

-5 ENE. 1979



ESPAÑA

Concedido el Registro de ^{(19) ES} ⁽¹¹⁾ ⁽²¹⁾ ^{(10) A1}
 con los datos que figuran en la presente descripción y según el ⁽²²⁾ ⁽²³⁾
 contenido de la Memoria adjunta.

NÚMERO	471749
FECHA DE PRESENTACION	14 JUL. 1978

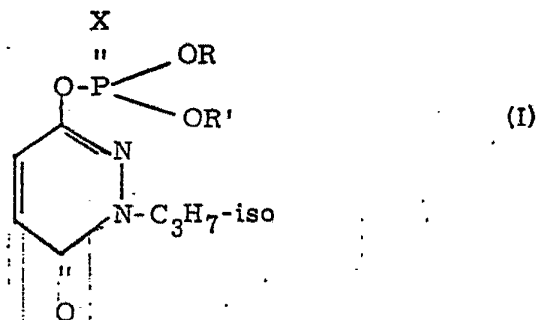
PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO P 27 32 101.3	(32) FECHA 15 de julio de 1.977	(33) PAIS Rep. Federal Alemana
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07F/A01N	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(64) TITULO DE LA INVENCION Procedimiento de obtención de ésteres de ácidos piridazinon(tion)-fosfóricos.		
(71) SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
(72) INVENTOR (ES) Dr. Fritz Maurer, Dr. Ingeborg Hammann.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO.		

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos ésteres piridazinónicos de los ácidos fosfóricos y tionofosfóricos, útiles como insecticidas y acaricidas.

5 Ya es conocido que ciertos ésteres O,O-dialquil-O-piridazinónicos del ácido tionofosfórico, por ejemplo el éster O,O-dietil-O-(1-fenil-1,6-dihidro-piridaz(6)on(3)ílico)del ácido tionofosfórico, se distinguen por su eficacia insecticida y acaricida (véase la patente estadounidense N° 2.759.937).

10 Ahora se han sintetizado los nuevos ésteres piridazinónicos de los ácidos fosfórico y tionofosfórico de fórmula



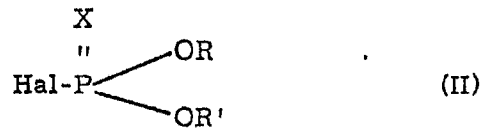
en la cual

R y R' representan restos alquilo iguales o diferentes y

15 X, oxígeno o azufre .

Estos nuevos compuestos se distinguen por sus fuertes propiedades insecticidas y acaricidas.

Además se ha encontrado que los nuevos ésteres piridazinónicos de los ácidos fosfórico y tionofosfórico de fórmula (I) se obtienen haciendo reaccionar, halogenuros-diésteres de los
20 ácidos fosfórico y tionofosfórico de fórmula

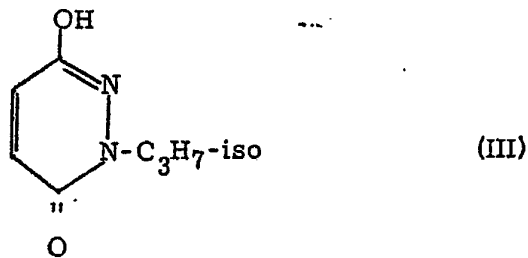


en la cual

R, R' y X tienen los significados arriba indicados y

Hal representa halógeno, preferiblemente cloro,

5 con 1, 6-dihidro-3-hidroxi-1-isopropil-piridazin(6)ona de fórmula

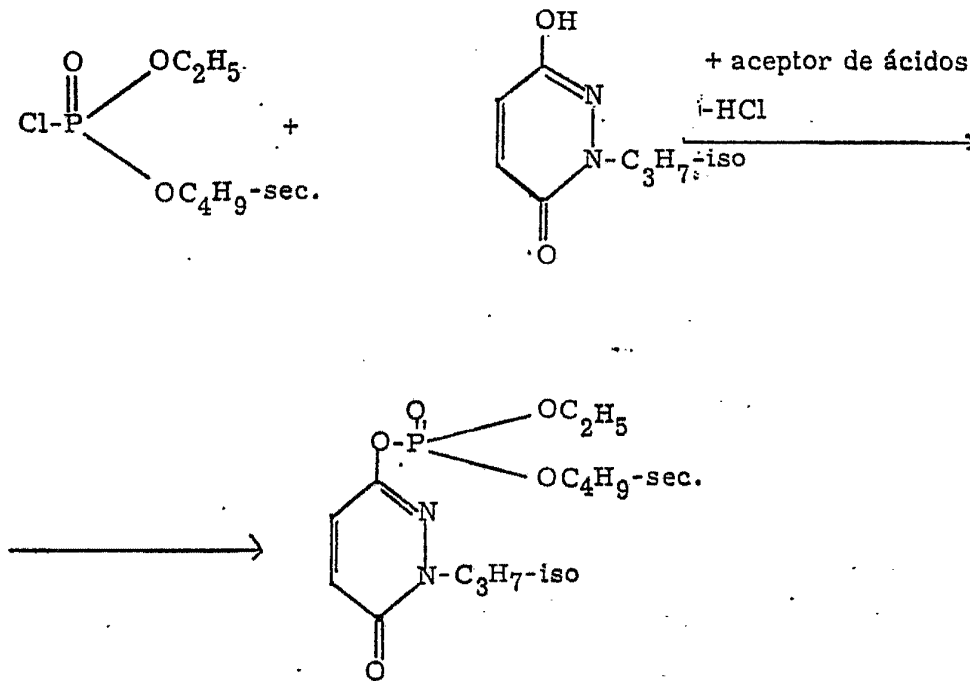


eventualmente en forma de sus sales alcalinas , alcalinotérreas o de amonio o eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos y eventualmente en presencia de un disolvente.

10 Sorprendentemente, los ésteres piridazinonílicos de los ácidos fosfórico y tionofosfórico (I) según la invención muestran una acción insecticida y acaricida mejor que los compuestos de constitución análoga e igual orientación de actividad conocidos con anterioridad. Por consiguiente, los productos de acuerdo con la presente invención representan un enriquecimiento real de la
15 técnica.

Si a título de ejemplo, se emplean como materiales de partida el cloruro éster O-etil-O-sec-butílico del ácido fosfórico y la 1, 6-dihidro-3-hidroxi-1-isopropil-piridazin(6)ona,

el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



5

Las sustancias de partida a emplear

están definidas en forma general por las fórmulas (II) y (III). En ellas, sin embargo los símbolos

R y R' representan preferiblemente, independientemente uno del

otro restos alquilo lineales o ramificados de 1 a 8, particular-

10

mente de 1 a 4 átomos de carbono, y,

X, azufre.

Los halogenuros -diésteres de los ácidos fosfórico y tionofosfórico (II), a emplear como sustancias de partida

son conocidos y pueden prepararse bien de acuerdo con procedimientos

15

descriptos en la bibliografía, también en escala técnica.

Como ejemplos de los mismos, pueden

mencionarse en detalle:

los cloruros diésteres O, O-dimetílico, O, O-dietílico,
O, O-di-n-propílico, O, O-di-iso-propílico, O, O-di-n-butílico,
O, O-di-iso-butílico, O, O-di-sec-butílico, O-metil-O-etílico,
5 O-metil-O-n-propílico, O-metil-O-iso-propílico,
O-metil-O-n-butílico, O-metil-O-iso-butílico,
O-metil-O-sec-butílico, O-etil-O-n-propílico,
O-etil-O-iso-propílico, O-etil-O-n-butílico,
O-etil-O-iso-butílico, O-etil-O-sec-butílico,
10 O-n-propil-O-iso-propílico, O-n-propil-O-n-butílico,
O-n-propil-O-iso-butílico, O-n-propil-O-sec-butílico,
O-iso-propil-O-n-butílico,
O-iso-propil-O-iso-butílico y O-iso-propil-O-sec-butílico

del ácido fosfórico y los análogos correspondientes del ácido tionofos-
15 fórico.

La 1, 6-dihidro-3-hidroxi-1-iso-propil-
piridazin(6)ona (III) que también se ha de emplear como sustancia de par-
tida, también puede ser preparada según procedimientos descriptos en la
bibliografía.

20 El procedimiento para la producción de
los compuestos según la invención se realiza preferiblemente empleando
disolventes o diluyentes apropiados. Como tales entran en consideración
prácticamente todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertene-
cen particularmente los hidrocarburos alifáticos y aromáticos eventual-
25 mente clorados, tales como el benceno, el tolueno, el xileno, la nafta,

el cloruro de metileno, el cloroformo, el tetracloruro de carbono, el clorobenceno; los éteres, por ejemplo, el éter dietílico, el éter dibutílico y el dioxano; las cetonas, por ejemplo la acetona, la metiletilcetona, la metilisopropilcetona y la metilisobutilcetona y además los nitrilos, tales como el acetonitrilo y el propionitrilo.

Como aceptores de ácidos pueden emplearse todos los usuales agentes ligadores de ácidos. Resultaron ser particularmente eficaces los carbonatos y alcoholatos alcalinos, tales como los carbonatos, metilatos y etilatos de sodio y de potasio; además las aminas alifáticas, aromáticas y heterocíclicas, por ejemplo la trimetilamina, la trietilamina, la dimetilanilina, la dimetilbencilamina y la piridina.

La temperatura de la reacción puede ser variada dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre 0 y 100° C, preferiblemente entre 20 y 60° C. Generalmente se deja desarrollar la reacción a la presión normal.

Para la realización del procedimiento, se aplican los componentes de partida preferiblemente en proporciones equivalentes. Un exceso de uno u otro de los componentes no aporta ventajas esenciales. Los componentes de la reacción, por lo general, se reúnen en uno de los disolventes indicados y, en la mayoría de los casos, se agitan durante una o varias horas a una temperatura más elevada, para completar la reacción. Luego se agrega un disolvente orgánico, por ejemplo tolueno, y se procesa la fase orgánica en la forma usual, por lavado, secado y eliminación del disolvente por destilación.

Los nuevos compuestos se presentan en forma de aceites que en la mayoría de los casos no pueden ser destilados sin descomposición, pero que pueden ser liberados de los últimos componentes volátiles, y así purificados, por medio de la llamada "destilación incipiente", vale decir por un calentamiento prolongado a presión reducida y temperatura moderadamente elevada. Para su caracterización sirve el índice de refracción.

Como ya se ha mencionado varias veces, los ésteres piridazinonílicos de los ácidos fosfórico y tionofosfórico según la invención se distinguen por su eficacia insecticida y acaricida sobresaliente. Son eficaces no solamente contra parásitos de plantas, antihigiénicos y de las provisiones, sino también, en el sector de la medicina veterinaria, contra parásitos de animales (ectoparásitos), tales como las larvas parasitarias de moscas. Siendo poco fitotóxicos, estos compuestos tienen un buen efecto contra los insectos tanto chupadores como mordedores y contra los ácaros.

Por esta razón, los compuestos según la invención pueden aplicados con buen resultado como plaguicidas para la protección de las plantas, y en los sectores de la higiene y de la protección de las provisiones y de la veterinaria.

Siendo bien toleradas por las plantas y favorablemente tóxicas para animales de sangre caliente, las sustancias activas se prestan para combatir parásitos animales, particularmente insectos y arácnidos que se presentan en la agricultura, en la silvicultura, en el sector de la protección de provisiones y materiales, así

como en el sector de la higiene. Son eficaces contra variedades normalmente sensibles y contra las resistentes, así como contra todos los estados o contra determinados estados de desarrollo.

Entre los parásitos arriba mencionados se encuentran:

5 Del orden de los isópodos, p.ej. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*,
Porcellio scaber.

Del orden de los diplópodos, p.ej. *Blaniulus guttulatus*.

Del orden de los quilópodos, p. ej. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Del orden de los sínfilos, p.ej. *Scutigera immaculata*.

10 Del orden de los tisanuros, p.ej. *Lepisma saccharina*.

Del orden de los colémbolos, p.ej. *Onychiuros armatus*.

Del orden de los ortópteros, p.ej. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*,
Leucophaea maderae, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*,
Grylotalpa spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus diffe-*

15 *rentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Del orden de los dermápteros, p.ej. *Forficula auricularia*.

Del orden de los isópteros, p.ej. *Reticulitermes spp.*

Del orden de los anopluros, p.ej. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*,
Pediculus humanus corporis, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*

20 Del orden de los malófagos, p.ej. *Trichodectes spp.*, *Damalinea spp.*

Del orden de los tisanópteros, p.ej. *Hercinothrips femoralis*,
Thrips tabaci.

Del orden de los heterópteros, p.ej. *Eurygaster spp.*, *Dysdercus inter-*
medius, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*,

25 *Triatoma spp.*

- Del orden de los homópteros, p.ej. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp.,
- 5 *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederæ*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.
- Del orden de los lepidópteros, p.ej. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus*
- 10 *piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysoorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*,
- 15 *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.
- Del orden de los coleópteros, p.ejemplo *Anobium punctatum*, *Rhizo-*
- 20 *pertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceu-*
- 25 *thorrhynchus assimilis*, *Hypero postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*

Ptinus spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp.,
Tenebrio molitor, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha m lolontha*,
Amphimallon solstitialis, *Costelytra zealandica*.

Del orden de los himenópteros, p.ej. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp.,

5 *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp..

Del orden de los dípteros, p.ej. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp.,

Drosophila melanogaster, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora*

erythrocephala, *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Cuterebra* spp.,

Gastrophilus spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp.,

10 *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella*

frit, *Phorbia* spp., *Pegomya hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*,

Tipula paludosa.

Del orden de los sifonápteros, p.ej. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* sp.

Del orden de los arácnidos, p.ejemplo *Scorpio maurus*, *Latrodectus*

15 *mactans*.

Del orden de los acáridos, p.ej. *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros*

spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*,

Boophilus spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp.,

Ixodes spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Scarcoptes* spp.,

20 *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp.

Las sustancias activas pueden ser lleva-
das a las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones,
polvos para rociar, suspensiones, polvos, preparados de espolvorear,
espumas, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentrados
25 para preparar suspensiones y emulsiones, polvos desinfectantes

de semillas; sustancias naturales y sintéticas impregnadas con sustancias activas, microencapsulaciones en sustancias polímeras y recubrimientos para semillas; también formulaciones para dispositivos de fumigación, tales como cartuchos, tarros y espirales para fumigar y similares, así como formulaciones de nebulización en frío y en caliente de volumen ultrabajo.

Estas formulaciones son producidas en forma conocida, por ejemplo mezclando las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados bajo presión y/o vehículos sólidos, eventualmente empleando agentes tensioactivos, vale decir emulgentes y/o agentes dispersantes y/o agentes espumantes. En caso de utilizarse el agua como diluyente pueden emplearse también, por ejemplo disolventes orgánicos como disolventes auxiliares.

Entran en consideración esencialmente como disolventes líquidos: los hidrocarburos aromáticos, tales como el xileno, el tolueno, el benceno o los alquilnaftalenos; los hidrocarburos aromáticos o alifáticos clorados, tales como los clorobenzenos, los cloroetilenos o el cloruro de metileno; los hidrocarburos alifáticos, tales como el ciclohexano o las parafinas, p. ej. las fracciones de petróleo; los alcoholes, tales como el butanol o el glicol, así como sus éteres y ésteres; las cetonas, tales como la acetona, la metiletilcetona, la metil-isobutylcetona o la ciclohexanona; los disolventes fuertemente polares, tales como la dimetilformamida y el sulfóxido de dimetilo, así como el agua; como diluyentes o vehículos gaseosos licuados, entendiéndose como tales aquellos líquidos que a la temperatura normal y a la presión normal

son gaséosos, por ejemplo los gases impelentes de aerosoles, tales como los hidrocarburos halogenados, así como el butano, el propano, el nitrógeno y el dióxido de carbono; como vehículos sólidos: harinas de minerales naturales, tales como los caolines, las arcillas, el talco, la creta, el cuarzo, la atapulguita, la montmorillonita o la tierra de diatomeas, y harinas de minerales sintéticos, tales como la sílice altamente dispersa, la alúmina y los silicatos; como vehículos sólidos para granulados: piedras naturales quebradas y fraccionadas, tales como la calcita, el mármol, la piedra pómez, la sepiolita, la dolomita, así como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas, así como granulados de material orgánico, tales como los aserrines, cáscaras de cocos, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; como agentes emulsionantes y/o espumantes: emulgentes no iónicos y aniónicos, tales como los ésteres de polioxietileno con ácidos grasos, los éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, p.ej. éteres alquilarilpoliglicídicos, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, así como los hidrolizados de proteínas; como agentes dispersantes p.ej. lejías de desecho de lignina, sulfito y metilcelulosa.

En las formulaciones pueden emplearse agentes adherentes tales como la carboximetilcelulosa, los polímeros en polvos, en granos o en forma de láticos naturales y sintéticos, tales como la goma arábiga, el alcohol polivinílico y el acetato de polivinilo.

Pueden emplearse colorantes tales como pigmentos inorgánicos, p.ej. el óxido de hierro, el óxido de titanio, el azul de ferrocianuro, y colorantes orgánicos, tales como la alizarina,

colorantes azoicos de ftalocianina metálica, y micronutrientes, tales como las sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

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

Las sustancias activas según el invento se aplican en sus formulaciones comerciales y/o como formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones.

10 El contenido de sustancia activa de las formas de aplicación preparadas a partir de las formulaciones comerciales puede variar dentro de márgenes amplios. La concentración de sustancia activa de las formas de aplicación puede ser de 0,0000001 hasta 100 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,01 y
15 10 % en peso.

La aplicación se efectúa de la manera usual, adaptada a las formas de aplicación.

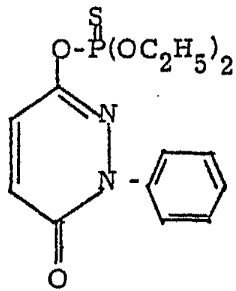
20 En la aplicación contra parásitos anti-higiénicos y de provisiones, las sustancias activas se distinguen por un efecto residual sobresaliente sobre madera y arcilla, así como por una buena resistencia a los álcalis sobre bases encaladas.

TABLA A

(Insectos que dañan las plantas)

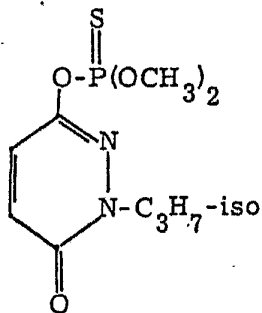
Ensayo con Myzus

Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
--------------------	---	--

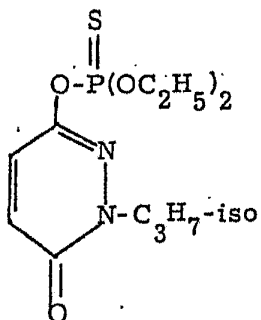


(conocida)

0,1	100
0,01	95
0,001	0



0,1	100
0,01	100
0,001	100



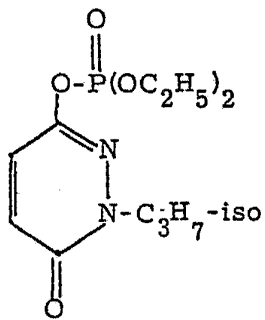
0,1	100
0,01	100
0,001	100

TABLA A (continuación)

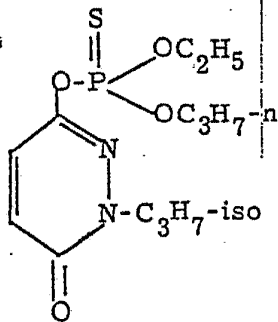
(Insectos que dañan las plantas)

Ensayo con Myzus

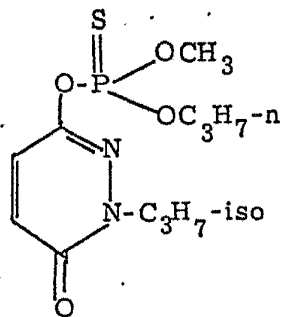
Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
--------------------	---	--



0,1	100
0,01	100
0,001	100



0,1	100
0,01	100
0,001	100



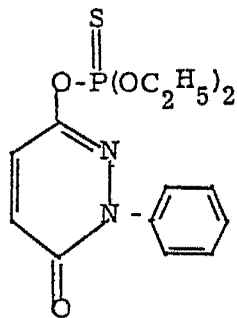
0,1	100
0,01	100
0,001	100

TABLA B

(Acaros que dañan las plantas)

Ensayo con Tetranychus

Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
--------------------	---	---



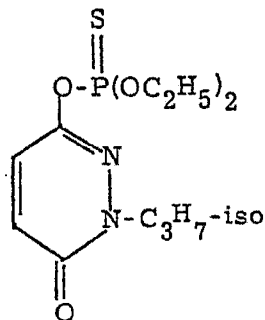
(conocida)

0,1

98

0,01

20



0,1

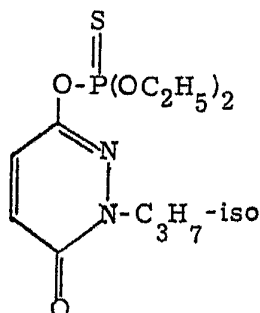
100

0,01

98

Ejemplos de preparación

Ejemplo 1



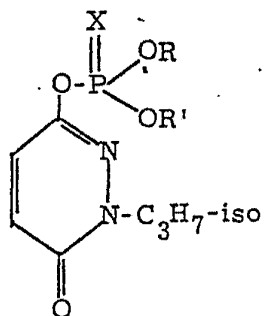
Una mezcla de 15,4 g (0,1 mol) de

5 1-isopropil-1,6-dihidro-3-hidroxi-6-oxo-piridazina, 20,7 g (0,15 mol) de carbonato de potasio, 300 ml de acetonitrilo y 18,9 g (0,1 mol) de cloruro diéster O,O-dietílico del ácido tionofosfórico, se agita durante 5 horas a 45° C. Entonces se agregan 400 ml de tolueno y se extrae la mezcla de la reacción dos veces con 300 ml de agua. La fase orgánica se deshidrata con sulfato de sodio; luego se elimina el disolvente por destilación en vacío. El residuo es sometido a la destilación incipiente a unos 80° C. De esta manera se obtienen 25,3 g (76 % de la

10 teoría) del éster O,O-dietil-O-[1-iso-propil-1,6-dihidro-6-oxo-piridazin(3)ílico] del ácido tionofosfórico en forma de aceite de color pardo

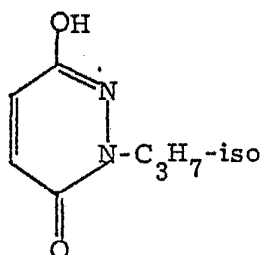
15 claro con índice de refracción n_D^{23} 1,5078.

Por analogía al ejemplo 1, pueden prepararse los siguiente compuestos de fórmula



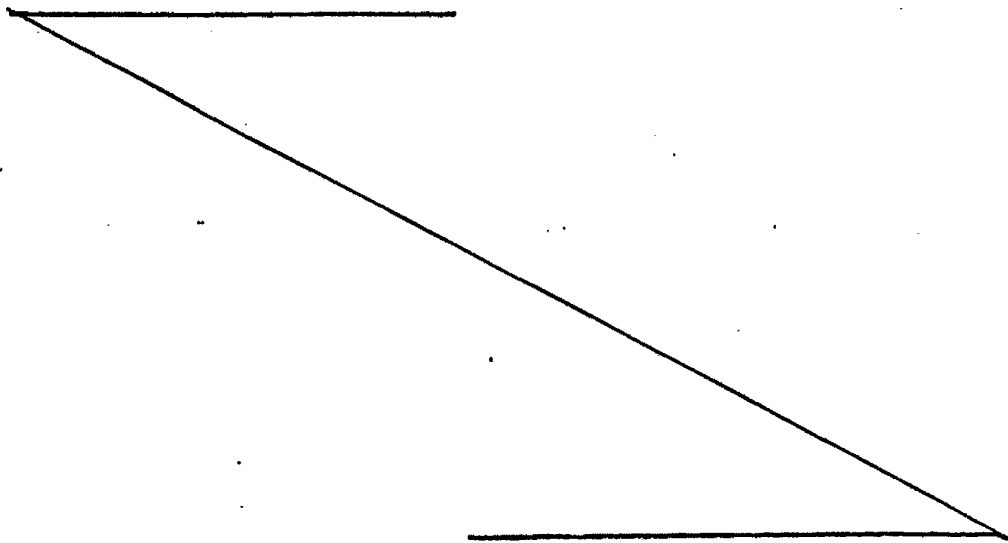
Ejemplo N°	R	R'	X	rendimien- to (% del teórico)	índice de re- fracción
2	CH ₃	CH ₃	S	71	n _D ²³ : 1,5220
3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	O	85	n _D ²¹ : 1,4856
4	CH ₃	C ₃ H ₇ -n	S	78	n _D ²¹ : 1,5099
5	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -n	S	85	n _D ²¹ : 1,5043
6	CH ₃	C ₂ H ₅	S		

La 1-isopropil-1,6-dihidro-3-hidroxi-6-oxo-piridazina, a emplear como material de partida puede ser preparada, por ejemplo como sigue:



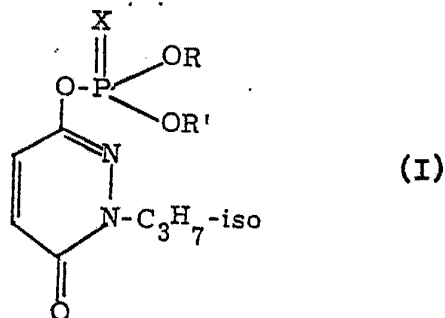
A una solución de 73,8 g (0,6 mol) de sulfato de isopropilhidrazina en 180 ml de agua y 10 ml de ácido clorhídrico concentrado, se le agregan a 60° C 58,8 g (0,6 mol) de anhídrido maleico. Entonces se calienta la mezcla a reflujo durante 3 horas y luego se la enfría a 0° C. Al cabo de media hora se recoge por succión el producto precipitado. Así se obtienen 59 g (64 % de la teoría) de 1-isopropil-1,6-dihidro-3-hidroxi-6-oxo-piridazina en forma de cristales incoloros de punto de fusión 148° C.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

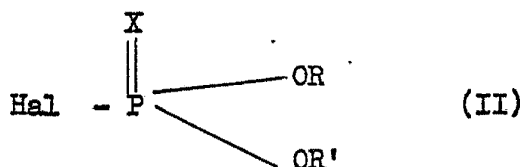


REIVINDICACIONES

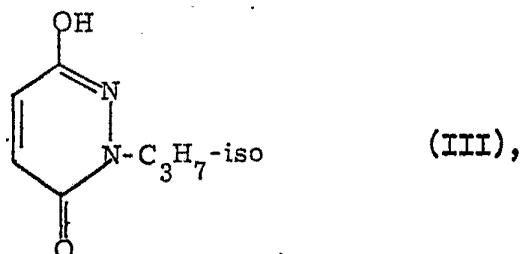
1.- Procedimiento de obtención de ésteres de ácidos piridazinon(tiono)-fosfóricos, de fórmula:



5 en la cual R y R' representan restos alquilo iguales o diferentes y X es oxígeno o azufre; caracterizado porque se hacen reaccionar halogenuros-diésteres de ácidos (tiono)fosfóricos, de fórmula:



10 en la cual R, R' y X tienen los significados arriba indicados y Hal representa halógeno, preferiblemente cloro, con 1,6-dihidro-3-hidroxi-1-isopropil-piridazin(6)ona de fórmula:



eventualmente en forma de sus sales alcalinas, alcalinotérreas
15 o de amonio y eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos y de un disolvente, a temperaturas entre 0 y 100°C,

con preferencia entre 20 y 60°C, convenientemente bajo presión normal.

2.- Procedimiento de obtención de ésteres de ácidos piridazinon(tiono)-fosfóricos, tal y como queda
5 sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 JUL 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
J. M. GOMEZ AGUIRRE Y PARRA
p. p. Firmado J. Suarez Diaz