

387063

P.- 46.458
P 1572 Sp
RSPH/122

387063



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C07</u> <u>P01</u>
SUBCLASE <u>e</u> <u>N</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.

entidad / de nacionalidad holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR SALES DE DITIOCARBAMIDIO"
(Clase Internacional C07c, A01n)

387063

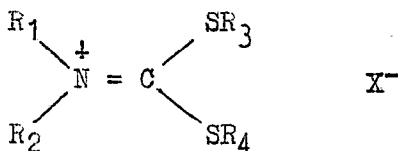
7 ENE. 1971



Esta invención se refiere a composiciones herbicidas que contienen sales de ditiocarbamidio, a ciertas nuevas sales de itiocarbamidio, y a procedimientos para la preparación de los nuevos compuestos.

5 Consiguientemente, la presente invención proporciona composiciones herbicidas que comprenden un vehículo o un agente tensioactivo, o tanto un vehículo como un agente tensioactivo, y, como ingrediente activo, al menos una sal de ditiocarbamidio de la fórmula general:

10



I

15 en la que cada uno de los R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representa, individualmente, un grupo alcoholilo, arilo o aralcoholilo opcionalmente sustituido; y X^- representa un anión monovalente. Los sustituyentes adecuados que pueden estar presentes en los grupos opcionalmente sustituidos incluyen átomos de halógeno y grupos nitro.

20 Las composiciones preferidas son aquellas en las que el ingrediente activo es una sal de ditiocarbamidio de la fórmula I en la que R_1 y R_2 representan, individualmente, un grupo alcoholilo de 1-6 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo o propilo, o un grupo fenilo; R_4 25 representa un grupo de alcoholilo de 1-6 átomos de carbono, adecuadamente metilo o etilo; R_3 representa un grupo de alcoholilo de 1-6 átomos de carbono, por ejemplo etilo, o un grupo fenilo sustituido, por ejemplo dinitrofenilo, o un grupo de bencilo opcionalmente sustituido, por ejemplo 30 bencilo o diclorobencilo; y X^- representa un anión mono-

4.1.71

387063



obtienen haciendo reaccionar un derivado de ~~tiocarbamida~~ tiocarbamida de fórmula II con una sal de oxonio de fórmula



IV

La reacción con la sal de oxonio es llevada a cabo adecuadamente en un disolvente orgánico polar tal como nitrometano.

10 En ciertos casos, una sal dada de ditiocarbamidio puede obtenerse a partir de otra de estas sales por doble descomposición en disolución acuosa con una sal de metal alcalino que contiene el anión apropiado. Es conveniente adoptar este método cuando el material de partida

15 es soluble y el producto sustancialmente insoluble en agua.

Como se ha dicho anteriormente, las sales de ditiocarbamidio de la invención son de interés como herbicidas, y, en particular, muestran una actividad de pre-emergencia contra las malezas gramíneas. Por tanto, la invención incluye en su objeto un método de proteger cultivos, en un lugar determinado, contra el crecimiento de plantas no deseadas, que comprende aplicar a ese lugar una cantidad efectiva desde el punto de vista herbicida de una composición o sal de ditiocarbamidio de la invención.

20

25

La expresión "vehículo", tal como se utiliza en la Memoria, significa un material, que puede ser de origen orgánico o inorgánico, y sintético o natural, que se mezcla o formula con el compuesto activo para facilitar su aplicación a la planta, semilla, suelo u otro objeto que

30

4.1.71



7 ENE 1974

ha de ser tratado, o para facilitar su almacenamiento, transporte o manejo. El vehículo puede ser un sólido o un líquido. Cualquiera de los materiales aplicados usualmente en la formulación de pesticidas puede usarse como vehículo.

5 Los vehículos sólidos adecuados son arcillas y silicatos naturales y sintéticos, por ejemplo, sílices naturales tales como la tierra de diatomeas silicatos de magnesio, por ejemplo talcos; silicatos de magnesio y aluminio, por ejemplo atapulgitas y vermiculitas; silicatos
10 de aluminio, por ejemplo caolinitas, montmorillonitas y micas; carbonatos de calcio; sulfato de calcio; óxidos de silicio hidratados sintéticos y silicatos sintéticos de calcio o aluminio; elementos, como por ejemplo carbono y azufre; resinas naturales y sintéticas, como por ejemplo resinas de cumarona, poli(cloruro de vinilo) y polímeros y
15 copolímeros de estireno; policlorofenoles sólidos; alquitranes; ceras, como por ejemplo cera de abejas, cera de parafina, y ceras minerales cloradas; y fertilizantes sólidos, por ejemplo superfosfatos.

20 Son ejemplos de vehículos líquidos adecuados agua, alcoholes, como por ejemplo isopropanol, glicoles; cetonas, como por ejemplo acetona, metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona y ciclohexenona; éteres; hidrocarburos aromáticos, tales como por ejemplo benceno, tolueno y xileno; fracciones
25 de petróleo, como por ejemplo queroseno, aceites minerales ligeros; hidrocarburos clorados, como por ejemplo tetracloruro de carbono, percloruetileno, tricloroetano, incluyendo compuestos licuados que normalmente se encuentran como vapor. Frecuentemente son adecuadas las mezclas
30 de líquidos diferentes.

4.1.71

387063



El agente tensioactivo puede ser un agente emul-
sionante o un agente dispersante, o un agente humectante;
puede ser iónico o no iónico. Puede emplearse cualquiera
de los agentes tensioactivos aplicados usualmente en la
5 formulación de herbicidas o insecticidas. Son ejemplos de
agentes tensioactivos adecuados las sales de sodio o calcio
de ácidos poliacrílicos y ácidos ligninsulfónicos; los pro-
ductos de condensación de ácidos grasos o aminas o amidas
elífáticas que contienen al menos 12 átomos de carbono
10 en la molécula, con óxido de etileno y/o óxido de propi-
leno; ésteres de ácidos grasos de glicerina, sorbitán, sa-
carosa o pentaeritrita; condensados de éstos con óxido de
etileno y/o óxido de propileno; productos de condensación
de alcoholes grasos o alcohol fenoles, por ejemplo p-octil-
15 fenol ó p-octilcresol, con óxido de etileno y/o óxido de
propileno; sulfatos o sulfonatos de estos productos de con-
densación; sales de metales alcalinos o alcalinotérreos
preferiblemente sales de sodio, de ésteres de ácido sul-
fúrico o sulfónico que contienen al menos 10 átomos de car-
20 bono en la molécula, por ejemplo laurilsulfato de sodio,
alcohol-sulfatos secundarios de sodio, sales de sodio de
aceite de ricino sulfonado, y alcoholaril-sulfonatos de
sodio, tales como el dodecylbencenosulfonato de sodio; y
polimeros de óxido de etileno y copolímeros de óxido de
25 etileno y óxido de propileno.

Las composiciones de la invención pueden for-
mularse en forma de polvos humectables, polvos, gránulos,
disoluciones, concentrados emulsionables, emulsiones, con-
centrados en suspensión y aerosoles. Los polvos humecta-
bles se formulan usualmente de modo que contengan 25, 50

4.1.71



ó 75% en peso de agente tóxico, y usualmente contienen, además del vehículo sólido, 3-10% en peso de un agente dispersante, y, si es necesario, 0-10% en peso de estabilizante(s) y/o otros aditivos, tales como agentes de penetración o adherentes. Los polvos se formulan usualmente en forma de concentrado en polvo que tiene una composición similar a la del polvo humectable, pero sin dispersante, y se diluyen en el campo con más vehículo sólido, para dar una composición que usualmente contiene de 0'5-10% en peso de agente tóxico. Los gránulos se preparan usualmente con un tamaño de entre malla de 152 a 1676 micras de abertura, y pueden manufacturarse por técnicas de aglomeración o impregnación. En general, los gránulos contienen de 0'5-25% en peso de agente tóxico y 0-10% en peso de aditivos, tales como estabilizantes, modificadores de liberación lenta y agentes aglutinantes. Los concentrados emulsionables contienen usualmente, además del disolvente y, si es necesario, co-disolvente, 10-50% en peso/volumen de agente tóxico, 2-20% en peso/volumen de emulsionantes y 0-20% en peso/volumen de aditivos apropiados tales como estabilizantes, agentes de penetración e inhibidores de corrosión. Los concentrados en suspensión se formulan para obtener un producto que puede fluir, estable, y que no sedimenta, y usualmente contienen 10-75% en peso de agente tóxico, 0'5-15% en peso de agentes dispersantes, 0'1-10% en peso de agentes de suspensión, tales como coloides protectores y agentes tixotrópicos, 0'10% en peso de aditivos apropiados, tales como agentes desespumantes, inhibidores de corrosión, estabilizantes, agentes de penetración y de adherencia, y, como vehículo, agua o un líquido orgánico en el

4.1.71

387063



que el agente tóxico es sustancialmente insoluble; ciertas sales orgánicas sólidas o inorgánicas pueden disolverse en el vehículo para ayudar a impedir la sedimentación, o como agentes anticongelantes para el agua.

5 La composición de la invención puede contener otros ingredientes, por ejemplo coloides protectores tales como la gelatina, cola, caseína, gomas, éteres de celulosa, y poli(alcohol vinílico); agentes tixotrópicos, por ej. bentonitas, polifosfatos de sodio; estabilizantes, 10 tales como el ácido etilendiamintetraacético, urea, fosfato de trifenilo; otros herbicidas o pesticidas; y agentes de adherencia, por ejemplo aceites no volátiles.

 También estén comprendidas en el objeto de la presente invención las dispersiones y emulsiones acuosas, 15 por ejemplo las composiciones obtenidas diluyendo un polvo humectable o un concentrado emulsionable según la invención con agua. Las emulsiones citadas pueden ser del tipo de agua en aceite o del de aceite en agua, y pueden tener una consistencia espesa, similar a la mayonesa.

20 La invención se ilustra además en los Ejemplos siguientes.

Ejemplo I. Yoduro de N,N-dipropil-S-etil-S-metilditiocarbamidio

 S-etil-N,N-dipropilditiocarbamato (5'15 g) y 25 yoduro de metilo (14'2 g.) se agitaron conjuntamente a temperatura ambiente durante 24 horas. La masa sólida, cristalina, resultante fué sometida a extracción con éter caliente y filtrada, dejando el producto deseado, que tiene un punto de fusión de 100-101°C.

30 Análisis

4.1.71

387063

7 ENE



Calculado para $C_{10}H_{22}NS_2I$: C, 34'6; H, 6'4; N, 4'0; S, 18'5%

Encontrado : C, 34'4; H, 6'2; N, 4'0; S, 18'7%

Ejemplo II. Etilsulfato de N,N-dipropil-S,S-dietilditiocarbamidio

5 N,N-dipropil-S-etilditiocarbamato (5'15 g.) y dietilsulfato (3'8 g) fueron calentados conjuntamente a $110^{\circ}C$ durante 2 horas. La mezcla fué enfriada y sometida a extracción dos veces con éter caliente, dejando el producto deseado en forma de un aceite viscoso.

10 Análisis

Calculado para $C_{13}H_{29}NS_3O_4$: C, 43'3; H, 8'1; N, 3'9; S, 26'7%

Encontrado : C, 41'2; H, 8'2; N, 4'4; S, 25'9%

Ejemplo III. Yoduro de N,N-dipropil-S,S-dietilditiocarbamidio

15 3'6 g. de etilsulfato de N,N-dipropil-S,S-dietilditiocarbamidio (preparado como en el Ejemplo II) se trataron con una disolución de yoduro de sodio (1'5 g.) en agua (4 ml.). Se separó de la mezcla un aceite en un intervalo de 2 minutos a temperatura ambiente, y este aceite solidificó dejando reposar a la mezcla. El sólido fué después triturado con éter frío, dando el producto deseado en forma de un producto cristalino que tenía un p. de f. de $93-95^{\circ}C$.

20

Análisis

Calculado para $C_{11}H_{24}NS_2I$: C, 36'6; H, 6'7; N, 3'9; S, 17'7%

25 Encontrado : C, 35'9; H, 6'5; N, 3'7; S, 18'0%

Ejemplo IV. Tetrafluoroborato de N,N,S,S-tetraetilditiocarbamidio

30 N,N-dietil-S-etilditiocarbamato (17'7 g.) y tetrafluoroborato de trietiloxonio (19'0 g.) en nitrometano (50 ml.) se agitaron conjuntamente a temperatura ambiente

4.1.71

387063



durante 4 horas. El disolvente fué eliminado después bajo presión reducida, dando un aceite amarillo, que, al ser triturado con éter y enfriado, dió el producto deseado en forma de cristales incoloros con un p. de f. 44-47°C.

5 Análisis

Calculado para $C_8H_{20}NS_2BF_4$: C, 36'9; H, 6'9; N, 4'8; S, 21'9%

Encontrado : C, 36'8; H, 7'0; N, 4'7; S, 22'0%

Ejemplo V. Fluorosulfonato de N,N-dipropil-S,S-dietilditio-
carbamidio

10 N,N-dipropil-S-etilditio-carbamato (10'7 g.) y fluorosulfonato de etilo (6'6 g.) se mezclaron a temperatura ambiente. Se produjo una reacción exotérmica que dió una masa sólida que, al ser lavada con éter dió el producto deseado en forma de un sólido cristalino con un p. de f. de 91-93°C

15

Análisis

Calculado para $C_{11}H_{24}NS_3O_3F$: C, 39'6; H, 7'3; N, 4'2; S, 28'9%

Encontrado : C, 39'3; H, 7'1; N, 3'9; S, 28'4%

Ejemplo VI.

20 Siguiendo procedimientos similares a los dados en los Ejemplos I-V se prepararon otros compuestos, cuyas características físicas y análisis se exponen en la Tabla 1.

25

Tabla 1

Compuesto	Punto de fusión	Análisis
Tetrafluoroborato de N,N-dietil-S-etil-S'-(2,6-dinitrofenil ditiocarbamido)	82-85	Calculado para $C_{13}H_{18}N_3O_4BF_4$ Encontrado : C 36,2; H 4,2; S 14,9% : C 36,0; H 4,3; S 15,1%
Tetrafluoroborato de N,N-difenil-S,S-dietil-ditiocarbamido	164-168	Calculado para $C_{17}H_{20}NS_2BF_4$ Encontrado : C 52,5; H 5,2; N 3,6; S 16,5% : C 52,1; H 5,1; N 3,6; S 16,4%
Tetrafluoroborato de N-metil-N-fenil-S,S-dietilditiocarbamido	95-97	Calculado para $C_{12}H_{18}NS_2BF_4$ Encontrado : C 44,1; H 5,6; N 4,3; S 19,6% : C 44,2; H 5,8; N 3,9; S 19,7%
Tetrafluoroborato de N,N-dimetil-S,S-dietilditiocarbamido	Aceite amarillo	Calculado para $C_6H_{16}NS_2BF_4$ Encontrado : C 31,7; H 6,1; N 5,3; S 24,2% : C 30,6; H 6,4; N 5,8; S 24,1%
Tetrafluoroborato de N,N-dipropil-S,S-dietilditiocarbamido	112-114	Calculado para $C_{11}H_{24}NS_2BF_4$ Encontrado : C 41,1; H 7,5; N 4,4% : C 41,2; H 7,6; N 4,3%
Tetrafluoroborato de N,N-dipropil-S-bencil-S-etilditiocarbamido	93-95	Calculado para $C_{16}H_{26}NS_2BF_4$ Encontrado : C 50,2; H 6,8; N 3,7; S 16,7% : C 50,3; H 6,5; N 3,6; S 16,8%
Tetrafluoroborato de N,N-dipropil-S-(3,4-diclorobencil)-S'-etil-ditiocarbamido	99-101	Calculado para $C_{16}H_{24}NS_2Cl_2BF_4$ Encontrado : C 42,4; H 5,6; N 3,1; S 14,1% : C 42,7; H 5,6; N 3,1; S 14,4%
Tetrafluoroborato de N,N-dipropil-S-(2,4-dinitrofenil)-S-etilditiocarbamido	206-208	Calculado para $C_{15}H_{22}N_3O_4BF_4$ Encontrado : C 39,2; H 4,8; N 9,2; S 14,0% : C 38,9; H 4,7; N 8,9; S 14,4%
Etilsulfato de N,N-dipropil-S-bencil-S'-etil-ditiocarbamido	Aceite amarillo	Calculado para $C_{20}H_{36}NS_3O_4$ Encontrado : C 51,2; H 7,4; N 3,3% : C 53,5; H 7,5; N 3,2%



38706

387063

7ENE 19



Ejemplo VII

Actividad herbicida

Para evaluar su actividad herbicida, los compues
tos de la invención fueron sometidos a ensayo utilizando,
5 como gama representativa de plantas, las siguientes: maíz,
Zea mays (Mz); avena, Avena sativa (O); raigrás, Lolium
perenne (R); guisante, Pisum sativum (P); linaza, Linum
usitatissium (L); mostaza, Sinapis alba (M); y remolacha
azucarera, Beta vulgaris (SB).

10 Los ensayos estaban clasificados en dos categorías,
de preemergencia y de post-emergencia. Los ensayos de pre-
emergencia comprendían rociar o pulverizar una formulación
líquida del compuesto sobre el suelo en el que habían sido
sembradas recientemente las semillas de las especies de
15 plantas citadas anteriormente. Los ensayos de post-emergen
cia comprendían dos tipos de ensayos, que eran empapado o
remojo del suelo y rociado foliar. En los ensayos de remo
jo del suelo, el suelo en que estaban desarrollándose -
plantículas de las especies anteriores fué empapado con
20 una formulación líquida que contenía un compuesto de la
invención, y en los ensayos de rociado foliar, las plan-
tículas fueron rociadas con esta formulación.

El suelo usado en estos ensayos era una mezcla
John Innes Compost modificada, esterilizada con vapor de
25 agua, en la que la mitad de la turba, en volumen sin ape
l mazer, había sido sustituida por vermiculita.

Las formulaciones utilizadas en los ensayos se
prepararon diluyendo con agua disoluciones de los compues
tos en acetona que contenían 0'4% en peso de condensado
30 de alcohol fenol/óxido de etileno obtenible con la marca

4.1.71



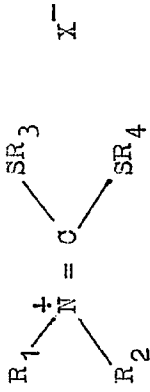
de fábrica de Triton X-155. En los ensayos de rociado del
suelo y rociado foliar las disoluciones en acetona se di-
luyeron con agua, en igual volumen, y las formulaciones
resultantes se aplicaron a dos niveles de dosificación -
5 correspondientes a 10 y 1 kilogramos de material activo
por hectárea, respectivamente, en un volumen equivalente
a 400 litros por hectárea. En los ensayos de empapado del
suelo, un volumen de la disolución en acetona se diluyó
hasta 155 volúmenes con agua, y la formulación resultan-
10 te se aplicó a un nivel de dosificación correspondiente
a 10 kilogramos de material activo por hectárea, en un
volumen equivalente a aproximadamente 3.000 litros por
hectárea.

En los ensayos de pre-emergencia se utilizó
15 como control un suelo o tierra sembrado no tratado, y en
los ensayos de post-emergencia se utilizó un suelo no tra-
tado que tenía plántulas.

Los efectos herbicidas de los compuestos se
valoraron dos veces visualmente siete después de rociar
20 el folleje y empapar el suelo, y once días después de ro-
ciar el suelo, y se registraron sobre una escala de valo-
res de 0-9. Un valor de 0 indica ningún efecto en las -
plantas tratadas, un valor o índice de 2 indica una re-
ducción en el peso fresco de tallo y hoja de las plantas
25 de aproximadamente el 25%, un valor de 5 indica una re-
ducción de aproximadamente 55%, un valor de 9 indica una
reducción de 95%, etc.

Los resultados de los ensayos se exponen en
la Tabla 2.

Tabla 2

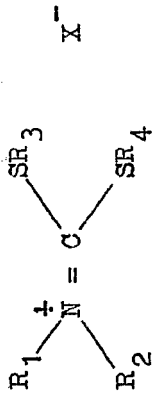


Compuesto	Dosi- fica- ción kg/ha	Post-emergencia (plantas)												Pre-emergencia (Semillas)								
		Remojado del suelo						Rociado foliar						Rociado del suelo								
		Mz	O	RG	P	L	M	SB	Mz	O	RG	P	L	M	SB	Mz	O	RG	P	L	M	SB
R ₁																						
C ₂ H ₅	10	0	5	3	0	0	1	0	0	2	3	1	7	6	1	1	8	9	0	4	6	2
C ₂ H ₅ O ₂ N ₂ NO ₂	1																					
C ₂ H ₅ BF ₄ ⁻	10	0	0	3	0	0	1	1	0	1	8	7	3	9	9	0	9	9	0	6	3	0
C ₆ H ₅	10	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C ₆ H ₅ BF ₄ ⁻	1																					
C ₆ H ₅ BF ₄ ⁻	10	0	0	0	0	0	0	1	0	1	5	5	1	8	9	0	0	0	0	0	0	0
C ₆ H ₅ BF ₄ ⁻	1																					
CH ₃	10	0	0	0	0	0	0	1	0	1	6	3	1	9	9	0	2	0	2	2	0	0
CH ₃ BF ₄ ⁻	1																					
CH ₃	10	0	0	0	0	0	0	1	0	3	7	7	3	9	8	0	4	0	0	2	2	0
CH ₃ BF ₄ ⁻	1																					
C ₃ H ₇	10	2	3	5	0	0	2	2	1	0	4	5	1	6	4	5	1	9	9	5	0	6
C ₃ H ₇ BF ₄ ⁻	1																					

87063



Tabla 2 cont.



Compuesto	Dosis kg/ha	Post-emergencia (plantas)						Pre-emergencia (Semillas)																		
		Remojado del suelo			Rociado foliar			Rociado del suelo																		
		Mz	RG	P L M SB	Mz	RG	P L M SB	Mz	RG	P L M SB	Mz	RG	P L M SB													
C_3H_7	10	0	4	4	0	5	0	0	1	0	10	1	3	3	2	7	6	6	0	9	9	0	0	0	0	
C_3H_7	10	0	2	5	0	4	1	0	10	1	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0
C_3H_7	10	2	4	5	0	1	4	4	10	1	0	0	0	1	1	2	1	0	1	0	6	9	1	2	5	0
C_3H_7	10	3	3	4	1	1	2	2	10	1	0	0	0	1	0	0	2	0	2	0	3	8	0	0	0	0
C_3H_7	10	3	4	6	1	1	3	0	10	10	5	3	5	3	7	8	8	8	4	9	9	8	3	6	4	
C_3H_7	10	0	2	5	0	0	0	0	10	1	0	0	0	0	3	1	2	0	0	7	8	0	0	1	0	
C_3H_7	10	0	2	5	0	0	0	0	10	10	1	4	7	8	9	9	9	9	0	9	9	7	4	7	4	
C_3H_7	10	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	2	5	2	2	2	0	4	7	0	0	0	0	

387063



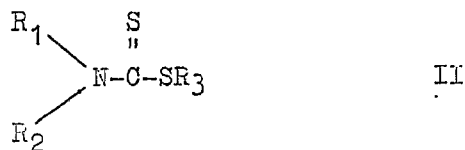


La presente solicitud, que corresponde a la pre-
sentada en Gran Bretaña, el 8 de Enero de 1.970, bajo el
Nº 969/70 (provisional) 16 de Octubre de 1.970 (completa)
se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Es-
tatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-
te de Invención en España, por VEINTE años, son los siguien-
tes:

1.- Un procedimiento para preparar sales de di-
tiocarbamidis de la formula I, en que R₁, R₂, R₃ y R₄ re-
presentan, cada uno individualmente un grupo halcohilo,
arilo o aralcohilo opcionalmente sustituido, y X⁻ repre-
senta un anión monovalente, con la condición de que los
grupos R no representan cada uno al mismo tiempo un grupo
metilo, sales en las que X⁻ es distinto del ión tetrafluo-
roborato, que comprende hacer reaccionar un ditiocarbama-
to de fórmula:



con un compuesto de fórmula



en la que X es un grupo formado por neutralización de la
carga negativa que hay sobre el anión X⁻.

2.- Un procedimiento para preparar sales de

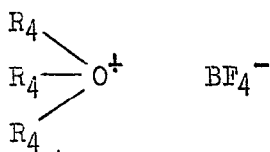
4.1.71

387063



ditiocarbamidio según se reivindica en la reivindicación 1, sales en las que X⁻ representa un anión tetrafluoroborato, que comprende hacer reaccionar un ditiocarbamato de fórmula II con una sal de oxonio de fórmula

5



10

3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que la reacción es llevada a cabo en un disolvente orgánico polar.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que el disolvente orgánico polar es nitrometano.

5.- Un procedimiento para preparar sales de ditiocarbamidio.

15

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

Esta Memoria consta de diez y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

7 ENE 1971

20

P.A.

Alberto de Euzkadi
Por Poderes

4.1.71
MSG