

386794
PATENTE DE INVENCION

Le A 12 679-Sp

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION	Clase
Clase	607 Ad
Subclase	D N

386794

23



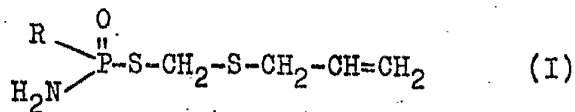
Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de ésteres de ácido amidotiofosfórico.

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

La presente invención se refiere a nuevos ésteres de ácido amidotiofosfórico de fórmula general

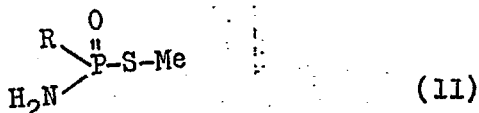


que poseen propiedades insecticidas y acaricidas, a un procedimiento para su obtención, así como a su empleo como insecticidas y acaricidas.

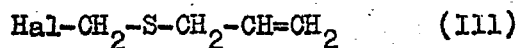
5. En la fórmula de arriba R significa un resto alcoxi inferior con 1 a 4 átomos de carbono.

Por la patente alemana 1 221 633 ya se conocen los ésteres de ácido amido-O-alquil-S-propen(-propin)-il-tiofosfórico que se destacan por buena eficacia insecticida y acaricida.

10. Se ha descubierto que los compuestos de la estructura (I) arriba indicada se obtienen en una reacción llana y con buenos rendimientos, si las sales de ácido amido-alquiltiofosfórico de fórmula general (II)



15. se hacen reaccionar con halogenometil-tioaliléteres (haluros alilmercapto-metílicos) de fórmula (III)



En esta última fórmula el símbolo R tiene el significado arriba mencionado mientras Me significa



un equivalente de metal monovalente, preferentemente un átomo de metal alcalino o el grupo amónico y Hal significa un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de cloro.

5. También se ha descubierto que los nuevos ésteres de ácido amidotiofosfórico tienen excelentes propiedades insecticidas y acaricidas.

10. Sorprendentemente se destacan los productos de la presente invención, en comparación con los compuestos conocidos que más se les pueden comparar, de constitución análoga a igual clase de actividad, por una mejor eficacia insecticida o bien acaricida y/o una fitotoxicidad considerablemente inferior; los primeros representan por lo tanto un considerable enriquecimiento de la técnica.

15. El procedimiento para su obtención se efectúa preferentemente en presencia de disolventes o bien diluyentes.

20. Para ello se han acreditado especialmente los disolventes orgánicos polares, por ejemplo, los alcoholes alifáticos inferiores, las cetonas o los nitrilos, tales como metanol, etanol, acetona, metil-etilcetona y acetonitrilo.

25. Para completar la reacción y lograr de esta manera mejores rendimientos, así como obtener productos más puros, es ventajoso efectuar la reacción a temperatura ambiente o débil hasta moderadamente elevada (20 a 100°C, preferentemente 50 a 80°C) y además seguir agitando la mezcla de reacción, después de reunir los componentes de partida, aún durante cierto

30.

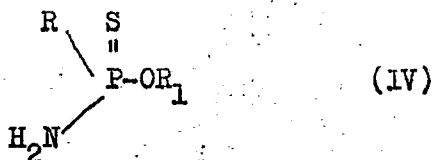
-4-386794



tiempo, en caso dado bajo calentamiento al reflujo.

- La elaboración del preparado se efectúa en forma en principio conocida, diluyendo el preparado, después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, primeramente con un disolvente orgánico. Para ello han demostrado ser adecuados todos los hidrocarburos alifáticos, clorados de bajo punto de ebullición, tales como cloruro metilénico, cloroformo, tetracloruro de carbono, tri- y tetracloroetano. Después se lava la solución con agua y se seca la capa orgánica. Después de secar la fase orgánica y evaporar el disolvente bajo presión reducida queda el producto de reacción en la mayoría de los casos en forma de un aceite incoloro hasta débilmente teñido que, o bien se puede destilar o, como mínimo, liberar de las últimas impurezas volátiles mediante un débil hasta moderado calentamiento (40 a 80°C).
- 5.
- 10.
- 15.

- Las sales ácido amido-alquiltiofosfóricas necesarias como productos de partida para la obtención de las nuevas sustancias se pueden obtener por ejemplo según las indicaciones de la patente alemana 1 077 215 mediante saponificación de las correspondientes dialquiltionofosforoamidas de fórmula general (IV)
- 20.



- en la que R tiene el significado indicado y R₁ significa un resto alquilo inferior, con lejías acuosas o
- 25.

386794



-5-

alcohólicas, preferentemente en presencia de disolventes o bien diluyentes, así como a temperaturas entre 20 y 70°C.

5. Como agentes saponificadores entran en consideración, ante todo, la lejía sódica o potásica, así como el amoníaco concentrado, mientras como disolventes se pueden emplear los mismos disolventes orgánicos inertes arriba mencionados.

10. Los halógeno-, especialmente clorometiltioaliléteres (III), empleados como segundo componente de reacción, se obtienen en forma en principio conocida de alilmercaptano, formaldehído y halógeno-, preferentemente cloruro de hidrógeno anhidro.

15. Como más arriba se ha mencionado los ésteres de ácido amidotiolfosfórico de la presente invención se caracterizan por un excelente efecto insecticida y acaricida contra los insectos chupadores y masticadores, dípteros y ácaros, por ejemplo pulgones, ácaros de araña, orugas y moscas. Los productos poseen tanto un efecto insecticida por contacto bueno así como también un excelente efecto sistémico. Por otra parte los nuevos compuestos muestran una fitotoxicidad relaticamente reducida.

25. Debido a estas propiedades se emplean los productos de la presente invención como agentes para combatir los insectos perjudiciales, especialmente para la protección de las plantas así como en el sector de la higiene y protección de las provisiones.

30. Entre los insectos chupadores se encuentran esencialmente los pulgones y piojuelos (Aphidae), tales



- como el pulgón verde del duraznero (*Myzus persicae*), el pulgón negro de las habas (*Doralis fabae*), el pulgón de la avena (*Rhopalosiphum padi*), el pulgón de guisantes (*Macrosiphum pisi*), el pulgón de batatas (*Macrosiphum solanifolii*); además el pulgón de agalla de gro-selleros (*Cryptomyzus korschelti*), el pulgón harinoso de manzanos (*Sappaphis mali*), el pulgón harinoso de ci-ruelos (*Hyalopterus arundinis*) y el pulgón negro de ce-rezos (*Myzus cerasi*); además, las cochinillas y los pulgonos pegajosos (*Coccinea*), por ejemplo, el pulgón de hiedra (*Aspidiotus hederae*) y las especies *Lecanium hesperidum* y *Pseudococcus maritimus*, los tisanópteros, tales como *Hercinothrips femoralis* y las chinches, por ejemplo, la chinche de remolacha (*Piesma quadrata*), la chinche de algodón (*Dysdercus intermedius*), la chinche de cama (*Cimex lectularius*), la chinche fiera (*Rhodnius prolixus*), la chinche de Chagas (*Triatoma infestans*); además las cigarras, tales como *Euscelis bilobatus* y *Nephotettix bipunctatus*.
20. En cuanto a los insectos mordedores, se han de mencionar principalmente, las orugas de mariposas (*Lepidóptera*), tales como el arañuelo de las coles (*Plutella maculipennis*), la esfinge esponja (*Lymantria dispar*), la esfinge ano de oro (*Euproctia chryssorrhosa*) y la esfinge caracol (*Melacosoma neustria*); además la noctuela de las coles (*Mamestra brassicae*) y la noctue-la de la siembra (*Agrotis segetum*), la gran piéride de las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña géometra (*Cheimatobia brumata*), el gusano de algodón egipcio (*Prodenia litura*), la torcedora de hojas de encina
- 25.
- 30.

386794



-7-

(*Tortrix viridana*) y el gusano de antiope (*Laphygma frugiperda*), además, la polilla de hilados (*Hyponomeuta padella*), la polilla de harina (*Ephestia Kühniella*) y la gran pililla de cera (*Galleria mellonella*).

5. Además pertenecen a los insectos mordedores los coleópteros, por ejemplo, el gorgojo (*Sitophilus granarius* = *Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarsa decemlineata*) el coleóptero de romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela de hojas de rábanos picantes (10. *Phaedon cochlearias*), el coleóptero brillante de colza (*Meligethes seneus*), el coleóptero de frambuesos (*Byturus tomentosus*), el coleóptero de habichuelas (*Bruchitis* = *Acanthoscelides obtectus*), el dermesto (*Dermetes frischi*), el coleóptero de Khapra (*Trogoderma granarium*), el coleóptero pardo rojizo de la harina de arroz (15. *Tribolium castaneum*), el coleóptero de maíz (*Calandra* o *Sitophilus zeamais*), el anobio de pan (*Stegobium paniceum*), el tenebrión común (*Tenebrio molitor*) y el gorgojo chato (*Oxyzaepphilus surinamensis*), pero también las especies que habitan en la tierra, 20. por ejemplo las larvas de los eláteros (*Agriotes spec.*) y las larvas de los abejorros (*Melolontha melolontha*), las cucarachas, tales como la cucaracha alemana (*Blattella germánica*), la cucaracha americana (*Periplaneta americana*), la cucaracha de Madeira (*Laucophaea* o *Rhyparobia madeirae*), la cucaracha oriental (*Blatta orientalis*), la cucaracha gigante (*Blaberus giganteus*) y la cucaracha gigante negra (*Blaberua fuscus*), así como *Hanschoutedenia flexivitta*, además, los ortópteros, 25. por ejemplo, el grillo (*Gryllus domesticus*), las termitas, 30.



tales como la termita blanca de la tierra (*Reticulitermes flavipes*) y los himenópteros, tales como las hormigas, por ejemplo, la hormiga de las praderas (*Lasius niger*).

5. Los dípteros comprenden esencialmente las moscas, tales como la mosca de bagazo de manzanos (*Drosophila melanogaster*), la mosca de las frutas del Mediterráneo (*Ceratitis capitata*), la mosca doméstica (*Musca doméstica*), la pequeña mosca doméstica (*Fannia canicularis*), la mosca brillante (*Phormia aegina*) y la moscarda (*Calliphora erithrocephala*), así como el tábano (*Stomoxys calcitrans*) además los mosquitos, por ejemplo, los cénzalos, tales como el mosquito de la fiebre amarilla (*Aedes aegypti*), el mosquito doméstico (*Culex pipiens*) y el mosquito de la malaria (*Anopheles Stephensi*).

15. A los ácaros (*Acari*) pertenecen particularmente los ácaros (*Tetranychidae*), tales como el ácaro hilador de habicuelas (*Tetranychis telarius* = *Tetranychus urticae*), el ácaro hilador de frutales (*Paratetranychus pilosus* = *Panonychus ulmi*), los ácaros de agallas, por ejemplo, el ácaro de agalla de groselleros (*Eriophyes ribis*) y los tarsonemidos, por ejemplo, el ácaro de las puntas de brotes (*Hemitarsonemus latus*) y el ácaro de ciclámenes (*Tarsonemus pallidus*), finalmente los aradores, tales como el arador de cuero (*Ornithodoros moubata*).

20. En la aplicación contra los insectos dañinos de los alimentos y en el sector de la higiene, especialmente contra las moscas y mosquitos, se destacan
- 25.
- 30.

386794



-9-

Los productos del presente procedimiento además por un excelente efecto residual sobre la madera y la arcilla, así como una buena estabilidad alcalina sobre bases encaladas.

5. Según su finalidad, las nuevas sustancias activas pueden ser transformadas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones son preparadas en la forma usual, por ejemplo, mezclando las sustancias activas con diluyentes, es decir, con disolventes líquidos y/o sustancias sólidas de vehículo, eventualmente con el empleo de agentes superficialmente activos, es decir, emulsivos y/o agentes dispersantes, pudiendo emplearse, por ejemplo, en el caso de usarse el agua como diluyente, eventualmente disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos en consideración esencialmente: los hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, el xileno, el benceno), los hidrocarburos aromáticos clorados (por ejemplo, los clorobencenos), las parafinas (por ejemplo, las fracciones de petróleo), los alcoholes (por ejemplo, el metanol, el butanol), los disolventes fuertemente polares, tales como la dimetilformamida y el sulfóxido de dimetilo, así como el agua, como sustancias sólidas de vehículo: los polvos minerales naturales (por ejemplo, las caolinas, las arcillas, el talco, la creta) y los polvos minerales sintéticos (por ejemplo, el ácido silícico altamente disperso, los silicatos); como emulsivos; los emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como los ésteres de
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- polioxietileno y ácidos grasos, los ésteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo los ésteres alquilarilpoliglicólicos, los sulfonatos alquílicos y arílicos, como agentes dispersantes, por ejemplo,
5. la lignina, las lejías de desecho de sulfito y celulosa metílica.

En las formulaciones, pueden estar presentes las sustancias activas en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

10. Por lo general, contiene las formulaciones entre 0,1% y un 95% en peso de sustancia activa, preferentemente entre un 0,5% y un 90% en peso.

- Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas de ellas, tales como soluciones listas para su aplicación, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos pulverizables, pastas, polvos solubles, agentes de espolvoreo y granulados. La aplicación se realiza en la forma usual, por ejemplo, por riego, aspersión, nebulización, gasificación, fumigación, esparción, espolvoreo, decapado e incrustación.
- 15.
- 20.

- Las concentraciones de material activo en los preparados listos para aplicación pueden variar entre amplios límites. Por lo general se encuentran entre 0,0001 y un 10%, preferentemente entre un 0,01 y un 1%.
- 25.

- Las sustancias activas se pueden emplear también con buen éxito en el procedimiento de Volumen ultrabajo (ULV) donde es posible aplicar formulaciones con hasta un 95% o hasta la sustancia activa al 100%
- 30.



sola.

EJEMPLO A.

Ensayo con *Plutella*.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

- 5. Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol-éter.

Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad de disolvente mencionado, que contiene la cantidad de emulsionante indicada y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

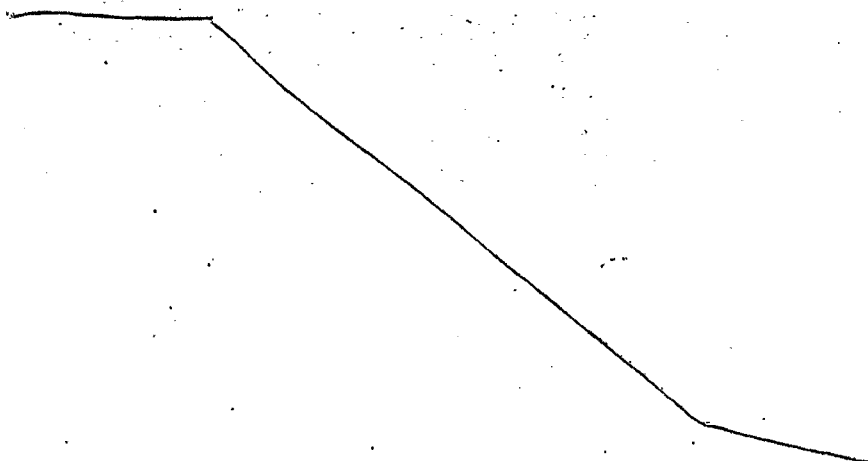
10.

Con el preparado de sustancia activa, se rocían hojas de repollo (*Brassica oleracea*) hasta estar húmedas como de rocío y se infestan con orugas de *Plutella maculipennis*. Después de los tiempos indicados se determina el grado de muertes en %. 100% significa que murieron todas las orugas; 0% significa que no murió ninguna oruga.

15.

20.

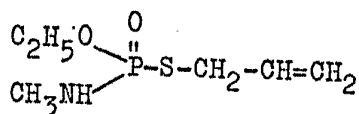
Las sustancias activas, las concentraciones de sustancia activa, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla 1 siguiente:





Ensayo con Plutella

Sustancia activa (constitución)	Concentración en % de la sustancia activa	Grado de muertes en % después de 3 días
------------------------------------	--	---



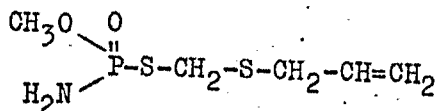
0,1

100

0,01

0

(Conocido)

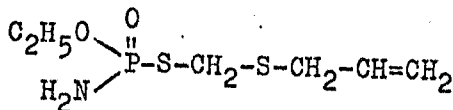


0,1

100

0,01

100

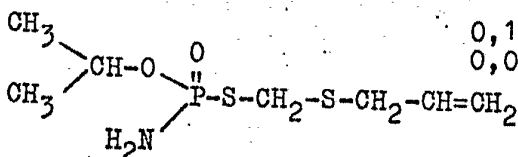


0,1

100

0,01

100



0,1

100

0,01

100

386794



EJEMPLO B

Ensayo con Myzus (efecto por contacto).

Disolvente : 3 partes por peso de acetona.

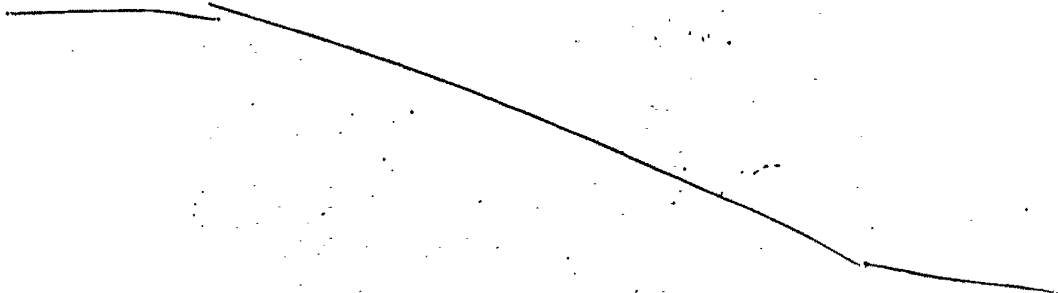
Emulsionante: 1 parte por peso de alquilaril-poliglicol-
5. éter.

10. Para la producción de una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte por peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsionante, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

15. La preparación de sustancia activa es pulverizada sobre plantas de repollo (*Brassica oleracea*) fuertemente atacadas por pulgones de durazneros (*Myzus persicae*), hasta su mojadura a tal grado que el líquido gotea de las plantas.

20. Al cabo del tiempo indicado se determina el grado de destrucción en %, significando el 100% que fueron matados todos los pulgones, y el 0% que no fué matado ningún pulgón.

Las sustancias activas, sus concentraciones, el tiempo de evaluación y los resultados surgen de la tabla siguiente 2:



386794

-14-

T A B L A 2

Ensayo con Myzus/Efecto por contacto



Sustancia activa (constitución)	Concentración en % de la sustancia activa	Grado de muertes en % después de 24 horas
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{CH}_3\text{NH} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} \end{array} \text{-S-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	0,1 0,01	98 30
(Conocido)		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} \end{array} \text{-S-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	0,1 0,01 0,001	100 99 65
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} \end{array} \text{-S-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	0,1 0,01 0,001	100 99 95
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH-O} \\ \parallel \\ \text{P} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} \end{array} \text{-S-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	0,1 0,01 0,001	100 100 95



386794

EJEMPLO C

Ensayo con Tetranychus

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida.

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilaril-poliglicol-
éster.

5.

Para la obtención de una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsionante, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10.

La preparación de sustancia activa es pulverizada sobre plantas de judías (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de aproximadamente 10 a 30 cm, hasta su mojadura a un grado tal que el líquido gotea de las mismas. Estas plantas están fuertemente atacadas por ácaros hiladores comunes (*Tetranychus urticae*).

15.

Al cabo del tiempo indicado, se determina la eficacia de la preparación de sustancia activa, contando los ácaros muertos. El grado de destrucción así obtenido es expresado en %, significando 100% que fueron matados todos los ácaros, y 0% que no fué matado ningún ácaro.

20.

Las sustancias activas, las concentraciones de las sustancias activas, el tiempo de evaluación y los resultados surgen de la siguiente tabla 3:

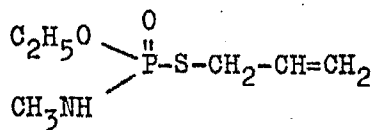
25.



T A B L A 3

(Ensayo con Tetranychus)

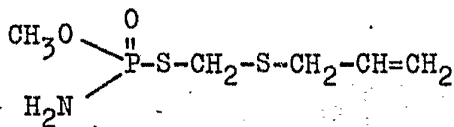
Sustancia activa (constitución)	Concentración en % de la sustancia ac- tiva	Grado de muertes en % después de 48 horas
------------------------------------	---	--



0,1

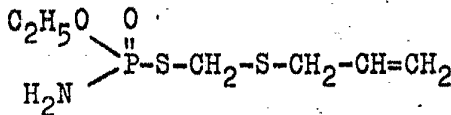
20

(Conocido)



0,1

95

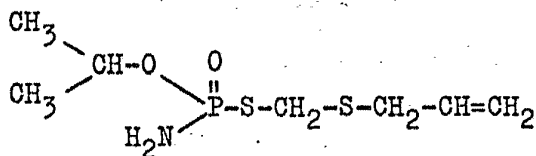


0,1

100

0,01

90

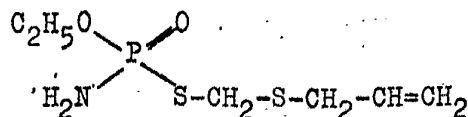


0,1

100

Ejemplo 1.

386794



Preparado 0,8 molar.

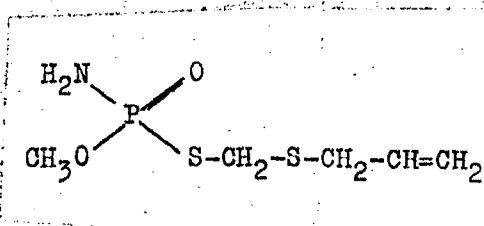
5. 150 g de ácido amido-O-etil-tiol-fosfórico potásico se disuelven en 600 cc de acetonitrilo. A esta solución se agregan, bajo agitación, a 30°C, 98 g de clorometil-tioaliléter, se calienta, continuando la agitación aún durante 2 horas a 60°C, se diluye el preparado con 300 cc de cloruro metilénico y se lava dos veces, cada una con 100 cc de agua de hielo. La solución cloruro metilénica se seca sobre sulfato sódico.
10. Después de separar el disolvente por destilación se obtienen 150 g (83% de la teoría) del éster de ácido amido-O-etil-S-alilmercapto-metil-tiofosfórico como aceite hidróinsoluble, débilmente amarillo, con un índice de refracción $n_D^{21} = 1,5459$.
- 15.

Calculado para un peso molecular de

227 : P 13,6 %; S 28,2 %; N 6,17 %

Hallado: P 13,2 %; S 28,6 %; N 5,9%

Ejemplo 2





Preparado 0,32 molar.

5. A una solución de 60 g de ácido amido-O-
 -metil-tiol-fosfórico potásico en 300 cc de acetonitri-
 lo se agregan bajo agitación, a 25°C, 40 g de clorome-
 til-tioaliléter, la mezcla se calienta aún durante 2 ho-
 ras a 60 a 65°C y se elabora entonces como se ha des-
 crito en el ejemplo anterior. Se obtienen así 41 g.
 (60 % de la teoría) de éster de ácido amido-O-metil-S-
 -alilmercapto-metil-tiofosfórico en forma de un aceite
 hidrosoluble, incoloro, con un índice de refracción
 $n_D^{24} = 1,5598$.

10.

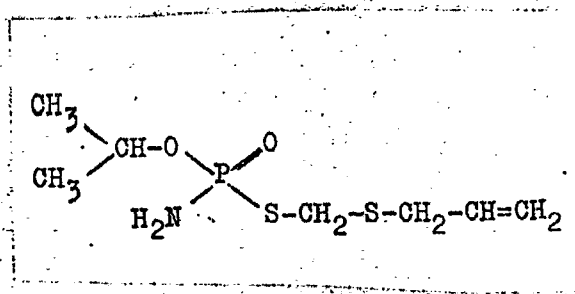
Calculado para un peso molecular de

213: P 14,5%; S 30,0%; N 6,6%

Hallado: P 14,1%; S 30,3%; N 6,4%

15.

Ejemplo 3 -



Preparado 0,32 molar.

20. Se disuelven 65 g de ácido amido-O-isopropil-
 -tiol-fosfórico potásico en 300 cc de acetonitrilo, a
 esta solución se agregan bajo agitación a 25°C, 40 g
 de clorometil-tioaliléter y continuando la agitación
 se mantiene la temperatura de la mezcla aún durante
 2 horas a 65°C. Después de elaborar el preparado en
 la forma usual se obtienen 41 g (56% de la teoría) de
 éster de ácido amido-O-isopropil-S-alilmercapto-metil-



-tiofosfórico como aceite insoluble en agua, incoloro, con un índice de refracción $n_D^{23} = 1,5411$.

Calculado para un peso molecular

de 227: P 13,6%; S 28,2%; N 6,17%

5. Hallado: P 13,3%; S 28,2%; N 5,9%

El clorometil-tioaliléter necesario como producto de partida se obtiene, por ejemplo, de la manera siguiente:



10. Preparado 2-molar.

150 g de alilmercaptano se mezclan con 60 g de paraformaldehído. Agitando se conducen a través de esta mezcla a 20 a 25°C cloruro de hidrógeno hasta que la reacción haya terminado. El preparado se recoge en 200 cc de cloruro metilénico, la solución cloruro metilénica se lava una vez con 100 cc de agua de hielo, se seca sobre sulfato sódico. En la destilación fraccionada ulterior se obtiene el producto deseado bajo una presión de 14 Torr a 50°C. El rendimiento asciende a 110 g (46% de la teoría), el índice de refracción es $n_D^{24} = 1,5051$.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania número P 19 64 835.2 de 24 de diciembre de 1.969 acogién-

25.

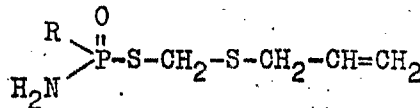
30.



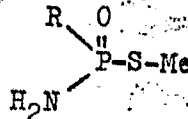
dose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España:

5. PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE ACIDO AMIDOTIOLFOSFORICO; caracterizándose por lo siguiente:

1ª - Procedimiento para la obtención de ésteres de ácido amidotiofosfórico, de fórmula general



10. en la que R significa un resto alcoxi inferior, caracterizado porque sales de ácido amidoalquiltiofosfórico de fórmula general



se hace reaccionar con halogenometil-tioaliléteres de fórmula



significando en las fórmulas de arriba R un resto alcoxi inferior, Me un equivalente de metal monovalente o el grupo amonio y Hal un átomo de halógeno.

20. 2ª - Procedimiento para la obtención de ésteres de ácido amidotiofosfórico, tal y como queda

-21- 38679423



sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

23 DIC. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

1. GOMEZ ACEBO Y MODEY
Firmado: F. Hernández Ruiz