

230.678

P.- 14.935

Rehecha I



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N
en
E S P A Ñ A
por DIEZ años

a nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY, entidad norteamericana, e establecida en Elizabeth, Nueva Jersey, Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPUESTOS PARASITICIDAS, FUNGICIDAS, INSECTICIDAS Y GERMICIDAS".

=====

Este invento se refiere a nuevos y útiles perfeccionamientos en las preparaciones parasiticidas y más en particular a fungicidas, insecticidas y germicidas mejorados. Este invento se refiere también a métodos de protección de la materia orgánica sometida al ataque de organismos de órdenes

5

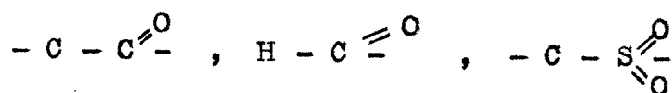


inferiores.- Este invento se refiere además a la síntesis como nuevos compuestos de N-tiotriclorometilamidas.

5 Las solicitudes U.S. Serial Nº 773.925, presentada el 13 de septiembre de 1.947 y Serial Nº 90.271 presentada el 28 de abril de 1.949, describen las N-tiotriclorometilimidias de ácidos dicarboxilíticos como parasiticidas activos.

10 Se ha descubierto ahora que un gran número de compuestos orgánicos que contengan el grupo $>NSCCl_3$ unido a un grupo acilo, son extraordinariamente eficaces para detener el desarrollo de bacterias, hongos e insectos. Estos nuevos compuestos pueden utilizarse por tanto como nuevos ingredientes de los agentes de protección de plantas y semillas, a causa de su acción desinfectante sobre el suelo que contenga organismos nocivos.

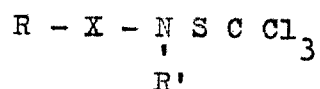
15 Los compuestos de este invento, activos fisiológicamente, pueden representarse, así mejor conteniendo el grupo $>NSCCl_3$, en el que el nitrógeno está unido a un grupo acilo. La expresión grupo acilo se refiere a los grupos del siguiente carácter



20 etc, (véase Hackh, "Chemical Dictionary", segunda edición, página 21). Los compuestos de este invento pueden considerarse así ampliamente como amidas, ésto es, N-tiotriclorometilamidas, y más específicamente como amidas sustituidas y sulfonamidas.



Compuestos amidicos adecuados del tipo indicado se representan en la fórmula I:

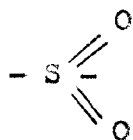


5

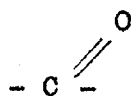
Fórmula I

en la que R representa un resto orgánico o un radical orgánico que está unido al grupo X por un átomo de carbono, X es parte de un grupo acilo, como por ejemplo:

10



y



15

y R' representa un resto orgánico, un radical orgánico o el radical hidrógeno. Si R y R' son radicales orgánicos pueden ser iguales o diferentes y pueden ser también alifáticos, aromáticos, alicíclicos, heterocíclicos y sus derivados sustituidos.

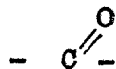
20

Cuando R y R' son restos orgánicos, son en general de naturaleza diferente y están unidos juntamente formando un anillo cíclico. El resto orgánico R' puede contener un grupo



25

que está unido al átomo de nitrógeno. Sin embargo esta no es una unión tipo acilo ya que el grupo

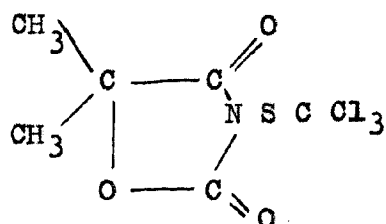


del resto orgánico R' no está unido ni a un átomo de carbono

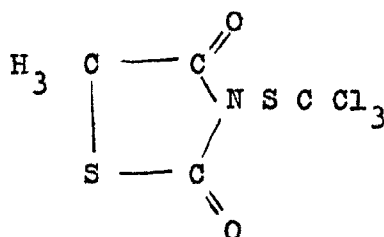


ni a un átomo de hidrógeno, como se describió anteriormente. Por sus características, estos compuestos son amidas secundarias sustituidas de ácidos monobásicos.

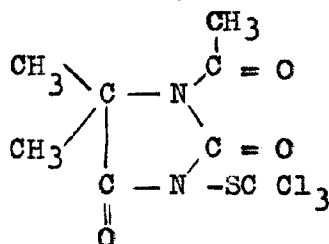
Compuestos de tipo amídico, adecuados, se representan más en particular a continuación



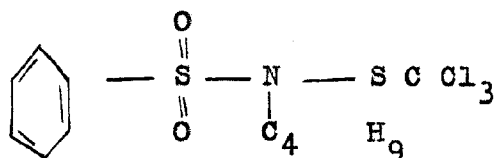
10 N-tiotriclorometil-5,5-dimetiloxazolidina-2,4-diona



20 N-tiotriclorometil-2,4-dioxotiazolidina



25 1-zoetil-3-tiotriclorometil-5,5-dimetilhidantoina



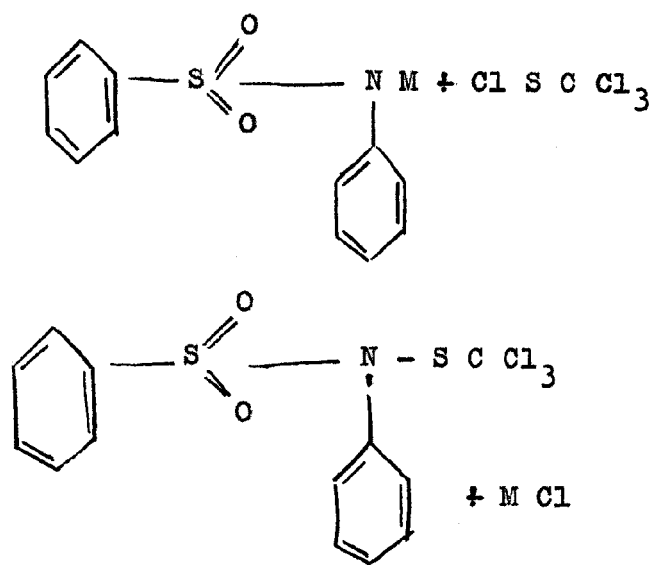
N-tiotriclorometil-N-butylbencenosulfonamida.

Los nuevos compuestos N-tiotriclorometil-amídicos



de este invento pueden prepararse en general por reacción del perclorometilmercaptano (ClSCCl_3) con la correspondiente amida o sal metálica de este compuesto.

La fórmula II representa esta reacción entre la fenilbenceno-sulfonamida y el perclorometilmercaptano, en donde M representa hidrógeno o un metal



Fórmula II

La preparación de la amida y sus sales metálicas, utilizadas como materiales de partida, es bien conocida y no es el objeto de este invento, no habiendo sido, por tanto, descrita aquí.

Cuando se utiliza la sal de la amida como producto de partida para la preparación de los derivados N-tio-triclorometilamidicos de este invento, la sal se dispersa primeramente en un líquido orgánico, como benceno o dioxano, y se añade durante un período de una o dos horas una cantidad mo-



lecular aproximadamente igual de perclorometil-mercaptano, mientras se agita y calienta a unos 50-80° C. La reacción se continúa durante unas 3 a 4 horas, después que se ha añadido todo el mercaptano. Después de fría, se filtra la
5 mezcla de reacción para separar el halogenuro metálico, y cualquier porción de sal de amida sin reaccionar, y en algunos casos una porción de N-tiotriclorometil-amida. El resto de la N-tiotriclorometil-amida se recupera por concentración del filtrado y recristalización del residuo de un disolvente adecuado. Cualquier porción de N-tiotriclorometil-amida
10 en la torta del filtro original puede recuperarse por lavado con agua para separar el halogenuro metálico y la sal de amida sin reaccionar. El producto insoluble de agua puede purificarse entonces más por recristalización de un disolvente
15 adecuado.

Los compuestos de este invento pueden prepararse también por el procedimiento general de disolver la amida conveniente, sin formar primeramente la sal metálica, en una solución alcalina acuosa, añadiendo a continuación aproximadamente una cantidad molecular igual de perclorometil-mercaptano. La mezcla se agita rápidamente hasta que el medio acuoso se vuelve ácido al tornasol, se filtra entonces y se seca al
20 aire. Se obtiene así un rendimiento del 85%-93% de N-tiotriclorometil-amida de elevada pureza. La reacción puede llevarse a cabo a temperatura ambiente. En aquellos casos en los
25 que la amida se hidroliza fácilmente en solución alcalina, puede ser ventajoso enfriar la mezcla de reacción hasta 0°C.



5 El compuesto metálico utilizado para proporcionar la solución alcalina necesaria es un compuesto de un metal alcalino como el litio, sodio, potasio y similares. Por razones económicas se prefiere el sodio o el potasio. El álcali está presente, de preferencia, en cantidades equivalentes a la amida empleada. Aunque pueden utilizarse otros compuestos básicos, es conveniente utilizar los hidróxidos alcalinos con objeto de evitar la presencia de otros radicales aniónicos, que pudiera haber que separar.

10 Desde luego, pueden llevarse a cabo variaciones de estos procedimientos. Así, las sales de los metales alcalinos de las amidas, si son asequibles, pueden disolverse directamente en agua y el proceso se continua como se indicó anteriormente para la reacción en solución acuosa. También
15 pueden dispersarse las amidas directamente en los medios orgánicos y añadir hidróxido alcalino o sodio finamente dividido, formándose así la sal in situ. El proceso se lleva a cabo después como se describió anteriormente.

20 Los siguientes ejemplos se indican para aclarar el invento e incluyen la preparación de compuestos N-tiotriclorometil-amídicos por los métodos indicados y los resultados obtenidos de los ensayos de actividad de estos compuestos orgánicos que contienen el grupo $> \text{NSCCl}_3$.

EJEMPLO I

25 Preparación de N-tiotriclorometil-5-metil-5-etiloxazolidin-2,4-diona.

48 g (0,3 moles) de 5-metil-5-etiloxazolidin-2,4-



diona se introdujeron en un matraz Erlenmeyer de 500 cc. provisto de embudo de llave. Se añaden trece y medio gramos de hidróxido sódico disueltos en 300 cc. de agua y la mezcla se agita hasta que la solución es completa. La mezcla de reacción se enfría hasta 10° C y se añaden por el embudo de llave, durante un periodo de 10 minutos, mientras se agita rápidamente, 62 g (0,3 moles) de perclorometil-mercaptano. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo de 10-20° C. Después de 1 hora y 1/4, la reacción se interrumpió y la mezcla se filtró con succión. Después de secar al aire se obtuvieron 86 g de un polvo blanco (89% de rendimiento). El producto se recristalizó de éter de petróleo, dando 76 g de producto blanco cristalino, con un punto de fusión 83-84° C. El producto es soluble en acetona, alcohol, tetracloruro de carbono y benceno.

| <u>Análisis</u> | % de C | % de H | % de S | % de Cl |
|-----------------|--------|--------|--------|---------|
| Encontrado | 29,31 | 3,04 | 11,20 | 36,29 |
| Teórico | 28,70 | 2,75 | 10,95 | 36,35 |

EJEMPLO II

Preparación de N-tiotriclorometil-N-fenilbencenosulfonamida

42 g (0,18 moles) de N-fenilbenceno-sulfonamida se disolvieron en 200 cc. de agua, que contenía 7,2 g de hidróxido sódico. Se añadieron gota a gota por medio de un embudo de llave, en un período de 15 minutos, mientras se agitaba rápidamente a temperatura ambiente, 33,5 (0,18 moles) gramos de perclorometilmercaptano. Después de agitar durante una



hora, la solución se hace ácida. Después de filtrar el precipitado y secar el residuo al aire, el producto se recristalizó de n-heptano. Se obtuvieron 64 g de un sólido de color canela que presentaba un punto de fusión de 106-108°C. Después de recrystalizar de alcohol metílico, se obtuvieron 42 g de un material cristalino, debilmente coloreado, que tenía un punto de fusión 111,5-112,5°C.

5

10

| <u>Análisis</u> | % de C | % de H | % de S | % de Cl. |
|-----------------|--------|--------|--------|----------|
| Encontrado | 41,01 | 2,77 | 18,02 | 27,59 |
| Teórico | 40,84 | 2,62 | 16,75 | 25,88 |

EJEMPLO III

Preparación de 1-nitro-3-tiotriclorometil-5,5-dimetilhidantoina.

15

20

25

58 g (0,3 moles) de 1-nitro-5,5-dimetilhidantoina se disolvieron en 350 cc. de agua fría, que contenía 13,3 g de hidróxido sódico, en un matraz Erlenmeyer de un litro provisto de agitador y embudo de llave. Mientras se agita rápidamente, se añaden por el embudo de llave durante un período de 10 minutos, 62 g (0,3 moles) de perclorometil-mercaptano. La temperatura de reacción se mantuvo a 15-20°C. Después de 1,5 horas la mezcla de reacción se filtró con succión y el residuo se secó al aire. Se obtuvieron 100 g (93% de rendimiento) de un sólido blanco. El producto era soluble en alcohol, acetona, tetracloruro de carbono y benceno, pero solo débilmente soluble en heptano.

| <u>Análisis</u> | % de C | % de H | % de S | % de Cl | % de N |
|-----------------|--------|--------|--------|---------|--------|
| Encontrado | 21,25 | 2,33 | 9,85 | 32,74 | 12,35 |
| Teórico | 22,36 | 1,87 | 9,94 | 33,08 | 13,04 |



EJEMPLO IV

Preparación de N-tiotriclorometil-2,4-dioxotiazolidina

35,14 g (0,3 moles) de 2,4-dioxotiazolidina se añadieron a 500 cc. de agua que contenía 12 g de hidróxido sódico. Se añadieron gota a gota, por un embudo de llave, mientras se agitaba rápidamente, 55,8 g (0,3 moles) de perclorometilmercaptano. La temperatura de reacción no se dejó subir por encima de 35°C. La solución se hizo ácida a los 15 minutos. El producto se filtró con succión y se secó al aire. Se obtuvieron 68 g (92% de rendimiento) de un producto cristalino, que tenía un punto de fusión de 111-116°C.

| <u>Análisis</u> | % de C | % de H | % de S | % de Cl | % de N |
|-----------------|--------|--------|--------|---------|--------|
| Encontrado | 19,14 | 0,92 | 24,22 | 39,66 | 5,19 |
| Teórico | 18,03 | 0,75 | 24,00 | 39,91 | 5,24 |

Los compuestos descritos en este invento pueden aplicarse a una serie de materiales para retrasar o evitar el crecimiento de hongos o la formación de machos. Puesto que muchos de estos compuestos no son excepcionalmente fitotóxicos, pueden aplicarse sin peligro a una gran variedad de plantas. Algunos de los demás materiales a los que pueden aplicarse con objeto de protegerlos son el cuero, madera, piel, lana, tejidos recubiertos, y otras sustancias.

Estos compuestos pueden reducirse a un polvo impalpable y aplicarse en forma de polvo sin diluir o mezclados con un vehículo sólido, como arcilla, talco y bentonita, así como otros vehículos conocidos para este objeto, con objeto de poner los compuestos en contacto íntimo con los parásitos (véase



Frear "Chemistry of Insecticides, Fungicides and Herbicides".

5 Así, pueden aplicarse en forma de pulverización en un vehículo líquido, como solución en un disolvente o como suspensión en un agente no disolvente como el agua. Cuando se aplican como pulverización en agua puede ser conveniente la incorporación de agentes humectantes.

10 Los compuestos de este invento son en general solubles en los disolventes orgánicos como acetona, alcohol etílico, benceno, nafta, etc, aunque compuestos diferentes presentan solubilidades distintas.

15 Los agentes humectantes solubles en agua que pueden utilizarse comprenden los sulfatos de alcoholes de cadena larga, como p. ej. desde el dodecanol hasta el octadecanol, derivados sulfonados de amidas y ésteres, derivados aromáticos sulfonados y derivados mixtos alquil-aril sulfonados, ésteres de ácidos grasos, como el éster ricinoleico de la sorbita y sulfonatos de petróleo de una longitud de C a C. También pueden utilizarse agentes emulsificantes no iónicos, como los productos de condensación del óxido de etileno con
20 fenoles alquilados. Cuando se emplee en lo que sigue el término agente humectante debe entenderse que representa compuestos como estos y análogos.

25 Los compuestos de este invento pueden mezclarse también con vehículos que sean activos por si mismos, como por ejemplo, otros parasiticidas, hormonas, herbicidas, fertilizantes y agentes humectantes. También pueden añadirse ventajosamente insecticidas de ingestión y de contacto, como los arseniatos,



fluoruros, rotenona, y diversos venenos de peces e insecti-
das orgánicas, como el di-(p-clorofenil)-tricloroetano, hexa-
clorobenceno y productos análogos.

EJEMPLO V

5 En los compuestos de este invento se ensayó su activi-
dad parasiticida.

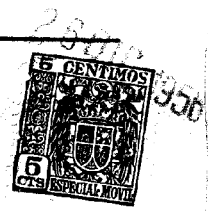
10 Los valores indicados en la columna I representan
el porcentaje de mortalidad de los insectos ensayados a las
96 horas siguientes a una inmersión de 2 minutos en una so-
lución o suspensión acuosa del compuesto ensayado al 0,25%.

 Los resultados de la columna II se dan en tanto por
ciento de mortalidad del insecto ensayado a las 96 horas si-
guientes a la inyección en el torrente sanguíneo de 0,002 cc.
de una solución al 5% del compuesto ensayado.

15 La "Slide Germination Technique" para el ensayo fun-
gicida se realizó como se describe por Wellman y McCallan
(Contributions of Boyce Thompson Institute, vol 3, Nº. 3,
pag. 171-176) y se relaciona en la columna III como concen-
tración en tanto por ciento para dar una DL-50.

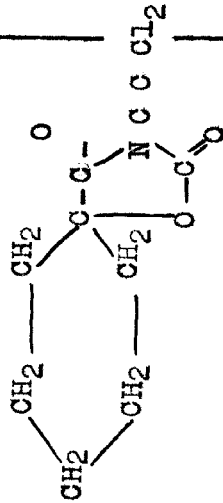
20

| Columna I | Columna II | | Columna III |
|---|---|-------|--|
| Actividad insecticida de contacto. | Actividad insect. por inyección <u>Periplanitus Americana</u> | | Concentración de inhibición fungicida, por ciento. |
| | Hembra | Macho | |
| Blatella <u>germanica</u> Omelpeltus <u>sociatus</u> | | | Alterheria <u>solania</u> Sclerotinia <u>fructicola</u> |
| $ \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} - \text{C} = \text{O} \\ \quad \\ \text{S} \quad \text{N} \quad \text{S} \quad \text{C} \quad \text{Cl}_3 \\ \quad \\ \text{C} = \text{O} \end{array} $ N-tiotriclorometil-2,4-dioxotiazolidina. | 10 | 5 | 0.0001 |
| $ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} - \text{C} - \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{N} \quad \text{S} \quad \text{C} \quad \text{Cl}_2 \\ \quad \\ \text{O} \end{array} $ N-tiotriclorometil-5,5-diemotiloxazolidin-2,4-diona. | 30 | 100 | 0.0001 |
| $ \begin{array}{c} \text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} - \text{C} - \text{O} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{N} \quad \text{S} \quad \text{C} \quad \text{Cl}_3 \\ \quad \\ \text{O} = \text{O} \end{array} $ | 100 | 100 | 0.0001 |

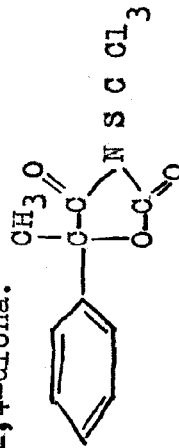


| Columna I | Columna II | | Columna III |
|------------------------------------|---------------------------------|--|-------------------------|
| Actividad insecticida de contacto. | Actividad insect. por inyección | Concentración de inhibición fungicida, por ciento. | |
| Blatella germanica | Periplanetus Americanus. | Altermaria solania. | Solerotinia fructicola. |
| | Hembra | Macho | |
| 5 | 0 | 100 | 0.0001 |
| 10 | 0 | 80 | 0.0001 |
| 0 | 0 | 80 | 0.001-0.0001 |

N-tiotriclorometil-5,5-etiloxazolidin-2,4-diona.



N-tiotriclorometil-5,5-pentametilenoazolidin-2,4-diona.

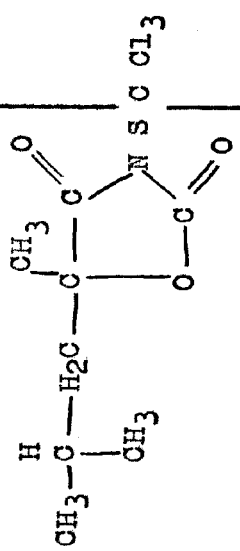


N-tiotriclorometil-5-metil-5-feniloxazolidin-2,4-diona.

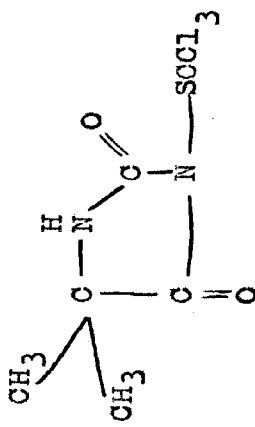


260

| Columna I | | Columna II | | Columna III |
|------------------------------------|---------------------------|---|-------|--|
| Actividad Insecticida de contacto. | | Actividad insect. por inyección <i>Periplanitus Americana</i> | | Concentración de inhibición fungicida, por ciento. |
| Blatella germanica | <i>Omelpetus sociatus</i> | Hembra | Macho | <i>Alternaria solana</i> |
| 35 | 5 | 100 | 100 | 0.001-0.0001 |
| 0 | 5 | 80 | 100 | 0.00-0.0001 |
| | | | | 0.001-0.0001 |



N-tiotriclorometil-5-metil-5-isobutiloxazolidin-2,4-diona.



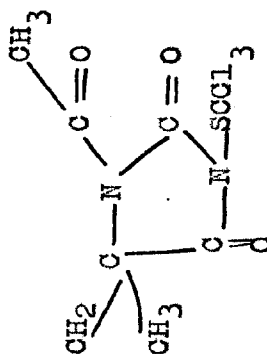
N-tiotriclorometil-5,5-dimetilhidantoína.



| Columna I | | Columna II | | Columna III | |
|------------------------------------|---------------------------|--|-------|--|-------------------------------|
| Actividad insecticida de contacto. | | Actividad insec. por inyección Periplanitus <i>américana</i> . | | Concentración de inhibición fungicida, por ciento. | |
| Blatella <i>germánica</i> | Omelpetus <i>sociatus</i> | Hembra | Macho | Alterneria <i>solania</i> | Solerotinia <i>fructicola</i> |
| 15 | 0 | 60 | 80 | 0.001-0.0001 | 0.001-0.0001 |
| 45 | 100 | 40 | 100 | 0.01-0.001 | 0.001-0.0001 |



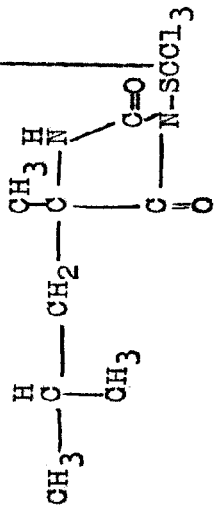
1-nitro-3-tiotriclorometil-5,5-dimetilhidanteína



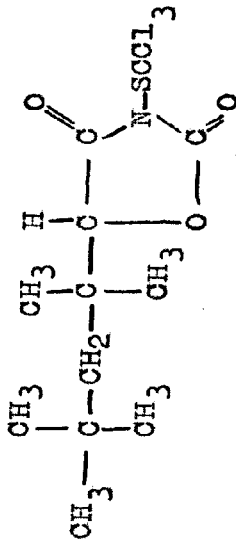
1-acetil-3-tiotriclorometil-5,5-dimetilhidanteína.



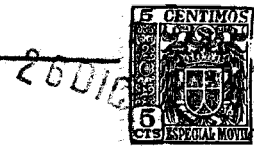
| Columna I | Columna II | Columna III |
|--|---|--|
| Actividad insecticida de contacto. | Actividad insec. por inyección Periplanitus americana | Concentración de inhibición fungicida, por ciento. |
| Blatella germanica | Hembra | Alterneria solania |
| Omelpetus sociatus | Macho | Solerotinia fructicola |
| 20 | 100 | 0.01-0.001 |
| 3-tiotriclorometil-5-metil-5-isobutilhidantoína. | 100 | 0.001-0.0001 |
| 55 | 60 | 0.01-0.001 |
| N-tiotriclorometil-5-isocetiloxazolidin-2,4-diona. | 80 | 0.01-0.001 |



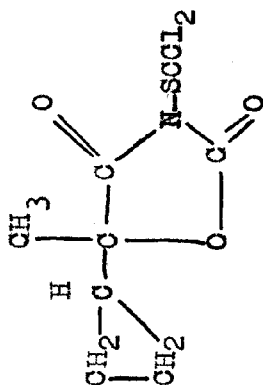
3-tiotriclorometil-5-metil-5-isobutilhidantoína.



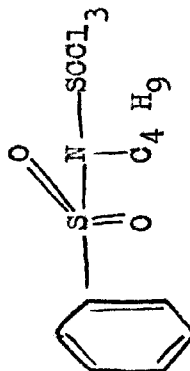
N-tiotriclorometil-5-isocetiloxazolidin-2,4-diona.



| Columna I | Columna II | Columna III |
|------------------------------------|---|--|
| Actividad insecticida de contacto. | Actividad insect. por iryección. Periplanitus americana | Concentración de inhibición fungicida, por ciento. |
| Blatella germanica | Hembra | Alterneria solania |
| Ompeltus sociatus | Macho | Solerotinia fructicola |
| 30 | 100 | 0.001-0.0001 |
| 0 | 100 | 0.001-0.0001 |
| ----- | ----- | 0.01-0.01 |
| ----- | ----- | 0.01-0.001 |



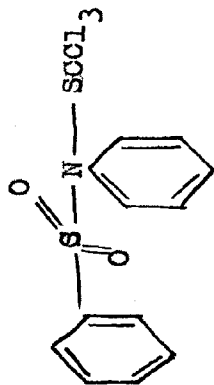
N-tiotriclorometil-5-metil-5-ciclopropiloxazolidin-2,4-diona.



N-tiotriclorometil-N-butilbencenosulfonamida



22



N-totriclorometil-N-fenilbencenosulfonamida.

| Columna I | Columna II | | Columna III |
|------------------------------------|--|-------|--|
| Actividad insecticida de contacto. | Actividad insec. por inyección. Periplanitus americana | | Concentración de inhibición fungicida, por ciento. |
| Blatella germanica | Hembra | Macho | Alterneria solania |
| Ompeltus sociatus | | | Solerotinia fructicola. |
| 20 | 5 | 20 | 0.01-0.001 |
| | | 0 | 0.01-0.001 |

280





260

5 Debe entenderse que el invento no está limitado a los ejemplos específicos que se han presentado simplemente como aclaraciones, puesto que pueden prepararse otros derivados y pueden llevarse a cabo modificaciones sin salirse del espíritu del invento.

.oOo. N O T A .oOo.

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

10

1º.- El método de preparar N-tiotriclorometil amidas caracterizado porque se hace reaccionar perclorometil mercaptano con la amida correspondiente o la sal metálica de la misma.

15

2º.- El método según se reivindica en el punto 1, según el cual los compuestos preparados son N-tiotriclorometil oxazolidina-dionas.

3º.- El método según se reivindica en el punto 1 en el cual los compuestos preparados son N-tiotriclorometil-2,4-dioso-tiazolidinas.

20

4º.- El método según se reivindica en el punto 1, en el cual los compuestos preparados son N-tiotriclorometil sulfonamidas.



230

5^a.- El método según se reivindica en el punto 1, según el cual los compuestos preparados son N-tiotriclorometil hidantoinas.

5 6^a.- El método según se reivindica en el punto 1, según el cual el compuesto preparado es N-tiotriclorometil-5,5-dimetiloxazolidina-2,4-diona.

7^a.- El método según se reivindica en el punto 1, en el cual el compuesto preparado es 1-acetil-3-tiotriclorometil-5,5-dimetilhidantoina.

10 8^a.- El método según se reivindica en el punto 1, según el cual el compuesto preparado es N-tiotriclorometil-N-butilbencenosulfonamida.

15 9^a.- El método de preparar una composición fungicida que comprende mezclar una N-tiotriclorometil amida como ingrediente activo con un agente dispersante de actividad superficial que disminuye la tensión superficial del agua y favorece con ello las dispersiones coloidales acuosas de la amida.

20 10^a.- El método de preparar una composición fungicida que comprende disolver N-tiotriclorometil amida como ingrediente activo en un disolvente para la misma.

11^a.- El método de hacer una composición fungicida que comprende mezclar una N-tiotriclorometil amida como ingrediente activo con un diluyente inerte, sólido y pulverulento.

25 12^a.- El método según se reivindica en el punto 11, en el cual el diluyente inerte es una arcilla.

13^a.- El método según se reivindica en el punto 12, en el cual la arcilla es bentonita.

26 DIC.



14º.- El método de hacer una composición fungicida en polvo que comprende mezclar una N-tiotriclorometil-hidantoina como ingrediente activo con bentonita.

5 15º.- El método de hacer una composición fungicida en polvo que comprende mezclar 1-acetil-3-tiotriclorometil-5,5-dimetil-hidantoina como ingrediente activo con bentonita.

10 16º.- El método de hacer una composición fungicida, que comprende formar una emulsión acuosa que contiene una N-tiotriclorometil amida como ingrediente activo y un agente humectante.

17º.- Mejoras introducidas en la preparación de compuestos parasiticidas, fungicidas, insecticidas y germicidas.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 26 DIC. 1958

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder.