

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

ES

NUMERO
4 68309

A1

FECHA DE PRESENTACION

29-3-78

PATENTE DE INVENCION

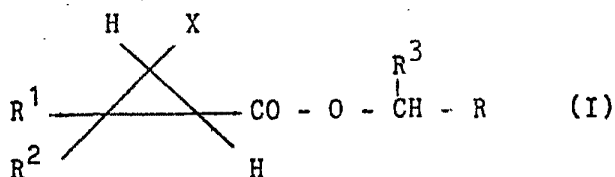
30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
13621/77	31-3-77	Gran Bretaña
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CICLOPRCPILCARBOXYLATES"		
71 SOLICITANTE (S)		
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.		(K 1402 SPA)
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda		
72 INVENTOR (ES)		
John Hugh DAVIES y Michael John BULL		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.- 68.386)

lfg

BAD ORIGINAL

1 La presente invención se refiere a ciclopropilcarboxilatos, a un método para prepararlos, y a composiciones pesticidas que los contienen.

5 La presente invención proporciona ciclopropilcarboxilatos que tienen la siguiente fórmula general:



10

donde X es un átomo de halógeno;

R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo alcohol;

R² es un grupo alcohol; o R¹ y R² representan juntos una cadena de alcoholeno;

15

R³ es un átomo de hidrógeno, un grupo ciano, etinilo o tioamido; y

R es un grupo fenoxifenilo, bencilfenilo, feniltiofenilo, bencilfurilo, halofenilo, ftalimido, tetrahidroftalimido o halofenoxifenilo.

20

Los compuestos preferidos según la invención son aquéllos que tienen la fórmula general I en la que

X es un átomo de halógeno;

R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo alcohol de 1 a 6 átomos de carbono;

25

R² es un grupo alcohol de 1 a 6 átomos de carbono, o

R¹ y R² representan juntos una cadena de alcoholeno de hasta 5 átomos de carbono;

R³ es un átomo de hidrógeno o un grupo ciano o etinilo; y

30

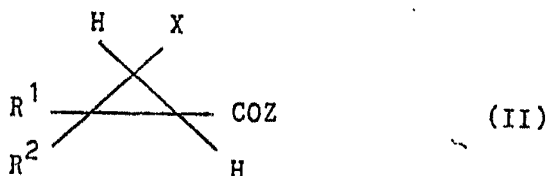
R es un grupo fenoxifenilo, bencilfurilo, ftalimido o

1. tetrahidroftalimido.

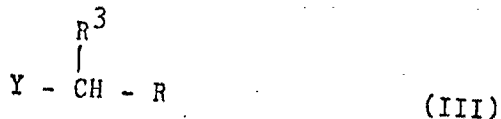
El sustituyente X es un átomo de halógeno en los compuestos según la invención, y preferiblemente es un átomo de cloro, bromo o fluor; se han obtenido resultados
5 eficaces, en términos de la actividad pesticida resultante, cuando X es un átomo de cloro.

Los sustituyentes R_1 y R_2 son preferiblemente grupos metilo ambos, o uno de ellos es un grupo metilo y el otro un átomo de hidrógeno.

10 Los ciclopropilcarboxilatos según la invención se pueden preparar por métodos usuales, p.ej. esterificación del ácido apropiado con el alcohol apropiado. Dos métodos generalmente preferidos implican o bien reacción del cloruro de ácido con el alcohol, en presencia de base (p.ej.
15 una amina tal como trietilamina), o bien la reacción del ácido con el haluro de alcoholo apropiado, en presencia de una base (p.ej. una sal de metal alcalino, tal como carbonato potásico). Así, un procedimiento para preparar los compuestos según la invención comprende hacer reaccionar un compuesto
20 de ciclopropilo de fórmula II:



25 con un compuesto de alcoholo sustituido de fórmula III:



(donde uno de los sustituyentes Y y Z representa un grupo -OH,
30 y el otro representa un haluro (adecuadamente un cloruro), y

1 X, R¹, R², R³ y R tienen los significados antes especificados), en presencia de un aceptor de haluro de hidrógeno, por ejemplo una base tal como una base orgánica o inorgánica. La reacción se efectúa adecuadamente en un disolvente inerte, y se puede efectuar a temperatura ambiente, p.ej. una temperatura comprendida entre 5 y 50°C.

5 En la preparación de los ciclopropilcarboxilatos según la invención, los materiales de partida son esencialmente un ácido ciclopropilcarboxílico sustituido, o un derivado simple del mismo (p.ej. un compuesto de fórmula II), y un alcohol alcohílico o un derivado simple del mismo (p.ej. un compuesto de fórmula III). Los alcoholes y derivados simples de los mismos son compuestos conocidos, pero el ácido ciclopropílico y derivados son compuestos nuevos; los compuestos nuevos, y un procedimiento para prepararlos, están expuestos en la solicitud de patente británica 3164/77 (K 292); este procedimiento consiste esencialmente en deshalogenar el correspondiente ácido di-halo-ciclopropilcarboxílico en presencia de un agente de deshalogenación, p.ej. cinc, y un ácido alcanoico inferior tal como ácido acético o propiónico.

15 Los ciclopropilcarboxilatos según la invención tienen interés como pesticidas, en particular como insecticidas y acaricidas, para salidas agrícolas y domésticas. Además, han mostrado una actividad sorprendente como agentes para abatir plagas voladoras tales como Fusca domestica, y por tanto son potencialmente útiles para usos insecticidas domésticos. Por tanto, la invención comprende dentro de su ámbito una composición pesticida que comprende un vehículo y/o un agente tensioactivo, junto con, como ingre-

20
25
30

1 diente activo, un ciclopronilcarboxilato de fórmula I. La
invención comprende también un método para combatir plagas
de insectos y/o ácaros en un lugar, que comprende aplicar
al lugar una cantidad eficaz como pesticida de un ciclopro-
5 pilcarboxilato según la invención, o una composición que
contiene tal compuesto.

El término "vehículo", tal como aquí se usa,
significa un material, que puede ser inorgánico u orgánico,
y de origen sintético o natural, con el que el compuesto ac-
10 tivo se mezcla o formula para facilitar su aplicación a la
planta, semilla, terreno u otro objeto a tratar, o su alma-
cenamiento, transporte o manipulación. El vehículo puede
ser un sólido o un líquido. Se puede usar como soporte cual-
quiera de los materiales usualmente aplicados para formular
15 pesticidas, herbicidas o fungicidas.

Los vehículos sólidos adecuados son arcillas
y silicatos naturales y sintéticos, por ejemplo sílices na-
turales tales como tierras de diatomeas; silicatos de mag-
nesio, por ejemplo talcos; silicatos de magnesio aluminio,
20 por ejemplo attapulgitas y vermiculitas; silicatos de alu-
minio, por ejemplo caolinitas, montmorillonitas y micas;
carbonatos cálcicos; sulfato cálcico; óxidos de silicio hi-
dratados sintéticos y silicatos de calcio o aluminio sinté-
ticos; elementos, por ejemplo carbono y azufre; resinas na-
25 turales y sintéticas tales como, por ejemplo, resinas de
cumarona, poli(cloruro de vinilo) y polímeros y copolíme-
ros de estireno; policlorofenoles sólidos; asfalto; ceras
tales como, por ejemplo, cera de abejas, cera de parafina
y ceras minerales cloradas; y abonos sólidos, por ejemplo
30 superfosfatos.

1 Los vehículos líquidos adecuados son agua,
alcoholes, por ejemplo isopropanol y glicoles; cetonas, por
ejemplo acetona, metiletilecetona y ciclohexanona; éteres;
5 hidrocarburos aromáticos, por ejemplo benceno, tolueno y xi-
leno; fracciones de petróleo, por ejemplo queroseno y acei-
tes minerales ligeros; hidrocarburos clorados, por ejemplo
tetracloruro de carbono, percloroetileno, tricloroetano; y
compuestos gaseosos licuados que normalmente son vapor. A
menudo son adecuadas mezclas de diferentes líquidos.

10 El agente tensioactivo puede ser un agente
emulgente o un agente dispersante o un agente humectante;
puede ser no iónico o iónico. Se puede usar cualquiera de
los agentes tensioactivos usualmente aplicados para formu-
lar pesticidas, herbicidas o fungicidas. Son ejemplos de
15 agentes tensioactivos adecuados las sales de sodio o calcio
de poliácidos acrílicos y ácidos lignosulfónicos; los pro-
ductos de condensación de ácidos grasos o aminas o amidas
alifáticas que contienen al menos 12 átomos de carbono en
la molécula, con óxido de etileno y/u óxido de propileno;
20 ésteres de ácido graso de glicerina, sorbitán, sacarosa o
pentaeritrita; condensados de estos con óxido de etileno
y/u óxido de propileno; productos de condensación de alcoh-
les grasos o alcoholfenoles, por ejemplo n-octilfenol o
p-octilcresol, con óxido de etileno y/u óxido de propileno;
25 sulfatos o sulfonatos de estos productos de condensación;
sales de metal alcalino o alcalinotérreo, preferiblemente
sales sódicas, o ésteres de ácido sulfúrico o sulfónico que
contienen al menos 10 átomos de carbono en la molécula, por
ejemplo laurilsulfato sódico, alcohol secundario-sulfatos
30 sódicos, sales sódicas de aceite de ricino sulfonado, y al

1. ciliarilsulfonatos sódicos, tal como dodecibencenosulfonato sódico; y polímeros de óxido de etileno y copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno.

Las composiciones de la invención se pueden formular como polvos humectables, polvos finos, gránulos, soluciones, concentrados emulsificables, emulsiones, concentrados en suspensión y aerosoles. Los polvos humectables se componen usualmente de manera que contengan 25, 50 y 75% de producto tóxico, y usualmente contienen, además de vehículo sólido, 31-0% en peso de un agente dispersante, y cuando es necesario 0-10% en peso de estabilizador(es) y/u otros aditivos, tales como penetradores o adhesivos. Los polvos finos se formulan usualmente como concentrado en polvo, que tiene una composición similar a la de un polvo humectable, pero sin dispersante, y se diluyen en el campo con más vehículo sólido, dando una composición que contiene usualmente 0,5-10% en peso de producto tóxico. Los gránulos se preparan usualmente de manera que tengan un tamaño entre 1,676 y 0,152 mm, y se pueden manufacturar por técnicas de aglomeración o impregnación. Generalmente, los gránulos contendrán 0,5-25% en peso de tóxico y 0-10% en peso de aditivos tales como estabilizadores, modificadores de desprendimiento lento, y agente adhesivo. Los concentrados emulsificables contienen usualmente, además del disolvente y, cuando es necesario, codisolvente, 10-50% en peso de tóxico, 2-20% en peso/volumen de emulgentes y 0-20% en peso/volumen de aditivos apropiados, tales como estabilizadores, penetradores e inhibidores de corrosión. Los concentrados en suspensión se componen de manera que se obtenga un producto estable que puede fluir y no sedimenta, y usualmente contienen

1 10-75% en peso de tóxico, 0,5-15% en peso de agentes disper
santes, 0,1-10% en peso de agentes de suspensión, tales co-
mo coloides protectores y agentes tixotrópicos, 0-10% en pe-
5 ma, inhibidores de corrosión, estabilizadores, penetradores
y adhesivos, y, como vehículo, agua o un líquido orgánico
en el que el tóxico sea sustancialmente insoluble; se pue-
den disolver en el vehículo ciertos sólidos orgánicos o sa-
les inorgánicas, para ayudar a impedir la sedimentación o
10 como agentes anticongelantes para agua.

Las dispersiones y emulsiones acuosas, por
ejemplo composiciones obtenidas diluyendo con agua un polvo
humectable o un concentrado según la invención, también es-
tán comprendidas en el ámbito de la presente invención. Di-
15 chas emulsiones pueden ser del tipo de agua en aceite o de
aceite en agua, y pueden tener una consistencia espesa, ti-
po mayonesa.

Las composiciones de la invención pueden con-
tener también otros ingredientes, por ejemplo otros compues-
20 tos que posean propiedades pesticidas, herbicidas o fungici-
das.

La invención se ilustra más mediante los si-
guientes ejemplos.

25 Ejemplo 1 Preparación de 3-cloro-2,2-dimetilciclopropilcar-
boxilato de alfa-ciano-3-fenoxibencilo (

Se agitaron juntos ácido 3-cloro-2,2-dimetil-
ciclopropanocarboxílico (0,75 g, 5,0 mm) y bromuro de alfa-
-ciano-3-fenoxibencilo (1,45 g, 5,0 mm), en acetona (30 ml),
a temperatura ambiente, durante 4 horas. La mezcla de reac-
30 ción se diluyó con agua y se sometió a extracción con éter.

1 Los extractos en éter se lavaron con bicarbonato sódico
(x 4) y se secaron sobre sulfato de magnesio. La eliminación
del disolvente dió un aceite amarillo que se purificó por
elución en una columna de gel de sílice, usando 3% acetona/
5 hexano. I.R. n_D^{20} 1,5623.

Análisis Calculado para $C_{20}H_{18}NO_3Cl$: C 67,6; H 5,1; N 3,9%
Hallado : C 67,7; H 5,1; N 3,8%

Ejemplo 2 Preparación de 3-cloro-2,2-dimetilciclopropanilcar-
boxilato de 5-bencil-3-furilmetilo

10 Se trató a reflujo ácido 3-cloro-2,2-dimetil-
ciclopropanocarboxílico (0,7 g, 4,7 mm) en tolueno (20 ml)
con exceso de cloruro de tionilo, durante 45 minutos. Se
eliminó el disolvente, y el cloruro de ácido 3-cloro-2,2-di-
15 metilciclopropanocarboxílico crudo, en tolueno (20 ml), se
añadió a 5-bencil-3-hidroximetilfurano (1,1 g, 5,8 mm) y
triethylamina (1,0 g) en tolueno (20 ml), a temperatura ambien-
te. La mezcla se agitó durante la noche, se diluyó con agua
y se sometió a extracción con éter dietílico. Los extractos
20 en éter se lavan con bicarbonato sódico (x 2) y se secan so-
bre sulfato de magnesio. La eliminación del disolvente dió
un aceite naranja que se purificó por elución en una columna
de gel de sílice, usando tolueno. I.R. n_D^{21} 1,5414.

Análisis Calculado para $C_{18}H_{19}O_3Cl$: C 67,8; H 6,0%
Hallado : C 67,8; H 6,1%

25 Ejemplos 3-5

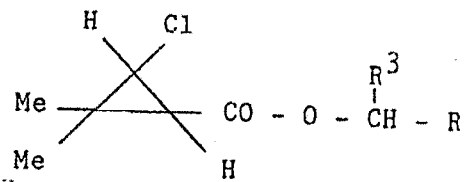
Otros ejemplos de los compuestos según la in-
vención se prepararon por métodos similares a los descritos
en los ejemplos precedentes. Estos compuestos, y sus datos
físicos, se presentan en la Tabla I.

30

21038

1

TABLA I



5

Ejemplo nº	COMPUESTO		I.R.	Análisis
	R ³	R		
10	3	H	3,4,5,6-tetrahidroftalimido	n_D^{21} 1,5270 Calculado para C ₁₅ H ₁₈ NO ₄ Cl : C 57,8; H 5,8; N 4,5% Hallado : C 57,2; H 5,1; N 4,2%
15	4	H	3-fenoxifenilo	n_D^{21} 1,5627 Calculado para C ₁₉ H ₁₉ O ₃ Cl : C 68,9; H 5,3% Hallado : C 69,0; H 5,8%
20	5	-C = CH	3-fenoxifenilo	n_D^{21} 1,5642 Calculado para C ₂₁ H ₁₉ O ₃ Cl : C 71,1; H 5,4% Hallado : C 71,1; H 5,5%

Ejemplo 6

La actividad insecticida de los compuestos según la presente invención se determinó empleando las siguientes plagas:

Insectos: Musca domestica (M.d.)

Phaedon cochleariae (P.c.)

Spodoptera littoralis (S.l.)

Aphis fabae (A.f.)

30

Los métodos de ensayo empleados para cada

1 especie aparecen a continuación:

(i) Musca domestica (M.d.) Se preparó una solución al 0,4% en peso, en acetona, del compuesto a ensayar, y se recogió en una jeringa micrométrica. Moscas caseras (Musca domestica)

5 hembras adultas, de dos a tres días de edad, se anestesiaron con dióxido de carbono y se aplicó 1 μ l de la solución se ensayo al lado ventral del abdomen de cada mosca, ensayando 20 moscas. Las moscas tratadas se mantuvieron en jarros de vidrio cubiertos con tejido de papel mantenido por una banda
10 elástica. Masas de lana de algodón empapadas en solución diluida de azúcar se pusieron sobre el tejido, como alimento. Tras 24 horas se registró el tanto por ciento de moscas muertas y moribundas.

(ii) Phaedon cochleariae (P.c.) Los compuestos de formula-
15 ción como soluciones o suspensiones en agua que contenía 20% en peso de acetona y 0,05% en peso de Triton X-100, como agente humectante. Las formulaciones contenían 0,4% en peso del compuesto a ensayar. Plantas de nabo y de judía ancha, cortadas a una hoja cada una, se sometieron a pulverización
20 en la superficie inferior de la hoja con la anterior formulación. La pulverización se efectuó con una máquina de pulverizar, que suministraba 340 litros por hectárea, pasando las plantas bajo la pulverización sobre una cinta móvil. Tras pulverizar, las plantas se dejaron durante un periodo
25 de secado de 0,5-1 hora, y luego se encerró cada planta dentro de una botella de 450 ml de la que se había quitado el fondo. Se pusieron diez escarabajos de la mostaza (Phaedon cochleariae) adultos, de 2-3 semanas de edad, sobre la hoja sometida a pulverización de cada planta de nabo. Luego se
30 cerraron los extremos abiertos de la botella, con cuadrados

1 de tejido de papel mantenidos con bandas elásticas. Los re-
cuentos de mortalidad se hicieron tras 24 horas.

(iii) Spodoptera littoralis (S.l.) Se retiraron unos pa-
res de hojas de plantas de judía ancha, y se pusieron sobre
5 papel de filtro dentro de placas petri de plástico. Las ho-
jas se sometieron a pulverización como en (ii), usando las
mismas concentraciones. Tras pulverizar, las hojas se deja-
ron durante un periodo de secado de 0,5-1 hora, y luego se
infestó cada par de hojas con diez larvas del gusano de la
10 hoja de algodón de Egipto (Spodoptera littoralis). Tras 24
horas, se registró el tanto por ciento de larvas muertas y
moribundas.

(iv) Aphis fabae (A.f.) Se retiran pares de hojas de plan-
tas de judía ancha, y se ponen con el lado ventral hacia
15 arriba sobre papel de filtro, dentro de una placa petri de
9 cm. Se transfirieron diez a veinte áfidos adultos, de 5-7
días de edad, a un papel de filtro dentro de una placa petri
de 5 cm, y se cubrió con una tapa de tela metálica. Las ho-
jas y los áfidos se sometieron en paralelo a pulverización
20 con una solución o suspensión al 0,2% del compuesto en ace-
tona al 20% en agua, que contenía 0,05% de Triton X-100.
Tras pulverizar, los áfidos se transfieren a las hojas some-
tidas a pulverización, y el tanto por ciento de individuos
muertos y moribundos se registra tras 24 horas.

25 Los resultados de estos ensayos se muestran
en la Tabla II, en la que las especies de ensayo se identi-
fican por las iniciales antes indicadas, y A indica muerte
completa, B algunas muertes, y C ninguna muerte de la espe-
cie de ensayo.

30

1

TABLA II

ACTIVIDAD INSECTICIDA

Compuesto del				
Ejemplo nº	M.d.	P.c.	S.l.	A.f.
5 1	A	A	A	B
3	C	A	B	A
4	A	A	A	A
5	A	A	A	A
2	A	B	A	A

10 Ejemplo 7

La actividad acaricida de los compuestos según la invención se determinó empleando la siguiente plaga:

Tetranychus urticae (T.u.)

15

El método de ensayo empleado fué como sigue. Unos discos de hoja cortados de plantas de judía francesa se inocularon con 10 ácaros araña roja, de la manera descrita en el Ejemplo 6 para los insectos Phaedon cochleariae, 1 hora tras secar. Los recuentos de mortalidad se hicieron 24 horas tras la inoculación. Los resultados de estos ensayos se muestran en la Tabla III, empleando la misma notación usada en el ejemplo anterior.

20

TABLA III

ACTIVIDAD ACARICIDA

25

Compuesto del Ejemplo nº	T.u.
1	A

30 Ejemplo 8

La actividad de abatimiento de los compuestos según la invención se determinó empleando la mosca casera (Musca domestica), mediante el ensayo de la cámara de

21038

1 Kearns-March.

La cámara de Kearns-March consiste en un cilindro de vidrio transparente, de 6l x 30 cm, en el que se pueden introducir moscas por un panel deslizante en un extremo. Se pulverizaron 0,2 ml de una solución de 20% MeCl_2 /80% Shellsol K, que contenía material activo, durante 1,5 segundos en la cámara, a $0,7 \text{ kg/cm}^2$, y el suministro de aire se mantuvo durante otros dos segundos, para facilitar la distribución uniforme de la pulverización. Se usaron en cada tratamiento aproximadamente 70 moscas, y los recuentos de abatimiento se hicieron a 1, 2, 3, 4, 5, 7 y 10 minutos tras la pulverización. Los compuestos se clasifican en seis clases, según la concentración de tóxico requerido para conseguir un abatimiento del 90% tras diez minutos, es decir:

- 15 Clase 0 90% a 10 minutos = concentración 0,025%
 Clase 1 90% a 10 minutos = concentración 0,05%
 Clase 2 90% a 10 minutos = concentración 0,1%
 Clase 3 90% a 10 minutos = concentración 0,2%
 Clase 4 90% a 10 minutos = concentración 0,4%
 20 Clase 5 90% a 10 minutos = concentración 0,4%
 Clase 6 Ningún abatimiento a 0,4%

Los resultados de estos ensayos se muestran en la Tabla IV.

TABLA IV
ACTIVIDAD DE ABATIMIENTO

Compuesto del Ejemplo Nº	Clasificación de abatimiento
1	Clase 0
2	Clase 0
3	Clase 1
4	Clase 0

1

TABLA IV (continuación)

Compuesto del Ejemplo Nº Clasificación de abatimiento

5

Clase 0

5

10

15

20

25

30

21038

1

REIVINDICACIONES

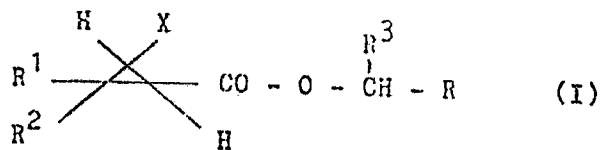
5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Procedimiento para preparar ciclopropil-carboxilatos que tienen la siguiente fórmula general:

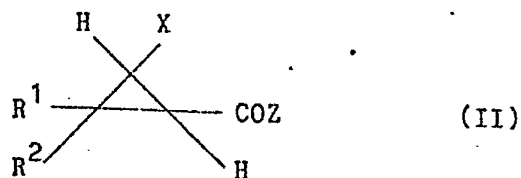
15



20

donde X es un átomo de halógeno; R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholilo; R² es un grupo alcoholilo; o R¹ y R² representan juntos una cadena de alcoholileno; R³ es un átomo de hidrógeno, un grupo ciano, etinilo o tioamido; y R es un grupo fenoxifenilo, bencilfenilo, feniltiofenilo, bencilfurilo, halofenilo, ftalimido, tetrahidroftalimido o halofenoxifenilo, cuyo procedimiento comprende hacer reaccionar un compuesto de ciclopropilo de fórmula II:

25



30

1 con un compuesto de alcoholo sustituido de fórmula III:



5

(donde uno de los sustituyentes Y y Z representa un grupo -OH, y el otro representa un haluro, y X, R¹, R², R³ y R tienen los significados antes especificados), en presencia de un aceptor de haluro de hidrógeno.

10

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, en el que, en los compuestos de fórmulas (I), (II) y (III), X es un átomo de halógeno; R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo de 1 a 6 átomos de carbono; R² es un grupo alcoholo de 1 a 6 átomos de carbono; o R¹ y R² representan juntos una cadena de alcoholeno de hasta 5 átomos de carbono; R³ es un átomo de hidrógeno o un grupo ciano o etinilo; y R es un grupo fenoxifenilo, bencilfurilo, ftalimido o tetrahidroftalimido.

15

20

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a o 2^a, en el que, en los compuestos de fórmulas (I) y (II), X es un átomo de cloro, bromo o flúor.

25

4^a.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 3^a, en el que, en los compuestos de fórmulas (I) y (II), R¹ y R² son grupos metilo ambos, o uno de ellos es un grupo metilo y el otro un átomo de hidrógeno.

5^a.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CICLOPROPIL CARBOXILATOS".

30

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

P-

Hoja núm. 17

1

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

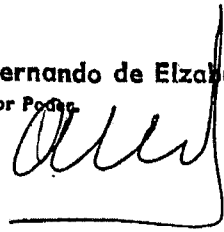
5

Madrid, 05.ENE.1979

P.A.

Fernando de Elzaburu

Por Poder



10

15

20

25

30

02019

JL/