

P.- 21.947

Case 041

272237



-5 ABR. 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 21 de Noviembre de 1961, con el Nº. 272.237

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de COOPER, McDOUGALL & ROBERTSON LIMITED, entidad británica, establecida en Chemical Works, Berkhamsted, Hertfordshire, Inglaterra, por:

"UN METODO PARA PREPARAR COMPUESTOS ORGANO-FOSFORADOS"

El presente invento se refiere a compuestos órgano-fosforados, a su método de preparación y a las formulaciones que los contienen.

5 Se ha encontrado que los compuestos órgano-fosforados de la fórmula general (1) rebajan de modo efectivo -- las infestaciones de los nematodos Aspicularis tetraptera, Nematospiroides dubius y Syphacia obvelata en el tracto gastro-intestinal de ratones, de especies de Cooperia, Haemonchus, Oesophagostomum, Strongyloides, Trichostrongylus, y Nematodirus en el tracto gastro-intestinal de gana.

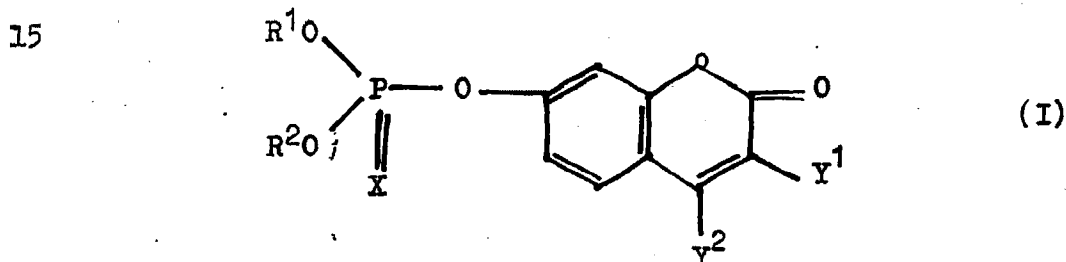
10

22237



do lanar y vacuno, de especies de Ancylostoma y Toxascaris en el tracto gastro-intestinal de perros y de Capellaria obsignata en pollos.

5 Además, se ha encontrado que las composiciones que contienen fenotiazina o un catión de amonio cuaternario - de fórmula general (II) en forma de una sal y una proporción en peso relativamente pequeña de un compuesto órgano-
 10 -fosforado de la fórmula general (I), tienen una influencia mayor contra infestaciones de especies de Trichostrongylus y especies de Haemonchus en el tracto gastro-intestinal del ganado lanar y vacuno que la suma de las acciones de los componentes cuando se administran por separado al mismo nivel de dosificación.



20 En la fórmula (I) y en las fórmulas siguientes:
 R^1 y R^2 son iguales o diferentes, siendo cada uno un grupo alcohilo que contiene de uno a seis átomos de carbono, estando sustituido por lo menos uno de los citados -- grupos R^1 y R^2 con un átomo de halógeno;

25 X es un átomo de oxígeno o de azufre; e
 Y^1 e Y^2 son iguales o diferentes, siendo cada uno -- un átomo de hidrógeno o halógeno o un grupo alcohilo que contiene de uno a cuatro átomos de carbono, o un grupo -- bencilo o fenilo, estando dichos grupos bencilo y fenilo
 30 sustituidos a discreción en el anillo, con uno o más miembros



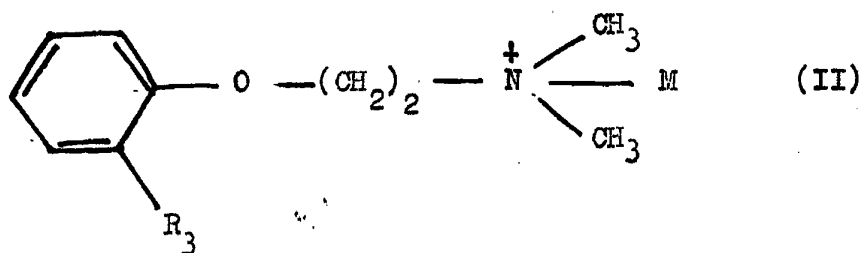
272237

5 bros de la clase constituida por átomos de halógeno y grupos alcohilo que contienen de uno a cuatro átomos de carbono y grupos nitro; o Y^1 e Y^2 forman un grupo Y^1-Y^2 que es una cadena alcohileno que contiene de tres a seis átomos de carbono.

10 Los compuestos preferidos de fórmula (I) comprenden aquellos en los que R^1 y R^2 son cada uno un grupo alcohilo que contiene dos o tres átomos de carbono y cada uno está sustituido por un átomo de cloro o de bromo. Son especialmente preferidos los compuestos en que X es un átomo de oxígeno, Y^1 es un átomo de hidrógeno, cloro o bromo o un grupo metilo, etilo o bencilo, e Y^2 es un grupo metilo o etilo o un grupo fenilo sustituido en una o más posiciones con un átomo de cloro.

15 Los compuestos específicamente preferidos son
O,O-bis-(2-cloroetil)-O-7-(4-metilcumarinil)fosfato,
O,O-bis-(2-cloroetil)-O-7-(3-cloro-4-metilcumarinil)fosfato,
O,O-bis-(3-cloropropil)-O-7-(4-metilcumarinil)fosfato,
O,O-bis-(2-cloropropil)-O-7-(4-metilcumarinil)fosfato,
20 O,O-bis-(2-cloroetil)-O-7-(4-metilcumarinil)fosforotioato,
O,O-bis-(2-cloroetil)-O-7-(3-etil-4-metilcumarinil)fosfato,
O,O-bis-(2-cloroetil)-O-7-(4-fenilcumarinil)fosfato,
O,O-bis-(3-cloropropil)-O-7-(3-cloro-4-metilcumarinil)fosfato,
25 O,O-bis-(2-cloroetil)-O-7-(3-metil-4-etilcumarinil)fosfato,
O,O-bis-(2-cloroetil)-O-7-(4-[2,4-diclorofenil]cumarinil)fosfato, y
O,O-bis-(2-cloroetil)-O-7-(3-bromo-4-metilcumarinil)fosfato.

272237



En la fórmula (II):

R^3 es un átomo de hidrógeno o halógeno o un grupo metilo, etilo, metoxi metilmercapto, formilo, acetilo, ciano, nitro o nitroso cuando M es un grupo bencilo sustituido a discreción en la posición orto con un átomo de halógeno o con un grupo metilo, etilo, metoxi metilmercapto, nitro o nitroso; o

R^3 es un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo metilo o nitro cuando M es un grupo tenilo.

El anión asociado con el catión de fórmula (II) es cualquier anión aceptable equivalente, por ejemplo, un anión embonato, 2-hidroxi-3-naftoato, cloruro, bromuro, citrato, p-tolueno-sulfonato o p-clorobenceno-sulfonato equivalente.

De acuerdo con el presente invento, en un aspecto se proporcionan los compuestos órgano-fosforados de la fórmula general (I).

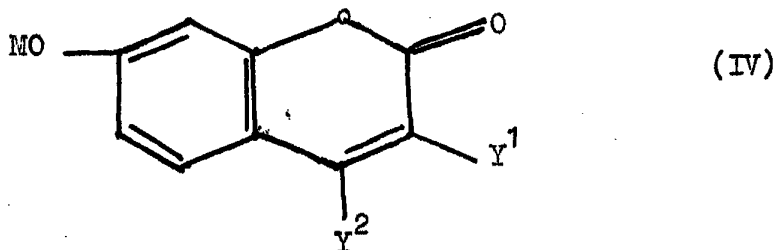
Los compuestos órgano-fosforados de la fórmula general (I) se preparan por la reacción de un compuesto de fósforo de la fórmula general (III).



272237



con un compuesto de cumarina de la fórmula general (IV)



10 Así, por ejemplo, pueden prepararse haciendo reaccionar -
un compuesto de fósforo de fórmula (III), donde Z es un -
átomo de halógeno, preferiblemente un cloruro, con un com-
puesto de cumarina de fórmula (IV), donde M es un átomo de
hidrógeno, en presencia de un agente de fijación de ácido,
tal como un carbonato alcalino, por ejemplo, carbonato só-
dico, o una base orgánica, por ejemplo, trietilamina, de
15 un disolvente, tal como acetona, etilmetilcetona, metil-
propilcetona, tolueno, tetracloruro de carbono o benceno,
y de un catalizador, tal como cobre finamente dividido, y
calentando.

20 Se sobreentenderá por los expertos en esta técnica
que la reacción puede realizarse análogamente en ausencia
del agente fijador de ácido, si en el compuesto de cumari-
na de fórmula (IV), M es un átomo de metal alcalino. Como
ejemplo adicional, pueden prepararse haciendo reaccionar
un compuesto de fósforo de fórmula (III), donde Z es un -
25 átomo de hidrógeno, con un compuesto de cumarina de fórmu-
la (IV), donde M es también un átomo de hidrógeno, en pre-
sencia de un agente fijador de ácido, tal como un carbona-
to alcalino, por ejemplo, carbonato potásico, o un agente
fijador de ácido, orgánico, por ejemplo, piridina, preferi-
blemente a una temperatura comprendida entre 10° y 50° C;

30

237



la reacción se realiza en un disolvente, tal como tetra-
cloruro de carbono, que actúa como oxidante, o en un di-
solvente no oxidante, tal como benceno, en cuyo caso se -
agrega un oxidante, tal como tetrabromuro de carbono.

5 De acuerdo con el presente invento en otro aspecto,
se proporciona el método arriba descrito de preparación -
de los compuestos órgano-fosforados de la fórmula general
(I).

10 Los compuestos órgano-fosforados de la fórmula gene-
ral (I) pueden usarse en el tratamiento de infestaciones
de nematodos en una formulación que contenga un diluyente
y un dispersante o un agente tensoactivo y pueden estar -
presentes en una bebida acuosa, en cápsulas o sellos en -
estado seco o en una suspensión no acuosa, en cuyo caso -
15 puede incluirse un agente de suspensión; en tabletas, en
cuyo caso puede incluirse un aglutinante o un lubricante;
en una suspensión en agua o en aceite o en emulsión agua/
aceite, en cuyo caso puede incluirse un agente saporífero,
de preservación, espesante o emulsionante; o en el alimen-
20 to del huésped. Las formulaciones preferidas son polvos -
dispersables y mojables y tabletas.

La formulación puede contener también cualquier --
otra sustancia biológicamente activa. Por ejemplo, puede
añadirse un catión de fórmula (II) en forma de una sal, o
25 fenotiazina, a una formulación que contenga un compuesto
órgano-fosforado de fórmula (I). El modo de presentación
preferido de estas formulaciones es en la forma de una ta-
bleta o de un polvo dispersable o mojable.

De acuerdo con el presente invento en dos aspectos
30 adicionales, se proporcionan formulaciones nematocidas --

272237



que contienen un compuesto órgano-fosforado de la fórmula general (I) y un vehículo aceptable para el mismo, y el método para la preparación de la formulación que comprende el mezclado de los componentes.

5 El invento se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos en los que todas las temperaturas se dan en grados Centígrados, todos los porcentajes son en peso y "p.f." representa punto de fusión.

10 En los ejemplos marcados con un asterisco, el producto se obtuvo en forma de aceite. El aceite se disolvió luego en benceno (20 ml.) y se añadió sobre una columna de alúmina (5 cm x 2 cm), se eluyó con benceno (40 ml) y se obtuvo una fracción. El benceno se evaporó a presión reducida (100 mm./Hg) y el residuo se recristalizó de etanol. Los puntos de fusión de los cristales se dan en los
15 ejemplos respectivos.

Ejemplo 1

20 Sobre una mezcla de 4-metil-7-hidroxicumarina (17,6 gr.) y fosfito de bis-2-cloroetilo (22,8 gr.) en tetracloruro de carbono (60,0 ml.), se añadió lentamente trietilamina (11,2 gr.), siendo la velocidad tal que la temperatura de la reacción se mantuvo entre 25-30°. Después de la adición de la trietilamina, se agitó la mezcla durante dos
25 horas y se dejó en reposo durante la noche. Luego se diluyó la mezcla con agua y se filtró. El sólido se lavó con agua y se recristalizó de etanol. El producto, O,O-bis-(2-cloroetil)O-7-(4-metilcumarinil) fosfato, tenía un p.f. de 68°. Analizado, se encontró que contenía 8,2% de fósforo; 18,3% de cloro (las cantidades teóricas son fósforo -
30

8,2% cloro, 18,7%).

272237 .5



Ejemplo 2

5 Sobre una mezcla de 3-cloro-4-metil-7-hidroxicumarina (42 gr.) y fosfito de bis-2-cloroetilo (45,6 gr.) en tetracloruro de carbono (120 ml.) se añadió lentamente --
10 trietilamina (22,4 gr.), manteniendo la temperatura entre 25°-30° ajustando la velocidad de adición de la trietilamina. La mezcla se agitó luego durante dos horas y se dejó en reposo durante la noche. Se diluyó después la mezcla con agua y se filtró, y luego el sólido se lavó con agua antes de recristalizar de etanol. El producto, O,O-bis-(2-cloroetil)-O-7-(3-cloro-4-metilcumarinil)fosfato, tenía un p.f. de 91°. Analizado, se encontró que contenía
15 7,9% de fósforo, y 26,2% de cloro (las cantidades teóricas son 7,8% de fósforo y 26,6 % de cloro).

Ejemplo 3

20 Sobre una mezcla agitada de 3-cloro-4-metil-7-hidroxicumarina (21 gr.) y carbonato potásico anhidro (50 gr.) en etilmetilcetona (100 ml.), calentada entre 60-65° se añadió lentamente tiosfosforilcloridato de bis-(2-cloroetilo) (26 gr.). Una vez terminada la adición, se agitó la mezcla y se calentó a reflujo durante cuatro horas. La
25 mezcla se filtró y el sólido se lavó con etilmetilcetona, que se separó por destilación a presión reducida. El residuo se disolvió en benceno, y se lavó con solución diluída de bicarbonato sódico y con agua, y se secó con sulfato sódico anhidro. El benceno se eliminó por destilación
30 a presión reducida. Dejando en reposo el residuo solidifi

272237



có dando un sólido céreo de 0,0 -bis-(2-cloroetil)-0 -7-
(3-cloro-4-metilcumarinil) fosforotioato, que tenía un --
p.f. de 74º después de trituración con alcohol. Analizado,
se encontró que contenía 7,4% de fósforo, 24,8% de cloro,
5 7,5% de azufre (las cantidades teóricas son fósforo, --
7,2%, cloro, 24,6% y azufre, 7,4%).

Ejemplo 4

10 Sobre una mezcla de 4-(2,4-diclorofenil)-7-hidroxi-
cumarina (6,8 gr.) y fosfito de bis-2-cloroetilo (5,1 gr.)
en tetracloruro de carbono a 10º, se añadió trietilamina
(3,2 gr.) a una velocidad tal que la temperatura de la --
mezcla de reacción no pasó de 40º. La mezcla se dejó du--
rante la noche a temperatura ambiente antes de diluir con
15 agua. Se separó la capa orgánica y se lavó sucesivamente
con ácido clorhídrico, solución de hidróxido potásico, --
agua y salmuera. La solución se secó con sulfato sódico -
anhidro y el disolvente se eliminó destilando, dejando --
20 0,0 -bis-(2-cloroetil)-0-7 - [4- (2,4-diclorofenil)cumari-
nil] fosfato, que solidificó a temperatura ambiente. Ana-
lizado, se encontró que contenía 6,04 % de fósforo, 27,5%
de cloro (las cantidades teóricas son 6,05% de fósforo, -
27,6 % de cloro). Tenía un p.f. de 64-66º.

Ejemplo 5

25 Sobre una mezcla calentada y agitada de 3-cloro-4-
metil-7-hidroxycumarina (138,6 gr.), carbonato sódico ---
(90,0 gr.) y benceno (1,5 l.) se añadió fosforocloridato
de bis-(2-cloroetilo) (144 gr.) durante un período de --
30 dos horas. Al final de este período, se continuó el calen

272237



tamiento durante dos horas más y la capa bencénica superior se separó por adición de agua fría (500 ml.). La capa bencénica se lavó con una solución de carbonato sódico (200 ml.) y agua y se secó sobre sulfato sódico anhidro.

5 El benceno se eliminó después por destilación y el residuo se recristalizó dos veces de etanol (500 ml.) dando -0,0-bis-(2-cloroetil) -0-7- (3-cloro-4-metilcumarinil) fosfato con un p.f. 91-92°.

Los siguientes compuestos se prepararon de una manera análoga a la descrita en el ejemplo que se cita en la lista en la columna que se encabeza con "Preparación".

Ejemplo	Compuesto	sin
6	<u>O</u> , <u>O</u> -bis-(2-cloroetil)- <u>O</u> -7-(4-p-tolilcumarinil)fosfato	8%
7	<u>O</u> , <u>O</u> -bis-(2-cloroetil)- <u>O</u> -7-(3-metil-4-etilcumarinil)fosfato	7%
8	<u>O</u> , <u>O</u> -bis-(2-cloroetil)- <u>O</u> -7-(3,4-trimetilenocumarinil)fosfato	6%
9	<u>O</u> , <u>O</u> -bis-(2-cloroetil)- <u>O</u> -7-(3,4-tetrametilenocumarinil)fosfato	9%
10	<u>O</u> , <u>O</u> -bis-(2-cloroetil)- <u>O</u> -7-(4-fenilcumarinil)fosfato	8%
11	<u>O</u> , <u>O</u> -bis-(2-cloroetil)- <u>O</u> -7-(3-etil-4-metilcumarinil)fosfato	5%
12	\neq <u>O</u> , <u>O</u> -bis-(2-cloropropil)- <u>O</u> -7-(4-metilcumarinil)fosfato	(n ^o)
13	<u>O</u> , <u>O</u> -bis-(2-cloroetil)- <u>O</u> -7-(4-metilcumarinil)fosforotioato	4%
14	\neq <u>O</u> , <u>O</u> -bis-(3-cloropropil)- <u>O</u> -7-(3-cloro-4-metilcumarinil)fosfato.	(n ^o)
15	<u>O</u> , <u>O</u> -bis-(2-bromoetil)- <u>O</u> -7-(4-metilcumarinil)fosfato	7%
16	<u>O</u> , <u>O</u> -bis-(2-bromoetil)- <u>O</u> -7-(3-cloro-4-metilcumarinil)fosfato	9%
17	<u>O</u> , <u>O</u> -bis-(2-cloropropil)- <u>O</u> -7-(3-cloro-4-metilcumarinil)fosfato	7%
18	<u>O</u> , <u>O</u> -bis-(2-cloroetil)- <u>O</u> -7-(3-fenil-4-metilcumarinil)fosfato	9%
19	<u>O</u> , <u>O</u> -bis-(2-cloroetil)- <u>O</u> -7-(3-bromo-4-metilcumarinil)fosfato	9%
20	<u>O</u> , <u>O</u> -bis-(2-bromoetil)- <u>O</u> -7-(3-bromo-4-metilcumarinil)fosfato	9%
21	\neq <u>O</u> , <u>O</u> -bis-(3-cloropropil)- <u>O</u> -7-(4-metilcumarinil)fosfato	(n ^o)
22	<u>O</u> , <u>O</u> -bis-(2-cloroetil)- <u>O</u> -7-(3,4-pentametilenocumarinil)fosfato	7%
23	<u>O</u> , <u>O</u> -bis-(2-cloroetil)- <u>O</u> -7-(3-bencil-4-metilcumarinil)fosfato.	7%

En los ejemplos marcados con el signo \neq , es decir, los Ejemplos 12, 14 y 21, el producto se obtuvo como aceite.

Los índices de refracción de estos aceites se indican por el símbolo n_D^{20} en la columna que lleva el título "p.f. sin corregir".



272237

p.f. sin corregir	Prepa- ración	Composición del compuesto					
		Encontrado por aná- lisis			Teórico		
		%P	%Cl	%S	%P	%Cl	%S
82-83 ^o	4	6.9	15.1	-	6.8	15.5	-
70-71 ^o	4	7.1	18.8	-	7.6	17.4	-
67-68 ^o	4	7.9	18.3	-	7.6	17.4	-
99-100 ^o	4	7.2	-	-	7.35	-	-
86-87 ^o	4	6.95	15.4	-	7.0	16.0	-
57-58 ^o	4	7.4	17.1	-	7.6	17.4	-
(n _D ²⁰ 1.5390)	1	7.9	17.8	-	7.6	17.4	-
48 ^o	1	8.6	18.9	8.1	7.8	17.9	8.06
(n _D ²⁰ 1.5990)	1	6.85	23.5	-	7.00	24.0	-
71-72 ^o	1	6.7	(34.2Br)	-	6.6	(34.0Br)	-
91 ^o	1	5.9	-	-	6.15	-	-
71 ^o	1	6.8	24.1	-	7.0	24.0	-
92-94 ^o	1	6.5	15.2	-	6.75	15.5	-
92-93 ^o	1	6.84	-	-	6.74	-	-
96-97 ^o	1	5.95	(44.0Br)	-	5.65	(43.7Br)	-
(n _D ²⁰ 1.5368)	1	7.55	17.6	-	7.6	17.4	-
76-77 ^o	4	6.84	16.5	-	7.1	16.3	-
76-78 ^o	3	6.5	15.2	-	6.6	15.1	-

272237



Ejemplo 24

Se preparó una formulación por mezclado de los siguientes componentes para producir una suspensión:

5	<u>O,O</u> ,bis-(2-cloroetil)- <u>O</u> ,7-(3-cloro-4-metilcumarinil) fosfato	12.8%
	Neosyl	12.0%
	Bentonita	1.5%
	Dispersol AC	1.0%
	Benzoato sódico	1.0%
10	Agua	71.7%

Ejemplo 25

15 Se preparó una formulación moliendo los siguientes componentes para producir un polvo mojable:

	<u>O,O</u> ,bis-(2-cloroetil)- <u>O</u> ,7-(3-cloro-4-metilcumarinil) fosfato	50.0%
	Orotan N	3.0%
	Perminal BX	3.0%
20	Hyflo-supercel	44.0%

Ejemplo 26

25 Se preparó una formulación en forma de polvo mojable por mezclado de los siguientes componentes. El Hyflo-supercel se muele con el compuesto órgano-fósforado y mezcla con los otros componentes.

	Fenotiazina (técnica)	88.0%
30	<u>O,O</u> ,bis-(2-cloroetil)- <u>O</u> ,7-(3-cloro-4-metilcumarinil) fosfato	4.4%



Hyflo-supercel	4.4%
Perminal BX	2.0%
Sulfato magnésico, 1,2 % H ₂ O	1.5%

5

Ejemplo 27

Una formulación que comprende un polvo dispersable.

Hidroxinaftoato de bephenio (polvo fino)	4.5 g.
<u>O,O</u> ,bis-(2-cloroetil)- <u>O</u> ,7-(3-cloro-4-metil	
cumarinil)fosfato	0.75 g.
Almidón	0.44 g.
Cetrimida	0.01 g.
Silicato cálcico.	0.05 g.

10

15

El almidón y la mitad del silicato cálcico se mezclaron y se añadieron al hidroxinaftoato de bephenio y el compuesto órgano-fosforado en un mezclador mecánico apropiado. La cetrimida disuelta en una cantidad suficiente de alcohol industrial se mezcló ligeramente en los polvos. La masa húmeda se tamizó y se secó a una temperatura de unos 50 ° para dar gránulos. El resto del silicato cálcico se mezcló luego con los gránulos.

20

Ejemplo 28

25

Se preparó una formulación en forma de una solución de los siguientes ingredientes:

<u>O,O</u> ,bis-(2-cloroetil)- <u>O</u> ,7-(3-cloro-4-metilcu-	
marinil)fosfato	30%
Monosteato de glicerilo	2%
Gliceril formal	68%

30



272237-5 ABR

Ejemplo 29

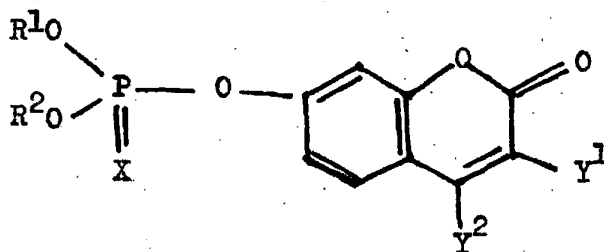
Se preparó O,O,-bis-(2-cloroetil)-O,7-(4-p-nitro
fenil cumarinil) fosfato de una manera análoga al Ejem-
plo 4 y dió un p.f. de 90-92°. Analizado, se encontró que
5 contenía 14,2% de cloro, 6,35% de fósforo (las cantidades
teóricas son 14,5 % de cloro y 6,35% de fósforo).

La presente solicitud que corresponde a la presenta
da en Gran Bretaña, el 9 de Diciembre de 1960, bajo el nú-
mero 42557/60 y 14 de Julio de 1961, número 25532/61, se
10 acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatu
to sobre Propiedad Industrial.

N O T A

15 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Invención en España por VEINTE años, son los siguien-
tes:

20 1ª.- Un método para preparar compuestos órgano-fos-
forados según la fórmula general



25 donde R¹ y R² son iguales o diferentes, cada uno de ellos
es un grupo alcohol que contiene de 1 a 6 átomos de car-
bono y por lo menos uno de dichos grupos R¹ y R² está sus-
tituido con un átomo de halógeno; X es un átomo de oxige-
30

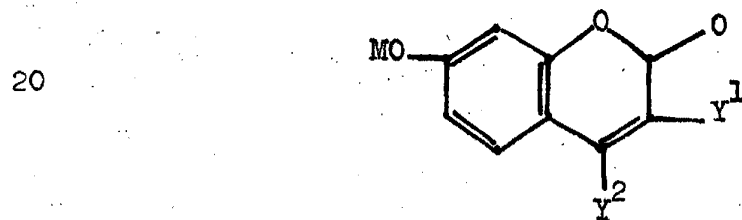
272237.5



no o de azufre e, Y^1 e Y^2 son los mismos o diferentes y cada uno es un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alcohilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo bencilo o fenilo, estando opcionalmente dichos grupos bencilo y fenilo sustituidos en el anillo con uno o más miembros de la clase consistente en átomos de halógeno y grupos alcohilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono y grupos nitro; o Y^1 e Y^2 forman un grupo Y^1-Y^2 que es una cadena de alcohileno que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, comprendiendo dicho método la reacción en presencia de un disolvente adecuado de un compuesto de fósforo de la fórmula general



con un compuesto de cumarina de la fórmula general



25 donde M y Z son grupos o átomos que dan al reaccionar un enlace ester-O.

2º.- Un método según el punto 1º, en el cual R^1 y R^2 son cada uno un grupo alcohilo que contiene 2 ó 3 átomos de carbono y dichos grupos R^1 y R^2 están cada uno sustituido con un átomo de cloro o de bromo.

30 3º.- Un método según el punto 1º, en el cual X es -

272237



oxígeno, Y^1 es un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo o un grupo metilo, etilo o bencilo, e Y^2 es un grupo etilo o metilo o un grupo fenilo sustituido en una o más posiciones con un átomo de cloro.

5 4^a.- Un método según cualquiera de los puntos 1^a, 2^a y 3^a, en el cual Z es un átomo de halógeno y M es un metal alcalino.

10 5^a.- Un método según cualquiera de los puntos 1^a, 2^a y 3^a, en el cual Z es un átomo de halógeno, M es un átomo de hidrógeno y la reacción se lleva a cabo en presencia de un agente fijador de ácido.

6^a.- Un método según los puntos 4^a o 5^a, en el cual el átomo de halógeno es un átomo de cloro.

15 7^a.- Un método según cualquiera de los puntos 1^a, 2^a y 3^a, en el cual Z y M son cada uno un átomo de hidrógeno y la reacción se lleva a cabo en presencia de un agente oxidante y de un agente fijador del ácido.

20 8^a.- Un método para la preparación de una formulación nematocida, que comprende la mezcla de un compuesto orgánico de fósforo como se define en cualquiera de los puntos 1^a, 2^a y 3^a, con un vehículo aceptable para el mismo.

9^a.- Un método para preparar compuestos órgano-fosforados.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.



272237

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 5 ABR. 1962

Alberio de Elizaburu
Por Poder.

G.D.S. *ro*