

PATENTE DE INVENCION

Le A 10 206-Sp

344606



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido fosfórico".

-----

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en Leverkusen-  
Bayerwerk, Alemania.

-----

La presente invención se refiere a  
nuevos ésteres del ácido fosfórico, fosfónico, tio-  
fosfórico, tiofosfónico de derivados del 1,2,4-tria-  
zolintion-(3) con propiedades insecticidas y acarici-  
5. das, así como a un procedimiento para la obtención

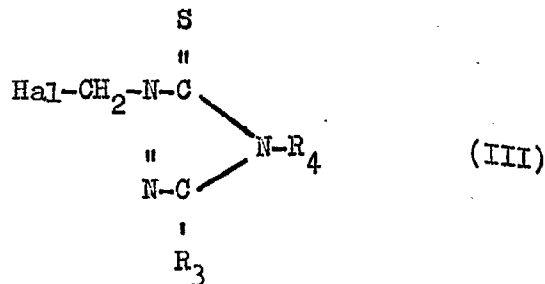


344606

-3-



2-(N-halogenometil-)-1,2,4-triazolintion-(3) de la estructura general (III)

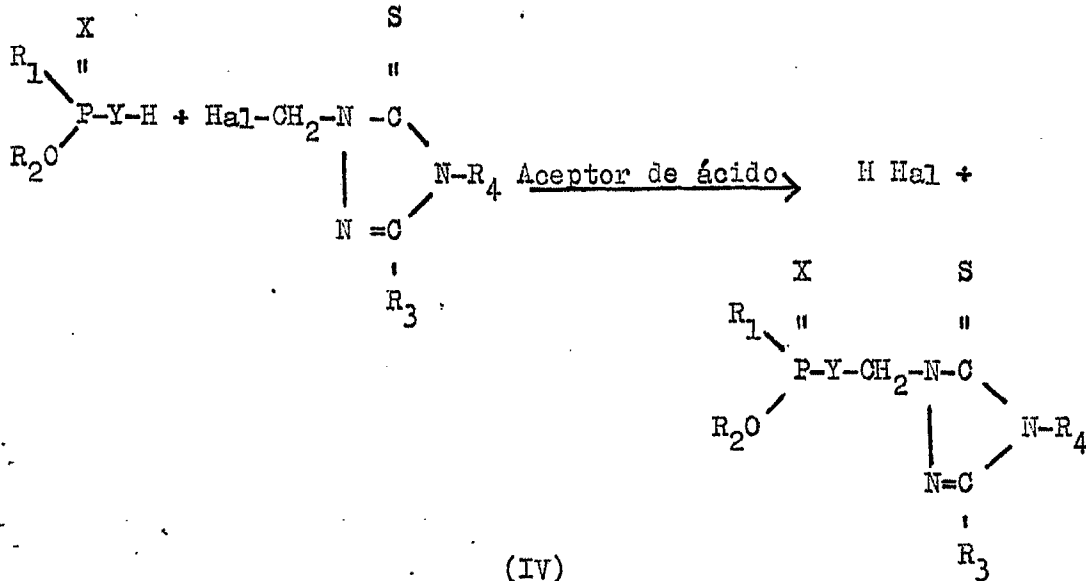


5. En la fórmula arriba mencionada significa  $R_1$  un resto alquilo o alcoxi inferior, recto o ramificado, además el resto fenilo,  $R_2$  significa un radical alquilo inferior, pudiendo  $R_1$  y  $R_2$  ser iguales o distintos,  $R_3$  representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo inferior o el resto fenilo,  $R_4$  significa un átomo de hidrógeno, el radical amino o un radical alquilo inferior, así como un resto fenilo, en caso dado sustituido una o varias veces por átomos de halógeno, grupos nitro, alquilo inferior, alcoxi o alquilo mercapto, mientras que X e Y significan cada vez un átomo de oxígeno o azufre.
- 10.
15. Como se ha podido descubrir también, los derivados del 1,2,4-triazolintion-(3) fosforosos, que se obtienen de acuerdo con la presente invención, se destacan por excelentes propiedades insecticidas y acaricidas. Sorprendentemente poseen los productos de este procedimiento, a este respecto, un efecto considerablemente superior al de los materiales conocidos y comparables de constitución análoga y con efecto en igual sentido. Los compuestos, que se obtienen de acuerdo con la presente invención, repre-
- 20.



sentan por lo tanto un verdadero enriquecimiento de la técnica.

El desarrollo del procedimiento de la presente invención se explica mediante el siguiente esquema de reacción (IV)



En las fórmulas mencionadas en último lugar tienen los símbolos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , X e Y los significados indicados más arriba.

10. Sin embargo significa  $R_1$  preferentemente un resto de alquilo o alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono, tal como el resto metilo, etilo, n- e iso-propilo, n-, iso-, y sec-butilo,  $R_2$  significa preferentemente metilo, etilo así como los distintos restos de propilo y butilo isómeros;  $R_3$  significa, además
15. de hidrógeno, ante todo, un resto alquilo inferior con 1 hasta 4 átomos de carbono o el resto fenilo, mientras que  $R_4$  significa preferentemente hidrógeno, el radical amino, un resto alquilo inferior

344606

-5-



con 1 hasta 4 átomos de carbono así como fenilo, mono-, di- y triclorofenilo, nitrofenilo, cloronitrofenilo, toluilo metoxifenilo y metilmercaptofenilo.

5. Los ésteres del ácido fosfórico, fosfónico, tiofosfórico o ditiofosfórico o tiofosfónico o ditiofosfónico, a emplear según la presente invención como materiales de partida, de la fórmula general (II) arriba mencionada son conocidos por la literatura y también fácilmente accesibles en escala técnica. En el sentido de la presente invención se emplean ante todo en forma de sus sales potásicas, sodicas o amónicas. Como más arriba ya se ha indicado es asimismo posible, emplear en lugar de las sales antes mencionadas, los correspondientes ácidos libres en presencia de los agentes aceptores de ácido usuales. Como estos últimos entran ante todo en consideración los hidróxidos, carbonatos y alcoholatos alcalinos, por ejemplo el hidróxido, carbonato, metilato y etilato potásicos y sódicos,
10. pero también las bases orgánicas terciarias, tales como la trietilamina, dimetilanimilina y la piperidina.
15. 20.

Los derivados del 2-(N-halogenometil-)-1, 2,4-triazolintion-(3), empleados como segundo componente de la reacción, de fórmula (III), se han descrito también en parte en la literatura (vease Chim. heterocikl. Soed. 1965, Nr. 1, pag. 138).

25.

- Siempre que los productos no sean conocidos se pueden obtener en forma usual partiendo de los correspondientes 1,2,4-triazolintiones mediante reacción con formaldehído y ulterior halogenización de los derivados N-hidroximetílicos, obtenidos como
- 30.



productos intermedios, mediante los agentes de halogenización usuales, por ejemplo cloro elemental o haluros de ácido del fósforo o del azufre, preferentemente con ayuda de pentacloruro de fósforo o cloruro de tionilo.

5.

La realización del procedimiento según la presente invención se efectúa preferentemente en presencia de un disolvente o diluyente inerte. Como tales entran prácticamente todos los disolventes en consideración, tales como los hidrocarburos, por ejemplo la bencina, el benceno, el tolueno, el xileno, además, el clorobenceno, el éter, por ejemplo el dietiléter y dibutiléter, pero también el dioxano y el tetrahydrofurano. Se han acreditado especialmente para la mencionada finalidad los alcoholes alifáticos de bajo punto de ebullición, los nitrilos y las cetonas, por ejemplo el metanol, el etanol, el n- y el isopropanol, la acetona, la metiletilcetona, la metilisopropilcetona y la metilisobutilcetona, además el acetonitrilo y el propionitrilo. La reacción según el presente procedimiento se puede realizar dentro de un amplio margen de temperaturas. La reacción se efectúa ya a temperatura ambiente con velocidad suficiente, pero también se puede completar a temperatura más elevada. Por lo general se trabaja entre 20 y 80°C, preferentemente a 40 hasta 50°C.

10.

15.

20.

25.

30.

Como se desprende del esquema de reacción arriba indicado se emplean para la reacción cantidades equimolares de los materiales de partida, así como del agente aceptor de ácido.

344606

-7-

160 1937

- En la mayoría de los casos se emplean sin embargo los correspondientes ésteres del ácido (tio)-fosfórico-(fosfónico) en un exceso de aprox. un 10%. Además, ha demostrado ser conveniente agitar la mezcla de reacción para completar la reacción, una vez reunidos los componentes de partida, aún durante cierto tiempo, en caso dado bajo calentamiento, a las temperaturas arriba mencionadas. En estos casos se obtienen los productos del procedimiento con rendimientos especialmente buenos, así como con una pureza destacada.
- 5.
- 10.

- Los ésteres del ácido fosfórico, fosfónico, tiofosfórico y tiofosfónico que se obtienen de acuerdo con el presente procedimiento poseen, con una toxicidad negligible con relación a los animales de sangre caliente, una eficacia insecticida y acaricida que se inicia con extraordinaria rapidez y es de larga duración. Se emplean por lo tanto con éxito en la protección de las plantas para combatir los perjudiciales insectos chupadores y masticadores, dípteros y ácaros.
- 15.
- 20.

- Entre los insectos chupadores se encuentran principalmente los pulgones (Aphidae) tales como el *Myzus persicae*, *Doralis fabae*, *Rhopalosiphum padi.*, *Macrosiphum pisi* y *Macrosiphum solanifolii*, además los *Cruptomyzus korscheelti*, *Sappaphis mali*, y el *Hyalopterus arundinis* y el *Myzus cerasi*, además las Coccina, por ej. el *Aspidiotus hederæ* y el *Iecanium hesperidum* así como el *Pseudococcus maritimus*; los tisanópteros tales como la *Hercinothrips femoralis* y las chinches por ej. la *Piesma quadrata*, *Dysdercus intermedius*, *Cimex lectu-*
- 25.
- 30.

30 AGO 1957

larius, *Rhodnius prolixus* y *Triatoma infestans* además los cicádidos tales como *Euscelis bilobatus* y *Nephote-ttiz bipunctatus*.

- Entre los insectos masticadores son de mencio-  
 5. nar principalmente las orugas de mariposas (lepidópte-  
 ros) tal como la *Plutella maculipennis*, *Lymantria dis-  
 par*, *Euproctis chrysorrhoea* y *Malacosoma neustria*, ade-  
 más la *Mamestra brassicae* y la *Agrotis segetum*, la  
 10. *Pieris brassicae*, la *Cheimatobia brumata*, *Tortrix viri-  
 dana*, *Laphygma frugiperda* y *Prodenia litura* así como  
 la *Hyponomeuta padella*, *Ephestia Kühniella* y *Galleria  
 mellonella*.

- Asimismo se encuentran entre los coleópteros  
 masticadores los *Sitophilus granarius* = *Calandra gra-  
 naria*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Gastrophysa viridula*,  
 15. *Phaedon cochleariae*, *Meligethes aeneus*, *Byturus tomen-  
 tosus*, *Bruchidius* = *Acanthoscelides obtectus*, *Dermestes  
 frischeri*, *Trogoderma granarium*, *Tribolium castaneum*,  
*Calandra* o *Citophilus zeamais*, *Stegobium paniceum*,  
 20. *Tenebrio molitor*, y *Oxyzaophilus surinamensis*, pero  
 también las clases que viven en el suelo por ej. los  
*Agriotes spec.* y *Melolontha melolontha*; las cucarachas  
 tales como la *Blatella germánica*, *Periplaneta americana*,  
*Laucophaea* o *Rhyparobia madeirae*, *Blatta orientalis*,  
 25. *Blaberus giganteus* y *Blaberus fuscus* así como la *Hens-  
 choutedenia flexivitta*; además los ortópteros tales co-  
 mo por ej. el *Gryllus domesticus*; las termitas tales  
 como la *Reticulitermes flavipes* y los himenópteros ta-  
 les como las hormigas, por ej. el *Lasius niger*.

30. Los dípteros comprenden principalmente las

344606

-9-



- moscas tales como *Drosophila melanogaster*, *Musca domestica*, *Fannia canicularis*, *Phormia aegina*, y *Calliphora erythrocephala* así como el *Stomoxys calcitrans*; además los mosquitos, por ej. los *Aedes aegypti*, *Culex pipiens* y *Anopheles stephensi*.
- 5.
- Entre los ácaros se encuentran principalmente los Tetranychidae tales como *Tetranychus telarius* = *Tetranychus althaeae* o *Tetranychus urticae* y el *Paratetranychus pilosus* = *Panonychus ulmi*, los ácaros de agallas por ej. *Eriophyes ribis* y los tarsonémidas por ej. el *Hemitarsonemus latux* y *Tarsonemus pallidus*; finalmente las garrapatas tales como *Ornithodoros moubata*.
- 10.
- Según su finalidad de empleo se pueden transformar los nuevos materiales activos en las formulaciones usuales tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se preparan en la forma usual, por ej. mezclando los materiales activos con agentes de carga, es decir, disolventes líquidos y/o materiales vehículo sólidos, en caso dado empleando agentes tensioactivos, es decir, agentes de emulsión y o dispersión, pudiéndose por ejemplo, en el caso de utilizar agua como diluyente, emplear en caso dado disolventes orgánicos, como auxiliares de la solución. Como disolventes líquidos entran principalmente en consideración: los aromatos (por ejemplo el xileno, benceno), los aromatos clorados (por ej. los clorobencenos), las parafinas (por ej. las fracciones del petróleo crudo) los alcoholes (por ej. el metanol, el butanol) los disolventes fuertemente polares tales
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

344606

-10-



30 MAR.

- como la dimetilformamida y el dimetilsulfóxido así como el agua; como materiales vehículos sólido: las harinas de los minerales naturales (por ej. la caolina las arcillas, el talco, la creta) y las harinas minerales sintéticas (por ej. el ácido silícico altamente disperso, los silicatos); como agentes de emulsión: los emulsionadores no ionógenos y aniónicos, tales como el éster polioxietilénico del ácido graso, el éster polioxietilénico del alcohol graso y, por ej. el alquilaril-poliglicóleter, los alquilsulfonatos y los arilsulfonatos) como agentes de dispersión por ej. la lignina, las deslixiviaciones sulfíticas y la celulosa metílica.
- 5.
- 10.

- Los materiales activos según la presente invención se pueden encontrar en las formulaciones en mezcla con otros materiales activos conocidos. Las formulaciones contienen por lo general entre 0,1 y 95% en peso de material activo, preferentemente entre 0,5 y 90%.
- 15.

- Las concentraciones de material activo pueden variar entre amplios márgenes. Por lo general se emplean concentraciones de 0,00001% hasta 20%, preferentemente 0,01% hasta 5%.
- 20.

- Los materiales activos se pueden emplear como tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de aplicación preparadas de ellas, tales como soluciones, listas para su empleo, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones polvos pulverizables, pastas, polvos solubles espolvoreables y granulados. Su aplicación se realiza en la forma usual, por
- 25.
- 30.

344606



-11-

ejemplo mediante riego, aspersion, nebulización, gasificación, fumigación, esparción, espolvoreado, etc.

5. La aplicación de los productos del presente procedimiento en el sector veterinario se efectúa en la forma usual por ej. mediante aplicación oral en forma de tabletas, cápsulas, brebajes, gránulos, mediante aplicación dermal, por ej. mediante inmersión, pulverización, riego, o espolvoreado
10. o mediante aplicación parenteral por ej. en forma de inyección.

15. El excelente efecto de los compuestos que se obtienen según el presente procedimiento al ser utilizados contra un gran número de insectos perjudiciales, así como la superioridad observada en relación con esto en los productos del presente procedimiento en comparación con los preparados de constitución análoga, conocidos, se desprenden de los siguientes resultados de los ensayos:

20. Ejemplo A -

Ensayo con Drosophila

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionador: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol-éter.

25. Para la obtención de un preparado de material activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de material activo con la cantidad de disolvente señalada, que contiene la cantidad de emulsionador indicada, y el concentrado se diluye con agua a la concentración
30. deseada.

344606

-12-



5. 1 cc del preparado de material activo se aplica con una pipeta sobre un disco de papel filtrante de 7 cm. de diámetro. Este se coloca húmedo sobre un vaso en el cual se encuentran 50 moscas *Drosophila melanogaster* y se cubre con una placa de cristal.

Después de los tiempos indicados se determina en % el grado de muertes. Aquí significa 100% que se mataron todas las moscas, 0% significa que no se mató ninguna mosca.

10. Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los tiempos de evaluación y el grado de muertes se desprenden de la tabla 1 a continuación:

344606

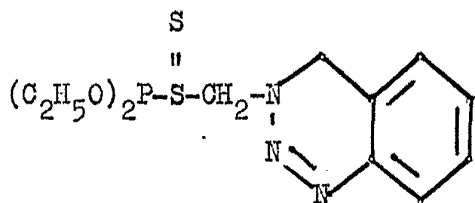
-13-

T A B L A 1



30 AGO 1951

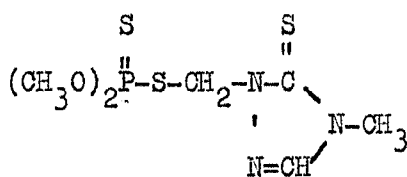
Material activo (Constitución)	Concentración del material activo en %	Grado de muertes en % después de 24 horas
-----------------------------------	--	---



0,1

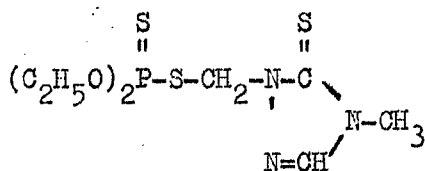
0

(Preparado de comparación conocido  
según la patente alemana 927.270)



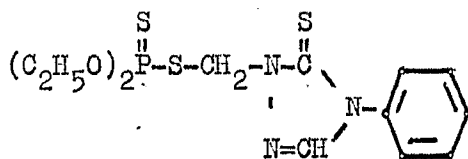
0,1

98



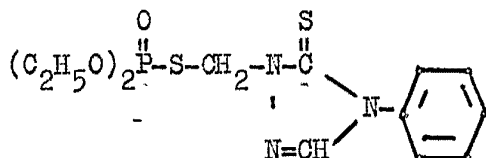
0,1

100



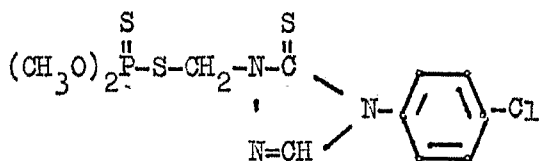
0,1

100



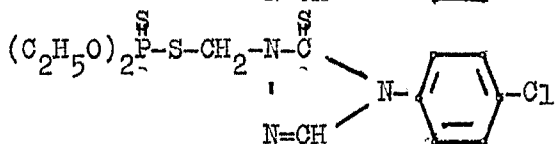
0,1

98



0,1

90

0,1  
0,01100  
90

Ejemplo B -

Ensayo con larvas de *Phaedon*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionador: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol-  
éter

5.

Para la obtención de un preparado de material activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de material activo con la cantidad de disolvente señalada, que contiene la cantidad de emulsionador indicada, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10.

Con el preparado de material activo se rocían las hojas de repollo (*Brassica oleracea*) hasta estar húmedas como del rocío y se infestan con larvas del *Phaedon cochleariae*.

15.

Después de los tiempos indicados se determina en % el grado de muertes. Aquí significa 100% que se mataron todas las larvas, 0% significa que no se mató ninguna larva.

20.

Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla 2 a continuación:



344606

-16-



Ejemplo C -

Ensayo con Myzus (efecto por contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionador: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol-  
éter

5.

Para la obtención de un preparado de material activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de material activo con la cantidad de disolvente señalada, que contiene la cantidad de emulsionador indicada, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10.

Con el preparado de material activo se rocían hojas de repollo (*Brassica oleracea*) hasta estar húmedas como de rocío y que están fuertemente infestadas con las larvas *Myzus persicae*.

15.

Después de los tiempos indicados se determina en % el grado de muertes. Aquí significa 100% que se mataron todos los pulgones, 0% significa que no se mató ningún pulgón.

20.

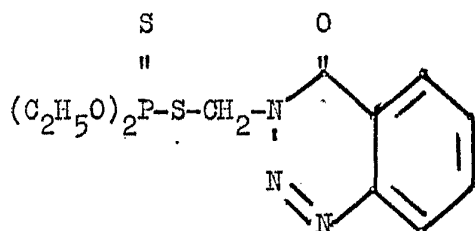
Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla 3 a continuación:

# 344606

-17-

T A B L A 3

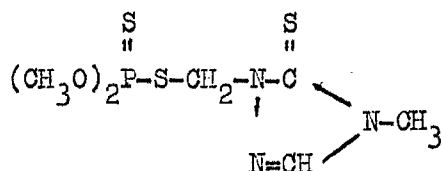
Material activo (Constitución)	Concentración del material activo en %	Grado de muertes en % después de 24 horas
-----------------------------------	--	---



0,1  
0,01

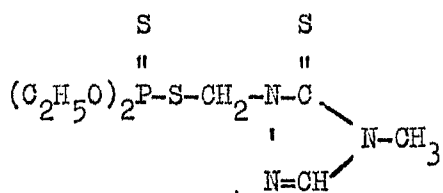
100  
50

(Preparado de comparación conocido  
según la patente alemana 927.270)



0,1  
0,01  
0,001

100  
99  
40



0,1  
0,01  
0,001

100  
100  
99



Ejemplo D -

Ensayo con Tetranychus

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionador: 1 parte en peso de éter alquilarilpoli-  
glicoléter

5.

Para la obtención de un preparado de material activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de material activo con la cantidad de disolvente señalada, que contiene la cantidad de emulsionador indicada, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10.

Con el preparado de material activo se rociaban plantas de judías (*Phaseolus vulgaris*) que tienen aproximadamente una altura de 10 - 30 cm, húmedas hasta gotear. Estas plantas de judías están fuertemente infestadas con el ácaro *Tetranychus telarius* en todos los estados de desarrollo.

15.

Después de los tiempos indicados se determina la eficacia del preparado de material activo contando los animales muertos. El grado de muertes así obtenido se indica en %. 100% significan que se mataron todos los ácaros, 0% significa que no se mató ningún ácaro.

20.

Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla 4 a continuación:

25.





344606

-21-



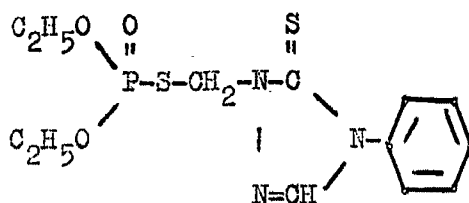
Análisis:

Calculado para  $C_8H_{16}N_3O_2PS_3$  (peso molecular = 313)

C	H	N	P
30,66%;	5,15%;	13,41%;	9,91%;

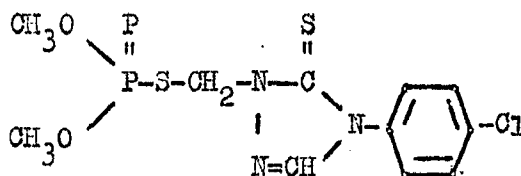
5. Hallado: 30,23%; 5,52%; 13,12%; 9,72%;

Ejemplo 3 -



10. Una mezcla de 12,6 g de 2-(N-clorometil)-4-fenil-1,2,4-triazolintion-(3), 10,5 g de amonio ácido 0,0-dietil-tiofosfórico y 150 cc etanol se agitan durante 12 horas a 50°C. A continuación se separa de las sales inorgánicas precipitadas y el residuo se evapora. Este último se solidifica en forma cristalina después de reposar algún tiempo. Se obtienen 14 g 0,0-dietil-S-[4-fenil-1,2,4-triazolin-tion-(3)-2-il-metil]-tiofosforato que, después de recrystalizar en benceno, funde a 64°C.
- 15.

Ejemplo 4 -



20. 12 g de 2-(N-clorometil)-4-(4'-clorofenil)-1,2,4-triazolin-tion-(3) se agitan en 150 cc de metanol junto con 8,7 g de amonio ácido 0,0-dimetiltionotiofos-



fórico durante 48 horas a 50°C. Después de enfriar la mezcla se separan las sales inorgánicas precipitadas y del filtrado se evapora el metanol. El residuo que queda cristaliza después de reposar algún tiempo y funde entonces a 91°C. Se obtienen así 17,2 g de 0,0-dimetil-S- $\int$ 4-clorofenil-1,2,4-triazolintion-(3)-2-il-metil $\int$ -tionotiofosforato.

5.

En forma análoga se obtiene el correspondiente 0,0-dietil-S- $\int$ 4-clorofenil-1,2,4-triazolintion-(3)-2-il-metil $\int$ -tionotiofosforato como aceite incoloro.

10.

Análisis:

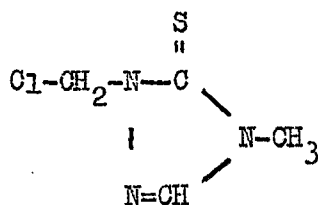
Calculado para  $C_{13}H_{17}ClN_3O_2PS_3$  (peso molecular = 410,5)

C	H	N	P
38,09%	4,18%	10,26%	7,58%

15.

Hallado: 37,82%; 4,50%; 10,01%; 7,43%;

Los derivados del 2-(N-halógeno-metil)-1,2,4-triazolintion-(3), necesarios como materiales de partida, se pueden obtener, por ejemplo como sigue:



20.

A una solución de 6,9 g de sodio en 500 cc de etanol se agregan 31,5 g de 4-metiltiosemicarbacida, así como 24 g de formiato de etilo, y la mezcla se agita a continuación durante la noche a 80°C (temperatura del baño). Después de enfriar se evapora la mezcla de reacción, el residuo se recoge en agua y mediante

344606

-23-

30 AGO



adición de ácido acético a la solución acuosa se precipita el 4-metil-1,2,4-triazolintion-(3). Después de recrystalizar en agua funde el compuesto a 171°C. El rendimiento asciende a 23 g.

5. El producto intermedio así obtenido se disuelve en 500 cc de etanol y la solución, después de agregar 6 g de paraformaldehído así como 1 g de hidróxido potásico, se calienta durante un tiempo más largo hasta hervir. Después de enfriar la mezcla ésta se evapora, el residuo se recrystaliza en etanol y se obtienen 20 g de 2-(N-hidróxido-metil)-4-metil-1,2,4-triazolintion-(3) del punto de fusión 131°C.
- 10.
- El compuesto mencionado en último lugar se disuelve en 200 cc de tolueno y esta solución se trata, después de agregar 1 cc de dimetilformamida, con 12 cc de cloruro tiónílico. Después de que la mezcla de reacción ha sido calentada durante varias horas hasta terminar el desarrollo de gas a 90°C, se separa el tolueno por destilación. De esta manera se obtienen 21 g de 2-(N-clorometil)-4-metil-1,2,4-triazolintion-(3). Después de recrystalizar en metanol funde el producto a 117°C.
- 15.
- 20.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
30. corresponde a una Solicitud de Patente presentada en

344606

-24-

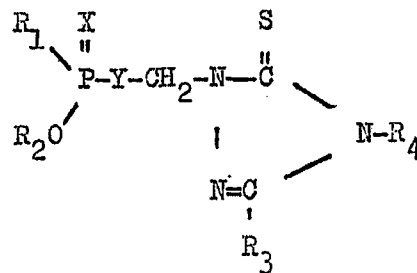


Alemania nº F 50 078 IVd/12p de 30 de agosto de 1966, más ejemplos 5 a 7 de 2 de diciembre de 1966 acogién- dose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que cons- tituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España:

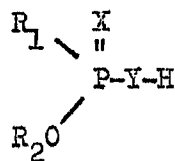
5.

"Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido fosfórico"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª - Procedimiento para la obtención de és- teres del ácido fosfórico, (fosfónico, tiofosfórico, tio- fosfónico), de fórmula



caracterizado porque los ésteres del ácido fosfórico, fosfónico, tiofosfórico, tiofosfónico de fórmula ge- neral



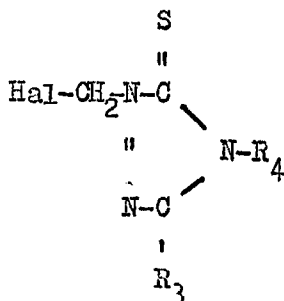
15.

se hacen reaccionar en forma de las correspondientes sales alcalinas o amónicas; o bién en presencia de agentes aceptores de ácido, con derivados del 2-(N- halogenometil)-1,2,4-triazolin-tion-(3) de fórmula

344606

-25-

general.



5. significando en las fórmulas arriba  $R_1$  un resto recto o ramificado de alquilo inferior o bien alcoxi, además el resto fenilo,  $R_2$  un radical alquilo inferior, pudiendo ser  $R_1$  y  $R_2$  iguales o distintos,  $R_3$  un átomo de hidrógeno, un radical alquilo inferior o el resto fenilo,  $R_4$  un átomo de hidrógeno, el radical amino o un radical alquilo inferior, así como un resto fenilo, en caso dado sustituido 1 o varias veces por átomos de halógeno, radicales nitro alquilo inferior, alcoxi o alquilomercapto, mientras X e Y significan cada vez un átomo de oxígeno o de azufre y Hal un átomo de halógeno.
- 10.

15. 2ª - Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido fosfórico, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

**30 ABO. 1967**

FARBENFABRIKEN BAYER AG. GESELLSCHAFT,

A. GOMEZ ACEBO Y MODET

ap. p. Firmado por ENCARNACION BRAVO