

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 19393

(54) Nouveaux dérivés nitrés de la série benzénique, leur procédé de préparation et leur utilisation en teinture des fibres kératiniques.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 C 87/62; A 61 K 7/06; C 09 B 51/00.

(22) Date de dépôt..... 15 octobre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Grand-Duché de Luxembourg, 16 octobre 1980, n° 82.861; 24 avril 1981, n° 83.315.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 16 du 23-4-1982.

(71) Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France.

(72) Invention de : Andrée Bugaut et Jean Cotteret.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Bureau D. A. Casalonga, office Josse et Petit,
8, av. Percier, 75008 Paris.

Nouveaux dérivés nitrés de la série benzénique, leur procédé de préparation et leur utilisation en teinture des fibres kératiniques.

5 La présente invention est relative à de nouveaux dérivés nitrés de la série benzénique, à leur utilisation en teinture des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains et à leur procédé de préparation.

10 Comme cela est bien connu on confère souvent aux cheveux une coloration directe ou des reflets complémentaires dans le cas de la coloration d'oxydation en utilisant des dérivés nitrés de la série benzénique. On a déjà préconisé l'utilisation de nitro-paraphénylènediamines telles que plus particulièrement la nitro-paraphénylènediamine tant en teinture

15 directe qu'en teinture d'oxydation.

La parfaite innocuité de la nitro-paraphénylènediamine a cependant été mise en doute ces dernières années et on a cherché de ce fait à remplacer ce colorant dans les compositions tinctoriales pour cheveux. La nitro-paraphénylènediamine est souvent utilisée en teinture capillaire dans la formulation de nuances chaudes telles que acajou, châtain cuivré plus ou moins rouge de sorte que pour de telles formulations il est indispensable de trouver d'autres colorants directs permettant de conférer aux fibres kératiniques des nuances

20 rouges. La demanderesse a découvert de nouvelles nitro-paraphénylènediamines pouvant apporter le rouge dans les formulations de teinture capillaire.

Elle a constaté également que les teintures capillaires ainsi obtenues à l'aide de cette nouvelle classe de colorants

25 présentent une bonne stabilité à la lumière et au lavage.

De plus, ces colorants ont le grand avantage de bien se conserver dans les supports habituellement utilisés dans les compositions tinctoriales d'oxydation tels qu'en particulier en milieu alcalin en présence de réducteurs, ce qui permet de

30 les associer aux colorants dits d'oxydation pour obtenir des nuances riches en reflets.

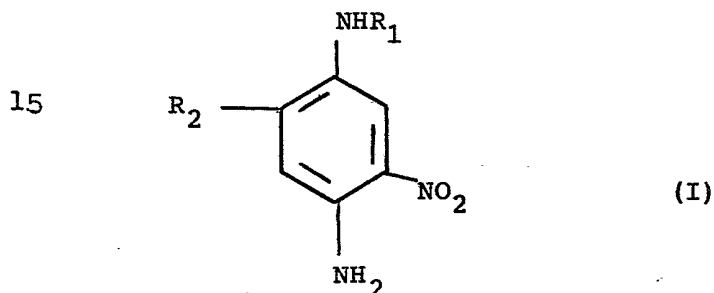
35

La présente invention a donc pour objet de nouvelles nitro-paraphénylènediamines ainsi que leur procédé de préparation.

L'invention vise également des compositions tinctoriales contenant ces nitro paraphénylènes diamines pour fibres kératiniques et en particulier pour cheveux humains pouvant être utilisées pour la coloration directe des cheveux ou pour la coloration par voie d'oxydation.

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

Les nitro-paraphénylènediamines selon l'invention répondent à la formule (I) suivante :

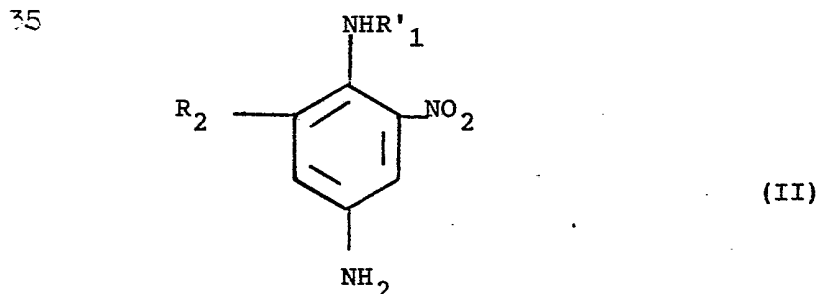


20 dans laquelle R₁ désigne un radical alkyle, un radical alkyle mono ou polyhydroxylé, un radical aminoalkyle dont le groupement amino peut éventuellement être mono ou disubstitué par un radical alkyle; R₂ désigne un radical alkyle, et les sels cosmétiquement acceptables de ces composés.

25 Dans la formule précitée le radical alkyle désigne de préférence un radical ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Parmi les groupements plus particulièrement préférés on peut citer pour le groupement R₁ les significations méthyle, éthyle, n-propyle, β-hydroxyéthyle, β-hydroxypropyle, β,δ-dihydroxypropyle N,N-diéthylaminoéthyle, β-aminoéthyle, γ-hydroxypropyle et γ-aminopropyle et pour R₂ la signification méthyle, éthyle, propyle, isopropyle.

Des composés particulièrement préférés répondent à la formule :



R'_1 désigne un radical alkyle mono ou polyhydroxylé, amino-alkyle dont le groupement amino peut être mono ou disubstitué par un radical alkyle, R_2 désigne alkyle

5 Ces composés présentent de bonnes propriétés tinctoriales et de stabilité et une très bonne innocuité.

Des résultats particulièrement remarquables sont obtenus pour les composés de formule (II) dans laquelle R'_1 et R_2 ont les significations respectives suivantes :

	R'_1	R_2
10	β -hydroxyéthyle	méthyle
	β -diéthylaminoéthyle	" "
	β, δ -dihydroxypropyle	" "
	γ -aminopropyle	" "
15	β -aminoéthyle	" "
	γ -hydroxypropyle	" "

Un autre objet de l'invention est constitué par le procédé de préparation des composés de formule (I). Ces composés peuvent être préparés par action directe d'halogénoalcanes de
 20 formule R_1X dans laquelle X désigne halogène et R_1 a les significations alkyle et alkyle substitué indiquées ci-dessus ou un alcoylsulfate tel que le sulfate de méthyle ou d'éthyle sur l'alkyl-2 nitro-5 paraphénylène diamine par exemple en milieu hydroalcoolique, au reflux, en présence de carbonate
 25 alcalin ou de carbonate alcalino-terreux.

Un autre procédé peut consister à faire réagir des halogénoalcanes de formule XR_1 (X et R_1 ayant les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus) ou des alcoylsulfates sur les alkyl-3, N-arylsulfonylamino-4 nitro-6 anilines et à
 30 hydrolyser les sulfonamides ainsi obtenus.

Les alkyl-3, N-arylsulfonylamino-4, nitro-6 anilines utilisées comme intermédiaires sont obtenues en faisant réagir en solution pyridinique entre 30 et 60°C et dans un rapport molaire voisin ou égal à 1, le benzènesulfochlorure ou le
 35 paratoluènesulfochlorure sur l'alkyl-2 nitro-5 paraphénylène-diamine. La réaction est sélective dans ces conditions et seule la fonction amine en méta du groupement nitro réagit.

L'action des halogénoalcanes de formule XR_1 ou des alcoylsulfates tels que le sulfate de méthyle ou d'éthyle peut se faire en milieu aqueux alcalin entre 40 et 60°C, dans le diméthylformamide en présence d'hydroxydes alcalins ou alcalino-terreux par exemple en présence de chaux.

L'hydrolyse des dérivés ainsi substitués peut se faire par l'acide chlorhydrique entre 80 et 100°C et préférentiellement par l'acide sulfurique concentré au voisinage de 0°C.

Dans le cas particulier où R_1 désigne $-CH_2CH_2OH$ le mode opératoire préférentiel consiste à faire réagir le chloréthylchloroformiate sur l'alkyl-2 nitro-5 paraphénylènediamine puis à hydrolyser par la soude ou la potasse en solution hydroalcolique le carbamate ainsi obtenu.

Les compositions conformes à l'invention sont caractérisées par le fait qu'elles contiennent dans un milieu solvant cosmétiquement acceptable au moins un composé répondant à la formule (I) et peuvent être utilisées pour la coloration directe des fibres kératiniques ou pour la coloration d'oxydation de ces fibres auquel cas ces composés de formule (I) confèrent des reflets complémentaires à la coloration de base obtenue par développement oxydant de colorants d'oxydation.

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

Elles peuvent contenir des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges. Ces produits tensio-actifs sont présents dans les compositions de l'invention dans des proportions comprises entre 0,5 et 55% en poids et de préférence entre 4 et 40% en poids par rapport au poids total de la composition.

Le véhicule cosmétique est généralement constitué par de l'eau et on peut également ajouter dans les compositions des solvants organiques pour solubiliser des composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. Parmi ces solvants on peut citer, les alcanols inférieurs tels que l'éthanol et l'isopropanol, les polyols tels que le glycérol,

les glycols ou éthers de glycol comme le butoxy-2 éthanol, l'éthylèneglycol, le monoéthyléther d'éthylène glycol, le propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol ainsi que les produits analogues et leurs mé-
5 langes. Ces solvants sont de préférence présents dans des proportions allant de 1 à 75% en poids et en particulier de 5 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions peuvent être épaissies de préférence avec les composés choisis parmi l'alginate de sodium, la gomme
10 arabe, les dérivés de la cellulose tels que la méthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose, la carboxyméthylcellulose et les polymères divers ayant la fonction d'épaississant tels que plus particulièrement les dérivés d'acide acrylique. Il est également possible d'uti-
15 liser des agents épaississants minéraux tels que la bentonite. Ces agents épaississants sont présents de préférence dans les proportions comprises entre 0,5 et 10% en poids et en particulier entre 0,5 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

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

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

30 Le pH de ces compositions tinctoriales peut être compris entre 3 et 11,5 de préférence entre 5 et 11,5. On l'ajuste à la valeur souhaitée à l'aide d'un agent alcalinisant tel que l'ammoniaque, le carbonate de sodium, de potassium ou d'ammonium, les hydroxydes de sodium ou de potassium, les alca-
35 nolamines telles que la mono, la di- ou la triéthanolamine, les alkylamines telles que l'éthylamine ou la triéthylamine ou à l'aide d'un agent d'acidification tel que les acides phos-

phorique, chlorhydrique, tartrique, acétique, lactique ou citrique.

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

la méthyl-2 nitro-6 aniline,
 le nitro-3 amino-4 phénol,
 le nitro-3 N- β -hydroxyéthylamino-4 phénol,
 le nitro-3 amino-4 méthyl-6 phénol,
 l'amino-3 nitro-4 phénol,
 l'amino-2 nitro-3 phénol,
 le nitro-3, N- β -hydroxyéthylamino-6 anisole,
 le N- β , γ -dihydroxypropylamino-3 nitro-4 anisole,
 le (N-méthylamino-3, nitro-4)phénoxyéthanol,
 le (N-méthylamino-3, nitro-4) phényl, β , γ -dihydroxypropyl-
 éther,
 la N,N'(- β -hydroxyéthyl)nitro paraphénylènediamine,
 la nitro-3, N'-méthylamino-4, N,N-(di- β -hydroxyéthyl)aniline.

Les compositions tinctoriales selon l'invention peuvent aussi contenir le (nitro-3, N- β -hydroxyéthylamino-4) phénoxyéthanol et le (nitro-3, N- β -hydroxyéthylamino-4) phényl, β , γ -dihydroxypropyléther, qui sont des composés nouveaux. La présente demande vise donc également ces deux composés nouveaux, dont le procédé de préparation est illustré ci-après. Les concentrations de ces colorants directs autres que les colorants de formule (I) peuvent être comprises entre 0,001 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Ces compositions sont appliquées sur les fibres kératiniques pendant un temps de pose de 5 à 40 minutes, puis les fibres sont rincées, éventuellement lavées, rincées à nouveau et séchées.

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

Les résines cosmétiques utilisées dans les lotions de mise en plis peuvent être en particulier la polyvinylpyrrolidone, les copolymères acide crotonique-acétate de vinyle, vinylpyrrolidone-acétate de vinyle, anhydride maléique-éther butylvinylique, anhydride maléique-éther méthylvinylique ainsi que tout autre polymère cationique, anionique, non ionique ou amphotère habituellement utilisé dans ce type de compositions. Ces résines cosmétiques entrent dans les compositions de l'invention à raison de 1 à 3% en poids et de préférence de 1 à 2% en poids sur la base du poids total de la composition.

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

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

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

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

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

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

10 A titre de coupleurs, on peut citer notamment : les métadiphénols tels que la résorcine, la méthyl-2 résorcine, les métaaminophénols tels que : le métaaminophénol, le méthyl-2 amino-5 phénol, le méthyl-2 N-(β -hydroxyéthyl) amino-5 phénol, l'hydroxy-6 benzomorpholine et leurs sels, les métaphénylène-15 diamines telles que : le (diamino-2,4) phénoxyéthanol, l' amino-6 benzomorpholine, le [N-(β -hydroxyéthyl) amino-2 amino-4] phénoxyéthanol, le (diamino-2,4) phényl β, γ -dihydroxypropyl-éther et leurs sels, les métaacylamino-phénols, les métauréido-15 phénols, les métacarbalcoxyaminophénols tels que : le méthyl-2 acétylamino-5 phénol, le méthyl-2 uréido-5 phénol, le méthyl-2 carbéthoxyamino-5 phénol.

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

25 Ces compositions contiennent en plus des précurseurs de colorants par oxydation des agents réducteurs tels que plus particulièrement le sulfite de sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, le bisulfite de sodium, l'acide ascor-30 bique et l'hydroquinone. Ces agents anti-oxydants sont présents dans des proportions comprises entre 0,05 et 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition. Les pré-35 curseurs de colorants par oxydation peuvent être utilisés dans les compositions de l'invention à des concentrations comprises entre 0,001 et 5% en poids et de préférence entre 0,03 et 2% en poids sur la base du poids total de la composition. Les coupleurs peuvent également être présents dans des proportions comprises entre 0,001 et 5% en poids de préférence entre 0,015

et 2% en poids. Leur pH est de préférence compris entre 7 et 11,5 et est ajusté à l'aide d'agents alcalinisants définis ci-dessus.

5 La demanderesse a constaté que les composés conformes à l'invention étaient particulièrement stables dans de telles compositions.

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

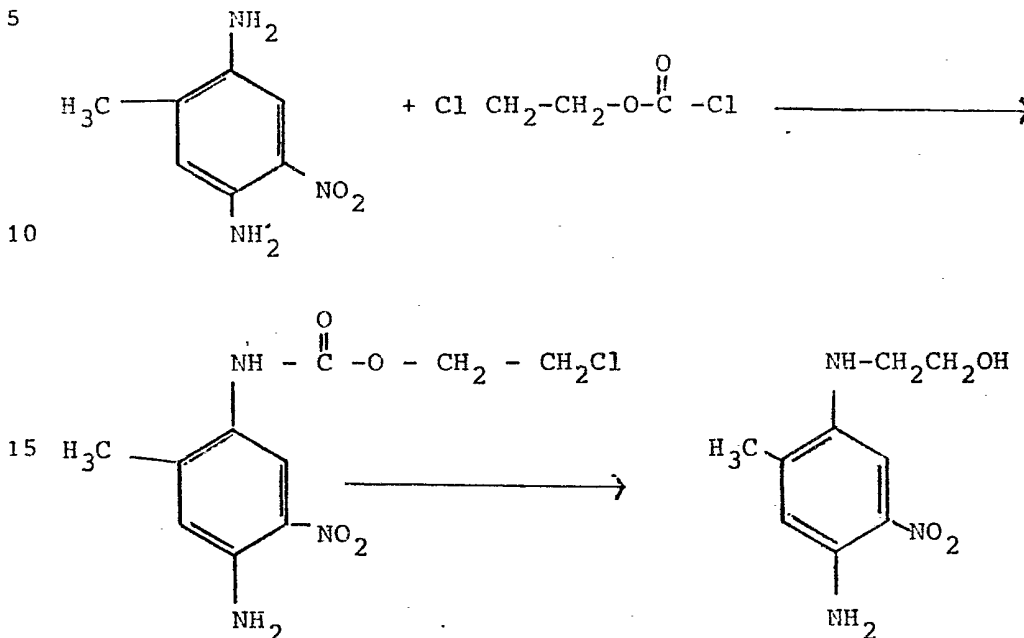
15 L'agent oxydant est choisi de préférence parmi l'eau oxygénée, le peroxyde d'urée et les persels. On utilise en particulier une solution d'eau oxygénée à 20 volumes.

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

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE DE PREPARATION 1Préparation de la méthyl-2, amino-4, nitro-5 N-β-hydroxyéthyl-aniline.

Le schéma réactionnel est le suivant :

20 1ère étape

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

On introduit 0,6 mole (100 g) de méthyl-2, amino-4, nitro-5 aniline et 0,36 mole (50 g) de carbonate de potassium dans 500 ml de dioxanne additionnés de 145 ml d'eau. On porte le mélange sous agitation, à 90°C puis on ajoute peu à peu, en 10 minutes, 0,6 mole (86 g) de chloréthylchloroformiate. L'addition terminée, on maintient le chauffage 10 minutes à 90°C, on refroidit le milieu réactionnel à 15°C puis on essore le produit attendu. Après lavage avec un peu de dioxanne, puis à l'eau et à l'alcool le produit est recristallisé à l'aide de dioxanne puis séché sous vide. Il fond à 192°C.

25

30

Analyse	Calculé pour $C_{10}H_{12}N_3O_4Cl$	Trouvé
C%	43,87	43,85
H%	4,39	4,43
N%	15,35	15,25
O%	23,40	23,60
Cl%	12,98	12,78

10 2ème étape

Préparation de la méthyl-2, amino-4, nitro-5 N-β-hydroxy
éthylaniline.

Dans 2625 ml de solution hydroalcoolique (30% H_2O , 70%
éthanol) contenant 9,32 moles (522 g) de potasse on introduit
à 55°C, sous agitation, en 15 minutes, 1,86 mole (510 g) de
N-(méthyl-2, amino-4, nitro-5) phényl] carbamate de

β-chloréthyle. La température monte à 72°C. L'addition termi-
née, on ajoute au milieu réactionnel un litre d'eau en mainte-
nant la température entre 70 et 75°C. On filtre le milieu
réactionnel chaud pour éliminer un léger insoluble. Le filtrat
est additionné de 5 litres d'eau glacée puis neutralisé à
l'aide d'acide acétique. Le produit attendu précipite. Il est
essoré, lavé à l'eau, recristallisé dans l'alcool. Après
séchage sous vide, il fond à 141°C.

25

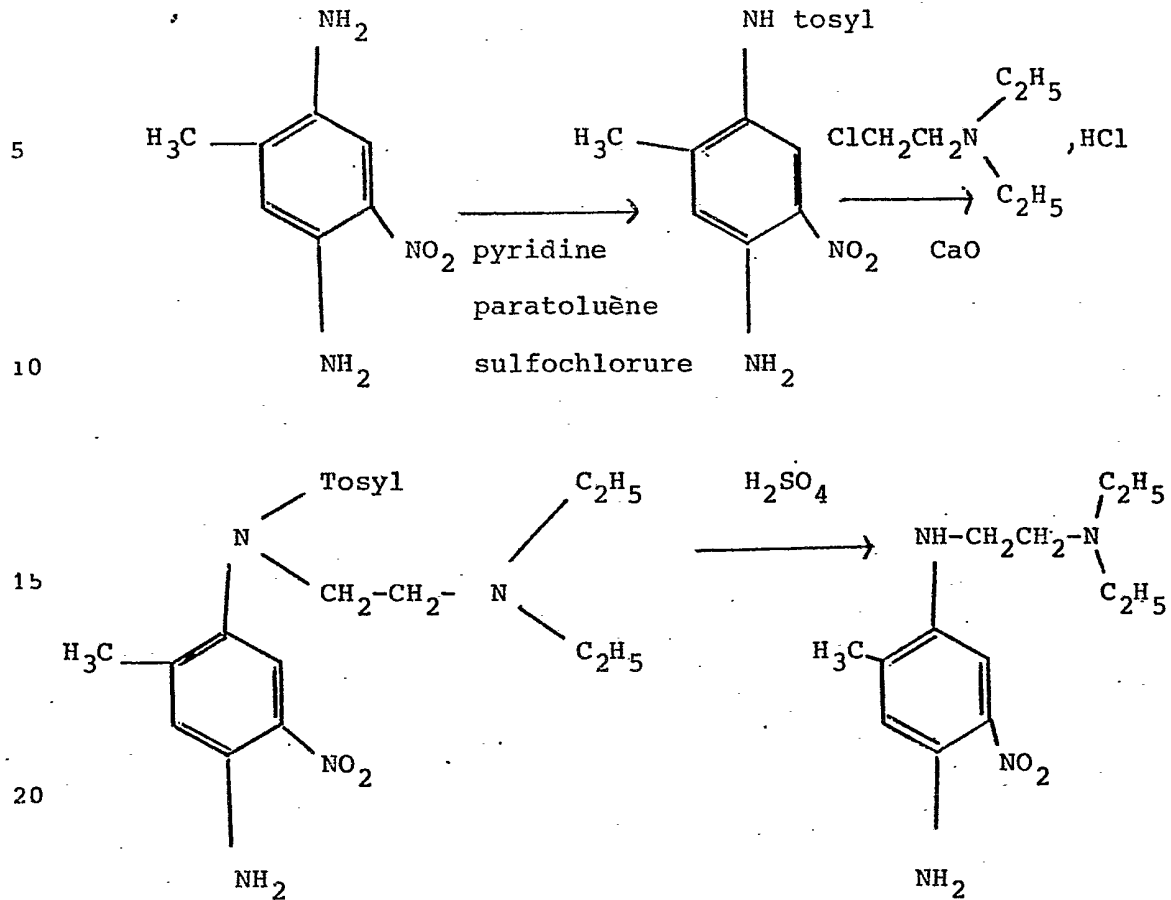
Analyse	Calculé pour $C_9H_{13}N_3O_3$	Trouvé
C%	51,18	51,13
H%	6,16	6,18
N%	19,91	19,86
O%	22,75	22,64

30

Exemple de préparation 2

35 Préparation de la méthyl-2 amino-4 nitro-5 N-β-diéthyl-
aminoéthylaniline.

Le schéma réactionnel est le suivant :



1ère étape

Préparation de la méthyl-3, N-tosylamino-4, nitro-6
aniline.

On dissout 0,149 mole (25 g) de méthyl-2, nitro-5 para-
phénylène diamine dans 75 ml de pyridine. A cette solution
pyridinique, on ajoute peu à peu, à 40°C, sous agitation 0,161
mole (30,5 g) de paratoluène sulfochlorure puis on maintient
30 le milieu réactionnel 4 heures à 40°C. On verse ensuite la
solution pyridinique dans 600 g d'eau glacée.

Par addition d'acide chlorhydrique le produit attendu
précipite. On l'essore, le lave à l'eau puis le recristallise
dans l'acide acétique. Après séchage sous vide, il fond à
35 174°C.

Analyse	Calculé pour $C_{14}H_{15}N_3O_4S$	Trouvé
C%	52,34	52,47
H%	4,67	4,70
N%	13,08	12,96
O%	19,94	20,05
S%	9,97	9,79 - 9,93

10 2^{ème} étape

Préparation de la méthyl-3, (N,N-diéthylaminoéthyl, tosyl)amino-4, nitro- 6 aniline.

On introduit 0,02 mole (6,42 g) de méthyl-3, N-tosyl-amino-4, nitro-6 aniline et 0,03 mole (1,68 g) de chaux dans 24 ml de diméthylformamide. On porte le mélange à 80°C puis on introduit peu à peu, sous agitation, 0,022 mole (3,8 g) de chlorure de diéthylaminoéthyle. On maintient la température 1 heure 15 à 80°C, puis on verse le milieu réactionnel dans 100 ml d'eau glacée. Le produit attendu précipite. On l'essore, le lave à l'eau puis le recristallise dans le dioxane. Après séchage sous vide à 50°C il fond à 181°C.

Analyse	Calculé pour $C_{20}H_{28}N_4O_4S$	Trouvé
C%	57,14	57,21
H%	6,67	6,65
N%	13,33	13,28
O%	15,24	15,34
S%	7,62	7,50 - 7,67

30 3^{ème} étape

Préparation de la méthyl-2, amino-4, nitro-5, N-β-diéthylaminoéthylaniline.

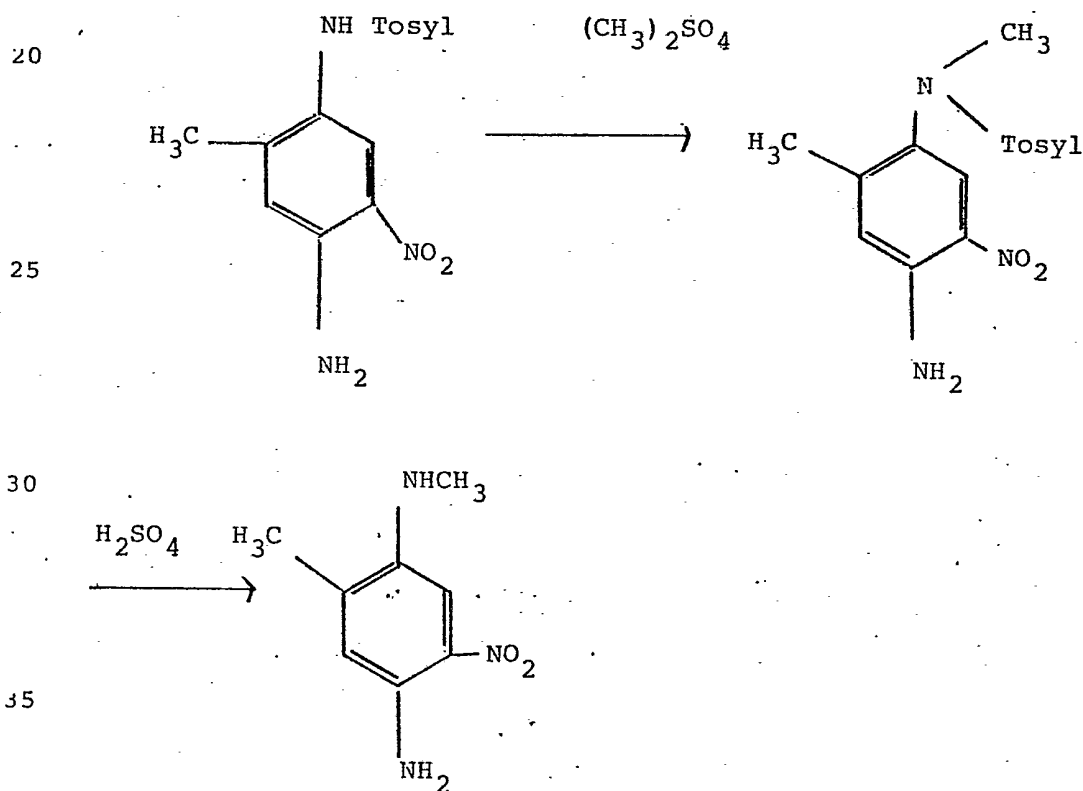
35 On introduit peu à peu, sous agitation, 0,0426 mole (17,9 g) de la paratoluène sulfonamide substituée, obtenu à

l'étape précédente, dans 90 ml d'acide sulfurique à 0°C. La dissolution terminée, on maintient le milieu réactionnel 3 heures à 0°C puis on le verse sur 700 g de glace pilée. On neutralise à l'ammoniaque. On essore le produit attendu qui a précipité. Après lavage à l'eau, séchage et recristallisation dans l'acétate d'éthyle, il fond à 78°C.

Analyse	Calculé pour $C_{13}H_{22}N_4O_2$	Trouvé
C%	58,65	58,50
H%	8,27	8,29
N%	21,05	21,15
O%	12,03	12,15

EXEMPLE DE PREPARATION 3

Préparation de la méthyl-2, amino-4, nitro-5 N-méthyl-aniline.



1ère étapePréparation de la méthyl-3, N,N-méthyl, tosylamino-4, nitro-6 aniline.

On dissout 0,05 mole (16,05 g) de méthyl-3 N-tosyl-
 5 amino-4, nitro-6 aniline obtenue selon la première étape de
 l'exemple de préparation 2, dans 110 ml de soude 0,5 N à 40°C.
 A cette solution sodique on ajoute goutte à goutte, sous
 agitation 0,055 mole (6,93 g) de sulfate de diméthyle, tout en
 maintenant le pH alcalin. Après 2 heures à 40°C, on refroidit
 10 le milieu réactionnel et essore le produit attendu. On le lave
 avec une solution sodique 0,5 N froide puis à l'eau. Après
 deux recristallisations dans l'acide acétique et séchage sous
 vide il fond à 160°C.

2ème étape15 Préparation de la méthyl-2, amino-4, nitro-5, N-méthyl-aniline.

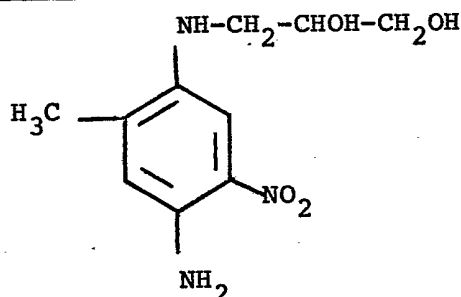
On introduit peu à peu, sous agitation 0,239 mole (8 g)
 de la paratoluènesulfonamide substituée obtenue selon la
 première étape dans 40 ml d'acide sulfurique concentré à 0°C.

20 La dissolution est lente. La dissolution terminée on
 maintient le milieu réactionnel 2 heures à 0°C puis on le
 verse sur 400 g de glace pilée. Le produit attendu précipite
 sous forme de sulfate. On essore le sulfate puis on le remet
 en solution dans l'eau. On précipite la méthyl-2 amino-4,
 25 nitro-5 N-méthylaniline par addition d'ammoniaque. Le produit
 est essoré, lavé à l'eau, séché sous vide. Après recristal-
 lisation dans le benzène il fond à 136°C.

Analyse	Calculé pour $C_8H_{11}N_3O_2$	Trouvé
30 C%	53,04	52,91-53,06
H%	6,08	6,18-6,14
N%	23,20	23,09-23,33
35 O%	17,68	17,75

EXEMPLE DE PREPARATION 4

Préparation de la méthyl-2, amino-4, nitro-5 N- β, γ -dihydroxypropylaniline.



On chauffe préalablement au bain-marie bouillant, sous agitation, 0,2 mole (33,4 g) de méthyl-2, amino-4 nitro-5 aniline et 0,1 mole (10 g) de carbonate de chaux en suspension dans 100 ml d'eau. On ajoute 0,216 mole (24 g) de chloro-1 propanediol-2,3. On chauffe le mélange réactionnel 24 heures au bain-marie bouillant en ajoutant sept fois, toutes les trois heures, simultanément 0,035 mole (3,5 g) de carbonate de chaux et 0,066 mole (7,3 g) de chloro-1 propanediol-2,3. On filtre le mélange réactionnel chaud, on dilue le filtrat avec 60 ml d'eau. Après refroidissement pendant 24 heures à 0°C on essore le produit attendu qui a cristallisé. Le produit est lavé à l'eau et recristallisé trois fois dans l'éthanol. Il fond à 150°C.

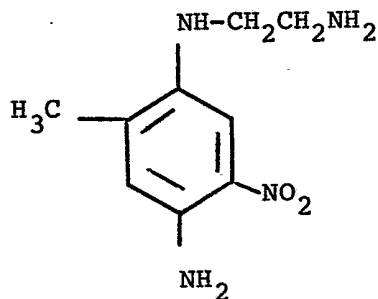
15

20

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{10}H_{15}N_3O_4$	
25 C%	49,79	49,76
H%	6,22	6,21
N%	17,43	17,55
O%	26,56	26,69

EXEMPLE DE PREPARATION 5

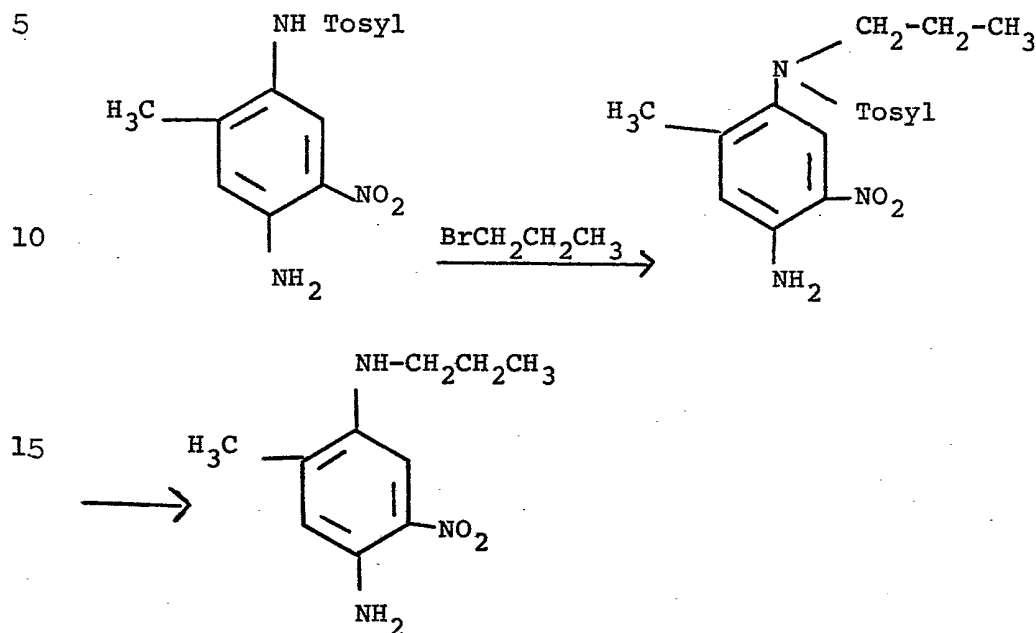
30 Préparation de la méthyl-2, amino-4, nitro-5 N- β -aminoéthylaniline.



On chauffe préalablement au bain-marie bouillant, sous agitation, une suspension de 0,05 mole (8,35 g) de méthyl-2, amino-4, nitro-5 aniline et de 0,035 mole de carbonate de chaux (3,5 g) dans 100 ml d'eau. On ajoute peu à peu, sous agitation, 0,07 mole (14,35 g) de bromhydrate de β -bromoéthylaniline en solution dans 20 ml d'eau. Après deux heures de chauffage au bain-marie bouillant on filtre le milieu réactionnel chaud. Après refroidissement du filtrat pendant 24 heures à 0°C, on essore le produit attendu qui a cristallisé sous forme de bromhydrate. Le produit brut est lavé à l'acétone puis recristallisé dans l'eau bouillante. Après essorage, lavage à l'acétone et séchage sous vide on obtient le bromhydrate-monohydrate de méthyl-2, amino-4, nitro-5 N- β -aminoéthylaniline.

15	Analyse	Calculé pour	Trouvé
		$C_9H_{14}N_4O_2, HBr, H_2O$	
	C%	34,95	35,00
	H%	5,50	5,51
	N%	18,12	17,98
20	O%	15,53	15,52
	Br%	25,89	25,82

Le bromhydrate ainsi obtenu est dissout dans l'eau. Après alcalinisation à l'aide d'une solution sodique 2N on essore la méthyl-2, amino-4, nitro-5, N- β -aminoéthylaniline. Après lavage à l'eau, séchage et recristallisation dans l'acétate d'éthyle le produit fond à 115°C.

EXEMPLE DE PREPARATION 6Préparation de la méthyl-2, amino-4, nitro-5 N-propyl-aniline.20 1ère étapePréparation de la méthyl-3, N,N-(propyl, tosyl) amino-4, nitro-6 aniline.

On dissout 0,164 mole (52,5 g) de méthyl-3, N-tosyl-
 amino-4, nitro-6 aniline obtenu selon la première étape de
 25 l'exemple de préparation 2 de la demande mère dans 210 ml de
 diméthylformamide. On ajoute 0,090 mole (5,04 g) de chaux
 vive. On porte le mélange au voisinage de 60°C puis on ajoute
 peu à peu, sous agitation, 0,18 mole (16,4 ml) de bromure de
 propyle. Après 2 heures à 65°C, on ajoute simultanément sous
 30 agitation 0,019 mole (1,08 g) de chaux vive et 0,036 mole
 (3,28 ml) de bromure de propyle. On prolonge le chauffage
 encore 2 heures. On filtre le milieu réactionnel chaud puis on
 dilue le filtrat par 2 litres d'eau glacée. Le produit attendu
 précipite. Il est essoré, lavé deux fois avec une solution
 35 sodique normale, puis à l'eau. Après recristallisation dans
 l'acide acétique et séchage sous vide il fond à 170°C.

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{17}H_{21}N_3O_4S$	
C%	56,20	56,03
H%	5,78	5,75
5 N%	11,57	11,58
O%	17,63	17,68
S%	8,82	8,82

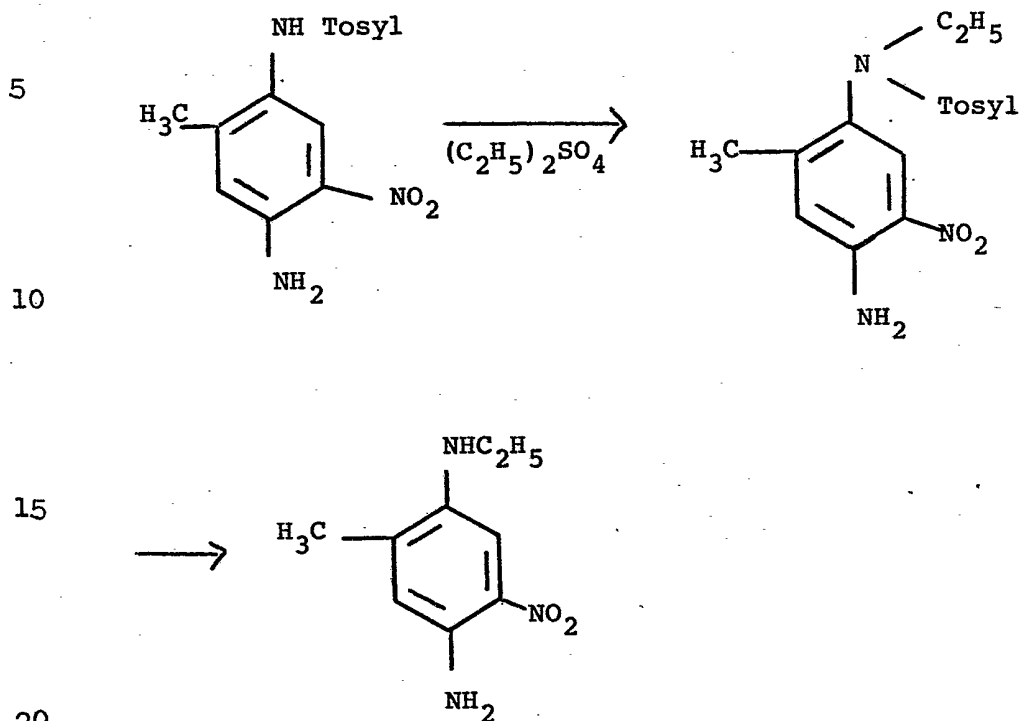
2ème étapePréparation de la méthyl-2, amino-4, nitro-5 N-propyl
10 aniline.

On introduit peu à peu, sous agitation, 0,129 mole (47g) de la paratoluènesulfonamide substituée obtenue selon la première étape dans 235 ml d'acide sulfurique concentré à 0°C. La dissolution terminée on maintient le mélange réactionnel au voisinage de 0°C pendant 6 heures puis on le verse sur 2,3 kg de glace pilée. Le produit attendu précipite sous forme de sulfate. On essore le sulfate, le lave avec un peu d'eau froide. On le met ensuite en suspension dans 50 ml d'eau, puis on verse sous agitation, cette suspension dans 50 ml de pyridine. On maintient l'agitation 30 minutes puis on ajoute 500 ml d'eau. On essore la méthyl-2, amino-4, nitro-5, N-propyl-aniline qui après lavage à l'eau, séchage et recristallisation dans le toluène fond à 115°C.

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{10}H_{15}N_3O_2$	
25 C%	57,42	57,28
H%	7,18	7,18
N%	20,09	20,12
O%	15,31	15,33

30

35

EXEMPLE DE PREPARATION 7Préparation de la méthyl-2, amino-4, nitro-5 N-éthylaniline.1ère étapePréparation de la méthyl-3, N,N-(éthyl, tosyl) amino-4, nitro-6 aniline.

25 On dissout 0,04 mole (12,84 g) de méthyl-3 N-tosyl-amino-4, nitro-6 aniline obtenu selon la première étape de l'exemple de préparation 2 dans 50 ml de diméthylformamide. On ajoute 0,024 mole (1,34 g) de chaux vive. On porte le mélange au voisinage de 50°C puis on introduit peu à peu, sous agitation, 0,048 mole (6,47 ml) de sulfate d'éthyle. On maintient le milieu réactionnel à 50°C pendant 6 heures puis on le filtre chaud. Le filtrat refroidi est additionné de 500 g d'eau glacée. Le produit attendu précipite sous forme cristallisée. Il est essoré, lavé deux fois avec une solution sodique normale puis à l'eau. Après recristallisation dans l'acide acétique et séchage sous vide il fond à 184°C.

30

35

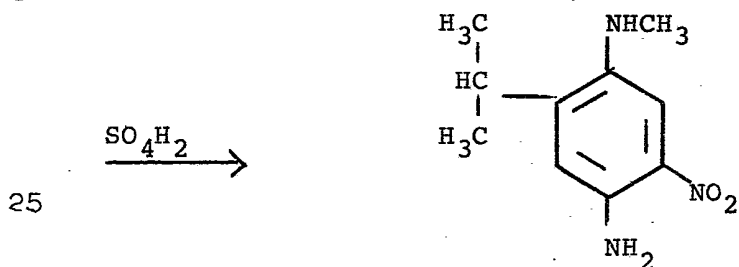
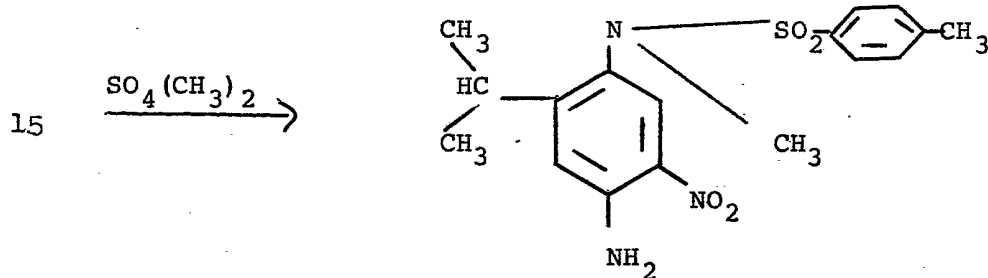
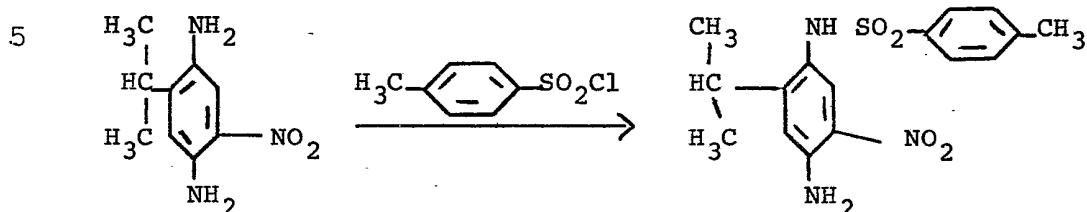
Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{16}H_{19}N_3O_4S$	
C%	55,01	55,05
H%	5,44	5,43
5 N%	12,03	12,10
O%	18,34	18,44
S%	9,17	9,22

2ème étape

10 Préparation de la méthyl-2, amino-4, nitro-5 N-éthyl-aniline.

On introduit peu à peu, sous agitation 0,0715 mole (25g) de la paratoluènesulfonamide substituée obtenue selon la première étape dans 125 ml d'acide sulfurique à 0°C. La dissolution terminée on maintient le milieu réactionnel 6 heures à 0°C puis on le verse sur 1,250 kg de glace pilée. Le produit attendu précipite sous forme de sulfate. On essore le sulfate, 15 puis le lave avec un peu d'eau froide. On le met ensuite en suspension dans 50 ml d'eau et verse cette suspension, sous agitation dans 50 ml de pyridine. Après 15 minutes d'agitation, on ajoute 500 ml d'eau. On essore la méthyl-2, amino-4, 20 nitro-5 N-éthylaniline qui après lavage à l'eau, recristallisation dans un mélange diméthylsulfoxyde/eau 50/50 et séchage sous vide fond à 125°C.

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_9H_{13}N_3O_2$	
25 C%	55,38	55,23
H%	6,66	6,66
N%	21,54	21,45
O%	16,41	16,65

EXEMPLE DE PREPARATION 8Préparation de l'isopropyl-2, amino-4, nitro-5 N-méthyl-aniline.1ère étapePréparation de l'isopropyl-3, N-tosylamino-4, nitro-6 aniline.

30 On dissout 0,0947 mole (18,5 g) d'isopropyl-2, amino-4, nitro-5 aniline (F=68°C) dans 47 ml de pyridine. On ajoute peu à peu, sous agitation, 0,1 mole (19 g) de paratoluènesulfo-

35 précipite sous forme de cristaux jaunes. Il est essoré, lavé à l'eau, séché et recristallisé dans l'éthanol. Après séchage sous vide il fond à 178°C.

23

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{16}H_{19}N_3O_4S$	
C%	55,01	54,98
H%	5,48	5,53
5 N%	12,03	12,01
O%	9,16	9,15
S%	18,32	18,34

2ème étape

10 Préparation de l'isopropyl-3, N,N-(méthyl, tosyl) amino-4, nitro-6 aniline.

On dissout 0,061 mole (21 g) d'isopropyl-3, N-tosyl-amino-4, nitro-6 aniline dans 60 ml de diméthylformamide. On ajoute 0,072 mole (4 g) de chaux. Dans le mélange réactionnel on ajoute peu à peu sous agitation 0,072 mole (9,1 g) de sulfate de méthyle, la température étant maintenue entre 15 40-45°C. L'addition terminée on abandonne le mélange une heure à 45°C puis on le filtre et le verse dans 350 ml d'eau glacée. Le produit attendu précipite sous forme de cristaux jaunes. Il est essoré, lavé à l'eau, recristallisé dans l'éthanol. Après 20 séchage il fond à 154°C.

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{17}H_{21}N_3O_4S$	
C%	56,19	56,23
H%	5,83	5,79
25 N%	11,57	11,60
O%	17,61	17,70
S%	8,81	8,78

3ème étape

30 Préparation de l'isopropyl-2, amino-4, nitro-5 N-méthyl-aniline.

On introduit peu à peu, sous agitation 0,052 mole (18,9 g) de la paratoluènesulfonamide substituée obtenue selon la 2ème étape dans 60 ml de H_2SO_4 à 96% en maintenant la température entre 15 et 20°C. La dissolution terminée on abandonne le milieu réactionnel 2 heures à 20°C, puis on le verse sur 600 g 35 de glace pilée. Le produit attendu précipite sous forme de sulfate. On l'essore, puis on l'introduit dans 100 ml d'eau à

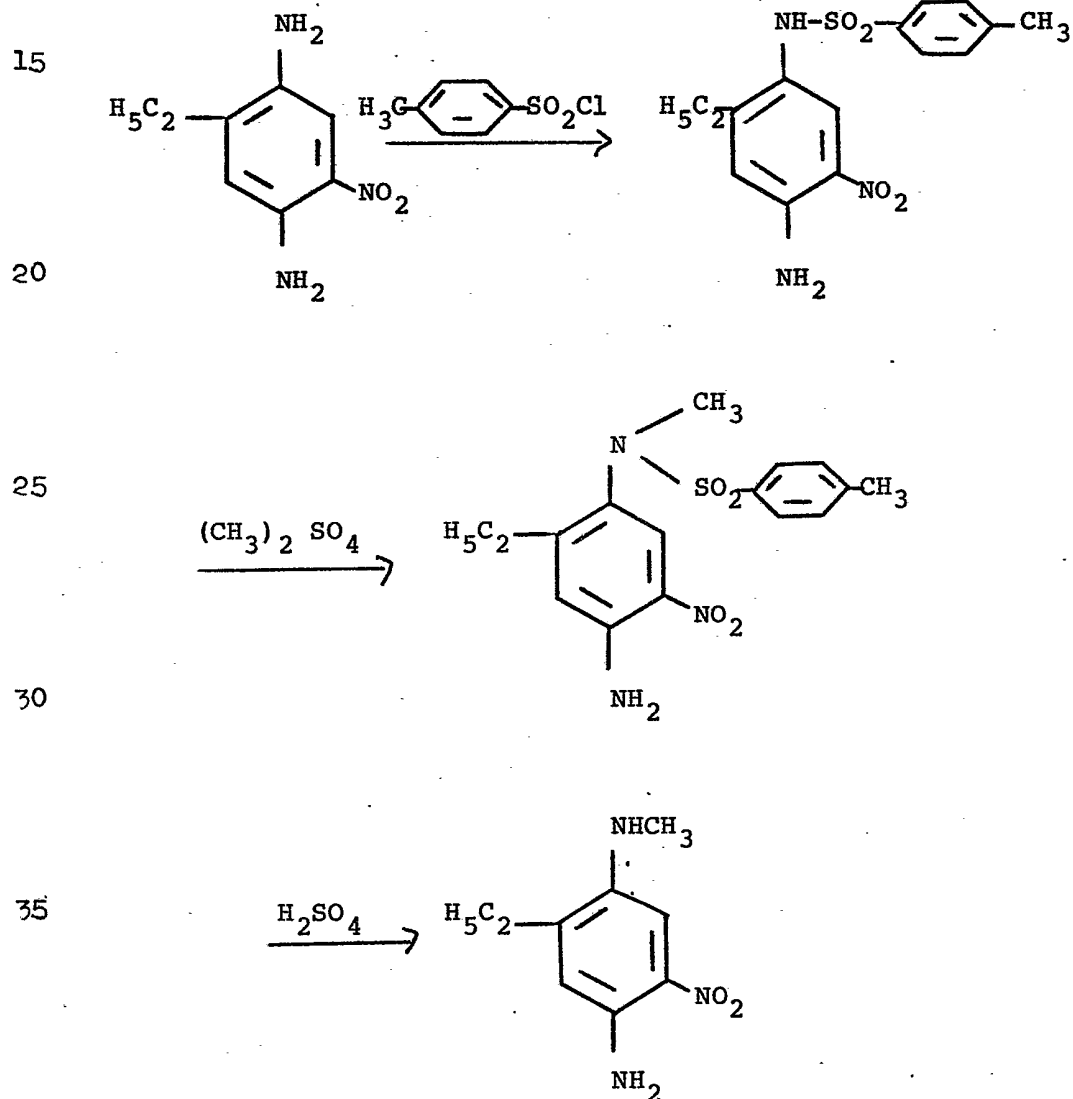
40°C. On alcalinise ensuite, sous agitation, à l'aide d'ammoniaque à 20%. On essore l'isopropyl-2 amino-4, nitro-5 N-méthylaniline. Le produit est lavé à l'eau, séché, recristallisé dans le cyclohexane.

5 Après séchage il fond à 105°C.

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{10}H_{15}N_3O_2$	
C%	57,40	57,36
H%	7,23	7,24
10 N%	20,08	20,06
O%	15,29	15,42

EXEMPLE DE PREPARATION 9

Préparation de l'éthyl-2, amino-4, nitro-5 N-méthylaniline.



1ère étapePréparation de l'éthyl-3, N-tosylamino-4, nitro-6 aniline.

On dissout 0,087 mole (15,8 g) d'éthyl-2, amino-4, nitro-5 aniline (F=138°C) dans 45 ml de pyridine. On ajoute peu à peu sous agitation, 0,092 mole (17,5 g) de paratoluène-sulfochlorure de manière à ne pas dépasser 50°C. L'addition terminée on maintient le milieu réactionnel 30 minutes au voisinage de 50°C puis on le verse sur 350 g de glace pilée. Le produit attendu précipite sous forme cristallisée. Après essorage, lavage à l'eau, séchage et recristallisation dans l'alcool il fond à 182°C.

Analyse	Calculé pour	Trouve
	$C_{15}H_{17}N_3O_4S$	
C%	53,73	53,76
H%	5,11	5,13
N%	12,53	12,55
O%	19,09	18,95
S%	9,54	9,51

2ème étapePréparation de l'éthyl-3, N,N-méthyl, tosyl amino-4, nitro-6 aniline.

On dissout 0,061 mole (20,1 g) d'éthyl-3, N-tosylamino-4, nitro-6 aniline dans 60 ml de diméthylformamide. On ajoute 0,072 mole de chaux (4 g). On porte le mélange réactionnel au voisinage de 40°C puis on ajoute peu à peu, sous agitation, 0,072 mole (9,1 g) de sulfate de méthyle. L'addition terminée on maintient le milieu réactionnel 1 heure à 45°C. On le filtre puis on verse le filtrat sur 350 g de glace pilée. Le produit attendu précipite sous forme cristalline. Il est essoré, lavé à l'eau, et recristallisé dans l'alcool. Après séchage il fond à 167°C.

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{16}H_{19}N_3O_4S$	
C%	55,01	54,95
H%	5,48	5,56
N%	12,03	11,84
O%	18,32	18,26
S%	9,16	9,22

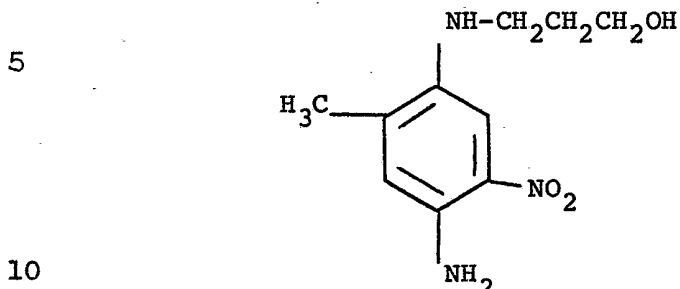
3ème étapePréparation de l'éthyl-2, amino-4, nitro-5 N-méthylaniline.

On introduit peu à peu, sous agitation, 0,0466 mole (16,3 g) de la paratoluènesulfonamide substituée obtenue selon la deuxième étape dans 55 ml d'acide sulfurique à 96% en maintenant la température entre 15 et 20°C. La dissolution terminée on maintient le milieu réactionnel 2 heures à température ambiante puis on le verse sur 500 g de glace pilée. Le produit attendu précipite sous forme de sulfate. On l'essore puis on le reprend par 200 ml d'eau à 40°C et on alcalinise sous agitation par l'ammoniaque à 20%. On essore l'éthyl-2, amino-4, nitro-5 N-méthylaniline sous forme de cristaux rouges. Après lavage à l'eau, séchage et recristallisation dans le benzène le produit fond à 123°C.

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_9H_{13}N_3O_2$	
C%	55,37	55,38
H%	6,71	6,70
N%	21,53	21,60
O%	16,39	16,43

EXEMPLE DE PREPARATION 10

Préparation du 3-nitro 4-amino 6-méthyl N-(γ hydroxypropyl) aniline de formule



On chauffe au bain-marie bouillant sous agitation, 16,7 g (0,1 mole) de 3-nitro 4-amino 6-méthylaniline, 40 ml d'eau, 6,6 g (0,066 mole) de carbonate de calcium et 12,42 g (0,132 mole) de 3-chloro 1-propanol pendant 7 heures 30.

15 Après filtration à chaud, le filtrat est refroidi par un bain de glace. Le produit attendu cristallise. Par recristallisation de l'éthanol à 96° et chromatographie sur colonne de silice on isole 5,15 g de 3-nitro 4-amino 6-méthyl N-(γ -hydroxypropyl)aniline. Point de fusion : 150°C. Analyse élémentaire Calculée pour $C_{10}H_{15}N_3O_3$

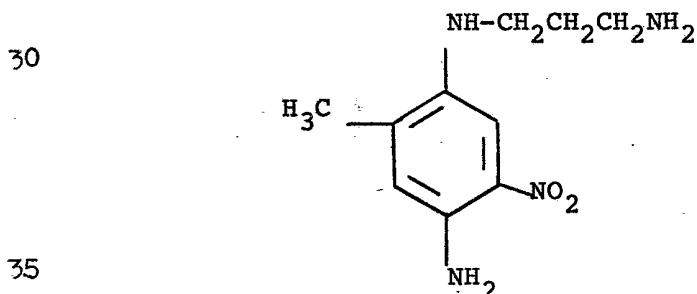
Théorie	Trouvé
C% 53,33	53,25
H% 6,67	6,59
N% 18,67	18,75
O% 21,33	21,20

20

25

EXEMPLE DE PREPARATION 11

Préparation du 3-nitro 4-amino 6-méthyl N-(γ -aminopropyl) aniline de formule :



33,4 g (0,2 mole) de 3-nitro 4-amino 6-méthyl aniline et 20 g (0,2 mole) de carbonate de calcium, mis en suspension dans 140

ml d'eau sont chauffés au bain-marie bouillant. Dans ce mélange on coule alors en 15 minutes 87,8 g (0,4 mole) de bromhydrate de bromopropylamine en solution dans 85 ml d'eau.

5 Le milieu réactionnel est alors maintenu au bain-marie bouillant sous agitation pendant 5 heures 30.

Après filtration à chaud, le filtrat est refroidi par un bain de glace. Le produit attendu cristallise sous forme de bromhydrate.

10 Le bromhydrate est repris par 500 ml d'eau et libéré à la soude concentrée.

Après recristallisation de l'alcool à 96° on obtient 13,3 g de 3-nitro 4-amino 6-méthyl N-(γ -aminopropyl)aniline fondant à 164°C.

Analyse élémentaire calculée pour $C_{10}H_{16}N_4O_2$

15	Théorie	Trouvé
	C 53,57	53,61
	H 7,14	7,15
	N 25,00	25,09
	O 14,28	14,55

20

EXEMPLE 1

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Méthyl-2, amino-4, nitro-5, N-β -diéthylaminoéthyl-	
	aniline.....	0,25 g
5	Propylène glycol.....	5 g
	Butoxy-2 éthanol.....	5 g
	Carboxyméthylcellulose.....	10 g
	Monoéthanolamine.....	5 g
	Eau	q.s.p.....100 g
10	pH 9,5	

Ce mélange appliqué 25 minutes à 30°C sur des cheveux décolorés au blanc leur confère après rinçage et shampooing une coloration rouge clair.

EXEMPLE 2

15 On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Méthyl-2, amino-4, nitro-5, N-β -hydroxyéthyl-	
	aniline.....	0,3 g
	Butoxy-2 éthanol.....	10 g
	Alfol C ₁₆ /C ₁₈	8 g
20	Cire de lanette.....	0,5 g
	Cemulsol B.....	1 g
	Diéthanolamide oléique.....	1,5 g
	Triéthanolamine.....	1 g
	Eau.....	q.s.p.....100 g

25 pH 9.

Ce mélange appliqué 30 minutes à 30°C sur des cheveux décolorés au blanc leur confère, après rinçage et shampooing une coloration rouge clair.

EXEMPLE 3

30 On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Méthyl-2, amino-4, nitro-5, N-β -hydroxyéthyl-	
	aniline.....	0,25 g
	Amino-2, nitro-3 phénol.....	0,21 g
	Nitro-3, N-β -hydroxyéthylamino-6-anisole.....	0,08 g
35	Tétraaminoanthraquinone.....	0,055 g
	Butoxy-2 éthanol.....	6 g

Propylèneglycol.....4 g
 Carboxyméthylcellulose.....10 g
 Monoéthanolamine.....6 g
 Eau.....q.s.p.....100 g

5 pH 10,5.

Ce mélange appliqué 20 minutes à 30°C sur des cheveux blancs à 90% leur confère, après rinçage et shampooing une coloration chatain clair cuivré.

EXEMPLE 4

10 On prépare la composition tinctoriale suivante :

Méthyl-2, amino-4, nitro-5, N-β-hydroxyéthyl-
 aniline.....0,3 g

Amino-2, nitro-3 phénol.....0,4 g

Tétraaminoanthraquinone.....0,2 g

15 Butoxy-2 éthanol.....6 g

Monoéthanolamide d'acide laurique.....1,5 g

Acide laurique.....1 g

Hydroxyéthylcellulose.....5 g

Monoéthanolamine.....2 g

20 Eau.....q.s.p.....100 g

pH 10.

Ce mélange appliqué 30 minutes à 28°C sur des cheveux naturellement blancs à 90% leur confère, après rinçage et shampooing, une coloration chatain moyen à reflets cuivre-

25 rouge.

EXEMPLE 5

On prépare la composition tinctoriale suivante :

Méthyl-2, amino-4, nitro-5, N-β-diéthylamino-
 éthylaniline.....0,39 g

30 Nitro-3, amino-4, méthyl-6 phénol.....0,2 g

Nitro-3, N'-méthylamino-4, N,N-(di-β-hydroxyéthyl)-
 aniline.....0,4 g

Butoxy-2 éthanol.....10 g

Carbopol 934.....2 g

35 Ammoniaqué à 22°B.....5 g

Eau.....q.s.p.....100 g

pH 10.

Ce mélange appliqué 25 minutes à 28°C sur des cheveux décolorés leur confère, après rinçage et shampooing une coloration marron très rouge.

EXEMPLE 6

5 On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Méthyl-2, amino-4, nitro-5, N- β -hydroxyéthyl- aniline.....	0,2 g
	Nitro-3, N- β -hydroxyéthylamino-4-phénol.....	0,15 g
	(N-méthylamino-3, nitro-4)phényl, β , γ -dihydroxy- 10 propyléther.....	1 g
	Tétraaminoanthraquinone.....	0,25 g
	Butoxy-2 éthanol.....	5 g
	Propylène glycol.....	3 g
	Cemulsol NP ₄	12 g
15	Cemulsol NP ₉	15 g
	Alcool oléique oxyéthyléné à 2 moles d'oxyde d'éthy- lène.....	1,5 g
	Alcool oléique oxyéthyléné à 4 moles d'oxyde d'éthy- lène.....	1,5 g
20	Eau.....	q.s.p. 100 g

pH 7,2.

Ce mélange appliqué 30 minutes à 28°C sur des cheveux permanentés blancs à 95% leur confère après rinçage et shampooing une coloration blond foncé doré.

25 EXEMPLE 7

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Méthyl-2, amino-4, nitro-5, N- β -hydroxyéthyl- aniline.....	0,155 g
	Nitro-3, amino-4 phénol.....	0,5 g
30	N,N'(- β -hydroxyéthyl) nitro paraphénylènediamine.	0,05 g
	Nitro-3, N'-méthylamino-4, N,N'(di β -hydroxyéthyl)- aniline.....	0,2 g
	Butoxy-2 éthanol.....	10 g
	Diéthanolamides d'acides gras de coprah.....	2,2 g
35	Acide laurique.....	0,8 g
	Monoéther éthylique de l'éthylèneglycol.....	2 g
	Monoéthanolamine.....	1,05 g
	Eau.....	q.s.p. 100 g

pH 8,8.

Ce mélange appliqué 20 minutes à 30°C sur des cheveux naturellement blancs à 90% leur confère, après rinçage et shampooing une coloration cuivre rouge intense.

EXEMPLE 8

5 On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Méthyl-2, amino-4, nitro-5, N-β-hydroxyéthyl-aniline.....	0,22 g
	Résorcine.....	0,055 g
	Métaaminophénol.....	0,15 g
10	Paraphénylènediamine.....	0,05 g
	Paraaminophénol.....	0,2 g
	Méthyl-2, N-β-hydroxyéthylamino-5-phénol.....	0,05 g
	Cémulsol NP ₄	12 g
	Cémulsol NP ₉	15 g
15	Alcool oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène.....	1,5 g
	Alcool oléique à 4 moles d'oxyde d'éthylène.....	1,5 g
	Propylène glycol.....	6 g
	Trilon B.....	0,12 g
	Ammoniaque à 22°B.....	11 g
20	Acide thioglycolique.....	0,6 g
	Eau.....	q.s.p. 100 g

pH 10,5.

Au moment de l'emploi on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes.

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

EXEMPLE 9

30 On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Méthyl-2, amino-4, nitro-5, N-méthylaniline.....	0,2 g
	Butoxy-2 éthanol.....	10 g
	Carboxyméthylcellulose.....	2 g
	Laurylsulfate d'ammonium.....	5 g
	Ammoniaque à 22°B.....	0,5 g
35	Eau.....	q.s.p. 100 g

pH 9,5.

Ce mélange appliqué 25 minutes à 30°C sur des cheveux décolorés au blanc, leur confère après rinçage et shampooing une coloration rouge légèrement pourpre.

EXEMPLE 10

5 On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Méthyl-2, amino-4, nitro-5 N-méthylaniline.....	0,5 g
	Méthyl-2 résorcine.....	0,15 g
	Métaaminophénol.....	0,05 g
	Paraaminophénol.....	0,4 g
10	Paraphénylènediamine.....	0,08 g
	Méthyl-2, N- β -hydroxyéthylamino-5 phénol.....	0,15 g
	Cemulsol NP ₄	21 g
	Cemulsol NP ₉	24 g
	Acide oléique.....	4 g
15	Butoxy-2 éthanol.....	3 g
	Ethanol à 96°.....	10 g
	Masquol DTPA.....	2,5 g
	Acide thioglycolique.....	0,6 g
	Ammoniaque à 22°B.....	10 g
20	Eau.....q.s.p.....	100 g

pH 10,3.

Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes.

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

Si on applique dans les mêmes conditions, sur des cheveux du même lot, une composition tinctoriale qui ne diffère de la précédente que par l'absence de méthyl-2, amino-4, nitro-5, 30 N-méthylaniline on obtient une nuance beige assez terne.

EXEMPLE 11

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Dichlorhydrate de N- β -méthoxyéthylamino-4 aminobenzène.....	1 g
35	Paraaminophénol.....	0,3 g
	Résorcine.....	0,25 g

	Métaaminophénol.....	0,15 g
	Méthyl-2 amino-4 nitro-5, N-β-hydroxyéthyl- aniline.....	0,4 g
	Alcool oléique glycérolé à 2 moles de glycérol....	5 g
5	Alcool oléique glycérolé à 4 moles de glycérol....	5 g
	Acide oléique.....	5 g
	Diéthanolamine oléique.....	5 g
	Diéthanolamide oléique.....	12 g
	Alcool éthylique.....	10 g
10	Ethyl glycol.....	12 g
	Acide éthylène diamino tétracétique.....	0,2 g
	Ammoniaque à 22°Bé.....	10,2 g
	Bisulfite de sodium à 35°Bé.....	1,3 g
	Hydroquinone.....	0,15 g
15	phényl-1 méthyl-3 pyrazolone-5.....	0,15 g
	Eau.....q.s.p.....	100 g

Cette composition tinctoriale liquide est diluée au moment de l'emploi avec une quantité égale d'eau oxygénée à 20 volumes.

20 Le gel obtenu est appliqué pendant 30 minutes sur une chevelure châtain clair.

Après rinçage, shampooing et séchage, les cheveux sont colorés dans une nuance blond acajou irisé.

25 Le résultat de coloration obtenu est sensiblement identique, que l'on opère avec une composition tinctoriale liquide fraîche ou ayant été stockée pendant une longue durée après fabrication.

EXEMPLE 12

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Méthyl-2, amino-4, nitro-5, N- β, γ -dihydroxypropyl-	
	aniline.....	0,5 g
5	Propylèneglycol.....	10 g
	Monoéthanolamide d'acide laurique.....	1,5 g
	Acide laurique.....	1 g
	Hydroxyéthylcellulose.....	5 g
	Monoéthanolamine.....	2 g
10	Eau.....q.s.p.....	100 g
	pH 10	

Ce mélange appliqué 20 minutes à 30°C sur des cheveux décolorés au blanc leur confère, après rinçage et shampooing une coloration rouge 1,25 R 4/8 selon l'évaluation Munsell.

15

EXEMPLE 13

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Bromhydrate, monohydrate de méthyl-2, amino-4, nitro-5	
	N- β -aminoéthylaniline.....	0,81 g
	Butoxy-2 éthanol.....	10 g
20	Diéthanolamides d'acides gras de coprah.....	2,2 g
	Acide laurique.....	0,8 g
	Monoéther éthylique de l'éthylène glycol.....	2 g
	Solution de monoéthanolamine à 20%.....	3 g
	Eau.....q.s.p.....	100 g
25	pH 10	

Ce mélange appliqué 30 minutes à 28°C sur des cheveux naturellement blancs à 90% leur confère, après rinçage et shampooing une coloration rouge 3,75 R 3,5/5 selon l'évaluation de Munsell.

30

EXEMPLE 14

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Méthyl-2, amino-4, nitro-5, N-propylaniline.....	0,22 g
	Dichlorhydrate de nitro-3, N, β -aminoéthylamino-4, N'N'-	
	di- β -hydroxyéthylaniline.....	0,16 g
35	Nitro-3, amino-4 phénol.....	0,4 g
	Ethoxy-2 éthanol.....	10 g

Monoéthanolamide d'acide laurique.....1,5 g
 Acide laurique.....1 g
 Hydroxyéthylcellulose.....5 g
 Monoéthanolamine.....2 g
 5 Eau.....q.s.p.....100 g
 pH 10

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

10 EXEMPLE 15

On prépare la composition tinctoriale suivante :

Méthyl-2, amino-4, nitro-5, N-propylaniline.....0,36 g
 Ethoxy-2 éthanol.....20 g
 Carbopol 934.....2 g
 15 Solution de monoéthanolamine à 20%.....10 g
 Eau.....q.s.p.....100 g
 pH 8

20 Ce mélange appliqué 25 minutes à 30°C sur des cheveux décolorés au blanc leur confère après rinçage et shampooing une coloration rose saumon.

EXEMPLE 16

On prépare la composition tinctoriale suivante :

Méthyl-2, amino-4, nitro-5, N, β -aminoéthylani-
 line.....0,02 g
 25 Tétraaminoanthraquinone.....0,05 g
 Méthyl-2, amino-4, nitro-5 phénol.....0,05 g
 Monoéthanolamide d'acide laurique.....1,5 g
 Acide laurique.....1 g
 Hydroxyéthylcellulose.....5 g
 30 Monoéthanolamine.....2 g
 Eau.....q.s.p.....100 g
 pH 7

35 Ce mélange appliqué 25 minutes à 30°C sur des cheveux décolorés au blanc leur confère après rinçage et shampooing une coloration sable doré.

EXEMPLE 17

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Méthyl-2, amino-4, nitro-5, N- β , γ -dihydroxypropyl-	
	aniline.....	0,05 g
5	(N-méthylamino-3, nitro-4)phényl, β , γ -dihydroxy-	
	propyléther.....	0,05 g
	N- β -hydroxyéthylamino-2 (di- β -hydroxyéthylamino-4	
	anilino)-5 benzoquinone-1,4.....	0,11 g
	Carboxyméthylcellulose.....	2 g
10	Laurylsulfate d'ammonium.....	5 g
	Solution aqueuse ammoniacale à 4%.....	0,5 g
	Eau.....q.s.p.....	100 g

pH 8

15 Ce mélange appliqué 20 minutes à 30°C sur des cheveux décolorés au blanc leur confère, après rinçage et shampooing une coloration blond doré.

EXEMPLE 18

On prépare la composition tinctoriale suivante :

20	Méthyl-2, amino-4, nitro-5, N- β -hydroxyéthylani-	
	line.....	0,125 g
	Nitro-4, N,N'- β -hydroxyéthylorthophénylène-	
	diamine.....	0,165 g
	Tétraaminoanthraquinone.....	0,26 g
	Diéthanolamides d'acides gras de coprah.....	2,2 g
25	Acide laurique.....	0,8 g
	Monoéther éthylique de l'éthylèneglycol.....	2 g
	Monoéthanolamine.....	1 g
	Eau.....q.s.p.....	100 g

pH 7

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

En remplaçant les colorants nitrés ci-dessus par des colorants suivants :

35	Méthyl-2, amino-4, nitro-5 N- β -hydroxyéthyl-	
	aniline.....	0,08 g

Méthyl-2, amino-4, nitro-5 N- β, γ -dihydroxypropylaniline.....0,1 g

On obtient dans les mêmes conditions une coloration blond acajou.

5

EXEMPLE 19

On prépare la composition tinctoriale suivante :

Méthyl-2, amino-4, nitro-5, N- β -aminoéthylaniline.....0,01 g
 [nitro-3, N- β -hydroxyéthylamino-4]phénoxy-
 10 éthanol.....0,25 g
 Nitro-3, N-méthylamino-4, N',N'-di- β -hydroxyéthylaniline.....0,2 g
 Butoxy-2 éthanol.....10 g
 Cemulsol NP4.....12 g
 15 Cemulsol NP9.....15 g
 Alcool oléique oxyéthyléné à 2 moles d'oxyde d'éthylène.....1,5 g
 Alcool oléique oxyéthyléné à 4 moles d'oxyde d'éthylène.....1,5 g
 20 Solution d'acide lactique à 10%.....0,5 g
 Eau.....q.s.p.....100 g
 pH 6,5

Ce mélange appliqué 20 minutes à 28°C sur des cheveux décolorés au blanc leur confère, après rinçage et shampooing
 25 une coloration champagne rosé.

EXEMPLE 20

On prépare la composition tinctoriale suivante :

Méthyl-2, amino-4, nitro-5, N- β -hydroxyéthylaniline.....0,11 g
 30 [nitro-3, N- β -hydroxyéthylamino-4]phényl, β, γ -dihydroxypropyléther.....0,15 g
 Nitro-3, N-méthylamino-4, N',N'-dihydroxyéthylaniline.....0,15 g
 Méthyl-2, nitro-6 aniline.....0,18 g
 35 Butoxy-2 éthanol.....10 g
 Alfol C_{16/18}.....8 g

	Cire de lanette.....	0,5 g
	Cemulsol B.....	1 g
	Diéthanolamide oléique.....	1,5 g
	Solution d'acide lactique à 10%.....	0,5 g
5	Eau.....	100 g
	pH 7	

Ce mélange appliqué 35 minutes à 28°C sur des cheveux décolorés au jaune paille leur confère après rinçage et shampooing une coloration chatain cuivré.

10 EXEMPLE 21

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Méthyl-2, amino-4, nitro-5, N- β , γ -dihydroxypropyl- aniline.....	0,2 g
	N, β -hydroxyéthylamino-2, nitro-5 phénol.....	0,15 g
15	Résorcine.....	0,2g
	Métaaminophénol.....	0,15 g
	Paraphénylènediamine.....	0,15 g
	Paraamino phénol.....	0,15 g
	Remcopal 334.....	21 g
20	Remcopal 349.....	24 g
	Acide oléique.....	4 g
	Butoxy-2 éthanol.....	3 g
	Ethanol à 96°.....	10 g
	Masquol DTPA.....	2,5 g
25	Solution de bisulfite de sodium à 35°B.....	1 g
	Ammoniaque à 22°B.....	10 g
	Eau.....	100 g
	pH 10,6	

30 Au moment de l'emploi on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes.

Ce mélange appliqué 20 minutes à 28°C sur des cheveux naturellement blancs à 90% leur confère, après rinçage et shampooing une coloration blond foncé doré.

35 EXEMPLE 22

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Ethyl-2, amino-4, nitro-5 N-méthylaniline.....	0,45 g
--	--	--------

Butoxy-2 éthanol.....9 g
 Diéthanolamides d'acide gras de coprah.....2,2 g
 Acide laurique.....0,8 g
 Monoéther éthylique de l'éthylèneglycol.....2 g
 Monoéthanolamine.....1 g
 5 Eau.....q.s.p.....100 g
 pH 6,6

Ce mélange appliqué 25 minutes à 30°C sur des cheveux
 décolorés au blanc leur confère, après rinçage et shampooing
 10 une coloration rouge clair.

EXEMPLE 23

On prépare la composition tinctoriale suivante :
 Méthyl-2, amino-4, nitro-5, N-éthylaniline.....0,33 g
 Butoxy-2 éthanol.....10 g
 15 Carboxyméthylcellulose.....2 g
 Laurylsulfate d'ammonium.....5 g
 Solution ammoniacale à 4%.....0,2 g
 Eau.....q.s.p.....100 g
 pH 7

Ce mélange appliqué 30 minutes à 30°C sur des cheveux
 décolorés au blanc leur confère, après rinçage et shampooing
 20 une coloration rouge clair.

EXEMPLE 24

On prépare la composition tinctoriale suivante :
 25 Méthyl-2, amino-4, nitro-5, N- β, γ -dihydroxypropyl-
 aniline.....0,2 g
 (nitro-3, N- β -hydroxyéthylamino-4)phénoxyéth-
 nol.....0,4 g
 Tétraminanthraquinone.....0,3 g
 30 Carboxyméthylcellulose.....2 g
 Laurylsulfate d'ammonium.....5 g
 Solution aqueuse de monoéthanolamine à 20%.....0,1 g
 Eau.....q.s.p.....100 g
 pH 8

Ce mélange appliqué 20 minutes à 28°C sur des cheveux
 décolorés au jaune paille leur confère, après rinçage et sham-
 35 poing une coloration chatain cuivre rouge.

EXEMPLE 25

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Isopropyl-2, amino-4, nitro-5, N-méthylaniline....	1 g
	Méthyl-2, nitro-6 aniline.....	0,1 g
5	Nitro-3, N-méthylamino-4, N',N'-di- β -hydroxyéthyl- aniline.....	0,2 g
	Propylène glycol.....	10 g
	Carboxyméthylcellulose.....	2 g
	Laurylsulfate d'ammonium.....	5 g
10	Solution ammoniacale à 4%.....	1 g
	Eau.....	q.s.p. 100 g
	pH 8,8	

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

EXEMPLE 26

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Méthyl-2, amino-4, nitro-5 N- β -aminoéthylaniline.....	0,06 g
	[N-méthylamino-3, nitro-4]phénoxyéthanol.....	0,3 g
5	Dibromhydrate de nitro-3, N'-méthylamino-4, N- β -amino-éthylaniline.....	0,12 g
	Butoxy-2 éthanol.....	8 g
	Cellosize WPO3.....	2 g
	Chlorure de cétyle diméthyl hydroxyéthyl ammonium.....	2 g
10	Triéthanolamine à 20%.....	0,6 g
	Eau.....q.s.p.....	100 g
	pH 7,8	

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

EXEMPLE 27

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Méthyl-2, amino-4, nitro-5, N- β -diéthylaminoéthyl-aniline.....	0,06 g
20	N- β -hydroxyéthylamino-2, nitro-5 phénol.....	0,19 g
	Dichlorhydrate de nitro-3, N'- β -aminoéthylamino-4, N,N-di- β -hydroxyéthylaniline.....	0,13 g
	Butylglycol.....	8 g
	Cellosize WPO3.....	2 g
25	Chlorure de cétyle diméthylhydroxyéthylammonium.....	2 g
	Monoéthanolamine (solution aqueuse à 20%).....	0,5 g
	Eau.....q.s.p.....	100 g
	pH 8,4.	

30 Ce mélange appliqué sur cheveux décolorés au jaune paille 30 minutes à 30°C leur confère après rinçage et shampooing une coloration miel très doré.

EXEMPLE 28

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	3-nitro 4-amino 6-méthyl N-(γ -hydroxypropyl)aniline..	0,2 g
35	Butoxy-2 éthanol.....	10 g
	Hydroxyméthylcellulose.....	2 g

Chlorure de cétyle diméthyle hydroxy éthylammonium.....2 g
 Ammoniaque à 20%.....1 g
 Eau.....q.s.p.....100 g
 pH 10.

5 Ce mélange appliqué 30 minutes à température ambiante sur des cheveux décolorés leur confère une coloration rose intense.

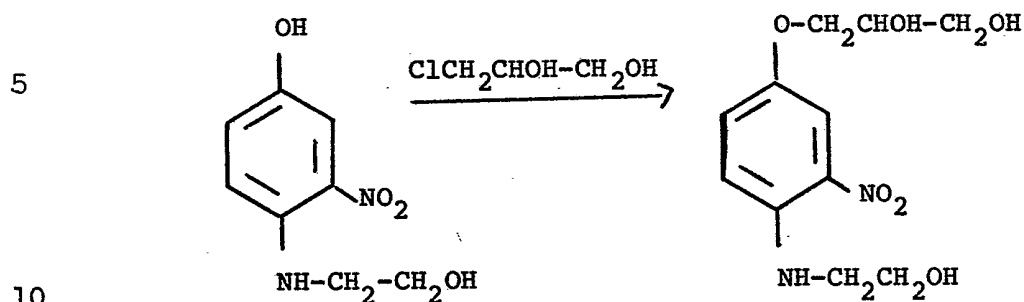
EXEMPLE 29

On prépare la composition tinctoriale suivante :

10 3-nitro, 4-amino, 6-méthyle, N- γ -aminopropylaniline...0,25 g
 Butoxy-2 éthanol.....5 g
 Alcool laurique/à 12 moles d'oxyde d'éthylène^{oxyéthyléné}.....5 g
 Ammoniaque à 22°B.....0,5 g
 Eau.....q.s.p.....100 g
 15 pH 9.

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

Préparation du (nitro-3, N, β -hydroxyéthylamino-4)phényl,
 β, γ -dihydroxypropyléther utilisé dans l' exemple 20



15

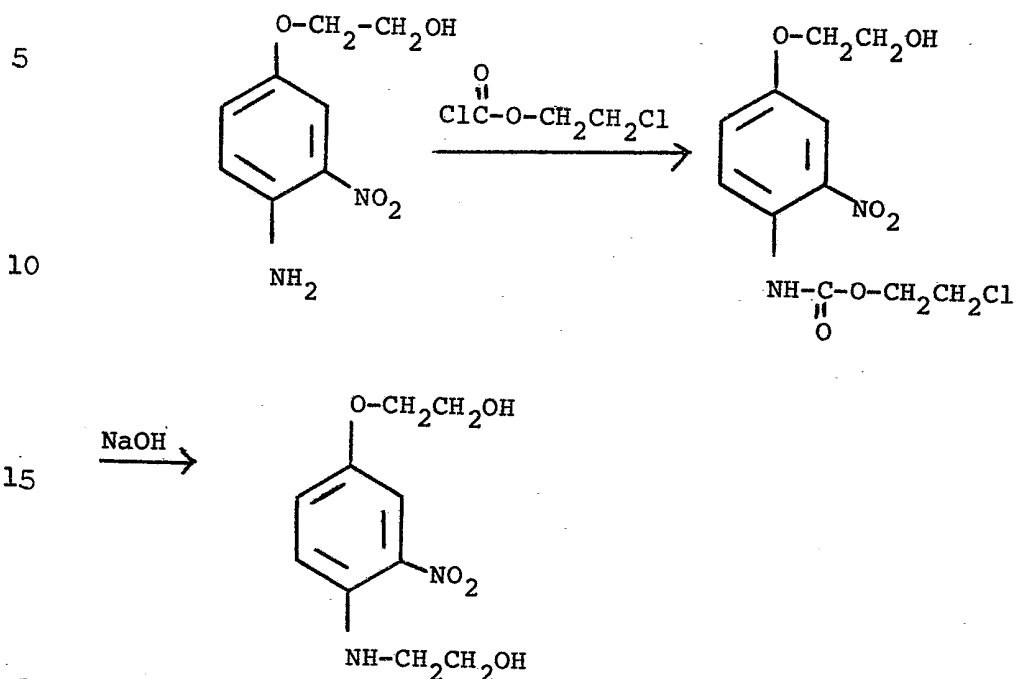
On dissout 0,2 mole (39,6 g) de nitro-3, N, β -hydroxyéthylamino-4 phénol dans 125 ml de solution sodique 2N. A cette solution préalablement chauffée au voisinage de 90°C on ajoute 0,25 mole (27,5 g) de chloro-1 propanediol-2,3. On maintient le chauffage encore 2 heures. Après refroidissement du milieu réactionnel, ce dernier est extrait à l'aide d'acétate d'éthyle. Après évaporation à sec du solvant on obtient 29 g de produit attendu sous forme de cristaux oranges.

20

Après recristallisation dans l'isopropanol et séchage sous vide le produit fond à 102°C.

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$	
C%	48,52	48,53
H%	5,92	5,88
25 N%	10,29	10,29
O%	35,26	35,15

Préparation du (nitro-3, N, β -hydroxyéthylamino-4)phénoxy-éthanol utilisé dans les exemples 19 et 24.



1ère étape

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

La matière première utilisée est le (nitro-3 amino-4) phénoxyéthanol décrit dans l'exemple 1 du brevet français 2.290.186.

On dissout 4 moles (792 g) de (nitro-3, amino-4) phénoxy-éthanol dans 1600 ml de dioxanne. On ajoute 2,4 moles (240 g) de carbonate de chaux. On élève la température au voisinage de 90°C puis on introduit peu à peu, sous agitation, 4,8 moles (686 g) de chloroformiate de β -chloréthyle. L'addition terminée on maintient le chauffage 30 minutes à 90°C. On filtre le milieu réactionnel chaud. Le filtrat refroidi est dilué par de l'éther de pétrole pour précipiter le produit attendu qui, après recristallisation à l'aide de dioxanne et séchage sous vide fond à 119°C.

2ème étapePréparation du nitro-3, N- β -hydroxyéthylamino-4)phénoxy-éthanol.

On introduit 0,1 mole (30,45 g) de [(nitro-2, β -hydroxy-éthoxy-4)phényl]carbamate de β -chloréthyle dans 62 ml d'eau. On ajoute peu à peu, en quelques minutes sous agitation 10 ml de solution sodique 10N. La température monte au voisinage de 60°C. On élève ensuite la température du milieu réactionnel à 70°C puis on ajoute sous agitation, 22 ml de solution sodique 10N. On maintient l'agitation 15 minutes à 70°C. Après refroidissement on essore le produit attendu qui, après lavage à l'eau, séchage et recristallisation dans le méthanol fond à 82°C.

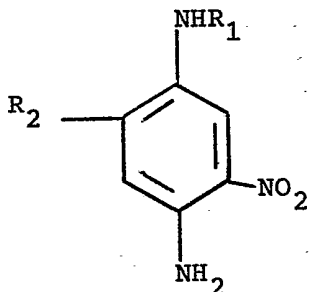
Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{10}H_{14}O_5N_2$	
C%	49,58	49,72
H%	5,33	5,82
N%	11,57	11,62
O%	33,03	33,00

Les différents noms commerciaux utilisés dans les exemples qui précèdent sont explicités plus en détail ci-après :

	CARBOPOL 934 :	Polymère de l'acide acrylique de PM 2 à 3 millions vendu par Goodrich Chemical Company.
5	CEMULSOL NP ₄ :	Nonylphénol à 4 moles d'oxyde d'éthylène vendu par Rhône Poulenc.
	CEMULSOL NP ₉ :	Nonylphénol à 9 moles d'oxyde d'éthylène vendu par Rhône Poulenc.
10	ALFOL C _{16/18} ^E (50/50) :	Alcool cétylstéarylique vendu par la Société Condéa.
	Cire de Lanette E :	Alcool cétylstéarylique partiellement sulfaté vendu par Henkel.
	CEMULSOL B :	Huile de ricin éthoxylée vendue par Rhône Poulenc.
15	MASQUOL :	Sel de sodium de l'acide diéthylène triamine pentacétique.
	CELLOSIZÉ WP 03	Hydroxyéthylcellulose vendue par la Société UNION CARBIDE
	REMCOPAL 334	Nonyl phénol oxyéthyléné à 4 moles d'oxyde d'éthylène vendu par la Société GERLAND
	REMCOPAL 349	Nonyl phénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène vendu par la Société GERLAND.

REVENDICATIONS

1. Dérivé de la nitroparaphénylènediamine caractérisé par le fait qu'il répond à la formule (I) :



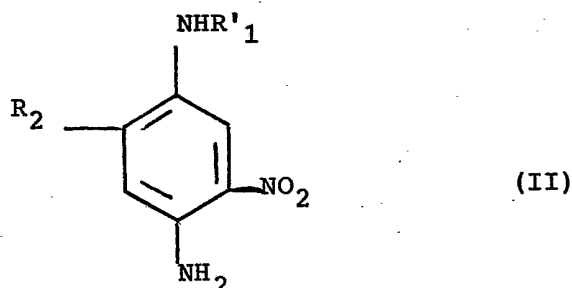
dans laquelle R_1 désigne un groupement alkyle, un groupement alkyle mono- ou polyhydroxylé, un groupement aminoalkyle dont le groupement amino peut éventuellement être mono ou disubstitué par un groupement alkyle, R_2 désigne un groupement alkyle ou les sels cosmétiquement acceptables de ces composés.

15

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le groupement alkyle désigne un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone.

3. Composé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il répond à la formule :

20



R_1 désigne un radical alkyle mono ou polyhydroxylé, aminoalkyle dont le groupement amino peut être mono ou disubstitué par un radical alkyle, R_2 désigne alkyle.

30

4. Composé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que dans la formule (II) R_1' et R_2 ont les significations respectives suivante :

	R ₁ '	R ₂
	β -hydroxyéthyle	méthyle
	β -diéthylaminoéthyle	" "
	β, δ -dihydroxypropyle	" "
5	β -aminoéthyle	" "
	γ -aminopropyle	" "
	γ -hydroxypropyle	" "

5. Composition tinctoriale pour fibres kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu solvant au moins un composé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 4.

6. Composition selon la revendication 5, destinée à la teinture des cheveux humains, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un composé de formule (I) ou (II) dans des proportions de 0,001 à 5% en poids.

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

8. Composition selon la revendication 5 ou 6, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus des adjuvants cosmétiques choisis parmi les agents tensio-actifs, les épaississants, des agents de pénétration, séquestrants, filmogènes, des tampons, des parfums, des agents alcalinisants ou acidifiants.

9. Composition selon la revendication 5 ou 6, destinée à être utilisée pour la coloration directe des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus d'autres colorants directs choisis parmi les colorants azoïques, anthraquinoniques, les dérivés nitrés de la série benzénique autres que ceux de formule (I).

10. Composition selon la revendication 5 ou 6, destinée à être utilisée comme lotion de mise en plis, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme d'une solution aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique contenant au moins une résine cosmétique.

11. Composition selon la revendication 5 ou 6, destinée à être utilisée pour la teinture d'oxydation, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un précurseur de colorant par oxydation.
- 5 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait qu'elle a un pH compris entre 7 et 11,5 et qu'elle contient en plus un agent réducteur.
- 10 13. Procédé de coloration des fibres kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 5 à 9, on laisse poser pendant 5 à 40 minutes, on rince, on lave éventuellement on rince à nouveau et on sèche.
- 15 14. Procédé de coloration des fibres kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres lavées et rincées une composition telle que définie dans la revendication 10, qu'on enroule éventuellement et qu'on sèche.
- 20 15. Procédé de coloration des fibres kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres une composition telle que définie dans les revendications 11 ou 12, éventuellement additionnée d'un agent oxydant qu'on laisse poser pendant 10 à 50 minutes, qu'on rince, qu'on lave éventuellement au shampoing, qu'on rince à nouveau et qu'on sèche.
- 25 16. Dérivé nitré de la série benzénique, caractérisé par le fait qu'il est le (nitro-3, N- β -hydroxyéthylamino-4) phényl, β , γ -dihydroxypropyléther.
- 30 17. Dérivé nitré de la série benzénique, caractérisé par le fait qu'il est le (nitro-3, N- β -hydroxyéthylamino-4) phénoxyéthanol.