

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

15 ENE 1979
ES

Concedido el Registro de acuerdo con las disposiciones que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

11	NUMERO	470665	10	AI
22	FECHA DE PRESENTACION	9 JUN. 1978		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 27 26 253.9		10 de junio de 1.977		Rep. Federal Alemana.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	61	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C//A01N		

64	TITULO DE LA INVENCION
	Procedimiento para preparar N-acilmetil-cloroacetanilidas.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)
	Ing.-(Grad) Erik Regel, Dr. Ludwig Eue, Dr. Robert Rudolf Schmidt.

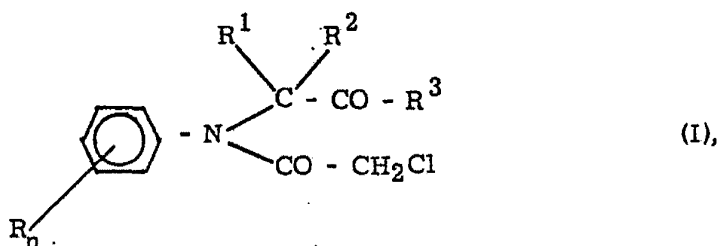
73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO.

El presente invento se refiere a un procedimiento para preparar nuevas N-acilmetil-cloroacetanilidas, útiles como herbicidas.

Ya se ha dado a conocer que las cloroacetanilidas, tales como por ejemplo la 2-etil-6-metil-N-(1'-metil-2'-metoxi-
5 etil)-cloro-acetanilida, pueden ser empleadas como herbicidas, particularmente para combatir las malezas gramíneas (véase la patente publicada no examinada de la Rep. Fed. de Alemania DT-OS N°2.328.340). Estos compuestos, sin embargo, no presentan igual eficacia frente a las diver-
10 sas gramíneas y su selectividad no siempre es enteramente satisfactoria.

Se han encontrado nuevas N-acilmetil-cloroacetanilidas de fórmula



en la cual

15 R representa alquilo, halógeno, haloalquilo, alquiltio, alquilsulfonilo, aminosulfonilo, ciano o nitro;

R¹ y R² son iguales o diferentes y representan hidrógeno, alquilo, halógeno, haloalquilo o fenilo eventualmente sustituido;

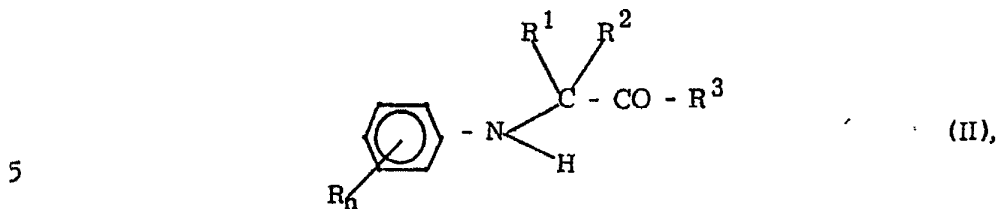
R³ representa alquilo o fenilo eventualmente sustituido, y

20 n, un número entero de 0 a 5.

Estas nuevas N-acilmetil-cloroacetanilidas

presentan fuertes propiedades herbicidas, particularmente herbicidas selectivas.

Además se ha encontrado que las N-acilmetil-cloroacetanilidas de fórmula (I) se obtienen, haciendo reaccionar N-acilmetilanilinas de fórmula



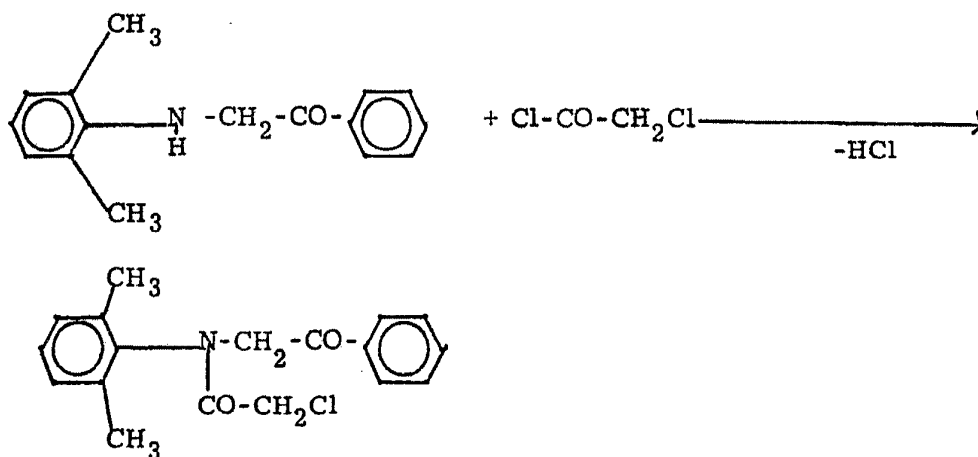
en la cual

R, R¹, R², R³ y n tienen los significados arriba indicados, con cloruro de cloroacetilo en presencia de un diluyente.

10 Sorprendentemente las N-acilmetil-cloroacetanilidas según el invento resultan superiores en su acción herbicida a las cloroacetanilidas ya conocidas, tales como por ejemplo la 2-etil-6-metil-N-(1'-metil-2'-metoxi-etil)-cloroacetanilida, en virtud de que, además de las gramíneas Setarfa, Lolium y Echinochloa, alcanza sobre todo también a la Sinapis. Además presentan una mejor selectividad frente

15 a importantes plantas de cultivo. Por consiguiente, las sustancias activas según el invento representa un aporte esencial a los herbicidas.

20 Si se emplean como sustancias de partida la 2, 6-dimetil-N-benzoilmetil-anilina y el cloruro de cloroacetilo, el desarrollo de la reacción puede representarse por el siguiente esquema de fórmulas:



Las N-acilmetil-anilinas a emplear como sustancias de partida están definidas en forma general por la fórmula (II). En esta fórmula, R representa preferiblemente alquilo lineal o ramificado de 1 a 6, particularmente 1 a 4 átomos de carbono; halógeno, particularmente flúor, cloro y bromo; haloalquilo de hasta 3 átomos de carbono y hasta 5 átomos de halógeno iguales o diferentes, siendo los halógenos particularmente flúor y cloro; a título de ejemplo sea mencionado el trifluometilo; además R representa preferiblemente alquiltio y alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, así como aminosulfonilo, ciano o nitro. R¹ y R² son iguales o diferentes y representan preferiblemente hidrógeno, alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono, halógeno, particularmente flúor, cloro y bromo, haloalquilo de hasta 3 átomos de carbono y hasta 5 átomos de halógeno, particularmente flúor y cloro, así como preferiblemente fenilo sustituido una o varias veces, entrando en consideración como sustituyentes, particularmente los mencionados para R. R³ representa preferiblemente alquilo lineal o ramificado de 1 a 6, particularmente 1 a 4 átomos de carbono, así como fenilo eventualmente sustituido una o varias veces, entrando en considera-

ción como sustituyentes preferiblemente los restos ya mencionados con referencia a R, así como fenilo y fenoxi que también pueden estar sustituidos con R.

Las N-acilmetil-anilinas de fórmula (II)

son conocidas (véanse, entre otras, Bischler, Chem. Ber. 25, 2865
5 (1892), así como Crowther, Mann, Purdie, Chem. Soc. 1943, 63), o pueden prepararse según métodos conocidos. Se obtienen, por ejemplo, haciendo reaccionar anilinas con α -halocetonas en presencia de un disolvente orgánico, tal como por ejemplo el etanol (véanse también los ejemplos de preparación).

10 Como diluyentes para la reacción según el invento entran en consideración preferiblemente los disolventes orgánicos inertes. A estos pertenecen preferiblemente las cetonas, tales como la dietilcetona, particularmente la acetona y la metiletilcetona; los nitrilos, tales como el propionitrilo, particularmente el acetonitrilo; los éteres,
15 res, tales como el tetrahidrofurano o el dioxano; los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como el éter de petróleo, benceno, tolueno o xileno; los hidrocarburos halogenados, tales como el cloruro de metileno, el tetracloruro de carbono, el cloroformo o el clorobenceno, y los ésteres, tales como el acetato de etilo.

20 En la realización del procedimiento según la invención, la temperatura de la reacción puede variarse dentro de un margen amplio. Por lo general se trabaja entre 0 y 120° C, preferiblemente entre 20 y 100° C.

En la realización del procedimiento según
25 la invención, por cada mol de compuesto de fórmula (II) se utilizan de

1 a 3 moles de cloruro de cloroacetilo. Los compuestos de fórmula (I) se aíslan en la forma usual.

Las sustancias activas según el invento ejercen influencia sobre el crecimiento de las plantas y por ello pueden emplearse como agentes defoliadores, desecadores, herbicidas, inhibidores de la germinación y particularmente como destructores de malezas. Se entienden por malezas en el sentido más amplio de la palabra todas aquellas plantas que crecen en lugares donde son indeseables. El hecho de que las sustancias de acuerdo con el invento actúen como herbicidas totales o selectivos, depende esencialmente de la cantidad aplicada.

Las sustancias activas según el invento pueden ser empleadas, por ejemplo en el caso de las siguientes plantas:

Malezas dicotiledóneas de los géneros: mostaza (Sinapis), berro (Lepidium), amor de hortelano (Galium), pampolina (Stellaria), camomila (Matricaria), escorzonera (Anthemis), escabiosa (Galinsoga), pata de ganso (Chenopodium), ortiga (Urtica), zuzón (Senecio), cola de zorra (Amaranthus), verdolaga (Portulaca), bardana (Xanthium), enredadera (Convolvulus), enredadera pomposa (Ipomoea), espérgola (Polygonum), sesbania (Sesbania), ambrosía (Ambrosia), cardencha (Cirsium), cardo (Carduus), cerraja (Sonchus), solano (Solanum), berro palustre (Rorippa), Rotala, lindernia (Lindernia), ortiga menor (Lamium), verónica (Veronica), malva (Abutilon), Emex, estramonio (Datura), violeta (Viola), orobanca (Galeopsis), amapola (Papaver), centáurea (Centaurea).

Plantas de cultivo dicotiledóneas de los géneros: algodón (Gossypium), soya (Glycine), remolacha (Beta), zanahoria (Daucus), habichuelas (Phaseolus),

guisante, arveja (Pisum), patata , papa (Solanum), lino (Linum), enredadera pomposa (Ipomoea), haba (Vicia), tabaco (Nicotiana), tomate (Lycopersicon), maní (Arachis), col, repollo (Brassica), lechuga (Lactuca), pepino , cohombro (Cucumis), calabaza , zapallo (Cuburbita).

- 5 Malezas monocotiledóneas de los géneros: mijo de gallina (Echinochloa), carricera (Setaria), mijo (Panicum), potentilla (Digitaria), fleo (Phleum), poa (Poa), cañuela (Festuca), Eleusina, Brachiaria, cizaña (Lolium), bromo (Bromus), avena (Avena), juncia (Cyperus), alcauchia, sorgo (Sorghum), grama (Agropyron), gramínea de las Bermudas (Cynodon), Monocharia, Fimbristylis, Sagitaria (Sagittaria), carrizo (Eleocharis), junco palustre (Scirpus), Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, agróstide (Agrostis), alopecuro (Alopecurus), avena loca (Apera).

- Plantas de cultivo monocotiledóneas de los géneros: arroz (Oryza), maíz (Zea), trigo (Triticum), cebada (Hordeum), avena (Avena), centeno (Secale), 15 sorgo (Sorghum), mijo (Panicum), caña de azúcar (Saccharum), ananá (Ananas), espárrago (Asparagus), puerro (Allium).

El empleo de las sustancias activas según el invento, sin embargo, no está limitado de ninguna manera a estos géneros, sino que del mismo modo se extiende también a otras plantas.

- 20 Los compuestos se prestan, según la concentración con que se aplican, para combatir las malezas en forma total por ejemplo en instalaciones industriales y ferroviarias, y en caminos y plazas con o sin arboledas. Del mismo modo pueden aplicarse los compuestos para combatir malezas en cultivos perennes, por ejemplo, en 25 montes forestales y de arbustos de adorno, en cultivos de frutales, vides,

cítricos, nogales, bananos, café, té, gomeros, palmas oleíferas, cacao, frutos de baya y lúpulo y para combatir en forma selectiva las malezas en cultivos anuales.

5 Las sustancias activas según el invento pueden ser aplicadas preferiblemente para combatir en forma selectiva las malezas, particularmente las malezas gramíneas, en diversos cultivos. Al contrario de lo que ocurre con las cloroacetanilidas ya conocidas como herbicidas de gramináceas, con las sustancias activas según el invento también es posible combatir con buen resultado, además de las di-

10 cotiledóneas, como Galinsoga y Sinapis, las malezas gramíneas difíciles de eliminar como Avena fatua o Alopecurus simultáneamente con otras gramíneas dañinas tales como Digitaria, Echinochloa, Panicum y/o Setaria, en los cultivos de por ejemplo remolacha azucarera, soya, habichuelas, algodón, colza, maní, verduras, maíz y arroz.

15 Las sustancias activas según la invención pueden ser llevadas a las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se preparan en forma conocida, por ejemplo por mezclado de las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados

20 que se encuentran bajo presión y/o vehículos sólidos, eventualmente utilizando agentes tensioactivos, vale decir emulsiones y/o dispersantes y/o agentes espumantes. En caso de usarse agua como diluyente, también pueden utilizarse como disolventes auxiliares por ejemplo, solventes orgánicos. Como disolventes líquidos entran básicamente en consideración:

25 los hidrocarburos aromáticos tales como xileno, tolueno, benceno o alquil-

naftalenos; los hidrocarburos aromáticos clorados o los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilanos o cloruro de metileno; los hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo; los alcoholes tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres; las cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona; los solventes fuertemente polares tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como el agua. Por diluyentes o vehículos gaseosos licuados se entienden aquellos líquidos que son gaseosos a temperaturas y presión normales, por ejemplo gases propulsores de aerosol, tales como dicloro-difluorometano o tricloro-fluorometano; como portadores sólidos entran en consideración las harinas minerales naturales tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapul-guita, montmorillonita o tierra de diatomeas, y las harinas minerales sintéticas, tales como sílice altamente dispersa , alúmina y silicatos; como agentes emulsionantes entran en consideración los emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno con ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo éter alquilarilpoliglicólico; los alquilsulfonatos: sulfatos de alquilo, arilsulfonatos; así como productos de la hidrólisis de proteínas; como agentes dispersantes : por ejemplo lejías de desecho de lignina, sulfito y metilcelulosa.

Las sustancias activas según el invento pueden combinarse, como tales o en forma de formulaciones, con otras sustancias de actividad herbicida para mejorar y completar su espectro de actividad de acuerdo con el empleo previsto, ya sea en el producto preparado o en el momento de su aplicación.

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

5 Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de aplicación preparadas de estas últimas, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados listos para el uso. La aplicación es efectuada en la forma usual, por ejemplo por rociada, pulverización, espolvoreo, esparcido y riego.

10 Las sustancias activas según el invento pueden ser aplicadas tanto después como también especialmente antes de la brotación de las plantas. También pueden ser incorporadas al suelo antes de la siembra.

15 La cantidad de sustancia activa aplicada puede variar dentro de un margen amplio. Depende esencialmente del tipo de efecto deseado. Por lo general, las cantidades aplicadas son de entre 0,1 y 10 kg de sustancia activa por ha, preferiblemente de entre 0,2 y 5 kg/ha.

20 Los buenos efectos herbicidas de las sustancias activas según el invento y sus posibilidades de aplicación selectiva surgen de los siguientes ejemplos.

Las sustancias activas según el invento pueden ser mezcladas también con otros herbicidas, por ejemplo con "Metamitron" para cultivos de remolachas azucareras, con "Metribuzin" para cultivos de soya, con "Atrazin" para cultivos de maíz y con "Diuron" o "Fluomethuron" para cultivos de algodón.

25

Ejemplo A

Ensayo de aplicación antes de la brotación

Disolvente: 5 partes en peso de acetona

Emulgente: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

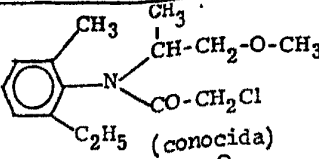
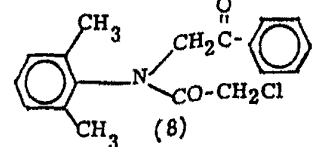
5 Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente, se agrega la cantidad de emulgente y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

Se siembran semillas de las plantas en ensayo en un suelo normal y se riegan al cabo de 24 horas con la preparación de sustancia activa, manteniéndose convenientemente constante la cantidad de agua por unidad de superficie.

La concentración de la sustancia activa en la preparación no es de importancia, tan sólo es decisiva la cantidad de aplicación de la sustancia activa por unidad de superficie. Al cabo de tres semanas, se califica el grado del daño sufrido por las plantas en % de daño en comparación con el desarrollo de las plantas testigo no tratadas, significando:

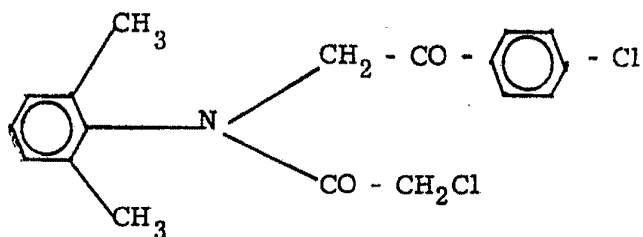
- 0 % = ningún efecto (como las plantas testigo no tratadas)
- 20 100 % = destrucción total.

Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados constan en la siguiente tabla:

		TABLA A												
Sustancias activas	cantidad de sustancia activa kg/ha	Setaria	Sinapis	Matricaria	Galinsoga	Stellaria	Lolium	Echinochloa	Cyperus	trigo	avena	algodón	maíz	remolachas
 (conocida)	5	90	20	80	90	40	80	90	-	40	40	0	30	30
	2,5	90	0	80	80	0	80	90	-	40	40	0	20	20
 (8)	5	100	80	80	100	20	80	100	100	60	60	0	20	0
	2,5	100	40	60	100	20	80	100	80	40	40	0	0	0

Ejemplos de preparación

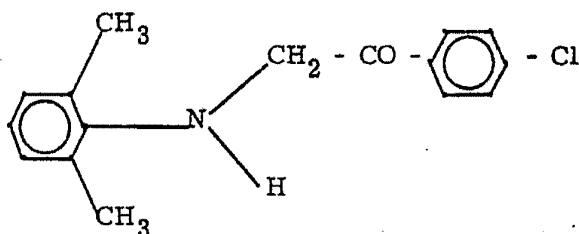
Ejemplo 1



5 A una solución de 18,5 g (0,068 moles) de 2,6-dimetil-N-(4-clorobenzoilm etil)-anilina en 150 ml de benceno, se agregan de a gotas 16 ml (0,2 moles) de cloruro de cloroacetilo. Luego se agita durante 15 horas con reflujo y se concentra, eliminándose el disolvente y el cloruro de cloroacetilo en exceso por destilación en vacío. El residuo se remueve con una mezcla de éter/éter

10 de petróleo (1 : 3) y el residuo cristalino formado se recoge por succión y se seca. Se obtienen 17,7 g (75 %de la teoría) de 2,6-dimetil-N-(4-clorobenzoilmetil)-cloroacetanilida de punto de fusión 128°C.

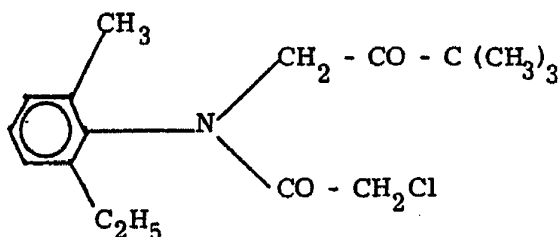
Preparación de la sustancia de partida



15 46,7 g (0,2 moles) de *w*-bromo-4-cloroacetofenona en 40 ml de etanol se agregan a 48,4 g (0,4 moles) de 2,6-dimetilanilina en 40 ml de etanol y la mezcla se calienta durante 20 minutos a 50° C. Luego se enfría hasta 0° C; los cristales formados se separan por filtración y se lavan con un poco de etanol. Se

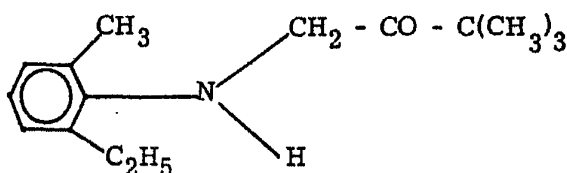
20 obtienen 30 g (55% de la teoría) de 2,6-dimetil-N-(4-clorobenzoilmetil)-anilina de punto de fusión 82°C.

Ejemplo 2



23, 3 g (0, 1 mol) de 2-etil-6-metil-N-pivaloil-
metil-anilina se disuelven en 100 ml de benceno y se mezclan con 24 ml
5 (0, 3 moles) de cloruro de cloroacetilo. Luego se agita durante 15 horas
con reflujo y se concentra, eliminándose el disolvente y el cloruro de
cloroacetilo en exceso por destilación en vacío. El residuo aceitoso se
remueve con éter de petróleo, se decanta, se remueve con carbón activa-
do, se filtra y se concentra al vacío. El residuo se remueve con n-hexano,
10 la sustancia sólida resultante se recoge por succión y se seca. Se obtienen
13, 7 g (45 % de la teoría) de 2-etil-6-metil-N-pivaloilmetil-cloroacetanilida
de punto de fusión 86° C.

Preparación del producto de partida

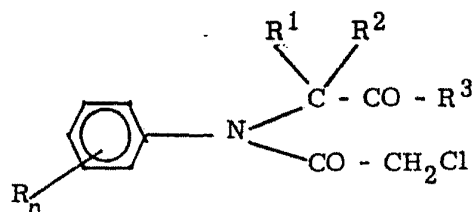


15 108 g (0, 8 moles) de 2-etil-6-metil-anilina y 53, 8
g (0, 4 moles) de monocloropinacolina se calientan a 110°C en 300 ml de to-
lueno durante 25 horas. Se deja enfriar, se filtra, se lava el filtrado con
agua, se deshidrata con sulfato de sodio y se concentra, eliminándose el
disolvente por destilación en vacío. El residuo se somete a la destilación
20 fraccionada. Se obtienen 24, 1 g (26% de la teoría) de 2-etil-6-metil-N-
pivaloilmetil-anilina de punto de ebullición 138-150°C/0, 7 mm Hg
e índice de refracción $n_D^{20} = 1,5168$.



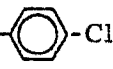


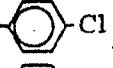

En forma análoga se preparan los compuestos

citados en la siguiente tabla 1.

TABLA 1

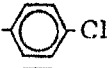
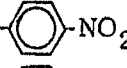
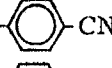
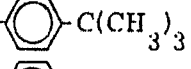
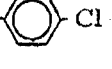
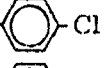



Ejemplo N°	R _n	R ¹	R ²	R ³	punto de fusión (°C) o índice de refracción
3	2-CH ₃	H	H		138
4	2-CH ₃	H	H		140
5	2, 6-(C ₂ H ₅) ₂	H	H		134
6	2, 6-(C ₂ H ₅) ₂	H	H		116
7	2-Cl	H	H		124
8	2, 6-(CH ₃) ₂	H	H		100
9	4-Cl	H	H		114
10	2, 6-(CH ₃) ₂	CH ₃	H	CH ₃	104
11	2, 6-(i-C ₃ H ₇) ₂	H	H		200
12	2, 6-(C ₂ H ₅) ₂ , 4-CH ₃	H	H		112
13	2, 6-(i-C ₃ H ₇) ₂	H	H		140
14	2, 6-(CH ₃) ₂	H	H		90
15	2-C ₂ H ₅ , 6-CH ₃	H	H		70
16	2, 6-(CH ₃) ₂	H	H		114

Ejemplo N°	R _n	R ¹	R ²	R ³	punto de fusión (°C) o índice de refracción
17	2-C ₂ H ₅ , 4,6-(CH ₃) ₂	H	H		n _D ²⁰ =1,5680
18	2,6-(CH ₃) ₂	H	H		104
19	2,4,6-(CH ₃) ₃	H	H		134
20	2,4,6-(CH ₃) ₃	H	H		n _D ²⁰ =1,5610
21	2,6-(CH ₃) ₂	H			149
22	2,6-(CH ₃) ₂	H	CH ₃		84

En forma análoga se pueden obtener los compuestos citados en la siguiente Tabla 2.

TABLA 2

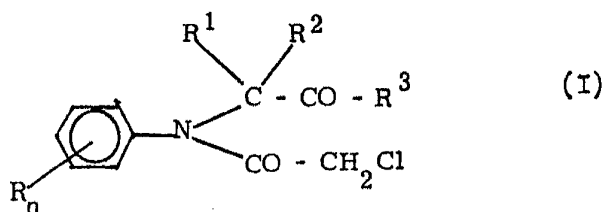
Ejemplo N°	R _n	R ¹	R ²	R ³
23	3,5-(CF ₃) ₂	H	H	
24	2,6-(CH ₃) ₂	H	H	
25	2,6-(CH ₃) ₂	H	H	
26	2,6-(CH ₃) ₂	H	H	
27	2,6-(CH ₃) ₂ , 4-SO ₂ NH ₂	H	H	
28	2-Cl, 6-CH ₃	H	H	
29	2-C ₂ H ₅ , 6-CH ₃	CH ₃	CH ₃	

Ejemplo No.	R _n	R ¹	R ²	R ³
30	2-C ₂ H ₅ , 6-CH ₃	CH ₃	CH ₃	
31	2-C ₂ H ₅ , 6-CH ₃	CH ₃	CH ₃	
32	2-C ₂ H ₅ , 6-CH ₃	CH ₃	CH ₃	
33	2-C ₂ H ₅ , 6-CH ₃	CH ₃	CH ₃	
34	2-C ₂ H ₅ , 6-CH ₃	H	CH ₃	
35	2-C ₂ H ₅ , 6-CH ₃	H	CH ₃	
36	2, 6-(CH ₃) ₂	H		
37	2, 6-(CH ₃) ₂	H		
38	2, 6-(CH ₃) ₂	H		
39	2, 6-(CH ₃) ₂	H		
40	2, 6-(CH ₃) ₂	H		
41	2, 6-(CH ₃) ₂	H	CH ₃	

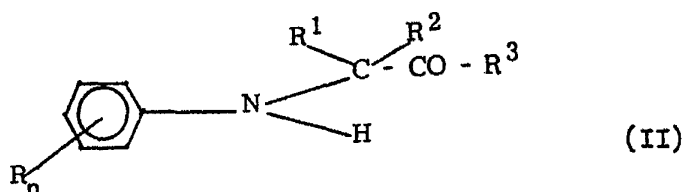
5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar N-acilmetil-cloroacetanilidas, de fórmula:



5 en la cual R representa alquilo, halógeno, haloalquilo, alquiltio, alquilsulfonilo, aminosulfonilo, ciano o nitro; R¹ y R² son iguales o diferentes y representan hidrógeno, alquilo, halógeno, haloalquilo o fenilo eventualmente sustituido; R³ representa alquilo o fenilo eventualmente sustituido; y
10 n es un número entero de 0 a 5; caracterizado porque se hacen reaccionar N-acilmetilanilinas de fórmula:



15 en la cual R, R¹, R², R³, y n tienen los significados arriba indicados, con cloruro de cloroacetilo, en presencia de un diluyente, a temperaturas entre 0 y 120°C, preferiblemente entre 20 y 100°C.

2.-Procedimiento para preparar N-acilmetil-cloroacetanilidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 9 JUN. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ACEBO Y PELLERU

P. P. Firmado: J. Suarez Diaz

