



Cas 5a-3021 A

377992

SECCION TECNICA
CLASIFICACION P. C.
CLASE <u>101</u>
SUBCLASE <u>N</u>

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN AGENTE INSECTICIDA, NEMATOCIDA y ACARICIDA", a favor de la firma suiza AGRIPAT S.A., residente en BASILEA (Suiza).

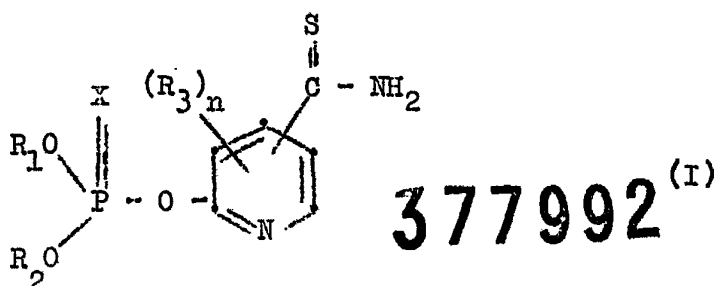
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevos agentes insecticidas, nematocidas y acaricidas, que contienen ésteres de ácido O-(tiocarbamoil-piridil)-fosfórico y ácido O-(tiocarbamoil-piridil)-tiofosfórico.

Los nuevos ésteres de ácido O-(tiocarbamoil-piridil)-fosfórico y de ácido O-(tiocarbamoil-piridil)-tiofosfórico insecticidas, nematocidas y acaricidas corresponden a la fórmula I:

POOR
QUALITY



5. En esta fórmula:

R_1 y R_2 significan, independientemente entre sí y cada una, un radical alquílico inferior o un radical alquílico inferior substituido mediante alcoxi inferior,

10. R_3 significa halógeno o un radical alquílico inferior,

X significa oxígeno o azufre,

n significa un número entero de 0 a 2.

En la fórmula general I son de comprender entre

15. radicales alquílicos inferiores R_1 , R_2 y R_3 aquellos con 1 a 5 átomos de carbono, como por ejemplo el radical metílico, etílico, propílico, butílico o pentílico. R_1 y R_2 son de preferencia radicales alquílicos inferiores con de 1 a 4, en especial con de 1 a 2 átomos de carbono. Los radicales alquílicos inferiores substituidos con alcoxi, R_1 y R_2 .

20. muestran de preferencia de 1 a 4 átomos de carbono. El radical R_3 significa de preferencia el radical metílico y n representa ventajosamente el número 0 ó 1. Bajo halógeno es de comprender en especial cloro o bromo. Como radical X es ventajoso el azufre.

25.

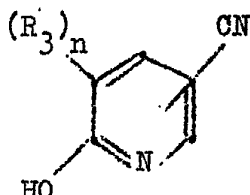
Los nuevos ésteres de ácido O-(tiocarbamoilpiridil)-fosfórico y de ácido O-(tiocarbamoil-piridil)-tiofosfórico de la fórmula I se preparan según la invención al hacer



reaccionar un compuesto ciano-2-hidroxi-piridin- de la fórmula II:

377992

5.



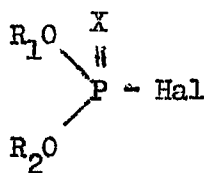
(II)

en la que

R_3 y n tienen las significaciones indicadas bajo la fórmula I,

10.

en cualquier sucesión y en presencia de una base inorgánica u orgánica con un haluro de ácido fosfórico de la fórmula III:



(III)

15.

en la que

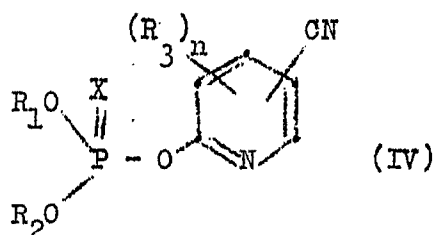
Hal significa cloro o bromo y

R_1 , R_2 y X tienen las significaciones indicadas bajo la fórmula I,

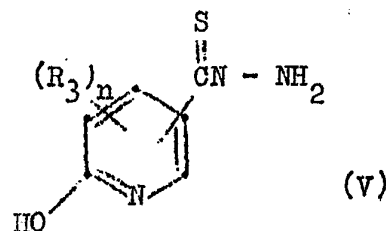
20.

y con ácido sulfúrico. Como productos intermedios se obtienen según la sucesión elegida de la reacción o un compuesto de la fórmula IV o un compuesto de la fórmula V:

25.



(IV)



(V)



Los símbolos R_1 , R_2 , R_3 así como n tienen la significación indicada bajo la fórmula I.

5. Para la reacción de una ciano-hidroxi-piridina de la fórmula II o bien de una tiocarbamoil-hidroxi-piridina de la fórmula V con un haluro de ácido fosfórico de la fórmula III se utiliza de preferencia una base inorgánica como agente ligador de ácido. En primer lugar pueden entrar en consideración para ello los carbonatos de metales alcalinos y alcalinoterreos y de amonio, además los hidróxidos
10. de metales alcalinos y de metales alcalinoterreos. La transformación del grupo ciano en un grupo tiocarbamoilo con ácido sulfúrico requiere en primer lugar bases orgánicas, como aminas terciarias, en especial piridina, trietilamina, etc. Es recomendable efectuar esta transformación en presencia de una mezcla de aminas terciarias, en donde se eligen las aminas de forma que pueden utilizarse simultáneamente como disolventes. Además también pueden utilizarse otros disolventes, por ejemplo alcoholes, cetonas, etc.
15. La fosforilación de las fórmulas II y V se realiza de preferencia en presencia de disolventes o diluentes inertes frente a los participantes en la reacción, por ejemplo en presencia de cetonas, como acetona, metiletilcetona, etc.; éteres y compuestos etéreos, alcoholes, amidas, hidrocarburos e hidrocarburos halogenados, etc.
20. Los compuestos cianopiridínicos de la fórmula II pueden transformarse además de con ácido sulfúrico asimismo a) con tioacetamida y b) con éster de ácido O,O-dietilditiofosfórico y ácido clorhídrico en los compuestos tiocarbamoilicos correspondientes. Además, los compuestos tiocarbamoil-
- 25.



licos correspondientes. Además, los compuestos tiocarbamoilicos pueden obtenerse al tratar la amida de ácido carboxílico con pentasulfuro de fósforo en presencia de una amina terciaria.

5. Los ensayos de acción con los compuestos de la fórmula general I en insectos, nemátodos y arácnidos dan que estas materias activas poseen una acción desde buena hasta muy buena por contacto y por ingestión, enlazada con acción sistémica.

10. Así se determina, que las materias activas de la fórmula general I muestran una acción característica permanente contra insectos de las familias Muscidae, Stomoxidae y Culicidae, por ejemplo contra moscas de sensibilidad normal y resistentes en forma polivalente (*Musca doméstica*), tábanos (*Stomoxys calcitrans*) y mosquitos (por ejemplo *Aedes aegypti*, *Culex fatigans*, *Anopheles stephensi*), contra insectos de las familias Curculionidae, Bruchididae, Dermestidae, Tenebrionidae y Chrysomelidae, por ejemplo escarabajo de los granos (*Sitophilus granarius*), escarabajo de las despensas (*Bruchidius obtectus*), dermestos (*Dermestes vulpinus*), escarabajo de la harina (*Tenebrio molitor*), escarabajo de la patata (*Leptinotarsa decemlineata*) y sus estadios de larva, contra insectos de la familia de las Pyralididae, por ejemplo orugas de la polilla (*Ephestia kühniella*), de la familia de las Blattidae, por ejemplo cucarachas (*Phyllodromia germanica*, *Periplaneta americana*, *Blatta orientalis*), de la familia de las Aphididae, por ejemplo pulgones (*Aphis fabae*), de la familia de las Pseudococcidae, por ejemplo piojos (*Planococcus citri*) y de la fami

15.

20.

25.

377992



lia de las Locustidae, por ejemplo langosta migratoria (*Locusta migratoria*). Los experimentos mostraron asimismo un efecto sistémico en los pulgones y en las langostas migratorias.

5. Asimismo las materias activas de la fórmula I según la invención, poseen una buena acción frente a los estadios de larvas y adultos de arácnidos, en especial garrapatas, por ejemplo de las familias de las Ixodidae y Argasidae.
10. Los nuevos compuestos de la fórmula general I poseen además propiedades extremadamente buenas nematocidas y sistémico-nematocidas, por ejemplo frente a los siguientes nemátodos parásitos de las plantas: *Maloidogyne* spp., *Heterodera* spp., *Ditylenchus* spp., *Cratylenchus* spp., *Paratylenchus* spp., *Anguina* spp., *Helicocotylenchus* spp., *Tylenchorhynchus* spp., *Rotylenchulus* spp., *Tylenchulus semipenetrans*, *Radopholus similis*, *Belonolaimus* spp., *Trichodorus* spp., *Longidorus* spp., *Aphelenchoides* spp., *Ciphinema* spp.
15. En mezcla con sinergistas, como éster dibutílico de ácido succínico o butóxido de piperonilo, y materias auxiliares de acción similar, como aceite de oliva o aceite de cacahuete, se amplía el espectro de acción de las materias activas citadas y en especial se mejora la acción insecticida y acaricida. Además se extiende esencialmente y se adapta a las condiciones dadas, la acción insecticida todavía mediante adición de otros insecticidas, como por ejemplo ésteres y amidas de ácido fosfórico, de ácido fosfónico, de ácido tiofosfónico y de ácido ditionfosfórico, ésteres de ácido carbámico, hidrocarburos halogenados, como diclorodi-
- 20.
- 25.

377992



feniltricloroetano y sus análogos, piretrinas y sus sinergistas.

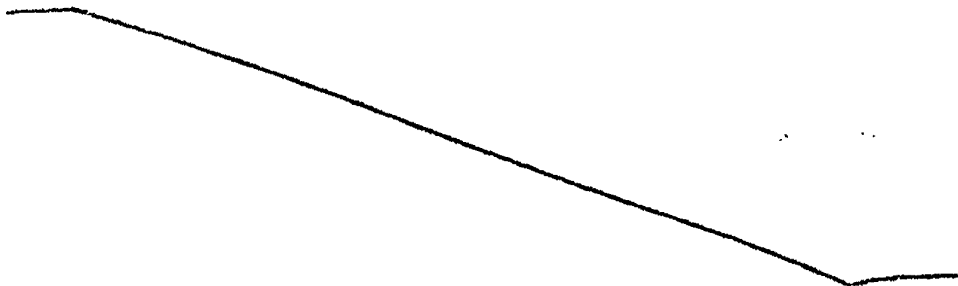
Acción insecticida:

5. La acción insecticida de veneno de cebo para insectos devoradores y succionadores se verifica con referencia al ensayo siguiente:

10. Se rocian plantas de ensayo plantadas en tiestos con una suspensión de materia activa acuosa al 0,05%, preparada a partir de un polvo de rociado al 40%. Tras el secado de la capa rociada se colocan los animales de ensayo sobre las partes de planta aéreas rociadas. Luego se mantienen las plantas en el invernadero a 24°C y 70% de humedad del aire:

	<u>Plantas de ensayo</u>	<u>Animales de prueba:</u>
15.	Col	10 orugas nocturnas 3 ^{er} estadio de desarrollo
	Algodón	10 chinches del algodón 3 ^{er} estadio de desarrollo
20.	Patatas	5 escarabajos de la patata 2 ^o estadio de desarrollo

Para la valoración del ensayo se determina el tiempo en horas, después del cual todos los animales son aptos para correr y succionar.



377992



Compuesto	100% de eliminación de los animales de ensayo en horas		
	orugas noctur-	chinchas del algo- don	larvas de escaraba- jo de la patata
5. tiofosfato de O,O-diethyl-O-[5-tiocarbamoil-piridilo(2)]	5	24	24
tiofosfato de O,O-di-n-propil-O-[5-tiocarbamoil-piridilo(2)]	-	24	24

En el ensayo se determinó que las materias activas de acuerdo con la invención poseen una acción de duración característica. Espontáneamente después de 3 días de iniciar el ensayo los animales de ensayo utilizados estaban eliminados en un 100% en el término de 24 horas.

10.

Acción acaricida:

Larvas de garrapata (*Ornithoderus moubata*, 2º estadio de desarrollo) se eliminaron en el término de 24 horas tras inmersión en una solución de materia activa al 0,1%.

15.

Acción nematocida:

Para ensayar la acción frente a nemátodos del suelo se previó y mezcló íntimamente la substancia activa en las concentraciones indicadas en tierras infestadas mediante nemátodos-agallas de las raíces (*Meloidogyne arenaria*). En la tierra así elaborada previamente se planta inmediatamente en la zona de ensayo A plantones de tomate y en la serie de ensayos B se siembran después de 8 días de tiempo de observación tomates.

20.

25.

Para la valoración de la acción nematocida se

377992



cuentan 28 días después del plantado bien respectivamente de la siembra las agallas existentes en las raíces. La evaluación se realiza según la siguiente escala:

- 0 = acción nematocida total = ningún ataque
- 5. 5 = ninguna acción nematocida = ataque igual que los controles
- 2-4 = etapas intermedias de ataque

10.	Compuesto	Acción nematocida a % de concentración de materia activa			
		0,005%		0,001%	
		A	B	A	B
	Tiofosfato de 0,0-dietil-0-[5-tiocarbamoil-piridilo (2)]-(según la invención)	0	0	2	2
	1,2-dibromo-3-cloropropano (+)	5	5	5	5
	1,3-dicloropropeno (+)	4	-	5	-

15. (+) productos del mercado conocidos.

Como lo muestran los ensayos precedentes, la materia activa según la invención posee una actividad nematocida característica, mientras que los nematocidas conocidos usuales en el mercado aprovechados para la comparación no muestran prácticamente acción. Además se determina que la materia activa utilizada de acuerdo con la invención no es fitotóxica.

Los ejemplos siguientes aclaran la preparación de las materias activas de acuerdo con la invención, o bien de las materias de partida. Las temperaturas se indican en grados Celsius.

25.

EJEMPLO 1

- Una suspensión de 12 gramos de 2-hidroxi-5-ciano-
piridina y 13,8 gramos de carbonato potásico en 200 cc de
metiletilcetona se calienta primero durante 3 horas a tem-
peratura de reflujo, a continuación en el término de 30
5. minutos se trata con una solución de 18,9 gramos de éster
dietílico del ácido cloro-tiofosfórico en 20 cc de metile-
tilcetona y se calienta de nuevo durante 17 horas. Tras
el enfriado se separa el precipitado, lo filtrado se des-
10. tila en vacío. El residuo se fija en éter, se lava con
agua, con solución de bicarbonato sódico acuosa y de nue-
vo con agua, se seca sobre sulfato sódico y se libera del
disolvente. El tiofosfato de O-[5-ciano-piridil(2)]-O,0-
dietilo-tiene el índice de refracción n_D^{20} : 1,5284.
15. 2,8 gramos de este éster se tratan luego con 2,7
gramos de piridina y 1,1 gramos de trietilamina y se tra-
ta en un aparato cerrado con gas sulfúrico, de forma que
sobre el sistema permanezca una sobrepresión constante de
75 mm Hg. Después de 2 horas, la mezcla se cede sobre
20. agua helada, el precipitado se filtra y recristaliza en
éter/éter de petróleo. El tiofosfato O-[5-tiocarbamoil-
piridil(2)]-O,0-dietílico tiene el punto de fusión de
72-73^a.

EJEMPLO 2

25. En una solución de 66,9 gramos de 2-hidroxi-5-
cianopiridina en 1300 cc de piridina y 925 cc de trietilami-
na se hace pasar durante 10 horas gas sulfúrico. La tioa-
mida se separa por cristalización y tiene el punto de fu-
sión de 230-239^a.

377992



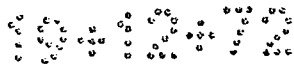
Una suspensión de 4,7 gramos de 2-hidroxi-5-tiocarbamoilpiridino, 4,2 gramos de carbonato potásico en 150 cc de metiletilcetona se calienta durante 3 horas a temperatura de reflujo, a continuación se trata en el término de 20 minutos con una solución de 6,5 gramos de éster di-n-propílico de ácido clorotiofosfórico en 30 cc de metiletilcetona y se calienta de nuevo durante 4 horas a temperatura de reflujo. Tras el enfriado se separa el precipitado, lo filtrado se concentra en vacío y el residuo se fija con éter. La solución de éter se lava con agua, con solución de hidróxido sódico acuosa y de nuevo con agua, se seca y destila.

El tiofosfato O-[5-tiocarbamoil-piridil(2)]-O, O-di-n-propílico tiene tras recristalizar en éter/éter de petróleo el punto de fusión de 95 a 97°.

De la forma descrita en los ejemplos precedentes se obtienen bajo utilización de las 2-hidroxiciano-piridinas correspondientes y ésteres de ácido halofosfórico como materiales de partida, los fosfatos de O-[tiocarbamoil-piridilo(2)] relacionados en la siguiente Tabla:

TABLA

	Compuestos	Punto de fusión/ Punto de ebullición
1	Tiofosfato O-[5-tiocarbamoil-piridil(2)]-O, O-dimetílico	
2	Fosfato O-[5-tiocarbamoil-piridil(2)]-O, O-dimetílico	
25. 3	Tiofosfato O-[5-tiocarbamoil-piridil(2)]-O, O-di-n-butílico	Punto de fusión 104°



377992



Compuestos		Punto de fusión/ Punto de ebullición
	4 Fosfato O-[5-tiocarbamoil-piridil(2)]-0,0-di-n-butílico	
	5 Fosfato O-[5-tiocarbamoil-piridil(2)]-0,0-dietílico	
5.	6 Fosfato O-[5-tiocarbamoil-piridil(2)]-0,0-di-n-propílico	
	7 Tiofosfato O-[5-tiocarbamoil-piridil(2)]-O-metil-O-isopropílico	
	8 Tiofosfato O-[3-cloro-5-tiocarbamoil-piridil(2)]-0,0-dietílico	
	9 Tiofosfato O-[3-bromo-5-tiocarbamoil-piridil(2)]-0,0-dietílico	
10.	10 Tiofosfato O-[4,6-dimetil-5-tiocarbamoil-piridil(2)]-0,0-dietílico	
	11 Tiofosfato O-[6-tiocarbamoil-piridil(2)]-0,0-dietílico	
	12 Tiofosfato O-[6-tiocarbamoil-piridil(2)]-0,0-dimetílico	
	13 Tiofosfato O-[4-metil-6-tiocarbamoil-piridil(2)]-0,0-dietílico	
15.	14 Tiofosfato O-[6-tiocarbamoil-3(5)-metil-piridil(2)]-0,0-dietílico	
	15 Tiofosfato O-[5-tiocarbamoil-piridil(2)]-0,0-dialílico	
	16 Tiofosfato O-[5-tiocarbamoil-piridil(2)]-0,0-di-beta-cloroetilico	
	17 Tiofosfato O-[5-tiocarbamoil-piridil(2)]-0,0-di-metoximetílico	
	18 Tiofosfato O-[5-tiocarbamoil-piridil(2)]-0,0-di-betametoxi-etílico	
20.	19 Tiofosfato O-[6-tiocarbamoil-piridil(2)]-0,0-di-etílico	Punto de fusión 51-53º
	20 Tiofosfato O-[6-metil-3-tiocarbamoil-piridil(2)]-0,0-dietílico	Punto de fusión 205-206º



377992

- La preparación según la invención de los agentes insecticidas, nematocidas y acaricidas que contienen las nuevas materias activas de la fórmula general I se efectúa en forma de por sí conocida mediante mezcla íntima y molienda de las materias activas de la fórmula general I con vehículos apropiados, eventualmente bajo adición de agentes de dispersión y disolventos inertes frente a las materias activas. Las nuevas materias activas pueden elaborarse en las siguientes formas de presentación:
5. formas de presentación sólidas: Agentes de espolvoreo, agentes de dispersión, granulados (granulados de relleno, granulados de impregnación y granulados homogéneos);
 10. concentrados de materia activa dispersables en agua: polvos de rociado (wetable powder), pastas, emulsiones;
 15. formas de presentación líquidas: soluciones, aerosoles,
- La concentración en materia activa en estos agentes asciende hasta el 90%, de preferencia de 0,01 - 80%. La concentración de aplicación de las materias activas
20. en los agentes listos para el uso asciende en el empleo práctico, en general a aproximadamente por debajo del 2%, de preferencia de 0,01 a 1 %. Los agentes según la invención se pueden mezclar con otras materias activas o agentes biocidas. Así, los nuevos agentes pueden contener además de las nuevas materias activas citadas de la fórmula general I y sus sales, por ejemplo otros insecticidas y acaricidas, además asimismo fungicidas, bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos o nematocidas para la ampliación del espectro de acción. Los agentes según la inven-
 - 25.



ción pueden contener además todavía abonos, microelementos etc.

5. Las nuevas materias activas se utilizan para la desinfección del suelo en forma de agentes sólidos o líquidos. Para la desinfección del suelo son en especial ventajosos aquellos agentes que garantizan una distribución homogénea de la materia activa sobre una capa de terreno que alcanza de 15 a 25 cm de profundidad. La forma y modo de aplicación dependen en especial de la clase de parásitos del terreno a combatir, del clima y de las condiciones del terreno. Ya que las nuevas materias activas no son fitotóxicas y no perjudican la germinación, pueden utilizarse asimismo inmediatamente sin considerar un tiempo de carencia antes o después de la siembra o plantío. Asimismo se pueden tratar con los nuevos agentes, cultivos de plantas ya existentes. Ya que las materias activas poseen las propiedades de acción sistémica expresada, la aplicación puede efectuarse asimismo solamente sobre partes de plantas aéreas.
- 10.
- 15.

20. Las formas de preparación siguientes de los anti-parasitarios según la invención aclaran la invención; mientras no se indique lo contrario, las partes significan partes en peso.

Agente de espolvoreo

25. Para la preparación de un agente para espolvoreo a) al 10% y b) al 2% se utilizan los componentes siguientes:

- a) 10 partes de tiofosfato O-[5-tiocarbamoil-piridil (2)]-O,O-dietílico
- 5 partes de ácido silícico altamente disperso

377992



85 partes de talco;

b) 2 partes de tiofosfato O-[5-tiocarbamoil-piridil(2)]-O,O-di-n-propilico

1 parte de ácido silícico altamente disperso

5. 97 partes de talco.

Las materias activas se mezclan y muelen con los vehículos. Los agentes de espolvoreo obtenidos son apropiados por ejemplo para combatir cucarachas y hormigas en viviendas.

10. Agentes de dispersión

Para la preparación de un agente de dispersión al 25% se utilizan los componentes siguientes:

25 partes de tiofosfato de O-[5-tiocarbamoil-piridil(2)]-O,O-di-n-butílico,

15. 0,25 partes de un emulgente de combinación (alquilariopolietilonglicol-sulfonato alquilárico sal de cálcico),

50 partes de tierra de diatomeas,

24,75 partes de sulfato cálcico (conteniendo agua).

20. La materia activa se mezcla íntimamente con el emulgente y la tierra de diatomeas y a continuación se mezcla con sulfato cálcico. Se obtiene un agente de dispersión, que es en especial apropiado para la desinfección del suelo.

25. Agente de dispersión

Para la preparación de un agente de dispersión al 5% se utilizan las materias siguientes:

5 partes de tiofosfato O-[5-tiocarbamoil-piridil(2)]-O,O-dietílico,



35 partes de talco

60 partes de carbonato cálcico.

Las materias activas se mezclan y muelen con los vehículos. Los agentes de dispersión así obtenidos se utilizan por ejemplo en la protección de plantas mediante mezcla en el terreno para combatir nemátodos.

5.

Polvo de rociado

Para la preparación de un polvo de rociado al a) 50%, b) 40% y c) 10%, se utilizan los componentes siguientes:

10.

- a) 50 partes de tiofosfato O-[5-tiocarbamoil-piridil (2)]-O,O-diético,
- 5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico-ácido bencensulfónico-formaldehído (3:2:1)

15.

- 5 partes de creta de champafia
- 20 partes de ácido silícico
- 15 partes de caolín,
- 5 partes de sal sódica de taururo oleilmetílico;

20.

- b) 40 partes de tiofosfato O-[5-tiocarbamoil-piridil(2)]-di-n-propílico,
- 5 partes de carbonato magnésico,
- 4 partes de sal sódica de éter hexadecilglicólico sulfonado con óxido 1,5-etilénico

25.

- 4 partes de sal cálcica de ácido ligninsulfónico
- 2 partes de una mezcla 1:1 de creta de champafia y celulosa hidroxietílica,
- 45 partes de silicato de sodio y aluminio;
- c) 10 partes de tiofosfato O-[5-tiocarbamoil-piridil(2)]-O,O-di-n-butílico,

377992



- 3 partes de mezcla de las sales sódicas de sulfatos de alcohol grasos saturados;
5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico y formaldehído,
5. 82 partes de caolín.

Las materias activas se mezclan íntimamente en mezcladores apropiados con las materias de adición y se muelen sobre molinos y laminadores correspondientes. Se obtiene un polvo para rociado, que se deja diluir en agua,
10. para formar suspensiones de cualquier concentración deseada. Tales suspensiones hallan utilización para combatir insectos devoradores y succionadores.

Concentrado de emulsión

15. Para la preparación de un concentrado de emulsión al 25% se mezclan entre sí

- 25 partes de tiofosfato O-[5-tiocarbamoil-piridil (2)]-O,O-dietílico,
2,5 partes de epíclorhidrina,
5 partes de un emulgente de combinación (alquilpolietilonglicol-sulfonato alquilarílico sal cálcica),
20. 67,5 partes de xileno.

Este concentrado puede diluirse con agua para formar emulsiones a concentraciones apropiadas para proteger plantas y almacenajes. Tales emulsiones son en especial
25. apropiadas para combatir insectos en almacenes, viviendas y en cultivos de plantas.

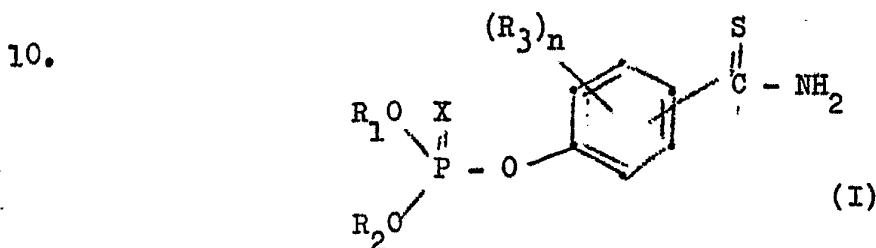
377992



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se detallan nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 4802/69 del 28 de Marzo de 1969.

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de un agente insecticida, nematocida y acaricida, caracterizado porque se mezclan nuevos ésteres de ácido O-(tiocarbamoil-piridil)-fosfórico y/o -tiofosfórico de la fórmula I:



en la que

- 15. R_1 y R_2 significan, independientemente entre sí y cada una, un radical alquílico inferior o un radical alquílico inferior substituido mediante alcoxi inferior,
 - 20. R_3 significa halógeno o un radical alquílico inferior,
 - X significa oxígeno o azufre y
 - n significa un número entero de 0 a 2,
- con vehículos y/o agentes de distribución apropiados.

- 25. 2. Procedimiento para la preparación de un agente insecticida, nematocida y acaricida.

Según se describe y reivindica en la presente

= 19 = 377992



memoria descriptiva que consta de 19 páginas foliadas
y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 26 de Marzo de 1972

p.a.

JAVIER TORRES

Firmado: JOSÉ F. INICIO