Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2265489 C 2005/02/08

(11)(21) 2 265 489

(12) BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT

(13) C

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1998/07/13
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 1999/01/28
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2005/02/08
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 1999/03/12
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 1998/001536
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 1999/003834
(30) Priorité/Priority: 1997/07/16 (97/09029) FR

(51) Cl.Int.^{6}/Int.Cl.^{6} C07D 233/00

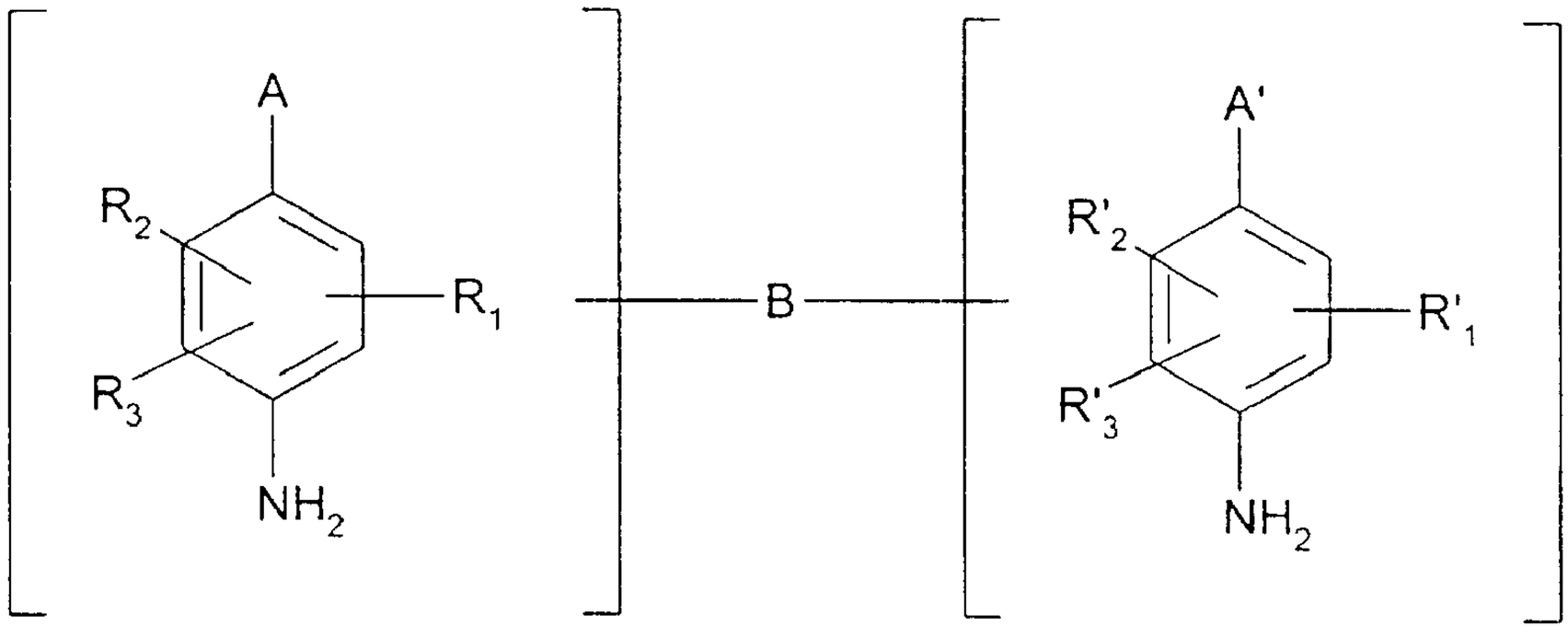
(72) Inventeurs/Inventors:
GENET, ALAIN, FR;
LAGRANGE, ALAIN, FR

(73) Propriétaire/Owner:
L'OREAL, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : NOUVELLES BASES D'OXYDATION CATIONIQUES, LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES, COMPOSITIONS TINCTORIALES ET PROCEDES DE TEINTURE

(54) Title: NOVEL CATIONIC OXIDATION BASES, THEIR USE FOR OXIDATION DYEING OF KERATIN FIBRES, DYEING COMPOSITIONS AND DYEING METHODS



(I)

(57) Abrégé/Abstract:
L'invention a pour objet de nouvelles bases d'oxydation di-benzéniques comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en oeuvre.

PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6 : **C07D 233/00**

A2

(11) Numéro de publication internationale: **WO 99/03834**

(43) Date de publication internationale: 28 janvier 1999 (28.01.99)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01536

(22) Date de dépôt international: 13 juillet 1998 (13.07.98)

(30) Données relatives à la priorité:
97/09029 16 juillet 1997 (16.07.97) FR

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F–75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement)*: GENET, Alain [FR/FR]; 9, rue des Coquelicots, F–93600 Aulnay–sous–Bois (FR). LAGRANGE, Alain [FR/FR]; 5, rue de Montry, F–77770 Coupvray (FR).

(74) Mandataire: GOULARD, Sophie; L'Oréal – DPI, 90, rue du Général Roguet, F–92583 Clichy Cedex (FR).

(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée
Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport.

(54) Title: NOVEL CATIONIC OXIDATION BASES, THEIR USE FOR OXIDATION DYEING OF KERATIN FIBRES, DYEING COMPOSITIONS AND DYEING METHODS

(54) Titre: NOUVELLES BASES D'OXYDATION CATIONIQUES, LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES, COMPOSITIONS TINCTORIALES ET PROCEDES DE TEINTURE

(57) Abstract

The invention concerns novel di–benzene oxidation bases comprising at least a cationic group Z, Z being selected among quaternized aliphatic chains, aliphatic chains containing at least one quaternized saturated cycle, and aliphatic chains containing at least one quaternized unsaturated cycle, their use for oxidation dyeing of keratin fibres, dyeing compositions containing them and dyeing methods using them.

(57) Abrégé

L'invention a pour objet de nouvelles bases d'oxydation di–benzéniques comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en oeuvre.

NOUVELLES BASES D'OXYDATION CATIONIQUES, LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES, COMPOSITIONS TINCTORIALES ET PROCEDES DE TEINTURE

L'invention a pour objet de nouvelles bases d'oxydation di-benzéniques comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en œuvre.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et 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 derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

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

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

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

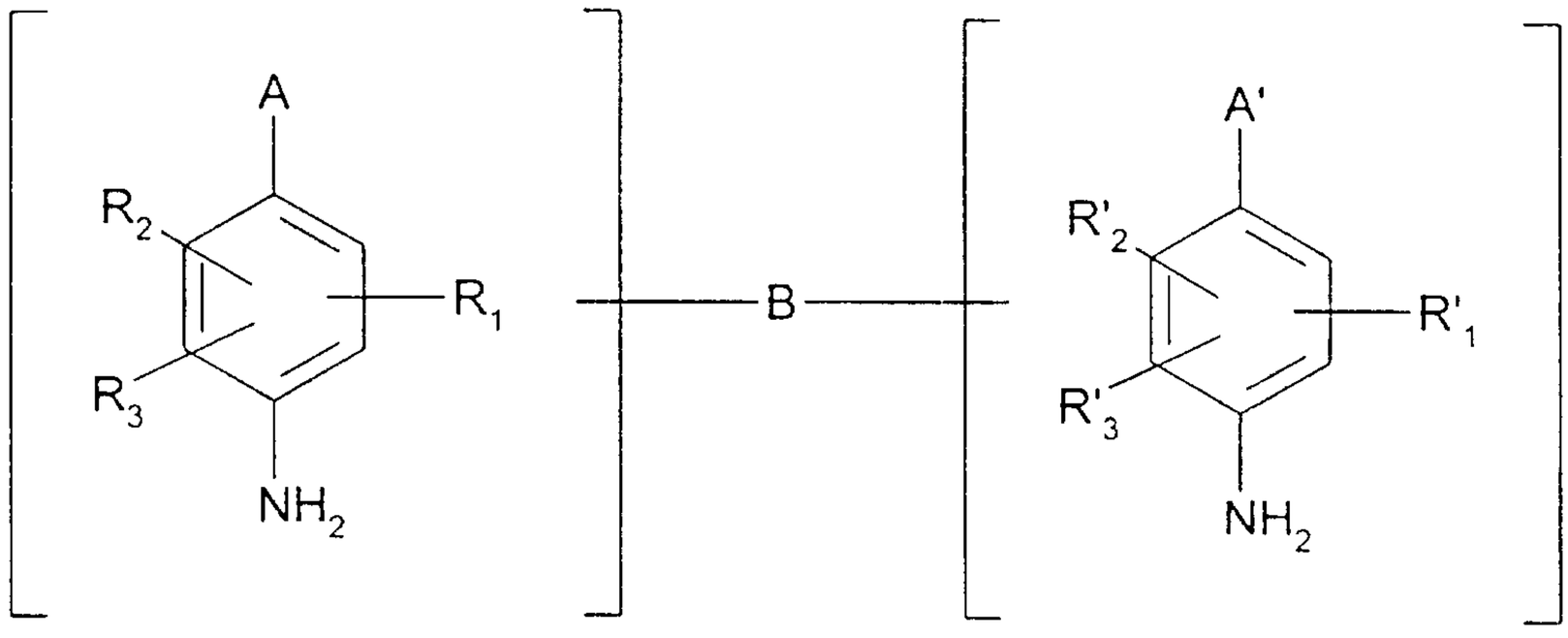
Il a déjà été proposé, notamment dans le brevet US 5,139,532, d'utiliser certains dérivés cationiques de paraphénylènediamines, à savoir plus précisément des paraphénylènediamines dont un des groupements amino est monosubstitué par une chaîne aliphatique quaternisée, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques dans des nuances intenses et plus rouges que celles obtenues habituellement en mettant en œuvre des paraphénylènediamines classiques, c'est à dire ne portant pas de groupement cationique. Toutefois, l'utilisation des paraphénylènediamines décrites dans ce brevet antérieur ne permet pas d'obtenir une riche palette de couleurs et, de plus, les colorations obtenues ne donnent pas toujours entière satisfaction du point de vue de leur résistance vis à vis des diverses agressions que peuvent subir les cheveux (action de la lumière, de la transpiration, des shampooings, etc...).

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, que certaines nouvelles bases d'oxydation di-benzéniques de formule (I) ci-après définie, comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé

quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, non seulement conviennent pour une utilisation comme précurseurs de colorant d'oxydation, mais en outre qu'elles permettent d'obtenir des compositions tinctoriales conduisant à des colorations puissantes, dans une large palette de couleurs, et présentant d'excellentes propriétés de résistances aux différents traitements que peuvent subir les fibres kératiniques. Enfin, ces composés s'avèrent être aisément synthétisables.

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet de nouveaux composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



(I)

dans laquelle :

- B est un bras de liaison qui représente un groupement Z ou une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs groupements Z et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_6, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;

- R_1, R_2, R_3, R'_1, R'_2 et R'_3, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un bras de liaison B, un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement Z ; un radical alkyl(C_1-C_6) carbonyle ; un radical aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N-Z-aminoalkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C_1-C_6) carboxy ; un radical alkyl(C_1-C_6) sulfonyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminosulfonyle ; un radical aminosulfonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamyle ; un radical carbamylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle(C_1-C_6) ; un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical cyano ; un groupement OR_6 ou SR_6 ; ou un groupe amino protégé par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, alkyl(C_1-C_6)carboxy, trifluoroalkyl(C_1-C_6)carbonyle, aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle, N-Z-aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle, N-alkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle, N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle, alkyl(C_1-C_6) carboxy, carbamyle, N-alkyl(C_1-C_6)carbamyle, N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamyle, alkyl(C_1-C_6)sulfonyle, aminosulfonyle, N-Z-aminosulfonyle, N-alkyl(C_1-C_6)aminosulfonyle, N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminosulfonyle, thiocarbamyle, formyle, ou par un groupement Z ;

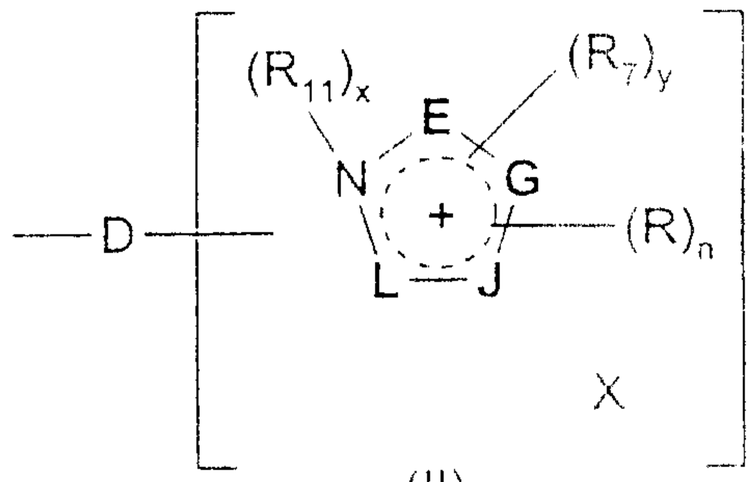
- R_6 désigne un bras de liaison B, un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un groupement Z ; un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en (C_1-C_6) ; un radical aminoalkyle en (C_1-C_6) dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle(C_1-C_6), monohydroxyalkyle(C_1-C_6), polyhydroxyalkyle(C_2-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, formyle, trifluoroalkyl(C_1-C_6)carbonyle, alkyl(C_1-C_6)carboxy, carbamyle, N-alkyl(C_1-C_6)carbamyle, N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamyle, thiocarbamyle, alkyl(C_1-C_6)sulfonyle, ou par un groupement Z ;

- A représente un groupement -NR_4R_5 ou un radical hydroxyle ;
- A' représente un groupement -$NR'_4R'_5$ ou un radical hydroxyle ;

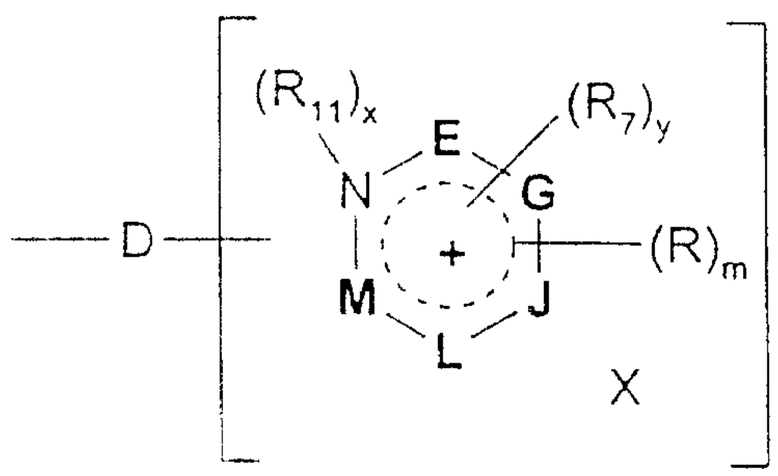
- R_4, R_5, R'_4 et R'_5, identiques ou différents, représentent un bras de liaison B, un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical thiocarbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfoalkyle en C_1-C_6 ; un radical

alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle, monohydroxyalkyle en C_1-C_6, polyhydroxyalkyle en C_2-C_6, alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle, N-alkyl(C_1-C_6)carbamyle ou N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamyle, alkyl(C_1-C_6)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C_1-C_6)carbonyle, alkyl(C_1-C_6)carboxy, thiocarbamyle, ou par un groupement Z ;

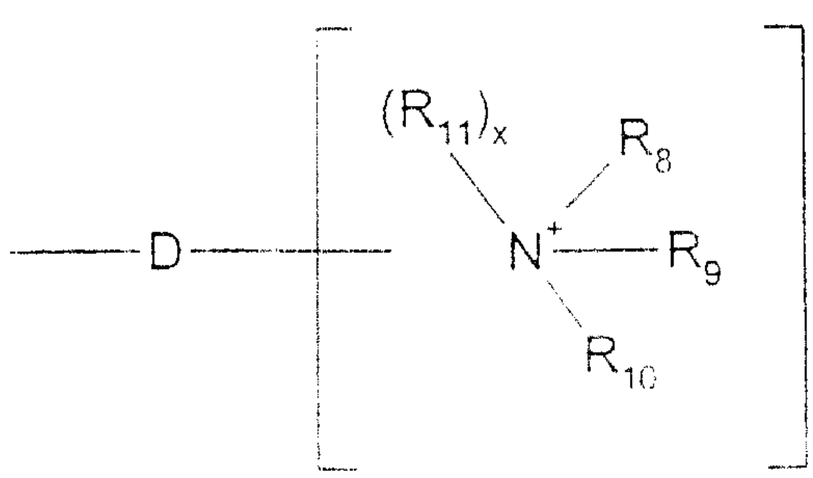
- Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :



(II)



(III)



(IV)

dans lesquelles :

- D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_6, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
- les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;
- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;
- les radicaux R, identiques ou différents, représentent un bras de liaison B, un groupement Z, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6, un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6, un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C_1-C_6, un radical alcoxy en C_1-C_6, un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C_1-C_6, un radical thio, un radical thioalkyle en C_1-C_6, un radical alkyl(C_1-C_6)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un groupement NHR" ou NR"R"' dans lesquels R" et R"', identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1-C_6, un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ou un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ;

- R_7 représente un bras de liaison B, un radical alkyle en C_1-C_6, un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6, un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6, un radical cyanoalkyle en C_1-C_6, un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6, un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6, un radical carbamylalkyle C_1-C_6, un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6, un radical benzyle,

un groupement Z de formule (II), (III) ou (IV) telles que définies ci-dessus ;

- R_8, R_9 et R_{10}, identiques ou différents, représentent un bras de liaison B, un radical alkyle en C_1-C_6, un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6, un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6, un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6, un radical cyanoalkyle en C_1-C_6, un radical aryle, un radical benzyle, un radical amidoalkyle en C_1-C_6, un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ou un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle, ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; deux des radicaux R_8, R_9 et R_{10} peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes tel que par exemple un cycle pyrrolidine, un cycle pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6, un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6, un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C_1-C_6, un radical alcoxy en C_1-C_6, un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C_1-C_6, un radical thio, un radical thioalkyle en C_1-C_6, un radical alkyl(C_1-C_6)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ;

l'un des radicaux R_8, R_9 et R_{10} peut également représenter un second groupement Z, identique ou différent du premier groupement Z ;.

- R_{11} représente un bras de liaison B, un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6, un

radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)cétoalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ;

- x et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :

  - dans les groupements cationiques insaturés de formule (II) :

    - lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
    - lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,
    - y ne peut prendre la valeur 1 que :

      1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical R_7 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien

      2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical R_7 est fixé ;

  - dans les groupements cationiques insaturés de formule (III) :

    - lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
    - lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,
    - y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical R_7 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;

  - dans les groupements cationiques de formule (IV) :

- lorsque x = 0, alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R_8 à R_{10},
- lorsque x = 1, alors deux des radicaux R_8 à R_{10} forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;

- X représente un anion monovalent et est de préférence choisi parmi un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, le fluor ou l'iode, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C_1-C_6)sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate ;

étant entendu :

- que le nombre de groupement cationique Z est au moins égal à 1 ;
- que lorsque A ou A' représente un groupement $-NR_4R_5$ ou $NR'_4R'_5$ dans lequel R_4 ou R_5 ou R'_4 ou R'_5 représente un groupement Z dans lequel le bras de liaison D représente une chaîne alkyle comportant une fonction cétone, alors ladite fonction cétone n'est pas directement rattachée à l'atome d'azote du groupement $-NR_4R_5$ ou $NR'_4R'_5$
- que lorsque A ou A' représente un groupement $-NR_4R_5$ ou $NR'_4R'_5$ dans lequel R_4 ou R_5 ou R'_4 ou R'_5 représente un bras de liaison B ayant pour signification une chaîne alkyle comportant une fonction cétone, alors ladite fonction cétone n'est pas directement rattachée à l'atome d'azote du groupement $-NR_4R_5$ ou $NR'_4R'_5$.

Comme indiqué précédemment, les colorations obtenues avec la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention sont puissantes et permettent d'atteindre une large palette de couleurs. Elles présentent de plus d'excellentes propriétés de résistance vis à vis de l'action des différents agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements). Ces propriétés sont particulièrement remarquables notamment en

ce qui concerne la résistance des colorations obtenues vis à vis de l'action de la lumière, des lavages, de l'ondulation permanente et de la transpiration.

Dans la formule (I) ci-dessus les radicaux alkyle et alcoxy peuvent être linéaires ou ramifiés.

Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.

Parmi les composés de formule (I) ci-dessus, on peut notamment citer :

- le dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-3''-méthyl-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane ;
- le dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-2''-méthyl-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, monohydrate, diéthanol ;
- le dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, monohydrate, éthanol ;
- le dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-2-propanol, monohydrate ;
- le dibromure de N_1,N_3-bis-[3-N(4'-amino-aniline)-propyl]-1,1,3,3-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, monohydrate ;
- le dichlorure de 1,4-bis-1{3[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium}- butane, dihydrate ;
- le monochlorure de 1,3-bis-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium, monohydrate ;
- le dibromure de N_1,N_4-bis-[3-N-méthyl-N-(4'-amino-aniline)-éthyl]-1,1,4,4-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, monohydrate ;

- le dichlorure de 1,4-bis-1-[3-(5-amino-2-hydroxy-benzyl)-3H-imidazol-1ium]-butane, monohydrate ;
- le dibromure de 1,3-bis-{[2-(4-amino-aniline)-propyl]-1,1,3,3-tétraméthyl-diammonium-propane ;
- le dichlorure de 1,3-bis-{[4-(4-amino-aniline)-pentyl]-1,1,3,3-tétraméthyl-diammonium-propane ;
- le monochlorure de [4-(4-amino-phénylamino)-pentyl]-(5-amino-2-hydroxy-benzyl)-diéthyl-ammonium ;
- le monochlorure de [2-(4-amino-phénylamino)-propyl]-(5-amino-2-hydroxy-benzyl)-diméthyl-ammonium ;
- le dichlorure de 1,3-bis-1-{3-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium}-propane, dihydrate ;
- le dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane ;
- le dichlorure de 1,3-bis-1{4{4'(4-[3-(4"-amino-phénylamino)-propyl] }-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-ium}-propane,
- le dichlorure de 1,3-bis-1{4{4'(4-[3-(4''-amino-2''-méthyl-aniline)-propyl] }-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-ium}-propane ;
- le monochlorure de 4-[2-(2,5-diamino-phénoxy)-éthyl]-3-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-1-méthyl-3-imidazol-1-ium ;
- le monochlorure de 4-[2-(2,5-diamino-phénoxy)-éthyl]-1-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3-imidazol-1-ium ;

et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces composés de formule (I), on préfère plus particulièrement :

- le dichlorure de 1,3-bis-1-{3-{3'-[(4''-amino-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, monohydrate, éthanol ;
- le monochlorure de 1,3-bis-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium, monohydrate ;
- le dibromure de N_1,N_4-bis-[3-N-méthyl-N-(4'-amino-aniline)-éthyl]-1,1,4,4-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, monohydrate ;

- le dichlorure de 1,4-bis-1[3-(5-amino-2-hydroxy-benzyl)-3H-imidazol-1-ium]-butane, monohydrate ;
- le dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane ;

et leurs sels d'addition avec un acide.

Les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent être facilement obtenus, selon des méthodes bien connues de l'état de la technique :

- soit par réduction des composés nitrés di-benzéniques cationiques correspondants (para-nitranilines cationiques et/ou para-nitrophénols cationiques),
- soit par réduction des composés nitrosés cationiques correspondants (obtenus par exemple par nitrosation d'une aniline tertiaire ou d'un phénol correspondants),
- soit par réduction des composés azoïques cationiques correspondants (coupure réductrice).

Cette étape de réduction (obtention d'une amine aromatique primaire) qui confère au composé synthétisé son caractère de composé oxydable (de base d'oxydation) suivie ou non d'une salification, est en général, par commodité, la dernière étape de la synthèse.

Cette réduction peut intervenir plus tôt dans la suite des réactions conduisant à la préparation des composés de formule (I), et selon des procédés bien connus il faut alors "protéger" l'amine primaire créée (par exemple par une étape d'acétylation, de benzènesulfonation, etc...), faire ensuite la ou les substitutions ou modifications désirées (y compris la quaternisation) et terminer par le "déprotection" (en général en milieu acide) de la fonction amine.

De même la fonction phénolique peut être protégée selon des procédés bien connus par un radical benzyle ("déprotection" par réduction catalytique) ou par un radical acétyle ou mésyle ("déprotection" en milieu acide).

Lorsque la synthèse est terminée, les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent, le cas échéant, être récupérés par des méthodes bien connues de l'état de la technique telles que la cristallisation, la distillation.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation des composés de formules (I) conformes à l'invention à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres humaines telles que les cheveux.

L'invention a également pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend à titre de base d'oxydation, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) conforme à l'invention.

Le ou les composés de formule (I) conformes à l'invention représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est 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 C_1-C_4, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol,

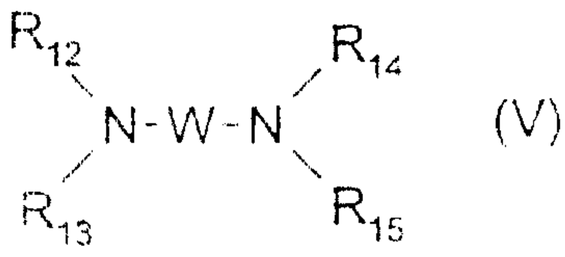
ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être 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.

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

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.

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 (V) suivante :



(V)

dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C_1-C_6 ; R_{14}, R_{15}, R_{12} et R_{13}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 ou hydroxyalkyle en C_1-C_6.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus des colorants définis ci-dessus, au moins une base d'oxydation additionnelle qui peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines différentes des composés de formule (I) conformes à l'invention, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-n-propyl paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-amino N-(β-méthoxyéthyl) aniline, les paraphénylènediamines décrites dans la demande de brevet français FR 2 630 438, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement 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-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement 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, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, citer 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 plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Lorsqu'elles sont utilisées, ces bases d'oxydation additionnelles représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent également renfermer au moins un coupleur et/ou au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

Les coupleurs utilisables dans les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés pyridiniques et les pyrazolones, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino 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-hydroxyéthyloxy) benzène, le 2-amino 4-(β-hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l'α-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (composés de formule (I), bases d'oxydation additionnelles et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

La composition tinctoriale conforme 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, zwittérioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, 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, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

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.

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.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

Selon une forme de mise en œuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on

peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus 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 est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

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

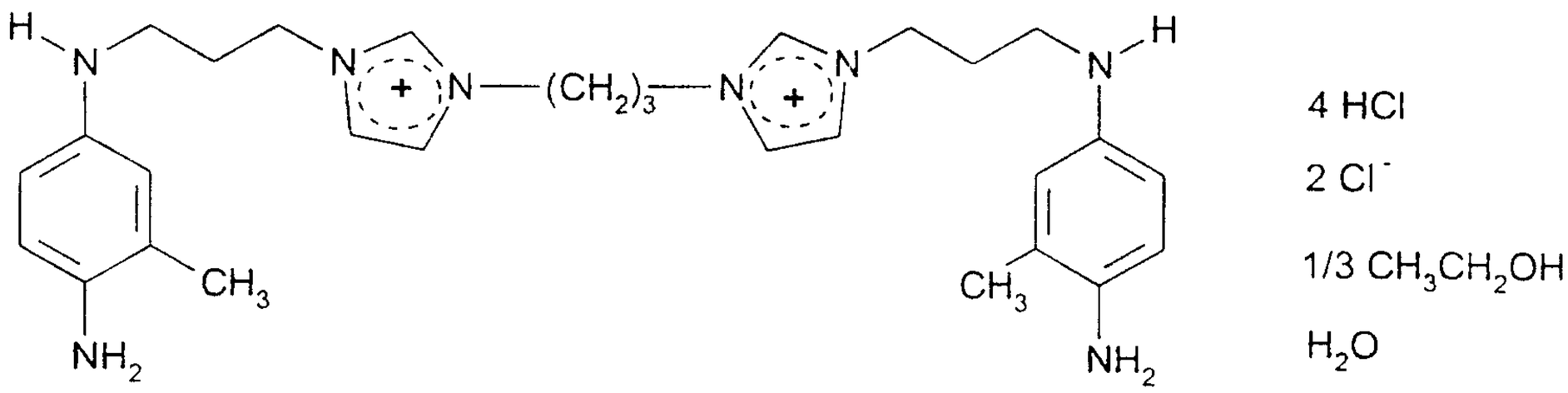
La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés 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.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

EXEMPLES DE PREPARATION

EXEMPLE DE PREPARATION 1 : Synthèse du dichlorure 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-3''-méthyl-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, tétrachlorhydrate, 1/3 d'éthanol, monohydrate



a) Préparation de la (3-imidazol-1-yl-propyl)-(3-méthyl-4-nitro-phényl)-amine

On a chauffé à 90°C un mélange de 125,5 g (1 mole) de 3-imidazol-1-yl-propylamine et de 41,4 g (0,3 mole) de carbonate de potassium dans 140 ml d'eau.

On a ajouté goutte à goutte 77,6 g (0,5 mole) de 4-fluoro-2-méthyl-1-nitro-benzène en 45 minutes et maintenu à une température de 90-95°C pendant 2 heures. On a refroidi le mélange réactionnel dans un bain de glace, essoré le précipité cristallisé, lavé à l'eau et séché à 40°C sous vide sur anhydride phosphorique.

Après recristallisation de l'éthanol absolu au reflux on a obtenu 96 g de cristaux jaunes qui ont fondu à 133°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{13}H_{16}N_4O_2$ était :

	%	C	H	N	O
Calculé		59,99	6,20	21,52	12,29
Trouvé		59,55	6,22	21,43	12,88

b) Quaternisation de la (3-imidazol-1-yl-propyl)-(3-méthyl-4-nitro-phényl)-amine

On a chauffé pendant 6 heures au reflux un mélange de 88,9 g (0,341 mole) de (3-imidazol-1-yl-propyl)-(3-méthyl-4-nitro-phényl)-amine obtenue à l'étape précédente et de 19,3 g (0,1705 mole) de 1,3-dichloro-propane dans 220 ml de pentanol normal.

Le milieu réactionnel était une solution que l'on a refroidi dans un bain de glace. Une gomme a précipité puis recristallisé en masse. On a essoré, lavé avec de l'éthanol absolu, recristallisé de l'éthanol à 95° au reflux et séché à 40°C sous vide. On a obtenu 56 g de cristaux jaunes du produit attendu qui ont fondu à 138-140°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{29}H_{38}N_8O_4Cl_2$ + H_2O était :

	% C	H	N	O	Cl
Calculé	53,46	6,19	17,20	12,28	10,88
Trouvé	52,69	6,25	17,06	12,89	10,99

c) Préparation du dichlorure 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-3''-méthyl-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, tétrachlorhydrate

Dans un hydrogénateur, on a placé 43 g (0,068 mole) du produit obtenu ci-dessus à l'étape précédente, 2 g de palladium à 5% sur charbon (contenant 50% d'eau) et 170 ml d'eau.

La réduction s'est faite en une heure sous une pression d'hydrogène d'environ 5 bars et à une température qui a été portée progressivement à 75°C.

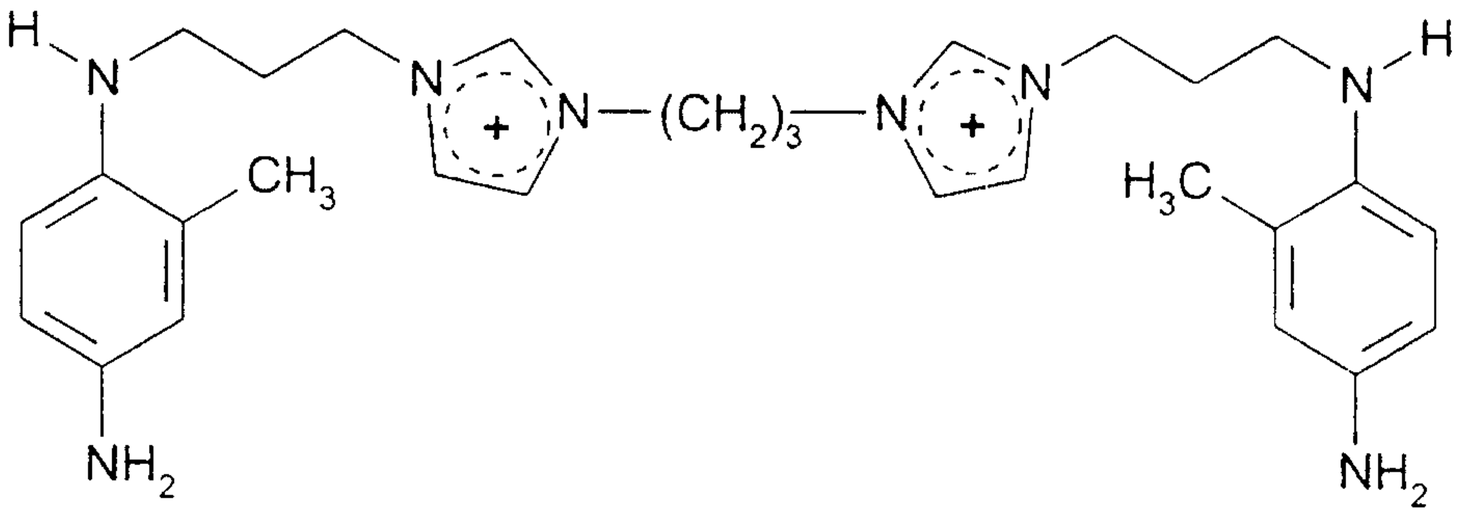
Après filtration du catalyseur sous azote on a coulé sur de l'acide chlorhydrique aqueux.

On a évaporé le filtrat à sec sous pression réduite et repris le composé partiellement cristallisé dans l'éthanol absolu jusqu'à cristallisation complète.

Après séchage à 40°C sous vide et sur potasse on a obtenu 38,4 g de cristaux blancs qui ont fondu avec décomposition à 146-160°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{29}H_{46}N_8Cl_6 + H_2O + 1/3\ CH_3CH_2OH$ était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	47,33	6,69	14,88	2,83	28,26
Trouvé	48,10	6,74	14,69	2,86	27,99

<u>EXEMPLE DE PREPARATION 2</u> : Synthèse du dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-2''-méthyl-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, tétrachlorhydrate, monohydrate, diéthanol



2 Cl⁻
4 HCl
H_2O
2 CH_3CH_2OH

<u>a) Préparation de la (3-imidazol-1-yl-propyl)-(2-méthyl-4-nitro-phényl)-amine</u>

On a chauffé à 90°C un mélange de 250,4 g (2 moles) de 3-imidazol-1-yl-propylamine et de 82,8 g (0,6 mole) de carbonate de potassium dans 280 ml d'eau. On a ajouté goutte à goutte 155,1 g (1 mole) de 1-fluoro-2-méthyl-4-nitro-benzène en 30 minutes et maintenu à une température de 90-95°C pendant 4 heures.

On a refroidi le mélange réactionnel dans un bain de glace, essoré le précipité cristallisé, lavé à l'isopropanol et séché à 40°C sous vide.

Après recristallisation de l'éthanol à 96° au reflux on a obtenu 144,8 g de cristaux orangés qui ont fondu à 163°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{13}H_{16}N_4O_2$ était :

%	C	H	N	O
Calculé	59,99	6,20	21,52	12,29
Trouvé	59,60	6,15	21,46	13,12

b) Quaternisation de la (3-imidazol-1-yl-propyl)-(2-méthyl-4-nitro-phényl)-amine

On a chauffé pendant 6 heures au reflux un mélange de 130,1 g (0,5 mole) de (3-imidazol-1-yl-propyl)-(2-méthyl-4-nitro-phényl)-amine obtenue ci-dessus à l'étape précédente et de 28,25 g (0,25 mole) de 1,3-dichloro-propane dans 320 ml de pentanol normal.

Le milieu réactionnel était une solution que l'on a refroidi dans un bain de glace et à laquelle on a ajouté de l'éthanol absolu : une gomme a précipité puis cristallisé.

On a essoré, lavé avec de l'éthanol absolu et séché à 40°C sous vide.

On a obtenu 129,6 g de cristaux jaunes qui ont fondu à 148-150°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{29}H_{38}N_8O_4Cl_2 + 2,5H_2O$ était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	51,33	6,39	16,51	15,32	10,45
Trouvé	51,69	6,45	16,62	15,38	10,33

c) Préparation du dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-2''-méthyl-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, tétrachlorhydrate, monohydrate, diéthanol

On a utilisé le mode opératoire décrit ci-dessus à l'exemple 1, étape c).

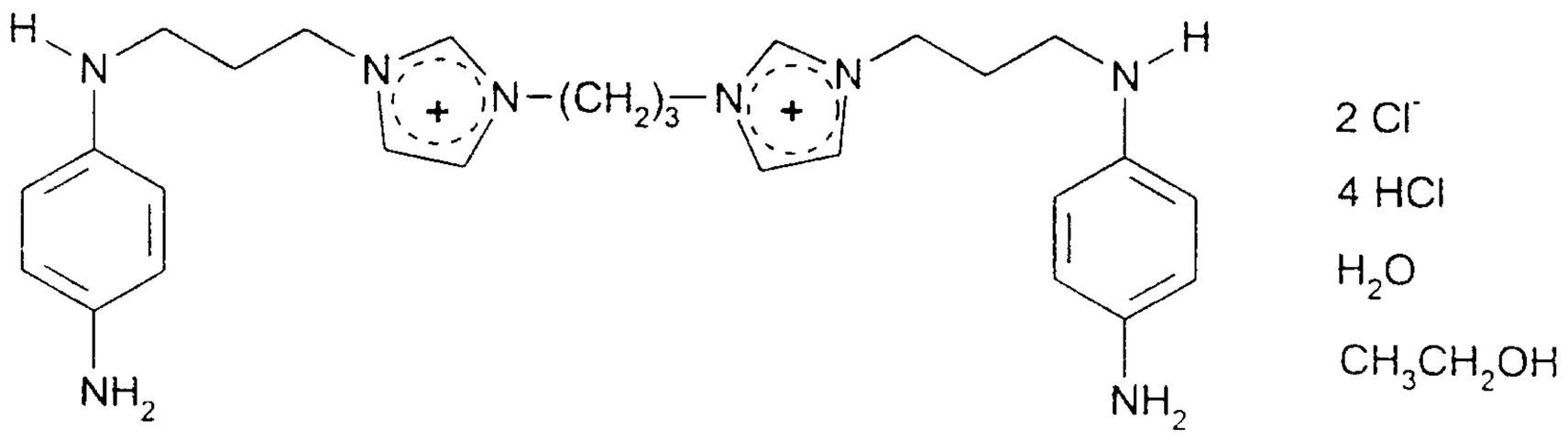
A partir de 100 g (0,1578 mole) du produit obtenu ci-dessus à l'étape précédente, on a obtenu 111,0 g de cristaux blancs qui ont fondu avec

décomposition à 165-170°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{29}H_{46}N_8Cl_6 + H_2O + 2CH_3CH_2OH$ était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	47,78	7,29	13,51	5,79	25,64
Trouvé	47,89	7,23	13,94	5,82	26,43

EXEMPLE DE PREPARATION 3 : Synthèse du dichlorure de 1,3-bis-1-{3-{3'-[(4''-amino-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, tétrachlorhy-

drate, monohydrate, éthanol



a) Préparation de la (3-imidazol-1-yl-propyl)-(4-nitro-phényl)-amine

On a chauffé au bain-marie bouillant un mélange de 150,2 g (1,2 moles) de 3-imidazol-1-yl-propylamine et de 139,4 ml (1 mole) de triéthylamine dans 200 ml de dioxane.

On a ajouté goutte à goutte 141,1 g (1 mole) de 1-fluoro-4-nitro-benzène en 30 minutes et maintenu à une température de 90-95°C pendant 1 heure.

On a versé dans 2 kg d'eau glacée, essoré le précipité cristallisé, lavé à l'eau et recristallisé de l'éthanol à 96° au reflux.

On a obtenu 106,0 g de cristaux jaunes qui ont fondu à 126°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{12}H_{14}N_4O_2$ était :

%	C	H	N	O
Calculé	58,53	5,73	22,75	12,99
Trouvé	58,33	5,83	22,81	13,41

b) Préparation du dichlorure de 1,3-bis-1-{3-{3'-[(4''-nitro-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, 1/3 hydrate

On a chauffé pendant 6 heures au reflux un mélange de 39,4 g (0,16 mole) de (3-imidazol-1-yl-propyl)-(4-nitro-phényl)-amine obtenue à l'étape précédente et de 9,03 g (0,08 mole) de 1,3-dichloro-propane dans 160 ml de toluène. Une gomme en suspension a cristallisé.

On a refroidi, essoré le précipité cristallisé, réempaté deux fois dans le minimum d'éthanol absolu et séché à 45°C sous vide.

On a obtenu 23,3 g de cristaux jaunes qui ont fondu à 186°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{27}H_{34}N_8O_4Cl_2$ + 1/3 H_2O était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	53,03	5,71	18,32	11,34	11,59
Trouvé	53,00	5,68	18,33	11,19	11,44

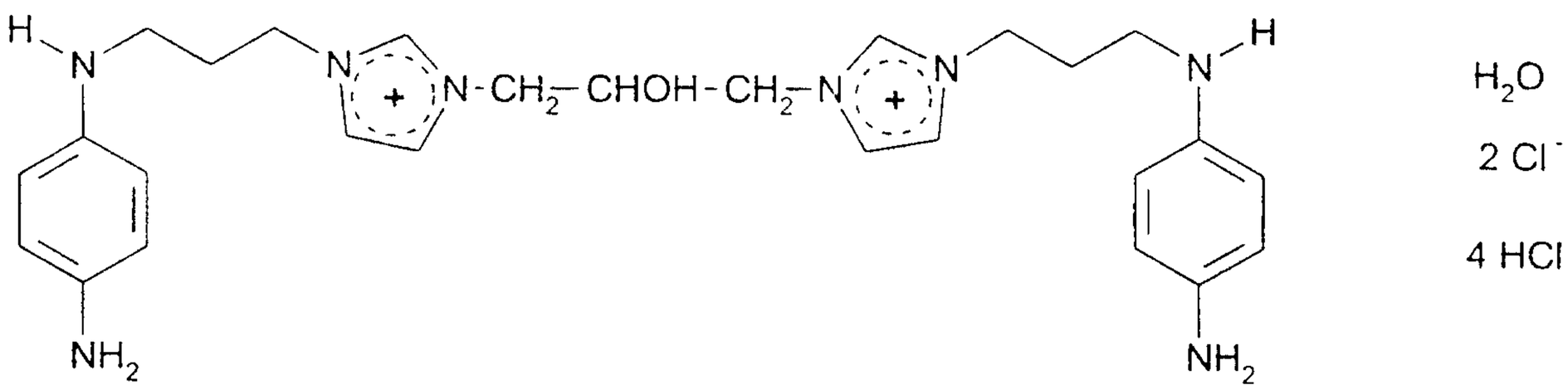
c) Réduction du dichlorure de 1,3-bis-1-{3-{3'-[(4''-nitro-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, 1/3 hydrate

On a utilisé le mode opératoire décrit ci-dessus pour l'exemple 1, étape c).

A partir de 46,7 g (0,0771 mole) de dichlorure de 1,3-bis-1-{3-{3'-[(4''-nitro-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, 1/3 hydrate, on a obtenu 28,9 g de cristaux blancs qui ont fondu vers 148°C puis vers 180°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{27}H_{42}N_8Cl_6$ + H_2O + CH_3CH_2OH était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	46,11	6,67	14,83	4,24	28,16
Trouvé	46,33	6,67	14,83	4,52	28,50

EXEMPLE DE PREPARATION 4 : Synthèse du dichlorure de 1,3-bis-1-{3-{3'-[(4''-amino-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-2-propanol, tétrachlorhydrate, monohydrate



a) Préparation du dichlorure de 1,3-bis-1-{3-{3'-[(4''-nitro-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-2-propanol

On a chauffé pendant 8 heures au reflux un mélange de 24,6 g (0,1 mole) de (3-imidazol-1-yl-propyl)-(4-nitro-phényl)-amine obtenue ci-dessus à l'étape a) de l'exemple 3 et de 6,45 g (0,05 mole) de 1,3-dichloro-propan-2-ol dans 100 ml de toluène. Une gomme en suspension a cristallisé.

On a refroidi, essoré le précipité cristallisé, réempaté deux fois dans le minimum d'éthanol absolu et séché à 45°C sous vide.

On a obtenu 24,8 g de cristaux jaunes qui ont fondu à 228-230°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{27}H_{34}N_8O_5Cl_2$ était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	52,18	5,51	18,03	12,87	11,41
Trouvé	52,23	5,55	18,03	12,80	11,44

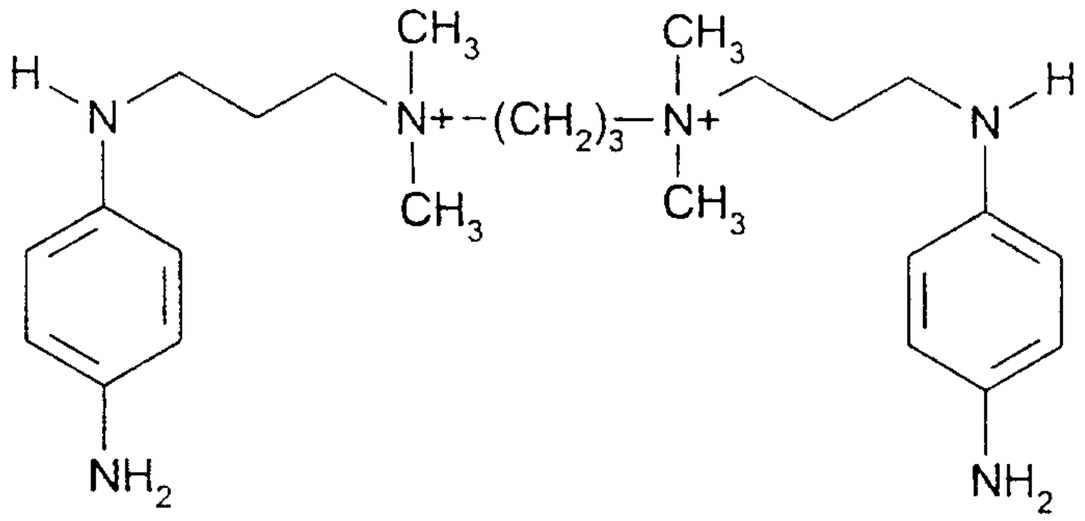
b) Réduction du dichlorure de 1,3-bis-1-{3-{3'-[(4''-nitro-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-2-propanol

On a utilisé le mode opératoire décrit ci-dessus pour l'exemple 1, étape c).

A partir de 14,8 g (0,0238 mole) de dichlorure de 1,3-bis-1-{3-{3'-[(4''-nitro-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-2-propanol, obtenu ci-dessus à l'étape précédente, on a obtenu 8,9 g de cristaux blanc crème qui ont fondu avec décomposition à 160-170°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{27}H_{42}N_8OCl_6 + H_2O$ était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	44,71	6,11	15,45	4,41	29,32
Trouvé	44,90	6,18	15,43	4,71	29,61

EXEMPLE DE PREPARATION 5 : Synthèse du dibromure de N_1,N_3-bis-[3-N-(4'-amino-aniline)-propyl]-1,1,3,3-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, tétrabromhydrate, 1,5 hydrate



1,5 H_2O

2 Br^-

4 HBr

a) Préparation du dibromure de N_1,N_3-bis-[3-N-(4'-nitro-aniline)-propyl]-1,1,3,3-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, monohydrate

On a utilisé le mode opératoire décrit pour l'exemple 3, étape b).

A partir de 44,6 g (0,2 mole) de N,N-diméthyl-N'-(4-nitro-phényl)-propane-1,3-diamine et de 20,2 g (0,1 mole) de 1,3-dibromo-propane, on a obtenu 47,8 g de cristaux jaunes qui ont fondu avec décomposition vers 230°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{25}H_{40}N_6O_4Br_2 + H_2O$ était :

%	C	H	N	O	Br
Calculé	45,06	6,35	12,61	12,00	23,98
Trouvé	45,15	6,35	12,36	11,61	24,02

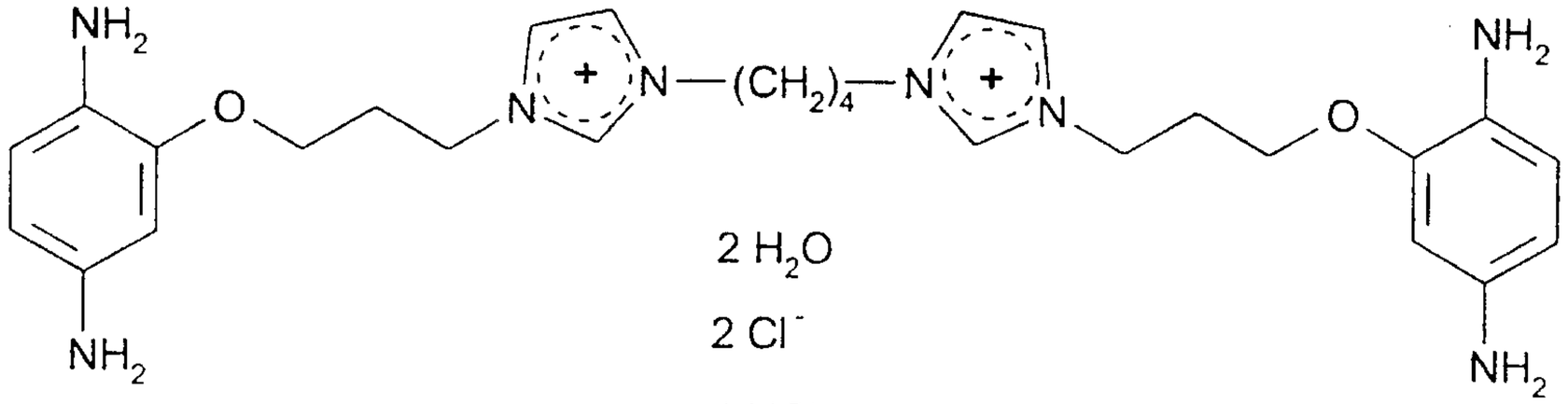
b) Réduction du dibromure de N_1,N_3-bis-[3-N-(4'-nitro-aniline)-propyl]-1,1,3,3-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, 1,5 hydrate

On a utilisé le mode opératoire décrit pour l'exemple 1, étape c), la salification ayant été effectuée avec de l'acide bromhydrique aqueux.

A partir de 27,2 g (0,0408 mole) de dibromure de N_1,N_3-bis-[3-N-(4'-nitro-aniline)-propyl]-1,1,3,3-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, tétrabromhydrate, monohydrate, on a obtenu 9,5 g de cristaux beiges qui ont fondu avec décomposition à 200-210°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{25}H_{48}N_6Br_6 + 1,5\ H_2O$ était :

%	C	H	N	O	Br
Calculé	31,97	5,47	8,95	2,56	51,05
Trouvé	31,94	5,07	8,34	2,55	51,88

EXEMPLE DE PREPARATION 6 : Synthèse du dichlorure de 1,4-bis-1-{3-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium}-butane, tétrachlorhydrate, dihydrate



a) Préparation du N-[2-(3-chloro-propoxy)-4-nitro-phényl]-acétamide

Sous agitation, on a chauffé à 50°C un mélange de 98,1 g (0,5 mole) de N-(2-hydroxy-4-nitro-phényl)-acétamide et de 69,2 g (0,5 mole) de carbonate de potassium dans 500 ml de diméthylformamide, puis on a ajouté 113,0 g (1 mole) de 1,3-dichloro-propane et on a continué a chauffer à 50°C pendant 1 heure.

On a versé le mélange réactionnel dans 4 litres d'eau glacée, essoré le précipité cristallisé, réempaté dans l'eau puis dans l'alcool isopropylique et séché sous vide à 40°C sur anhydride phosphorique.

On a obtenu 113,5 g de cristaux beiges qui, après purification par recristallisation de l'acétate d'isopropyle au reflux, ont fondu à 121°C et dont l'analyse élémentaire était conforme à celle calculée pour $C_{11}H_{13}N_2O_4Cl$.

b) Quaternisation du N-[2-(3-chloro-propoxy)-4-nitro-phényl]-acétamide

On a chauffé au reflux pendant 11 heures 54,5 g (0,2 mole) de N-[2-(3-chloro-propoxy)-4-nitro-phényl]-acétamide obtenu ci-dessus à l'étape précédente et 19,0 g (0,1 mole) de 1,4-di-imidazol-1-yl-butane dans 160 ml de 2-méthyl-1-propanol.

On a refroidi à température ambiante, décanté le précipité huileux et repris dans de l'éthanol absolu jusqu'à cristallisation.

Après essorage, recristallisation dans l'éthanol absolu au reflux et séchage à 40°C sur potasse on a obtenu 65,9 g de cristaux jaune pâle qui ont fondu à 132-134°C (Kofler) et dont la RMN 1H était conforme.

c) Préparation du dichlorure de 1,4-bis-1-{3-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium}-butane, tétrachlorhydrate, dihydrate

On a utilise le mode opératoire décrit pour l'exemple 1, étape c), sans salifier le composé réduit.

A partir de 77,7 g (0,105 mole) du composé obtenu ci-dessus à l'étape précédente, on a obtenu 59,0 g d'une huile brune.

Ce composé huileux a été mis en solution dans 110 ml d'acide chlorhydrique aqueux à 36% et chauffé pendant 45 minutes au bain-marie bouillant.

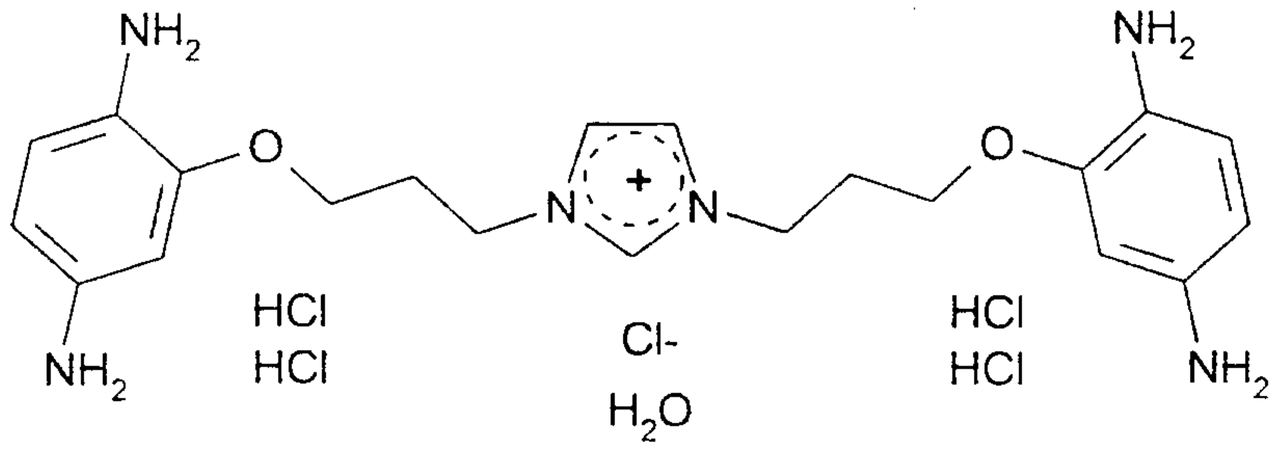
On a refroidi à température ambiante (solution), dilué avec 100 ml d'éthanol et refroidi de nouveau dans un bain de glace.

Le précipité cristallisé a été essoré, lavé à l'éthanol absolu et séché sous vide sur potasse.

On a obtenu 34,0 g de cristaux blancs qui ont fondu avec décomposition à 230°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{28}H_{44}N_8O_2Cl_6 + 2H_2O$ était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	43,48	6,26	14,49	8,27	27,50
Trouvé	43,71	6,18	14,48	8,06	27,80

EXEMPLE DE PREPARATION 7 : Synthèse du monochlorure de 1,3-bis-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium, tétrachlorhydrate, monohydrate



a) Préparation du N-[2-(3-imidazol-1-yl-propoxy)-4-nitro-phényl]-acétamide

On a chauffé au bain-marie bouillant pendant 4 heures 54,5 g (0,2 mole) de N-[2-(3-chloro-propoxy)-4-nitro-phényl]-acétamide, dont la préparation a été décrite à l'étape a) de l'exemple 6 ci-dessus, et 40,8 g (0,6 mole) de 1H-imidazole dans 150 ml de diméthylformamide.

On a versé sur 900 g d'eau glacée, essoré le précipité cristallisé, lavé à l'eau et recristallisé de l'isopropanol au reflux.

Après séchage à 45°C sous vide on a obtenu 30,2 g de cristaux jaune pâle qui ont fondu à 139°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire était conforme à celle calculée pour $C_{14}H_{16}N_4O_4$.

b) Préparation du chlorure de 1,3-bis-[3-(2-acétylamino-5-nitro-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium

On a utilisé le mode opératoire décrit ci-dessus pour l'exemple 6, étape b).

A partir de 18,9 g (0,062 mole) de N-[2-(3-imidazol-1-yl-propoxy)-4-nitro-phényl]-acétamide obtenu à l'étape précédente et de 18,6 g (0,068 mole) de N-[2-(3-chloro-propoxy)-4-nitro-phényl]-acétamide dont la préparation a été décrite à l'étape a) de l'exemple 6 ci-dessus, on a obtenu, après recristallisation d'un mélange eau/éthanol au reflux, 28,2 g de cristaux jaune pâle de chlorure de

1,3-bis-[3-(2-acétylamino-5-nitro-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium qui ont fondu à 190°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire était conforme à celle calculée pour $C_{25}H_{29}N_6O_8Cl$.

c) Réduction du chlorure de 1,3-bis-[3-(2-acétylamino-5-nitro-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium

On a utilisé le mode opératoire décrit pour l'exemple 1, étape c), sans salifier le composé réduit.

A partir de 28,0 g (0,0485 mole) de chlorure de 1,3-bis-[3-(2-acétylamino-5-nitro-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium synthétisé ci-dessus à l'étape précédente, on a obtenu 23,5 g de cristaux blancs de chlorure de 1,3-bis-[3-(2-acétylamino-5-amino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium dont l'analyse élémentaire était conforme à celle calculée pour $C_{25}H_{33}N_6O_4Cl$.

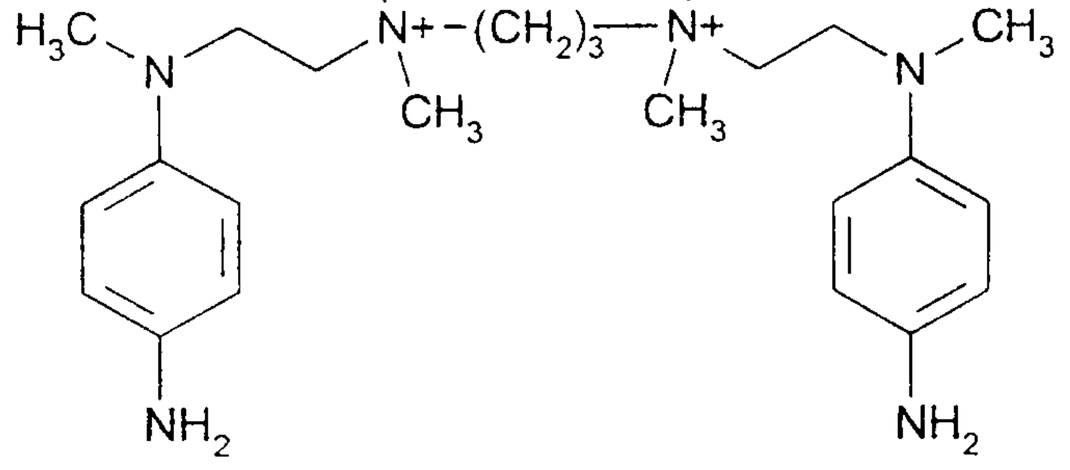
d) Désacétylation du chlorure de 1,3-bis-[3-(2-acétylamino-5-amino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium

On utilise le mode opératoire décrit pour l'exemple 6, étape c).

A partir de 23,5 g (0,0454 mole) de chlorure de 1,3-bis-[3-(2-acétylamino-5-amino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium synthétisé ci-dessus à l'étape précédente, on a obtenu 15,0 g de cristaux blancs qui ont fondu avec décomposition à 210-215°C (Kofler), dont la RMN 1H était conforme et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{21}H_{33}N_6O_2Cl_5 + H_2O$ était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	42,26	5,91	14,08	8,04	29,70
Trouvé	41,89	6,03	13,98	9,32	30,11

EXEMPLE DE PREPARATION 8 : Synthèse du dibromure de N_1,N_4-bis-[3-N-méthyl-N-(4'-amino-aniline)-éthyl]-1,1,4,4-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, dibromhydrate, monohydrate



a) Préparation du dibromure de N_1,N_4-bis-[3-N-méthyl-N-(4'-nitro-aniline)-éthyl]-1,1,4,4-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, monohydrate

On utilise le mode opératoire décrit pour l'exemple 4, étape a), mais en prenant pour solvant le méthyl-2 propanol-1 à la place du toluène.

A partir de 53,6 g (0,24 mole) de N,N,N'-Triméthyl-N'-(4-nitro-phényl)-éthane-1,2-diamine et de 24,2 g (0,12 mole) de 1,3-dibromo-propane on a obtenu 63,5 g de cristaux jaunes qui ont fondu vers 147°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{25}H_{40}N_6O_4Br_2 + H_2O$ était :

	% C	H	N	O	Br
Calculé	45,06	6,35	12,61	12,00	23,98
Trouvé	45,04	6,38	12,60	12,68	23,98

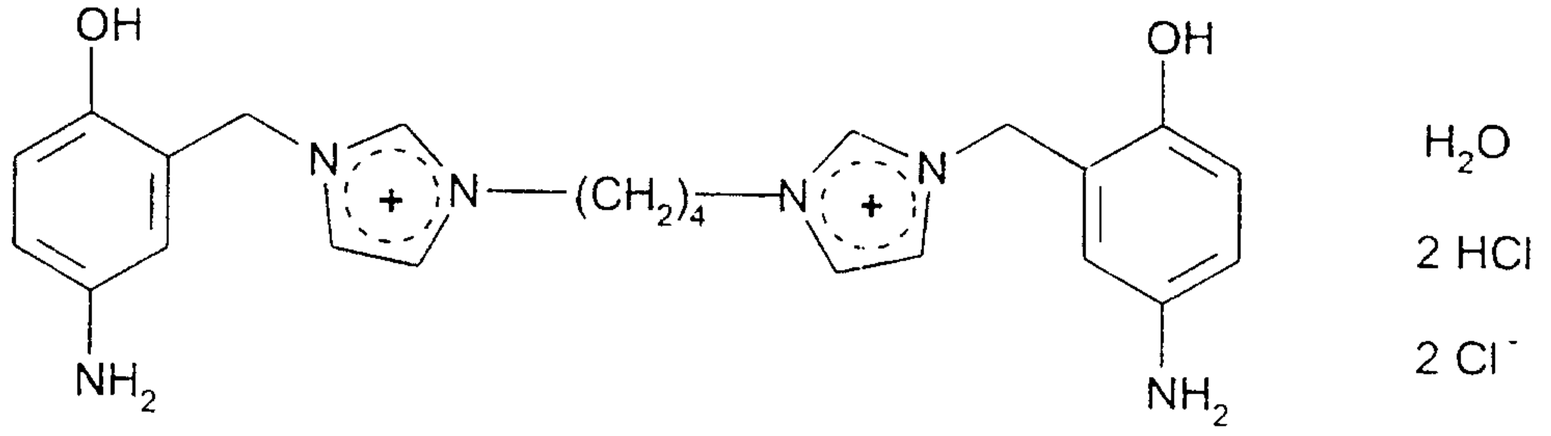
b) Réduction du dibromure de N_1,N_4-bis-[3-N-méthyl-N-(4'-nitro-aniline)-éthyl]-1,1,4,4-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, monohydrate

On utilise le mode opératoire décrit pour l'exemple 1, étape c), la salification étant effectuée avec de l'acide bromhydrique aqueux.

A partir de 48,5 g (0,075 mole) de dibromure de N_1,N_4-bis-[3-N-méthyl-N-(4'-nitro-aniline)-éthyl]-1,1,4,4-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, monohydrate on a obtenu, après recristallisation d'un mélange eau/éthanol au reflux, 27,8 g de cristaux crème qui ont fondu à une température supérieure à 260°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{25}H_{46}N_6Br_4 + H_2O$ était :

%	C	H	N	O	Br
Calculé	39,08	6,30	10,94	2,08	41,60
Trouvé	39,23	6,28	10,85	1,49	42,38

EXEMPLE DE PREPARATION 9 : Synthèse du dichlorure de 1,4-bis-1-[3-(5-amino-2-hydroxy-benzyl)-3H-imidazol-1-ium]-butane, dichlorhydrate, monohydrate



a) Préparation du dichlorure de 1,4-bis-1-[3-(5-nitro-2-hydroxy-benzyl)-3H-imidazol-1-ium]-butane, monohydrate

On a chauffé pendant 8 heures au bain-marie bouillant 37,5 g (0,2 mole) de 2-chlorométhyl-4-nitro-phénol et 19,0 g (0,1 mole) de 1,4-di-imidazol-1-yl-butane dans 200 ml de toluène.

La gomme en suspension a été décantée et reprise dans l'éthanol absolu jusqu'à cristallisation complète.

Après essorage et recristallisation d'un mélange éthanol/eau au reflux on a obtenu 31,3 g de cristaux jaunes qui ont fondu à une température supérieure à

260°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{24}H_{26}N_6O_6Cl_2 + H_2O$ était :

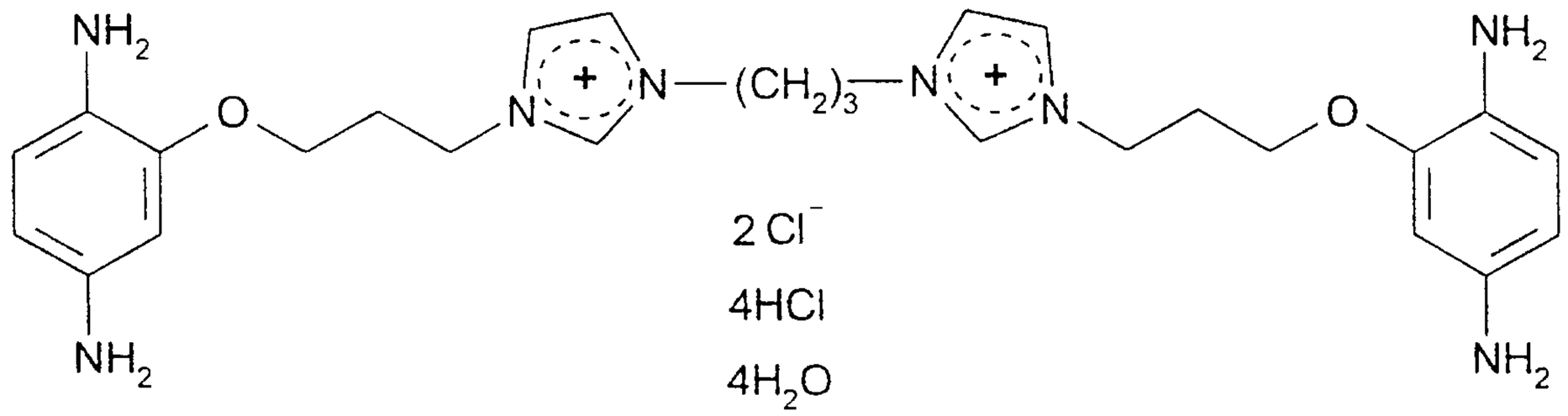
%	C	H	N	O	Cl
Calculé	49,41	4,84	14,40	19,20	12,15
Trouvé	49,55	4,80	14,18	19,76	12,10

b) Réduction du dichlorure de 1,4-bis-1-[3-(5-nitro-2-hydroxy-benzyl)-3H-imidazol-1-ium]-butane, monohydrate

On a utilisé le mode opératoire décrit pour l'exemple 1, étape c).

A partir de 31,0 g (0,055 mole) de dichlorure de 1,4-bis-1-[3-(5-nitro-2-hydroxy-benzyl)-3H-imidazol-1-ium]-butane, monohydrate synthétisés ci-dessus à l'étape précédente on a obtenu 24,8 g de cristaux blancs qui ont fondu à une température supérieure à 260°C (Kofler), dont la structure était conforme en RMN 1H

EXEMPLE DE PREPARATION 10 : Synthèse du dichlorure de 1,3-bis-1-{3-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium}-propane, tétrachlorhydrate, dihydrate



a) Préparation du dichlorure de 1,3-bis-1-{3-[3-(2-acétylamino-5-nitro-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium}-propane + 1,5 H_2O

On a chauffé pendant 10 heures au reflux un mélange de 27,4 g (0,09 mole) de N-[2-(3-imidazol-1-yl-propoxy)-4-nitro-phényl]-acétamide dont la préparation a été décrite ci-dessus à l'exemple 7, étape a) et de 5,1g (0,045 mole) de 1,3-dichloro-propane dans 60 ml de pentanol-1.

On a refroidi à température ambiante, essoré le précipité cristallisé, lavé à l'éthanol absolu et recristallisé de l'éthanol à 96° au reflux.

On a obtenu 23,7 g de cristaux jaune pâle de dichlorure de 1,3-bis-1-{3-[3-(2-acétylamino-5-nitro-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium}-propane + 1,5 H_2O qui ont fondu à 187-188°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{31}H_{38}N_8O_8Cl_2$ +1,5 H_2O est :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	49,74	5,52	14,97	20,30	9,47
Trouvé	49,76	5,61	14,93	20,30	9,71

b) Réduction et désacétylation du dichlorure de 1,3-bis-1-{3-[3-(2-acétylamino-5-nitro-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium}-propane + 1,5 H_2O

Dans un hydrogénateur, on a placé 25,3 g (0,0338 mole) de dichlorure de 1,3-bis-1-{3-[3-(2-acétylamino-5-nitro-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium}-propane + 1,5 H_2O obtenu ci-dessus à l'étape précédente, 16 g de palladium à 5% sur charbon (contenant 50% d'eau), 300 ml d'éthanol et 300 ml d'eau.

La réduction s'est faite en une heure sous une pression d'hydrogène d'environ 8 bars et à une température qui a été portée progressivement à 80°C.

On a obtenu 22,2 g d'une laque de dichlorure de 1,3-bis-1-{3-[3-(2-acétylamino-5-amino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium}-propane qui a été chauffée pendant ½ heure au bain-marie bouillant dans 42 ml d'acide chlorhydrique aqueux à 36%.

On a refroidi dans un bain de glace et dilué avec 100 ml d'éthanol absolu.

Le précipité cristallisé a été essoré, lavé à l'éthanol absolu et séché sous vide à 50°C sur anhydride phosphorique.

On a obtenu 19,0 g de cristaux blancs de dichlorure de 1,3-bis-1-{3-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium}-propane, tétrachlorhydrate, dihydrate qui ont fondu avec décomposition à 218-220°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{27}H_{42}N_8O_2Cl_6$ +2 H_2O était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	42,70	6,11	14,75	8,43	28,01
Trouvé	43,19	6,12	14,76	8,42	28,56

EXEMPLES D'APPLICATION

EXEMPLES 1 à 11 DE TEINTURE EN MILIEU BASIQUE

On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Dichlorure de 1,4-bis-1-{3-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium}-butane, tétrachlorhydrate, dihydrate (composé de formule (I))	1,159	1,159	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Monochlorure de 1,3-bis-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium, tétrachlorhydrate, monohydrate (composé de formule (I))	-	-	0,894	-	-	-	-	-	-	-	-
Dibromure de N_1,N_4-bis-[3-N-méthyl-N-(4'-amino-aniline)-éthyl]-1,1,4,4-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, dibromhydrate, monohydrate (composé de formule (I))	-	-	-	1,152	1,152	-	-	-	-	-	-
Dichlorure 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-3''-méthyl-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, tétrachlorhydrate, 1/3 d'éthanol, monohydrate (composé de formule (I))	-	-	-	-	-	1,083	1,083	-	-	-	-

EXEMPLE (Suite)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-2''-méthyl-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, tétrachlorhydrate, monohydrate, diéthanol (composé de formule (I))	-	-	-	-	-	-	-	1,243	1,243	-	-
Dichlorure de 1,3-bis-1-{3-{3'-[(4''-amino-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, tétrachlorhy-drate, monohydrate, éthanol (composé de formule (I))	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,132	1,132
Résorcine (Coupleur)	-	-	0,33	-	-	-	-	-	-	-	-
Méta-aminophénol (Coupleur)	-	-	-	-	-	0,327	-	-	-	-	-
2-méthyl 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino phénol (Coupleur)	-	0,543	-	0,543	-	-	-	-	0,543	-	-
Dichlorhydrate de 2,4-diamino-phénoxyéthanol (Coupleur)	-	-	-	-	-	-	0,675	-	-	-	0,675
Support de teinture commun	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

CA 02265489 1999-03-12

(*) Support de teinture commun :

- Ethanol à 96° 20 g
- Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentacétique vendu sous la dénomination MASQUOL DTPA par la société PROTEX 1,08 g
- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35 % de M.A. 0,58 g M.A.
- Ammoniaque à 20 % 10 g

Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

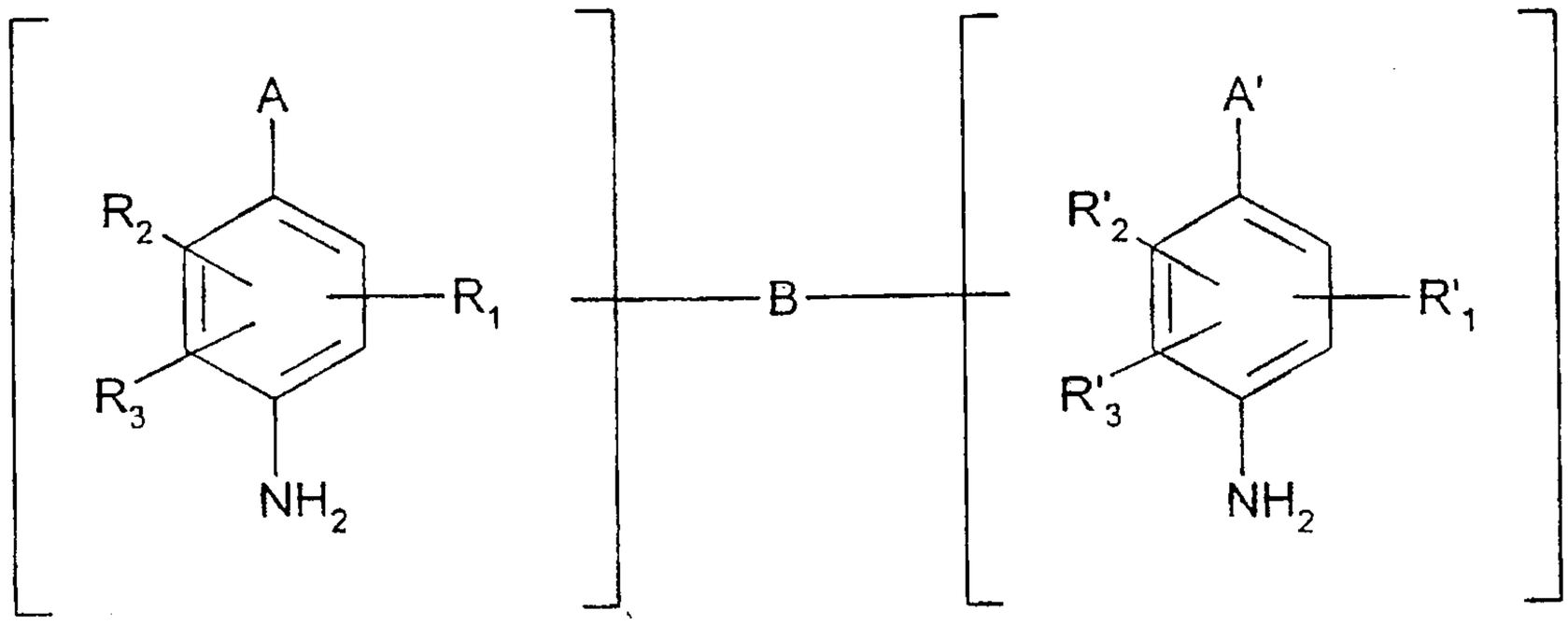
Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris, naturels ou permanentés, à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincés, lavés avec un shampooing standard, rincées à nouveau puis séchées.

Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	pH de TEINTURE	Nuance sur cheveux naturels	Nuance sur cheveux permanentés
1	10 ± 0,2	Blond foncé naturel cendré doré	Blond clair cendré
2	10 ± 0,2	Bleu	Châtain violine
3	10 ± 0,2	Châtain cendré légèrement mat	Châtain clair naturel cendré doré
4	10 ± 0,2	Bleu	Châtain clair violine irisé
5	10 ± 0,2	Châtain clair mat	Châtain cendré violacé
6	10 ± 0,2	Gris mat	Gris foncé
7	10 ± 0,2	Bleu vert rabattu	Bleu vert
8	10 ± 0,2	Irisé acajou	Acajou
9	10 ± 0,2	Violine irisé	Violine irisé
10	10 ± 0,2	Blond foncé doré cendré	Châtain clair cendré
11	10 ± 0,2	Bleu	Bleu

REVENDICATIONS

1. Composé de formule (I) suivante, ou un de ses sels d'addition avec un acide:



(I)

dans laquelle:

- B est un bras de liaison qui représente un groupement Z ou une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée étant éventuellement interrompue par un ou plusieurs groupements Z et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_6, et portant éventuellement une ou plusieurs fonctions cétone;
- R_1, R_2, R_3, R'_1, R'_2 et R'_3, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un bras de liaison B, un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement Z ; un radical alkyl(C_1-C_6) carbonyle ; un radical aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N-Z-aminoalkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical

carboxy ; un radical alkyl(C_1-C_6) carboxy ; un radical alkyl(C_1-C_6) sulfonyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminosulfonyle ; un radical aminosulfonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamyle ; un radical carbarnylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle(C_1-C_6) ; un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical cyano ; un groupement OR_6 ou SR_6 ; ou un groupe amino protégé par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, alkyl(C_1-C_6)carboxy, trifluoroalkyl(C_1-C_6)carbonyle, aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle, N-Z-aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle, N-alkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle, N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle, alkyl(C_1-C_6) carboxy, carbamyle, N-alkyl(C_1-C_6)carbamyle, N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamyle, alkyl(C_1-C_6)sulfonyle, aminosulfonyle, N-Z-aminosulfonyle, N-alkyl(C_1-C_6)aminosulfonyle, N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminosulfonyle, thiocarbamyle, formyle, ou par un groupement Z ;

- R_6 désigne un bras de liaison B, un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un groupement Z ; un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical

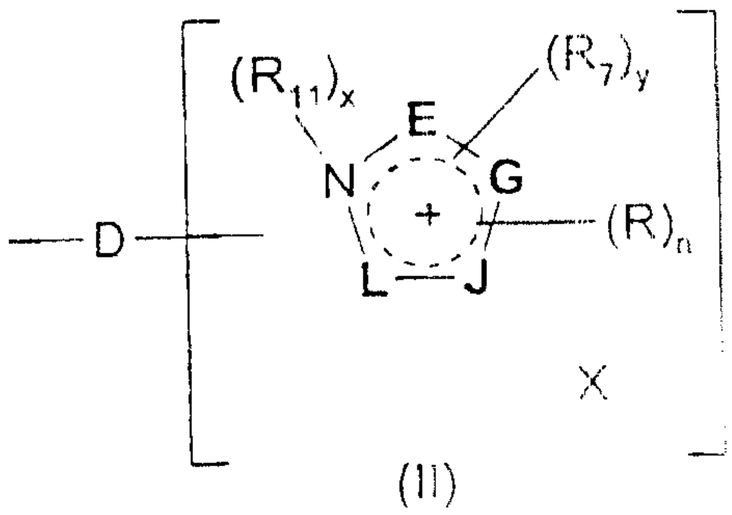
N-Z-aminosulfonylalkyle en C_1-C_6; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle en C_1-C_6; un radical aminoalkyle en (C_1-C_6); ou un radical aminoalkyle en (C_1-C_6) dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle(C_1-C_6), monohydroxyalkyle(C_1-C_6), polyhydroxyalkyle(C_2-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, formyle, trifluoroalkyl(C_1-C_6)carbonyle, alkyl(C_1-C_6)carboxy, carbamyle, N-alkyl(C_1-C_6)carbamyle, N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamyle, thiocarbamyle, alkyl(C_1-C_6)sulfonyle et par un groupement Z;

- A représente un groupement $-NR_4R_5$ ou un radical hydroxyle;
- A' représente un groupement $-NR'_4R'_5$ ou un radical hydroxyle;

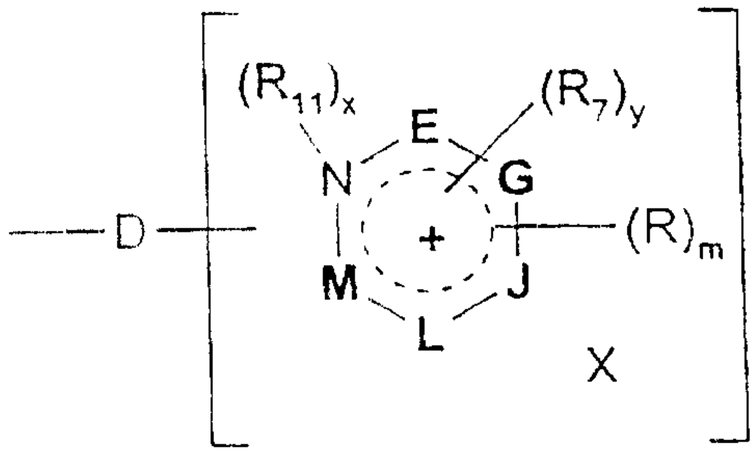
- R_4, R_5, R'_4 et R'_5, identiques ou différents, représentent un bras de liaison B, un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical thiocarbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfoalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical

N-Z-aminosulfonylalkyle en C_1-C_6; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6; un radical alkyl(C_1-C_6) carbonylalkyle en C_1-C_6; un radical aminoakyle en (C_1-C_6); ou un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle, monohydroxyalkyle en C_1-C_6, polyhydroxyalkyle en C_2-C_6, alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle, N-alkyl(C_1-C_6)carbamyle, N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamyle, alkyl(C_1-C_6)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C_1-C_6)carbonyle, alkyl(C_1-C_6) carboxy, thiocarbamyle, ou par un groupement Z;

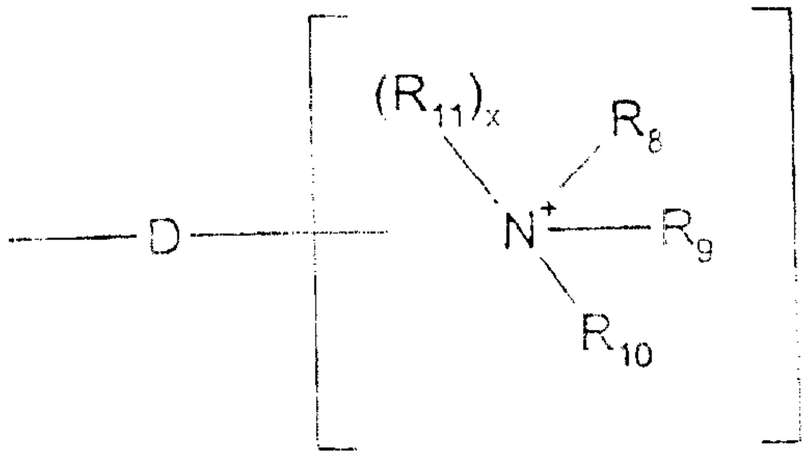
- Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante:



(II)



(III)



(IV)

dans lesquelles:

• D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée étant éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes, et étant éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_6, et portant éventuellement une ou plusieurs fonctions cétone;

• les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote;

• n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement;

• m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement;

• les radicaux R, identiques ou différents, représentent un bras de liaison B, un groupement Z, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6, un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6, un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C_1-C_6, un radical alcoxy en C_1-C_6, un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C_1-C_6, un radical thio, un radical thioalkyle en C_1-C_6, un radical alkyl(C_1-C_6)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle; ou un groupement NHR" ou NR"R"' dans lesquels R" et R"', identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1-C_6, un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ou un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6;

• R_7 représente un bras de liaison B, un radical alkyle en C_1-C_6, un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6, un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6, un radical cyanoalkyle en C_1-C_6, un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6, un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6, un radical carbamyl-alkyle C_1-C_6, un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6, un radical benzyle, ou un groupement Z de formule (II), (III) ou (IV) telles que définies ci-dessus;

• R_8, R_9 et R_{10}, identiques ou différents, représentent un bras de liaison B, un radical alkyle en C_1-C_6, un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6, un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6, un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6, un radical cyanoalkyle en C_1-C_6, un radical aryle, un radical benzyle, un radical amidoalkyle en C_1-C_6, un radical trialkyl(C_1-C_6) silanealkyle en C_1-C_6 ou un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C_1-C_6) carbonyle, carbamyle, ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle; deux des radicaux R_8, R_9 et R_{10} formant éventuellement, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes, ledit cycle étant éventuellement ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6, un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6, un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C_1-C_6, un radical alcoxy en C_1-C_6, un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C_1-C_6, un radical thio,

un radical thioalkyle en C_1-C_6, un radical alkyl(C_1-C_6)thio, un radical amino, ou un radical amino protégé par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle;

l'un des radicaux R_8, R_9 et R_{10} peut également représenter un second groupement Z, identique ou différent du premier groupement Z;

• R_{11} représente un bras de liaison B, un radical alkyle en C_1-C_6; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6; un radical aryle; un radical benzyle; un radical aminoalkyle en C_1-C_6, un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6; un radical sulfonamidoalkyle en C_1-C_6; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6; un radical alkyl(C_1-C_6)cetoalkyle en C_1-C_6; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6; ou un radical N-alkyl(C_1-C_6)sulfonamidoalkyle en C_1-C_6;

• x et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1; avec les conditions suivantes:

– dans les groupements cationiques insaturés de formule (II):

- lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
- lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,
- y ne peut prendre la valeur 1 que :
  1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical R_7 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien
  2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical R_7 est fixé ;

- dans les groupements cationiques insaturés de formule (III) :
  - lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
  - lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,
  - y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical R_7 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;
- dans les groupements cationiques de formule (IV) :
  - lorsque x = 0, alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R_8 à R_{10},
  - lorsque x = 1, alors deux des radicaux R_8 à R_{10} forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;

- X représente un anion monovalent ;

étant entendu :

- que le nombre de groupement cationique Z est au moins égal à 1 ;
- que lorsque A ou A' représente un groupement $-NR_4R_5$ ou $NR'_4R'_5$ dans lequel R_4 ou R_5 ou R'_4 ou R'_5 représente un groupement Z dans lequel le bras de

liaison D représente une chaîne alkyle comportant une fonction cétone, alors ladite fonction cétone n'est pas directement rattachée à l'atome d'azote du groupement $-NR_4R_5$ ou $-NR'_4R'_5$

– que lorsque A ou A' représente un groupement $-NR_4R_5$ ou $NR'_4R'_5$ dans lequel R_4 ou R_5 ou R'_4 ou R'_5 représente un bras de liaison B ayant pour signification une chaîne alkyle comportant une fonction cétone, alors ladite fonction cétone n'est pas directement rattachée à l'atome d'azote du groupement $-NR_4R_5$ ou $-NR'_4R'_5$.

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la chaîne alkyle comporte de 1 à 14 atomes de carbone.

3. Composé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les hétéroatomes sont choisis dans le groupe constitué par les atomes d'oxygène, de soufre et d'azote.

4. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) sont choisis parmi les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

5. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caracterisé par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) sont choisis parmi les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.

6. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que deux des radicaux R_8, R_9 et

R_{10} forment un cycle pyrrolidinique, un cycle pipéridinique, un cycle pipérazinique ou un cycle morpholinique.

7. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que X est choisi parmi un atome d'halogène, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, et un alkyl(C_1-C_6)sulfate.

8. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait qu'il est choisi parmi:

— le dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4"-amino-3"-méthyl-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane;

— le dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4"-amino-2"-méthyl-aniline)-N-propyl]}-3H-(imidazol-1-ium}-propane, monohydrate, diéthanol;

- le dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4"-amino-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, monohydrate, éthanol ;
- le dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4"-amino-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-2-propanol, monohydrate ;
- le dibromure de N_1,N_3-bis-[3-N(4'-amino-aniline)-propyl]-1,1,3,3-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, monohydrate ;
- le dichlorure de 1,4-bis-1{3[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium}-butane, dihydrate ;
- le monochlorure de 1,3-bis-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium, monohydrate ;
- le dibromure de N_1,N_4-bis-[3-N-méthyl-N-(4'-amino-aniline)-éthyl]-1,1,4,4-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, monohydrate ;
- le dichlorure de 1,4-bis-1-[3-(5-amino-2-hydroxy-benzyl)-3H-imidazol-1ium]-butane, monohydrate ;
- le dibromure de 1,3-bis-{[2-(4-amino-aniline)-propyl]-1,1,3,3-tétraméthyl-diammonium-propane ;

- le dichlorure de 1,3-bis-{[4-(4-amino-aniline)-pentyl]-1,1,3,3-tétraméthyl-diammonium-propane ;
- le monochlorure de [4-(4-amino-phénylamino)-pentyl]-(5-amino-2-hydroxy-benzyl)-diéthyl-ammonium ;
- le monochlorure de [2-(4-amino-phénylamino)-propyl]-(5-amino-2-hydroxy-benzyl)-diméthyl-ammonium ;
- le dichlorure de 1,3-bis-1-{3-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium}-propane, dihydrate ;
- le dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane ;
- le dichlorure de 1,3-bis-1{4{4'(4-[3-(4"-amino-phénylamino)-propyl] }-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-ium}-propane,
- le dichlorure de 1,3-bis-1{4{4'(4-[3-(4''-amino-2''-méthyl-aniline)-propyl] }-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-ium}-propane ;
- le monochlorure de 4-[2-(2,5-diamino-phénoxy)-éthyl]-3-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-1-méthyl-3-imidazol-1-ium ;
- le monochlorure de 4-[2-(2,5-diamino-phénoxy)-éthyl]-1-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3-imidazol-1-ium ;

et un de ses sels d'addition avec un acide.

9. Composé selon la revendication 8, caractérisé par le fait qu'il est choisi parmi:

- le dichlorure de 1,3-bis-1-{3-{3'-[(4''-amino-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, monohydrate, éthanol ;
- le monochlorure de 1,3-bis-[3-(2,5-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium, monohydrate ;
- le dibromure de N_1,N_4-bis-[3-N-méthyl-N-(4'-amino-aniline)-éthyl]-1,1,4,4-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, monohydrate ;
- le dichlorure de 1,4-bis-1[3-(5-amino-2-hydroxy-benzyl)-3H-imidazol-1-ium]-butane, monohydrate ;
- le dichlorure de 1,3-bis-1{3{3'[(4''-amino-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane ;

et un de ses sels d'addition avec un acide.

10. Utilisation d'un composé de formule (I) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 9, à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.

11. Utilisation selon la revendication 10, caractérisée en ce que les fibres kératiniques sont humaines.

12. Utilisation selon la revendication 11, caractérisée en ce que les fibres kératiniques humaines sont des cheveux.

13. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 9, à titre de base d'oxydation.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que les fibres kératiniques sont humaines.

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que les fibres kératiniques humaines sont des cheveux.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,0005 à 12% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I)

représentent de 0,005 à 6% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique choisi parmi les alcanols inférieurs en C_1-C_4, le glycerol, les glycols et les éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs mélanges.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 18, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 19, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins une base d'oxydation additionnelle choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines différentes des composés de formule (I), les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,0005 à 12% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 21, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un coupleur et/ou au moins un colorant direct.

23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les metadiphénols et les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

24. Composition selon la revendication 22 ou 23, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 24, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

26. Procédé de teinture des fibres kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 13 à 19, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

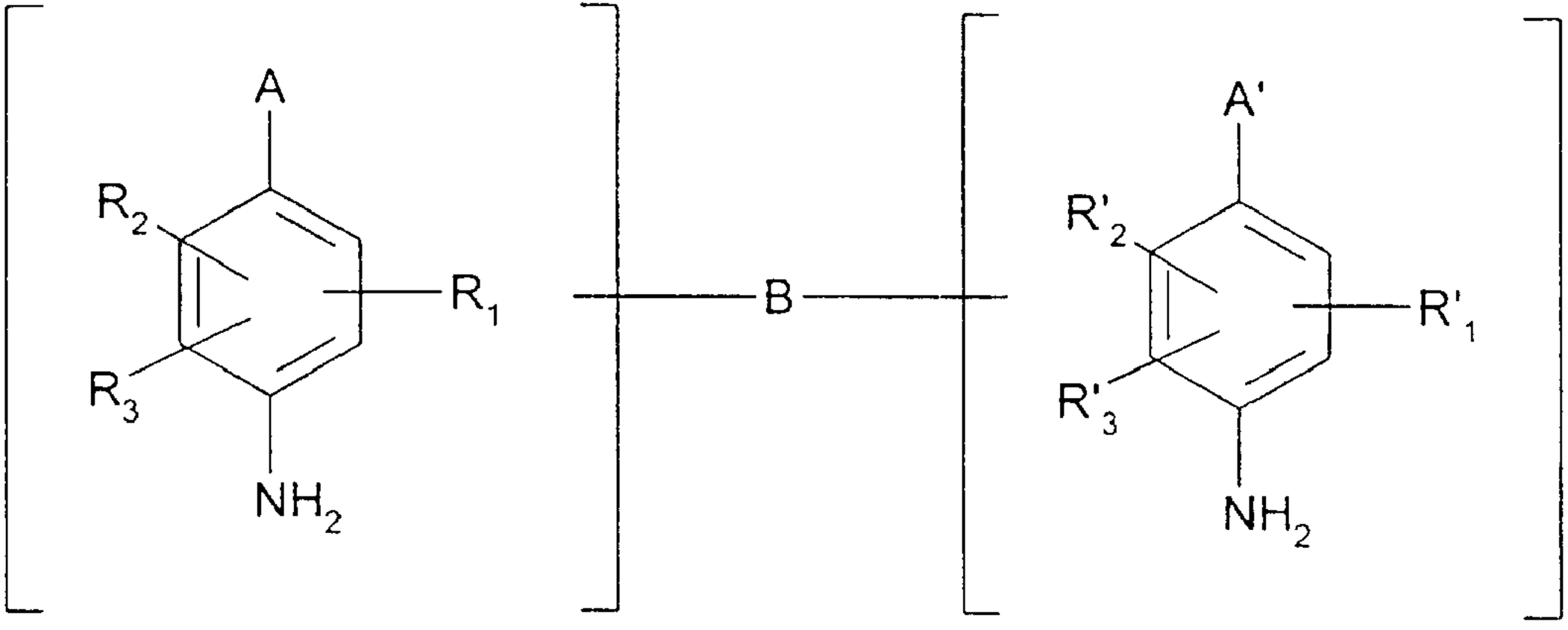
27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que les fibres kératiniques sont humaines.

28. Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce que les fibres kératiniques humaines sont des cheveux.

29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 26 à 28, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, et les persels.

30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce que les persels sont choisis parmi les perborates et les persulfates.

31. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 13 à 25 et un second compartiment renferme une composition oxydante.



(I)