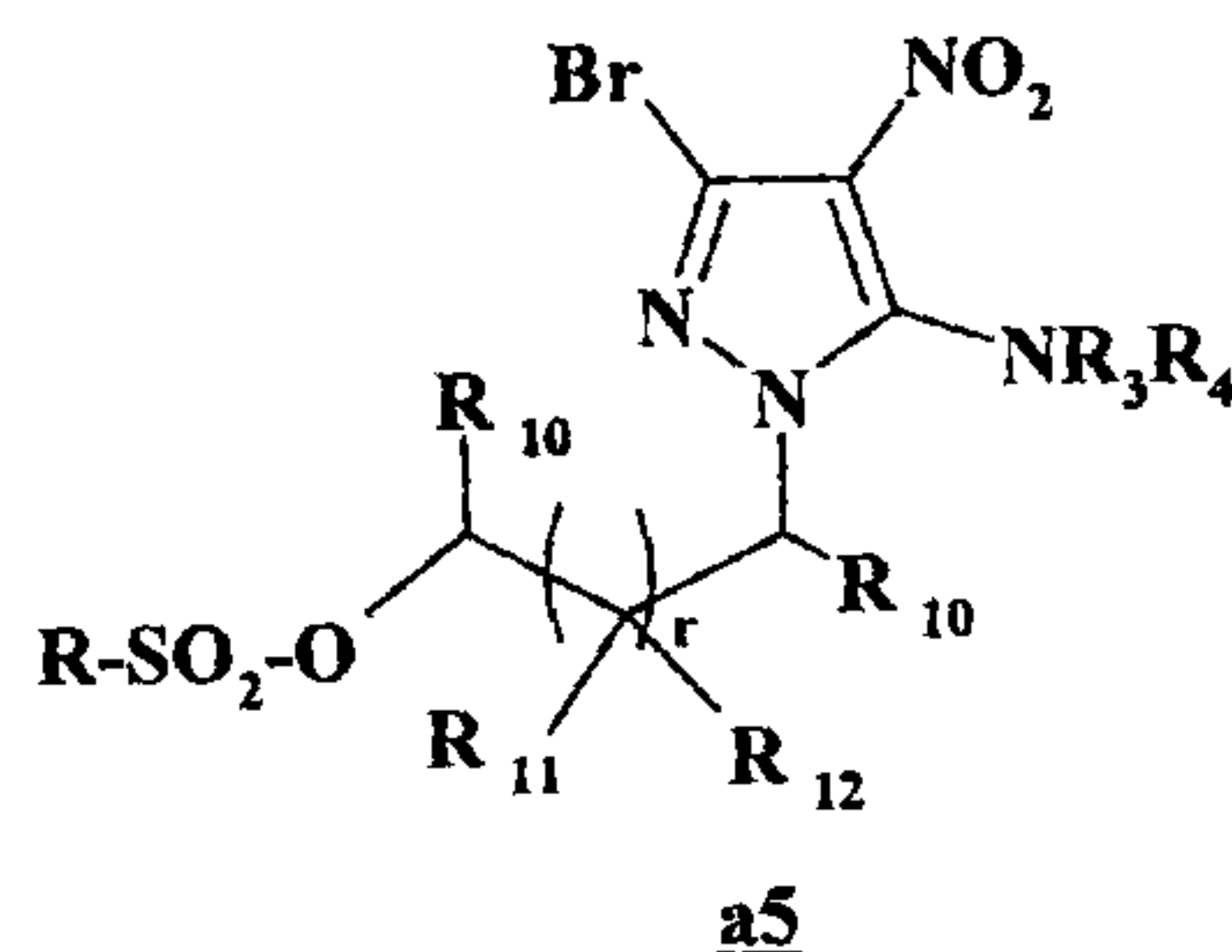
r est un entier compris entre 1 et 3 ;

b) étape 2 : on fait réagir le composé a3 avec une amine de formule NHR_3R_4 pour obtenir un composé a4 :



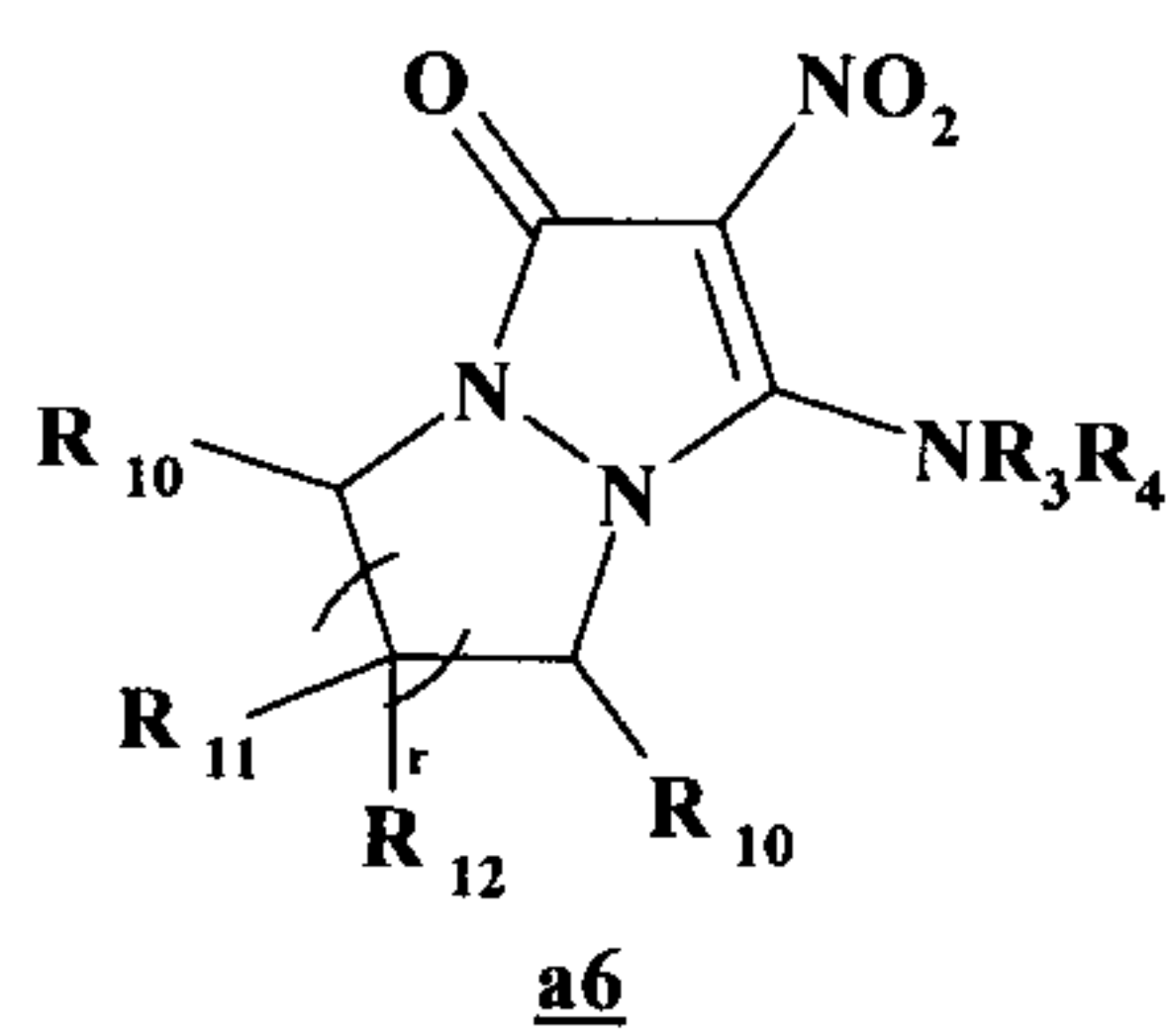
10

c) étape 3 : on fait réagir le composé a4 avec au moins un halogénure d'alkylsulfonyl, d'arylsulfonyl ou de perfluoroalkylsulfonyl $R-O_2S-X_1$ (R représentant un alkyle, un aryle ou un perfluoroalkyle, et X_1 représentant un halogène, dans un solvant aprotique pour obtenir un composé a5 :

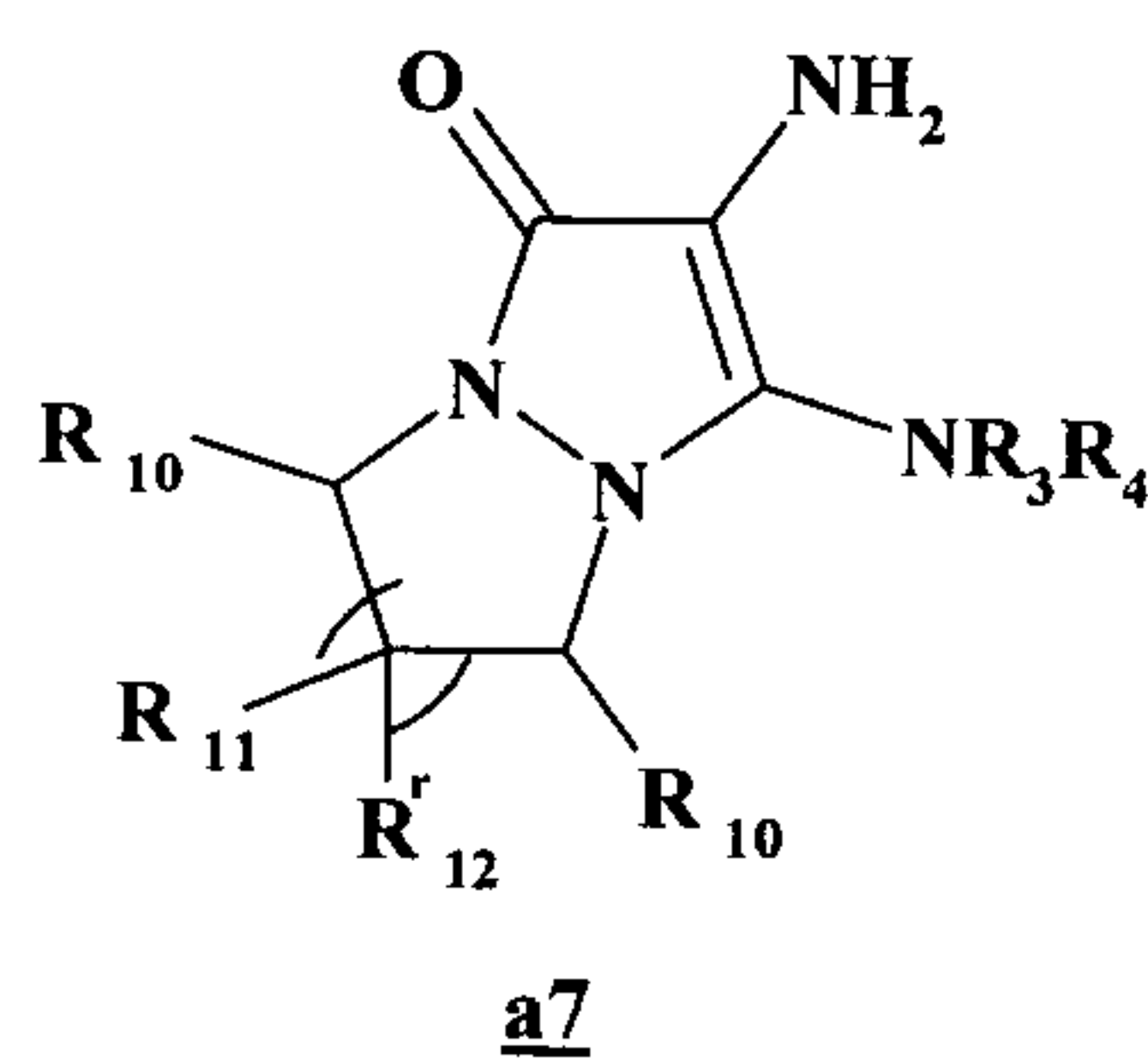


d) étape 4 : le composé a5 résultant est ensuite chauffé dans un solvant de point d'ébullition compris entre 60°C et 190°C pour obtenir un composé a6 :

61



e) étape 5 : Le composé **a6** obtenu est réduit pour obtenir le composé **a7** de formule (III) ci-dessous :



formule (III) .