



323780

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA SINTESIS DE NUEVOS ESTERES DE
ACIDO CARBAMICO HETEROCICLICOS", a favor de la firma suiza
AGRIPAT S.A., domiciliada en 4000 BASEL (Suiza).

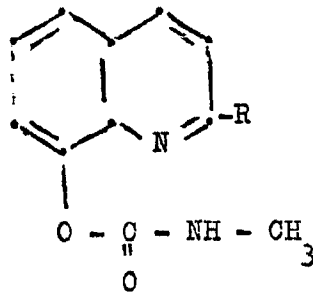
- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos ésteres de ácido carbámico heterocíclicos y sus sales, a un procedimiento para su síntesis, a los agentes antiparasitarios que contengan como materias activas estos nuevos ésteres de ácido carbámico y/o sus sales y además procedimientos para combatir a los parásitos con empleo de las materias activas citadas o de agentes que las contengan.

Se ha descubierto que los nuevos ésteres de ácido quinolil-(8)-carbámico de la fórmula general I

323780



(I)

en la que

R significa un radical alquílico o alkenílico inferior,

5. son muy aptos, a causa de su descollante acción pesticida, para combatir los parásitos, por ejemplo artrópodos como los insectos y sus diversos estadios de desarrollo, lo mismo que arácnidos, en particular del orden Acarina, incluidos los Ixodidae. Poseen además las buenas propiedades bactericidas y bacteriostáticas que se conocen generalmente
10. en los derivados de 8-hidroxiquinolina. En virtud de este amplio espectro de acción, estas materias activas de la fórmula general I tienen gran importancia para combatir los parásitos de dicha índole en la protección de materiales y plantas, así como para proteger los animales domésticos y útiles frente al ataque de tales parásitos.
- 15.

Por radicales alquílicos y alkenílicos inferiores designados con R en la fórmula general I deben entenderse los de 1 a 4 átomos de carbono, como el radical metílico o etílico, los radicales propílicos y butílicos

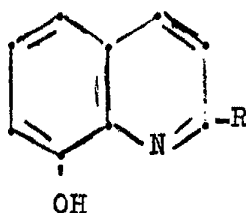
20.

= 3 = 323780



y asimismo el radical alílico, el radical metálico y los radicales butenílicos. El radical R preferido es el radical metálico.

5. El procedimiento de este invento para la síntesis de las nuevas materias activas de la fórmula general I consiste en hacer reaccionar un derivado de 8-hidroxi-quinolina de la fórmula general



(II)

10. con isocianato de metilo y/o con un haluro de ácido metilcarbámico. De preferencia se actúa en presencia de un disolvente orgánico inerte, como un hidrocarburo aromático (por ejemplo, benceno, tolueno, xileno), un hidrocarburo clorado alifático o aromático, un éster, una cetona o una
15. amida, y de conveniencia en presencia de un aceptor de protones, como una base orgánica (por ejemplo, una amina terciaria como la piridina o la trialkilamina) o una base inorgánica (por ejemplo, un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo). Las temperaturas para la reacción se hallan en el campo de 10 a 100°C. En lugar del cloruro de
- 20.



ácido N-metilcarbámico, que es el preferido, puede también hacerse reaccionar con la materia de partida de la fórmula general II bromuro de ácido N-metilcarbámico. La materia de partida de la fórmula general II puede hacerse reaccionar también con una mezcla de isocianato de metilo y cloruro de ácido metilcarbámico.

5. El cloruro de ácido metilcarbámico que sirve de material de partida y que reacciona con el derivado quinolínico de la fórmula II puede también formarse in situ en la mezcla reaccional, a base de los componentes fosgeno y metilamina.

10. Los productos de la fórmula general I obtenidos en la reacción se transforman, si se quiere, en las sales correspondientes, por reacción con ácidos orgánicos o inorgánicos. Las materias activas de la fórmula general I son sustancias estables en agua y de buena solubilidad en los disolventes orgánicos usuales.

15. En la patente norteamericana nº 3.005.823 se describe el éster de ácido O-quinolil-(5)-N-metil-carbámico y su empleo para combatir los parásitos, en particular microorganismos, insectos, pulgones y ácaros. Pero, como demuestran las pruebas efectuadas con los insectos, las materias activas de la fórmula general I, en particular el éster de ácido O-2-metil-quinolil-(8)7-N-metil-carbámico (A), son muy superiores al éster de ácido O-quinolil-(5)-N-metil-carbámico (B). La toxicidad de la materia activa B para los animales de sangre caliente está muy por encima



- de la de la materia activa A, por lo cual queda excluido el uso de la conocida materia activa B para proteger el organismo de los animales de sangre caliente. Se ha comprobado además que la materia activa B carece de toda acción contra muchos insectos, por ejemplo contra *Aedes aegyptii* y sus larvas, *Bruchidius obtectus* (gorgojo de las habichuelas) y *Sitophilus granaria* (gorgojo de los cereales), lo mismo que contra la familia de los arácnidos. Con la materia activa A se logra un exterminio del 100% en el
5. *Aedes aegyptii* en un tiempo de 20 a 120 minutos, en el *Sitophilus granaria* (gorgojo de los cereales) en un tiempo de 48 horas y en el *Bruchidius obtectus* (gorgojo de las habichuelas) en un tiempo de 24 horas.

- Los ensayos de la acción de los compuestos de la fórmula general I en los insectos y los arácnidos revelaron que estas materias activas tienen acción buena hasta muy buena por contacto y por ingestión, asociada con un efecto sistémico muy manifiesto.
- 15.

- Se comprobó así que las materias activas de la fórmula general I presentan excelente acción contra los insectos de las familias Muscidae y Culicidae, por ejemplo las moscas domésticas (*Musca domestica*) y los mosquitos (*Aedes aegyptii*, *Culex fatigans*, *Anopheles staphensi*) polirresistentes y de sensibilidad normal; contra los insectos de las familias Curculionidae, Bruchidae, Dermestidae, Tenebrionidae y Chrysomelidae, por ejemplo gorgojos de los cereales (*Sitophilus granaria*), gorgojos de las habichuelas (*bruchidius obtectus*), dermestos (*Dermestes vulpinus*), es-
- 20.
- 25.

323780-31



carabajos molineros (*Tenebrio molitor*), los escarabajos de la patata (*Leptinotarsus decemlineata*) y sus estadios larvales; de la familia de las Pyralidiidae, por ejemplo orugas de efestia (*Ephestia Kuhnella*) de la familia Blattidae, por ejemplo las cucarachas comunes (*Phyllodromia germanica*), de la familia Aphididae, por ejemplo los pulgones (*Aphis fabae*), y de la familia Pseudococcidae, por ejemplo el *Planococcus citri*. Ensayos con pulgones (*Aphis fabae*) y saltamontes (*Schistocerca gregaria*) indicaron un excelente efecto sistémico. Las materias activas de la fórmula general I son por tanto utilizables lo mismo como insecticidas para protección de las plantas que como insecticidas para la protección de animales de sangre caliente.

15. Los ensayos de la actividad acaricida de las materias activas de la fórmula general I en arañas rojas (*Tetranychus urticae*) dieron muy buenos resultados, en particular contra los estadios adultos y larvales.

Los agentes antiparasitarios de este invento que contienen una de las nuevas materias activas de la fórmula I pueden hallarse en forma de agentes para espolvoreo, polvos para aspersion, emulsiones o soluciones oleosas y muestran en todas estas formas buenos efectos contra los insectos y arácnidos que se han mencionado. Las materias activas despliegan la máxima actividad en forma de mantos cuya adhesión al soporte sea pequeña.

25. En mezcla con sinérgicos y materias coadyuvantes de acción semejante, como éster dibutílico de ácido succínico, butóxido de piperonilo, substancia activa de DDT,

323780

31



- aceite de oliva, aceite de cacahuete, ésteres de ácido fosfórico, etc.; el espectro de actividad de dichas materias activas se amplía. También la acción insecticida puede ampliarse notablemente y ajustarse a determinadas circunstancias externas por adición de otros insecticidas, como por ejemplo ésteres de ácido fosfórico, otros ésteres de ácido carbámico, hidrocarburos halogenados, análogos del DDT, piretrinas y sus sinérgicos, etc.
- 5.

- Para fomentar el contacto con los parásitos,
10. las materias activas pueden mezclarse con sustancias de reclamo o de cebo, como por ejemplo azúcar, miel, mezclas de azúcar y salvado o de azúcar y miel, así como sustancias semejantes o aplicarse sobre dichas materias. Además, los agentes pueden contener todavía adiciones de materias
15. bactericidas, fungicidas, nematocidas u otras materias insecticidas, con lo que se consigue una ampliación del espectro de actividad biológica.

- La síntesis de los agentes antiparasitarios de este invento se efectúa de manera ya de sí conocida por mezcla íntima y molturación de las materias activas de la
20. fórmula general I con sustancias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de agentes fijadores, dispersantes o disolventes inertes respecto a las materias activas. Estos agentes pueden tener las formas de elaboración que
25. siguen y emplearse como tales:



Formas de elaboración

5. sólidas: Agentes de espolvoreo, agentes para esparcir, granulados (granulados de envoltura, granulados de impregnación, granulados homogéneos).

Concentrados de materia

activa dispersables en

10. agua: Polvos para aspersion (povos humectables), pastas, emulsiones, Formas de elaboración líquidas: Soluciones, así como formas de elaboración para preparar aerosoles, nieblas y fumigantes..

15. Para la preparación de las formas de elaboración sólidas (agentes de espolvoreo y de esparcir, granulados), se aplican las materias activas a materias de vehículo sólidas, como talco, caolín, bol, loes, creta, arenisca calcárea, piedra caliza, ataclay, dolomita, tierra de diatomáceas, ácido silícico precipitado, silicatos alcalinotérreos, silicatos de aluminio sódico y potásico (fédespatos y mica), sulfatos de calcio y de magnesio, óxido de magnesio, materias sintéticas molidas, abonos como el sulfato amónico, los fosfatos amónicos, el nitrato amónico, la urea, etc., y asimismo productos vegetales,
20. como harina de corteza de árbol, aserrín de madera, harina de cáscaras de nuez, harina de cereales, polvo de celulosa,
25. residuos de extracciones de plantas, carbón activo, etc.

= 9 = 323780



Estas materias de vehículo pueden emplearse sueltas o en mezclas entre sí.

5. El tamaño granular de las materias de vehículo es, para los agentes de espolvoreo, de unas 100 micras a lo sumo; para los agentes de esparcimiento, de unas 75 micras a 0,2 mm; y para los granulados, de 0,2 mm a 1 mm (y más).

Las concentraciones de las materias activas en las formas de elaboración sólidas son, por lo general, de 0,5 a 80%.

10. A estas mezclas pueden agregarse además aditivos estabilizadores de la materia activa y/o materias tensioactivas no iónicas, aniónicas y catiónicas, que mejoren, por ejemplo, la adherencia de las materias activas a los vegetales y partes de los vegetales (fijadores, adhesivos) y/o aseguren mejor humectabilidad (humectantes)
15. y dispersibilidad de las materias activas.

20. En muchos casos es preciso añadir a estas formas de elaboración aceites vegetales, animales y minerales, en calidad de agentes de penetración, es decir, de agentes que refuercen y mejoren la penetración de la substancia activa en las plantas y las partes de los vegetales.

25. Los concentrados de materia activa dispersables en agua: polvos de aspersión (polvos humectables), pastas y concentrados de emulsión, constituyen agentes que, para la aplicación a las plantas y a las partes de los vegetales, pueden diluirse con agua hasta cualquier concentración que se desee. Se componen de materia activa, mate-



ria de vehículo, aditivos estabilizadores de la materia activa, sustancias tensioactivas, coloides protectores, antiespumantes y, eventualmente, disolventes. La concentración de la materia activa en estos agentes es de 5 a 80%.

5. Los polvos de aspersión (polvos humectables) y las pastas se obtienen mezclando y moliendo hasta homogeneidad, en dispositivos apropiados, las materias activas con sustancias tensioactivas y materias de vehículo pulverulentas.

10. Por sustancias tensioactivas deben entenderse fijadores o adhesivos, agentes humectantes y dispersantes y coloides protectores. Las materias activas se mezclan, muelen, tamizan y afinan de tal modo con los aditivos reseñados antes, que en los polvos para aspersión la parte sólida no sobrepase del tamaño granular de 20 a 40 micras, y en las pastas, de 3 micras. Para preparar concentrados de emulsión y pastas se emplean dispersantes líquidos, disolventes orgánicos y agua. En calidad de disolventes entran en consideración, por ejemplo, los siguientes: alcoholes,
15. benceno, tolueno, xilenos, sulfóxidos de dimetilo, dimetilformamida y las fracciones de aceite mineral que hierven en la gama de 120 a 350°. Los disolventes deben ser prácticamente inodoros, no fitotóxicos, inertes respecto a las materias activas y poco fáciles de inflamar.

20. Las formas de aplicación dispersables en agua pueden contener además aditivos para aumentar la estabilidad a la luz, agentes de penetración, agentes antiespumantes.

- 25.

323780

FS



tes y asimismo sinérgicos.

- Los polvos para aspersion, las pastas y los concentrados de emulsion se diluyen con agua hasta las concentraciones prácticas de empleo, que se hallan entre 0,01 y 2% respecto a la materia activa. Estas formas de elaboracion tienen, en la composicion y las concentraciones de empleo que se han descrito, buena capacidad de suspension o cernido, que puede mejorarse todavia, por ejemplo, mediante la adicion de acido silicico sintético voluminoso. La emulsionabilidad de los concentrados de emulsion es igualmente muy buena.
- 5.
- 10.

- Los agentes de este invento pueden hallarse además en forma de soluciones o sprays y emplearse como tales. Para ello, la materia activa, o las materias activas, de la fórmula general I se disuelven en disolventes orgánicos apropiados, mezclas de disolventes o agua. En calidad de disolventes orgánicos se utilizan preferentemente hidrocarburos alifáticos y aromáticos superiores, sus derivados clorados, alquilnaftalinas, etc., solos o en mezclas entre sí o con agua. Las soluciones contienen las materias activas en una gama de concentracion que va del 1 al 20%. Se pulverizan o nebulizan, en forma de sprays y nieblas, con aparatos apropiados para ello.
- 15.
- 20.

- De las soluciones de las materias activas se preparan, por adicion de gases propulsores, los llamados "aerosoles", particularmente aptos para el empleo doméstico y en el jardín. Tanto las soluciones como los aerosoles pueden contener aditivos para aumentar la adherencia y el
- 25.



323730

poder de penetración.

- Las materias activas de la fórmula general I pueden elaborarse todavía en forma de agente fumigante o papel para fumigaciones por medio de una materia combustible (por ejemplo, aserrín de madera o papel) y un donador de oxígeno (como por ejemplo el clorato potásico o el nitrato potásico).
- 5.

- Las formas de aplicación que se ha descrito de los agentes de este invento presentan excelente miscibilidad con otros compuestos de acción biocida o agentes que contienen tales compuestos.
- 10.

- Para aumentar la estabilidad de las materias activas es conveniente que a las formas de elaboración que se diluen con agua o contienen agua como disolvente se mezclen, o se agreguen durante la dilución o respectivamente dispersión, aditivos reguladores del pH, como por ejemplo ácido inorgánicos y ácidos orgánicos.
- 15.

- Los ejemplos que siguen describen la síntesis de las nuevas materias activas y la preparación y composición de diversas formas de elaboración de los antiparasitarios de este invento. En dichos ejemplos, las partes significan partes en peso y las temperaturas están indicadas en grados centígrados.
- 20.



EJEMPLO 1.

- Se disuelven en 150 volúmenes de dimetilformamida y 40 partes de piridina (anhídrica) 31,8 partes de 2-metil-8-hidroxiquinolina. A temperatura de 10 a 15° se
5. instila, con buena refrigeración y en el curso de 20 minutos, una solución de 40 partes de cloruro de ácido N-metilcarbámico en 60 partes de dimetilformamida. A continuación se agita la mezcla reaccional a la temperatura ambiente durante 6 horas. Luego se calienta la mezcla a 50-55° y se la
10. agita a esta temperatura durante 15 horas. Para cerciorarse de si la reacción ha terminado, se toma una muestra de la mezcla reaccional, se la diluye con etanol y se la trata con una goma de una solución acuosa, muy diluída, de cloruro de hierro trivalente. Cuando la reacción es completa,
15. sólo debe aparecer una débil coloración verde. Se enfría la mezcla reaccional y, agitando, se la vierte en agua helada. Se precipita un sedimento que es separado por succión y lavado con agua helada. Se seca el producto bruto en vacío, a la temperatura ambiente y, después de recristalización en benceno, el éster de ácido O-2-metil-quinolil-
20. -(8)7-N-metil-carbámico obtenido presenta el punto de fusión de 133 a 135° (con descomposición). El rendimiento asciende al 56% del teórico.

EJEMPLO 2.

25. Se disuelven en 800 volúmenes de dimetilformamida y 300 partes de trietilamina (anhídrica) 191 partes



323780

- de 2-metil-8-hidroxiquinolina, y en esta solución se instala, en el curso de 30 minutos, una solución de 190 partes de cloruro de ácido metilcarbámico y 50 partes de isocianato de metilo en 200 partes de dimetilformamida. A continuación se agita la mezcla durante 2 horas a la temperatura ambiente y se averigua el final de la reacción con cloruro de hierro trivalente tal como en el ejemplo 1. Luego se vierte la mezcla reaccional en agua helada, despacio y con buena agitación. Se separa por succión el precipitado formado y se le lava con agua helada. El éster de ácido
5. 0- $\overline{2}$ -metil-quinolil-(8) $\overline{7}$ -N-metil-carbámico así obtenido tiene, después de recristalizado en benceno, el punto de fusión de 136 a 138° (con descomposición). El rendimiento asciende al 62% del teórico.
- 10.

EJEMPLO 3.

15. Agente de espolvoreo

- Se mezclan entre sí y se muelen 2 partes de éster de ácido 0- $\overline{2}$ -metil-quinolil-(8) $\overline{7}$ -N-metil-carbámico, 5 partes de ácido silícico muy disperso y 97 partes de talco. Se obtiene un agente de espolvoreo al 2%, que puede emplearse, por ejemplo, para combatur las cucarachas, las hormigas, etc., en las viviendas y también en la protección de las plantas.
- 20.

= 15 = 323780



EJEMPLO 4.

Polvo para aspersión

- a) En el equipo apropiado para ello, se mezclan íntimamente y se muelen 50 partes de éster de ácido O-2-metil-quinolil-(8)7-N-metil-carbámico, 5 partes de sal sódica sulfatada de éster hexadecilglicólico, 2,5 partes de un producto de condensación de ácido naftalinsulfónico con formaldehído y 42,5 partes de kieselgur muy purificado. Se obtiene un polvo para aspersiones al 50%, que puede diluirse con agua hasta cualquier concentración que se desee.
- 5.
- 10.
- b) En el equipo apropiado para ello, se mezclan íntimamente y se muelen 50 partes de éster de ácido O-2-metil-quinolil-(8)7-N-metil-carbámico, 5 partes de un sulfonato de alkilarilo ("Tinovetín B"), 10 partes de sal sódica de lejía residual sulfítica, 1 parte de una mezcla constituida en partes iguales por hidroxietilcelulosa y creta de Champagne, 20 partes de ácido silícico muy disperso y 14 partes de caolín. Se obtiene un polvo para aspersiones al 50%, que se puede diluir con agua hasta la concentración que se desee.
- 15.
- 20.
- c) En mezcladoras, calandrias y molinos apropiados para ello, se mezclan 25 partes de éster de ácido O-2-metil-quinolil-(8)7-N-metil-carbámico, 5 partes de sal sódica de oleilmetiltaurida, 2,5 partes de un producto de condensación de ácido naftalinsulfónico con formaldehído ("Sellasol TD"), 0,5 partes de carboximetilcelulosa, 5 par-
- 25.



323780

tes de silicato neutro de aluminio potásico y 62 partes de caolín. Se obtiene un polvo para aspersiones al 25%, que se puede diluir con agua hasta concentraciones aptas para la protección de las plantas.

5. d) En mezcladoras, molinos y calandrias a propósito se mezclan íntimamente y se muelen 10 partes de éster de ácido 0- β -metil-quinolil-(8)-N-metil-carbámico, 3 partes de una mezcla de las sales sódicas de sulfatos de alcoholes grasos saturados, 5 partes de un producto de condensación de naftalina sulfonada y formaldehído y 81 partes de caolín. Se obtiene un polvo para aspersiones al 10%, que puede diluirse con agua hasta cualquier concentración que se desee.

EJEMPLO 5.

Granulado

15. Las materias de partida son:
- 4 partes del polvo para aspersiones que se ha descrito antes en a),
- 3,5 partes de Carbowax 400,
20. 92 partes de arenisca cálcica (de tamaño granular 0,4 a 0,8 mm) y
- 0,5 partes de ácido silícico muy disperso.

25. Se impregna la arenisca cálcica con el Carbowax y a continuación se añade y se mezcla el polvo para aspersiones. Cuando los gránulos estén uniformemente en-

= 17 = 323700



vueltos por el polvo para aspersiones, se agrega como agente antiaglomerante el ácido silícico, mezclando intensamente. Se obtiene un granulado de envoltura al 4%, apto para la protección de las plantas y de las despensas.

EJEMPLO 6.

5.

Pasta

En máquinas y molinos apropiados para ello, se mezclan íntimamente y se muelen 45 partes de éster de ácido O- γ -metil-quinolil-(8) γ -N-metil-carbámico, 5 partes de silicato sódico de aluminio, 14 partes de éter oleilpoliglicólico con 8 moles de óxido de etileno ("Genapol O 080"), 1 parte de éter oleilpoliglicólico con 5 moles de óxido de etileno ("Genapol O 050"), 2 partes de aceite para husillos, 10 partes de Carbowax y 23 partes de agua. Se obtiene una pasta que puede diluirse con agua hasta cualquier concentración que se desee.

10.
15.

EJEMPLO 7.

Emulsión

Se disuelven en 55 partes de xileno y 32 partes de dimetilformamida 10 partes de éster de ácido O- γ -metil-quinolil-(8) γ -N-metil-carbámico, y a esta solución se añaden 3 partes de un emulgente que es un producto de la combinación de una sal sulfónica de alkilarilo con un producto de condensación de alkilarilo y óxido de etileno. Este concentrado puede diluirse con agua hasta la concentración que se desee, obteniéndose una emulsión apta para la

20.

25.



protección de las plantas y la de las despensas.

EJEMPLO 8.

Agente para rociado

5. a) Se disuelven en 98 partes de agua 2 partes de éster de ácido O- β -metil-quinolil-(8) γ -N-metil-carbámico.
- b) Se disuelven en 10 partes de xileno y 88 partes de petróleo 2 partes de éster de ácido O- β -metil-quinolil-(8) γ -N-metil-carbámico.
10. c) Se disuelven en 95 partes de queroseno 2 partes de éster de ácido O- β -metil-quinolil-(8) γ -N-metil-carbámico y 3 partes de sustancia activa de diclorodifeniltricloroetano.

15. Estas soluciones se rocian con mangueras a presión. La solución a) se emplea ventajosamente para combatir los pulgones en los árboles frutales y otras plantas. Las soluciones b) y c) se emplean particularmente para combatir las moscas y los mosquitos en las viviendas, los almacenes y los mataderos.



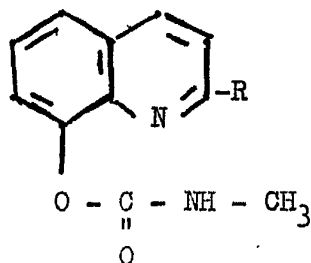
323780

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones:

1. Procedimiento para la síntesis de nuevos ésteres de ácido carbámico heterocíclicos, de la fórmula general

5.



(I)

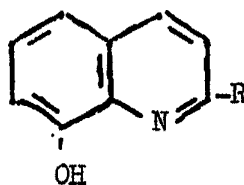
en la que

10.

R significa un radical alquílico o alkenílico con 1 a 4 átomos de carbono,

que se caracteriza por hacerse reaccionar un derivado de 8-hidroxi-quinolina de la fórmula general

15.



(II)



323780

23 MAR.

en la que

R tiene el significado expuesto antes,

con un haluro de ácido N-metil-carbámico y/o con isocianato de metilo.

5. 2. Procedimiento segun la reivindicación 1, que se caracteriza en que la reacción se efectúa con el cloruro del ácido N-metilcarbámico.

10. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, que se caracteriza en que los derivados de 8-hidroxi-quinolina de la fórmula general II se hacen reaccionar con una mezcla de cloruro de ácido N-metilcarbámico e isocianato de metilo.

15. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza en que la reacción se efectúa en un disolvente orgánico inerte y en presencia de una base inorgánica u orgánica.

20. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, que se caracteriza en que los ésteres básicos de ácido carbámico obtenidos se convierten en sus sales correspondientes, por reacción con ácidos orgánicos o inorgánicos.

6. Procedimiento para la síntesis de nuevos ésteres de ácido carbámico heterocíclicos.

Según se describe y reivindica en la presente me-

= 21 =

323780



moria que consta de 21 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 3 MAR. 1966

P.a. JAIME ISERN

P.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Luis Rey Padilla'.

Firmado: LUIS REY PADILLA