

446233

100 AT

20 MAR. 1976



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(40) PRIORIDADES (31) NUMERO	(42) FECHA	(33) PAIS
P 25 12 375.5	21 de marzo de 1.975	República Federal Alemana.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(41) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07F/A01N	(48) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(54) TITULO DE LA INVENCION Procedimiento para preparar ésteres dialquílicos de ácido 1-hidroxi-2,2,2-tricloroetano-tionofosfónico.		
(71) SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT., entidad alemana.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
(72) INVENTORES Dr. Reimer Cölln. Dr. Wolfgang Behrenz.		Dr. Wilhelm Sirrenberg. Dr. Wilhelm Stendel.
(73) TITULARES		
(74) REPRESENTANTE D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET.		

POOR  
QUALITY

1

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos ésteres dialquílicos de ácido 1-hidroxi-2,2,2-tricloroetano-tionofosfónico, útiles como insecticidas.

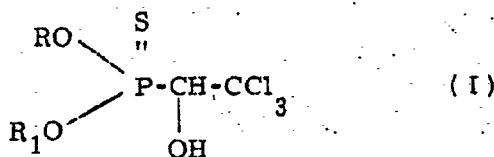
5

Ya es conocido que ésteres dialquílicos de ácido 1-hidroxi-2,2,2-tricloroetanofosfónicos, por ejemplo el éster dimetílico de ácido 1-hidroxi-2,2,2-tricloroetanofosfónico, muestran un efecto pesticida, particularmente un efecto insecticida (compárese: Patente alemana No. 977.119).

10

Se ha encontrado que los nuevos ésteres dialquílicos de ácido 1-hidroxi-2,2,2-tricloroetano-tionofosfónico de la fórmula (I)

15



en la cual

R y R<sub>1</sub> pueden ser iguales o diferentes y significan un radical alquilo

con 1 a 4 átomos de carbono,

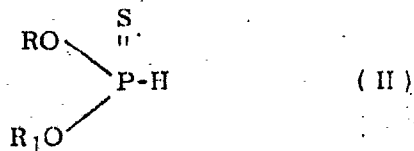
tienen fuertes propiedades insecticidas.

20

Además se ha encontrado que los nuevos ésteres dialquílicos de ácido 1-hidroxi-2,2,2-tricloroetano-tionofosfónicos de la fórmula (I) son obtenidos si ésteres dialquílicos de ácido tionofosfórico de la fórmula (II)

25

1



en la cual

5

R y R<sub>1</sub> tienen el significado arriba indicado,

se hacen reaccionar con cloral de la fórmula ( III )



en presencia de un catalizador básico y eventualmente en presencia de un disolvente inerte.

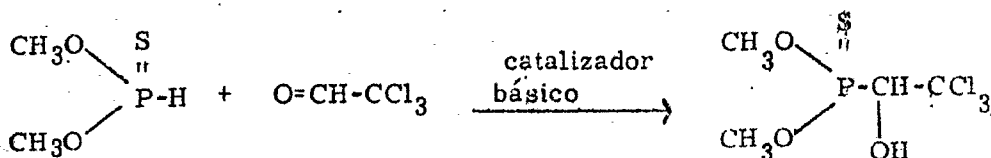
10

Sorprendentemente, los ésteres dialquílicos de ácido 1-hidroxi-2, 2, 2-tricloroetano-tionofosónico según la invención muestran, a una toxicidad muy baja para animales de sangre caliente, un efecto insecticida considerablemente superior a aquel de los ésteres dialquílicos de ácido 1-hidroxi-2, 2, 2-tricloroetanofosónico conocidos del estado de la técnica. Por consiguiente, las sustancias según el invento representan un enriquecimiento de la técnica.

15

Si, como sustancias de partida, se emplean a título de ejemplo éster dimetilico de ácido tionofosforoso y cloral, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:

20



25

1 Las sustancias de partida a emplear están terminantemente definidas en forma general por las formulas ( II ) y ( III ). En la fórmula ( II ), R y R<sub>1</sub> representan preferiblemente radicales alquilo de cadena recta o ramificados con 1 a 3 átomos de carbono.

5 Los ésteres dialquílicos de ácido tionofosforoso ( II ) a emplear como sustancias de partida son conocidos y pueden ser producidos según procedimientos usuales (compárese: Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana No. 1.768.503.

10 Como ejemplos de ésteres dialquílicos de ácido tionofosforoso sean mencionados en detalle: los ésteres dimetílico, dietílico, dipropílico, diisopropílico y dibutílico; además, los ésteres metil-etílico, metil-propílico, metil-isopropílico, metil-butílico, etil-propílico, étil-isopropílico, etil-butílico y propilbutílico de ácido tionofosforoso.

15 El procedimiento de producción para las nuevas sustancias ( I ) es realizado preferiblemente con el empleo concomitante de disolventes y diluyentes apropiados,

20 Como tales entran en consideración prácticamente todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen, sobre todo, hidrocarburos alifáticos y aromáticos eventualmente clorados, tales como benceno, tolueno, xileno, bencina, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno; éteres, por ejemplo éter dietílico y éter dibutílico, dioxano; además, nitrilos, tales como acetonitrilo y propionitrilo.

25 Como catalizadores para la realización de la

1 reacción, puede encontrar aplicación toda una serie de sustancias bási-  
cas. Comprobaron ser particularmente eficaces aminas alifáticas, aromá-  
ticas y heterocíclicas, por ejemplo: trietilamina, dimetilaniilina, dimetil-  
bencilamina y piridina; pero además también sustancias básicas inorgáni-  
5 cas, tales como hidróxidos y carbonatos de álcali.

Las temperaturas de reacción pueden variar  
dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre -20 y  
+ 80°C, preferiblemente entre 0 y 30°C.

La reacción es llevada a cabo generalmente  
10 a la presión normal.

Para la realización del procedimiento, se  
aplican el éster dialquílico de ácido tionofosforoso y el cloral en relacio-  
nes equimolares, mientras que el catalizador básico es agregado en una  
cantidad que puede ser de entre 2 y 10 % en moles.

15 La reacción es llevada a cabo preferiblemente  
en presencia de uno de los disolventes arriba mencionados a las tempera-  
turas indicadas. Después de una breve agitación ulterior, se lava la mez-  
cla de reacción varias veces con agua, se la deshidrata y se la libra del  
disolvente bajo presión reducida. Las sustancias según el invento se pre-  
20 sentan en forma oleosa y son destilables. Para su caracterización sirven  
el punto de ebullición y el índice de refracción.

Los nuevos ésteres dialquílicos de ácidos  
1-hidroxi-2, 2, 2-tricloroetano-tionofosfónicos se distinguen por una so-  
bresaliente eficacia insecticida a una toxicidad favorable para animales  
25 de sangre caliente. En parte, muestran también un efecto herpicida,

1 Los productos según la invención pueden ser aplicados con buen resultado como parasiticidas en el sector de la higiene y en el sector de la veterinaria contra ectoparásitos.

5 Las sustancias activas según el invento, preparables y aplicables según el invento, a una buena tolerabilidad por las plantas y a una favorable toxicidad para animales de sangre caliente, se prestan para combatir todos o ciertos de los estados de desarrollo normalmente sensibles y resistentes, con inclusión de los preembrionales, de artrópodos (nematodos), hongos fitopatógenos, en cuanto son conocidos como parásitos, respectivamente agentes patógenos, en la agricultura, en la silvicultura, en el sector de la producción de provisiones y materiales así como de la higiene.

15 A los parásitos de la agricultura, de la silvicultura, así como de provisiones y materiales y antihigiénicos pertenecen:

del género de isópodos, por ejemplo *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*

del género de diplópodos, por ejemplo *Blaniulus guttulatus*

del género de chilopodos, por ejemplo *Geophilus carpophagus*,

20 *Scutigera spec.*

del género de simphyla, por ejemplo *Scutigera immaculata*

del género de arácnidos, por ejemplo *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*

del género de ácaros, por ejemplo *Acarus siro*, *Argas reflexus*,

25 *Ornithodoros moubata*, *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*,

- 1        *Phyllocoptruta oleivora*, *Boophilus microplus*, *Rhipicephalus evertsi*,  
      *Sarcoptes scabiei*, *Tarsonemus spec.* *Bryobia praetiosa*, *Panonychus*  
      *citri*, *Panonychus ulmi*, *Tetranychus telarius*, *Tetranychus tumidus*,  
      *Tetranychus urticae*
- 5        del género de tisanuros, por ejemplo *Lepisma saccharina*  
      del género de collembola, por ejemplo *Onychiurus armatus*  
      del género de ortópteros, por ejemplo *Blatta orientalis*, *Periplaneta*  
      americana, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*,  
      *Gryllotalpa spec.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus*  
10       *differentialis*, *Schistocerca gregaria*, *Oryzaephilus surinamensis*,  
      *Anthonomus spec.*, *Sitophilus spec.*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmo-*  
      *polites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermes-*  
      *tes spec.*, *Trogoderma spec.*, *Anthrenus spec.*, *Attagenus spec.*, *Lyc-*  
      *tus spec.*, *Meligethes aeneus*, *Ptinus spec.*, *Niptus hololeucus*, *Gibbium*  
15       *psylloides*, *Tribolium spec.*, *Tenebrio molitor*, *Agriotes spec.*, *Cono-*  
      *derus spec.*, *Melolontha melolontha*, *Amphimallus solstitialis*,  
      *Costelytra zealandica*  
      del género de himenópteros por ejemplo *Diprion spec.*, *Hoplocampa spec.*,  
      *Lasius spec.*, *Monomorium pharaonis*, *Vespa spec.*,
- 20       del género de dípteros, por ejemplo *Aedes spec.*, *Anopheles spec.*,  
      *Culex spec.*, *Drosophila melanogaster*, *Musca domestica*, *Fannia spec.*,  
      *Stomoxys calcitrans*, *Hypoderma spec.*, *Bibio hortulanus*, *Oscinella*  
      frit, *Phorbia spec.*, *Pegomyia hyoscyami*, *Calliphora erythrocephala*,  
      *Lucilia spec.*, *Chrysomyia spec.*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*,
- 25       *Tipula paludosa*

- 1 del género de sifonápteros, por ejemplo *Xenopsylla cheopis*,  
del género de dermápteros, por ejemplo *Forficula auricularia*  
del género de isópteros, por ejemplo *Reticulitermes spec.*,  
del género de anópluros por ejemplo *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus*  
5 *spec.*, *Pediculus humanus corporis*,  
del género de tisanópteros, por ejemplo *Hercinothrips femoralis*,  
*Thrips tabaci*  
del género de heterópteros, por ejemplo *Eurygaster spec.*, *Dysdercus*  
*intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*,  
10 *Triatoma spec.*,  
del género de homópteros, por ejemplo *Aleurodes brassicae*, *Bemisia*  
*tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassi-*  
*ca*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanige-*  
*rum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus cerasi*, *Myzus*  
15 *persicae*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca spec.*,  
*Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia*  
*oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*,  
*Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus spec.*, *Psylla spec.*,  
del género de lepidópteros, por ejemplo *Pectinophora gossypiella*,  
20 *Bupalus piniarius*, *Chémátobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*,  
*Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*,  
*Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria spec.*, *Bucculatrix thurberiella*,  
*Phyllocnistis citrella*, *Agrotis spec.*, *Euxoa spec.*, *Feltia spec.*, *Earias*  
*insulana*, *Heliothis spec.*, *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*,  
25 *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera spec.*, *Trichoplusia ni*,



1 den emplearse por ejemplo también disolventes orgánicos como disol-  
ventes auxiliares.

5 Entran en consideración esencialmente, como  
disolventes líquidos: hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, to-  
lueno, benceno o alquilnaftalenos; hidrocarburos aromáticos o alifáticos  
clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno;  
hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, o parafinas, por  
ejemplo fracciones de aceite mineral; alcoholes, tales como butanol o  
glicol, así como sus éteres y ésteres; cetonas, tales como acetona, me-  
10 tiletiletona, metilisobutilcetona o ciclohexanona; disolventes fuertemente  
polares, tales como dimetilformamida y sulfoxido de dimetilo, así como  
agua; como diluyentes o vehículos gaseosos licuados; tales líquidos que  
a la temperatura normal y a la presión normal son gaseosos, por ejemplo  
gases impelentes de aerosoles, tales como hidrocarburos halogenados;  
15 como vehículos sólidos: minerales naturales molidos, tales como caoli-  
nes, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita o  
tierra de diatomeas, o minerales sintéticos molidos, tales como ácido  
silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; como emulsi-  
vos y agentes espumantes; emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales co-  
20 mo ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno  
y alcoholes grasos, por ejemplo éteres alquilaril-poliglicólicos, sulfona-  
tos alquílicos, sulfatos alquílicos y sulfonatos arílicos, así como hidrolí-  
zados de albúmina; como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, le-  
jías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

25

Las sustancias activas pueden estar presentes

1 en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

Por lo general, las formulaciones contienen entre 0, 1 y 95 %, preferiblemente entre 0, 5 y 90 % en peso de sustancias activas.

5 Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o como formas de aplicacion preparadas de las últimas. La aplicacion es efectuada en forma usual, por ejemplo por rociada, pulverizacion, nebulizacion, espolvoreo, esparcimiento, fumigacion, gasificacion, riego, desinfeccion o incrustacion.

10 En las preparaciones listas para el uso, las concentraciones de la sustancia activa pueden variar dentro de limites amplios. Por lo general, estan entre 0,0001 y 10 %, preferiblemente entre 0,01 y 1 %.

15 Las sustancias activas pueden ser empleadas con buen resultado tambien en el llamado procedimiento de aplicacion de volumen ultrabajo, donde es posible aplicar formulaciones de hasta un 95 % de sustancia activa o la sustancia activa sola al 100 %.

20 En la aplicacion contra parasitos antihigienicos y de provisiones, las sustancias activas se distinguen por un efecto residual excelente sobre madera y arcilla, asi como por una buena resistencia a alcalis sobre bases encaladas.



Tabla 1.

Ensayo de dosis letal  $DL_{100}$  / *Sitophilus granarius*

Sustancia activa	concentracion de la sustancia activa en la solución en %	grado de destruccion en %
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{CH}-\text{CCl}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$ <p>(conocida)</p>	<p>0,2</p> <p>0,02</p>	<p>100</p> <p>15</p>
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{CH}-\text{CCl}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	<p>0,2</p> <p>0,02</p> <p>0,002</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>50</p>

Ejemplo B.

1 Ensayo de efecto residual

Animales de ensayo: Musca domestica y Aedes aegypti

Sustancia de base para un polvo mojable, consistente en:

5 3 % de diisobutilnaftalin-1-sulfonato de sodio

6 % de lejía de desecho de sulfito, parcialmente condensado con anilina

40 % de ácido silícico altamente disperso, conteniendo CaO

51 % de caolín coloidal.

10 Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla íntimamente 1 parte en peso de la sustancia activa con 9 partes en peso de la sustancia de base para polvo mojable. El polvo rociable así obtenido es suspendido en 90 partes de agua.

15 La suspensión de sustancia activa es rociada en una cantidad de aplicación de 1 g de sustancia activa por m<sup>2</sup> sobre superficies de base de diversos materiales.

A determinados intervalos, se examinan los recubrimientos rociados en cuanto a su efecto biológico.

20 A este propósito, se colocan los insectos de ensayo sobre las superficies de base tratadas. Encima de los insectos de ensayo se dispone un cilindro chato que en su extremo superior está cerrado por un tejido de alambre, a fin de impedir el escape de los insectos de ensayo. Al cabo de 8 horas de permanencia de los insectos sobre la superficie de base, se determina en % la destrucción de los insectos de ensayo. En esto, 100 % significa que fueron matados todos los animales de ensayo; 0% significa que no fué matado ningún animal de ensayo.

25 Las sustancias activas, las cantidades de sustancia activa, la clase de las bases de ensayo y los resultados constan en la siguiente tabla 2:

Tabla 2.

Ensayo de efecto residual / Musca domestica y Aedes aegypti		destrucción de los animales de ensayo en % edad de los recubrimientos residuales						
Sustancia activa	bases de ensayo.	animales de ensayo	1	2	4	6	10	12 semanas
$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{P}-\text{CH}-\text{CCl}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$ (conocida)	madera contra- chapeada	Aedes aegypti						
	arcilla	"			8 <sup>h</sup> =0			8 <sup>h</sup> =40
	arcilla + cal	Musca doméstica						5 1/2 <sup>h</sup> = 100
$\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{P}-\text{CH}-\text{CCl}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	madera contra- chapeada	Aedes aegypti						
	arcilla	"						7 1/2 <sup>h</sup> = 100
	arcilla + cal	Musca doméstica						1 1/2 <sup>h</sup> = 100

T a b l a 2.

Ensayo de efecto residual / Musca

Sustancia activa	bases de ensayo	animales de ensayo	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{CH}-\text{CCl}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$ <p>(conocida)</p>	madera contra- chapeada	Aedes aegypti	
	arcilla	" "	
	arcilla + cal	Musca domestica	5 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{CH}-\text{CCl}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	madera contra- chapeada	Aedes aegypti	
	arcilla	" "	
	arcilla + cal	Musca domestica	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>

Tabla 2.

1/ Musca domestica y Aedes aegypti

		destrucción de los animales de ensayo en % edad de los recubrimientos residuales					
		1	2	4	6	10	12 semanas
1 <sup>a</sup>	5 <sup>1/2</sup> h = 100			8 <sup>h</sup> = 0			8 <sup>h</sup> = 40
2 <sup>a</sup>	1 <sup>1/2</sup> h = 100			7 <sup>1/2</sup> h = 100			6 <sup>h</sup> = 100

Ejemplo C.

Ensayo con larvas parasitarias de moscas

Disolvente: 35 partes en peso de éter etilenglicol-monometílico

Emulsivo: 35 partes en peso de éter nonilfenolpoliglicólico

Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se mezclan 30 partes en peso de la respectiva sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente que contiene la proporción arriba indicada del emulsivo y se diluye el concentrado así obtenido con agua hasta la concentración deseada.

Unas 20 larvas de moscas (*Lucilia cuprina*) son introducidas en un tubito de ensayo que contiene aproximadamente 2 cm<sup>3</sup> de musculatura de caballo. A esta carne de caballo se aplican 0,5 ml de la preparación de sustancia activa. Al cabo de 24 horas, se determina el grado de destrucción en %, significando 100 % que fueron matadas todas las larvas, y 0 % que no fué matada ninguna larva.

La sustancia activa ensayada, las concentraciones de sustancia activa aplicadas y los resultados de ensayo obtenidos son apreciables de la siguiente Tabla 3.

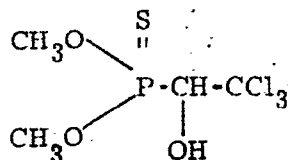
Tabla 3.

(Ensayo con larvas parasitarias de moscas / *Lucilia cuprina* res.)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en ppm	grado de destrucción en %
S	100	100
"	30	100
(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> P-CH-CCl <sub>3</sub>	10	100
OH	3	0

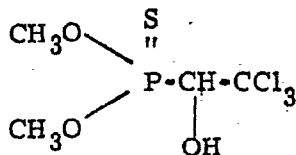
Ejemplos de Preparación

Ejemplo 1.



En una mezcla de 631 g (5 moles) de éster dimetílico de ácido tionofosforoso, 2 litros de tolueno y 10 g de trietilamina, se dejan entrar, bajo agitación y refrigeración exterior a una temperatura interior de 15-20°C en el transcurso de 25 a 30 minutos, 750 g (5,07 moles) de cloral. Después de una agitación ulterior durante una hora a 20°C, se lava la mezcla una vez con ácido clorhídrico fuertemente diluído y subsiguientemente varias veces con agua hasta que el agua de lavar muestre la reacción neutra. La fase orgánica, después del secamiento con sulfato de sodio y del tratamiento con un poco de carbón activo, es librada del disolvente. Quedan 1330,5 g (97,4 % de la teoría) de éster dimetílico de ácido 1-hidroxi-2,2,2-tricloroetano-tionofosfónico como un aceite incoloro con el índice de refracción  $n_D^{22}$ : 1,5338. El producto es destilable en vacío y tiene el punto de ebullición de 116°C/2 mm Hg.

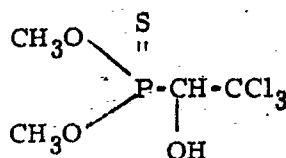
Ejemplo 2.



A una mezcla de 12,6 g (0,1 mol) de éster dimetílico de ácido tionofosforoso y 100 ml de tolueno, a 10°C se agregan

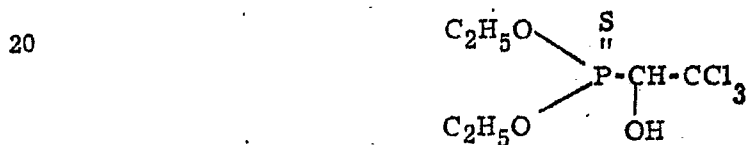
1 0,33 g de polvo de hidróxido de potasio (al 86 %). Al cabo de 5 minutos,  
bajo agitación y refrigeración exterior, a la temperatura interior de  
10 a 15°C, se instilan 14,8 g (0,1 mol) de cloral disueltos en 50 ml  
de tolueno. Se agita la mezcla de reacción todavía durante una hora a  
5 50°C. Después de la adición de 3 g de tierra de diatomeas, se separan  
los productos sólidos por filtración. Después del lavado con agua y de  
la eliminación del disolvente por evaporación bajo presión reducida,  
el filtrado da 24,2 g (89 % de la teoría) de éster dimetílico de ácido  
1-hidroxi-2,2,2-tricloroetano-tionofosónico.

10 Ejemplo 3.



15 El mismo modo de proceder que en el Ejem-  
plo 2, con el empleo de 0,7 g de polvo de carbonato de potasio - en lu-  
gar de hidróxido de potasio, da 24,3 g (89 % de la teoría) de éster dime-  
tílico de ácido 1-hidroxi-2,2,2-tricloroetano-tionofosónico.

Ejemplo 4.



25 En una mezcla de 77,1 g (0,5 moles) de éster  
dietílico de ácido tionofosforoso, 200 ml de tolueno y 1 g de trietilamina,  
bajo agitación y refrigeración exterior a una temperatura interior de



1 en la cual R y R<sub>1</sub> tienen el significado arriba indicado, con  
cloral de fórmula:



5 en presencia de un catalizador básico y eventualmente en  
presencia de un disolvente inerte, a temperaturas entre -20  
y + 80°C, con preferencia entre 0 y 30°C.

10 2.- Procedimiento para preparar ésteres  
dialquílicos de ácido 1-hidroxi-2,2,2-tricloroetano-tionofos-  
fónico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presen-  
te Memoria.

Esta Memoria consta de 20 hojas escri-  
tas a máquina por una sola cara.

Madrid,

20 MAR. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MOBEJ  
p. p. Firmador L. Golea Fernández