

368270



CAS 6482/E

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 09</u>
SUBCLASE <u>B</u>

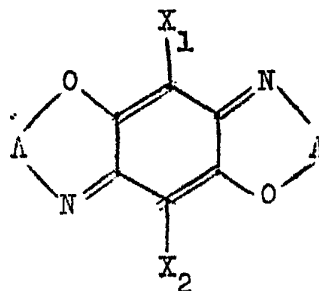
P A T E N T E
 D E
 I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES
 DIOXACINICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE
 ANONYME, residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que se llega a nuevas y valiosas
 dioxacinas de la fórmula



5.

en la que

A significa un radical o-arilénico;

**POOR
QUALITY**

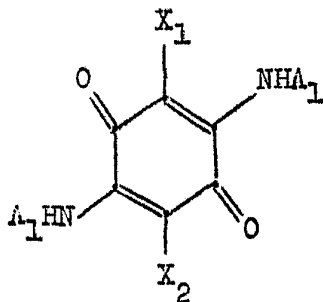


X_1 significa un grupo ciano, nitro o arilsulfonílico;

y

X_2 significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo ciano, nitro o arilsulfonílico,

5. si se somete una 3,6-bis-arilaminobenzoquinona de la fórmula



10. en la que

X_1 y X_2 tienen el significado ya expuesto, mientras que

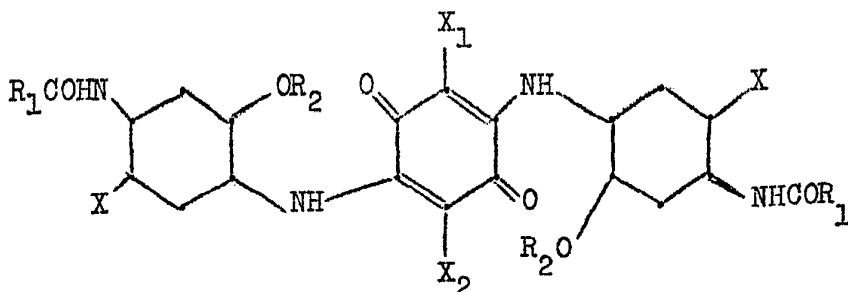
A_1 significa un radical arílico que presenta, en posición orto respecto al grupo imínico, de preferencia un grupo de éter,

15.

a una operación de cierre del anillo que conduce a dioxacinas.

Las 3,6-bis-arilamino-1,4-benzoquinonas que se han de utilizar como materias de partida corresponden preferentemente a la fórmula

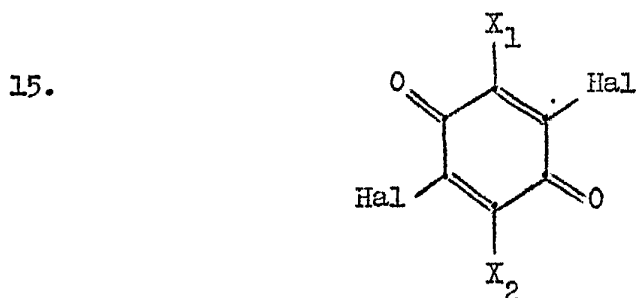
20.



en la que

5. R_1 significa un átomo de hidrógeno o un radical alquílico, aralquílico, arílico o heterocíclico;
 R_2 significa un radical alquílico o arílico;
 X significa un átomo de halógeno o un grupo alquílico, alcoxílico o ariloxílico; y
10. X_1 y X_2 tienen el significado que ha se ha expuesto.

Las 3,6-bis-aryl-amino-1,4-benzoquinonas pueden obtenerse convenientemente por condensación de 1 mol de una 2,5-dihalogenbenzoquinona de la fórmula



con dos moles de una arilamina que, de conveniente, presente en posición orto respecto al grupo imínico un grupo



de éter (en particular, de un o-alcoxi- u o-fenoxi-amino-benceno).

Como ejemplos cabe señalar las arilaminas siguientes:

5. el 1-amino-2,5-dimetoxi-4-formilaminobenceno,
el 1-amino-2,5-dimetoxi-4-acetilaminobenceno,
el 1-amino-2,5-dimetoxi-4-propionilaminobenceno,
el 1-amino-2,5-dimetoxi-4-benzoilaminobenceno,
el 1-amino-2,5-dimetoxi-4-(o-clorobenzoilamino)-
10. benceno,
el 1-amino-2,5-dimetoxi-4-(p-clorobenzoilamino)-
benceno,
el 1-amino-2,5-dimetoxi-4-(2'-tienilamino)-benceno,
el 1-amino-2,5-dimetoxi-4-(2'-furoilamino)-benceno,
15. el 1-amino-2,5-dietoxi-4-formilaminobenceno,
el 1-amino-2,5-dietoxi-4-acetilaminobenceno,
el 1-amino-2,5-dietoxi-4-benzoilaminobenceno,
el 1-amino-2,5-dietoxi-4-(o-clorobenzoilamino)-benceno,
el 1-amino-2,5-dietoxi-4-(o-clorobenzoilamino)-benceno,
20. el 1-amino-2,5-dietoxi-4-(2',4'-diclorobenzoilamino)-
benceno,
el 1-amino-2,5-dietoxi-4-(o-metilbenzoilamino)-benceno,
el 1-amino-2,5-dietoxi-4-(m-metilbenzoilamino)-benceno,
el 1-amino-2,5-dietoxi-4-(p-metilbenzoilamino)-
25. benceno,



- el 1-amino-2,5-dietoxi-4-(o-metoxibenzoilamino)-
benceno,
- el 1-amino-2,5-dietoxi-4-(m-metoxibenzoilamino)-
benceno,
- 5. el 1-amino-2,5-dietoxi-4-(p-metoxibenzoilamino)-
benceno,
- el 1-amino-2,5-dietoxi-4-(p-fenilbenzoilamino)-
benceno,
- el 1-amino-2,5-dietoxi-4-(p-carbometoxibenzoilamino)-
benceno,
- 10. el 1-amino-2,5-dietoxi-4-(3'-piridincarbonilamino)-
benceno,
- el 1-amino-2,5-dietoxi-4-(2'-furoilamino)-benceno,
- el 1-amino-2,5-dietoxi-4-(2'-tienoilamino)-benceno,
- 15. el 1-amino-2,5-dietoxi-4-(5'-carbometoxi-2'-tienoilamino)-
benceno,
- el 1-amino-2,5-difenoxi-4-benzoilaminobenceno,
- el 1-amino-2-metoxi-5-cloro-4-acetilaminobenceno,
- el 1-amino-2-metoxi-5-cloro-4-benzoilaminobenceno,
- 20. el 1-amino-2-metoxi-5-cloro-4-(p-clorobenzoilamino)-
benceno,
- el 1-amino-2-etoxi-5-cloro-4-acetilaminobenceno,
- el 1-amino-2-etoxi-5-cloro-4-benzoilaminobenceno,
- el 1-amino-2-etoxi-5-cloro-4-(p-metilbenzoilamino)-
benceno,
- 25.



- el 1-amino-2-etoxi-5-metil-4-acetilaminobenceno,
el 1-amino-2-etoxi-5-metil-4-benzoilaminobenceno,
el 1-amino-2-etoxi-5-metil-4-(p-clorobenzoilamino)-
benceno,
5. la 1-amino-2-metoxinaftalina,
la 2-amino-1-metoxinaftalina y
el 1-amino-2,4-dietoxi-5-clorobenceno.

10. El cierre del anillo dioxacínico se efectúa convenientemente a temperatura de 150 a 210° C, en un disolvente orgánico inerte (como o-diclorobenceno, triclorobenceno, nitrobenceno, naftalina o cloronaftalina), preferentemente en presencia de un haluro de ácido (como, por ejemplo, cloruro de benzoílo, cloruro de ácido p-toluensulfónico o cloruro de tionilo).

15. Si se parte de 2,5-dinitro- o 2,5-diarilsulfonil-3,6-bis-arilamino-1,4-benzoquinonas y se realiza el cierre del anillo en presencia de un haluro de ácido, uno de los dos grupos de nitro o arilsulfonilo es reemplazado por un átomo de halógeno.

20. Los productos resultantes constituyen valiosos colorantes rojos hasta azules, que sirven sobre todo de pigmentos y como tales pueden emplearse para las más diversas aplicaciones pigmentarias; por ejemplo, en forma finamente dividida, para teñir seda artificial y viscosa, o éteres



- y ésteres de celulosa, o superpoliamidas y superpoliuretanos o poliésteres en la masa para hilar, lo mismo que para la preparación de barnices teñidos o formadores teñidos de barnices, soluciones y productos de acetilcelulosa, nitrocelulosa, resinas naturales o artificiales, como resinas de polimerización o resinas de condensación, por ejemplo aminoplastos, resinas alquídicas, fenoplastos, poliolefinas (como poliestireno, cloruro de polivinilo, polietileno, polipropileno y poliacrilonitrilo), goma, caseína, sílica y resinas de sílica. Además, pueden emplearse con ventaja en la preparación de colorantes o placas de laminación.
- 5.
- 10.

- Sobre los colorantes comparables de la patente alemana 1 231 370, que presentan en posición 9,10 grupos carbonílicos, los colorantes de este invento presentan la ventaja de mejor solidez a la luz y a la migración.
- 15.

- En los ejemplos que siguen, en tanto no se advierta otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados,
- 20.

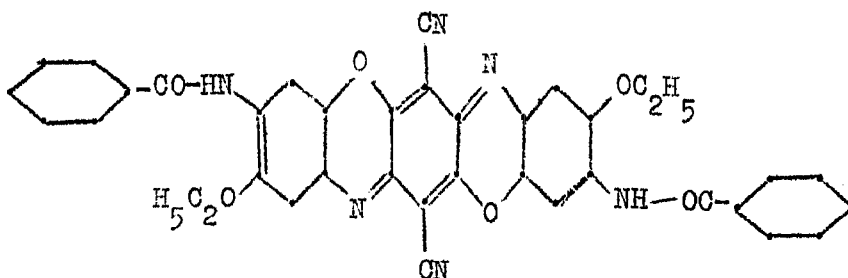


Ejemplo 1

Se agitan a 180° en 50 volúmenes de o-diclorobenceno y durante 30 minutos 2,4 partes de 2,5-diciano-3,6-dibromo-benzoquinona (preparada según la patente alemana 1 238 894 por oxidación de 2,5-diciano-2,6-dibromo-hidroquinona con gases nitrosos), 4,5 partes de 1-amino-4-benzoilamino-2,5-dietoxibenceno y 3,4 partes de acetato sódico anhidro. Se separa por filtración a 120° a 2,5-diciano-3,6-di-(2',5'-dietoxi-4'-benzoilaminofenilamino)-benzoquinona resultante, se la lava con alcohol y agua y se la seca. El producto constituye un polvo de color rojo mate, que funde por encima de 320°. Tiñe el cloruro de polivinilo con matices pardorrojizos, de buena solidez a la luz y excelente solidez a la migración.

15. Análisis: hallado: C 66,66 H 5,13 N 11,12 %
calculado: C 66,80 H 5,08 N 11,15 %

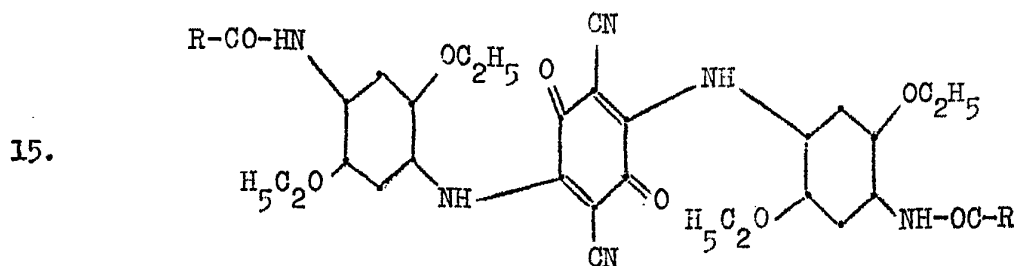
20. 2,5 partes de este producto se tratan en 35 volúmenes de o-diclorobenceno con 4,0 partes de cloruro de benzoílo y se agita durante 40 horas a temperatura de 175 a 180°. Se separa por succión a 120° el pigmento resultante, se le lava primeramente con o-diclorobenceno caliente, luego con metanol frío y por último con agua caliente y se le seca. Constituye un polvo cristalino de color negro azulado y que corresponde a la fórmula



5. Análisis: hallado: C 68,43 H 3,83 N 12,44 %
calculado: C 68,87 H 3,96 N 12,68 %

El nuevo colorante tiñe el cloruro de polivinilo con matices azules de muy buena solidez a la luz y a la migración.

10. En la tabla que sigue se reseñan otros colorantes dioxacínicos que se obtienen, por el procedimiento que se ha indicado en el Ejemplo 1, si se cicliza el producto de condensación de la fórmula





obtenido condensando en la relación molar 1 : 2 la 2,5-diciano-3,6-dibromo-benzoquinona con el aminobenceno respectivo.

Nº	R	Tiempo de reacción (cierre del anillo en horas)	Matiz. en cloruro de polivinilo
5. 1	4-metoxifenilo	4,5	azul
2	3-metoxifenilo	9,5	azul.
3	2-metoxifenilo	2,5	azul gris

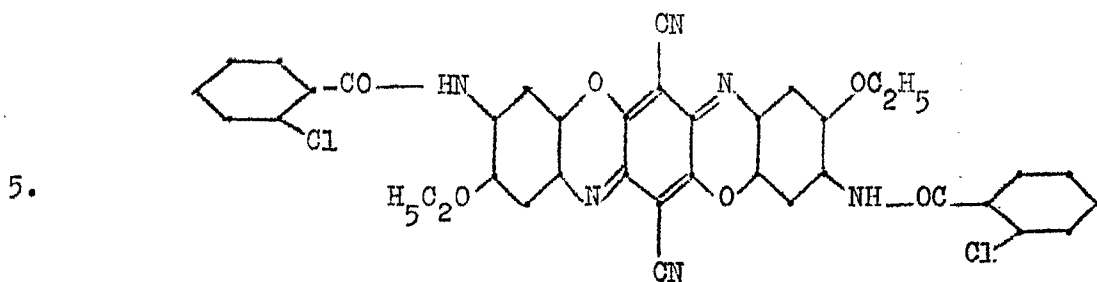
Ejemplo 2

10. Se agitan a 83° durante 4 horas 3,2 partes de 2,5-diciano-3,5-dibromo-benzoquinona, 7,1 partes de 1-amino-4-(2'-clorobenzoilamino)-2,5-dietoxibenceno y 1,7 partes de acetato sódico anhidro en 100 volúmenes de isopropanol, Se separa por filtración a la temperatura ambiente el producto resultante, se le lava con alcohol y con agua y se
15. le seca. El producto constituye entonces un polvo de color morado oscuro.

4,1 partes de este producto se tratan en 40 volúmenes de o-diclorobenceno con 2,8 partes de cloruro de benzoil-
20. lo y se agita durante 10 horas a temperatura de 175 a 180° Se separa por succión a 120° el pigmento resultante, se le

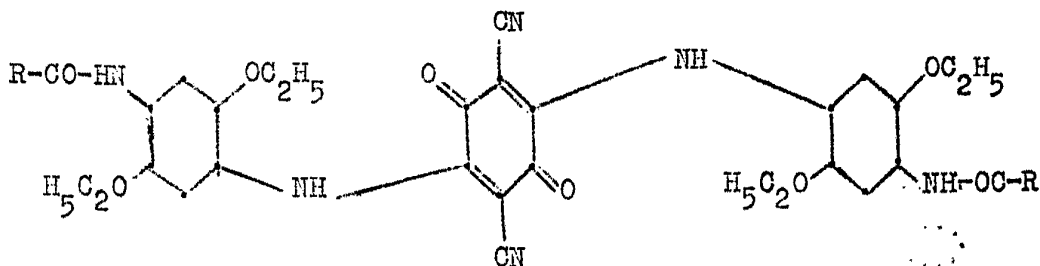


lava primeramente con o-diclorobenceno caliente, luego con metanol frío y por último con agua caliente y se le seca. Constituye un polvo negro y corresponde a la fórmula:



10. Este pigmento tiñe el cloruro de polivinilo con matices azules que tiran a morado, sólidos. En lugar de cloruro de benzoílo, pueden emplearse también con buen resultado en esta reacción otros cloruros de ácido carboxílico (por ejemplo, cloruro de acetilo, cloruro de 4-fenilbenzoílo, etcétera), lo mismo que agentes inorgánicos de cierre del anillo como cloruro de tionilo, pentacloruro de fósforo (eventualmente en presencia de dimetilformamida), etcétera,

15. En la tabla que sigue se reseñan otros colorantes dioxacínicos que se obtienen por el procedimiento que se ha indicado en el Ejemplo 1 si se cicliza el producto de condensación de la fórmula



5. obtenido condensando la 2,5-diciano-3,6-dibromo-benzoquinona con el aminobenceno respectivo en la proporción molar de 1 : 2.

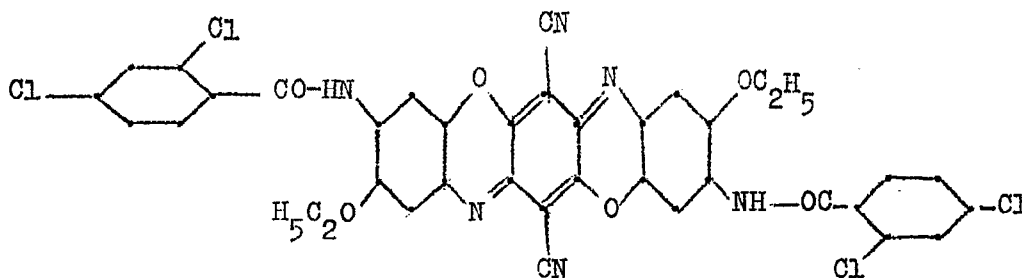
Nº	R	Tiempo de reacción (cierre del anillo) en horas	Matiz en cloruro de polivinilo
1	4-tolilo	3	azul
2	3-tolilo	2,5	azul tirando a morado
10. 3	2-tolilo	2	azul tirando a morado

Ejemplo 3

15. Se calientan a 205° en el curso de 50 minutos 2,4 partes de 2,5-diciano-3,6-dibromo-benzoquinona, 5,5 partes de 1-amino-4-(2',4'-diclorobenzoilamino)-2,5-dietoxibenceno y 2,4 partes de acetato sódico anhidro en 50 volúmenes de alfa-cloronaftalina y se agita durante 30 minutos a dicha temperatura. Se separa por succión a 130° el pigmento resultante, se le lava primeramente con o-diclorobenceno ca-



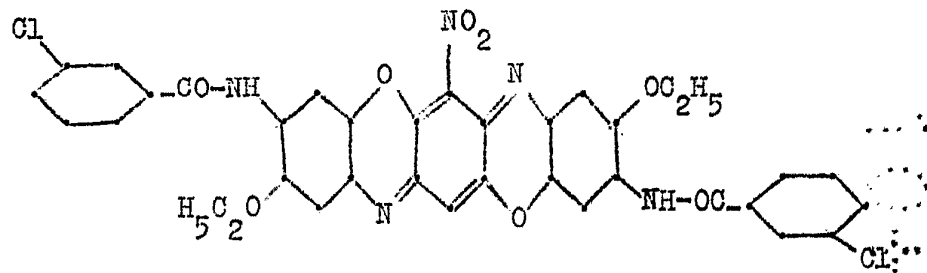
liente, luego con metanol frío y por último con agua caliente y se le seca. Constituye un polvo moradorrojizo, que corresponde a la fórmula



y que, puesto en división fina, tiñe el cloruro de polivinilo con matices morados de muy buena solidez a la luz y a la migración.

Ejemplo 4

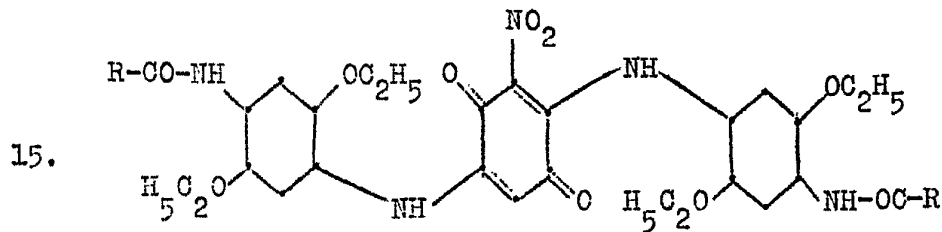
10. Se calientan a 205° en el curso de 50 minutos 2,3 partes de 2-nitro-3,6-dibromo-bronzoquinona, 5,0 partes de 1-amino-4-(3'-clorobenzoilamino)-2,5-dietoxi-benceno y 2,4-partes de acetato sódico anhidro en 50 volúmenes de alfa-cloronaftalina y se agita durante 30 minutos a dicha temperatura. El pigmento resultante se elabora de manera análoga a la del Ejemplo 3. Constituye un polvo cristalino verde y corresponde a la fórmula
- 15.



5. Análisis: hallado: C 59,1 H 3,4 N 9,4 Cl 9,9%
calculado: C 59,52 H 3,47 N 9,64 Cl 9,7%

El nuevo colorante tiñe el cloruro de vinilo con matices morados de muy buena solidez a la luz y a la migración.

10. En la tabla que sigue se reseñan otros colorantes dioxacínicos que se obtienen, por el procedimiento que se ha indicado en el Ejemplo 4, si se cicliza el diamilo de la fórmula



donde

R tiene el significado que se expone en la tabla.



	R	Matiz en cloruro de polivinilo
1	2-clorofenilo	morado
2	fenilo	gris morado
3	4-tolilo	azul morado
4	4-clorofenilo	gris morado

5. La 2-nitro-3,6-dibromo-benzoquinona puede obtenerse así:

Agitando y refrigerando con agua fría se introducen por porciones 2,6 partes de diacetato de 2,5-dibromo-hidroquinona en 30 volúmenes de ácido nítrico al 100 %. Se deja reposar a la temperatura ambiente la solución rojoanaranjada resultante, por dos días. Durante este tiempo, el matraz debe permanecer en baño de María, pues de otro modo se produce calentamiento espontáneo de la mezcla reaccional y descomposición del producto. Transcurrido dicho tiempo, se vierte la solución rojoanaranjada en 100 partes de hielo, se separa por succión el precipitado amarillo que entonces se sedimenta, se le lava hasta neutralidad con agua helada, se le guarda durante 6 horas en el secador de vacío, se le vuelve a lavar con agua helada y se le seca en el secador de vacío. Por último, se recristaliza el producto en 135



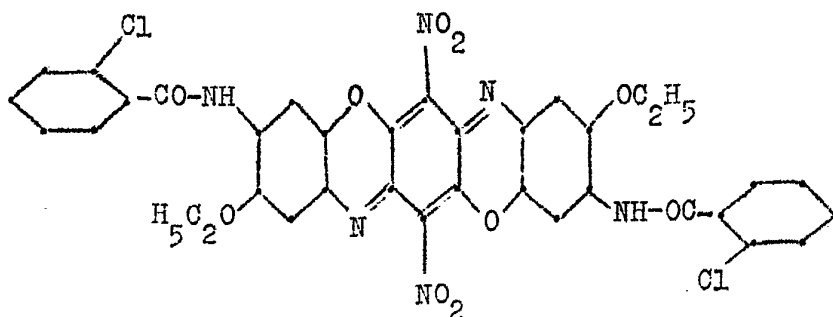
volúmenes de hexano. La 2-nitro-3,6-dibromo-benzoquinona así obtenida constituye un polvo amarillo, que funde a temperatura de 127 a 129°.

5.	Análisis: hallado:	C	23,3	H	0,4	Br	52,2	N	4,4%
	calculado:	C	23,2	H	0,32	Br	51,4		4,5%

Ejemplo 5

10. Se agitan a 83° durante 4 horas, en 60 volúmenes de isopropanol, 2,9 partes de 2,5-dinitro-3,6-dietoxi-benzoquinona (obtenida por eterificación de ácido nitranílico con éster trietílico de ácido ortofórmico), 7,1 partes de 1-amino-4-(2'-clorobenzoilamino)-2,5-dietoxibenceno y 1,7 partes de acetato sódico anhidro. Se separa por filtración a la temperatura ambiente el producto resultante, se le lava con alcohol y con agua y se le seca.

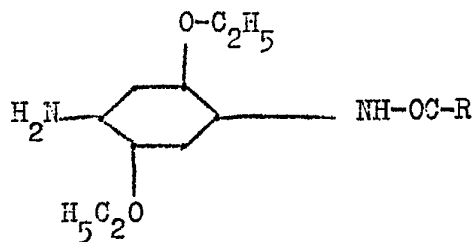
15. 6,3 partes del diánilo se calientan a temperatura de 185 a 190° en 37 volúmenes de alfa-cloronaftalina y se agitan a dicha temperatura durante 4 horas. Se separa por succión a 120° el pigmento resultante, se le lava con o-diclorobenceno caliente, con metanol frío y por último 20. con agua caliente y se le seca. El colorante, de la fórmula



5. tinte el cloruro de polivinilo con matices azules puros.

Análisis: hallado: C 56,2 H 3,2 Cl 9,8 N 10,1%
 calculado: C 56,0 H 3,1 Cl 9,2 N 10,9%

10. Se obtienen igualmente pigmentos de matices tintóreos azules si en este ejemplo se emplean, en lugar del 1-amino-4-(2'-clorobenzoilamino)-2,5-dietoxibenceno, las aminas de la fórmula general



15. donde

R tiene el significado que se expone en la tabla que sigue, indicadas en la tabla.



	R	Matiz del pigmento en cloruro de polivinilo
1	fenilo	azul
2	3-clorofenilo	azul cobalto
3	4-clorofenilo	gris azul

5.

Ejemplo 6

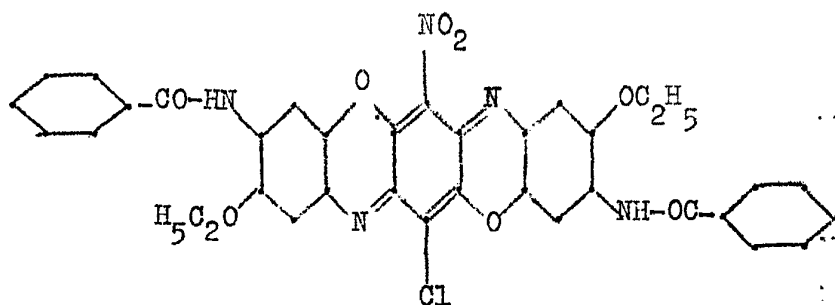
Se agitan a 83° durante 4 horas, en 160 volúmenes de isopropanol, 2,9 partes de 2,5-dinitro-3,6-dietoxi-benzoquinona, 6,4 partes de 1-amino-4-benzoilamino-2,5-dietoxibenceno y 1,7 partes de acetato sódico anhidro. Se separa por filtración a la temperatura ambiente el producto resultante, se le lava con alcohol y con agua y se le seca.

10.

Se obtiene también el mismo producto si en esta reacción se emplea, en lugar de 2,5-dinitro-3,6-dietoxibenzoquinona, la cantidad equivalente de 2,5-dinitro-3,6-diacetoxi-benzoquinona (amortiguada a 111°).

15.

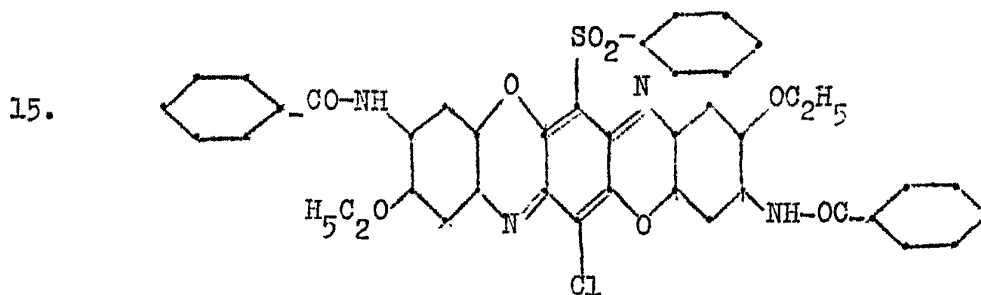
4,0 partes del dianilo se tratan en 35 volúmenes de o-diclorobenceno con 4,2 partes de cloruro de benzóilo, se calienta a 178° y se agita durante 30 minutos a esta temperatura. El pigmento resultante de la fórmula



5. se separa por succión a 120° y se depura como en el Ejemplo 5. Tíñe el cloruro de polivinilo con matices azules intensos y sólidos.

Análisis: hallado: C 61,0 H 3,8 Cl 6,2 N 9,8%
calculado: C 62,4 H 3,8 Cl 5,1 N 10,1%.

10. De manera análoga, empleando como materia de partida en el tercer párrafo la 2,5-difenilsulfonil-3,6-di(2', 5'-dietoxi-4'-benzoilamino-fenilamino)-1,4-benzoquinona, se obtiene el colorante de la fórmula



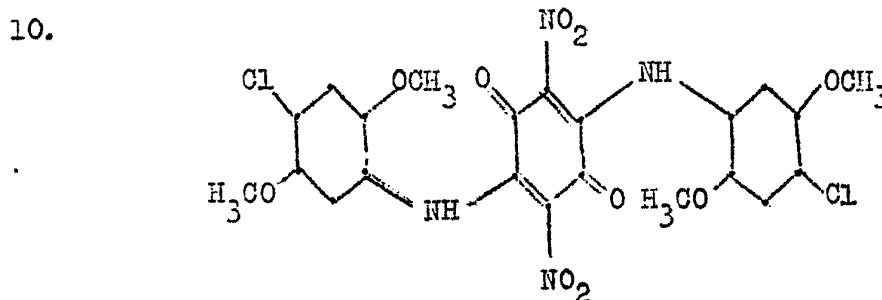
Este colorante tíñe asimismo el cloruro de polivinilo con matices azules.



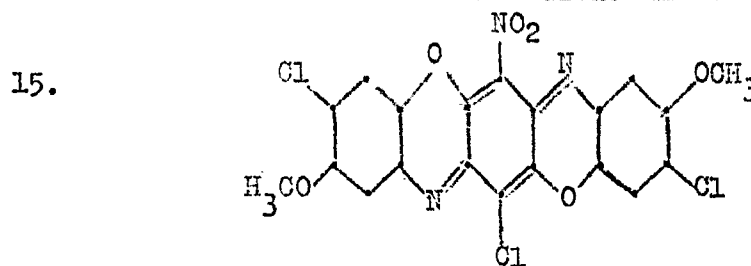
Análisis: hallado: C 64,2 H 4,1 Cl 4,7 N 7,1 S 4,0 %
calculado: C 64,0 H 3,97 Cl 4,5 N 7,1 S 4,07%

En lugar del cloruro de benzoílo pueden emplearse también con buen resultado en la reacción de cierre del anillo el bromuro de benzoílo o el fluoruro de benzoílo. Se obtienen, respectivamente, colorantes dioxacínicos bromados o fluorado.

Si en el tercer párrafo se emplea el dianilo de la fórmula



se obtiene el colorante dioxacínico de la fórmula



que tiñe el cloruro de polivinilo con matices rojos.

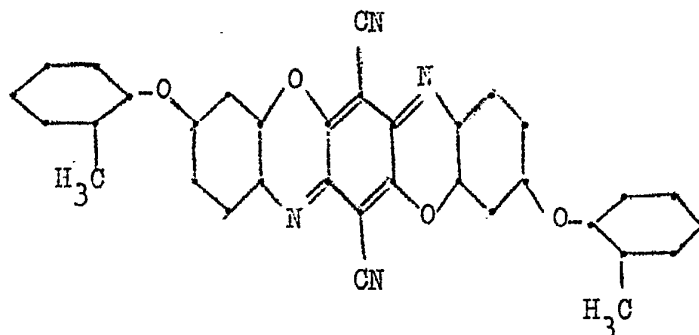


Ejemplo 7

5. Se agitan a 30° durante 4 horas, en 45 volúmenes de etanol, 3,2 partes de 2,5-diciano-3,6-dibromo-benzoquina, 6,4 partes de 1-amino-2,4-di-(2'-metilfenoxi)-benceno y 1,7 partes de acetato sódico anhidro. Se separa por filtración a la temperatura ambiente el producto resultante, se le lava con alcohol y con agua y se le seca. Constituye entonces un polvo de color anaranjado.

10. 4,4 partes de este producto se tratan en 20 volúmenes de o-diclorobenceno con 1,7 partes de cloruro de benzoílo y se agita durante 24 horas a temperatura de 182 a 184°. Se separa por succión a 100° el pigmento resultante, se le lava con o-diclorobenceno, luego con metanol y por último con agua caliente y se le seca. Constituye un polvo cristalino de color verde rojizo y corresponde a

15. la fórmula

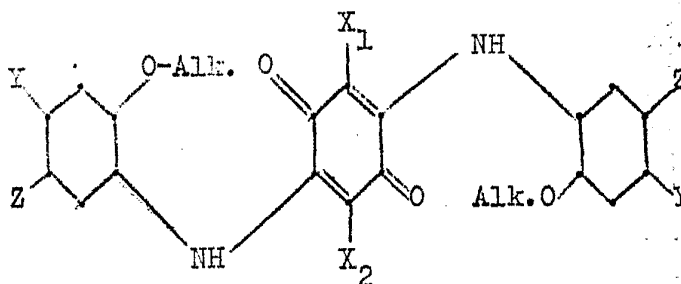


20. Tiñe el cloruro de polivinilo con matices morados que tiran al rojo, sólidos.



En la tabla que sigue se reseñan otros colorantes que se obtienen si se cicliza, por el procedimiento que se ha indicado en el Ejemplo 7, un dianilo de la fórmula general

5.

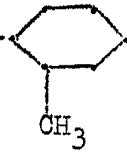


donde

10.

X_1 , X_2 , Y y Z tienen el significado que se expone en la tabla.



	X ₁	X ₂	Y	Z	Matiz en cloruro de polvinilo
1	NO ₂	H	O-C ₆ H ₅	H	gris rubí
2	NO ₂	NO ₂	O-C ₆ H ₅	H	rojo lila
3	NO ₂	NO ₂	O-C ₂ H ₅	H	rojo
5.	SO ₂ -C ₆ H ₅	SO ₂ -C ₆ H ₅	H	O-C ₂ H ₅	rojo
5	NO ₂	H	O- 	H	rojo anaranjado
6	NO ₂	H	O-C ₆ H ₅	CF ₃	anaranjado rojizo

Ejemplo 8

Se elaboran de manera análoga a la del Ejemplo 7.

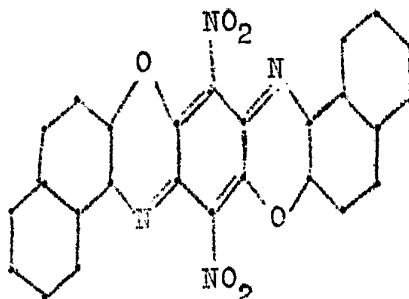
10. en 45 volúmenes de metanol, 2,9 partes de 2,5-dinitro-3,6-dietoxi-benzoquinona, 5,3 partes de 1-amino-2-metoxinaftalina técnica y 1,7 partes de acetato sódico anhidro. Se obtiene un polvo de color corinto oscuro.

15. 2,7 partes de este producto se calientan a temperatura de 100 a 102° en 18 volúmenes de alfa-cloronaftalina y se agitan a dicha temperatura durante 2 horas.

Se separa por succión a 130° el nuevo pigmento, se le lava con o-diclorobenceno, luego con metanol y por últi-



mo con agua caliente y se le seca. Este colorante, de la fórmula



5.

constituye un polvo negro, que tinte el cloruro de polivinilo con tonos azules tirando al morado.

Si en este ejemplo se emplean, en lugar del ácido 1-amino-2-metoxi-naftalin-6-sulfónico, los derivados de ácido 1-amino-2-metoxi-naftalin-6-sulfónico, por ejemplo la amida de ácido 1-amino-2-metoxi-naftalin-6-sulfónico, se obtienen colorantes pigmentarios con propiedades tintóreas igualmente buenas.

Ejemplo 9

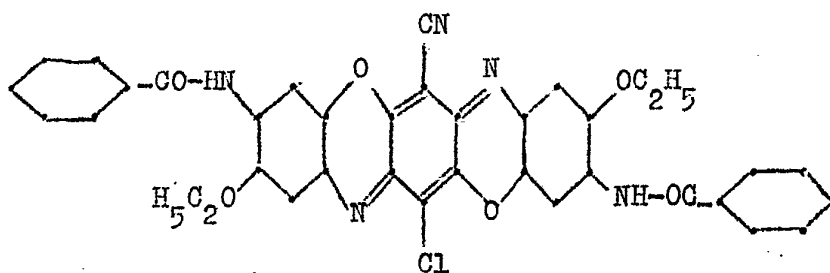
15. Se agitan a 83° durante 4 horas, en 70 volúmenes de isopropanol, 2,3 partes de 2,3-diciano-5,6-dicloro-benzoquinona (D D Q), 6,4 partes de 1-amino-4-benzoilamino-2,5-dietoxibenceno y 1,7 partes de acetato sódico anhidro, Se separa por filtración a la temperatura ambiente el producto resultante, se le lava con alcohol y con agua y se le seca.

20.



5,2 partes del dianilo se tratan en 35 volúmenes de o-diclorobenceno con 4,2 partes de cloruro de benzóilo, se calienta a 180° y se agita durante una hora a esta temperatura. El pigmento resultante, de la fórmula

5.



10. se separa por succión a 130° y se depura como en el Ejemplo 5. Tíñe el cloruro de polivinilo con matices azules tirando a morado, sólidos e intensos.

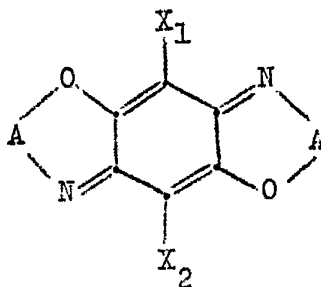
Análisis: hallado: C 65,7 H 3,8 Cl 5,3 N 9,7%
calculado: C 66,1 H 3,9 Cl 5,3 N 10,4%



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran como no divulgadas ni practicadas en España las siguientes reivindicaciones con prioridad de las demandas suizas núms. 8709/68 del 12 de Junio de 1.968 y 7137/69 del 9 de Mayo de 1.969

1. Procedimiento para la preparación de colorantes dioxacínicos de la fórmula



10.

en la que

A significa un radical o-arilénico;

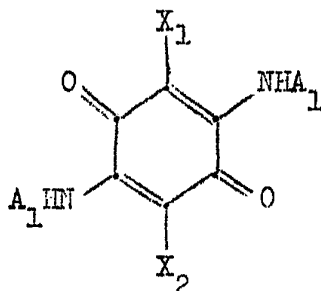
X₁ significa un grupo ciano, nitro o arilsulfónico;

y

15.

X₂ significa un grupo ciano, nitro o arilsulfónico o un átomo de nitrógeno o de halógeno,

caracterizado por someterse una 3,6-bis-di-arilamino-benzoquinona de la fórmula

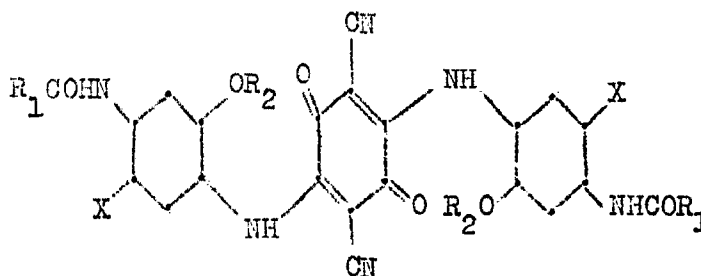


en la que

5. X_1 y X_2 tienen el significado ya expuesto, mientras que A_1 significa un radical arílico que presenta, en posición orto respecto al grupo amínico, de preferencia un grupo de éter,
10. a una operación de cierre del anillo que conduce a dioxacinas.

15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de compuestos de la fórmula indicada en los que X_1 significa un grupo ciano o nitro, X_2 significa un grupo ciano o nitro o un átomo de hidrógeno o de halógeno y A_1 tiene el significado que ya se ha expuesto.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de una 3,6-bis-arilaminobenzoquinona de la fórmula



5. en la que
- R₁ significa un átomo de hidrógeno o un radical alquílico, aralquílico, arílico o heterocíclico;
 - R₂ significa un radical alquílico o arílico; y
 - X significa un átomo de halógeno o un grupo alquílico, alcoxílico o ariloxílico.
- 10.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por efectuarse el cierre del anillo por calentamiento en un disolvente orgánico inerte, en presencia de un cloruro de ácido.

15. 5. Procedimiento para la preparación de colorantes dioxacinicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 28 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 11 JUN. 1969

P.º. JAIMESERRA

Firmado: **RODOLFO SÁNCHEZ HERRERO**