

491420



memoria descriptiva

F. E. 17-3-73

Inv. No. 107C

CLASE DE REGISTRO Una Patente de Invención, por veinte años en España.

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA.
- sociedad japonesa -

RESIDENCIA Y DOMICILIO TOKYO (JAPON)
No. 2-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku.

OBJETO "Procedimiento para la producción de derivados de difenil éter".

INVENTORES Yukio Aoki, Susumu Yoshida, Shoichi Kato, Satoshi Inada, Shuichi Ishida, - todos de nacionalidad japonesa -

PRIORIDAD Solicitud patente japonesa No. 14865/1972 del 14 de Febrero de 1972.

411420

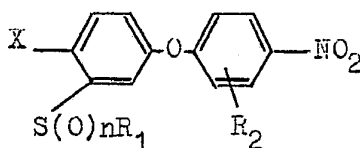


- 1.-

1

El presente invento se refiere a nuevos derivados de difenil éter y más particularmente a derivados de 4-nitro difenil éter. Este invento también se refiere a los métodos para su preparación y a acaricidas que contienen uno o más derivados, en que los derivados se expresan por una fórmula

5



10

en que X representa un halógeno, un grupo alquilo inferior o un grupo alcoxi inferior, R₁ representa un grupo alquilo saturado inferior o un grupo alquilo insaturado, R₂ representa hidrógeno, un halógeno, un grupo alquilo inferior, un grupo alcoxi inferior, un grupo alquiltio inferior, un grupo nitro o un grupo trifluorometilo y n es un número entero de 0, 1 ó 2.

15

20

Es bien conocido en la técnica que una garrapata araña de dos manchas o *Tetranychus urticae* inflige grandes y graves daños a frutos agrícolamente importantes, tales como manzanas, peras, melocotones, etc. verduras tales como berenjenas, pepinos, etc., varias clases de alubias, lúpulo, morera, clavel, etc., y una garrapata roja cítrica o *Panonychus citri* también produce serios daños a las frutas cítricas, peras, manzanas, melocotones, moreras, etc. que son importantes desde el punto de vista de la fruticultura. Con el fin de suprimir o impedir los daños de las garrapatas sobre los cultivos o las frutas, hasta ahora son utilizados gran cantidad y variedad de mitocidas. Sin embargo, el hecho es que las garrapatas omitas tienden desventajosamente a tener resisten-

25

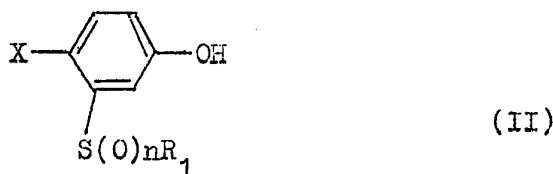
30



1 cia a la mayoría de los acaricidas conocidos, produciendo _
 así la reducción en los efectos de los acaricidas sobre las
 mismas. Por lo tanto, existe el fuerte deseo de desarrollar
 un nuevo miticida para vencer este inconveniente.

5 Los inventores de la presente solicitud realizaron
 un extenso estudio buscando nuevos acaricidas y descubrieron
 que nuevos derivados de 4-nitrodifenil éter, expresado por
 la fórmula (I) arriba mencionada, dan efectos particulares
 y excelentes en la prevención de las garrapatas de las hojas.
 10 Estos derivados tienen baja toxicidad para animales de san-
 gre caliente y se caracterizan por un apropiado valor LD₅₀
 por encima de 300 mg/Kg con un grado agudo de toxicidad cuan-
 do se alimentan a través de la boca y también se caracterizan
 por ligeros daños sobre las plantas o vegetales, que se han
 15 mencionado arriba.

El compuesto de la fórmula (I) puede obtenerse con-
 densando, en presencia de un compuesto alcalino o agente en-
 lazador de ácido un compuesto expresado por la siguiente fórm-
 20 mula (II).



25 en que X, R₁ y n tienen el mismo significado definido aquí
 anteriormente, y un concepto expresado por la siguiente _ _
 fórmula (III)



30

411420



- 3.-

1 en que R_2 tiene el mismo significado, que se ha definido aquí anteriormente.

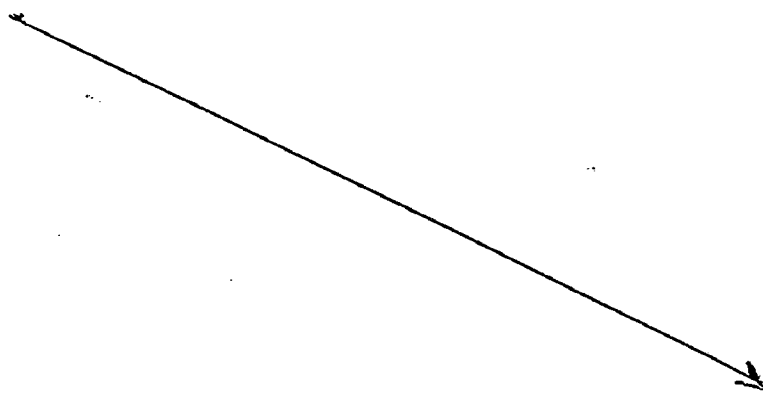
Compuestos de la fórmula (II), por ejemplo, son los siguientes:

5 3-n-propiltio-4-clorofenol, 3-n-propiltio-4-bromofenol, 3-n-propiltio-4-metilfenol, 3-etiltio-4-clorofenol, 3-amiltio-4-clorofenol, 3-aliltio-4-metilfenol, 3-n-propiltio-4-nitrofenol, 3-n-propilsulfinil-4-clorofenol, 3-n-propilsulfinil-4-metilfenol, 3-n-propilsulfinil-4-bromofenol, 10 3-etilsulfinil-4-clorofenol, 3-n-propilsulfinil-4-metoxifenol, 3-etilsulfinil-4-epoxifenol, 3-n-propilsulfinil-4-butoxifenol, 3-n-metilsulfinil-4-clorofenol, 3-n-etilsulfinil-4-clorofenol, 3-n-etilsulfinil-4-clorofenol, 3-n-propilsulfonil-4-clorofenol, 3-n-propilsulfonil-4-bromofenol, 3-n-propilsulfonil-4-metilfenol, 3-n-propilsulfonil-4-clorofenol, 3-n-propilsulfonil-4-bromofenol, 3-n-propilsulfonil-4-metilfenol, 3-n-propilsulfonil-4-etilfenol, 3-n-propilsulfonil-4-propilfenol, 3-n-propilsulfonil-4-metoxifenol, 3-etilsulfonil-4-metoxifenol, 3-n-propilsulfonil-4-etoxifenol, etc.

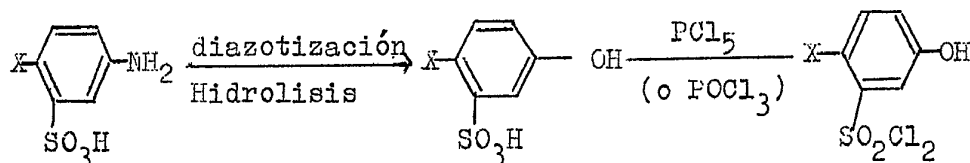
15 20 Los compuestos expresados por la fórmula (II) son nuevos y, por ejemplo, pueden prepararse por las siguientes etapas:

25

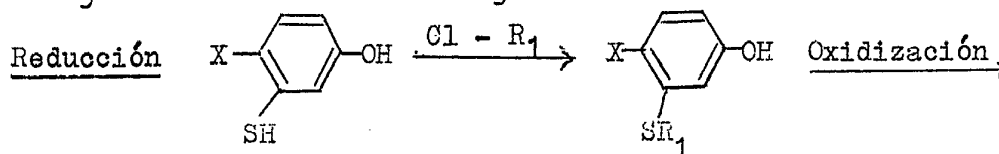
30



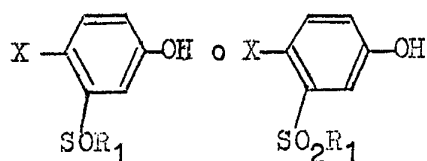
1



5



10



Los compuestos, expresados por la fórmula (III), son conocidos en la técnica y ejemplos de ellos son: 3-metil-4-cloronitrobenceno, 3,4-dicloronitrobenceno, 2-metil-4-cloronitrobenceno, 3-metoxi-4-cloronitrobenceno, 3-etoxi-4-cloronitrobenceno, 3-metiltio-4-cloronitrobenceno, 3-propiltio-4-cloronitrobenceno, 2-trifluorometil-4-cloronitrobenceno, 2-metoxi-4-cloronitrobenceno, etc.

En la preparación de los compuestos de la fórmula (I) el compuesto de la fórmula (II) se usa habitualmente en una cantidad de 1,5 a 1,2 moles por mol del compuesto de la fórmula (III). Sin embargo, el compuesto de la fórmula (II) puede usarse en una mayor cantidad, que sirve también como disolvente, sin el uso de un disolvente inactivo.

Puede usarse habitualmente como agente enlazador de ácido, hidróxido sódico o hidróxido potásico, ligeramente en exceso de una cantidad, que se requiera en el equilibrio químico. Además, el carbonato potásico puede ser usado eficazmente, cuando se emplee un disolvente, que se considere

30

411420



- 5.-

1 que tiene propiedades de capturar iones. Sin embargo, si los
compuestos de la fórmula (I) se han convertido previamente
en su sal de sodio o potasio, naturalmente es innecesario _
usar un agente enlazador de ácido. La reacción puede ser _
5 conducida suavemente usando un disolvente polar aprótico tal
como dimetil sulfóxido, dimetil formamida, dimetil acetanida
o dietilglicol dietil éter, o un disolvente prótico, tal como
dietileno glicol monoetil éter, pero el uso de estos disolven
tes no se requiere esencialmente. Aunque la cantidad, que
10 debe usarse del disolvente, puede seleccionarse opcionalmen
te dentro de un alcance adecuado, se obtienen resultados ex
tremadamente buenos, cuando se usa el disolvente en una can
tidad menor que 1/10 del compuesto de la fórmula (II).

15 La temperatura de reacción puede ser variada depen
diendo de las clases de compuestos y del disolvente usado,
pero está dentro del alcance de 100 a 200° C., preferentemen
te 120 a 180° C. Al hacerlo así, la reacción se efectúa sua
vemente y 90% de los compuestos de partida son convertidos
20 en los productos de reacción requeridos después de un tiempo
aproximado de 4 horas. Sin embargo, puede ser necesario ha
cer reaccionar la mezcla, por ejemplo, durante alrededor de
6 horas bajo ciertas condiciones de reacción con un tipo par
ticular del compuesto de la fórmula (II). Después de comple
25 tar la reacción o después de la destilación de un disolvente
usado, después de completar la reacción, la mezcla de reacción
es enfriada a una temperatura por debajo de 100° C y se añade
una cantidad adecuada de agua para separar un aceite de la
misma. Entonces, el aceite separado es extraído con el uso

30



1 de un disolvente orgánico.

Un compuesto no reaccionado de la fórmula (II) en el extracto, se separa del mismo lavando el extracto varias veces por medio de una solución diluida acuosa de hidróxido de álcali. Después de ello, el disolvente se elimina por destilación para obtener el compuesto de la fórmula (I) teniendo una pureza adecuada para el uso.

En el compuesto de la fórmula (I), si se oxida un compuesto con $n = 0$ por el uso de un agente oxidante, tal como peróxido de hidrógeno, el compuesto obtenido tiene $n = 1$ ó $n = 2$.

Los compuestos del presente invento, que pueden obtenerse por la reacción arriba mencionada son, por ejemplo, como sigue:

15 3-metiltio-4-metil-4'-nitrodifenil éter, 3-etiltio-4-metil-4'-nitrodifenil éter, 3-propiltio-4-metil-4'-nitrodifenil éter, 3-butiltio-4-metil-4'-nitrodifenil éter, 3-propiltio-4-etil-4'-nitrodifenil éter, 3-propiltio-4-propil-4'-nitrodifenil éter, 3-propiltio-4-cloro-4'-nitrodifenil éter, 3-propiltio-4-bromo-4'-nitrodifenil éter, 3-propiltio-4-metoxi-4'-nitrodifenil éter, 3-etiltio-4-metoxi-4'-nitrodifenil éter, 3-etilsulfinil-4-metil-4'-nitrodifenil éter, 3-propilsulfinil-4-metil-4'-nitrodifenil éter, 3-propilsulfinil-4-propil-4'-nitrodifenil éter, 3-propilsulfinil-4-cloro-4'-nitrodifenil éter, 3-propilsulfinil-4-bromo-4'-nitrodifenil éter, 3-propilsulfinil-4-cloro-4'-nitrodifenil éter, 3-propilsulfinil-4-metoxi-4'-nitrodifenil éter, 3-etilsulfinil-4-metoxi-4'-nitrodifenil éter, 3-propilsulfinil-4-butoxi-4'-

30

411420



- 7.-

1 nitrodifenil éter, 3-propilsulfinil-4-metil-4'-nitrodifenil
éter, 3-propilsulfinil-4-propil-4'-nitrodifenil éter, 3-
etilsulfinil-4-cloro-4'-nitrodifenil éter, 3-propilsulfinil
-4-bromo-4'-nitrodifenil éter, 3-propilsulfinil-4-metoxi-
5 4'-nitrodifenil éter, 3-propilsulfinil-4-propoxi-4'-nitrodi-
fenil éter, 3-propiltio-4-bromo-4'-nitrodifenil éter, 2',4
-dimetil-3-propiltio-4'-nitrodifenil éter, 2'-cloro-4-metil
-3-propiltio-4'-nitrodifenil éter, 2'-metil-4-cloro-3-propil-
10 tio-4'-nitrodifenil éter, 2',4-dicloro-3-propiltio-4'-nitro
difenil éter, 3'-metil-4-cloro-3-propiltio-4'-nitrodifenil
éter, 2'-metoxi-4-cloro-3-propiltio-4'-nitrodifenil éter, 2'
-metoxi-4-metil-3-propiltio-4'-nitrodifenil éter, 3'-triflu
15 orometil-4-metil-3-propiltio-4'-nitrodifenil éter, 3,3'-di-
propiltio-4-metil-4'-nitrodifenil éter, 3'-nitro-4-metil-3-
propilsulfinil-4'-nitrodifenil éter, etc.

El método para sintetizar el compuesto de la fórmula
la (I) se ilustrará en más detalles por los siguientes ejem-
plos sintetizadores.

20 Ejemplo 1 - 1 sintetizador

6,0 g. (0,033 moles) de 3-n-propiltio-4-metilfe-
nol, 2,2 g. (0,033 moles) de hidróxido potásico y 30 ml. de
dimetil acetoamida se introdujeron en un matraz y la mezcla
fué calentada a una temperatura por encima de 90° C. para
25 obtener su completa solución. Entonces, la solución resul-
tante fué enfriada por debajo de 90° C. y se añadieron a
ello 5,2 g. (0,033 moles) de 4-cloronitrobenceno, calentando
la mezcla para reacción a 130 - 140° C. durante 3 horas.
Después de completar la reacción, la mezcla de reacción fué

30

411420



- 8.-

1 enfriada e introducida en 200 ml. de agua. Se separó un ma-
terial aceitoso de color castaño de la mezcla de reacción _
acuosa y se trató con benceno. El extracto fué sucesivamen-
te lavado con solución al 5% de ácido clorhídrico y una solu-
5 ción al 5% de hidróxido sódico y agua. Después, el extracto
así lavado, fué secado sobre sulfito sódico, el benceno fué
separado por destilación para obtener 9,1 g. (90,9 % de la
teórica) de 3-n-propiltio-4-metil-4'-nitrodifenil éter (com-
puesto número 1). Este compuesto fué recristalizado usando
10 etanol con los siguientes detalles.

Punto de fusión de 79,0 - 79,5° C (cristal amarillo
pálido semejante a agujas)

Análisis elemental:

Valor medido: C: 63,45%, H: 5,69% y N: 4,60%

15

Valor calculado: C: 63,34%, H: 5,65% y N: 4,62%

como $C_{16}H_{17}NO_3S$.

Ejemplo 1 - 2 sinterizador

20 El ejemplo 1 - 1 fué repetido, excepto que 3-n-
propiltio-4-clorofenol (punto de ebullición = 140 - 142° _
C/2 mm. Hg., $n_D^{25} = 1,5925$) carbonato potásico y 4-cloro-3-
metilnitrobenceno se usaron en lugar de 3-n-propiltio-4-me-
tilfenol, hidróxido potásico y 4-cloronitrobenceno, respecti-
vamente y la reacción fué conducida a una temperatura de _
25 140° C a 150° C. durante 2,5 horas. Como resultado se obtu-
vo, 2'-metil-4-cloro-3-n-propiltio-4'-nitrodifenil éter (com-
puesto nº 2) con los detalles que sigue:

Punto de fusión: 77,0-77,5° C (cristal amarillo
pálido)

Análisis elemental:

30

411420



- 9.-

1

Valor medido: C:57,6%, H:4,65% y N:4,28%
Valor calculado: C:56,86%, H:4,77% y N:4,15%
con $C_{16}H_{16}ClNO_3S$.

5

Ejemplo 1 - 3 sintetizador.

Se repitió el ejemplo 1 - 1, excepto que se usó 3-n-propiltio-4-clorofenol (punto de ebullición = 140-142° C C/2 mn. Hg., $n_D^{25} = 1,5925$) en lugar de 3-n-propiltio-4-metilfenol para dar por ello 4-cloro-3-n-propiltio-4'-nitrodifenil éter (compuesto número 3). El éter resultante pudo ser recristalizado desde etanol con los siguientes datos:

10

Punto de fusión 90 - 91° C. (cristal semejante a agujas, amarillo pálido)

Análisis elemental:

15

Valor medido: C: 55,61%, H: 4,26% y N: 4,47%
Valor calculado: C: 55,55%, H: 4,34% y N: 4,31%
como $C_{15}H_{14}ClNO_3S$

Ejemplo 1 - 4 sintetizador

20

Se repitió el Ejemplo 1 - 1. excepto que se usó 3-etiltio-4-clorofenol (punto de ebullición = 120 - 122° C/3 mmHg) en lugar de 3-n-propiltio-4-metilfenol y la reacción fué conducida a una temperatura de 110 - 115° C durante 6 horas para dar por ello 4-cloro-3-etiltio-4'-nitrodifenil-éter (compuesto n° 4). El éter, así obtenido, pudo ser recristalizado desde etanol con los datos siguientes:

25

Punto de fusión: 95,5 - 95,7° C (cristal amarillo pálido)

Análisis elemental: Valor medido: C:54,19, H:4,02 y N:4,71

Valor calculado: C:54,28%, H:3,99% y N:4,52%

30



1

Como $C_{14}H_{12}ClNO_3S$.

Ejemplo 1-5 sintetizador.

5

Se repitió el ejemplo 1 - 1, excepto que se usó 3-n-amiltio-4-clorofenol (punto de ebullición = 153 - 155° C/3 mm Hg) en lugar de 3-n-propiltio-4-metilfenol y la reacción fué conducida a una temperatura de 120 - 130° C. durante 5 horas para obtener por ello 3-n-amiltio-4-cloro-4'-nitrodifenil éter (compuesto número 5). El éter resultante pudo ser recristalizado desde etanol, con los siguientes datos.

10

Punto de fusión: 68-69° C (cristal amarillo pálido)

Análisis elemental:

Valor medido : C:57,89%, H:5,20% y N:4,01%

Valor calculado: C:58,03%, H:5,16% y N:3,98%

Como $C_{17}H_{18}ClNO_3S$.

15

Ejemplo 1 - 6 sintetizador.

20

Se repitió el ejemplo 1 - 1 excepto que se usó 3-n-propiltio-4-bromofenol (punto de ebullición = 116 - 118° C, $n_D^{25} = 1,6105$) en lugar de 3-n-propiltio-4-metilfenol y la reacción se condujo a una temperatura de 140 - 150° C., para dar por ello 4-bromo-3-n-propiltio-4'-nitrodifenil éter (compuesto n° 6). El éter resultante pudo recristalizarse desde etanol, con los siguientes datos:

Punto de fusión: 88 - 89° C (cristal escamoso amarillo)

Análisis elemental:

25

Valor medido: C: 48,77%, H: 3,54% y N: 3,92%

Valor calculado: C: 48,93%, H: 3,83% y N: 3,80%

Como $C_{15}H_{14}BrNO_3S$.

Ejemplo 1-7 sintetizador.

30

411420



- 11.-

1 Se repitió el ejemplo 1-1, excepto que se usó 3-n-propiltio-4-metoxi-4'-nitrofenol en lugar de 3-n-propiltio-4-metilfenol y la reacción se condujo a una temperatura de
5 100 - 110° C durante 7 horas para dar por ello 4-metoxi-3-n-propiltio-4'-nitrodifenil éter (compuesto nº 7). El éter, así obtenido, pudo ser recristalizado desde etanol con los siguientes datos.

Punto de fusión: 119 - 120° C (cristal amarillo pálido)

Análisis elemental:

10 Valor medido : C: 60,19%, H: 5,34% y N: 4,56%

Valor calculado : C: 60,17%, H: 5,37% y N: 4,39%

Como $C_{16}H_{17}NO_4$ S.

Ejemplo 2 - 1 sintetizador

15 4 g. (0,0187 moles) de 3-n-propilsulfinil-4-metoxifenol (punto de fusión = 108 - 109° C), 1,1 g. (0,0196 moles) de hidróxido de potasio y 40 ml. de dimetilformamida se introdujeron en un matraz y se calentaron para disolución. Enton
20 ces se añadieron a la mezcla por debajo de 90° C, 2,1 g _ _ (0,0165 moles) de 4-cloronitrobenceno y la mezcla resultante fué calentada a una temperatura de 130 - 140° C y se hizo _ reaccionar a la temperatura durante 6 horas. Después de com
25 pletar la reacción, el producto de reacción fué tratado de la misma manera que en el ejemplo 1 - 1, para obtener 4,4 g _ (79,6% de la teoría) de 4-metoxi-3-n-propilsulfinil-4'-nitro
difenil éter (compuesto nº 8). El éter, así obtenido, pudo ser recristalizado desde etanol con los siguientes datos.

Punto de fusión: 111 - 112° C. (cristal de escama amarillo pálido)

30

411420



- 12.-

1

Análisis elemental:

Valor medido : C: 57,12%, H: 4,96% y N: 4,08%

Valor calculado : C: 57,30%, H: 5,11%, y N: 4,18%

Como $C_{16}H_{17}NO_5S$.

5

Ejemplo 2 - 2 sintetizador

Se repitió el ejemplo 2 - 1 excepto que se usaron 3-n-propilsulfinil-4-bromofenol (punto de fusión = 121 - 122° C), carbonato de potasio y etileno, glicol mono etil éter, en lugar de 3-n-propilsulfinil-4-metoxifenol, hidróxido de potasio y dimetilacetoamida, respectivamente, para dar 4-bromo-3'-n-propilsulfinil-4'-nitrodifenil éter (compuesto nº 9). El éter resultante pudo ser recristalizado desde etanol con los siguientes datos:

15

Punto de fusión: 77,5 - 78,5° C (cristal amarillo pálido)

Análisis elemental:

Valor medido : C: 46,62%, H: 3,42% y N: 3,45%

Valor calculado : C: 46,89%, H: 3,67% y N: 3,65%

Como $C_{15}H_{14}BrNO_4S$

20

Ejemplo 2 - 3 sintetizador

Se repitió el ejemplo 2 - 1, excepto que se usaron 3-n-propilsulfinil-4-clorofenol (punto de fusión = 80-81°C) y 4-cloro-3-metilnitrobenceno para obtener 4-cloro-3-n-propilsulfinil-2'-metil-4'-nitrodifenil éter (compuesto nº 10). El éter resultante pudo ser recristalizado desde etanol con los datos siguientes:

25

Punto de fusión: 106 - 107° C (cristal semejante a agujas amarillo pálido)

30



411420

- 13.-

1

Valor medido: C: 54,57%, H: 4,56% y N: 4,06%

Valor calculado: C: 54,31%, H: 4,56% y N: 3,96%

Como $C_{16}H_{16}ClNO_4S$

Ejemplo 2 - 4 sintetizador

5

Se repitió el ejemplo 2 - 1, excepto que se usaron 3-n-propilsulfinil-4-metilfenol (punto de fusión = 84-85° C) y 2,4-dinitroclorobenceno y carbonato de potasio y dimetilformamida, en lugar de hidróxido de potasio y dimetilacetamida, respectivamente, para obtener 2',4'-dinitro-3-n-propilsulfinil-4-metildifenil éter (compuesto nº 11). El éter, así obtenido, pudo ser recristalizado desde etanol con los siguientes datos:

10

Punto de fusión: 91,5 -92,5° C (cristal amarillo pálido)

15

Análisis elemental:

Valor medido : C: 52,60%, H: 4,22% y N: 7,51%

Valor calculado: C: 52,74%, H: 4,43% y N: 7,79%

Como $C_{16}H_{16}N_2O_6S$.

Ejemplo 3 sintetizador

20

5. g. (0,0233 moles) de 4-metil-3-n-propilsulfonilfenol (punto de fusión = 92-3° C), 1 g. (0,025 moles) de hidróxido de sodio y 30 ml. de dimetilformamida se introdujeron en un matraz y se mezclaron. La mezcla fué calentada a 80 - 100° C para disolver completamente los mismos. Se añadieron a la mezcla 4,0 g. (0,0228 moles) de 4-cloro-2-metoxinitrobenzoceno. La mezcla resultante fué calentada para reacción a una temperatura de 140 a 150° C durante 5 horas. Después de completar la reacción, entonces se repitió el trata-

25

30



1 miento del ejemplo sintetizador 1 - 1, para obtener 6,5 g.
(78,1% de la teoría) de 4-metil-3'-metoxi-3-n-propilsulfinil-
4'-nitrodifenil éter. El éter así obtenido pudo ser recris-
talizado desde etanol con los siguientes datos.

5 Punto de fusión: 93-94° C. (cristal amarillo)

Análisis elemental:

Valor medido : C: 55,78%, H: 5,09% y N: 3,88%

Valor calculado : C: 55,88%, H: 5,24% y N: 3,83%

Como $C_{17}H_{19}NO_6S$.

10 Ejemplo 4 sintetizador

3,5 g (0,0163 moles) de 4-cloro-3-n-propilsulfo-
nilfenol, (punto de fusión = 62-4° C) y 0,9 g (0,0178 moles)
de hidróxido de potasio fueron disueltos en 50 ml de metanol
15 y después el metanol fúe completamente eliminado de la solu-
ción por destilación, para obtener una sal de potasio de 4-
metil-3-n-propilsulfonilfenol. Se añadieron a la sal 10 g
(0,0444 moles) de 5-cloro-2-nitrotrifluorometilbenceno y la
mezcla resultante fué primeramente calentada a una temperatu-
20 ra de 130 - 140° C durante 2,5 horas y después a una tempera-
tura de 170 - 180° C. durante 2 horas. Después de completar
la reacción, la mezcla de reacción fué enfriada a una adecua-
da temperatura y se añadió agua a la misma. Después de ello,
se hizo pasar vapor de agua para destilar excesivo 5-cloro-
25 2-nitrotrifluorometilbenceno. Después de completar la desti-
lación, la mezcla de reacción fué enfriada y el residuo fué
extraído con benceno. Después, se repitió el tratamiento _
del ejemplo sintetizador 1 - 1, para obtener 4,9 g (71,0% de
la teoría) de 4-cloro-3-n-propilsulfonil-3'-trifluoro-metil-

411420



- 15.-

1 -4'-nitrodifenil éter (compuesto nº 13).

El éter, así obtenido, pudo ser recristalizado desde etanol y tuvo la forma de cristal amarillo pálido, teniendo un punto de fusión de 132 - 3º C.

5 Análisis elemental:

Valor medido : C: 42,25%, H: 3,06% y N: 3,28%

Valor calculado : C: 45,35%, H: 3,09% y N: 3,31%

Como $C_{16}H_{13}ClF_3NO_5S$.

10 Ejemplo 5 sintetizador

13 g (0,072 moles) de 3-allylo-4-metilfenol (punto de ebullición = 122 - 124º C/2 mm Hg $n_D^{25} = 1,5953$), 10 g. (0,072 moles) de carbonato de potasio y 50 ml. (0,0685 moles) de dimetilformamida se mezclaron entre sí, a lo que se añadieron 10,8 g de 4-cloronitrobenceno. La mezcla resultante se hizo reaccionar a una temperatura de 110 - 130º C. durante 6 horas para obtener 20 g. (97.7% de la teoría) de 3-allylo-4-metil-4'-nitrodifenil éter (compuesto nº 14). El éter, así obtenido, pudo ser recristalizado desde etanol, con los siguientes datos:

15 Punto de fusión: 81 - 82º C (cristal semejante a agujas amarillo pálido)

Análisis elemental:

25 Valor medido : C: 63,49%, H: 4,89% y N: 4,53%

Valor calculado: C: 63,77%, H: 5,02% y N: 4,65%

Como $C_{16}H_{15}NO_3S$.

Ejemplos sintetizadores 6-46.

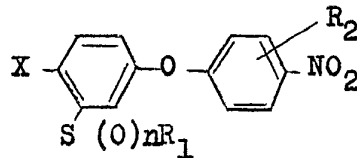
Se repitió el ejemplo sintetizador 1 - 1, excepto

30



1 los materiales de partida, para obtener varias clases de
compuestos finales correspondientes a los materiales de par-
tida, expresándose en los compuestos finales por la fórmula
siguiente:

5



10 Los compuestos resultantes fueron resumidos en la
tabla 1 a continuación, junto con "apariencia", "punto de
fusión" y "análisis elemental" en que el material entre pa-
réntesis en "apariencia" muestra un disolvente, que fue usa-
do para purificación, pero, a no ser que se especifique de
otro modo, se usó etanol para recristalización.

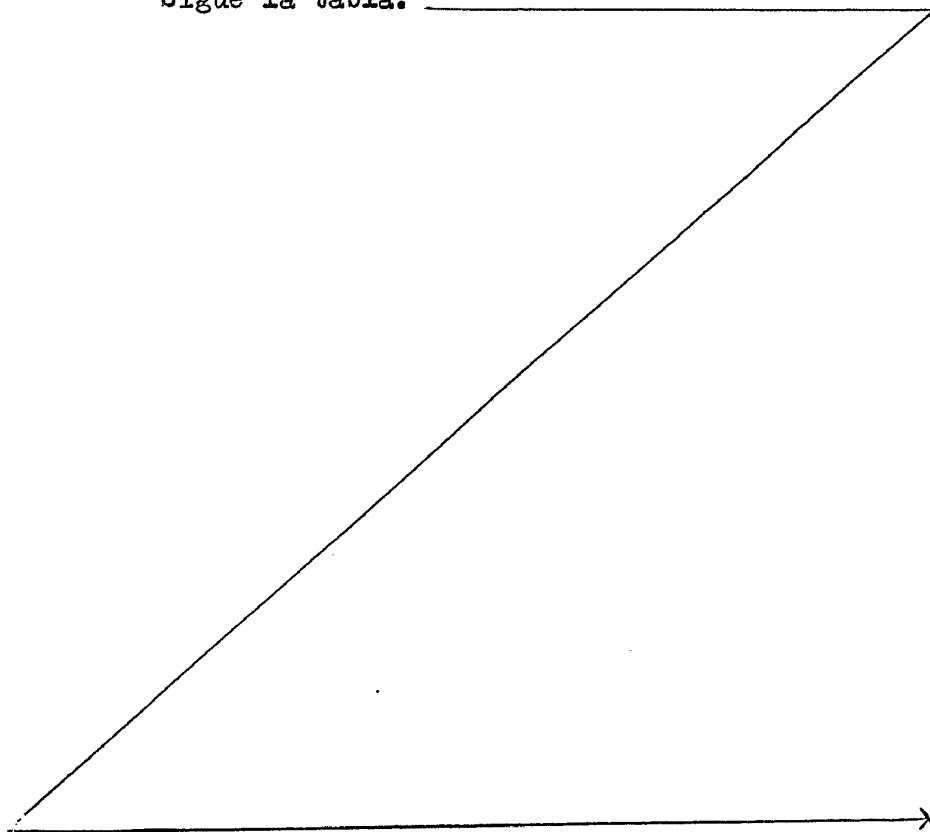
15

Sigue la tabla.

20

25

30



411420



- 17. -

80 25 20 15 10 5 1

Compuesto Nº.	X	R ₁	R ₂ y posición	n	Apariencia	Punto de fusión (°C) o n D	Análisis Elemental			(Medición Cálculo)		
							C %	H %	N %	C %	H %	N %
15	CH ₃	n-C ₃ H ₇	2 - CH ₃	0	Cristal ama- rillo pálido do (éter de petróleo)	54.5- 55.5	64.44 64.33	6.19 6.03	4.61 4.41			
16	CH ₃	n-C ₃ H ₇	2 - Cl	0	Cristal ama- rillo pálido do (éter de petróleo)	34.5- 35.5	56.65 56.89	4.70 4.77	4.25 4.15			
17	Cl	n-C ₃ H ₇	2 - Cl	0	Cristal ama- rillo pálido do (éter de petróleo)	68.69	50.24 50.29	3.48 3.66	3.99 3.91			
18	Cl	n-C ₃ H ₇	3 - CH ₃	0	Cristal ama- rillo pálido	63.0 - 63.5	57.09 56.89	4.62 4.77	4.22 4.15			
19	Cl	n-C ₃ H ₇	2-CH ₃ O	0	Cristal a mo- do de aguja amarillo pálido	79.0 - 80.0	54.48 54.31	4.60 4.56	3.97 3.96			
20	Cl	n-C ₃ H ₇	3 - CF ₃	0	Cristal ama- rillo pálido	66.0 - 66.5	49.00 49.05	3.07 3.34	3.71 3.58			

411420



- 18. -

Compuesto Nº.	X	R ₁	R ₂ y posición	n	Apariencia	Punto de fusión (°C) o n _D	Análisis Elemental			(Medición Cálculo)		
							C %	H %	N %	C %	H %	N %
21	Cl	n-C ₃ H ₇	2 - NO ₂	0	Cristal ama- rillo pálido	71	48.81	3.31	7.55	48.85	3.55	7.60
22	CH ₃	n-C ₃ H ₇	2 - NO ₂	0	Cristal ama- rillo pálido	44.5 - 45.5	55.45	4.42	7.97	55.16	4.63	8.04
23	CH ₃	n-C ₃ H ₇	3-CH ₃ O	0	Cristal ama- rillo.	60.0 - 60.5	61.26	5.59	4.17	61.24	5.74	4.20
24	Cl	n-C ₃ H ₇	3-CH ₃ O	0	Cristal ama- rillo pálido	65.0 - 66.0	54.28	4.56	3.86	54.31	4.56	3.96
25	CH ₃	n-C ₃ H ₇	H	0	Cristal ama- rillo pálido	43.0 - 44.0	64.44	5.81	4.40	64.33	6.03	4.41
26	CH ₃	n-C ₃ H ₇	2-CH ₃ O	0	Cristal ama- rillo pálido	50.0 - 51.0	61.43	5.69	4.25	61.24	5.74	4.20
27	CH ₃	n-C ₃ H ₇	3-CF ₃	0	Aceite ama- rillo	1.5668	54.92	4.23	3.76	54.98	4.34	3.77

411420



30 25 20 15 10 5 1

Compuesto Nº.	X	R ₁	R ₂ y posición	n	Apariencia	Punto de fusión (°C) o n _D ²⁵	Análisis Elemental		Medición (Cálculo)	
							C %	H %	H %	N %
28	CH ₃	n-C ₃ H ₇	3-n-C ₃ H ₇ S	0	Cristal ama- rillo	50 - 51	60.64	6.16	3.82	3.82
29	CH ₃	n-C ₃ H ₇	H	0	Cristal ama- rillo pálido	79.0 - 79.5	60.45	6.14	3.71	3.71
30	CH ₃	n-C ₃ H ₇	3-OH ₃	1	Aceite ama- rillo pálido	1.6053	61.13	6.00	4.43	4.43
31	CH ₃	n-C ₃ H ₇	2-CH ₃ O	1	Aceite ama- rillo	1.6072	61.24	5.74	4.20	4.20
32	CH ₃	n-C ₃ H ₇	3-OH ₃	1	Aceite ama- rillo	1.5602	58.74	5.43	3.76	3.76
33	CH ₃	n-C ₃ H ₇	2-CH ₃	1	Cristal ama- rillo pálido	85 - 86	58.44	5.48	4.01	4.01
34	CH ₃	n-C ₃ H ₇	2-CH ₃	2	Cristal ama- rillo pálido	49 - 49.5	52.76	4.28	3.52	3.52
							52.71	4.16	3.62	3.62
							61.24	5.73	4.23	4.23
							61.24	5.74	4.20	4.20
							58.31	5.46	3.98	3.98
							58.44	5.48	4.01	4.01

411420



30 25 20 15 10 5 1

Compuesto Nº.	X	R1	R2Y posición	n	Apariencia	Punto de fusión (°C) o n _D ²⁵	Análisis (Medición Elemental Cálculo)		
							C %	H %	N %
35	CH ₃	n-C ₃ H ₇	2-Cl	1	Cristal, amarillo pálido	65 - 5.5	54.43 54.31	4.48 4.56	3.99 3.96
36	CH ₃	n-C ₃ H ₇	2-Cl	2	Cristal, amarillo pálido	71 - 72	51.92	4.28	3.56
37	CH ₃	n-C ₃ H ₇	2-NO ₂	2	Cristal, amarillo pálido	104 - 104.5	51.96	4.36	3.79
38	CH ₃	n-C ₃ H ₇	3-CH ₃	1	Aceite naranja pálido	1.6085	50.71	4.06	7.23
39	Cl	n-C ₃ H ₇	2-CH ₃	2	Cristal, amarillo pálido	102 - 103	50.52	4.24	7.36
40	Cl	n-C ₃ H ₇	2-Cl	1	Cristal	62 - 63	58.72	5.53	3.85
41	Cl	n-C ₃ H ₇	2-Cl	2	Cristal, amarillo pálido	103 - 104	59.44	5.48	4.01
							51.88	4.20	3.49
							51.96	4.36	3.79
							48.09	3.40	3.70
							48.14	3.50	3.74
							46.16	3.29	3.39
							46.17	3.36	3.59

411420



- 21. -

30 25 20 15 10 5 1

Compuesto Nº.	X	R ₁	R ₂ y posición	n	Apariencia	Punto de fusión (°C) o n _D	Análisis Elemental		
							C %	H %	N %
42	Cl	n-C ₃ H ₇	3-CH ₃	1	aceite ama- rillo pálido	1.6142	54.14	4.41	3.69
43	Cl	n-C ₃ H ₇	3-CH ₃	2	Cristal ama- rillo pálido	113 - 114	54.31	4.56	3.96
44	Cl	n-C ₃ H ₇	2-CH ₃	1	Cristal ama- rillo pálido	124.5 - 125.0	51.96	4.32	3.61
45	Cl	n-C ₃ H ₇	2-CH ₃	2	Cristal ama- rillo pálido	120.5 - 121.5	51.96	4.36	3.79
46	Cl	n-C ₃ H ₇	3-CF ₃	1	Cristal ama- rillo pálido	72.0 - 73.5	49.81	4.18	3.65
47	Cl	n-C ₃ H ₇	3-CF ₃	2	Cristal ama- rillo pálido	132 - 132	47.30	3.08	3.44
48	Cl	n-C ₃ H ₇	2-NO ₂	1	Cristal ama- rillo	88 - 89	47.13	3.21	3.44
							45.25	3.06	3.28
							45.35	3.09	3.31
							46.78	3.23	7.08
							46.82	3.40	7.28

411420



- 22. -

30 Compuesto Nº.	25 X	R ₁	R ₂ y posición	20 n	15 Apariencia	10 Punto de fusión (°C) o n _D ²⁵	5 Análisis Elemental			1 Medición (Cálculo)
							C %	H %	N %	
49	Cl	n-C ₃ H ₇	2-NO ₂	2	Cristal amarillo pálido	124-125	45.24	3.12	6.84	
50	Cl	n-C ₃ H ₇	3-OCH ₃	1	Aceite amarillopálido	1.6170	44.95	3.27	6.99	
51	Cl	n-C ₃ H ₇	3-OCH ₃	2	Cristal amarillo pálido	74.5-75.5	52.20	4.36	3.77	
52	CH ₃ O	n-C ₃ H ₇	H	2	Cristal semejante a agujas, incoloro	100 - 100.5	51.95	4.36	3.79	
53	CH ₃	n-C ₃ H ₇	H	1	Cristal semejante a agujas amarillo pálido	49.5-50.5	49.95	4.09	3.45	
54	CH ₃	N-C ₃ H ₇	H	2	Cristal amarillo pálido	60 - 61	49.81	4.18	3.13	
55	Cl	n-C ₃ H ₇	H	1	Cristal incoloro	86 - 86.5	54.53	4.79	4.16	
							54.69	4.88	3.99	
							60.21	5.22	4.49	
							60.17	5.31	4.39	
							57.46	4.99	4.01	
							57.30	5.11	4.18	
							52.75	4.09	3.98	
							52.86	4.14	4.11	

411420



- 23. -

Compuesto Nº.	R ₁	R ₂ y posición	n	Apariencia	Punto de fusión (°C) o n D	Análisis Elemental		
						C %	H %	N %
56	Cl	n-C ₃ H ₇	2	Cristal incoloro	61 - 61.5	50.52	3.82	4.11
57	n-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇	0	Cristal amarillo	81.5 - 82.5	50.49	3.95	3.93
58	Cl	C ₂ H ₅	1	Cristal blanco	70.5 - 71.5	51.48	3.62	4.11
59	n-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇	1	Cristal amarillo pálido	67 - 68	60.38	6.05	3.52
60	Cl	n-C ₅ H ₁₁	1	Cristal blanco	56.5 - 57.5	60.46	6.14	3.71
61	CH	n-C ₃ H ₇ 3-OP ₃	2	Cristal ama- rillo pálido	85 - 88	55.37	4.78	3.60
						55.51	4.93	3.81
						50.66	3.87	3.27
						50.61	4.00	3.47

411420



24.-

Compuesto Nº.	R ₁	R ₂ y posición	n	Apariencia	Punto de fusión (°C) o n _D ²⁵	Análisis Elemental			H %	N %
						C %	H %	N %		
62	CH ₃	C ₂ H ₅ 3-CF ₃	0	Cristal amarillo pálido	67 - 68	53.69	3.80	3.73		
63	CH ₃	C ₂ H ₅ 3-CF ₃	1	Aceite incoloro	1.5690	53.78	3.95	3.92		
64	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂ 3-CH ₃ O	0	Aceite amarillo pálido.	1.6271	51.47	3.78	3.75		
65	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂ 3-CH ₃ O	1	Aceite amarillo pálido	1.6176	61.58	5.06	4.18		
66	Cl	n-C ₅ H ₁₁ 2-Cl	0	Aceite amarillo pálido	1.6158	58.78	4.93	4.03		
67	Cl	n-C ₅ H ₁₁ 2-Cl	1	Aceite amarillo pálido	1.6053	52.67	4.30	3.41		
						52.86	4.44	3.63		
						50.66	4.18	3.19		
						50.75	4.26	3.48		

411420



- 25.-

1

Los compuestos, así obtenidos, pueden ser usados como un miticida de modo independiente o en combinación con un aditivo o varios aditivos adecuados en la forma de emulsión, nitrato o polvo. Los aditivos pueden incluir un soporte o un material suplementario, que se emplee usualmente en los productos químicos agrícolas. El soporte, aquí mencionado, debe indicar un material de transferencia, que es utilizado para transferir componentes activos a un cierto lugar.

5

10

El soporte puede ser ^{un} sólido, líquido o gas. Es decir, el soporte sólido puede ser una arcilla, pirofirita, talco, bentonita, carbono blanco, caolina, tierra de diatomáceas, sílice o vermiculita. El soporte líquido puede ser por ejemplo, agua, benceno, queroseno, alcoholes, acetona, xileno, metilnaftaleno, ciclohexano, aceites animales y vegetales, ácidos alifáticos o ésteres de ácidos alifáticos, y el soporte gaseoso puede ser aire, nitrógeno, dióxido de carbono, freon o semejantes.

15

20

El material suplementario incluye, por ejemplo, un esparcidor, una emulsión, un agente adhesivo, un agente humectador o superficie activo, por ejemplo, polioxietilenoalquilaliléter, polivinil alcohol, polioxi-etilenosorbitan monooleato, cloruro de alquildimetilbencilamonio, alquilbencenosulfonato, ligninsulfonato, un éster de alcohol superior y ácido sulfúrico, etc.

25

Cuando se use como una solución, el compuesto o miticida del presente invento se diluye usualmente con el material aditivo o suplementario dentro del alcance de 0,1-0,01 % de peso. La solución se prefiere que se use en una canti-

30



1 dad de 100-1.000 l/10 áreas. Además, cuando se usa en una
forma pulverulenta o granulada, el miticida preferentemente
debería contener 0,5-5% de peso del compuesto del presente
invento y se usa dentro de un alcance de 2-5 kg/10 áreas.

5 El acaricida del presente invento tiene excelentes
efectos sobre la garrapata roja cítrica o Panonyghus ci-
tri, garrapata araña de dos manchas o Tetranychus urticae,
garrapata roja europea o Panonychus ulmi, garrapata carmin
o Titranychus telarius, garrapata araña de cereza dulce o Te-
10 tranychus viennensis, garrapata araña Kanzawa o Tetranychus
kanzawai, y particularmente sobre garrapatas.

Los efectos miticidas de los compuestos del presen-
te invento se comprenderán de los siguientes ejemplos parti-
culares.

15 Ejemplo 1.

Dos hojas de siembra de una alubia de riñón (una
clase de Shin-edogawa) que se cultivó en un tiesto poroso, te-
niendo un diámetro de 6 cm. se cortaron en piezas de alrede-
dor de 3 cm². 15 imagos hembra de garrapatas araña de dos man-
20 chas fueron inoculados por hoja y las garrapatas se dejaron
depositar huevos sobre las hojas durante un día. Después las
garrapatas fueron separadas de las hojas y se contaron los
números de huevos. Después, cada hoja fue sumergida durante
10 segundos en una solución conteniendo 0,04 % de peso del
25 compuesto acaricida del presente invento. Para comparación se
seleccionó como una referencia, Akar 338 (marca registrada,
etiléster de ácido 4,4' - diclorobencílico) y una hoja con
huevos depositados se sumergió en una solución conteniendo
30 Akar 338, de la misma manera que se ha mencionado arriba.



411420

1 Después del tratamiento, se dejó reposar cada hoja en un invernadero durante 7 días y se observaron números de huevos no incubados por medio de un estereomicroscopio binocular para estimar una proporción de huevos muertos respecto a los depositados originalmente.

5 Los resultados de los ensayos se ilustran en la tabla 2.

TABLA 2

10 Proporción de huevos muertos respecto a los depositados originalmente, de garrapata araña de dos manchas:

T a b l a 2

	Compuesto Nº.	Proporción (%) de exterminio de huevos
Presente invento	10	100
	56	100
Referencia	Akar 338*	60
No tratado		0

N O T A

25 AKR 338: marca registrada: componente eficaz: etil 4,4'-diclorobencilato.

Ejemplo 2

30 Una naranja de verano fué cultivada en un tiesto poroso teniendo un diámetro de 12 cm. Se cortaron todas las hojas excepto dos de ellas. Se aplicó una maraña a los ta-



1 llos de dos hojas y se inocularon por hoja 10 imagos hembra
de garrapatas rojas cítricas para dejar depositar huevos du-
rante dos días. Después, se esparció sobre cada hoja duran-
te 20 segundos, por medio de un pulverizador, una solución
5 conteniendo 0,04% de peso de cada uno de los compuestos de
acuerdo con el presente invento. Después del esparcimiento,
las hojas resultantes se dejaron reposar durante 48 horas en
un invernadero. Se observaron garrapatas muertas y vivas por
medio de un estereo-microscopio binocular para calcular una
10 proporción miticida. Después de ello, se separaron las ga-
rrapatas muertas y vivas de cada una de las hojas y se conta-
ron los números de huevos, dejando las hojas en el invernade-
ro durante 7 días. Se observaron números de huevos no incu-
bados por medio de un estereo-microscopio binocular para ob-
15 tener una proporción de muerte de huevos.

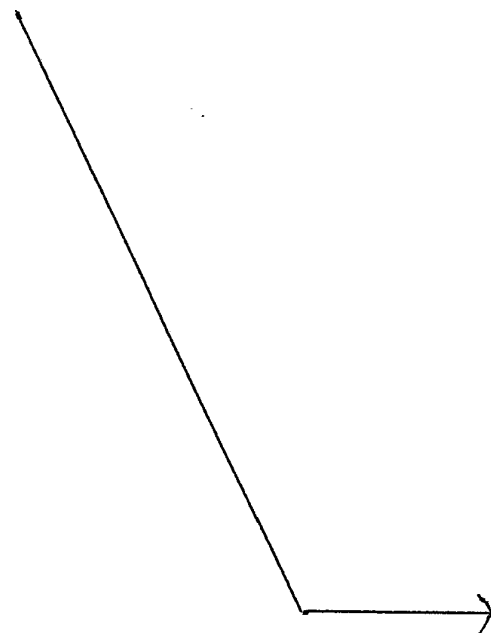
Los resultados de los ensayos se ilustran en la tabla 3.

TABLA 3

20 Proporciones miticidas y de exterminio de huevos
para garrapata roja cítrica.

25

30



411420



- 29.-

1

5

10

15

20

25

30

Compuestos Nos.	Proporción miycida (%)	Proporción (%) exterminadora de huevos
1	100	98
8	95	70
9	100	100
10	100	100
29	100	98
53	100	100
56	100	100
59	67	65
60	61	70
Akar 338	98	100
No tratado	2	0

La composición acaricida del presente invento se ilustrará particularmente por los siguientes ejemplos de composición. Los ejemplos de composición no deben limitar el alcance del presente invento, pero se ofrecen para mostrar algunas de las composiciones acaricidas preferidas.

Ejemplo 3.

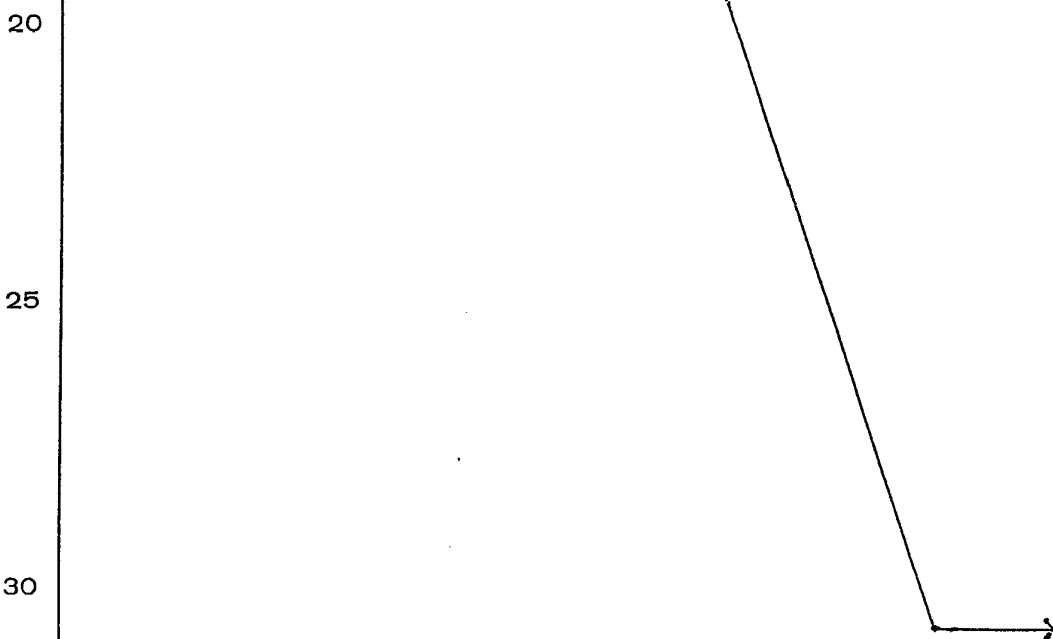
Dos hojas de siembra de una alubia de riñón (una clase de Shin-edogawa) que se había cultivado en un tiesto poroso, teniendo un diámetro de 6 centímetros. se cortó en

1 piezas de alrededor de 3 cm². 15 imagos hembra de garrapatas
 de araña de dos manchas se inocularon por cada hoja. Después,
 cada hoja fué sumergida durante 10 segundos en una solución
 5 conteniendo 0,04% de peso de un compuesto acaricida del pre-
 sente invento. Las hojas resultantes se dejaron reposar du-
 rante 48 horas en un invernadero. Se observó la muerte y la
 vida de las garrapatas para calcular la proporción miticida.
 Después de ello, se separaron las garrapatas vivas de cada
 una de las hojas. Después de dejar las hojas en el inverna-
 10 dero durante 7 días se observó el número de huevos no incu-
 bados por medio de un estereo-microscopio binocular para ob-
 tener una proporción de exterminio de huevos.

15 Los resultados de los ensayos se muestran en la
 tabla 4.

T A B L A 4

Proporciones miticidas y de exterminio de huevos
 para garrapata de araña de dos manchas.



411420



- 31.-

1

T a b l a 4

5

10

15

20

25

30

Compuesto Nº.	Proporción miticida (%)	Proporción (%) exterminadora de huevos
15	87	100
20	100	100
23	92	100
24	64	84
27	100	100
32	94	100
33	75	80
38	84	98
46	82	86
50	75	82
61	74	60
62	100	100
63	96	100
64	100	100
65	93	96
66	83	88
67	79	90
Akar 338	100	71
No tratado	13	6

411420

- 32.-



1

Ejemplo de composición 1.- Emulsión.

3-propiltio-4-cloro-4'-nitro difenil éter	20 partes de peso
xileno	20 partes de peso
isopropanol	35 partes de peso
polioxietilenoalquilfenol	25 partes de peso.

5

Ejemplo de composición 2.- Hidrato

Los siguientes compuestos fueron mezclados entre sí y se pulverizaron en forma de polvo fino. Cuando se usaron, el polvo fino fué dispersado en agua.

10

3-propilsulfinil-4-cloro-4'- nitrodifenil éter	20 partes de peso
(o 3-propilsulfinil-4'- nitrodifenil éter	20 partes de peso)
ácido silícico hidratado sintético	10 partes de peso
caolina	62 partes de peso
lignin-sulfonato de sodio	5 partes de peso
dodecilbenceno sulfonato de sodio	3 partes de peso.

15

Ejemplo de composición 3.- Polvo.

Los siguientes compuestos fueron mezclados entre sí, Cuando se usaron, la mezcla se roció en forma de polvo.

20

3-propilsulfinil-4-metoxi- 4'-nitrodifenil éter	3 partes de peso
ácido silícico hidratado sintético	1 parte de peso
arcilla	96 partes de peso

25

N O T A .
=====

30

411420

8 FEB 1973



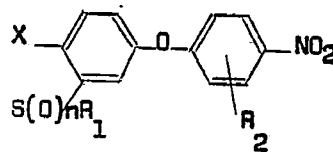
1973

1

La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

5

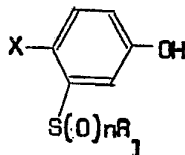
1.- Procedimiento para la producción de derivados de difenil éter, de la fórmula (I)



10

en que X representa un halógeno, un grupo alquilo inferior o un grupo alcoxi inferior, R_1 representa un grupo alquilo saturado inferior o un grupo alquilo insaturado, R_2 representa hidrógeno, un halógeno un grupo alquilo inferior, un grupo alcoxi inferior, un grupo alquiltio inferior, un grupo nitro o un grupo trifluorometilo, y n es un número entero de 0, 1 ó 2, caracterizado porque se condensa, en presencia de agentes enlazadores de ácido, un compuesto expresado por la fórmula (II)

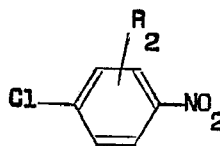
15



20

en que X representa un halógeno, un grupo alquilo inferior o un grupo alcoxi inferior, R_1 es un grupo alquilo saturado inferior o un grupo alquilo insaturado, y n es un número entero de 0, 1 ó 2, y un compuesto expresado por la fórmula (III)

25



en que R_2 es hidrógeno, un halógeno, un grupo alquilo inferior, un grupo

30

411420



- 34 -

1 alcoxi inferior, un grupo alquiltio inferior, un grupo nitro o un grupo trifluorometilo.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto se expresa por la fórmula (I), en que X es un halógeno, un grupo metilo o un grupo alcoxi inferior, R_1 es un grupo alquilo inferior o un grupo alilo, R_2 es hidrógeno, cloro, un grupo metoxi, un grupo propiltio o un grupo trifluorometilo, y n es un número entero de 0, 1 ó 2.

3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto se expresa por la fórmula (I), en que X es cloro o un grupo metilo, R_1 es un grupo n-propilo, R_2 es hidrógeno, y n es un número entero de 0, 1 ó 2.

4.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque dicho agente enlazador de ácido se selecciona del grupo consistente en hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y carbonato de potasio.

5.- "Procedimiento para la producción de derivados de difenil éster".

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la cual consta de treinta y cuatro hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a

8 FEB 1973

CARLOS ROEB
R. P.

Fdo. Francisco del Pozo

30