

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial

5 ENE 1979



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

18	ES	11	NUMERO	15	AI
21			47 18 74		
22			FECHA DE PRESENTACION		
			19-7-78		

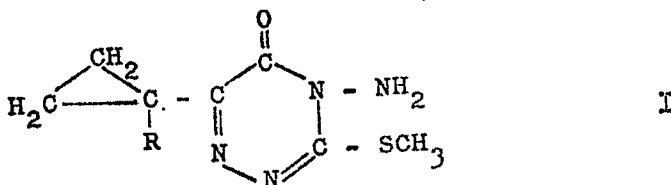
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 32 797.3 (parcial)	20-7-77	R.p. Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DERIVADARIA
	C07D/A01N	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE 1.2.4-TRIAZIN-5-ONA".		
61 SOLICITANTE (S)		
CIBA-GEIGY AG y DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS ROESSLER (PAT/BI 7181 93)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
CH-4002 Basilea, Suiza y Weissfrauenstrasse 9, 6000 Frankfurt 1, República Federal Alemana.		
62 INVENTOR (ES)		
Dr. Werner Schwarze, Dr. Herbert Klenk, Dr. Wolfgang Lauchnerberger, Dr. Georg Pissiotas y Willy Meyer.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DCH ALBERTO DE MENDIETA I ARQUE (P.- 69.427)		

118

1 La presente invención se refiere a nuevos deriva-
 dos de 1.2.4-triazinona, a un procedimiento para su prepa-
 ración, a agentes herbicidas, que contienen como componen-
 tes activos estos derivados de 1.2.4-triazin-5-ona, así co-
 5 mo también al empleo de estos derivados de 1.2.4-triazin-
 -5-ona o de agentes que los contienen, para combatir el cre-
 cimiento indeseado de plantas.

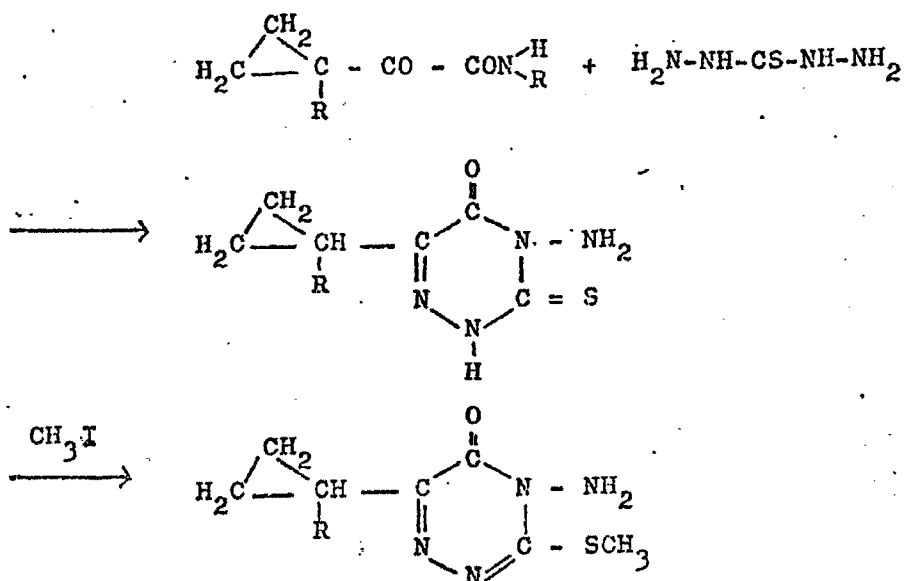
Los nuevos derivados de triazinona corresponden a
 la fórmula



15 en la que R significa un radical iso-propilo, n-propilo,
 etilo o preferentemente metilo.

La preparación puede efectuarse conforme a un pro-
 cedimiento descrito por Dornow y otros (Ber. 97, 2173-79,
 (1964)). Según este procedimiento, un ácido alcoholgloxí-
 lico o arilgloxílico se condensa con tiocarbhidrezida pa-
 20 ra formar una 4-amino-3-tiono-1.2.4-triazin-5-ona sustituf-
 da en posición 6 con arilo o alcoholo y a continuación se
 hace reaccionar para formar el derivado 3-metilmercáptico
 por medio de un agente de metilación. Como agentes de me-
 25 tilación pueden emplearse yoduro de metilo, bromuro de me-
 tilo o sulfato de dimetilo en un medio básico. Sin embar-
 go, en la transferencia de esta reacción a la preparación
 de los compuestos según la invención debe partirse de una
 ter-alcoholamida del correspondiente ácido gloxílico. La
 30 reacción puede reproducirse mediante la siguiente ecuación

de reacción, representando R un radical ter-alcohilo con 4 hasta 18 átomos de carbono, especialmente el radical ter-butilo, ter-amilo ó ter-octilo:



Las reacciones se efectúan preferentemente en disolventes polares, tales como metanol, etanol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, agua o mezclas de los mismos, a temperaturas que están comprendidas entre 0°C y el punto de ebullición del disolvente o de las mezclas.

Las reacciones de la tiocarbóhidrazida con las ter-alcoholamidas de los ácidos (1-alcohol-ciclopropil)-glicólicos se efectúan en presencia de un ácido, preferentemente de ácido sulfúrico o de ácido clorhídrico, a saber en una cantidad que corresponde por lo menos a la cantidad equivalente de amida.

La metilación se efectúa de manera conocida en sí, preferentemente con yoduro de metilo o bromuro de metilo.

Las ter-alcoholamidas de ácido (1-alcohol-ciclopro-

1 pil)-glioxílico pueden obtenerse por ejemplo mediante con-
densación de los cianuros de ácidos 1-alcohol-ciclopropan-
carboxílicos con un alcohol terciario o con un alqueno, en
5 medio ácido. Esta reacción se efectúa en principio en las
condiciones de la llamada reacción de "Ritter" o reacción de
"Graf-Ritter" (JACS 70, 4045(1948); JACS 70, 4048(1948)).
Como disolventes pueden emplearse especialmente ácido acé-
tico glacial o diclorometano o éter, por ejemplo dibutiléter.

10 Los cianuros de acilo pueden obtenerse por su parte
a partir de los correspondientes halogenuros de acilo.
Por ejemplo, pueden obtenerse según el procedimiento de la
solicitud de patente alemana P 27 08 183.0 mediante reac-
ción con CuCN a temperaturas comprendidas entre 50 y 180°C
15 en una mezcla a base de aproximadamente 1 hasta 10 partes
en peso de un nitrilo de ácido carboxílico inerte y apro-
ximadamente 0,5 hasta 20 partes en peso de un disolvente
orgánico inerte, por ejemplo dioxano. No obstante según la
solicitud de patente alemana P 27 08 182.9 esta preparación
puede efectuarse también empleando una mezcla a base de
20 aproximadamente 0,1 hasta 5 partes en peso de un cianuro
de metal alcalino y aproximadamente 0,05 hasta 2 partes en
peso de una sal de cobre monovalente y trabajando igualmen-
te en presencia de un nitrilo de ácido carboxílico inerte.

25 Los derivados de 1.2.4-triazin-5-ona de la fórmu-
la I según la invención influyen sobre el crecimiento de
las plantas y manifiestan especialmente propiedades herbi-
cidas excelentes. Sirven sobre todo para combatir malas
hierbas, pero en virtud de su ventajosa actividad doseca-
dora y desfoliadora pueden utilizarse como agentes auxilia-
res para la cosecha en cultivos tales como algodón o pata-
30

1 tas.

5 Al combatir malas hierbas monocotiledóneas y dico-
tiledóneas las sustancias activas de la fórmula I manifies-
tan incluso en pequeñas cantidades de aplicación un efecto
herbicida excelente sobre crecimiento vegetal indeseado,
protegiendo claramente a una serie de cultivos de plantas
útiles y en esto son sorprendentemente superiores a deri-
vados conocidos de 1.2.4-triazin-5-ona estructuralmente si-
milares. Se abarcan en este caso también especies de malas
10 hierbas difícilmente combatibles.

Las triazinonas según la invención poseen propieda-
des muy buenas contra gramíneas, tales como mijo o plantas
del tipo de mijo, cola de zorra (*Alopecurus* sp.).

15 Es conocida la eficacia general de las triazinonas,
por ejemplo la del compuesto 4-amino-6-ter-butyl-3-metil-
tio-1.2.4-triazin-5-ona. De éste se diferencian los nuevos
compuestos sobre todo en el ensayo de antes del brote con
concentraciones medias, por el hecho de que en algunos cul-
tivos de plantas útiles, por ejemplo en el maíz, soja, cen-
20 teno, trigo y avena, éstos actúan mucho más selectivamente,
así como por su eficacia contra *Galium aparine*.

La aplicación de los presentes compuestos puede
efectuarse en las formulaciones usuales con resultado igual-
mente bueno tanto después del brote como también especial-
25 mente antes del brote de las plantas. Las cantidades de
aplicación de las sustancias activas según la invención
pueden fluctuar dentro de amplios límites en función de
la finalidad de uso, del lugar de uso, del cultivo, de las
especies y de la cantidad presente de plantas perjudiciales,
30 de las condiciones climáticas etc., y son sorprendentemente

1 pequeñas. En suelos ligeros los derivados de triazinona
 según la presente invención actúan en general en cantida-
 des de aplicación ya desde 0,1 kg por cada hectárea y se
 utilizan preferentemente en cantidades de aplicación de
 5 0,5 hasta 2,0 kg por cada hectárea; en suelos pesados ri-
 cos en humus y adsorbentes han de utilizarse cantidades de
 aplicación superiores. Con cantidades de aplicación de 3,0
 kg por cada hectárea y mayores el efecto herbicida total
 de estos compuestos predomina frente al efecto selectivo.

10 Los siguientes ejemplos ilustran el procedimiento
 de preparación de los nuevos compuestos de la fórmula I.
 Las temperaturas están indicadas en ellos en grados Cel-
 sius.

Ejemplo 1

15 a) Preparación de la (1-metil-ciclopropil)-glioxil-ter-bu-
 tilamida:

109 g de cianuro de ácido (1-metil-ciclopropil)-
 -carboxílico (= 1 mol) se añaden a una mezcla de 130 g de
 ter-butanol y 130 ml de cloruro de metileno. A continuación
 20 se añaden gota a gota con agitación a 0 hasta 5°C 100 g de
 ácido sulfúrico al 98%, se eleva la temperatura a 20°C y
 se agita durante 4 horas. Luego se añaden 18 ml de H₂O y
 se agita nuevamente durante 30 minutos. Se diluye con 500
 25 ml de CH₂Cl₂ y, enfriando se ajusta a pH 6 con NaOH acuo-
 so. La solución de CH₂Cl₂ se concentra a continuación por
 evaporación. Permanecen 181 g (98,9 %) de (1-metil-ciclopro-
 pil)-glioxil-ter-butylamida, punto de fusión 80°C.

Análisis	calculado	C 65,5	H 9,3	N 7,65
	hallado	65,2	9,4	7,45

1 b) Preparación de la 4-amino-6-(1-metil-ciclopropil)-3-
-mercanto-1.2.4-triazin-5-ona:

5 183 g de ter-butilamida de ácido (1-metil-ciclopropil)-glioxílico y 112 g de tiocarbhidrazida se añaden a una mezcla de 1 litro de HCl 1n y 1 litro de etanol. Se lleva a ebullición a reflujo durante 8 horas, se enfría, se diluye con 2 litros de H₂O y se filtran con succión los cristales. Se obtienen cristales blancos con reflejo amarillo, que son secados.

10 Cantidad: 152,6 g = 77,1 % de la teoría, punto de fusión 137 hasta 138°C.

Análisis	calculado	C 42,4	H 5,05	N 28,3	S 16,16
C ₇ H ₁₀ N ₄ O ₂	hallado	42,2	5,1	28,1	16,1

(peso molecular = 198)

15 c) Metilación para formar 4-amino-6-(1-metil-ciclopropil)-
-3-metiltio-1.2.4-triazin-5-ona

20 198 g del compuesto obtenido según b) se disuelven en 500 ml de NaOH 2n y se añaden 500 ml de metanol y 150 g de yoduro de metilo. Se agita durante 6 horas a 20 hasta 30°C. Los cristales formados se filtran con succión, se lavan y se secan. Se obtienen 174,5 g de producto final (secado en vacío a 40°C), cristales blancos, punto de fusión 115 hasta 116°C.

Rendimiento 82,3 % de la teoría.

25 Análisis calculado C 45,3 H 5,7 N 26,4 S 15,1
 (peso molecular = 212) hallado 45,3 5,8 26,1 15,3

Ejemplo 2

a) Preparación del cianuro de ácido 1-etil-ciclopropancar-
boxílico:

1 90,5 g de cloruro de ácido 1-etil-ciclopropancarboxílico se agitan en 100 ml de acetonitrilo:tricloroetileno = 1:1 con 79,3 g de CuCN durante 12 horas a 80°C. La suspensión enfriada se filtra, el filtrado se concentra totalmente y el residuo se destila. Se obtienen 65 g de cianuro de ácido 1-etil-ciclopropilcarboxílico incoloro con un punto de ebullición_{60mmbar} de 88°C.

5 b) Preparación de la ter-butilamida de ácido (1-etilciclopropil)-glioxílico:

10 En una solución de 12,3 g de cianuro de ácido 1-etilciclopropancarboxílico en 13 g de ter-butanol y 13 ml de cloruro de metileno se incorporan gota a gota a 0°C hasta 5°C en el espacio de 10 minutos 10 g de H₂SO₄ (al 98 %). A continuación la solución se agita posteriormente durante 15 4 horas a temperatura ambiente, luego se mezcla con 2 ml de H₂O y se agita durante 30 minutos adicionales. La solución se ajusta a pH 6 con 80 ml de ZnNaOH y se separa la fase orgánica. Después de eliminar el disolvente, el residuo se cristaliza en 50 ml de éter de petróleo (punto de ebullición 40° hasta 65°C) a 50°C. Se obtienen de esta manera 20 13,1 g de cristales blancos de ter-butilamida pura de ácido (1-etil-ciclopropil)-glioxílico con un punto de fusión de 37,5°C hasta 39°C.

25 c) Preparación de la 3-mercanto-4-amino-6-(1-etil-ciclopropil)-1.2.4-triazin-5(4H)-ona:

 9,2 g de clorhidrato de tiocarbhidrazida se disponen previamente en 65 ml de H₂O y se mezclan con 12,7 g de ter-butilamida de ácido (1-etilciclopropil)-glioxílico en 65 ml de etanol. La mezcla se agita durante 8 horas a 30 80°C.

1

De este modo precipita una parte del producto. La suspensión se enfría a 20°C, se mezcla con 130 ml de H₂O y se agita posteriormente durante 1 hora. Los cristales precipitados se separan por filtración y se recrystalizan en 50 ml de CH₃OH. Se obtienen 8 g de cristales incoloros, que constan de 3-mercapto-4-amino-6-(1-etilciclopropil)-1.2.4-triazin-5(4H)-ona con un punto de fusión de 177 hasta 179°C.

5

10

d) Preparación de la 3-metiltio-4-amino-6-(1-etilciclopropil)-1.2.4-triazin-5(4H)-ona:

15

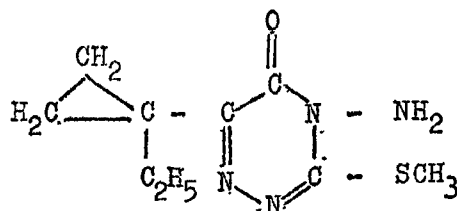
6 g de 3-mercapto-4-amino-6-(1-etilciclopropil)-1.2.4-triazin-5(4H)-ona se disuelven en frío en 14,2 ml de NaOH 2n y 20 ml de H₂O. A esto se añade gota a gota una solución, que consta de 4,8 g de yoduro de metilo y 35 ml de CH₃OH.

20

La solución se agita durante 3 horas a temperatura ambiente, se mezcla con H₂O y a continuación se extrae 3 veces con 50 ml de acetato de etilo cada vez. La fase orgánica se separa, se seca y se concentra totalmente por evaporación. El residuo (5,7 g) se recrystaliza en 70 ml de tolueno: éter de petróleo (40°C hasta 65°C) = 1:1.

Se obtienen de esta manera 4 g de cristales blancos de la fórmula:

25



30

con un punto de fusión de 93°C hasta 95°C.

1 Ejemplo 3

El efecto herbicida de la 4-amino-6-(1-metil-ciclopropil)-3-metiltio-1.2.4-triazin-5-ona se determinó mediante los siguientes ensayos:

5 Efecto herbicida en el caso de aplicación de las sustancias activas antes del brote de las plantas.

En el invernadero se sembraron plantas de ensayo en cajones, a saber plantas de cultivo y malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas. Después de la siembra se roció la sustancia activa según la fórmula I así como un derivado de triazinona, usual en el comercio, en forma de dispersión acuoso-etanólica. La evaluación del efecto obtenido en las plantas brotadas se efectuó 28 días después de la aplicación. Durante el ensayo las plantas se mantuvieron homogéneamente húmedas.

15 La evaluación se efectuó según el índice de 6 notas:

- 1 Plantas no dañadas
- 2 Crecimiento moderado
- 20 3 Planta afectada
- 4 Daño ligero
- 5 Daño intenso
- 6 Daño total

Compuestos ensayados:

25 A: 4-amino-6-ter-butil-3-metiltio-1.2.4-triazin-5-ona (conocido previamente)

B: 4-amino-6-(1-metil-ciclopropil)-3-metiltio-1.2.4-triazin-5-ona (según la presente invención)

1	Planta de ensayo	250 g/ha		500 g/ha	
		A	B	A	B
	<i>Stellaria media</i>	6	6	6	6
	<i>Matricaria inodora</i>	6	6	6	6
5	<i>Galium aparine</i>	1	6	5	6
	<i>Echinochloa crus-galli</i>	6	6	6	6
	<i>Digitaria sanguinalis</i>	6	6	6	6
	<i>Centaurea cyanus</i>	6	6	6	6
	<i>Avena fatua</i>	6	6	6	6
10	<i>Amaranthus retroflexus</i>	6	6	6	6
	<i>Agropyron repens</i>	6	6	6	6
	<i>Apera spica venti</i>	6	6	6	6
	<i>Alopecurus myosuroides</i>	6	6	6	6
15	<i>Agrostis tenuis</i>	5	6	6	6

Para la preparación de agentes herbicidas se combina la sustancia activa con sustancias de vehículo adecuadas y/o agentes de distribución. Esto se efectúa de manera en sí conocida mezclando íntimamente y moliendo la sustancia activa de la fórmula general I con sustancias de vehículo adecuadas, eventualmente con adición de agentes de dispersión o disolventes inertes frente a las sustancias activas. La sustancia activa puede emplearse como agente para espolvorear, agente para esparcir, granulados, granulados de envolvimiento, granulados de impregnación, granulados homogéneos, polvos para rociar (polvos humectables), pastas emulsiones, soluciones o aerosoles.

Para la preparación de formas de tratamiento sólidas (agentes para espolvorear, agentes para esparcir, granulados) la sustancia activa se mezcla con sustancias de

1 vehículo sólidas. El tamaño de grano de las sustancias de
vehículo es para agentes para espolvorear convenientemente
hasta de aproximadamente 0,1 mm, para agentes para espar-
cir de aproximadamente 0,075 hasta 0,2 mm y para granula-
5 dos de 0,2 mm o más. Las concentraciones de sustancia ac-
tiva en las formas de tratamiento sólidas son por regla ge-
neral de 0,5 hasta 80%. A estas mezclas pueden añadirse ade-
más aditivos que estabilizan la sustancia activa y/o sus-
tancias no iónicas, aniónicamente activas y catiónicamente
10 activas, que mejoran por ejemplo la adherencia de la sus-
tancia activa sobre plantas y partes de plantas (pegamentos
y adhesivos) y/o garantizan una mejor humectabilidad (agen-
tes humectantes) así como una mejor dispersabilidad (agen-
tes dispersantes).

15 Concentrados de sustancia activa dispersable en
agua, polvos para rociar (polvos humectables), pastas y
concentrados en emulsión, constituyen agentes que pueden
diluirse con agua hasta llegar a cualquier concentración
deseada. Estos constan de sustancia activa, sustancia de
20 vehículo, eventualmente aditivos que estabilizan la sustan-
cia activa, sustancias tensioactivas y agentes antiespumantes
y eventualmente disolventes. La concentración de sustan-
cia activa en estos agentes es de 5 hasta 80%. Los pol-
vos para rociar (polvos humectables) y las pastas se obtie-
nen mezclando y moliendo hasta la homogeneidad la sustan-
25 cia activa con agentes dispersantes y sustancias de vehí-
culo en forma de polvo en dispositivos adecuados. En algu-
nos casos es ventajoso emplear mezclas de diferentes sus-
tancias de vehículo. Como agentes antiespumantes entran en
consideración por ejemplo siliconas etc. La sustancia acti-
30 va se mezcla, se muele, se tamiza y se hace pasar con los

1 aditivos expuestos anteriormente de manera tal que en el
caso de polvos para rociar la porción sólida no rebase un
tamaño de granos de 0,02 hasta 0,04 y en el caso de pastas
no rebase un tamaño de granos de 0,003 mm. Para la prepara-
5 ción de concentrados en emulsión y pastas se emplean agen-
tes dispersantes, disolventes orgánicos y agua. Los disol-
ventes deben ser prácticamente inodoros, no fitotóxicos,
inertes frente a la sustancia activa y no fácilmente com-
bustibles.

10 Además, los agentes según la invención pueden uti-
lizarse en forma de soluciones. Para esto, la sustancia ac-
tiva de la fórmula general I se disuelve en disolventes or-
gánicos adecuados, mezclas de disolventes o agua. Las so-
luciones han de contener la sustancia activa en un margen
15 de concentración de 1 hasta 20 %.

Granulado

Para la preparación de un granulado al 5 % se em-
plean las siguientes sustancias:

5 partes de sustancia activa conforme a la
fórmula I
20 0,25 partes de epiclorhidrina,
0,25 partes de cetilpoliglicoléter con 8 moles
de óxido de etileno,
3,50 partes de poliglicol ("Carbowax" (R)),
25 91 partes de caolín (tamaño de granos 0,3 hasta
0,8 mm).

La sustancia activa se mezcla con epiclorhidrina
y se disuelve con 6 partes de acetona, tras esto se añaden
poliglicol y cetilpoliglicoléter. La solución obtenida de
esta manera se rocía sobre caolín y a continuación se eva-
30 pora la acetona en vacío.

1 Polvo para rociar

Para la preparación de un polvo para rociar a) al 50 %, b) al 25%, y c) al 10 % se emplean los siguientes componentes:

- 5 a) 50 partes de sustancia activa conforme a la fórmula I
- 5 partes de dibutilnaftilsulfonato sódico,
3 partes de condensado de ácido naftalensulfónico-ácido fenolsulfónico-formaldehído 3:2:1,
- 10 20 partes de caolín,
22 partes de greda de Champagne;
- b) 25 partes de la sustancia activa mencionada anteriormente
- 5 partes de sal sódica de oleilmetiltaurida,
- 15 2,5 partes de condensado de ácido naftalensulfónico-formaldehído,
0,5 partes de carboximetilcelulosa,
5 partes de silicato de potasio y aluminio neutro,
62 partes de caolín;
- 20 c) 10 partes de la sustancia activa mencionada anteriormente
- 3 partes de mezcla de las sales sódicas de sulfatos de alcoholes grasos saturados,
5 partes de condensado de ácido naftalensulfónico-formaldehído,
- 25 82 partes de caolín.

La sustancia activa indicada se extiende sobre las correspondientes sustancias de vehículo (caolín y greda) y a continuación se mezcla y muele. Se obtienen polvos para rociar con excelente humectabilidad y aptitud para

30

140778

1 ser puestas en suspensión. A partir de tales polvos para
rociar pueden obtenerse mediante dilución con agua suspen-
siones con cualquier concentración de sustancia activa deseada. Tales suspensiones pueden emplearse para combatir
5 malezas y malas hierbas, en plantaciones de algodón.

Pastas

Para la preparación de una pasta al 45 % se emplean las siguientes sustancias:

10 45 partes de sustancia activa conforme a la fórmula I
5 partes de silicato de sodio y aluminio,
14 partes de cetilpoliglicoléter con 8 moles de óxido de etileno,
15 1 parte de cetilpoliglicoléter con 5 moles de óxido de etileno,
2 partes de aceite para husillos,
10 partes de poliglicol (Carbowax (R)),
23 partes de agua.

20 La sustancia activa se mezcla íntimamente y se muele con las sustancias aditivas en aparatos adecuados para ello. Se obtiene una pasta, a partir de la cual, mediante dilución con agua, pueden prepararse suspensiones con cualquier concentración deseada.

Concentrado en emulsión

25 Para la preparación de un concentrado en emulsión al 10 % se mezclan entre sí

10 partes de sustancia activa conforme a la fórmula I
15 partes de oleilpoliglicoléter con 8 moles de óxido de etileno,

1

75 partes de isoforona (3,5,5-trimetilciclohex-2-en-1-ona)

5

Este concentrado puede diluirse con agua para formar emulsiones, hasta concentraciones adecuadas. Tales emulsiones son idóneas para combatir malezas y malas hierbas en plantas de cultivo, tales como habas de soja y patatas etc..

10

15

20

25

30

140778

1

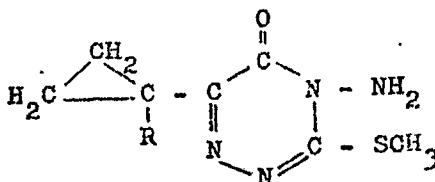
REIVINDICACIONES

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

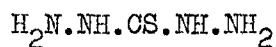
1ª.- Procedimiento para la preparación de nuevos derivados de 1.2.4-triazin-5-ona de la fórmula general



15

en la que R significa un radical iso-propilo, n-propilo, etilo o preferentemente metilo, que se caracteriza porque se condensa de manera conocida en sí en medio ácido el compuesto de la fórmula

20



25

con una ter-alcoholamida de ácido (1-metil-ciclopropil)-glicoxílico, y el producto de reacción se somete a metilación de manera conocida en sí.

30

2ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE 1.2.4-TRIAZIN-5-ONA.

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

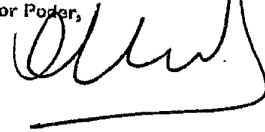
Esta memoria consta de DIECISIETE hojas escri-

1 -tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 08. AGO. 1978

P.A.

Alberto de Elzaburu
For Poder,



5

10

15

20

25

30

VAL

18078
(MLF)