



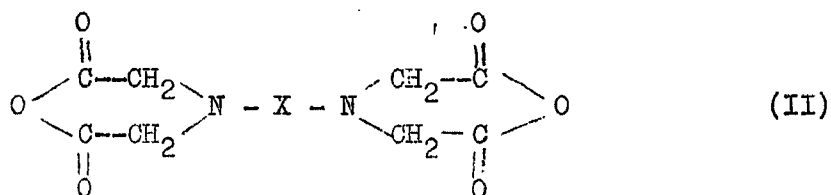
en la que

X significa un radical alquilénico (eventualmente interrumpido por heteroátomos o por radicales carbocíclicos o heterocíclicos), un radical arilénico o un radical cicloalquilénico,

5.

a temperaturas por debajo de 150°C, en presencia del anhídrido de un ácido monocarboxílico orgánico y, eventualmente, en presencia de una base de nitrógeno terciaria, para formar un compuesto de bis- $\left[\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right]_{2,6}$ -dioxo-morfolinilo-(4) de la fórmula II

10.



15.

en la que

X tiene el mismo significado que en la fórmula I.

En calidad de radicales alquilénicos, están

20.

indicados en primer término el radical metilénico, el 1,2-etilénico, el 1,2- o 1,3-propilénico, el 1,4-butilénico, el 1,6-hexilénico, el 1,12-dodecilénico o el 1,20-eicosilénico. Si estos radicales alquilénicos están interrumpidos por heteroátomos, estos son átomos de oxígeno, de azufre o de nitrógeno. Ejemplos de tales radicales son el radical 3-oxa-, 3-tia- o 3-aza-1,5-pentilénico, en cuyo caso el átomo de

25.



- nitrógeno aza contiene todavía, de preferencia, un sustituyente, como el grupo carboximetílico. En los radicales alquilénicos que están interrumpidos por radicales carbocíclicos, dichos anillos pertenecen a la serie aromática o a la serie no aromática; son con ventaja mononucleares y pueden estar todavía substituidos, por ejemplo por grupos de alquilo inferior. En los radicales alquilénicos interrumpidos por radicales heterocíclicos, los heteroanillos pertenecen principalmente a la serie no aromática y con ventaja son mononucleares y no están substituidos.
- 5.
- 10.

- El radical orgánico X puede, sin embargo, significar también un radical arilénico; por ejemplo, un radical arilénico mononuclear, como el radical 1,3- o 1,4-fenilénico, o un radical arilénico polinuclear no condensado, como el radical de 4,4'-difenilo, de éter 4,4'-difenílico, de tioéter 4,4'-difenílico, de 3,3'- o 4,4'-difenilsulfona, de 4,4'-difenilmetano, de 4,4'-difenil-beta, beta-propano o de 4,4'-difenilcetona.
- 15.

- Cuando X significa un radical cicloalquilénico, se trata, por ejemplo, de un radical mononuclear, como el radical 1,3- o 1,4-ciclohexilénico, o de un radical polinuclear no condensado, como el radical de 4,4'-díciclohexilmetano o de éter 4,4'-díciclohexílico.
- 20.

- De preferencia, X significa un radical alquilénico, principalmente el radical 1,2-etilénico, o un
- 25.



radical fenilénico, como el radical 1,3- o 1,4-fenilénico.

5. La preparación de los compuestos de partida de la fórmula I se efectúa por carboximetilación de una diamida de la fórmula $H_2N - X - NH_2$, en la que eventualmente se carboximetilan también ocasionales grupos amínicos secundarios que se presenten como componentes del radical orgánico X.

10. Como anhídridos de ácidos monocarboxílicos orgánicos utilizables en el procedimiento de este invento entran en cuenta, en primer término, los de los ácidos monocarboxílicos alifáticos. Particularmente aptos son los anhídridos de ácidos grasos inferiores, o sea, porejemplo, anhídrido de ácido acético, de ácido propiónico o de ácido butírico; pero pueden emplearse también anhídridos de ácidos 15. monocarboxílicos aromáticos, por ejemplo anhídrido de ácido benzoico, así como anhídridos mixtos de ácidos monocarboxílicos, como el anhídrido de ácido fórmico/ácido acético, o cetenos alifáticos, como el ceteno. De preferencia se emplea el anhídrido de ácido acético.

20. La reacción del ácido tetracarboxílico de la fórmula I para formar el compuesto de bis- $\sqrt{2,6}$ -dioxo-morfolinilo(4) de la fórmula II se efectúa de conveniencia entre la temperatura ambiente y una temperatura por debajo del punto de descomposición del ácido tetracarboxílico, es decir, desde 10° hasta unos 150°C, y en particular hasta 25.



- 130°, y preferentemente en exceso de anhídrido de ácido monocarboxílico, el cual sirve al mismo tiempo de disolvente o diluyente. El empleo simultáneo de una base de nitrógeno terciaria o de mezclas de tales bases es ventajoso, porque
5. acelera la reacción y mejora los rendimientos. Cuanto más fuerte es la base, tanto más rápida se desarrolla la reacción. Bases muy eficaces son la piridina, así como las piridinas alquiladas (en cuyo caso, sin embargo, no deben estar sustituidas a la vez las posiciones 4 y 6). Las N-alkil-morfolininas (por ejemplo, la N-metil-morfolina) y las trialkilaminas (como la dietilamina o la tributilamina) o también la trietilendiamina.
- 10.

- En estas síntesis, en las que tanto el producto de partida como el producto final presentan escasa solubilidad en el anhídrido del ácido monocarboxílico, es ventajoso
15. emplear en lugar del agitador corriente un dispositivo agitador de vibración. De este modo puede reducirse hasta unos minutos el tiempo de la reacción. Este resulta entonces tanto más breve cuanto más alta es la temperatura de reacción.
20. Ello permite preparar también los dianhídridos en procedimiento continuo.

- Por el procedimiento de este invento los productos finales de la fórmula II se obtienen con rendimientos elevados, en parte casi cuantitativos, y con notable pureza.
- 25.



- Los nuevos compuestos de bis- γ -2,5-dioxo-morfolinilo-(4) de la fórmula II sirven para endurecer los precursores de resinas epóxicas, los cuales pueden contener, por ejemplo, de 1 a 5 grupos de epóxido por molécula; o sea para
5. endurecer éteres glicídicos, como el éter penta-2,3-epoxipropílico del 2,2,6,6-tetrametilol-ciclohexanol-epoxi-alquilo-xifenilalcanos, como el 2,2-bis- γ -(2,3-epoxi)-propiloxifenil-propano ("ARALDIT F", de la firma Ciba, de Basilea; véase *Chimia* 19, 360 - 1.965-), epoxialquilepoxicicloal-
 10. canos, como el 1-epoxietil-3,4-epoxi-ciclohexano ("dióxido de vinilciclohexeno"), o dióxidos de dialqueno, como el dióxido de dipenteno ("dióxido de limoneno") así como el adipato de 3,4-epoxi-5-metil-ciclohexilmetilo o el 3',4'-epoxi-hexahidrobenzoato de 3,4-epoxi-ciclohexilo. El endurecimiento de
 15. estos compuestos con los compuestos de 6- γ -2,6-dioxo-morfolinilo-(4) de la fórmula II se efectúa por calentamiento de ambas sustancias en presencia de una base terciaria de nitrógeno orgánico, particularmente en presencia de una trialquilamina, de las que la tributilamina es la que ha dado
 20. mejor resultado.

La ventaja de los nuevos compuestos de la fórmula II sobre el dianhídrido de ácido piromelítico empleado hasta ahora como endurecedor para las resinas epóxicas consiste en su higroscopicidad reducida en un múltiple, lo

25. cual permite mejor capacidad de almacenamiento del endure-



cedor y mejor control del proceso de endurecimiento. Además, los anhídridos de ácido 6-carboxílico de este invento son más resistentes a la sublimación que el dianhídrido de ácido piromelítico, y en presencia de aminas terciarias, se di-

5. suelven mejor en los compuestos epóxidos (por ejemplo, en resinas epóxidas que no han terminado de condensarse por completo).

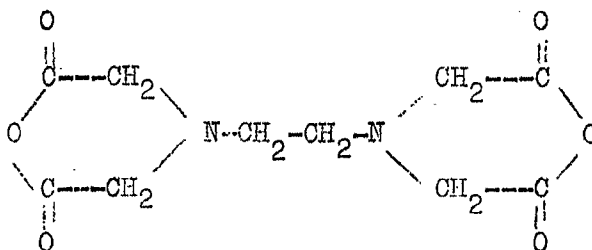
Los ejemplos que siguen ilustran el invento. En ellos las temperaturas están expresadas en grados centí-

10. grados.

E J E M P L O 1.

1,2-bis-(2,6-dioxo-morfolinil)-(4)7-etano.

15.



20.

25. Se agitan a 65°, durante 24 horas, 364 g de ácido etilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético, 510 g de anhídrido de ácido acético y 600 g de piridina, La mezcla reaccional asume así un tono anaranjado, sin que se origine nun-



- ca una solución límpida. Se filtra la mezcla a 24°, se lava el residuo con anhídrido de ácido acético y a continuación con éter dietílico y se le seca a 60° y 12 Torr. Se obtienen 307 g de 1,2-bis- $\sqrt{2}$,6-dioxo-morfolinil-(4) $\sqrt{7}$ -etano, en
5. forma de cristales blancos, que funden a 195°. El rendimiento es del 96,0 % respecto al ácido etilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético. Del filtrado cristalizan todavía al cabo de algunos días otros 5,8 g de 1,2-bis- $\sqrt{2}$,6-dioxo-morfolinil-(4) $\sqrt{7}$ -etano. El rendimiento es, por lo tanto, prácticamente
10. cuantitativo.

Análisis: (C₁₀H₁₂N₂O₆)

Peso molecular: 256,21

Calculado: C 46,87 %, H 4,73 %, N 10,93 %, O 37,47%

Hallado: C 46,71 %, H 4,65 %, N 10,93 %, O 37,29%.

15. Si en el procedimiento de este ejemplo se emplea, en lugar de un agitador corriente, un dispositivo agitador de vibración (por ejemplo, un vibro-Mischer, modelo E₁, de la firma A.G. Für Chemie-Apparaturbau de Männedorf-Zurich, Suiza), se calientan los 364 g de ácido
20. etilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético a 120° bajo nitrógeno y se añaden muy rápidamente la piridina y el anhídrido de ácido acético previamente calentados, la reacción queda ya
- terminada, con una temperatura de reacción de 120°, a los 5 minutos. A continuación se enfría rápidamente la mezcla
25. reacciona y se la elabora tal como se ha expuesto. Se ob-



tienen 309 g de 1,2-bis- \int 2,6-dioxo-morfolinil-(4) \int -etano, con un rendimiento del 95,7 %.

EJEMPLO 2.

5. Se agitan a 60° durante 48 horas 19,3 g de ácido etilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético, 85 g de anhídrido propiónico y 26 g de piridina y se elabora la mezcla como se ha indicado en el Ejemplo 1. Se obtienen 15,9 g de 1,2-bis- \int 2,6-dioxo-morfolinil-(4) \int -etano, con un rendimiento de 93,3 %. Se obtienen resultados semejantes si se reemplazan los 26 g de piridina por cantidades equimolares de 5-etil-2-metilpirina o de tributilamina.

15. EJEMPLO 3.

20. Se agita a 65° durante 96 horas una mezcla constituida por 29,2 g de ácido etilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético, 113 g de anhídrido de ácido benzoico y 247 g de piridina. El producto de reacción aislado contiene, además de material de partida, alrededor de 40% de 1,2-bis- \int 2,6-dioxo-morfolinil-(4) \int -etano respecto a la cantidad de ácido etilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético utilizado.

25. EJEMPLO 4.

Se agitan a 60° durante 10 horas 44 g de ácido



etilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético, 153 g de anhídrido de ácido acético y 54 g de piridina, y se filtra la mezcla reaccional. Se obtienen como residuo 35,8 g de 1,2-bis- $\sqrt{2,6}$ -dioxo-morfolinil-(4) $\sqrt{7}$ -etano, con un rendimiento del 93,3 %.

5. Sin destilar el filtrado, se le agita en la preparación siguiente con 41 g de ácido etilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético, a 60° y durante 24 horas, y luego se filtra. Se obtienen como residuo 32,3 g de 1,2-bis- $\sqrt{2,6}$ -dioxo-morfolinil-(4) $\sqrt{7}$ -etano, con un rendimiento del 89,3%.

10. 140 g del filtrado ya empleado se calientan a 60° y durante 28 horas con 29,2 g de ácido etilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético y luego se filtra. Se obtienen como residuo 22,7 g de 1,2-bis- $\sqrt{2,6}$ -dioxo-morfolinil-(4) $\sqrt{7}$ -etano, con un rendimiento del 88,2 %.

15. Este filtrado se calienta una vez más a 65°, durante 38 horas, con 29,2 g de ácido etilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético y se elabora de la manera que se ha descrito antes. Se obtienen 22,8 g de 1,2-bis- $\sqrt{2,5}$ -dioxo-morfolinil-(4) $\sqrt{7}$ -etano. El rendimiento es del 89,0 %.

20. El 1,2-bis- $\sqrt{2,6}$ -dioxo-morfolinil-(4) $\sqrt{7}$ -etano es prácticamente incoloro, a pesar de que la mezcla de anhídrido de ácido acético-piridina-ácido acético empleada para su síntesis se haya utilizado ya en tres preparaciones anteriores sin purificación intermedia.

25. Se obtienen resultados semejantes si se reem-



plaza la piridina por 5-etil-2-metilpiridina o por N-metilmorfolina.

EJEMPLO 5.

5.

Se agitan a 60° 29,2 g de ácido etilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético, 104 g de anhídrido de ácido acético y 40 g de N-metilmorfolina, durante una hora, y luego se elabora tal como se ha indicado en el Ejemplo 1. Se obtiene 24 g de 1,2-bis- $\sqrt{2}$,5-dioxo-morfolinil-(4)7-etano, lo que corresponde a un rendimiento del 93,4 %.

10.

Con empleo de una cantidad equimolar de trietilamina en lugar de los 40 g de N-metilmorfolina, se obtiene, al cabo de 3 horas y procediendo en los demás de la misma manera que se ha indicado en este Ejemplo, el mismo producto final, con un rendimiento del 88,1 %.

15.

Si se actúa a 25°, en lugar de 60°, y se procede en lo demás tal como se ha expuesto en este ejemplo, se obtiene, al cabo de 23 horas de reacción, el mismo producto final, con un rendimiento del 95%.

20.

EJEMPLO 6.

Se agitan a 25° 29,2 g de ácido etilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético, 104 g de anhídrido de ácido acético

25.



y 80 g de N-metilformolina. Al cabo de 10 horas se ha terminado la transformación a 1,2-bis- \int 2,6-dioxo-morfolinil-(4) \int -etano y se elabora este último de la manera que se ha descrito antes. El rendimiento del 96,1 %.

5.

E J E M P L O 7.

Se agitan a 60° 21,8 g de ácido etilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético, 78 g de anhídrido de ácido acético y 16,9 de dietilendiamina. Al cabo ya de una hora se obtienen por filtración 17,1 g de 1,2-bis- \int 2,6-dioxo-morfolinil-(4) \int -etano, lo que corresponde a un rendimiento del 89,1 %.

En lugar de los 16,1 g de trietilendiamina pueden emplearse, con el mismo buen resultado, cantidades equimolares de N,N'-dimetil-piperacina.

15.

E J E M P L O 8.

Se introducen a 50° en 2200 g de anhídrido de ácido acético 29,2 g de ácido etilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético finamente pulverizado y, agitando, se calienta la mezcla a 120° durante 30 minutos. Se mantiene la temperatura de la reacción entre 118 y 120°; el ácido dietilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético entra así paulatinamente en disolución, al mismo tiempo que la mezcla reaccionalse vuelve

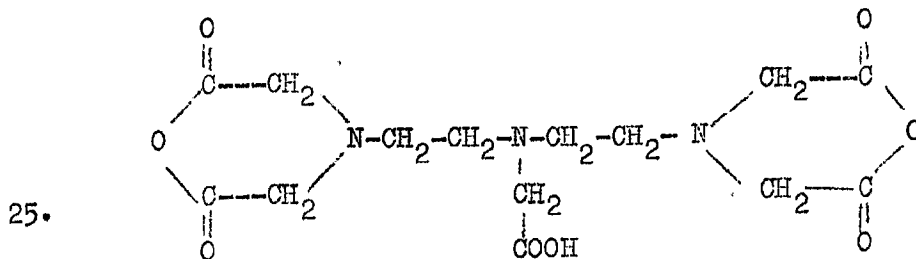
25.



- cada vez más oscura. Al cabo de 8 horas, se filtra la mezcla a 100° y se lava el residuo con anhídrido de ácido acético. El residuo, de 8 g, está constituido completamente por ácido etilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético no reaccionado
5. y puede volverse a emplear en la preparación siguiente:
Se guarda el filtrado dos días a 0°, y ello hace que se precipiten en forma de cristales amarillos 10,5 g de 1,2-bis-[2,6-dioxo-morfolinil-(4)]-etano, que son separados por filtración, Punto de fusión, 186°. Concentrando gradualmente
10. este segundo filtrado, se obtienen otros 1,6 g de 1,2-bis-[2,6-dioxo-morfolinil-(4)]-etano. El rendimiento es de 65,4% respecto al ácido etilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético que se ha hecho reaccionar. Mediante recrystalización del 1,2-bis-[2,6-dioxo-morfolinil-(4)]-etano en acetonitrilo, su
15. punto de fusión aumenta hasta 195°.

E J E M P L O 9.

20. N,N-bis-(beta-[2,6-dioxo-morfolinil-(4)]-etil)-N-carboximetil-
amina.





Se agitan a 60°, durante 48 horas, 314,8 g de ácido N"-carboximetil-dietilentriamin-N,N,N',N'-tetraacético, 490 g de anhídrido de ácido acético y 410,8 g de piridina y luego se filtra la mezcla reaccional a la temperatura ambiente. Se lava el residuo con anhídrido acético y luego con benceno para librarlo de la piridina y se le seca como en el Ejemplo 1. Se obtienen 272 g de N,N-bis-(beta-2,6-dioxo-morfolinil-(4)-etil)-N-carboximetil-amina. El rendimiento es del 95,2 % de la teoría. Punto de fusión, 172°.

5.

10.

Análisis: (C₁₄H₁₉N₃O₈) Peso molecular: 357,31

Calculado: C 47,06%, H 5,36%, N 11,76%, O 35,82%.

Hallado: C 47,39%, H 5,33%, N 11,63%, O 35,65%.

15.

Si en el procedimiento anterior se emplea, según se ha indicado en el Ejemplo 1, un dispositivo agitador de vibración, se forman a 125°, en 5 minutos, 264 g de N,N-bis-beta-(2,6-dioxo-morfolinil-(4)-etil)-N-carboximetil-amina.

20.

Se obtienen resultados semejantes si, en lugar de los 410,8 g de piridina, se emplean cantidades equimolares de tributilamina, N-metilmorfolina o 5-etil-2-metilpiridina y/o, en lugar de los 490 g de anhídrido acético, la cantidad equimolar de anhídrido propiónico, mientras

25.



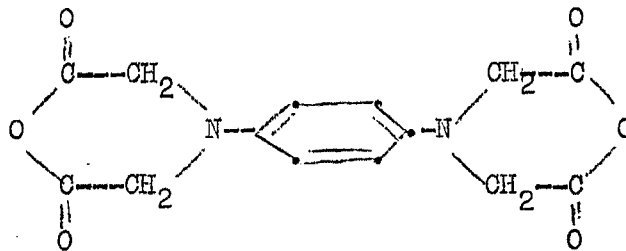
en lo demás se procede tal como se ha indicado en este ejemplo.

EJEMPLO 10.

5.

1,4-bis[2,6-dioxo-morfolinil-(4)]-benceno.

10.



Se agitan a 65°, durante 24 horas, 102 g de ácido 1,4-fenilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético, 184,5 g de anhídrido acético y 156 g de piridina y a continuación se enfría hasta 5° y se filtra. Se lava el residuo con anhídrido acético y luego con éter dietílico, hasta que se vuelve inodoro, y se le seca en vacío. Se obtienen 66 g de 1,4-bis-

20: [2,6-dioxo-morfolinil-(4)]-benceno, en forma de cristales de color castaño claro y con un rendimiento del 72,5 % de la teoría, Punto de fusión, superior a 300°.

Análisis: (C₁₄H₁₂N₂O₆)

Peso molecular: 304,25



Calculado: C 55,26%, H 3,98%, N 9,21%, O 31,55%.
Hallado: C 54,95%, H 4,05%, N 9,15%, O 30,88%.

5. Si en este ejemplo se reemplazan los 156 g de piridina por cantidades equimolares de 2-metil-5-etilpiridina o N-metilmorfolina, se obtiene el mismo producto final.

EJEMPLO 11.

10. Se introducen 60,8 g de ácido 1,4-fenilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético en 2500 g de anhídrido acético y se mantiene la temperatura de la reacción entre 117 y 120° durante 20 horas. Ello hace que el ácido entre despacio en disolución y que el color de la mezcla reaccional
15. se vaya volviendo cada vez más obscuro. Se filtra la mezcla reaccional a 100°, se lava bien el residuo con éter dietílico y se le seca. Se obtienen 31 g de 1,4-bis- $\sqrt{2,6}$ -dioxo-morfolinil-(4) $\sqrt{7}$ -benceno, en forma de polvo de color pardo y con un rendimiento del 51% de la teoría. Punto de fusión,
20. superior a 300°.

Análisis: (C₁₄H₁₂N₂O₆) Peso molecular: 304,25

Calculado: N 9,21 %, O 31,55%.
25. Hallado: N 9,26 %, O 31,34%.

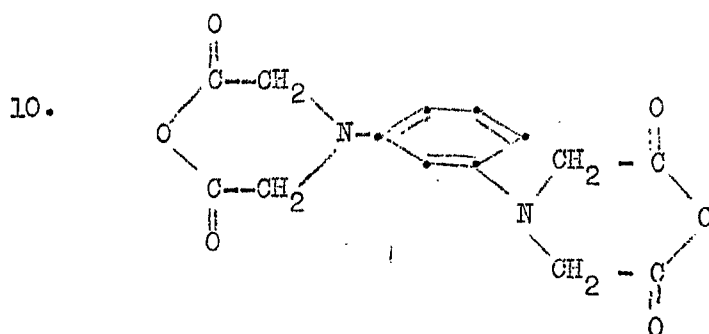


Los compuestos preparados según los ejemplos 10 y 11 son idénticos.

EJEMPLO 12.

5.

1,3-bis- \int 2,6-dioxo-morfolinil-(4) \int -benceno.



15.

Se agitan a 65°, durante 27 horas, 34 g de ácido 1,3-fenilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético, 72 g de anhídrido de acético y 39 g de piperidina y a continuación se filtra a 10° y se lava bien con benceno. Después de

20. secar, se obtienen 14,6 g de 1,3-bis- \int 2,6-dioxo-morfolinil-(4) \int -benceno en forma de un residuo de color pardo claro.

Punto de fusión, superior a 300°. Peso molecular: 304,25

Análisis: (C₁₄H₁₂N₂O₆)

Calculado: C 55,26%, H 3,98%, N 9,21%, O 31,55%

Hallado: C 55,03%, H 3,94%, N 9,23%, O 31,30%.

25.



Del filtrado, que se concentra hasta sequedad se obtienen otros 14 g de 1,3-bis- $\overline{2}$,6-dioxo-morfolinil-(4) $\overline{7}$ -benceno. El rendimiento asciende por lo tanto al 93,5 % del teórico.

5. Si en este ejemplo se emplean, en lugar de los 34 g de ácido 1,3-fenilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético, cantidades equimolares de
- ácido 4,4'-diamino-difeniléter-N,N,N',N'-tetraacético,
ácido 3,3'- o 4,4'-diamino-difenilsulfon-N,N,N',N'-tetraacético,
10. ácido 4,4'-diamino-difenilmetan-N,N,N',N'-tetraacético,
ácido 2,2-bis-(p-aminofenil)-propan-N,N,N',N'-tetraacético o
ácido 4,4'-diamino-benzofenon-N,N,N',N'-tetraacético,
15. se obtienen respectivamente, observando las demás condiciones,
- éter 4,4'-bis- $\overline{2}$,6-dioxo-morfolinil-(4) $\overline{7}$ -difenílico o 3,3'- ó 4,4'-bis- $\overline{2}$,6-dioxo-morfolinil-(4) $\overline{7}$ -difenilsulfona o
20. 4,4'-bis- $\overline{2}$,6-dioxo-morfolinil-(4) $\overline{7}$ -difenilmetano o 2,2-bis- \overline{p} -(2,6-dioxo-morfolinil-(4)-fenil) $\overline{7}$ -propano o 4,4'-bis- $\overline{2}$,6-dioxo-morfolinil-(4) $\overline{7}$ -benzofenona.

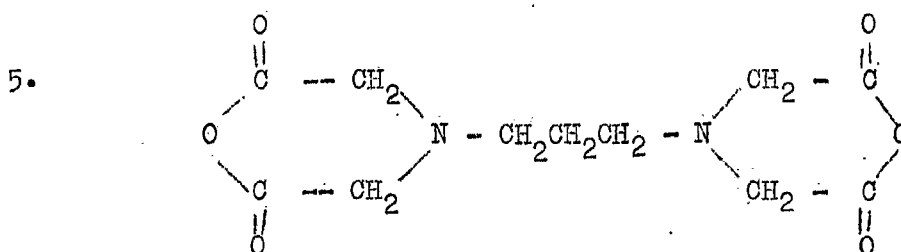
Los puntos de fusión de estos productos finales se hallan por encima de 300°, y los rendimientos varían entre el 65% y el 95% de la teoría.

25.



E J E M P L O 13.

2,3-bis- $\sqrt{2,6}$ -dioxo-morfolinil-(4) $\sqrt{7}$ -propano.



10. Se agitan a 65°, durante 24 horas, 46 g de ácido 1,3-propilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético, 76 g de anhídrido acético y 56,4 g de piridina, con lo cual el producto de la reacción entra en disolución y ya no se precipita más. Se concentra esta solución hasta sequedad en el evaporador giratorio, a 100° y 1 Torr. A continuación se pulveriza el residuo, se le suspende en éter dietílico se le separa por filtración y se le vuelve a secar bien.
15. Se obtienen 35,5 g de 1,3-bis- $\sqrt{2,6}$ -dioxo-morfolinil-(4) $\sqrt{7}$ -propano, de punto de fusión 77-80°. El rendimiento asciende al 87,5 % del teórico.
- 20.

Análisis: (C₁₁H₁₄N₂O₆) Peso molecular: 270,24.

Calculado: C 48,89%, H 5,23%, N 10,36%, O 35,52%

Hallado: C 49,17%, H 5,41%, N 10,59%, O 35,37%.

25. Si en lugar de anhídrido acético, se emplea



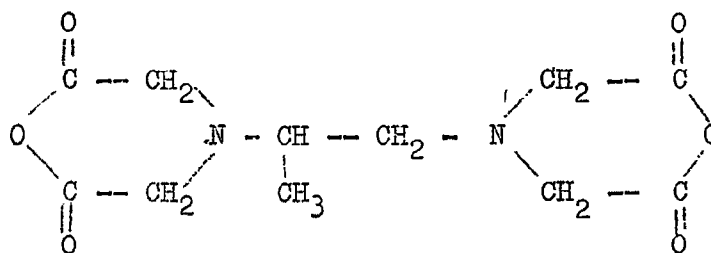
anhídrido propiónico, se obtiene, con una temperatura de reacción de 65°, el mismo rendimiento cuando se prolonga el tiempo de la reacción hasta 40 horas. La piridina puede reemplazarse, con el mismo resultado, por tributilamina o N-metilmorfolina.

5.

E J E M P L O 14.

1,2-bis-[2,6-dioxo-morfolinil-(4)]-propano.

10.



15.

Se agitan a 60°, durante 24 horas, 38,3 g de ácido 1,2-propilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético, 52,5 g de anhídrido acético y 59 g de piridina. Al cabo de 3 horas, la mezcla reaccional entra ya en disolución, y no se precipita tampoco mientras se concentra paulatinamente la solución. Como residuo de la destilación se obtienen 31 g de 1,2-bis-[2,6-dioxo-morfolinil-(4)]-propano burto, que, recristalizado en acetonitrilo, presenta el punto de fusión de 130°.

25.

Análisis: (C₁₁H₁₄N₂O₆)

Peso molecular: 270,24



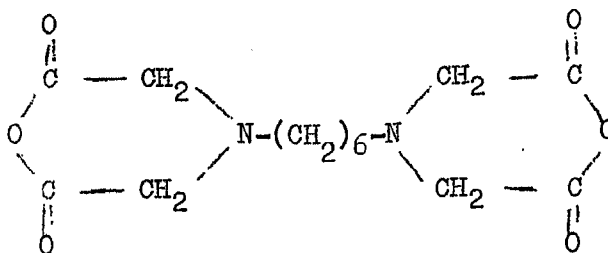
Calculado: N 10,36%, O 35,52%
Hallado: N 10,90%, O 35,80%.

E J E M P L O 15.

5.

1,5-bis- $\sqrt{2,6}$ -dioxo-morfolinil-(4) $\sqrt{7}$ -hexano.

10.



15. Se agitan a 60°, durante 22 horas, 34,8 g de ácido 1,5-hexilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético, 51 g de anhídrido acético y 37,5 g de piridina y a continuación se filtra para separar 1,5 g de ácido 1,5-hexilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético. Se concentra el filtrado hasta sequedad a 60° y 1 Torr, en el evaporador giratorio, se pulveriza finamente el residuo de color pardo y se le extrae con éter dietílico. Como porción insoluble en el éter dietílico se obtienen 26 g de 1,5-bis- $\sqrt{2,6}$ -dioxo-morfolinil-(4) $\sqrt{7}$ -hexano, de punto de fusión 103-104°. El rendimiento asciende a 83,2% del teórico.
- 20.
25. Análisis: (C₁₄H₂₀N₂O₆) Peso molecular: 312,32.

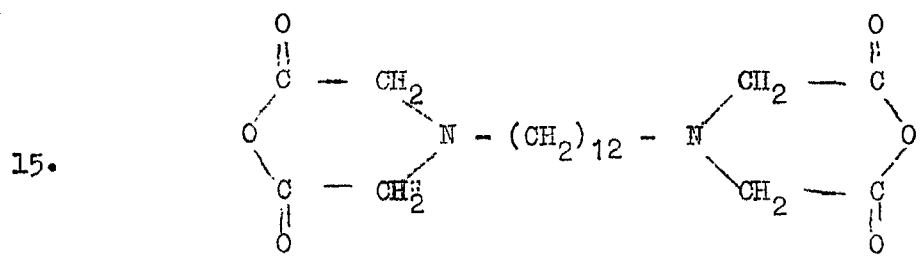


Calculado: C 53,84%, H 6,45%, N 8,97%, O 30,74%...
 Hallado: C 53,61%, H 6,49%, N 8,88%, O 30,84%.

5. Si en lugar de la piridina se emplean cantidades equimolares de quinolina o N-metilmorfolina y se procede en lo demás tal como se ha indicado en este Ejemplo, se obtiene el mismo producto final.

E J E M P L O 16.

10. 1,12-bis-2,6-dioxo-morfolinil-(4)-dodecano.



20. Se agitan a 60°, durante 42 horas, 65 g de ácido 1,12-dodecilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético, 32 g de anhídrido acético y 7,9 g de piridina, se filtra la mezcla reaccional y luego se elabora el residuo tal como se ha indicado en el Ejemplo 15. Se obtienen 45,7 g de 1,2-bis-2,6'-dioxo-morfolinil-(4)-dodecano, con un rendimiento del 25. 76,9 % de la teoría.



Análisis: (C₂₀H₃₂N₂O₆) Peso molecular: 396,7.

Calculado: C 60,58%, H 8,14%, N 7,07%, O 24,21%.

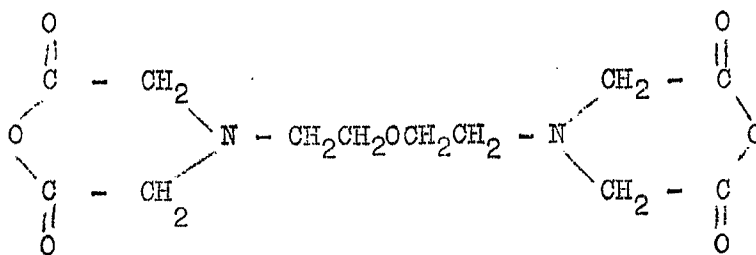
Hallado: C 60,13%, H 7,80%, N 6,80%, O 24,69%.

5. Si se emplean, en lugar de los 65 g de ácido 1,12-dodecilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético, cantidades equimolares de ácido 1,20-eicosilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético, se obtiene, procediendo en lo demás de la misma manera que se ha expuesto en este ejemplo, 1,20-bis- $\sqrt{2,6}$ -dioxo-morfolinil-(4) $\sqrt{7}$ -eicosano.
- 10.

EJEMPLO 17.

Eter beta,beta'-bis- $\sqrt{2,6}$ -dioxo-morfolinil-(4) $\sqrt{7}$ -dietílico.

15.



20.

25. Se agitan a 60°, durante 48 horas, 53 g de ácido beta,beta'-diamino-éter dietílico-N,N,N',N'-tetraacético, 71,4 g de anhídrido acético y 7,9 g de piridina. Al cabo de 5 horas entra ya todo en disolución. Se concentra la mezcla reaccional hasta sequedad a 80° y 1 Torr, en



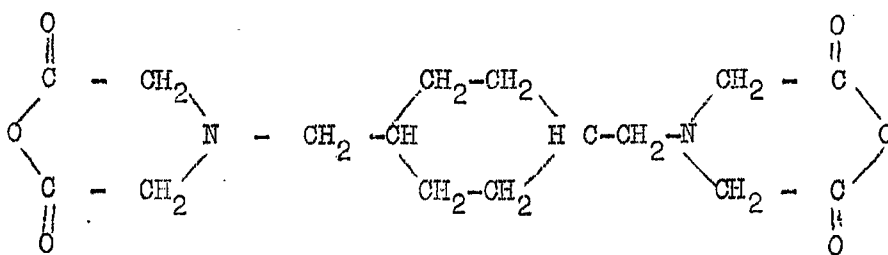
- Se agitan a 64° , durante 142 horas, 57 g de ácido etilenglicol-bis-(beta-aminoetil)-éter-N,N,N',N'-tetraacético, 72 g de anhídrido acético y 7,9 g de piridina. A continuación se filtra en caliente la mezcla reacciona y
5. se lava el residuo con anhídrido acético. Según el resultado del análisis, los 40 g del residuo constan de ácido etilenglicol-20-(beta-aminoetil)-éter-N,N,N',N'-tetraacético puro. Se concentra el filtrado a 60° y 1 Torr en el evaporador giratorio y se le seca bien. Se obtienen 15 g de éter etilenglicol-bis-(beta- $\sqrt{2}$,6-dioxo-morfolinil-(4))-etílico),
10. masa viscosa y de color pardo oscuro, cuyo índice de refringencia es $n_D^{40} = 1,51,44$. El rendimiento asciende al 97,4% respecto al ácido etilenglicol bis-(beta-aminoetil)-éter-N,N,N',N'-tetraacético que se ha hecho reaccionar.
15. Análisis: ($C_{14}H_{20}N_2O_8$) Peso molecular: 344,32
- Calculado: C 48,84%, H 5,85%, N 8,14%, O 37,17%.
- Hallado: C 49,21%, H 6,10%, N 8,27%, O 36,53%.

E J E M P L O 19:

20.

1,4-bis-($\sqrt{2}$,6-dioxo-morfolinil-(4))-metil)-ciclohexano.

25.





- Se agitan a 60°, durante 24 horas, 93,5 g de ácido 1,4-bis-(aminometil)-ciclohexan-N,N,N',N'-tetraacético, 128 g de anhídrido acético y 79 g de piridina y a continuación se filtra en caliente y se lava el residuo. Se obtienen como residuo 20 g de 1,4-bis-(\int 2,6-dioxomorfolinil-(4) \int -metil)-ciclohexano, de punto de fusión 188°. Después de recristalización en acetonitrilo, el punto de fusión de este compuesto sube hasta 189°. Por concentración del filtrado se aíslan otros 50,1 g de 1,4-bis-(\int 2,6-dioxo-morfolinil-(4) \int -metil)-ciclohexano. El rendimiento asciende al 91,8 % del teórico.

Análisis: (C₁₆H₂₂N₂O₆) Peso molecular: 338,35.

Calculado: C 56,79%, H 6,55%, N 8,23%, O 28,38%

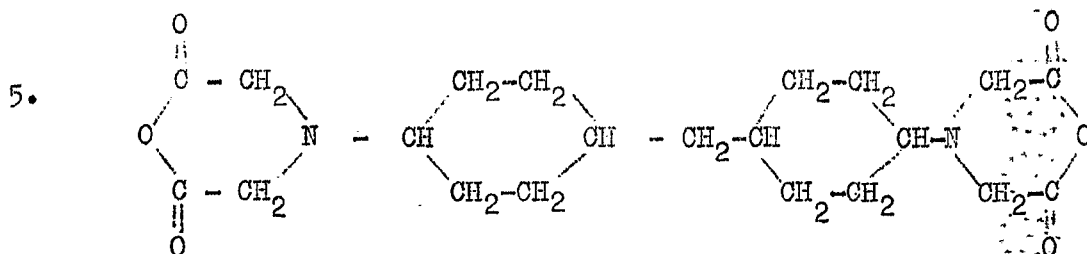
Hallado: C 56,99%, H 6,69%, N 8,53%, O 27,93%.

- Si se emplean 92 g de ácido 1,4-bis-(aminometil)-bencen-N,N,N',N'-tetraacético o 106 g de ácido 1,4-bis-(aminometil)-2,3,5,6-tetrametil-bencen-N,N,N',N'-tetraacético en lugar del ácido 1,4-bis-(aminometil)-ciclohexan-N,N,N',N'-tetraacético, se obtiene, procediendo en lo demás de la misma manera que se ha indicado en este ejemplo, 1,4-bis-(\int 2,6-dioxo-morfolinil-(4) \int -metil)-benceno o respectivamente 1,4-bis-(\int 2,6-dioxo-morfolinil-(4) \int -metil)-2,3,5,6-tetrametil-benceno.



E J E M P L O 20.

Bis-(4- $\sqrt{2}$,6-dioxo-morfolinil-(4) $\sqrt{7}$ -ciclohexil)-metano:



10. Se agitan a 60°, durante 48 horas, 15,5 g de ácido p,p'-diamino-diciclohexilmetano-N,N,N',N'-tetraacético, 17,9 g de anhídrido acético y 11,2 g de piridina. Al cabo de 3 y $\frac{1}{2}$ horas la mezcla reaccional entra ya en disolución. Se eliminan en el evaporador giratorio, a 70° y 0,1 Torr, todos los componentes volátiles y a continuación se seca bien el residuo. Este último está constituido en 13,4 g
15. por bis-(4- $\sqrt{2}$,6-dioxo-morfolinil-(4) $\sqrt{7}$ -ciclohexil)-metano, de punto de fusión 127°. El rendimiento asciende al 94,5% de la teoría.

20. Análisis: (C₂₁H₃₀N₂O₆) Peso molecular: 406,47.
- | | | | | | | | | |
|------------|---|--------|---|-------|---|-------|---|--------|
| Calculado: | C | 62,07% | H | 7,44% | N | 6,89% | O | 23,63% |
| Hallado: | C | 61,65% | H | 7,78% | N | 6,69% | O | 23,97% |

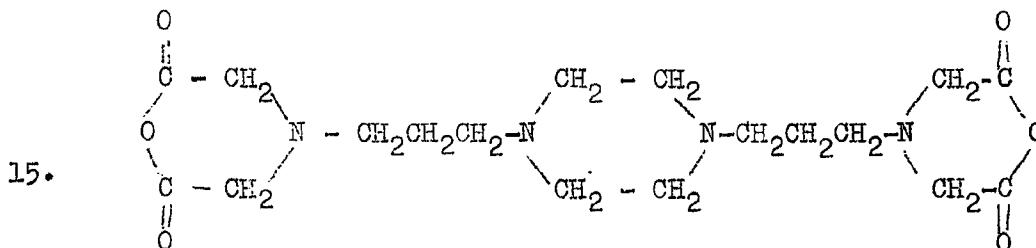
Si en este ejemplo se reemplazan los 15,5 g de



ácido p,p'-diamino-diciclohexilmetan-N,N,N',N'-tetraacético por 15,5 g de ácido p,p'-diamino-diciclohexiléter-N,N,N',N'-tetraacético o por 12,2 g de ácido 1,4-diaminociclohexan-N,N,N',N'-tetraacético, se obtiene, procediendo en lo demás de la misma manera, éter bis-(2,6-dioxo-morfolinil-(4)-ciclohexílico) o respectivamente 1,4-bis-(2,6-dioxo-morfolinil-(4)-ciclohexano).

E J E M P L O 21.

10. 1,4-bis-(3-(2,6-dioxo-morfolinil-(4)-propil)-piperacina.



20. Se agitan a 65°, durante 24 horas, 43,2 g de ácido 1,4-bis-(3'-aminopropil)-piperacina-N,N,N',N'-tetraacético, 63 g de anhídrido acético y 40,4 g de N-metilmorfolina. A continuación se calienta la mezcla reaccional en el evaporador giratorio, a 70° y 1 Torr, hasta que se han eliminado todos los componentes volátiles. El residuo está constituido en 34,1 g por 1,4-bis-(3-(2,6-dioxo-morfolinil-(4)-propil)piperacina. El rendimiento asciende al 85,5%



de la teoría.

Análisis: (C₁₈H₂₈N₄O₆)

Peso molecular: 395,46.

Calculado: C 54,52%, H 7,12%, N 14,14%, O 24,22%

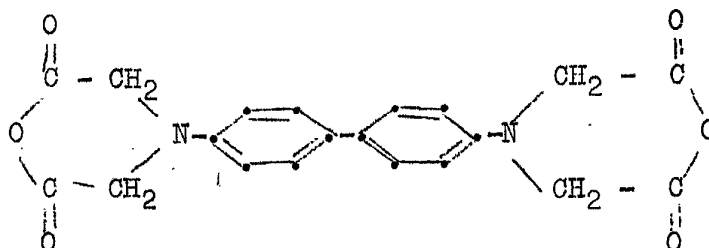
Hallado: C 54,82%, H 7,27%, N 14,02%, O 23,87%

5.

E J E M P L O 22.

4,4'-bis- \int 2,6-dioxo-morfolinil-(4) \int -difenilo.

10.



15.

Se junta, a 25°, 41,5 g de ácido 4,4'-diaminodifenil-N,N,N',N'-tetraacético, 61 g de anhídrido acético y 37,5 g de piridina, lo que hace que la temperatura de la mezcla suba hasta 42°. A continuación se agita esta mezcla reaccional a 60° durante 24 horas y luego se la filtra en caliente y se lava el residuo. Se obtienen como residuo 31,9 g de 4,4'-bis- \int 2,6-dioxo-morfolinil-(4) \int -difenilo, de punto de fusión superior a 300°. El rendimiento asciende al 83,5% del teórico.

20.

25.

Análisis: C₂₀H₁₆N₂O₆

Peso molecular: 380,40.



Calculado: C 63,15%, H 4,27%, N 7,37%, O 25,21%
Hallado: C 62,75%, H 4,43%, N 7,53%, O 24,53%

Si en este ejemplo se reemplazan los 41,5 g de ácido 4,4'-diaminodifenil-N,N,N',N'-tetraacético por 47,5 g de ácido 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxi-difenil-N,N,N',N'-tetraacético, se obtiene, procediendo en lo demás, de la misma manera, 4,4'-bis-[2,6-dioxo-morfolinil-(4)]-3,3'-dimetoxi-difenilo, de punto de fusión superior a 300°. El rendimiento asciende al 81,4% del teórico.

10.

E J E M P L O 23.

Se agitan a 65°, durante 20 horas, 58,4 g de ácido etilendiamin-N,N,N',N'-tetraacético y 247 g de piridina. Durante dicho tiempo se introduce ceteno en la mezcla reaccional. A continuación se expulsa de la mezcla reaccional, por medio de nitrógeno, el ceteno sobrante y luego se procede a la elaboración tal como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se obtienen como residuo 47,1 g de 1,2-bis-[2,6-dioxo-morfolinil-(4)]-etano, con un rendimiento del 92,1%.

15.

20.

E J E M P L O 24.

En un vaso para ebulliciones se agitan mecánicamente, a 140°, 10 g de 2,2-bis-[p-(2,3-epoxi)-propiloxi-

25.



- fenil-7-propano, de un contenido de epóxido del 8,2% (ARALDIT F, de la firma Ciba, de Basilea, véase *Chimia*, 19, 360, 1965), y 0,2 cc de tributilamina. A dicha temperatura, se introducen en el curso de 30 minutos, 0,5 g de 1,2-bis-2,6-dioxo-morfolinil-(4)-7-etano (preparado según el Ejemplo 1), por porciones, a fin de que entre pronto en disolución. Antes de que esta mezcla reaccional se vuelva espesa, se la vierte en un recipiente de hojalata y a continuación se la calienta en la estufa a 140° durante 5 horas, luego a 150° durante 9 horas, luego a 180° durante 4 horas y por último a 210° durante 7 horas. Se obtiene un producto diáfano, que funde por encima de 100°.
- 5.
- 10.

- El conocido endurecedor dianhídrido de ácido piromelítico es insoluble tanto en 10 g de 2,2-bis-p-(2,3-epoxi)-propiloxifenil-7-propano como en la mezcla de 10 g de 2,2-bis-p-(2,3-epoxi)-propiloxifenil-7-propano con 0,2 cc de tributilamina y por lo tanto resulta inutilizable aquí.
- 15.

E J E M P L O 25.

20.

- Se calientan a 120°, 10 g de 2,2-bis-p-(2,3-epoxi)-propiloxifenil-7-propano y 0,1 cc de tributilamina y en el curso de 90 minutos se mezclan con 0,5 g de 1,3-bis-2,6-dioxo-morfolinil-(4)-7-benceno (preparado según el Ejemplo 12). A continuación se calienta el producto reac-
- 25.



cional a 120° durante 24 horas, luego a 150° durante 12 horas y por último a 180° durante 16 horas. Se origina así una masa dura, firme y diáfana, que funde por encima de 100° .

5.

E J E M P L O 26.

Se calienta a 110° , 8 g de 1-epoxietil-3,4-epoxiciclohexano (dióxido de vinilciclohexeno) con 0,1 g de trioctilamina. En el curso de 15 minutos se introduce en porciones 1 g de 1,2-bis- $\sqrt{2,6}$ -dioxo-morfolinil-(4) $\sqrt{7}$ -etano y a continuación se calienta a $115-135^{\circ}$ durante 20 horas, luego a 150° durante 9 horas, luego a 170° durante 5 horas y por último a 210° durante 7 horas. Se obtiene una masa flexible y diáfana, que funde por encima de 100° . Si se emplean 0,2 g de trioctilamina, 0,2 g de N-etilmorfolina o 10,2 g de N,N-dimetilbencilamina en lugar de 0,1 g de tributilamina, se obtiene, procediendo en lo demás de la misma manera que se ha indicado en este ejemplo, una resina límpida, que funde por encima de 100° .

10.

20.

E J E M P L O 27.

Se disuelven a 120° 0,2 g de 1,5- $\sqrt{2,6}$ -dioxo-formolinil-(4) $\sqrt{7}$ -hexano (preparado según el Ejemplo 15) en

25.



- 8 g de 1-epoxietil-3,4-epoxiciclohexano y 0,1 cc de tributilamina y a continuación se calienta a 120° durante 24 horas, luego a 150° , durante 12 horas, luego a 180° durante 6 horas y por último a 210° durante 15 horas. Se obtiene una masa diáfana, que funde por encima de 100° .
- 5.

E J E M P L O 28.

- Se calienta a 120° , 10 g de 1-epoxietil-3,4-epoxiciclohexano y 0,1 cc de tributilamina, se introducen en el curso de 30 minutos 0,9 g de 1,4-bis- $\sqrt{2}$,6-dioxo-morfolinil-(4) $\sqrt{7}$ -benceno (preparado como en el Ejemplo 10) y a continuación se calienta a 120° durante 9 horas, luego a 160° durante 8 horas y por último a 210° durante 12 horas. Se obtiene una resina durante y diáfana, que funde por encima de 100° .
- 10.
- 15.

E J E M P L O 29.

- Se calientan a 120° 10 g de 1-epoxietil-3,4-epoxiciclohexano y 0,1 cc de tributilamina. Se introducen en el curso de una hora 0,5 g de N,N,-bis-(beta- $\sqrt{2}$,6-dioxo-morfolinil-(4) $\sqrt{7}$ -etil)-N-carboximetil-amina (preparada según el Ejemplo 9) y se calienta a 140° , durante 6 horas, luego a 150° durante 9 horas, luego a 170° durante 5 horas,
- 20.
- 25.



y por último a 210° durante 7 horas. Se origina así una resina dura.

- El conocido endurecedor dianhidrido de ácido piromelítico es, en cambio, insoluble tanto en 1-epoxietil-3,4-epoxiciclohexano como en la mezcla de 1-epoxietil-3,4-epoxiciclohexano con tributilamina.
- 5.

E J E M P L O 30.

10. Se calientan a 120° 10 g de 2,2-bis- \sqrt{p} -(2,3-epoxi)-propiloxifenil $\sqrt{7}$ -propano y 0,1 cc de 2,4,6-tri-(dimetilaminometil)-fenol. En el curso de 30 minutos se introducen 0,15 g de 1,2-bis- $\sqrt{2}$,6-dioxo-morfolinil-(4) $\sqrt{7}$ -etano y a continuación se calienta la mezcla reaccional a 120° durante 24 horas, luego a 150° durante 24 horas y por último a 180° durante 12 horas. Se origina así una resina dura y diáfana, que funde por encima de 100°.
- 15.

E J E M P L O 31.

20. Se calientan a 120° 8 g de dióxido de dipenteno (dióxido de limoneno) y 0,1 cc de tributilamina. A dicha temperatura y en el curso de 110 minutos se introducen por porciones 0,5 g de 1,2-bis- $\sqrt{2}$,6-dioxo-morfolinil-(4) $\sqrt{7}$ -etano. A continuación se calienta la mezcla reaccional
- 25.



a 120° durante 5 horas, luego a 150° durante 8 horas y por último a 210° durante 12 horas. Se forma una resina dura y diáfana, que funde por encima de 100°.

5. EJEMPLO 32.

Se mezclan a 120° 10 g de 3,4-epoxihexahidrobenzal-3',4'-epoxi-1',1'-bis-(oximetil)-ciclohexano (ARANDIT CY 175, de la firma Ciba, de Basilea; véase *Chimia* 19, 360-1965-) con 0,2 cc de tributilamina. A dicha temperatura y en el curso de 15 minutos se introduce 1 g de 1,2-bis- $\sqrt{2}$,6-dioxo-morfolinil-(4) $\sqrt{7}$ -etano disuelto en 5 g de ciclohexanona y a continuación se calienta en estufa de vacío y a 100 Torr durante 24 horas a 120°, luego 24 horas a 150°, luego a 24 horas a 180° y por último 6 horas a 210°. Se origina así una resina diáfana que funde por encima de 100°.

EJEMPLO 33.

20. Se calientan a 120° 10 g de 2,4-epoxihexahidrobenzal-3',4'-epoxi-1',1'-bis-(oximetil)-ciclohexano (ARANDIT CY 175, de la firma Ciba, de Basilea; véase *Chimia* 19, 360-1965-) y 0,2 cc de tributilamina. Se introduce en el curso de 15 minutos una solución constituida por 1 g de 1,5-bis- $\sqrt{2}$,6-dioxo-morfolinil-(4) $\sqrt{7}$ -hexano (preparado según el Ejem-



plo 15) y 5 g de dimetilacetamida y se endurece esta mezcla reaccional exactamente tal como se ha indicado en el Ejemplo 32. Se obtiene una resina diáfana, que funde por encima de 100°.

5.

E J E M P L O 34.

Se calientan a 120° 10 g de adipato de 3,4-epoxi-5-metil-ciclohexilo, de un contenido de epóxido de

10. 7,8% (ARALDIT CY 178, de la firma Ciba, de Basilea; véase *Chimia*, 16, 57-66 -1962-), se mezclan luego con 0,2 cc de tributilamina y en la mezcla obtenida se introduce, en el curso de 30 minutos, 1 g de 1,3-bis- $\left[2,6\text{-dioxo-morfolinil-(4)}\right]$ -benceno (preparado según el Ejemplo 12). A continuación se
15. calienta la mezcla a 120° durante 24 horas, luego a 150° durante 12 horas, luego a 180° durante 16 horas, y por último a 210° durante 8 horas, Se obtiene una resina dura, que funde por encima de 100°.

Si se procede tal como se ha indicado en este

20. Ejemplo, pero con la diferencia de reemplazar el 1,3-bis- $\left[2,6\text{-dioxo-morfolinil-(4)}\right]$ -benceno por el conocido endurecedor dianhídrido de ácido piromelítico, no se produce ningún endurecimiento. El dianhídrido de ácido piromelítico es insoluble en el adipato de 3,4-epoxi-5-metil-ciclohexilo.



E J E M P L O 35.

- Se prepara como producto de partida un éter pentaglicídico añadiendo a 219 g de 2,2,6,6-tetrametilol-1-ciclohexanol 465 g de epiclorhidrina a 60° y en presencia de 8 g de eterato de BF₃. El producto de adición obtenido se condensa con hidróxido sódico en un disolvente orgánico, convirtiéndolo en el respectivo éter 1,2,6,6-penta-2,3-epoxi-propílico. Según el análisis, este producto contiene
5. 10,7 % de epóxido. 10 g de este éter penta-2,3-epoxi-propílico se calientan a 115°, se mezclan luego con 0,2 cc de tributilamina y en la mezcla obtenida se introducen en el curso de 5 minutos, 0,3 g de 1,2-bis-2,6-dioxo-morfolinil-(4)-etano. Luego se endurece la mezcla obtenida durante 4 horas a 120°
10. durante 9 horas a 150°, durante 5 horas a 170° y por último durante 7 horas a 210°. Se obtiene una resina diáfana, fundente por encima de 100°.
- 15.

E J E M P L O 36.

20. Se calientan a 120° 10 g de 2,2-bis-2,3-epoxi-propiloxifenil-propano, se mezclan con 0,2 g de tributilamina y se introducen en la mezcla, a dicha temperatura, por porciones y en el curso de 30 minutos, 0,5 g de 4,4-bis-2,6-dioxo-morfolinil-(4)-difenilo (preparado según
- 25.



el Ejemplo 22). A continuación se calienta la mezcla reaccional durante 24 horas a 120° , luego durante 24 horas a 150° y por último durante 12 horas a 180° . Se obtiene una resina diáfana, que funde por encima de 100° .

5.

E J E M P L O 37.

Se calientan a 100° 8 g de p-(2,3-epoxi-propiloxi)-tolueno, con un contenido de epóxido de 8,9%

10. y 0,2 cc de tributilamina, y en el curso de 2 horas se mezclan con 0,3 g de 1,3-bis-(2',6'-dioxo-morfolinil-(4'))-benceno (obtenido según el Ejemplo 12). A continuación se calienta la mezcla reaccional durante 24 horas a 120° , luego durante 16 horas a 150° y por último durante 24 horas a 170° . Se
15. origina así una masa sólida y límpida, que funde por encima de 80° .

Si en lugar de 8 g de p-(2,3-epoxi-propiloxi)-tolueno se emplean 7,1 g de 1,2-epoxioctano con un contenido de epóxido de 9,8% y se procede en lo demás tal como se ha

20. indicado en el Ejemplo, se obtiene igualmente una masa sólida y diáfana.

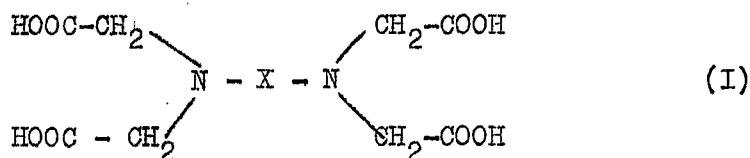
N O T A

Descrito el objeto de esta patente, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente suiza núm. 17'930/66, de fecha 14 de Diciembre de 1.966.

5.

1. Procedimiento para la preparación de anhídridos de ácido bis-carboxílico, caracterizado por hacerse reaccionar un ácido tetracarboxílico de la fórmula I

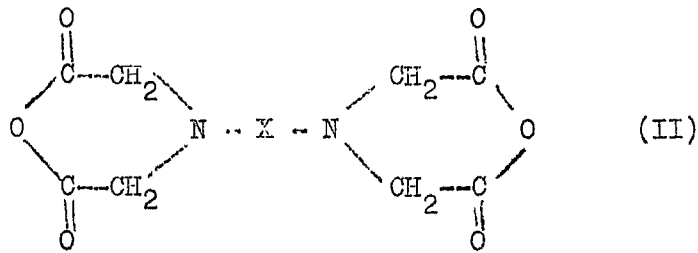
10.



15. en la que

X significa un radical alquilénico (eventualmente interrumpido por heteroátomos o por radicales carbocíclicos o heterocíclicos), un radical arilénico o un radical cicloalquilénico,

20. a temperaturas por debajo de 150° C y en presencia del anhídrido de un ácido monocarboxílico orgánico, para formar un compuesto de bis- $\text{[2,6-dioxo-morfolinilo-(4)]}$, de la fórmula II



en la que

X tiene el mismo significado que se ha expuesto en la fórmula I.

10.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse un compuesto de la fórmula I en el que X significa un radical alquilénico o el radical 1,3- o 1,4-fenilénico.

15.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por emplearse como anhídrido de un ácido monocarboxílico orgánico el anhídrido de un ácido graso inferior.

20.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por actuarse en presencia de una base de nitrógeno terciaria.

25.

5. Procedimiento según la reivindicación 4,



caracterizado por emplearse como base de nitrógeno una base de nitrógeno heterocíclica terciaria.

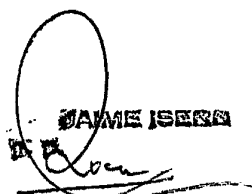
6. Procedimiento para la preparación de anhídridos de ácido bis-carboxílico.
- 5.

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

Madrid, a 13 de Diciembre de 1.967.

J.R. GEIGY, A.G.

p.a.


Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ