



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE



Int. Cl. 3: A 61 K 7/13

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

FASCICULE DU BREVET A5

11

622 699

21 Numéro de la demande: 4904/77

22 Date de dépôt: 20.04.1977

30 Priorité(s): 21.04.1976 LU 74807

24 Brevet délivré le: 30.04.1981

45 Fascicule du brevet
publié le: 30.04.1981

73 Titulaire(s):
L'OREAL, Paris 8e (FR)

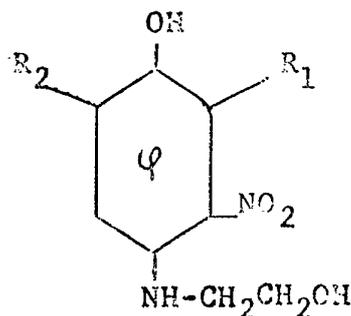
72 Inventeur(s):
Andrée Bugaut, Boulogne (FR)
Monique Andrillon, Aulnay-sous-Bois (FR)

74 Mandataire:
Kirker & Cie, Genève

54 Procédé de préparation de nouveaux nitroaminophénols substitués et composition tinctoriale les contenant.

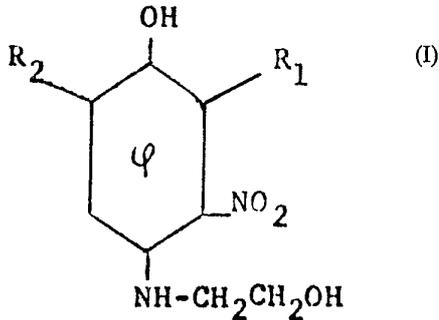
57 Les nouveaux nitroaminophénols substitués de formule I, dans laquelle R₁ et R₂ représentent des substituants alkyle facultatifs, sont obtenus par réaction du nitro-3 amino-4 phénol correspondant avec du chloroformiate de β-chloroéthyle, suivie d'hydrolyse alcaline décarboxylante du carbamate intermédiaire.

Les composés de formule I sont des colorants directs rouges pour fibres kératiniques et sont utilisables en particulier dans des teintures pour cheveux où, grâce à leur stabilité en présence d'eau oxygénée en solution ammoniacale, on peut les associer à des colorants d'oxydation.



REVENDECATIONS

1. Composition tinctoriale pour fibres kératiniques et en particulier pour cheveux humains, caractérisée par le fait qu'elle comporte, en solution aqueuse, au moins un composé répondant à la formule



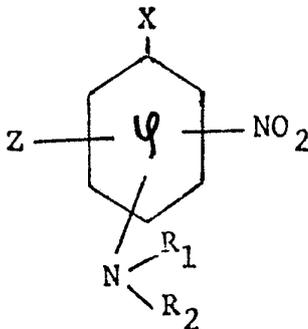
formule dans laquelle R_1 et R_2 sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyl ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle comporte de 0,002% à 5% en poids d'au moins un composé selon la revendication.

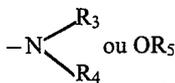
3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le pH de la composition est compris entre 3 et 11 et, de préférence, entre 8 et 10.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le pH est établi par de l'ammoniaque ou par des amines organiques telles que la monoéthanolamine, la diéthanolamine ou la triéthanolamine, ou encore par le phosphate acide de sodium.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, utilisable comme teinture semi-permanente, caractérisée par le fait qu'elle renferme en outre des colorants nitrés répondant à la formule générale



formule dans laquelle X représente soit un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un groupement alkyl ou encore un radical



avec R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 identiques ou différents pouvant être un atome d'hydrogène, un radical alkyl ou alkyl substitué tel qu'un radical hydroxyalkyl, aminoalkyl, acylaminoalkyl, carbéthoxyaminoalkyl, uréidoalkyl, carboxylalkyl, sulfoalkyl, carbamylalkyl, méthoxyalkyl, mésylaminoalkyl; Z représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyl, alcoxy ou un radical NO_2 .

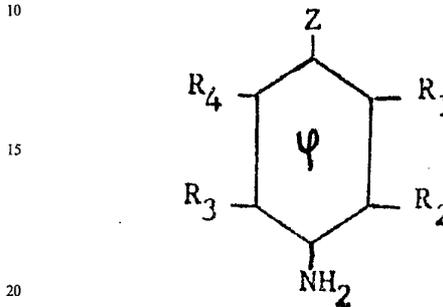
6. Composition selon la revendication 1, utilisable en teinture semi-permanente, caractérisée par le fait qu'elle renferme en outre des colorants anthraquinoniques, des colorants azoïques, des oxazines, des indoanilines, des indophénols.

7. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, utilisable comme lotion de mise en plis colorante, caractérisée par le fait qu'elle contient en solution hydroalcoolique des colorants directs et au moins une résine cosmétique.

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, utilisable pour l'obtention de teintures permanentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme en outre au moins un colorant d'oxydation.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait qu'elle renferme en association au moins une base d'oxydation paraphénylènediamine ou paraaminophénol et au moins un coupleur.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que la base d'oxydation répond à la formule générale



formule dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyl, un radical alcoxy ou un atome d'halogène; Z représente OH ou



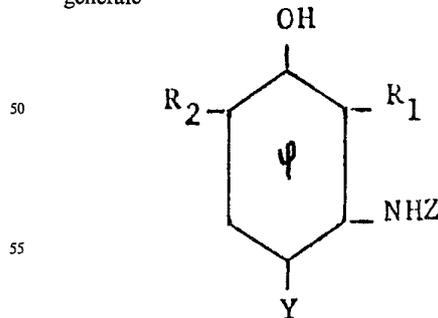
les radicaux R_5 et R_6 étant identiques ou différents et représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyl, un radical alkyl substitué tel qu'un radical hydroxyalkyl, carbamylalkyl, mésylaminoalkyl, acylaminoalkyl, sulfoalkyl, sous réserve que les radicaux R_1 et R_4 représentent un atome d'hydrogène quand les radicaux R_5 et R_6 ne représentent pas un atome d'hydrogène.

11. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que la base d'oxydation comporte un noyau hétérocyclique.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que la base d'oxydation est la diamino-2,5 pyridine ou l'amino-2 hydroxy-5 pyridine.

13. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les coupleurs sont pris dans le groupe formé par:

- a) l' α -naphтол, la résorescine et ses dérivés de substitution sur le noyau;
- b) les métaaminophénols comportant des substitutions sur le noyau ou sur la fonction amine et répondant à la formule générale



formule dans laquelle les radicaux R_1 et R_2 peuvent être identiques ou différents, et représentent un atome d'halogène, un radical alcoxy, un radical alkyl ou un atome d'hydrogène; Y représente un atome d'hydrogène, un radical alcoxy ou un radical alkyl; Z représente un radical alkyl, un radical alkyl substitué tel qu'un radical hydroxyalkyl, carbamylalkyl ou encore un groupement acyl, uréido, carbéthoxy, sous réserve que R_2 soit obligatoirement un atome d'hydrogène et Z obligatoirement un atome d'hydrogène, un groupement alkyl ou alkyl substitué quand Y est un groupement alkyl;

- c) les métadiamines pouvant comporter des substitutions sur le noyau ou sur la fonction amine, tels que le diamino-2,4, anisole ou la N-β-hydroxyéthylamino-3 aniline;
- d) les coupleurs comportant un noyau pyridinique tel que la diamino-2,6 pyridine et l'α-amino-2 hydroxy-6 pyridine;
- e) les coupleurs du groupe des pyrazolones, des β-dicétones, l'hydroxy-6 phénomorpholine.

14. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle comporte en outre au moins un colorant capillaire autooxydable, tel que le trihydroxybenzène, le di- ou tri-améno-phénol, les aminodiphénols, les diaminodiphénols, ainsi que les dérivés de substitution de ces composés sur le noyau ou sur les fonctions amine, ou encore les leucodérivés d'indoaniline ou d'indophénol.

15. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un produit pris dans le groupe formé par:

- a) les solvants autres que l'eau et, en particulier, l'éthanol, l'isopropanol, l'éthylène-glycol, l'éther monométhyle de l'éthylène-glycol;
- b) des tensioactifs anioniques, cationiques ou non-ioniques, des esters sulfonés d'alcool, des sulfates d'alcools gras, le laurylsulfate de sodium;
- c) des épaississants tels que la carboxyméthylcellulose ou des polymères acryliques;
- d) des antioxydants tels que le sulfite de sodium ou l'acide thio-glycolique;
- e) des séquestrants tels que l'acide éthylène-diamino-tétraacétique;
- f) des parfums.

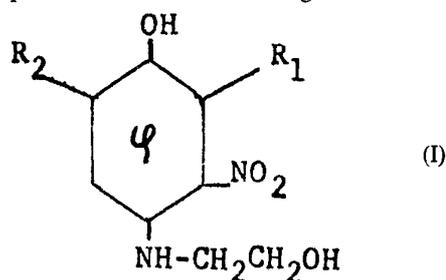
16. Procédé de préparation des composés de formule I définis dans la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on fait agir sur le nitro-3 amino-4 phénol, éventuellement substitué en position 2 et/ou 6 par un radical alkyl comportant de 1 à 4 atomes de carbone, le chloréthylchloroformiate, la réaction étant effectuée dans le dioxanne en présence de carbonate de chaux, et que l'on procède ensuite à une hydrolyse alcaline du carbamate formé.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que l'action du chloréthylchloroformiate s'effectue à une température comprise entre 70 et 100°C.

18. Procédé selon la revendication 16 ou 17, caractérisé par le fait que l'hydrolyse alcaline du carbamate formé s'effectue par une solution aqueuse de potasse concentrée, à une température entre 0 et 25°C.

On sait que, dans les compositions de teintures pour fibres kératiniques et en particulier pour cheveux, les teintes rouges sont nécessaires comme base pour la réalisation de teintures correspondant aux nuances acajou et cuivrées. On désire que les colorants, qui sont susceptibles de fournir ces teintes, puissent être utilisés en mélange avec des colorants d'oxydation pour la réalisation de teintures permanentes, ce qui suppose qu'ils doivent nécessairement être stables en présence d'eau oxygénée en solution ammoniacale.

La présente invention a pour objet une composition tinctoriale renfermant un nouveau colorant direct répondant aux conditions ci-dessus indiquées. Ce colorant a la formule générale suivante:



formule dans laquelle R₁ et R₂ sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyl ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Le composé chimique de formule (I) est une molécule colorée, qui peut être utilisée pour teindre les fibres kératiniques et, en particulier, les cheveux humains.

On a déjà décrit dans l'état de la technique antérieurement connu, des composés chimiques voisins ayant des propriétés colorantes utilisables pour la teinture des cheveux.

Dans le brevet français N° 1051605, on a décrit pour la teinture capillaire un isomère de position des composés de formule (I), à savoir le N-β-hydroxyéthylamino-2 nitro-4 phénol. Ce composé confrère aux fibres kératiniques une coloration jaune c'est-à-dire qu'il ne peut permettre l'obtention de la coloration rouge qui est nécessaire en formulation et qui est obtenue avec les composés de formule (I).

Dans le brevet anglais N° 1012793, on a décrit la préparation d'un autre isomère de position des composés de formule (I) mais ce produit est utilisé comme matière première de synthèse sans que l'on indique qu'il soit utile pour la teinture des fibres kératiniques. Cet isomère de position est le N-β-hydroxyéthylamino-2 nitro-5 phénol qui, si on l'utilise pour la teinture des cheveux, produit une coloration jaune vert, de sorte qu'il ne permet pas d'obtenir la coloration rouge, dont on a besoin en formulation pour obtenir des nuances acajou, cuivrées, ou des châtains plus ou moins roux.

D'autre part, le mode de préparation décrit pour ces deux isomères consiste à faire réagir directement sur la fonction amine la chlorhydrine du glycol. Ce mode de préparation n'est pas applicable pour l'obtention des composés de formule (I), dans lesquels la fonction amine en position ortho du groupe NO₂ n'est pas assez réactive. Et de plus, ce mode de préparation présente des inconvénients non négligeables: c'est ainsi que, par action de la chlorhydrine du glycol sur le nitro-3 amino-4 phénol selon le procédé décrit dans l'exemple 1 du brevet N° 1012793, on récupère après 5 h de chauffage environ 50% de produit initial et, de plus, une réaction parasite accompagne la réaction attendue.

Dans la série des nitroaminophénols connus, seul le nitro-3 N-méthylamino-4 phénol décrit dans la publication «J. Chem. Soc. (C)» 1967, p. 1056, confère aux fibres kératiniques une coloration rouge analogue à celle obtenue par les composés de formule (I). Mais les avantages apportés à la coloration capillaire dans la série des colorants nitrés benzéniques en substituant les fonctions amine par des groupements β-hydroxylés-CH₂-CH₂OH ont été précisés dans plusieurs brevets antérieurs. D'autre part, la synthèse du dérivé N-méthylé est d'une application industrielle délicate par le fait qu'elle nécessite une réaction dans le benzène anhydre et des extractions répétées à l'éther. De plus, le procédé utilisé pour la fabrication de ce composé n'est pas applicable à la synthèse des composés de formule (I).

On a constaté que les composés de formule (I) bénéficient d'une bonne solubilité dans les solvants généralement utilisés en teinture capillaire, ce qui permet de les utiliser à une concentration assez élevée pour conférer à la fibre kératinique une coloration rouge puissante et lumineuse, avec un bon unisson. La teinture obtenue présente une bonne stabilité à la lumière et aux intempéries. De plus, l'utilisation en teinture capillaire des composés de formule (I) est caractérisée par une bonne innocuité.

La présente invention a donc pour objet le produit industriel nouveau que constitue une composition tinctoriale pour fibres kératiniques et en particulier pour cheveux, caractérisé par le fait qu'elle comporte en solution aqueuse au moins un composé de formule (I).

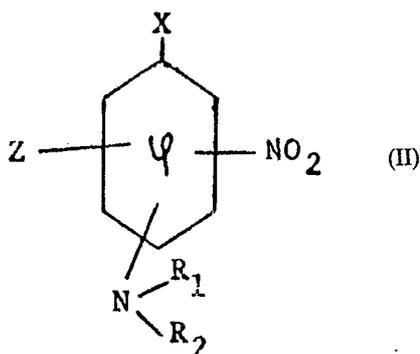
Il est à noter que, dans la série des colorants nitrés benzéniques, il est exceptionnel de bénéficier à la fois, comme c'est le cas pour les compositions tinctoriales ci-dessus définies, du double intérêt que constitue l'obtention d'une coloration rouge de bonne

qualité et l'innocuité de l'application des compositions tinctoriales en cause.

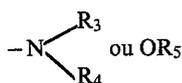
De plus, les compositions tinctoriales contenant les composés de formule (I) sont particulièrement intéressantes en raison du fait que lesdits composés de formule (I) bénéficient d'une bonne stabilité en solution ammoniacale vis-à-vis de l'eau oxygénée, ce qui permet d'introduire, dans les compositions tinctoriales selon l'invention, des colorants d'oxydation.

Dans un mode préféré de réalisation, la composition tinctoriale selon l'invention comporte 0,002% à 5% en poids d'au moins un composé de formule (I); le pH de la composition est compris entre 3 et 11 et, de préférence, entre 8 et 10; le pH de la composition est établi par des amines organiques ou de l'ammoniac; parmi les amines organiques que l'on peut utiliser, il convient de mentionner la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine; on peut également utiliser comme agent alcalinisant le phosphate acide de sodium.

Les composés colorés de formule (I) peuvent être utilisés dans des compositions de teinture dites semi-permanentes, seuls ou en mélange avec d'autres composés colorés appelés colorants directs, c'est-à-dire capables d'apporter par eux-mêmes une coloration à la fibre kératinique sans intervention d'agent oxydant. Ils peuvent en particulier se trouver, dans ces compositions de teinture semi-permanentes, en mélange avec d'autres colorants nitrés connus de la série benzénique, de formule générale (II):



formule dans laquelle X représente soit un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un groupement alkyl ou encore un radical

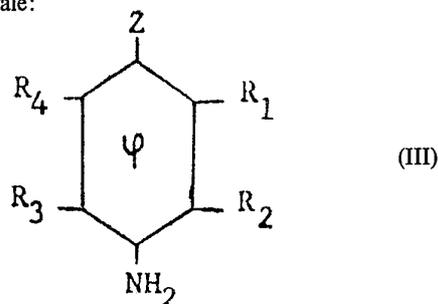


avec R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 identiques ou différents pouvant être un atome d'hydrogène, un radical alkyl ou alkyl substitué tel que un radical hydroxyalkyl, aminoalkyl, acylaminoalkyl, carbéthoxyaminoalkyl, uréidoalkyl, carboxyalkyl, sulfoalkyl, carbamylalkyl, méthoxyalkyl, métylaminoalkyl, Z représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène; un radical alkyl, alcoxy ou un radical NO_2 . Les composés de formule (I) peuvent également, dans les compositions de teinture semi-permanentes, être en mélange avec des colorants anthraquinoniques, des colorants azoïques, des oxazines, des indoanilines, des indophénols.

Les composés de formule (I) peuvent également être utilisés en mélange avec d'autres colorants directs dans des lotions de mise en plis colorantes qui sont, en général, des solutions hydroalcooliques contenant une ou plusieurs résines cosmétiques.

Comme il a été indiqué précédemment, les composés de formule (I) sont stables en solution ammoniacale en présence d'eau oxygénée, c'est-à-dire que la couleur qu'ils confèrent à la fibre kératinique n'est pas détruite par un agent oxydant. Il est donc possible d'utiliser les composés de formule (I) dans des compositions tinctoriales dites d'oxydation, c'est-à-dire nécessitant l'application simultanée d'oxydants pour obtenir le développement de la couleur désirée. On sait, en effet, que l'addition de colorants directs aux teintures dites d'oxydation est souvent

utilisée pour obtenir des teintes plus riches en reflets ou pour améliorer l'unisson. Les composés de formule (I) pourront donc être utilisés en mélange avec les deux classes de précurseurs de coloration, c'est-à-dire avec des bases d'oxydation (ou «composés para») et avec des coupleurs. Les bases d'oxydation paraphénylènediamine ou paraaminophénol pouvant être utilisées en mélange avec les composés de formule (I) dans des compositions tinctoriales d'oxydation, peuvent avantageusement correspondre à la formule générale:

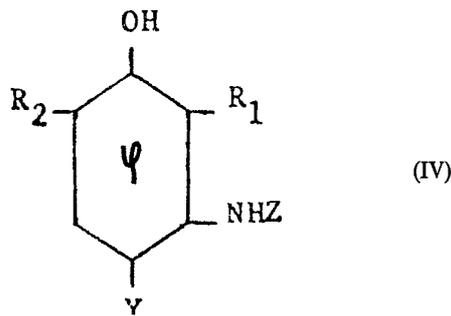


formule dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyl, un radical alcoxy ou un atome d'halogène; Z représente OH ou



les radicaux R_5 et R_6 étant identiques ou différents et représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyl, un radical alkyl substitué tel qu'un radical hydroxyalkyl, carbamylalkyl, métylaminoalkyl, acylaminoalkyl, sulfoalkyl, sous réserve que les radicaux R_1 et R_4 représentent un atome d'hydrogène quand les radicaux R_5 et R_6 ne représentent pas un atome d'hydrogène. Les bases d'oxydation pourront également comporter un noyau hétérocyclique comme c'est le cas, par exemple, pour la diamino-2,5 pyridine ou l'amino-2, hydroxy-5 pyridine. Les coupleurs, qui peuvent être présents dans les compositions tinctoriales selon l'invention qui comportent des bases d'oxydation, peuvent avantageusement être choisis dans le groupe formé par:

- α -naphtol, la résorcine et ses dérivés de substitution sur le noyau, par exemple la chlororésorcine, l'orcine, la créscorcine;
- les métaaminophénols comportant des substitutions sur le noyau ou sur la fonction amine et répondant à la formule générale



formule dans laquelle les radicaux R_1 et R_2 peuvent être identiques ou différents, et représentent un atome d'halogène, un radical alcoxy, un radical alkyl ou un atome d'hydrogène; Y représente un atome d'hydrogène, un radical alcoxy ou un radical alkyl; Z représente un radical alkyl, un radical alkyl substitué tel qu'un radical hydroxyalkyl, carbamylalkyl ou encore un groupement acyl, uréido, carbéthoxy, et sous réserve que R_2 soit obligatoirement un atome d'hydrogène et Z obligatoirement un atome d'hydrogène, un alkyl ou un alkyl substitué quand Y est un groupement alkyl:

- les métadiamines pouvant comporter des substitutions sur le noyau ou sur la fonction amine, tels que le diamino-2,4 anisole ou la N- β -hydroxyéthylamino-3 aniline;

- d) les coupleurs comportant un noyau pyridinique tel que la diamino-2,6 pyridine et l'amino-2, hydroxy-6 pyridine;
e) les coupleurs du groupe des pyrazolones, des β -dicétones, l'hydroxy-6 phénomorpholine.

Les compositions tinctoriales selon l'invention pourront également contenir un ou plusieurs colorants capillaires auto-oxydables, c'est-à-dire des composés chimiques capables de conférer une coloration aux fibres kératiniques par simple oxydation à l'air et, en particulier, le trihydroxybenzène, le di- ou triaménophénol, les aminodiphénols, les diaminodiphénols, ainsi que les dérivés de substitution de ces composés sur le noyau ou sur les fonctions amine, ou encore les leucodérivés d'indoaniline ou d'indophénol.

Les compositions tinctoriales selon l'invention peuvent en outre contenir des solvants autres que l'eau qui est toujours présente dans les compositions tinctoriales et en particulier, l'éthanol, l'isopropanol, l'éthylène-glycol, l'éther monométhyle de l'éthylène-glycol; des tensioactifs anioniques, cationiques ou non ioniques, des esters sulfonés d'alcool, des sulfates d'alcools gras, le laurylsulfate de sodium; des épaississants tels que la carboxyméthylcellulose ou des polymères acryliques; des antioxydants tels que le sulfite de sodium ou l'acide thioglycolique; des séquestrants tels que le produit connu sous la dénomination commerciale de « Trilon B »; des parfums.

La présente invention a aussi pour objet un procédé de fabrication permettant d'obtenir avec un bon rendement les composés de formule (I). Il est à noter que ce procédé de fabrication peut facilement être appliqué à des chaînes industrielles et qu'en consé-

quence le prix de revient du composé de formule (I) est relativement réduit.

Le matériau de départ, qui permet la fabrication des composés de formule (I) est un nitro-3, amino-4, phénol éventuellement substitué en position 2 et 6 par un groupe alkyl. La préparation d'un tel composé peut être effectuée selon le procédé décrit dans le brevet russe N° 380640.

Le procédé de fabrication selon l'invention est caractérisé par le fait que l'on fait agir sur le nitro-3, amino-4, phénol, éventuellement substitué en position 2 et/ou 6 par un radical alkyl comportant de 1 à 4 atomes de carbone, le chloréthylchloroformiate, la réaction étant effectuée dans le dioxanne en présence de carbonate de chaux, et que l'on procède ensuite à une hydrolyse alcaline du carbamate formé.

Dans un mode préféré de mise en œuvre, l'action du chloréthylchloroformiate s'effectue à une température comprise entre 70 et 100° C environ; l'hydrolyse alcaline du carbamate formé s'effectue par une solution aqueuse de potasse concentrée, à une température voisine de 0° C.

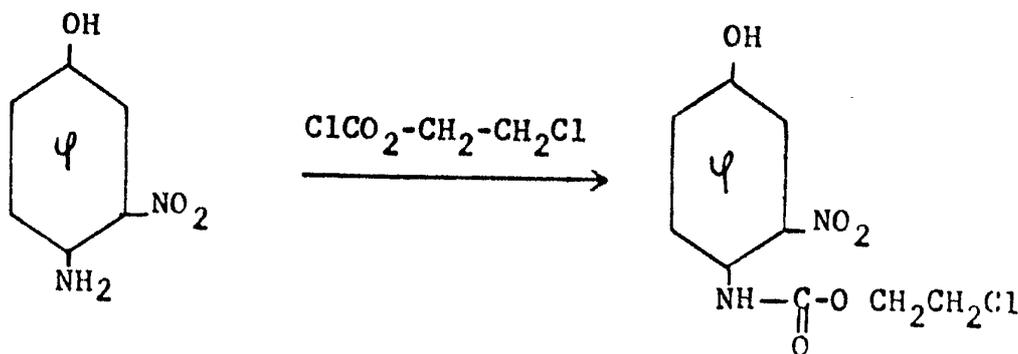
Pour mieux faire comprendre l'objet de l'invention, on va décrire maintenant, à titre d'exemples purement illustratifs et non limitatifs, plusieurs modes de mise en œuvre du procédé de fabrication selon l'invention et plusieurs exemples de compositions tinctoriales utilisant le composé de formule (I).

Exemple 1:

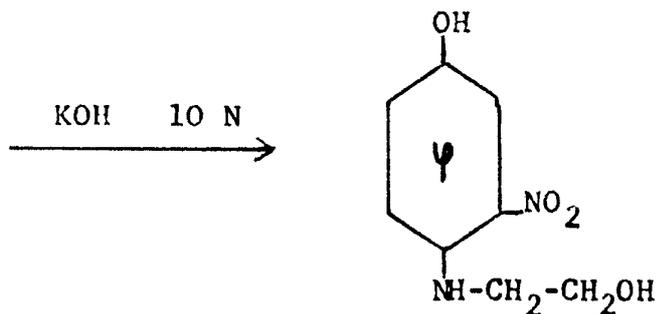
Préparation du nitro-3 β -hydroxyéthylamino-4 phénol.

Ce procédé comporte deux étapes représentées par les formules de réaction suivantes:

1^{re} étape:



2^e étape:



1^{re} étape:

Préparation du N-[(nitro-2, hydroxy-4)phényl] carbamate de β -chloréthyle.

On dissout dans 135 ml de dioxanne 0,3 mole (45 g) de nitro-3 amino-4 phénol (point de fusion = 151° C) préparé comme indiqué dans l'état de la technique. On ajoute 0,165 mole (16,5 g) de carbonate de chaux. On porte le mélange à environ 70° C puis on ajoute peu à peu, sous agitation, 0,33 mole (34,5 ml) de chloréthylchloroformiate. On maintient le mélange réactionnel pendant 1 h 30 au bain-marie bouillant. On filtre le mélange réactionnel chaud. Après refroidissement, on le verse sur 400 g d'eau glacée.

On essore le produit attendu, qui a précipité, puis on le lave à l'eau. Le point de fusion est de 140° C et le rendement est de 85%.

2^e étape:

Préparation du nitro-3 β -hydroxyéthyl-amino-4 phénol.

On introduit peu à peu, sous agitation et à température ambiante, 0,1 mole (26 g) de N-[(nitro-2 hydroxy-4)phényl] carbamate de β -chloréthyle dans 78 ml de solution potassique 10 fois normale. On abandonne le milieu réactionnel pendant trois heures à la température ambiante puis pendant une nuit à 0° C. On essore le pro-

duit attendu, qui a précipité sous forme de phénate de potassium. Le phénate de potassium est dissous dans l'eau; par neutralisation de cette solution aqueuse à l'aide d'acide chlorhydrique, on précipite le nitro-3 β-hydroxyéthylamino-4 phénol qui, après essorage, lavage à l'eau et recristallisation dans l'acétate d'éthyle, fond à 142° C. Le rendement est de 90%.

L'analyse du produit obtenu a donné les résultats suivants:

Analyse pour $C_8H_{10}N_2O_4$:

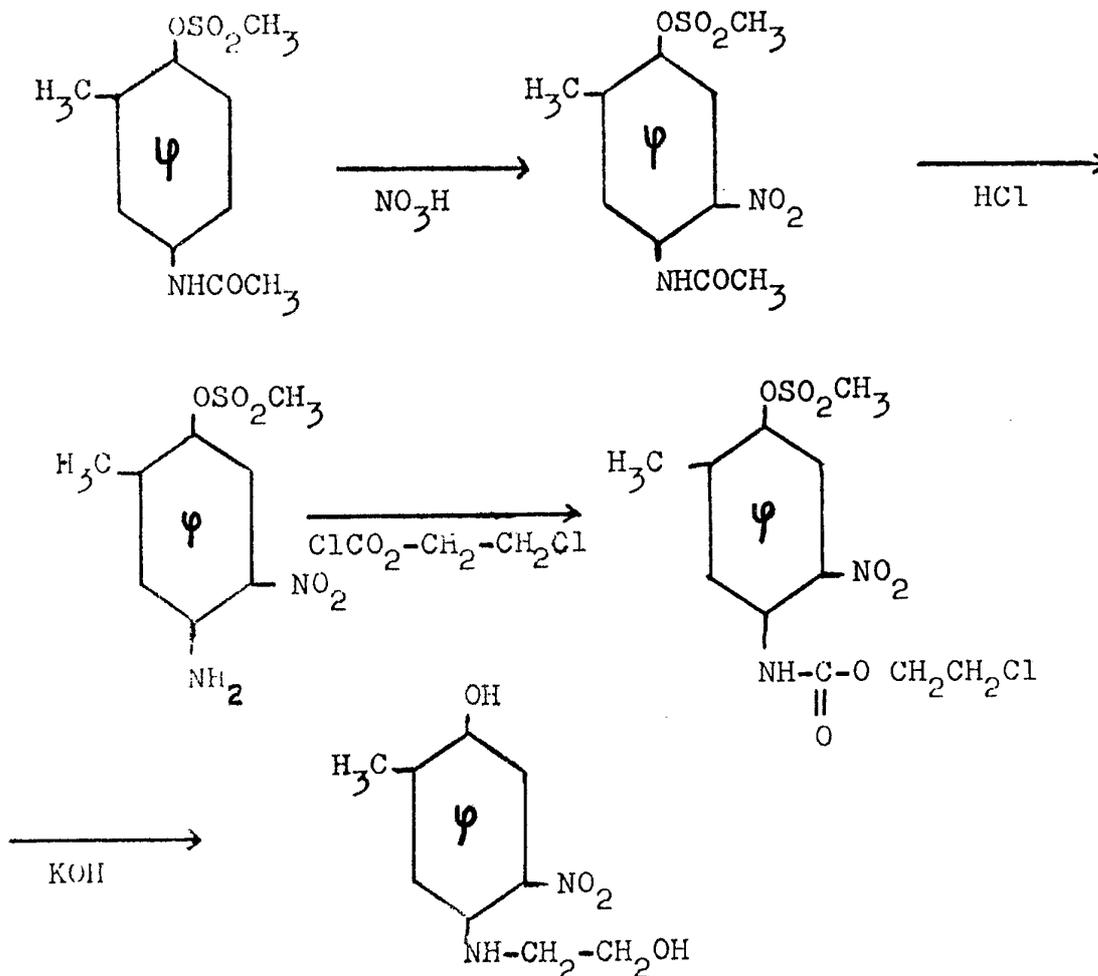
Calculé: C 48,48 H 5,09 N 14,14%

Trouvé: C 48,53 H 5,19 N 14,08%

Exemple 2:

Préparation du méthyl-2 β-hydroxyéthylamino-4 nitro-5 phénol.

Ce procédé comporte quatre étapes représentées par les formules de réaction suivantes:



1^{re} étape:

Préparation du méthyl-2, acétamino-4 nitro-5 mésoxybenzène.

A 0,5 mole (121 g) de méthyl-2 acétamino-4 mésoxybenzène (point de fusion = 96° C) en suspension dans 250 ml d'anhydride acétique, on ajoute 34 ml d'acide nitrique (Cl = 1,49) entre 0° et 5° C. On maintient l'agitation pendant une heure entre 0° et 5° C puis on dilue le mélange réactionnel avec 2 l d'eau glacée. Le dérivé nitré attendu précipite. Il est essoré, lavé à l'eau, recristallisé deux fois dans l'éthanol et séché sous vide. Son point de fusion est de 119° C.

L'analyse du produit obtenu a donné les résultats suivants:

Analyse pour $C_{10}H_{12}N_2O_6S$:

Calculé: C 41,67 H 4,20 N 9,72 S 11,10%

Trouvé: C 41,47 H 4,25 N 9,55 S 11,03%

2^e étape:

Préparation du méthyl-2 amino-4 nitro-5 mésoxybenzène.

0,43 mole (124 g) de méthyl-2 acétamino-4 nitro-5 mésoxybenzène sont chauffés pendant deux heures au bain-marie bouil-

lant dans 320 ml d'acide chlorhydrique (Cl = 1,18) additionné de 160 ml d'acide acétique. On dilue le milieu réactionnel avec 1 l d'eau. Le produit attendu cristallise. On le lave à l'eau et on le sèche sous vide. Il fond à 128° C.

3^e étape:

Préparation du N-[(nitro-2 mésoxy-4 méthyl-5) phényl] carbamate de β-chloréthyle.

A 0,348 mole (85 g) de méthyl-2 amino-4 nitro-5 mésoxybenzène en solution dans 260 ml de dioxane au reflux, on ajoute 0,215 mole (21,5 g) de carbonate de chaux et 0,43 mole de chloréthylchloroformiate. On maintient le reflux pendant 4 h, on filtre le milieu réactionnel chaud et on ajoute 750 g d'eau glacée. Le produit attendu cristallise. Il est essoré, lavé à l'eau et recristallisé dans l'éthanol. Son point de fusion est de 128° C.

L'analyse du produit obtenu a donné les résultats suivants:

Analyse pour $C_{11}H_{13}N_2ClSO_7$:

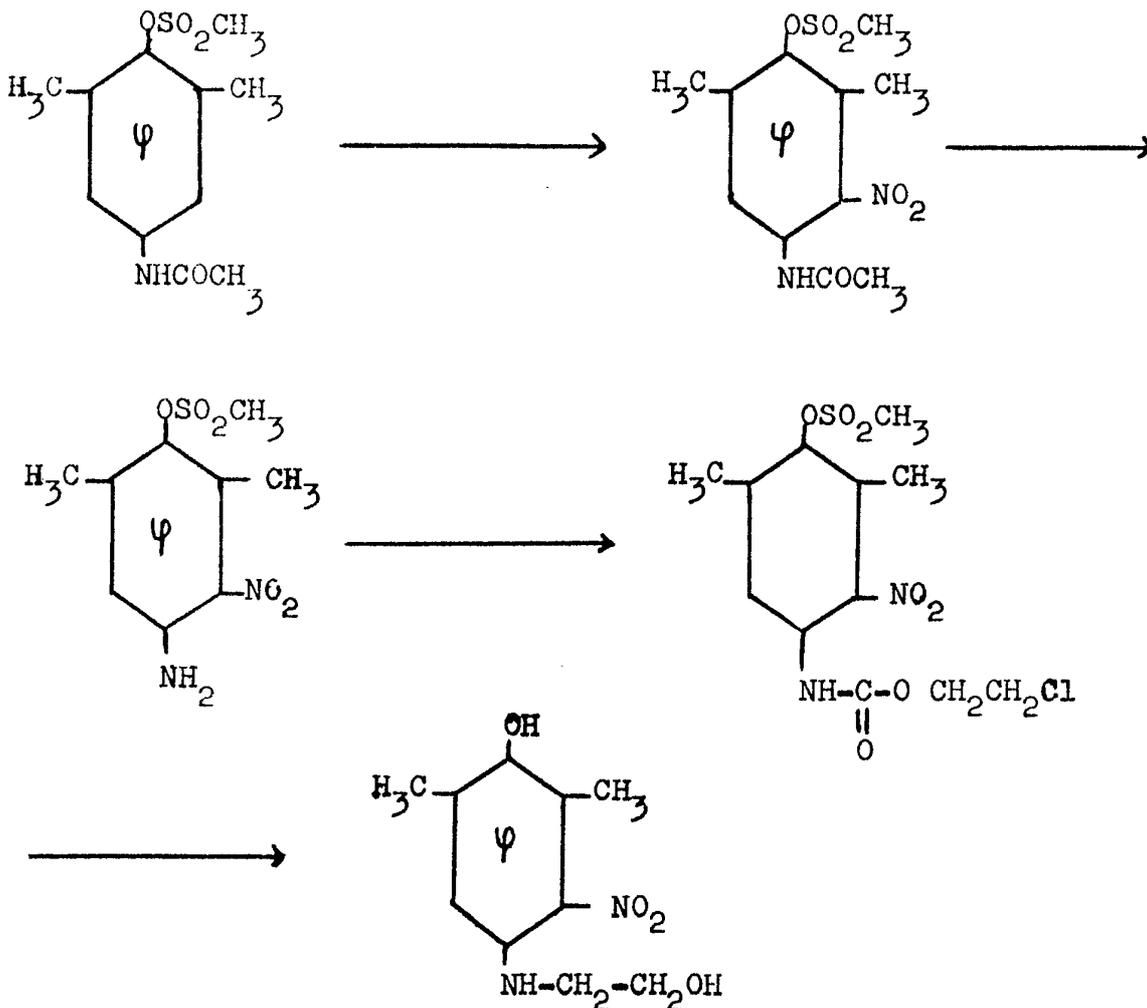
Calculé: C 37,45 H 3,71 N 7,94 S 9,09%

Trouvé: C 37,65 H 3,89 N 8,00 S 9,18%

4^e étape:

Préparation du méthyl-2 β-hydroxyéthylamino-4 nitro-5 phénol.

0,194 mole (68,5 g) de N-[(nitro-2 mésoxy-4 méthyl-5) phényl] carbamate de β-chloréthyle sont traités pendant 10 mn au bain-marie bouillant dans 190 ml de solution potassique 3 N. On filtre le milieu réactionnel chaud. On ajoute au filtrat refroidi 190 ml de solution potassique 10 N et on abandonne le milieu réactionnel pendant 2 h à 10°C. Par acidification à l'aide d'acide chlorhydrique on obtient le méthyl-2 N-β-hydroxyéthylamino-4 nitro-5 phénol. Il est essoré, lavé à l'eau, recristallisé dans l'acétate d'éthyle après séchage sous vide, il fond à 174°C.

1^{re} étape:

Préparation du diméthyl-2,6 acétamino-4 nitro-3 mésoxybenzène.

A 0,46 mole (118 g) de diméthyl-2,6 acétamino-4 mésoxybenzène (point de fusion = 168°C) dans 285 ml d'anhydride acétique, on ajoute peu à peu, sous agitation, 27 ml d'acide nitrique (Cl=1,49) tout en maintenant la température entre 0° et 5°C. On maintient l'agitation pendant 45 mn puis on verse le milieu réactionnel sur 1,2 kg de glace broyée. Le dérivé nitré attendu précipite; on l'essore, on le lave à l'eau. Après recristallisation dans l'éthanol, il fond à 162°C.

L'analyse du produit obtenu a donné les résultats suivants:

Analyse pour C₁₁H₁₄N₂O₆S:

Calculé: C 43,71 H 4,67 N 9,27 S 10,59%

Trouvé: C 43,52 H 4,75 N 9,14 S 10,27%

L'analyse du produit obtenu a donné les résultats suivants:

Analyse pour C₉H₁₂N₂O₄:

Calculé: C 50,94 H 5,70 N 13,20%

Trouvé: C 51,09 H 5,79 N 13,17%

Exemple 3:

Préparation du diméthyl-2,6 β-hydroxyéthylamino-4 nitro-3 phénol.

Ce procédé comporte quatre étapes représentées par les formules de réaction suivantes:

2^e étape:

Préparation du diméthyl-2,6 amino-4 nitro-3 mésoxybenzène.

0,265 mole (80 g) de diméthyl-2,6 acétamino-4 mésoxybenzène sont ajoutés à un mélange de 160 ml d'acide chlorhydrique (Cl=1,18) et de 80 ml d'acide acétique. Après deux heures de chauffage au bain-marie bouillant, le milieu réactionnel est additionné de 600 ml d'eau. On essore le diméthyl-2,6 amino-4 nitro-3 phénol, qui a précipité sous forme cristallisée, on le lave à l'eau. Après séchage sous vide, le produit fond à 160°C.

3^e étape:

Préparation du N-[(nitro-2 mésoxy-4 diméthyl-3,5) phényl] carbamate de β-chloréthyle.

On dissout 0,2 mole (52 g) de diméthyl-2,6 amino-4 nitro-3 mésoxybenzène dans 150 ml de dioxane. On ajoute 0,11 mole

(11 g) de carbonate de chaux et on porte le mélange à 90° C. On ajoute alors peu à peu, sous agitation, 23 ml de chloréthylchloroformiate. Après deux heures de chauffage au bain-marie bouillant, on filtre le milieu réactionnel chaud puis on lui ajoute 450 g d'eau glacée. Le produit attendu précipite sous forme cristallisée. On l'essore, on le lave à l'eau et on le recristallise dans l'éthanol. Après séchage sous vide, il fond à 123° C.

L'analyse du produit obtenu a donné les résultats suivants:

Analyse pour $C_{12}H_{15}N_2O_7ClS$:

Calculé: C 39,30 H 4,12 N 7,64 S 8,74%

Trouvé: C 39,54 H 4,41 N 7,74 S 9,04%

4^e étape:

Préparation du diméthyl-2,6 β-hydroxyéthylamino-4 nitro-3 phénol.

0,1 mole (36,6 g) du produit obtenu précédemment lors de la 3^e étape sont introduits dans 100 ml de solution potassique 3 N. Le mélange est chauffé pendant 10 mn à 95° C. Après refroidissement, on ajoute 10 ml de solution potassique 10 N et on abandonne le milieu réactionnel pendant 3 h à la température ambiante. Par neutralisation à l'aide d'acide chlorhydrique, le diméthyl-2,6 N-β-hydroxyéthylamino-4 nitro-3 phénol précipite. On l'essore, on le lave à l'eau. Après recristallisation dans l'acétate d'éthyle et séchage sous vide, il fond à 160° C.

L'analyse du produit obtenu a donné les résultats suivants:

Analyse pour $C_{10}H_{14}N_2O_4$:

Calculé: C 53,09 H 6,24 N 12,38%

Trouvé: C 53,13 H 6,36 N 12,32%

Exemple 4:

On prépare la composition tinctoriale suivante:

Colorant de l'exemple 2	0,25 g
Butylglycol	10 g
Ammoniaque 22° B – q.s.p.	pH=9,5
Eau – q.s.p.	100 g

Cette composition tinctoriale, appliquée pendant 15 mn à 25° C sur cheveux décolorés, leur confère après rinçage et shampooing une coloration «orange-rose très lumineux».

Exemple 5:

On prépare la composition tinctoriale suivante:

Colorant de l'exemple 2	0,30 g
Paraaminophénol	0,10 g
Dichlorhydrate de diméthyl-2,6 méthoxy-3 paraphénylènediamine	0,72 g
Hydroxy-6 phénomorpholine	0,60 g
Sulfate de sodium de l'alcool laurique oxyéthyléné à 2 moles d'oxyde d'éthylène à 19% d'alcool laurique oxyéthyléné de départ	20 g
Acide éthylène-diamino-tétraacétique	0,2 g
Ammoniaque à 22° B	10 g
Bisulfite de sodium à 40%	1 g
Eau – q.s.p.	100 g

Au moment de l'application, on ajoute 100 ml d'eau oxygénée à 20 volumes. Ce mélange appliqué pendant 20 mn à température ambiante sur des cheveux décolorés leur confère, après rinçage et shampooing, une coloration «bronze foncé».

Exemple 6:

On prépare la composition tinctoriale suivante:

Composé de l'exemple 3	0,25 g
Butylglycol	10 g
Ammoniaque à 22° B	pH=9,5
Eau – q.s.p.	100 g

Cette composition tinctoriale, appliquée pendant 15 mn à 30° C sur cheveux décolorés, leur confère, après rinçage et shampooing, une coloration «saumon doré».

Exemple 7:

On prépare la composition tinctoriale suivante:

Nitro-3 N-β-hydroxyéthylamino-4 phénol	0,25 g
Butylglycol	5 g
Alcool laurique oxyéthyléné à 10,5 moles d'oxyde d'éthylène	5 g
Ammoniaque à 22° B – q.s.p.	pH=9,5
Eau – q.s.p.	100 g

Cette composition tinctoriale, appliquée pendant 15 mn à température ambiante sur cheveux décolorés, leur confère après rinçage et shampooing une coloration rouge très lumineuse.

Exemple 8:

On prépare la composition tinctoriale suivante:

Nitro-3 N-β-hydroxyéthylamino-4 phénol	0,1 g
Copolymère acétate de vinyle, acide crotonique (acétate de vinyle 90%, acide crotonique 10%; PM=45000 à 50000)	1 g
Alcool à 96°	36 g
Eau – q.s.p.	100 g
Triéthanolamine – q.s.p.	pH=7

Cette composition tinctoriale appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux décolorés leur confère une coloration «rose saumon».

Exemple 9:

On prépare la composition tinctoriale suivante:

Nitro-3 N-β-hydroxyéthylamino-4 phénol	4 g
Chlorhydrate de α-aminopropylamino-1 anthraquinone (Nitro-3, amino-6) phényl, β-N,N-diéthylamino-éthyléther	1,5 g
Ethylglycol	6 g
Alcool laurique à 10,5 moles d'oxyde d'éthylène	30 g
Ammoniaque à 22° B – q.s.p.	3,5 g
Eau q.s.p.	pH=8
	100 g

Cette composition tinctoriale, appliquée pendant 20 mn à température ambiante sur des cheveux naturellement blancs à 95%, leur confère après rinçage et shampooing une coloration marron clair nacré à légers reflets violette.

Exemple 10:

On prépare la composition tinctoriale suivante:

Nitro-3 N-β-hydroxyéthylamino-4 phénol	0,1 g
(Nitro-4, méthylamino-3) phénoxyéthanol	0,1 g
Di-(β-hydroxyéthyl)amino-1 nitro-3 N-méthylamino-4 benzène	0,75 g
Nitrométhaphénylènediamine	0,15 g
Alcool laurique à 10,5 moles d'oxyde d'éthylène	10 g
Ammoniaque à 22° B – q.s.p.	pH=8
Eau – q.s.p.	100 g

Cette composition tinctoriale, appliquée pendant 20 mn à température ambiante sur cheveux décolorés, leur confère après rinçage et shampooing une coloration beige doré.

Exemple 11:

On prépare la composition tinctoriale suivante:

Nitro-3, N-β-hydroxyéthylamino-4 phénol	0,20 g
N-[(di-β-hydroxyéthylamino-4' méthoxy-2')phényl]méthyl-2 amino-5 benzoquinone imine	0,10 g
N-(β-hydroxyéthyl)amino-2 [N,N-éthylacétylaminoéthyl]amino-4, anilino]-5 benzoquinone-1,4	0,30 g
Nitro-3 amino-4 phénol	0,35 g

Polyvinylpyrrolidone (PM moyen 40000) vendu sous le N° de code K 30 par la société «General Aniline and Film Corporation»	2 g
Isopropanol	25 g
Eau – q.s.p.	100 g

Le pH final est égal à 5. Cette composition tinctoriale appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux décolorés leur confère une coloration châtain cuivré.

Exemple 12:

On prépare la composition tinctoriale suivante:

Nitro-3 N-β-hydroxyéthylamino-4 phénol	0,25 g
Dichlorhydrate de paratoluylène-diamine	0,60 g
Dichlorhydrate de diamino-2, 4-anisole	0,30 g
Métaaminophénol	0,30 g
Résorcine	0,10 g
Hydroquinone	0,20 g
Paraaminophénol	0,40 g
Sulfate de N-méthylamino-4 phénol	0,30 g
Ammoniaque à 22° B – q.s.p.	pH = 10
Alcool oléique oxyéthyléné à 2 moles d'oxyde d'éthylène	3,7 g
Alcool oléique oxyéthyléné à 4 moles d'oxyde d'éthylène	5,5 g
Eau – q.s.p.	100 g

Au moment de l'emploi, on ajoute à cette composition 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes. Le mélange est appliqué pendant 20 mn à température ambiante sur des cheveux décolorés et leur confère, après rinçage et shampooing, une coloration noir très sombre à reflets violets.

Exemple 13:

On prépare la composition tinctoriale suivante:

Nitro-3 N-β-hydroxyéthylamino-4 phénol	0,55 g
Dichlorhydrate de paratoluylène diamine	0,75 g
Dichlorhydrate de diamino-2,5 méthyl-4 phénol	0,10 g
Hydroxy-6 phénomorpholine	0,30 g
α-naphtol	0,10 g
Métaaminophénol	0,25 g
Ethylglycol	2 g
Carboxyméthylcellulose	4 g
Ammoniaque à 22° B – q.s.p.	pH = 9,5
Eau – q.s.p.	100 g

Au moment de l'emploi on ajoute à cette composition 60 g d'eau oxygénée à 20 volumes. Le mélange est appliqué pendant 25 mn à 35° C sur des cheveux décolorés et leur confère, après rinçage et shampooing, une coloration marron à reflets violette.

Exemple 14:

On prépare la composition tinctoriale suivante:

Nitro-3 N-β-hydroxyéthylamino-4 phénol	0,3 g
(Nitro-3, β-hydroxyéthylamino-6) phénoxyéthanol	0,20 g
Dichlorhydrate de diméthyl-2,6 méthoxy-3 paraphénylènediamine	0,25 g
Dichlorhydrate de diamino-2,4 anisole	0,15 g
Résorcine	0,20 g
Ammoniaque à 22° B – q.s.p.	pH = 9
Ether monométhylque du diéthylèneglycol	10 g
Eau – q.s.p.	100 g

Au moment de l'emploi, on ajoute à cette composition 25 g d'eau oxygénée à 20 volumes. Ce mélange est appliqué pendant 10 minutes à température ambiante sur des cheveux naturellement blancs à 95% et leur confère après rinçage et shampooing une coloration sable doré.

Exemple 15:

On prépare la composition tinctoriale suivante:

Nitro-3 N-β-hydroxyéthylamino-4 phénol	0,5 g
Amino-2 méthoxy-4 nitro-5 phénol	0,55 g
Méthyl-2 N,N-(éthyl, carbamylméthyl)amino-4 aniline ..	0,90 g
Résorcine	0,95 g
α-Naphtol	0,20 g
Sulfate de sodium de l'alcool laurique oxyéthyléné à 2 moles d'oxyde d'éthylène à 19% d'alcool laurique oxyéthyléné de départ	20 g
Ethylènediamine tétracétique	0,2 g
Ammoniaque à 22° B (q.s.p. pH = 10,3)	10 g
Eau – q.s.p.	100 g

Au moment de l'emploi, on ajoute à cette composition 100 cm³ d'eau oxygénée à 20 volumes. Ce mélange est appliqué pendant 20 mn à température ambiante sur des cheveux naturellement blancs à 95% et leur confère, après rinçage et shampooing, une coloration acajou.

Exemple 16:

On prépare la composition tinctoriale suivante:

Nitro-3 N-β-hydroxyéthylamino-4 phénol	0,25 g
Dichlorhydrate de paratoluylènediamine	0,12 g
Paraaminophénol	0,15 g
Sulfate de N-méthylamino-4 phénol	0,20 g
Hydroquinone	0,15 g
Métaaminophénol	0,30 g
Résorcine	0,10 g
Trichlorhydrate de diamino-2,6 N,N-diéthylamino-4 phénol	0,25 g
Hydroxy-6 phénomorpholine	0,17 g
Ammoniaque à 22° B – q.s.p.	pH = 10
Alcool oléique oxyéthyléné à 2 moles d'oxyde d'éthylène	3,7 g
Alcool oléique oxyéthyléné à 4 moles d'oxyde d'éthylène	5,5 g
Eau – q.s.p.	100 g

Au moment de l'emploi, on ajoute à cette composition 40 g d'eau oxygénée à 20 volumes. Le mélange est appliqué pendant 20 minutes sur des cheveux décolorés et leur confère, après rinçage et shampooing, une coloration châtain doré.

Exemple 17:

On prépare la composition tinctoriale suivante:

Nitro-3 N-β-hydroxyéthylamino-4 phénol	0,05 g
Résorcine	0,1 g
Méthyl-2 N-β-hydroxyéthylamino-5 phénol	0,05 g
Méthyl-2 N,N-(éthyl β-mésylaminoéthyl)amino-4 aniline	0,25 g
Trichlorhydrate de diamino-2,6 N,N-diéthylamino-4 phénol	0,1 g
Sulfate de sodium de l'alcool laurique oxyéthyléné à 2 moles d'oxyde d'éthylène, à 19% d'alcool laurique oxyéthyléné de départ	20 g
Ethylènediamine tétracétique	0,2 g
Solution de bisulfite de sodium à 40%	1 g
Ammoniaque à 22° B – q.s.p.	pH = 10
Eau – q.s.p.	100 g

Au moment de l'emploi, on ajoute à cette composition 25 g d'eau oxygénée à 20 volumes. Le mélange est appliqué pendant 20 mn à température ambiante sur des cheveux décolorés et leur confère, après rinçage et shampooing, une coloration beige cendré à reflets roses.

Exemple 18:

On prépare la composition tinctoriale suivante:

Nitro-3 N-β-hydroxyéthylamino-4 phénol	0,20 g
--	--------

Trichlorhydrate de diamino-2,6 N,N-diéthylamino-4 phénol	0,40 g
Hydroxy-4 amino-4' tétraméthyl-3,5,2',5' diphénylamine	0,15 g
Ethylglycol	1,5 g ⁵
Diéthanolamide d'acide gras de copra	7,5 g
Ammoniaque à 22° B – q.s.p.	pH = 10
Eau – q.s.p.	100 g

Au moment de l'emploi, on ajoute à cette composition 40 g d'eau oxygénée à 20 volumes. Le mélange est appliqué pendant 25 mn à 35° C sur cheveux naturels et leur confère, après rinçage et shampooing, une coloration beige nacré légèrement rosé.

Exemple 19:

On prépare la composition tinctoriale suivante:

Nitro-3 N-β-hydroxyéthylamino-4 phénol	0,18 g
N,N-(méthyl β-hydroxyéthyl)amino-1 nitro-3 N'-β- hydroxyéthylamino-4 benzène	0,38 g
(Nitro-3 amino-4)-phénoxyéthanol	0,21 g ²⁰
(Nitro-3 N-β-hydroxyéthylamino-6)-phénoxyéthanol	0,26 g
Dichlorhydrate de diamino-2,5 méthyl-4 phénol	0,05 g

Laurylsulfate d'ammonium	10 g
Ammoniaque q.s.p.	pH = 9
Eau – q.s.p.	100 g

Cette composition tinctoriale, appliquée 20 mn à température ambiante sur des cheveux décolorés, leur confère après rinçage et shampooing une coloration cuivre intense.

Exemple 20:

On prépare la composition tinctoriale suivante:

¹⁰ Nitro-3 N-β-hydroxyéthylamino-4 phénol	0,20 g
Trihydroxybenzène	2 g
Dichlorhydrate de paratoluylènediamine	3,10 g
Alcool à 96°	30 g
Eau – q.s.p.	100 g
¹⁵ Triéthanolamine – q.s.p.	pH = 8

Cette composition tinctoriale est appliquée pendant 20 mn à température ambiante sur cheveux décolorés. Après rinçage et shampooing, on obtient une coloration châtain clair doré.

Il est bien entendu que les modes de réalisation ci-dessus décrits ne sont aucunement limitatifs et pourront donner lieu à toutes modifications désirables, sans sortir pour cela du cadre de l'invention.