

375200



SECCION TECNICA
CLASIFICACION
A01
M

P - 43.723

Case N°
P 122 SP

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de TAISHO PHARMACEUTICAL CO., LTD.

entidad japonesa

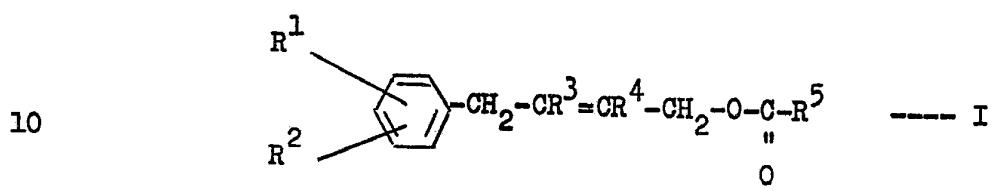
con domicilio en 31-1, Takata 3-Chome, Toshimaku,
Tokyo, Japón.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE
ESTERES DE ACIDO CICLOPROPANOCARBOXILICO"
(Clase Internacional C07c A01n)

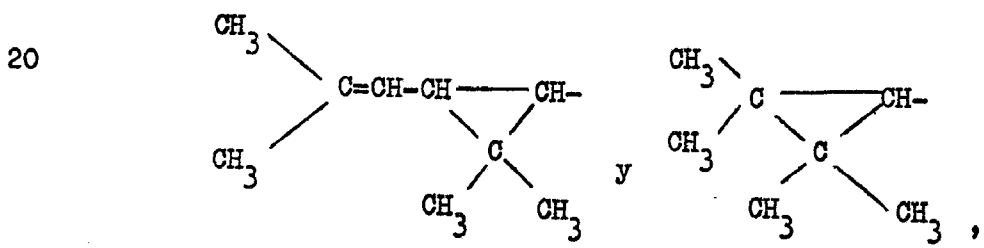
19 FEB 1952

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de nuevos ésteres del ácido ciclopropanocarboxílico, que se pueden incorporar en composiciones insecticidas.

5 Más en particular, se refiere a nuevos ésteres del ácido ciclopropanocarboxílico representados por la fórmula general I:



15 donde R^1 y R^2 son, independientemente, hidrógeno o un átomo de halógeno, o un alcoholo inferior tal como metilo y etilo, un grupo metoxi o nitro; R^3 y R^4 son, independientemente, hidrógeno o un átomo de halógeno, o un grupo metilo o metoxi, o bien R^3 y R^4 representan juntos el enlace de tercera valencia entre dos átomos de carbono a los que están unidos; y R^5 se elige de los siguientes radicales:



25 a un procedimiento para prepararlos, y al uso de los mismos como agentes insecticidas.

375209



Desde la 2ª guerra mundial se han introducido para el control de plagas diversas clases de insecticidas sintéticos, en vez de los existentes en la naturaleza. Se ha aplicado gran cantidad de DDT y otros insecticidas clorados a un ataque contra los insectos que llevan enfermedades o destruyen cosechas, en todo el mundo, debido a su baja toxicidad para los mamíferos y al bajo coste de su producción. Sin embargo, recientemente se ha señalado que no solo en muchos casos los insectos se hacen resistentes a estos insecticidas, sino que se acumulan cantidades intolerables de sus residuos en los lípidos de los animales de sangre caliente y otros. El uso de insecticidas clorados ha sido prohibido en algunos países. Así, actualmente se desea urgentemente un insecticida que los sustituya. Las piretrinas y sus parientes sintéticos, tal como aletrina y similares, son superiores, en cuanto a baja toxicidad para mamíferos, a otros insecticidas sintéticos tales como los compuestos de las series de fosfato y carbamato, pero el uso de los ésteres del ácido ciclopropanocarboxílico ha de estar sujeto a restricción en aplicaciones domésticas y agrícolas, debido a su alto precio de coste e inestabilidad frente a los agentes atmosféricos.

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar nuevos ésteres del ácido ciclopropanocarboxílico que poseen una actividad insecticida significativa, rápido efecto de paralización, baja toxicidad para los mamíferos, y buena resistencia a la intemperie, que se pueden preparar a partir de materiales fácilmente disponibles por un procedimiento simple, con bajo precio de coste, y que pueden reemplazar a los compuestos clorados

30
2.2.70

375209

9 FEB 1970

antes mencionados.

5 Los compuestos de la presente invención. según se definen en la fórmula I, tienen excelentes propiedades biológicas. Por ejemplo, el efecto del 2,2-dimetil-3-isobutenilciclopropanocarboxilato de 3-cloro-4-fenil-2-butenilo, uno de los presentes compuestos, sobre las moscas caseras, es de 5 a 10 veces mayor que el de las piretrinas, aletrina y crisantemato de tetrahidroftalimidometilo. Sin embargo, no se observa muerte aunque se den a ratones incluso 20 g del anterior éster de la presente invención, por kg de peso del cuerpo. Es decir, se halla que la toxicidad aguda del éster para los ratones es menor que la vigésima parte que la de la aletrina.

15 Además, los ésteres de la presente invención son extremadamente simples, y no contienen ningún grupo molesto tal como anillos de ciclopentenona, 1,2-dicarboximida y furano, como se ven en los piretroides conocidos. Según los presentes compuestos, por tanto, se pueden evitar la inestabilidad y los procedimientos de producción complicados.

20 Los compuestos de la presente invención, según se definen en la fórmula I, pueden prepararse según métodos de esterificación usuales, bien conocidos por los expertos en la técnica. Se puede hacer reaccionar con un derivado de arilalqueno o arilalquino adecuado el ácido 2,2-dimetil-3-isobutenilciclopropanocarboxílico, o ácido 2,2,3,3-tetrametilciclopropanocarboxílico, o un derivado funcional de los mismos, tal como el haluro, anhídrido o éster. Los derivados de arilalqueno y arilalquino empleados en la preparación de los presentes compuestos son tan estables que

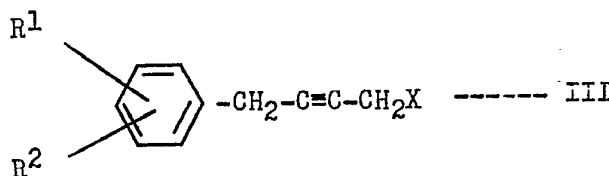
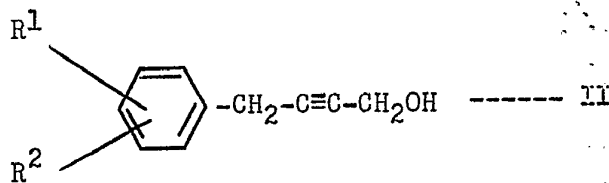
30 2.2.70

375209



para este procedimiento se puede usar cualquier método opcional.

Los derivados de arilalquino usados preferiblemente en la preparación de los compuestos de fórmula I en los que R³ y R⁴ representan juntos el enlace de tercera valencia entre los dos átomos de carbono a los que están unidos, son el arilalquinol (II) y haluro de arilalquinilo (III) representados por las fórmulas siguientes:



20 donde X es un átomo de cloro o bromo, y R¹ y R² son igual que se han definido antes.

El arilalquinol (II) se puede preparar haciendo reaccionar el haluro de arilmagnesio correspondiente con 4-halo-2-butin-1-ol, bajo condiciones de Grignard usuales. El haluro de arilalquinilo (III) se puede preparar tratando el correspondiente compuesto de

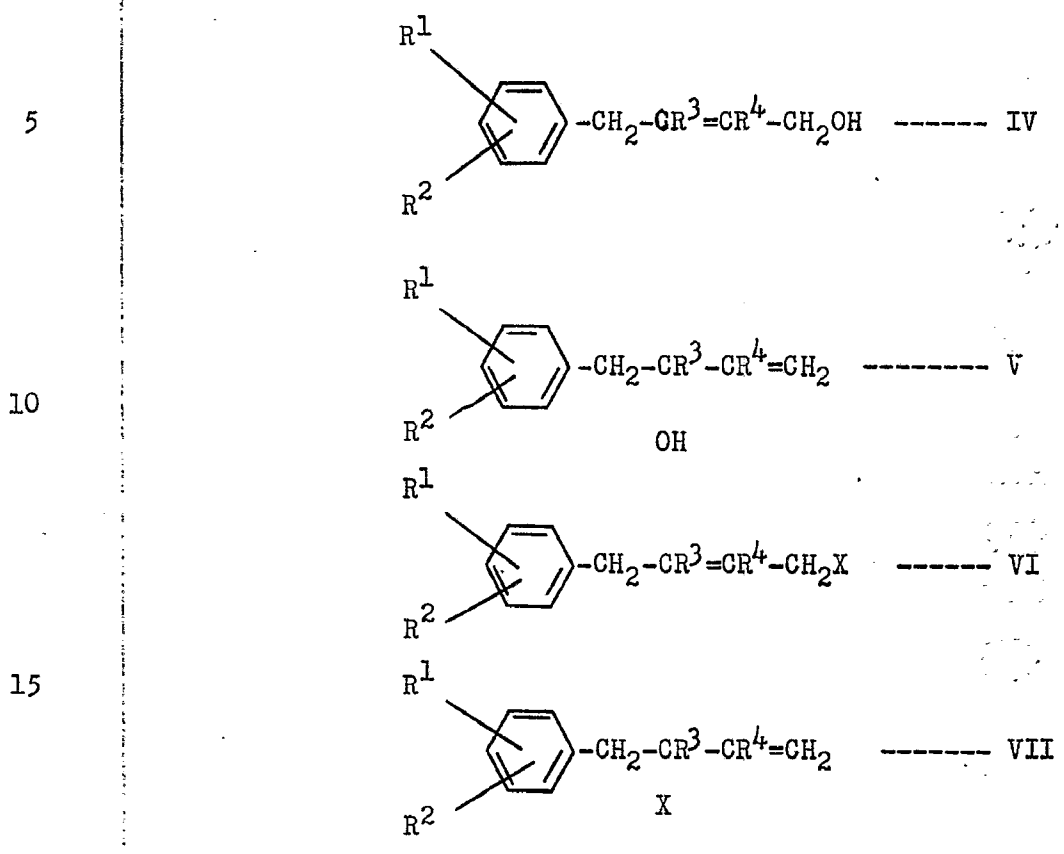
25 fórmula II con un agente de halogenación, tal como cloruro de tionilo o tribromuro de fósforo.

Los derivados de arilalqueno preferiblemente usados para preparar los ésteres de arilalquenilo de la presente invención son los arilalquenoles (IV y V) y halu

30



ros de arilalquenilo (VI y VII), representados por las siguientes fórmulas:



donde X es un átomo de cloro o bromo, y R¹, R², R³ y R⁴ son igual que se han definido antes. Los compuestos V y VII son los isómeros alílicos de los compuestos IV y VI, respectivamente, y los compuestos V y VII proporcionan el mismo producto final que se obtiene a partir de los compuestos correspondientes IV y VI, respectivamente.

25 El compuesto V se puede preparar por una reacción de Reformatsky a partir de un haluro de arilcinc y un compuesto de carbonilo tal como acroleína, metacroleína y metilvinilcetona. Los compuestos VI y VII se pueden preparar



por una reacción de acilación de Meerwein, a partir de un haluro de arildiazonio y un dieno tal como 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno (cloropreno), 2,3-dicloro-1,3-butadieno, 2-bromo-1,3-butadieno y 2-metoxi-1,3-butadieno. Por ejemplo, la reacción de cloruro de fenildiazonio con 1,3-butadieno en acetona acuosa produce 1-cloro-4-fenil-2-buteno y 3-cloro-4-fenil-1-buteno; produciendo con cloropreno 1,2-dicloro-4-fenil-2-buteno y 1,3-dicloro-4-fenil-2-buteno.

El compuesto IV se puede derivar fácilmente del compuesto V, VI o VII.

Los derivados de arilalqueno de fórmulas IV a VII, donde R^3 y R^4 son, ambos, átomos de hidrógeno, pueden ser preparados alternativamente por hidrogenación parcial de los correspondientes derivados de arilalquino.

Para el procedimiento de esterificación, el arilalquenol (IV) o arilalquinol (II) pueden ser condensados, por deshidratación, con el ácido ciclopropanocarboxílico. Se puede hacer reaccionar el alquenol (IV o V) o el alquinol (II) con el anhídrido de ácido. El alquenol (IV) o el alquinol (II) pueden ser condensados con el haluro de ácido ciclopropanocarboxílico, tal como el cloruro y bromuro, en presencia de un agente de condensación básico, tal como una base orgánica, por ejemplo piridina, trietilamina y similares, o tal como una base inorgánica, por ejemplo un carbonato o hidróxido de metal alcalino. El arilalquenol (IV) o arilalquinol (II) pueden ser calentados con un éster alcohólico inferior del ácido ciclopropanocarboxílico, en presencia de un catalizador básico tal

9 FEB



5 como sodio y potasio y un alcoholato de ellos. El haluro de arilalquenilo (VI ó VII) o el haluro de arilalquinilo (III) pueden ser condensados con el ácido ciclopropanocarboxílico, o una sal del mismo, con o sin presencia de un agente de condensación básico.

10 Los nuevos ésteres de la presente invención se pueden usar para prevenir epidemias, igual que las piretrinas y sus parientes sintéticos. Sin embargo, la mayor actividad insecticida, menor toxicidad para mamíferos, y mejor resistencia a la intemperie de los presentes ésteres prometen aplicaciones más extensas, en combinación con su ventaja económica, para los hogares y la industria.

15 Los compuestos de la invención se pueden formular con vehículos, diluyentes, sinérgicos, otros ingredientes insecticidas y/o productos químicos agrícolas, por un método bien conocido para la preparación de composiciones insecticidas, y se pueden preparar, por ejemplo, en forma de polvos, gránulos, serpentines para mosquitos, polvos humectables, soluciones, emulsiones y aerosoles.

20 La concentración del compuesto de la presente invención en la composición insecticida puede variar mucho, debido a los insectos que constituyen el objetivo, clases de método de aplicación y efecto deseado, entre 0,05 y 10% en peso, lo que es habitual con los piretroides conocidos, o bien, en vista de la mayor eficacia de los presentes

25 compuestos, se pueden usar en concentración mucho menor.

30 Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la presente invención con nuevos detalles, y no representan limitación alguna. En estos ejemplos, "g" significa gramos y "ml" significa mililitros.

2.2.70

375209



Ejemplo 1

5 Una solución de 3,0 g de 4-fenil-2-buten-1-ol,
2,8 g de ácido 2,2,3,3-tetrametilciclopropanocarboxílico
y 0,2 g de ácido p-toluensulfónico en 50 ml de tolueno,
es tratada a reflujo para eliminar el agua formada azeo-
trópicamente. Cuando se separa la cantidad teórica de
10 agua (se requieren aproximadamente 16 horas), la mezcla
de reacción es enfriada, lavada sucesivamente con carbona-
to sódico acuoso y agua, y secada sobre sulfato de magne-
sio anhidro. Después se evapora el disolvente, y el resi-
duo resultante es destilado bajo presión reducida, pro-
porcionando 4,4 g (81%) de 2,2,3,3-tetrametilciclopropano
15 carboxilato de 4-fenil-2-buten-1-ilo, p.eb. de 117 a 118°C/
0,13 mm Hg, $n_D^{20} = 1,5150$.

Análisis.- Calculado para $C_{18}H_{24}O_2$: C, 79,23; H, 8,88%
Hallado: C, 79,28; H, 8,74%

Ejemplo 2

20 A una solución de 2,9 g de 4-fenil-2-butin-
1-ol y 2 ml de piridina en 30 ml de benceno se añadieron
gota a gota, a 0°C, 3,7 g de cloruro de ácido 2,2-dimetil-
3-isobutenilciclopropanocarboxílico en 10 ml de benceno.
Tras reposar durante la noche a temperatura ambiente, la
25 mezcla es lavada sucesivamente con ácido clorhídrico di-
luído, agua, carbonato sódico acuoso y agua, y luego es
secada sobre sulfato de magnesio anhidro. El disolvente
es evaporado, y el residuo resultante es destilado bajo
30 presión reducida, dando 5,1 g (86%) de 2,2-dimetil-3-iso-
butenilciclopropanocarboxilato de 4-fenil-2-butin-1-ilo,



p.eb. de 141 a 142°C/0,15 mm Hg, $n_D^{20} = 1,52308$.

Análisis.- Calculado para $C_{20}H_{24}O_2$: C, 81,04; H, 8,16%.

Hallado: C, 80,77; H, 8,12%.

5

Ejemplo 3

Una mezcla de 4,0 g de 1,3-dicloro-4-fenil-2-buteno y 4,1 g de 2,2-dimetil-3-isobutenilciclopropanocarboxilato potásico y 30 ml de isopropanol es tratada a reflujo durante 18 horas. El isopropanol es eliminado, y el residuo es vertido en 50 ml de agua. La mezcla es sometida a extracción con éter etílico, y la solución etérea es lavada, secada y destilada, proporcionando 4,9 g (74%) de 2,2,3,3-tetrametilciclopropanocarboxilato de 3-cloro-4-fenil-2-buten-1-ilo, p.eb. 124°C/0,10 mm Hg, $n_D^{20} = 1,5252$.

10

15

Análisis.- Calculado para $C_{18}H_{23}O_2Cl$: C, 70,46; H, 7,55%.

Hallado: C, 70,21; H, 7,37%.

20

Ejemplo 4

Se trata a reflujo durante 16 horas una solución de 4,2 g de 1-bromo-3-metil-4-fenil-2-buteno, 3,4 g de ácido 2,2-dimetil-3-isobutenilciclopropanocarboxílico y 3 ml de trietilamina en 50 ml de acetona. La acetona es eliminada por destilación, y el residuo resultante es añadido a 50 ml de agua, la mezcla es sometida a extracción con éter etílico, y la solución etérea es lavada, secada, y destilada luego, produciendo 4,8 g (77%) de 2,2-dimetil-3-isobutenilciclopropanocarboxilato de 3-metil-4-fenil-2-

25

30

2.2.70

375209

9F



buten-1-ilo, p.eb. de 142 a 143°C/0,20 mm Hg, $n_D^{20} = 1,5218$.

Análisis.- Calculado para $C_{21}H_{28}O_2$: C, 80,73; H, 9,03%

Hallado: C, 80,54; H, 9,05%

5

Ejemplo 5

Una mezcla de 3,3 g de 3-cloro-4-fenil-1-bu-
teno, 4,1 g de 2,2-dimetil-3-isobutenilciclopropanocarbo-
xilato potásico y 30 ml de N,N-dimetilformamida es agitada
bajo atmósfera de nitrógeno durante 12 horas, a de 90 a
100°C. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, la mezcla
de reacción es vertida en agua fría. La mezcla es sometida
a extracción con éter de petróleo, y el extracto es lava-
do, secado y destilado, dando 4,0 g de 2,2-dimetil-3-isc-
butenilciclopropanocarboxilato de 4-fenil-2-buten-1-ilo,
p.eb. de 127 a 129°C/0,15 mm Hg, $n_D^{20} = 1,5207$.

10

15

Análisis.- Calculado para $C_{20}H_{26}O_2$: C, 80,49; H, 8,78%

Hallado: C, 80,71; H, 8,77%.

Ejemplo 6

A una solución de etóxido sódico, preparada
con 0,5 g de sodio metal y 20 ml de etanol, se añaden 10
g de 4-(3-metoxifenil)-3-metil-2-buten-1-ol y 3,9 g de
2,2-dimetil-3-isobutenilciclopropanocarboxilato de etilo.
La mezcla es calentada durante 2 horas a de 100 a 120°C,
eliminando el etanol bajo atmósfera de nitrógeno. Tras
enfriar, la mezcla de reacción es vertida en agua. La
mezcla es sometida a extracción con éter etílico, y la
solución etérea es lavada, secada y destilada, dando 4,0 g
(60%) de 2,2-dimetil-3-isobutenilciclopropanocarboxilato
de 4-(3-metoxifenil)-2-buten-1-ilo, p.eb. de 151 a 153°C/
0,12 mm Hg, $n_D^{20} = 1,5245$.

20

25

30

2.2.70

9 FEB



Análisis.- Calculado para $C_{21}H_{28}O_3$: C, 76,79; H, 8,59%.
Hallado: C, 76,58; H, 8,62%.

Ejemplo 7

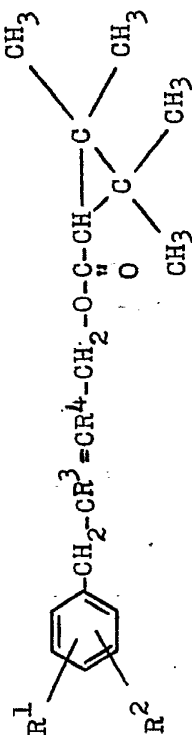
5 Una mezcla de 3,3 g de 4-(3-metilfenil)-1-
buten-3-ol, 6,4 g de anhídrido de ácido 2,2-dimetil-3-iso-
butenilciclopropanocarboxílico y 30 ml de xileno es tratada
a reflujo durante 6 horas. Tras enfriar, la mezcla de reac-
ción es lavada sucesivamente con carbonato sódico acuoso
10 y agua, y luego es secada sobre sulfato de magnesio anhi-
dro. El xileno es evaporado, y el residuo resultante es
destilado a presión reducida, dando 4,4 g (70%) de 2,2-
dimetil-3-isobuteniciclopropanocarboxilato de 4-(3-me-
tilfenil)-2-buten-1-ilo, p.eb. de 134 a 135°C/0,08 mm Hg,
15 $n_D^{20} = 1,5178$..

Análisis.- Calculado para $C_{21}H_{28}O_2$: C, 80,73; H, 9,03%.
Hallado : C, 80,51; H, 8,93%.

Los compuestos relacionados en las tablas
siguientes se preparan de forma similar, por cualquier
20 método ejemplificado en los ejemplos anteriores.

375209

TABLA I



| Ejemplo Nº | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | Fórmula | Calculado C% H% | Hallado C% H% | p.eb. °C/mmHg | n _D ²⁰ |
|---------------|-------------------|----------------|-----------------|-----------------|--|-----------------------|---------------------|---------------|------------------------------|
| 8 | H | H | CH ₃ | H | C ₁₉ H ₂₆ O ₂ | 79,68 9,15 | 79,61 9,07 | 122-4/0,10 | 1,5160 |
| 9 | H | H | H | CH ₃ | C ₁₉ H ₂₆ O ₂ | 79,68 9,15 | 79,45 9,12 | 121-2/0,10 | 1,5161 |
| 10 | H | H | CH ₃ | CH ₃ | C ₂₀ H ₂₈ O ₂ | 79,95 9,39 | 79,66 9,34 | 126-7/0,08 | 1,5171 |
| 11 | H | H | H | Cl | C ₁₈ H ₂₃ O ₂ Cl | 70,46 7,55 | 70,34 7,59 | 128-30/0,20 | 1,5265 |
| 12 | H | H | Cl | Cl | C ₁₈ H ₂₂ O ₂ Cl ₂ | 63,35 6,50 | 63,29 6,41 | 144-6/0,13 | 1,5338 |
| 13 | H | H | Br | H | C ₁₈ H ₂₃ O ₂ Br | 61,54 6,60 | 61,59 6,44 | 142-3/0,23 | 1,5363 |
| 14 | 4-CH ₃ | H | H | H | C ₁₉ H ₂₆ O ₂ | 79,68 9,15 | 79,43 9,00 | 121/0,15 | 1,5145 |
| 15 | 4-CH ₃ | H | CH ₃ | H | C ₂₀ H ₂₈ O ₂ | 79,95 9,39 | 79,92 9,46 | 126/0,09 | 1,5145 |
| 16 | 2-CH ₃ | H | Cl | H | C ₁₉ H ₂₅ O ₂ Cl | 71,12 7,85 | 70,98 7,59 | 134-5/0,12 | 1,5264 |



375209

2.2.70

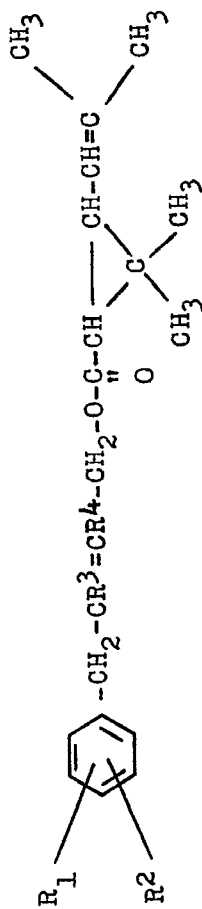
TABLA I (Cont.)

| Ejemplo Nº | %R1 | R2 | R3 | R4 | Fórmula | Calculado | | Hallado | | p. eb. °C/mmHg | n _D ²⁰ |
|---------------|---------------------|----|-----------------|-----------------|--|-----------|------|---------|------|----------------|------------------------------|
| | | | | | | C% | H% | C% | H% | | |
| 17 | 3-CH ₃ | H | Cl | H | C ₁₉ H ₂₅ O ₂ Cl | 71,12 | 7,85 | 70,84 | 7,66 | 134/0,12 | 1,5237 |
| 18 | 4-CH ₃ | H | Cl | H | C ₁₉ H ₂₅ O ₂ Cl | 71,12 | 7,85 | 71,16 | 7,73 | 132-3/0,13 | 1,5235 |
| 19 | 4-CH ₃ | H | CH ₃ | CH ₃ | C ₂₁ H ₃₀ O ₂ | 80,21 | 9,62 | 80,18 | 9,72 | 132-4/0,10 | 1,5168 |
| 20 | 4-CH ₃ | H | Cl | Cl | C ₁₉ H ₂₄ O ₂ Cl ₂ | 64,23 | 6,81 | 64,41 | 6,57 | 147-9/0,15 | 1,5319 |
| 21 | 2-CH ₃ O | H | Cl | H | C ₁₉ H ₂₅ O ₃ Cl | 67,74 | 7,48 | 67,93 | 7,40 | 145-6/0,10 | 1,5280 |
| 22 | 4-CH ₃ O | H | Cl | H | C ₁₉ H ₂₅ O ₃ Cl | 67,74 | 7,48 | 67,66 | 7,52 | 151-3/0,15 | 1,5290 |
| 23 | 3-CH ₃ O | H | Cl | Cl | C ₁₉ H ₂₄ O ₃ Cl ₂ | 61,46 | 6,56 | 61,57 | 6,41 | 156-7/0,15 | 1,5361 |
| 24 | 2-F | H | Cl | H | C ₁₈ H ₂₂ O ₂ ClF | 66,55 | 6,83 | 66,46 | 6,75 | 129-31/0,14 | 1,5162 |
| 25 | 2-Cl | H | H | H | C ₁₈ H ₂₃ O ₂ Cl | 70,46 | 7,55 | 70,32 | 7,58 | 138-9/0,32 | 1,5261 |
| 26 | 4-Cl | H | CH ₃ | H | C ₁₉ H ₂₅ O ₂ Cl | 71,12 | 7,85 | 71,39 | 7,65 | 138-9/0,13 | 1,5240 |
| 27 | 4-Cl | H | Cl | H | C ₁₈ H ₂₂ O ₂ Cl ₂ | 63,35 | 6,50 | 63,52 | 6,33 | 154-5/0,19 | 1,5332 |

375209



TABLA II



| Ejemplo Nº | R1 | R2 | R3 | R4 | Fórmula | Calculado | | Hallado | | p. eb. °C/mmHg | n _D ²⁰ |
|---------------|-------------------|----|-----------------|-----------------|--|-----------|------|---------|------|----------------|------------------------------|
| | | | | | | C% | H% | C% | H% | | |
| 28 | H | H | H | CH ₃ | C ₂₁ H ₂₈ O ₂ | 80,73 | 9,03 | 80,80 | 9,09 | 126-7/0,06 | 1,5221 |
| 29 | H | H | CH ₃ | CH ₃ | C ₂₂ H ₃₀ O ₂ | 80,93 | 9,26 | 80,63 | 9,34 | 144-6/0,12 | 1,5219 |
| 30 | H | H | Cl | H | C ₂₀ H ₂₅ O ₂ Cl | 72,14 | 7,57 | 71,95 | 7,31 | 138-40/0,20 | 1,5300 |
| 31 | H | H | H | Cl | C ₂₀ H ₂₅ O ₂ Cl | 72,14 | 7,57 | 72,26 | 7,51 | 164-6/0,65 | 1,5295 |
| 32 | H | H | Cl | Cl | C ₂₀ H ₂₄ O ₂ Cl ₂ | 65,40 | 6,59 | 65,17 | 6,55 | 157-9/0,10 | 1,5404 |
| 33 | H | H | Br | H | C ₂₀ H ₂₅ O ₂ Br | 63,66 | 6,68 | 63,40 | 6,57 | 156-8/0,20 | 1,5406 |
| 34 | H | H | H | CH ₃ | C ₂₁ H ₂₈ O ₃ | 76,79 | 8,59 | 76,52 | 8,44 | 152-4/0,10 | 1,5263 |
| 35 | 2-CH ₃ | H | H | H | C ₂₁ H ₂₈ O ₂ | 80,73 | 9,03 | 80,84 | 9,26 | 141-4/0,10 | 1,5232 |
| 36 | 4-CH ₃ | H | H | H | C ₂₁ H ₂₈ O ₂ | 80,73 | 9,03 | 80,49 | 9,11 | 136-7/0,10 | 1,5207 |



375209

2.2.70

TABLA II (Cont.)

| Ejemplo Nº | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | Fórmula | Calculado | | Hallado | | p.eb. °C/mmHg | n _D ²⁰ |
|---------------|---------------------------------|-------------------|-----------------|----------------|--|-----------|------|---------|------|---------------|------------------------------|
| | | | | | | C% | H% | C% | H% | | |
| 37 | 2-Cl | H | H | H | C ₂₀ H ₂₅ OCl | 72,16 | 7,57 | 71,88 | 7,52 | 141-3/0,10 | 1,5317 |
| 38 | 3-Cl | H | H | H | C ₂₀ H ₂₅ OCl | 72,16 | 7,57 | 72,04 | 7,67 | 143-5/0,08 | 1,5305 |
| 39 | 4-Cl | H | H | H | C ₂₀ H ₂₅ OCl | 72,16 | 7,57 | 72,93 | 7,40 | 142-4/0,10 | 1,5317 |
| 40 | 2-CH ₃ O | H | H | H | C ₂₁ H ₂₈ O ₃ | 76,79 | 8,59 | 76,51 | 8,53 | 145-8/0,10 | 1,5263 |
| 41 | 4-CH ₃ O | H | H | H | C ₂₁ H ₂₈ O ₃ | 76,79 | 8,59 | 76,70 | 8,46 | 156-8/0,10 | 1,5253 |
| 42 | 4-C ₂ H ₅ | H | H | H | C ₂₂ H ₃₀ O ₂ | 80,93 | 9,26 | 80,66 | 9,18 | 146-8/0,14 | 1,5208 |
| 43 | 2-CH ₃ | 3-CH ₃ | H | H | C ₂₂ H ₃₀ O ₂ | 80,93 | 9,26 | 80,71 | 9,05 | 145-7/0,14 | 1,5258 |
| 44 | 2-CH ₃ | 5-CH ₃ | H | H | C ₂₂ H ₃₀ O ₂ | 80,93 | 9,26 | 80,82 | 9,14 | 142-5/0,08 | 1,5233 |
| 45 | 2-CH ₃ | 6-CH ₃ | H | H | C ₂₂ H ₃₀ O ₂ | 80,93 | 9,26 | 80,73 | 9,27 | 144-5/0,11 | 1,5249 |
| 46 | 2-CH ₃ | H | CH ₃ | H | C ₂₂ H ₃₀ O ₂ | 80,93 | 9,26 | 80,78 | 9,12 | 135-8/0,07 | 1,5242 |
| 47 | 3-CH ₃ | H | CH ₃ | H | C ₂₂ H ₃₀ O ₂ | 80,93 | 9,26 | 81,16 | 9,08 | 134-7/0,08 | 1,5211 |
| 48 | 4-CH ₃ | H | CH ₃ | H | C ₂₂ H ₃₀ O ₂ | 80,93 | 9,26 | 80,94 | 9,17 | 141-6/0,10 | 1,5207 |

375209



TABLA II (Cont.)

| Ejemplo Nº | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | fórmula | Calculado C% H% | Hallado C% H% | p. e. b. °C/mmHg | n _D ²⁰ |
|---------------|---------------------|-------------------|-----------------|-----------------|--|-----------------------|---------------------|------------------|------------------------------|
| 49 | 2-Cl | H | CH ₃ | H | C ₂₁ H ₂₇ O ₂ Cl | 72,71 7,85 | 72,56 7,77 | 145-7/0,07 | 1,5303 |
| 50 | 3-Cl | H | CH ₃ | H | C ₂₁ H ₂₇ O ₂ Cl | 72,71 7,85 | 72,81 7,70 | 154-7/0,15 | 1,5302 |
| 51 | 4-Cl | H | CH ₃ | H | C ₂₁ H ₂₇ O ₂ Cl | 72,71 7,85 | 72,63 7,89 | 155-6/0,15 | 1,5301 |
| 52 | 2-CH ₃ O | H | CH ₃ | H | C ₂₂ H ₃₀ O ₃ | 77,15 8,83 | 77,02 8,99 | 157-60/0,10 | 1,5266 |
| 53 | 3-CH ₃ O | H | CH ₃ | H | C ₂₂ H ₃₀ O ₃ | 77,15 8,83 | 76,86 8,90 | 155-8/0,13 | 1,5265 |
| 54 | 4-CH ₃ O | H | CH ₃ | H | C ₂₂ H ₃₀ O ₃ | 77,15 8,83 | 76,94 8,73 | 155-6/0,10 | 1,5260 |
| 55 | 2-CH ₃ | 4-CH ₃ | CH ₃ | H | C ₂₃ H ₃₂ O ₂ | 81,13 9,47 | 80,97 9,38 | 165-9/0,20 | 1,5228 |
| 56 | 2-CH ₃ O | 5-CH ₃ | CH ₃ | H | C ₂₃ H ₃₂ O ₃ | 77,49 9,05 | 77,35 9,14 | 155-7/0,05 | 1,5257 |
| 57 | 2-Cl | 4-Cl | CH ₃ | H | C ₂₁ H ₂₆ O ₂ Cl ₂ | 66,14 6,87 | 66,31 6,80 | 157-9/0,04 | 1,5381 |
| 58 | 2-CH ₃ | H | H | CH ₃ | C ₂₂ H ₃₀ O ₂ | 80,93 9,26 | 80,79 9,06 | 145-8/0,16 | 1,5254 |
| 59 | 3-CH ₃ | H | H | CH ₃ | C ₂₂ H ₃₀ O ₂ | 80,93 9,26 | 80,82 9,17 | 137-9/0,12 | 1,5221 |
| 60 | 4-CH ₃ | H | H | CH ₃ | C ₂₂ H ₃₀ O ₂ | 80,93 9,26 | 81,00 9,13 | 139-41/0,12 | 1,5223 |
| 61 | 2-Cl | H | H | CH ₃ | C ₂₁ H ₂₇ O ₂ Cl | 72,71 7,85 | 72,75 7,59 | 155-7/0,15 | 1,5310 |



375209

TABLA II (Cont.)

| Ej | Ejemplo Nº | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | Fórmula | Calculado | | Hallado | | p.eb. °C/mmHg | n _D ²⁰ |
|----|---------------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|--|-----------|------|---------|------|---------------|------------------------------|
| | | | | | | | C% | H% | C% | H% | | |
| 62 | 3-Cl | H | H | H | CH ₃ | C ₂₁ H ₂₇ O ₂ Cl | 72,71 | 7,85 | 72,63 | 7,84 | 146-7/0,08 | 1,5304 |
| 63 | 4-Cl | H | H | H | CH ₃ | C ₂₁ H ₂₇ O ₂ Cl | 72,71 | 7,85 | 72,87 | 7,88 | 149-52/0,12 | 1,5306 |
| 64 | 2-OH ₃ O | H | H | H | CH ₃ | C ₂₂ H ₃₀ O ₃ | 77,15 | 8,83 | 77,22 | 8,61 | 159-62/0,11 | 1,5268 |
| 65 | 3-CH ₃ O | H | H | H | CH ₃ | C ₂₂ H ₃₀ O ₃ | 77,15 | 8,83 | 77,16 | 8,84 | 155-6/0,10 | 1,5259 |
| 66 | 4-CH ₃ O | H | H | H | CH ₃ | C ₂₂ H ₃₀ O ₃ | 77,15 | 8,83 | 76,97 | 8,78 | 157-9/0,10 | 1,5257 |
| 67 | 4-CH ₃ | H | H | CH ₃ | CH ₃ | C ₂₃ H ₃₂ O ₂ | 81,13 | 9,47 | 80,98 | 9,47 | 148-51/0,15 | 1,5245 |
| 68 | 4-Cl | H | H | CH ₃ | CH ₃ | C ₂₂ H ₂₉ O ₂ Cl | 73,21 | 8,10 | 73,48 | 8,02 | 150-2/0,10 | 1,5313 |
| 69 | 4-CH ₃ O | H | H | CH ₃ | CH ₃ | C ₂₃ H ₃₂ O ₃ | 77,49 | 9,05 | 77,31 | 8,95 | 159-62/0,15 | 1,5277 |
| 70 | 2-CH ₃ | H | H | Cl | H | C ₂₁ H ₂₇ O ₂ Cl | 72,71 | 7,85 | 72,84 | 7,88 | 155-7/0,07 | 1,5336 |
| 71 | 3-CH ₃ | H | H | Cl | H | C ₂₁ H ₂₇ O ₂ Cl | 72,71 | 7,85 | 72,48 | 7,86 | 150-1/0,08 | 1,5308 |
| 72 | 4-CH ₃ | H | H | Cl | H | C ₂₁ H ₂₇ O ₂ Cl | 72,71 | 7,85 | 72,65 | 7,69 | 150-1/0,15 | 1,5291 |
| 73 | 2-F | H | H | Cl | H | C ₂₀ H ₂₄ O ₂ ClF | 68,46 | 6,89 | 68,63 | 6,84 | 152-4/0,20 | 1,5223 |



375209

TABLA II (Cont.)

| Ejemplo Nº | R1 | R2 | R3 | R4 | Fórmula | Calculado C% | H% | Hallado C% | H% | p. eb./mmHg | n_D^{20} |
|---------------|-------------------------------------|-------------------|----|----|-----------------------|-----------------|------|---------------|------|-------------|------------|
| 74 | 3-F | H | Cl | H | $C_{20}H_{24}O_2ClF$ | 68,46 | 6,89 | 68,57 | 6,72 | 160-2/0,35 | 1,5197 |
| 75 | 4-F | H | Cl | H | $C_{20}H_{24}O_2ClF$ | 68,46 | 6,89 | 68,42 | 6,83 | 154/0,28 | 1,5181 |
| 76 | 2-Cl | H | Cl | H | $C_{20}H_{24}O_2Cl_2$ | 65,40 | 6,59 | 65,33 | 6,42 | 155-6/0,08 | 1,5405 |
| 77 | 3-Cl | H | Cl | H | $C_{20}H_{24}O_2Cl_2$ | 65,40 | 6,59 | 65,27 | 6,51 | 167-8/0,16 | 1,5372 |
| 78 | 4-Cl | H | Cl | H | $C_{20}H_{24}O_2Cl_2$ | 65,40 | 6,59 | 65,46 | 6,55 | 165-6/0,15 | 1,5376 |
| 79 | 2-CH ₃ | H | Cl | H | $C_{21}H_{27}O_3Cl$ | 69, | 7,50 | 69,37 | 7,49 | 157-8/0,07 | 1,5338 |
| 80 | 3-CH ₃ | H | Cl | H | $C_{21}H_{27}O_3Cl$ | 69,50 | 7,50 | 69,56 | 7,45 | 162-5/0,06 | 1,5345 |
| 81 | 4-CH ₃ | H | Cl | H | $C_{21}H_{27}O_3Cl$ | 69,50 | 7,50 | 69,41 | 7,58 | 167-9/0,20 | 1,5348 |
| 82 | 4-C ₂ H ₅ | H | Cl | H | $C_{22}H_{29}O_2Cl$ | 73,21 | 8,10 | 73,19 | 8,03 | 158-62/0,08 | 1,5276 |
| 83 | 2-CH ₃ 4-CH ₃ | 4-CH ₃ | Cl | H | $C_{22}H_{29}O_2Cl$ | 73,21 | 8,10 | 73,37 | 8,05 | 157-9/0,10 | 1,5308 |
| 84 | 4-CH ₃ | 2-CH ₃ | Cl | H | $C_{22}H_{29}O_3Cl$ | 70,10 | 7,76 | 69,89 | 7,66 | 165-6/0,06 | 1,5322 |
| 85 | 4-CH ₃ | H | H | Cl | $C_{21}H_{27}O_2Cl$ | 72,71 | 7,85 | 72,62 | 7,84 | 149-51/0,13 | 1,5283 |
| 86 | 2-CH ₃ | H | Cl | Cl | $C_{21}H_{26}O_2Cl_2$ | 66,14 | 6,87 | 66,34 | 6,86 | 175-6/0,20 | 1,5390 |



2.2.70

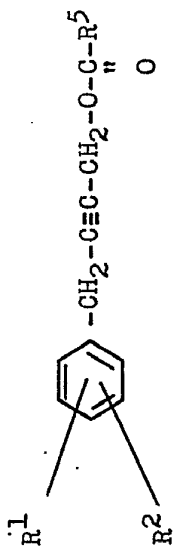
TABLA II (Cont.)

| Ejemplo Nº | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | Fórmula | Calculado C% | H% | Hallado C% | H% | p.eb/mmHg | n _D ²⁰ |
|---------------|---------------------|----------------|----------------|-------------------|--|-----------------|------|---------------|------|-------------|------------------------------|
| 87 | 3-CH ₃ | H | Cl | Cl | C ₂₁ H ₂₆ O ₂ Cl ₂ | 66,14 | 6,87 | 66,01 | 6,64 | 165-7/0,10 | 1,5352 |
| 88 | 4-CH ₃ | H | Cl | Cl | C ₂₁ H ₂₆ O ₂ Cl ₂ | 66,14 | 6,87 | 66,23 | 6,79 | 164-5/0,10 | 1,5360 |
| 89 | 4-F | H | Cl | Cl | C ₂₀ H ₂₃ O ₂ Cl ₂ F | 62,34 | 6,02 | 62,16 | 5,98 | 155-6/0,15 | 1,5269 |
| 90 | 2-Cl | H | Cl | Cl | C ₂₀ H ₂₃ O ₂ Cl ₃ | 59,79 | 5,77 | 59,74 | 5,72 | 175-7/0,13 | 1,5449 |
| 91 | 3-Cl | H | Cl | Cl | C ₂₀ H ₂₃ O ₂ Cl ₃ | 59,79 | 5,77 | 59,90 | 5,85 | 177-80/0,13 | 1,5452 |
| 92 | 4-Cl | H | Cl | Cl | C ₂₀ H ₂₃ O ₂ Cl ₃ | 59,79 | 5,77 | 59,66 | 5,67 | 182-3/0,15 | 1,5435 |
| 93 | 2-CH ₃ O | H | Cl | Cl | C ₂₁ H ₂₆ O ₃ Cl ₂ | 63,48 | 6,60 | 63,40 | 6,59 | 175-6/0,13 | 1,5412 |
| 94 | 3-CH ₃ O | H | Cl | Cl | C ₂₁ H ₂₆ O ₃ Cl ₂ | 63,48 | 6,60 | 63,32 | 6,63 | 175-8/0,13 | 1,5391 |
| 95 | 4-CH ₃ O | H | Cl | Cl | C ₂₁ H ₂₆ O ₃ Cl ₂ | 63,48 | 6,60 | 63,51 | 6,54 | 177-8/0,10 | 1,5396 |
| 96 | 4-CH ₃ | H | H | CH ₃ O | C ₂₂ H ₃₀ O ₃ | 77,15 | 8,83 | 77,04 | 8,77 | 152-5/0,10 | 1,5240 |

375209



TABLA III



| Ejemplo Nº | R ¹ | R ² | R ⁵ | Fórmula | Calculado C% H% | Hallado C% H% | p. eb./mmHg | n _D ²⁰ |
|---------------|-------------------|----------------|----------------|--|-----------------------|---------------------|-------------|------------------------------|
| 97 | H | H | | C ₁₈ H ₂₂ O ₂ | 79,96 8,20 | 79,66 8,13 | 126-7/0,14 | 1,5246 |
| 98 | 4-CH ₃ | H | " | C ₁₉ H ₂₄ O ₂ | 80,24 8,51 | 80,11 8,29 | 129-31/0,10 | 1,5233 |
| 99 | 4-CH ₃ | H | | C ₂₁ H ₂₆ O ₂ | 81,25 8,44 | 81,12 8,59 | 146-9/0,15 | 1,5914 |



Los siguientes son ejemplos de composiciones insecticidas según la presente invención, y de las actividades insecticidas.

Ejemplo I

5 Se disuelven en queroseno blanco 0,2 g de 2,2-dimetil-3-isobutenilciclopropanocarboxilato de 3-cloro-4-fenil-2-buten-1-ilo, para formar 100 ml de solución. Así se produjo una preparación en aceite al 0,2% en peso.

10

Ejemplo II

Se disuelven en queroseno blanco, para formar 100 ml de solución, 0,1 g de 2,2-dimetil-3-isobutenilciclopropanocarboxilato de 3-cloro-4-fenil-2-buten-1-ilo, 0,1 g de aletrina y 0,2 g de éter octaclorodipropílico. Así se obtiene una preparación en aceite.

15

Ejemplo III

Se mezclan y machacan 10 g de 2,2-dimetil-3-isobutenilciclopropanocarboxilato de 3-cloro-4-fenil-2-buten-1-ilo, 85 g de una mezcla de tierra de diatomeas y caolín, y 5 g de un agente humectante. Así se produce una preparación humedecible al 15% en peso.

20

Ejemplo IV

Se mezclan y machacan, formando una preparación de polvo al 3% en peso, 3 g de 2,2-dimetil-3-isobutenilciclopropanocarboxilato de 3-cloro-4-fenil-2-buten-1-ilo y 97 g de una mezcla de tierra de diatomeas y caolín.

25

Ejemplo V

Se disuelven en una pequeña cantidad de xi-

30

2.2.70

9 FEB 1968

5 leno 20 g de 2,2-dimetil-3-isobutenilciclopropanocarboxilato de 3-cloro-4-fenil-2-buten-1-ilo. Esta solución se mezcla con una cantidad adecuada de emulsificante, y luego se mezcla con más xileno, para producir un volumen total de 100 ml. Así se prepara una emulsión al 20% en peso.

Ejemplo VI

10 Se mezclan y cargan en un recipiente de aerosol 0,2 g de 2,2-dimetil-3-isobutenilciclopropanocarboxilato de 3-cloro-4-fenil-2-buten-1-ilo, 0,2 g de aletrina, 4,0 g de butóxido de piperonilo y 6,0 g de xileno. Tras fijar una pieza de válvula se añaden a presión 85 g de una mezcla de diclorodifluorometano, cloruro de vinilo y gas de petróleo licuado, para producir una preparación de aerosol.

15

Ejemplo VII

20 Una solución de 1,5 g de 2,2-dimetil-3-isobutenilciclopropanocarboxilato de 3-cloro-4-fenil-2-buten-1-ilo en 30 ml de acetona es agitada y mezclada con 98,5 g de un vehículo de serpentín para mosquitos. Tras evaporar la acetona, se añaden a la mezcla 100 ml de agua, y luego se amasa. La mezcla amasada es moldeada y secada. Así se produce una composición de la presente invención, en forma de serpentín para mosquitos.

25

Ejemplo VIII

30 Se ensaya el poder insecticida de los presentes compuestos, por un método de aplicación tópica sobre el pronoto de moscas caseras (adultas) con cada una de las

375209



soluciones en acetona preparadas. En la siguiente tabla IV se muestran las dosis letales al 50% tras 24 horas.

Tabla IV

| | Compuestos (ejemplo nº) | DL ₅₀ (γ / mosca ca-sera) | Compuestos (ejemplo nº) | DL ₅₀ (γ / mosca casera) |
|----|-------------------------|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| 5 | 1 | 4,00 | 39 | 0,95 |
| | 2 | 0,49 | 48 | 1,60 |
| | 3 | 0,21 | 70 | 0,43 |
| 10 | 4 | 0,47 | 71 | 0,44 |
| | 5 | 0,20 | 72 | 0,18 |
| | 7 | 1,85 | 73 | 0,21 |
| | 8 | 2,33 | 74 | 0,29 |
| | 9 | 2,00 | 75 | 0,36 |
| 15 | 10 | 1,00 | 76 | 1,00 |
| | 12 | 0,62 | 77 | 1,19 |
| | 28 | 0,97 | 78 | 0,42 |
| | 29 | 0,86 | 80 | 1,46 |
| | 30 | 0,097 | 81 | 0,33 |
| 20 | 32 | 0,16 | 82 | 0,99 |
| | 34 | 0,41 | 97 | 0,56 |
| | 35 | 1,55 | Aletrina | 0,59 |
| | 36 | 0,36 | Ftaltrina* | 1,02 |

25 * Crisantemato de tetrahidroftalimidometilo

Ejemplo IX

De forma similar a la del ejemplo 1, se prepararon preparaciones de aceite que contenían el presente compuesto en una concentración dada. Usando el aparato Na-

30
2.2.70

375209



gasawa de sedimentación de nieblas (Bochu Kagaku 18(4),
183-192) se atomizaron 0,5 ml de cada preparación de acei-
te, a 1,4 kg/cm². Tras 10 seg se abrió una persiana y
se expuso a la niebla en sedimentación un grupo de 20
5 moscas caseras (adultas). Se observó el número de moscas
caseras abatidas, en relación al lapso de tiempo. Después
de 30 min, las moscas caseras fueron transferidas a una
jaula de observación, mantenidas a una temperatura de 25
a 27°C durante 24 horas, y se observó el número de las
10 muertas. El resultado se muestra en la tabla V.

375209

2.2.70

TABLA V

| Preparación de aceite | Relación de abatimiento en relación al lapso de tiempo (%) | | | | | Relación de mortandad (%) | TA50 | |
|-----------------------|--|-----------|---------------|-------|-------|---------------------------|------|--------|
| | Compuesto (ejemplo nº) | Conc. (%) | Observaciones | 3 min | 5 min | | | 10 min |
| 1 | 0,5 | | | 14 | | 49 | | |
| 2 | 0,5 | | | 39 | | 77 | 90 | 6,3 |
| 2 | 0,5 | a | | 60 | | 85 | 98 | 4,6 |
| 3 | 0,5 | | | 46 | | 62 | 89 | 6,0 |
| 3 | 0,5 | a | | 66 | | 93 | 100 | 3,0 |
| 4 | 0,4 | | | | | | 40 | |
| 5 | 0,2 | | | | | | 70 | |
| 8 | 0,5 | | | 14 | | 48 | | |
| 9 | 0,5 | | | 7 | | 66 | | |
| 10 | 0,5 | | | 7 | | 60 | | |
| 11 | 1,0 | | | 7 | 67 | 96 | | 100 |
| 11 | 0,16 | b | | 46 | 68 | 100 | | |
| 12 | 1,0 | | | 19 | 74 | | | |



375209

2.2.70

TABLA V (Cont.)

| Preparación de aceite Compuesto (ejemplo nº) | Conc. Observaciones (%) | Relación de abatimiento en relación al lapso de tiempo (%) | | | | | Relación de mortad lidad (%) | TA ₅₀ |
|--|----------------------------|---|-------|--------|--------|--------|---------------------------------------|------------------|
| | | 3 min | 5 min | 10 min | 15 min | 30 min | | |
| 12 | 0,3 | 38 | | | | | 100 | 4,5 |
| 13 | 0,5 | 41 | 81 | | | | | |
| 28 | 0,4 | | | | 30 | | | |
| 29 | 0,4 | | | | 30 | | | |
| 31 | 0,5 | 4 | 56 | 93 | | | 100 | |
| 31 | 0,16 | 48 | 65 | 95 | | | 100 | |
| 32 | 0,16 | 40 | 59 | | | | | |
| 33 | 0,5 | 0 | 53 | 94 | | | 100 | |
| 33 | 0,16 | 20 | 74 | 92 | | | 100 | |
| 34 | 1,0 | | 45 | 74 | | 96 | 100 | |
| 34 | 0,5 | | 12 | 63 | | 95 | 100 | |
| 34 | 0,1 | | 0 | 8 | | 67 | 78 | |



375209

TABLA V (Cont.)

| Preparación de aceite | Relación de abatimiento en relación al lapso de tiempo (%) | | | | Relación de mortalidad (%) | TA50 | | |
|-----------------------|--|-----------|---------------|-------|----------------------------|------|-------|--------|
| | Compuesto (ejemplo n.º) | Conc. (%) | Observaciones | 3 min | | | 5 min | 10 min |
| 34 | 0,1 | e | | 38 | 63 | 100 | | |
| 97 | 0,5 | f | | 5 | 22 | 100 | | |
| 97 | 0,5 | b | | 27 | 96 | 100 | | |
| 97 | 0,16 | | | 38 | 91 | 100 | | |

- a: se añade 5% en peso de butóxido de piperonilo
- b: 0,04% de piretrina y 1,0% de butóxido de piperonilo
- c: 1,5% de éter octaclorodipropílico
- d: 0,04% de ftaltrina
- e: 1,0% de butóxido de piperonilo
- f: 5% de éter octaclorodipropílico

375209





Ejemplo X

De forma similar a la del ejemplo I, se prepararon preparaciones de aceite que contenían 0,2% del presente compuesto, y se determinó el tiempo de abatimiento del 50% (TA_{50}) mediante el método de Nagasawa de sedimentación de niebla (ejemplo IX). El resultado se muestra en la tabla VI.

TABLA VI

| 10 | Compuestos (ejemplo nº) | TA_{50} |
|----|----------------------------|-----------|
| | 16 | 7,0 |
| | 17 | 6,8 |
| | 22 | 6,6 |
| 15 | 24 | 3,7 |
| | 35 | 8,7 |
| | 39 | 5,9 |
| | 71 | 4,4 |
| | 76 | 3,5 |
| 20 | 77 | 2,5 |
| | 78 | 6,3 |
| | 80 | 2,7 |

- R E I V I N D I C A C I O N E S -

25

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

2.2.70

375209



clopropanocarboxílico o un derivado funcional de los mismos, con un derivado de arilalqueno o arilalquino.

2.- Un procedimiento para la preparación de ésteres de ácido ciclopropanocarboxílico.

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

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

Madrid,

P.A.

19 FEB 1972

Alberio de Lencastre
Por Poderes

375209