



Case 5a-3022+A

377915

SECCION TECNICA	
CLASE	ADICION DE C
SUBCLASE	A01
	M

CERTIFICADO DE ADICION

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 358.654" por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ESTERES" a favor de la firma AGRIPAT S.A., residente en BASILEA (Suiza),

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

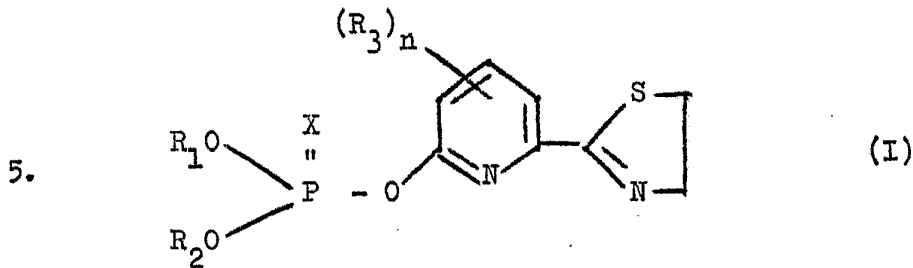
La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevos ésteres de ácido tiazolinil-piridil-fosfórico y tiazolinil-piridil-tiofosfórico.

Estos nuevos ésteres de ácido tiazolinil-piridil-fosfórico y tiazolinil-piridil-tiofosfórico insecticidas, acaricidas y nematocidas corresponden a la fórmula I;

POOR QUALITY



377915



En esta fórmula:

10.  $R_1$  y  $R_2$  significan, independientemente entre sí y cada una, un radical alquílico inferior, o un radical alquílico inferior substituido mediante halógeno o alcoxi inferior,

$R_3$  significa halógeno o un radical alquílico inferior,

X significa oxígeno o azufre y

n significa un número entero de 0 a 2.

15. En la fórmula general I son de comprender bajo radicales alquílicos inferiores  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  aquellas con de 1 a 4 átomos de carbono, como por ejemplo el radical metílico, etílico, un radical propílico o butílico;  $R_3$  es de preferencia un radical metílico o etílico. Bajo un radical haloalquílico ( $R_1$  y  $R_2$ ) son asimismo de comprender radicales con de 1 a 4 átomos de carbono, que están substituidos una o varias veces de preferencia mediante cloro y/o bromo. Los substituyentes alcoxi de los radicales

20.

25.

377915 = 3 =

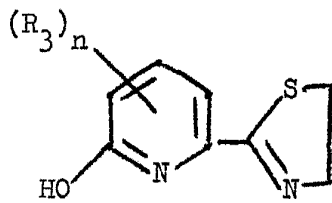


# 377915

alquílicos  $R_1$  y  $R_2$  inferiores muestran asimismo de 1 a 4 átomos de carbono. Bajo halógeno es de comprender en especial cloro o bromo.

Los nuevos ésteres de la fórmula general I  
5. se preparan de acuerdo con la invención al hacer reaccionar un compuesto tiazolinílico de la fórmula general II

10.

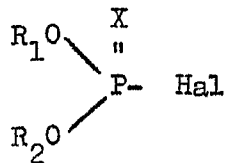


(II)

15.

en presencia de una base, o una sal de metal alcalino o de metal alcalinoterreo, de uno de tales compuestos tiazolinílicos, con un haluro de ácido fosfórico de la fórmula general III:

20.



(III)

25.

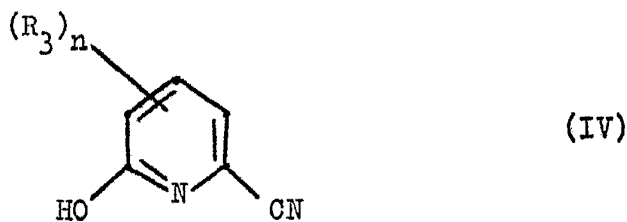
en donde en las fórmulas II y III, los símbolos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , X y n tienen las significaciones indicadas bajo la fórmula I y Hal significa cloro o bromo.



377915

Además los nuevos ésteres de ácido fosfórico y tiofosfórico de la fórmula general I también pueden prepararse al transformar un compuesto cianopiridínico de la fórmula general IV:

5.



10.

en la que

$R_3$  y  $n$  son como se ha definido bajo la fórmula I, o una sal de este compuesto cianopiridínico con un haluro de ácido fosfórico de la fórmula general III:

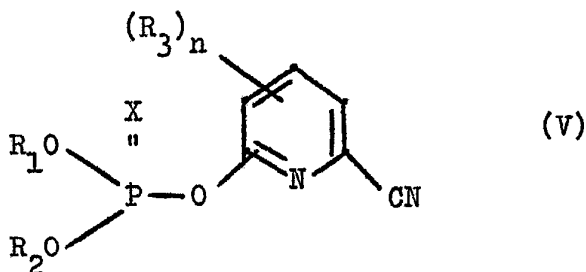
15.  
20.  
25.

15.



20.

en una 2-fosforiloxi o bien 2-fosforiltio-6-ciano-piridina de la fórmula general V:



25.

5 =

377915



y al hacer reaccionar esta última con sisteamina ( $\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ) para formar el éster del ácido tiazolinil-piridilfosfórico de la fórmula I correspondiente, en donde en las fórmulas III y V, los símbolos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , X, n y Hal tienen las significaciones indicadas bajo las fórmulas I y III.

5.

En este procedimiento es ventajoso a causa de la sensibilidad de la sisteamina frente a la luz, realizar la reacción con el producto intermedio de la fórmula V en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo bajo nitrógeno. Además, se puede disminuir o impedir la descomposición de la sisteamina cuando se disuelve en calidad de sal de adición, por ejemplo como clorhidrato o bromohidrato, en un disolvente asento de agua y luego se transforma mediante adición de una base fuerte, por ejemplo gas amoniacal, sucesivamente en la base libre, y se hace reaccionar en esta solución con el producto intermedio de la fórmula V.

10.

15.

Los dos procedimientos arriba descritos se realizan de preferencia en presencia de disolventes o diluentes inertes frente a los participantes en la reacción, por ejemplo en presencia de cetonas, como acetona, metiletilcetona, éteres y compuestos etéreos, alcoholes, amidas, hidrocarburos e hidrocarburos halogenados. En caso de que la reacción de la tiazolinil-piridina de la fórmula II o bien de la cianopiridina de la fórmula IV con un haluro de ácido fosfórico de la fórmula III se realice en presencia de una

20.

25.



377915

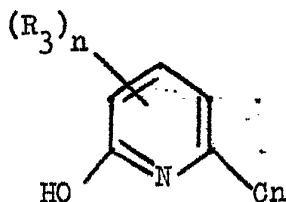
base, pueden entrar en consideración de preferencia bases inorgánicas, como hidróxidos o carbonatos de metales alcalinos o alcalinoterreos o de amonio, además asimismo bases orgánicas, como aminas terciarias. Si para la reacción se

5. utiliza una sal de la 2-hidroxitiazolinilpiridina, se citan en primer lugar las sales de metales alcalinos o de metales alcalinoterreos, la sal de amonio y las sales de bases orgánicas fuertes.

10. Los nuevos ésteres de ácido fosfórico de la fórmula I son sustancias estables y parcialmente cristalinas, que son bien solubles en disolventes orgánicos. Forman con ácidos inorgánicos y con ácidos sulfónicos orgánicos, sales de adición, por ejemplo con hidrácidos, ácidos fosfóricos, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido perclórico, ácido alcan-sulfónico, etc.

15. Los compuestos de 2-hidroxi-6-tiazolinil-(2')-piridina utilizados como materias de partida, de la fórmula general II son compuestos nuevos, pueden prepararse según varios métodos:

20. (a) los nuevos compuestos de 2-hidroxi-6-tiazolinil-(2')-piridina de la fórmula II se preparan ventajosamente al hacer reaccionar un compuesto de cianopiridina de la fórmula general IV:



25.

377915 =



377915

en la que

$R_3$  y  $n$  son como se ha definido bajo la fórmula I, con cisteamina ( $HS-CH_2-CH_2-NH_2$ ).

- En lugar de hacer reaccionar un compuesto de
5. cianopiridina de la fórmula IV directamente con cisteamina, puede transformarse primero con alcoholes alifáticos en los aminoéteres correspondientes, éstos muestran en lugar del grupo ciano en la fórmula IV, un grupo  $-C \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{R}_4 \end{matrix}$ , en el que

- $R_4$  significa el radical alcoxi del alcohol alifático. Estos
10. aminoéteres se hacen reaccionar con cisteamina para formar los derivados de la fórmula II.

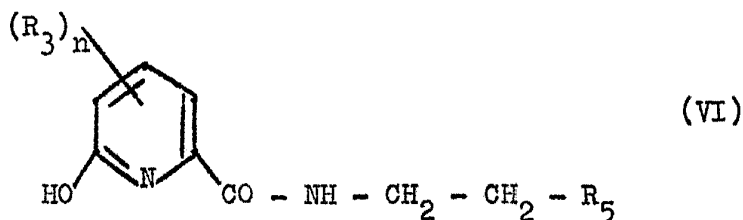
La cisteamina necesaria para este procedimiento y sus variantes puede formarse asimismo "in situ" a partir de etilenimina y sulfuro de hidrógeno.

15. (b) Según otro método puede alcanzarse a las nuevas tiazolinil-piridinas de la fórmula II, al transformar una cianopiridina de la fórmula IV con sulfuro de hidrógeno en la tioamida correspondiente, en la que el grupo ciano de la cianopiridina está substituido por el grupo tiocarbamoilo  $-C \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{S} \end{matrix}$ , y esta tioamida se hace reaccionar luego con
20. una beta-haloetilamina o una sal de esta última para formar tiazolinil-piridina de la fórmula II.



c) Además se pueden preparar las nuevas tiazolinil-piridinas de la fórmula II asimismo al hacer reaccionar la beta-hidroxiethylamida o una beta-haloethylamida de un ácido piridincarboxílico substituido de la fórmula general VI:

5.



10.

en la que

$R_5$  significa un grupo hidroxílico o un átomo de halógeno, y

$R_3$  y  $n$  son como se ha definido bajo la fórmula I, con un pentasulfuro de fósforo.

15.

Los métodos a), b) y c) antes citados para la preparación de las nuevas materias de partida de la fórmula II se realizan de preferencia en presencia de disolventes o diluentes inertes frente a los participantes en la reacción, por ejemplo en presencia de cetonas, como acetonas, metiletilcetona, de éteres, alcoholes, amidas, hidrocarburos e hidrocarburos halogenados, etc.

20.

Las tiazolinil-piridinas de la fórmula general II, son sustancias estables, solubles en disolventes orgánicos, y que cristalizan bien.

25.

377915



Los ensayos de acción con los compuestos de la fórmula general I y sus sales en insectos, nemátodos y arácnidos dan que estas materias activas poseen una acción desde buena hasta muy buena por contacto y por ingestión, enlazada con acción sistémica.

5.

Así se determina que las substancias activas de la fórmula general I y sus sales muestran una acción característica permanente contra las familias Muscidae, Stomoxidae y Culicidae, por ejemplo contra moscas (*Musca domestica*), normalmente sensibles y polivalentemente resistentes, tábanos (*Stomoxys calcitrans*) y mosquitos (por ejemplo *Aedes aegypti*, *Culex fatigans*, *Anopheles stephensi*), contra insectos de las familias Curculionidae, Bruchidae, Dermestidae, Tenebrionidae y Chrysomelidae, por ejemplo escarabajo de los granos (*Sitophilus granarius*), escarabajo de las despensas (*Bruchidius obtectus*), desmestos (*Dermestes vulpinus*), escarabajo de la harina (*Tenebrio molitor*), escarabajo de la patata (*Leptinotarsa decemlineata*) y sus estadios de larva, contra insectos de la familia de los Pyralidae, por ejemplo orugas de la pdilla (*Ephestia kühniella*), de la familia de las Blattidae, por ejemplo cucarachas (*Phyllodromia germanica*, *Periplaneta americana*, *Blatta orientalis*), de la familia de las Aphididae, por ejemplo pulgones (*Aphis fabae*), de la familia de las Pseudococcidae, por ejemplo piojos (*Planococcus citri*) y de la familia de las Locustidae,

10.

15.

20.

25.



# 377915

por ejemplo langosta migratoria (*Locusta migratoria*) los experimentos mostraron asimismo un efecto sistémico en los pulgones y en las langostas migratorias.

5. Asimismo las materias activas de la fórmula I de acuerdo con la invención poseen una buena acción frente a los estadios de larvas y adultos de arácnidos, en especial garrapatas, por ejemplo de las familias de las Ixodidae y las Argasidae.

10. Los nuevos compuestos de la fórmula I poseen además propiedades extremadamente buenas nematocidas y sistémiconematocidas frente a los siguientes nemátodos parásitos de las plantas: *Meloidogyne* spp., *Heterodera* spp., *Ditylenchus* spp., *Pratylenchus* spp., *Paratylenchus* spp., *Anguina* spp., *Helicocotylenchus* spp., *Tylenchorhynchus* spp., *Rotylenchulus* spp., *Tylenchulus semipenetrans*, *Radopholus similis*, *Belonolaimus* spp., *Trichodorus* spp., *Longidorus* spp., *Aphelenchoides* spp., *Xiphinema* spp.

15. En mezcla con sinergistas y materias auxiliares de acción similar, como éster dibutílico de ácido succínico, butóxido de piperanilo, aceite de oliva, aceite de cacahuete, etc., se extiende el espectro de acción de las materias activas según la invención y en especial se mejora la acción insecticida y acaricida. Además se extiende esencialmente y se adapta a las condiciones dadas a la acción insecticida todavía mediante adición de
- 20.
- 25.

377915



5. otros insecticidas, como por ejemplo ésteres y amidas de ácido fosfórico, de ácido fosfónico, de ácido tiofosfórico y de ácido ditiofosfórico, ésteres de ácido carbámico, hidrocarburos halogenados, como diclorodifeniltricloroetano y sus análogos, piretrinas y sus sinergistas.

10. Los ejemplos siguientes aclaran la preparación de las materias activas de acuerdo con la invención, o bien de las materias de partida. Las temperaturas se indican en grados Celsius. La tabla siguiente contiene otros ejemplos de fosfatos y tiofosfatos tiazolinil-piridílicos, que se prepararon según el método descrito.

EJEMPLO 1

15. Se calienta a temperatura de reflujo durante 1 hora una suspensión de 3,6 gramos de 2-hidroxi-6-ciano-piridina y 4,2 gramos de carbonato potásico en 50 cc de metiletilcetona, se trata a 70° con una solución de 5,0 gramos de ester dimetílico de ácido clorotiofosfórico en 10 cc de metiletilcetona y a continuación se calienta durante 4 horas a temperatura de reflujo. Tras el enfriado se filtra la parte sólida, lo filtrado se concentra en vacío hasta sequedad. El residuo se fija con éter, se lava con solución de hidróxido sódico 2 n y agua. Tras el secado y destilación del disolvente permanece como aceite el tiofosfato de O,O-dimetil-O-[6-ciano-piridilo(2)], que se elabora ulteriormente sin otra purificación. En una
- 20.
- 25.

2 4 6 8 10 12 =

377915



solución de 7,4 gramos de clorhidrato de cisteamina en 100 cc de metanol exento de agua se hace pasar a 5-10°, durante 30 minutos, gas de amoniaco. A continuación se elimina el amoniaco en exceso mediante paso de gas de nitrógeno. Luego a la solución de cisteamina se adiciona una solución de 10,5 gramos de tiofosfato de O,O-dimetil-O-[6-ciano-piridilo(2)], en 15 cc de metanol. La mezcla reaccional se calienta a temperatura de reflujo durante 5 horas bajo nitrógeno y a continuación se filtra caliente. Lo filtrado se concentra hasta sequedad en vacío y el residuo se extrae con éter. Después el extracto de éter se lava hasta neutralidad con agua, se seca y luego se destila. Se obtiene el tiofosfato de O,O-dimetil-O-[6-(2'-tiazolinil)-piridilo(2)] como aceite amarillo claro.

EJEMPLO 2

A una solución de 6,3 gramos de clorhidrato de cisteamina en 50 cc de etanol absoluto se introduce a gotas a 5-10°, 5,6 gramos de trietilamina. A continuación se agita durante 1 hora sin refrigeración. Luego se adiciona 6 gramos de 2-hidroxi-6-ciano-piridina. La mezcla reaccional se hierve a reflujo durante 16 horas, se filtra caliente y se concentra. El residuo viscoso, la (2-hidroxi-6-(2'-tiazolinil)-piridino), se hace reaccionar ulteriormente sin purificación.

Se calienta durante 3 horas a temperatura de reflujo una suspensión de 9 gramos de 2-hidroxi-6-(2'-tiazolinil)-

377915

= 13 =



377915

- piridina y 6,9 gramos de carbonato potásico en 140 cc de metiletilcetona, se trata a 70° y en forma de gotas con una solución de 9,4 gramos de éster dietílico del ácido clorotiofosfórico en 10 cc de metiletilcetona y a continuación se
5. calienta durante 18 horas a temperatura de reflujo. Tras el separado del cuerpo sólido se concentra hasta sequedad en vacío lo filtrado; el residuo se fija en 350 cc de éter, se lava con solución al 5% de bicarbonato sódico y agua. La capa de éter se seca a continuación y se destila el disolvente. Para
10. la purificación se cromatografía el producto bruto así obtenido sobre una columna de gel siliceo. El tiofosfato de O,O-dietil-O-[6-(2'-tiazolinil)-piridilo(2)], se obtiene como aceite amarillo claro,  $n_D^{20} = 1,5641$ .

Los compuestos relacionados a continuación de la fórmula I se preparan según los ejemplos previos.

15.

15.

15.

15.

15.

15.

15.

15.

15.



377915

Compuestos	Datos físicos
1. tiofosfato de O,O-di-n-propil-O-[6-(2'-tiazolinil)-piridilo-(2)]	
5. 2. tiofosfato de O,O-di-n-butil-O-[6-(2'-tiazolinil)-piridilo-(2)]	
3. tiofosfato de O,O-dietil-O-[3-cloro-6-(2'-tiazolinil)-piridilo-(2)]	
4. tiofosfato de O,O-dietil-O-[3-bromo-6-(2'-tiazolinil)-piridilo-(2)]	
10. 5. tiofosfato de O,O-dimetil-O-[3(5)-metil-6-(2'-tiazolinil)-piridilo-(2)]	
6. tiofosfato de O,O-dietil-O-[4-metil-6-(2'-tiazolinil)-piridilo-(2)]	
7. tiofosfato de O-metil-O-isopropil-O-[6-(2'-tiazolinil)-piridilo-(2)]	
15. 8. tiofosfato de O,O-dialil-O-[6-(2'-tiazolinil)-piridilo-(2)]	
9. tiofosfato de O,O-di-beta-cloroetil-O-[6-(2'-tiazolinil)-piridilo-(2)]	
10. 10. tiofosfato de O,O-dimetoxietil-O-[6-(2'-tiazolinil)-piridilo-(2)].	

20. La preparación según la invención de los agentes insecticidas, nematocidas y acaricidas que contienen las nuevas materias activas de la fórmula general I se efectúa en forma de por sí conocida mediante mezcla íntima y molienda de las materias activas de la fórmula general I con vehículos apropiados, eventualmente bajo adición de agentes de disper-

25.



377915

sión y disolventes inertes frente a las materias activas. Las nuevas materias activas pueden elaborarse en las siguientes formas de presentación:

Formas de presentación sólidas: agentes de espolvoreo,

5. \ agentes de dispersión, granulados (granulados de relleno, granulados de impregnación y granulados homogéneos;

concentrados de materia activa dispersables en agua:

10. polvos de rociado (wetable powder), pastas, emulsiones;

formas de presentación líquidas: soluciones, aerosoles.

La concentración en materia activa en estos agentes asciende hasta el 90%, de preferencia de 0,01 a 80%. La concentración de aplicación de las materias activas en los agentes listos para el uso asciende en el empleo táctico en general a aproximadamente por debajo del 2%, de preferencia de 0,01 a 1%. Los agentes según la invención se pueden mezclar con otras materias activas o agentes biocidas. Así, los nuevos agentes pueden contener además de las materias activas citadas de la fórmula general I y sus sales, por ejemplo otros insecticidas y acáricidas, además asimismo fungicidas, bactericidas, fusicistáticos, bacteriostáticos o nematocidas para la ampliación del espectro de acción. Los agentes según la invención pueden contener además todavía abonos, microelementos, etc.

25.



= 16 =



377915

Las nuevas materias activas se utilizan para la desinfección del suelo en forma de agentes sólidos o líquidos. Para la desinfección del suelo son en especial ventajosos aquellos agentes que garantizan una distribución homogénea

5. de la materia activa sobre una capa de terreno que alcanza de 15 a 20 cm de profundidad. La forma y modo de aplicación dependen en especial de la clase de parásitos del terreno a combatir, del clima y de las condiciones del terreno. Ya que las nuevas materias activas no son fitotóxicas y no perjudican la germinación, pueden utilizarse asimismo inmediatamente sin considerar un tiempo de carencia antes o después de la siembra o plantío. Asimismo se pueden tratar con los nuevos agentes cultivos de plantas ya existentes. Ya que las materias activas poseen las propiedades de acción sistemática expresadas, la aplicación puede efectuarse asimismo solamente sobre partes de plantas aéreas.
- 10.
- 15.

Las formas de preparación siguientes de antiparasitarios según la invención aclaran la invención. Mientras no se indique lo contrario, las partes significan partes en peso.

20. Agente para espolvoreo

Para la preparación de un agente para espolvoreo a) al 10% y b) al 2% se utilizan los componentes siguientes:

17 =



377915

5. a) 10 partes de tiofosfato de O,O-dimetil-O-[6-(2'-tiazolinil)-piridilo(2)],  
5 partes de ácido silícico altamente disperso,  
85 partes de talco;
- b) 2 partes de tiofosfato de O,O-dietil-O-[6-(2'-tiazolinil)-piridilo(2)],  
1 parte de ácido silícico altamente disperso,  
97 partes de talco.

10. Las materias activas se mezclan y muelen con los vehículos. Los agentes de espolvoreo obtenidos son apropiados por ejemplo para la lucha contra cucarachas y hormigas en viviendas.

Agente de dispersión

15. Para la preparación de un agente de dispersión al 25% se utilizan los componentes siguientes:

- 25 partes de tiofosfato de O,O-dimetil-O-[6-(2'-tiazolinil)-piridilo(2)]  
0,25 partes de un emulgente de combinación (alquil-arilpolietilenglicol-sulfonato alquil-arílico-sal de calcio),  
50 partes de tierra de diatomeas  
24,75 partes de sulfato cálcico (conteniendo agua);

20.  
25. La materia activa se mezcla íntimamente con el emulgente y la tierra de diatomeas y a continuación se mezcla con el sulfato cálcico. Se obtiene un agente de

377915



dispersión, que es en especial apropiado para la desinfección del suelo.

Agente de dispersión

5. Para la preparación de un agente de dispersión al 5% se utilizan las materias siguientes:

- 5 partes de tiofosfato de O,O-dietil-O-[6-(2'-tiazolinil)-piridilo(2)],
- 35 partes de talco,
- 60 partes de carbonato cálcico.

10. La materia activa se mezcla y muele con el vehículo. El agente de dispersión así obtenido se utiliza por ejemplo en la protección de plantas mediante mezcla con el terreno para combatir nemátodos.

Polvo de rociado

15. Para la preparación de un polvo de rociado a) al 50%, b) al 40% y c) al 10% se utilizan los componentes siguientes:

- a) 50 partes de tiofosfato de O,O-dietil-O-[6-(2'-tiazolinil)-piridilo(2)],
- 5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico, ácido bencensulfónico, formaldehído (3:2:1),
- 5 partes de creta de champaña,
- 20 partes de ácido silícico,
- 15 partes de caolín,
- 25. 5 partes de sal sódica de taururo oleoilmetílico;

377915



- b) 40 partes de tiofosfato de O,O-dietyl-O-[6-(2'-  
tiazolinil)-piridilo(2)],  
5 partes de carbonato magnésico,  
4 partes de sal sódica de éter hexadecilglicólico  
5. sulfonado con óxido de 1,5 etileno,  
4 partes de sal cálcica de ácido ligninsulfónico,  
2 partes de una mezcla 1:1 de creta de champafia  
y celulosa hidroxietílica,  
45 partes de silicato de sodio y aluminio;
10. c) 10 partes de tiofosfato de O,O-dimetil-O-[6-(2'-  
tiazolinil)-piridilo(2)],  
3 partes de mezcla de las sales sódicas de sulfatos  
de alcohol graso saturados;  
5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico  
y formaldehído,  
15. 82 partes de caolín.

Las materias activas se mezclan íntimamente en mezcladores apropiados con las materias de adición y se muelen sobre molinos y laminadores correspondientes. Se obtiene un polvo para rociado, que se deja diluir con agua, para formar suspensiones de cualquier concentración deseada. Tales suspensiones hallan utilización para combatir insectos devoradores y succionadores.

Concentración de emulsión

25. Para la preparación de un concentrado de emul-





# 377915

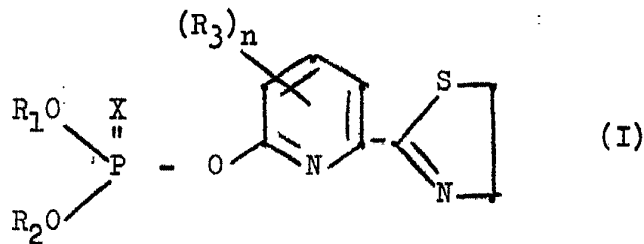
## NOTA

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 4803/69 del 28.3.69.

5.

1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 358.654 por "Procedimiento para la preparación de nuevos ésteres" esencialmente ésteres de ácido tiazolinil-piridilfosfórico y -tiofosfórico de la fórmula general I:

10.



en la que

15.

$R_1$  y  $R_2$  significan, independientemente entre sí y cada una, un radical alquílico inferior, un radical alquílico inferior substituido mediante halógeno o mediante alcoxi inferior,

18.

$R_3$  significa halógeno o un radical alquílico inferior,

20.

X significa oxígeno o azufre, y

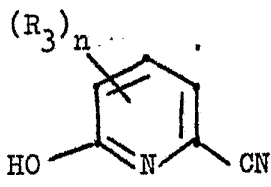
$n$  significa un número entero de 0 a 2,

377915



caracterizado porque un compuesto cianopiridínico de la fórmula general IV:

5.

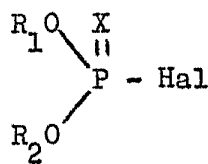


(IV)

en la que

$R_3$  y  $n$  son como se definió bajo la fórmula I, o una sal de este compuesto cianopiridínico con un haluro de ácido fosfórico de la fórmula general III:

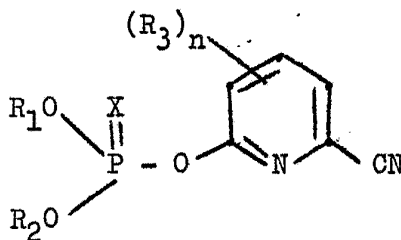
15.



(III)

20.

se transforma en una 2-fosforiloxi- o bien 2-fosforiltio-6-ciano-piridina de la fórmula general V:



(V)

23 -  
377915



y esta última se hace reaccionar luego con cisteamina  
(HS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>) para formar el éster del ácido tiazolinil-  
piridil-fosfórico correspondiente de la fórmula I, en donde  
en las fórmulas III y V, los símbolos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, X, n y Hal  
5. tienen las significaciones indicadas bajo las fórmulas I y III.

2. Mejoras en el objeto de la patente principal nº  
358.654 por "Procedimiento para la preparación de nuevos es-  
teres".

Según se describe y reivindica en la presente me-  
10. moria descriptiva que consta de 23 hojas foliadas y escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid, a 26 de Marzo de 1970

p.a.

JAMÉ IGBRN

P. P.

Firmado: ROQUE DOMÍNGUEZ HERRERO