



ESPAÑA

18 ES	11 NUMERO 440.233	19 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 13 AGOSTO 1975	

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES: 21 NUMERO 497.542	32 FECHA 14 Agosto 1974	33 PAIS U.S.A.
---	----------------------------	-------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA ---
------------------------	--------------------------------	---

64 TITULO DE LA INVENCION

"Procedimiento de preparaci3n de derivados carbamato"

71 SOLICITANTE (S)

ROHM AND HAAS COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Independence Mall West, Filadelfia, Pensilvania 18914, U.S.A.

72 INVENTOR (ES)

Edward Essex Kilbourn y Ernest Dieter Weiler

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

M. Curell Suñol

74-26-SPA
EX-GB-IV

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

por VEINTE años

solicitada en España a favor de ROHM AND HAAS COMPANY, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en Independence Mall West, Filadelfia, Pensilvania 18914, U.S.A., por "Procedimiento de preparación de derivados carbamato", con prioridad de la solicitud norteamericana 497.542 de fecha 14 agosto 1974. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La invención se refiere a la preparación de ciertos carbamatos 3-piridilmetílicos N-fenilsustituidos-N-sustituidos y de sus sales y complejos de sales metálicas. Son útiles para el control y el exterminio de roedores que constituyen plagas. - - - - -

10. Los compuestos preparados según esta invención son roedoricidas eficaces en una sola dosis, aunque se mantienen relativamente seguros para el uso como roedoricidas en presencia de especies de animales, distintas de los roedores, que pudieran ingerir inadvertidamente cantidades limita

das del compuesto. - - - - -

La rata común, Rattus norvegicus, es perniciosa y plantea constantemente una seria amenaza a la salud y al bienestar del hombre. Las ratas y los ratones son animales destructores y una seria molestia que provoca anualmente da

5. ños por millones de dólares a las granjas, los cultivos agrícolas, las viviendas, las instalaciones de tratamiento de alimentos y otras muchas actividades. Cada año las ratas muerden en Estados Unidos por lo menos a 14.000 personas

10. (probablemente hasta 60.000) según el Public Health Service de Estados Unidos y se sabe que transmiten más de 35 enfermedades contagiosas incluyendo la peste bubónica, la triqui

15. nosis, el tifus, la fiebre por mordedura de ratas, la disentería amoébrica, la tuberculosis, la ictericia infecciosa y las rabias. Durante los años 1898 a 1923 las plagas propaga

das por las ratas causaron casi 11 millones de muertes. - -

El uso de roedoricidas, fumigantes, pulverizaciones y trampas son los métodos principales empleados para el control de los roedores. La expresión "roedores" se refiere

20. no sólo a los miembros del orden Rodentia sino también a los del lagomorpha que provocan peligros para la salud o pérdidas económicas a menos que se mantengan bajo control. Los roedoricidas pueden utilizarse en forma de un polvo de rastreo o de un cebo o pueden aplicarse como pulverización

25. sobre los alimentos naturales de los roedores. Los roedori-

- cidas utilizados como cebo son de dos clases: de una sola dosis y de dosis múltiple. Usualmente se eligen los roedoricidas de dosis múltiple en vez de los roedoricidas de una sola dosis puesto que aquéllos han sido anteriormente más seguros que los roedoricidas de una sola dosis disponibles.
5. Muchos roedoricidas de dosis múltiple son anticoagulantes, incluyendo ciertos compuestos diferentes de 4-hidroxicumarina y 1,3-indandiona. Estos roedoricidas de dosis múltiples, empleados en pequeñas cantidades diarias, tienen un
10. efecto letal sobre las ratas y los ratones después de agotadas las reservas del hígado en vitamina K. Los anticoagulantes son menos eficaces con los ratones que con las ratas puesto que probablemente los ratones comen pequeños bocados y pueden no ingerir una cantidad de cebo tratada adecuada para que éste tenga un efecto letal. Sería muy deseable un roedoricida de una sola dosis que fuera relativamente seguro con respecto a la persona que manipulara el material y con respecto a las especies de animales que no se deseara eliminar pero que, sin embargo, se mantuviera suficientemente eficaz contra varios roedores nocivos. - - - -
15. 20.

Muchos compuestos son tóxicos para los roedores. Sin embargo, muy pocos de estos compuestos son adecuados para utilizar como roedoricidas debido a que es necesario que el roedor consuma voluntariamente una cantidad suficiente del veneno aunque pueda también estar a su disposición suficiente alimento sin tratar. En los roedoricidas cebo, la

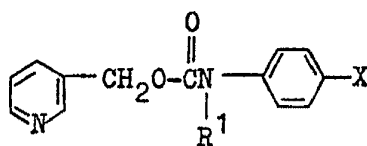
25.

clave del éxito reside en la aceptación del alimento y en todos los roedoricidas son sumamente importantes la seguridad y la eficacia. - - - - -

5. Los N-[4-ciano-(ó metilmercapto- ó nitro-)fenil] carbamatos de 3-piridilmetilo son roedoricidas conocidos; véase por ejemplo la patente belga 796.753. - - - - -

10. Sin embargo, los requisitos estructurales para una actividad roedoricida excelente de esta clase de carbamatos son muy precisos e imprevisibles. Esto es particularmente cierto para carbamatos del tipo que tienen dos sustituyentes en el nitrógeno del carbamato. Normalmente sólo puede tolerarse una sola substitución en este nitrógeno con un grupo fenilo N-substituido. - - - - -

15. Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de derivados carbamato y, específicamente, para la preparación de un compuesto de la fórmula: - - - - -



20. en que X es ciano, metiltio o nitro y R¹ es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alilo, bencilo o 2-tenilo; o una sal o complejo de sal metálica del mismo, caracterizado porque un

- compuesto de la fórmula $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{CH}_2\text{OH}$ (I) se hace reaccionar con un compuesto elegido del grupo formado por los de las fórmulas $\text{Z}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$ (II) y COCl_2 (III) y, si el compuesto elegido es el de la fórmula (III), el producto se hace reaccionar entonces con una amina de la fórmula $\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$ (IV), o dicho compuesto de la fórmula (I) se convierte en un compuesto elegido del grupo formado por los ésteres ariloxifor maticos y los formatos triazo, haciéndose reaccionar entonces el compuesto así obtenido con una amina de la fórmula (IV); siendo, en las anteriores fórmulas, R^1 y X como se han definido al principio y siendo Z un alcóxido o fenóxido de cloro. - - - - -
- 5.
- 10.

- Se darán ahora, sólo a título de ilustración y en los siguientes Ejemplos, realizaciones preferidas del procedimiento para preparar los compuestos según la invención. -
- 15.

Ejemplo 1

Preparación de N-metil-N-(4-cianofenil)carbamato de 3-piridilmetilo

- A una disolución de 3-piridilcarbinol (4,3 g, 0,0392 moles) en 200 ml de monometiléter de etilenglicol ("glyme") se le añadió una dispersión al 57% de hidruro sódico en aceite (1,7 g, 0,0392 moles). Después de calmada la reacción exotérmica y de cesado el desprendimiento de hidró
- 20.

- geno se añadió gota a gota una disolución de cloruro de N-metil-N-(4-cianofenil)carbamoilo en 30 ml de "glyme". Se formó una suspensión que se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas. La mezcla de reacción se vertió en 700 ml de agua. El producto de reacción se extrajo con dicloruro de metileno y el extracto se secó sobre sulfato magnésico y se concentró. El residuo era un aceite que se solidificó. Este se recristalizó a partir de hexano para dar 1,5 g de sólido que fundía a 82-84,5°C. Este sólido constituyó un rendimiento de 14,4% de N-metil-N-(4-cianofenil)carbamato de 3-piridilmetilo. - - - - -

Ejemplo 2

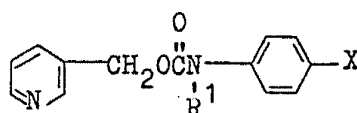
Preparación de N-metil-N-(4-metiltiofenil)carbamato de 3-piridilmetilo

15. Se añadió gota a gota una disolución de 3-piridilcarbinol (2,4 g, 0,0222 moles) en trietilamina (2,24 g, 0,0222 moles) a una disolución de cloruro de N-metil-(4-metiltiofenil)carbamoilo en 150 ml de benceno. La mezcla de reacción se calentó a temperatura de reflujo durante aproximadamente 1 hora y luego se dejó reposar durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se lavó con agua y se separó la capa de benceno, se secó sobre sulfato magnésico y se concentró al vacío para dar un aceite que se solidificó. El producto se recristalizó a partir de metilciclohexano para dar 2,6 g de sólido que fundía a 100-102°C. Es-

to constituyó un rendimiento de 40,5% de N-metil-N-(4-metil
tiofenil)carbamato de 3-piridilmetilo. - - - - -

Las Tablas I y II dan la descripción y los datos
analíticos de éstos y de los otros Ejemplos. - - - - -

Tabla I




<u>Ejemplo</u>	<u>R¹</u>	<u>X</u>	<u>Punto de fusión (°C)</u>
1	CH ₃	CN	82-84,5
2	CH ₃	-SCH ₃	100-102
3	CH ₃	NO ₂	108-111
4	C ₄ H ₉ ⁻ⁿ	CN	78,5-81,5
5	C ₄ H ₉ ⁻ⁿ	NO ₂	aceite
6	-CH ₂ CH=CH ₂	CN	52-56
7	-CH ₂ CH=CH ₂	NO ₂	aceite
8	-CH ₂ C ₆ H ₅	CN	108-110
9	-CH ₂ C ₆ H ₅	-SCH ₃	aceite
10	-CH ₂ C ₆ H ₅	NO ₂	aceite
11	-CH ₂ - 	NO ₂	aceite
Prepara ción com parativa	C ₈ H ₁₇ ⁻ⁿ	NO ₂	aceite

Tabla II

Datos analíticos de los Ejemplos

<u>Ejemplo</u>	<u>Fórmula em pírica</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
1	$C_{15}H_{13}N_3O_2$	66,9 (67,4)	4,8 (4,9)	15,5 (15,7)
2	$C_{15}H_{16}N_2O_2S$	62,5 (62,5)	5,7 (5,6)	9,8 (9,7)
3	$C_{14}H_{13}N_3O_4$	58,5 (58,5)	4,7 (4,6)	14,9 (14,6)
4	$C_{18}H_{19}N_3O_2$	69,7 (69,9)	6,1 (6,2)	13,8 (13,6)
5	$C_{17}H_{19}N_3O_4$	61,1 (62,0)	5,9 (5,8)	12,7 (12,8)
6	$C_{17}H_{15}N_3O_2$	69,8 (69,6)	5,5 (5,2)	14,4 (14,3)
7	$C_{16}H_{15}N_3O_4$	61,2 (61,3)	5,0 (5,8)	13,2 (13,4)
8	$C_{21}H_{17}N_3O_2$	73,3 (73,7)	5,2 (5,0)	12,1 (12,2)
9	$C_{21}H_{20}N_2O_2S$	68,8 (69,2)	5,7 (5,5)	7,9 (7,7)
10	$C_{20}H_{17}N_3O_4$	* *		
11	$C_{18}H_{15}N_3O_4S$	* *		

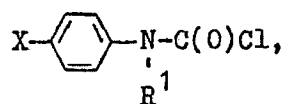
* El valor entre paréntesis es el calculado a partir de la fórmula empírica.

5. *** La identidad de estos productos se estableció por medio de sus espectros de rnm y de infrarrojos y por cromatografía en capa delgada que demostraron que sólo se halla ba presente un componente.

10. El 3-piridilcarbinol intermedio es un producto del comercio. Los cloruros de N-(hidrocarbilo)-N-(p-fenilsubs tituido)carbamoilo intermedios se prepararon por medio de la bien conocida reacción de amina secundaria con fosgeno en un disolvente inerte a temperatura ambiente. Una referen

5. cia típica para esta reacción general es Slocombe et al. J. Am. Chem. Soc. 72, 1888 (1970). En todos los casos el espectro de infrarrojos demostró la presencia del grupo carbonilo. Las siguientes tablas dan datos pertinentes para los cloruros de carbamoilo utilizados en esta invención, todos los cuales son compuestos nuevos. - - - - -

Tabla III



Intermedios de cloruro de carbamoilo

<u>Utilizados en el ejemplo</u>	<u>R¹</u>	<u>X</u>	<u>Rendimiento %</u>
1	metilo	CN	35
2	metilo	-SCH ₃	100
3	metilo	NO ₂	85
4	<u>n</u> -butilo	CN	99
5	<u>n</u> -butilo	NO ₂	100
6	alilo	CN	100+
7	alilo	NO ₂	100
8	bencilo	CN	86
9	bencilo	-SCH ₃	87
10	bencilo	NO ₂	99
11	2-tenilo	NO ₂	100
Preparación comparativa	<u>n</u> -octilo	NO ₂	100

Los carbamatos preparados según esta invención pueden convertirse en sus nuevas sales de ácido con un ácido fuerte inorgánico u orgánico. Los ácidos fuertes típicos incluyen el bromhídrico, clorhídrico, fluorhídrico, nítrico, fosfórico, sulfúrico, cloracético, oxálico, maleico, succínico y p-toluensulfónico. - - - - -

5.

Los carbamatos preparados según esta invención reaccionan con sales metálicas en disolución para dar complejos de sales metálicas. Las sales típicas que reaccionan de esta manera son bromuros, cloruros, nitratos, sulfatos, acetatos y oxalatos de calcio, de cobalto, cúpricos, manganosos y de zinc. - - - - -

10.

Los compuestos preparados según la presente invención pueden formularse para constituir cualesquiera de las composiciones roedoricidas usuales, tales como cebos, polvos de rastreo y pulverizaciones ("sprays"). Un cebo comprende usualmente un portador o vehículo comestible y el ingrediente activo, opcionalmente con uno o más ingredientes adicionales, tales como conservantes para prevenir la infección de insectos, el crecimiento de mohos o la rancidez, un adhesivo, un tensoactivo, un aglutinante y una materia para dar sabor. El vehículo comestible puede ser cualquier alimento para roedores, de origen animal, mineral o vegetal, tales como materia semihúmeda, como alimentos en conserva para gatos o perros, trigo u otro cereal mojado, galleta de salchicha mojada, harina de pescado, vegetales y frutas, o desper

15.

20.

25.

dicios tales como de manzanas, huevos, tocino; entre los aglutinantes apropiados se incluyen estearato de magnesio y etilcelulosa. Generalmente se prefiere utilizar un vehículo comestible seco puesto que éste se conserva aceptable por períodos más largos. El vehículo seco puede estar formado por uno o más productos alimenticios o comestibles naturales, tales como carne, pescado o vegetales deshidratados, maíz integral molido, avena cortada, azúcar, melazas, jarabes, arroz, aceites vegetales y otros comestibles, sal, fruta seca, harina de pescado, galleta de salchicha, pan, harina, residuos de grasas o trigo. Cuando se requiera para la utilización en lugares húmedos, la matriz puede tener un material hidrófobo tal como cera parafínica o un polímero acrílico. - - - - -

15. Los roedoricidas pueden incorporarse en formulaciones de cebos, ya sea solos o combinados con otros materiales roedoricidas o pesticidas. Cuando se utilizan como el único ingrediente activo en cebos, los roedoricidas preparados según la invención pueden utilizarse a cualquier concentración letal efectiva. - - - - -

20. La composición puede contener un formador de película, una cera o un material plástico. - - - - -

25. Las composiciones roedoricidas preparadas según la invención pueden también tomar la forma de artículos que los roedores atacan habitualmente, impregnándolos con roedo

- ricidas preparados según la invención. Estos artículos pueden ser, por ejemplo, cuerda de embalaje, cordón, cordel, sacos, plásticos o cartón o láminas de papel, bolsas, cajas, películas u otros materiales de embalaje, tubos de plástico, conducciones, desagües y equipos de drenaje, hilos y vellones de lana, láminas o tejidos. Las composiciones pueden estar en forma de composiciones que formen película, tales como pinturas y pulimentos, de aglutinantes o de impregnantes. - - - - -
- 5.
10. Dependiendo de la susceptibilidad de los roedores a la sustancia tóxica y a la cantidad de cebo formulado generalmente consumido, pueden emplearse concentraciones tan bajas como 0,1%. Un cebo típico contiene usualmente entre un 0,5% y 1,5% de la sustancia tóxica en peso, pero puede
15. contener de 0,1 a 99,5% de la misma. Las ratas, los ratones y otros roedores aceptan perfectamente los roedoricidas preparados según la invención cuando se les ofrece una libre elección entre una ración básica sin tratar y un cebo que contiene uno o más de los compuestos preparados según la invención. Uno de los ejemplos que seguirán describe la formulación de un cebo apropiado, aunque desde luego pueden preverse amplias variaciones en la formulación para condiciones diferentes de uso. - - - - -
- 20.

Formulación de cebo

25. Un carbamato de 3-piridilmetilo preparado según es

ta invención se mezcló con la ración básica en una mezcladora de laboratorio Waring para formar 50 gramos de una premezcla homogénea. La cantidad del compuesto utilizada se determinó por medio de los porcentajes de material activo deseados en el alimento. La fórmula para la ración básica es como sigue, expresándose todos los porcentajes en peso: - -

5.

Maíz molido crudo	65%
Avena cortada	25%
Azúcar en polvo	5%
Aceite de maíz	5%

10.

Los 50 gramos de la premezcla que contenía el tóxico se mezclaron entonces con 450 g adicionales de ración básica. Estos componentes se mezclaron en una mezcladora Little Ford Lodge durante tres minutos. - - - - -

- - - - -

15.

Los polvos de rastreo, que son particularmente eficaces contra los ratones, pueden comprender uno o más de los roedoricidas en forma finamente pulverulenta o en una mezcla con un vehículo en polvo, por ejemplo, talco, azúcar, polvo de leche, harina de maíz indio, harina de pescado, almidón de maíz, harina de trigo y bentonita o cualquier combinación de los mismos que tienda a provocar que los animales contaminados con la preparación se laman más intensamente. En los polvos de rastreo, los compuestos roedoricidas prepa

20.

rados y utilizados según esta invención pueden incorporarse en cantidades de 100% a 0,1% en peso con una formulación adecuada. El siguiente ejemplo describe la preparación de un polvo de rastreo adecuado. - - - - -

5. Polvo de rastreo

El compuesto activo se pulveriza finamente por medio de un mortero para formar un polvo de rastreo activo al 100%. Para formar un material activo al 5% puede mezclarse con azúcar de confitero en una relación de 1 a 19 y a otras relaciones para otros niveles de compuesto activo. - - - -

10.

Los compuestos se valoraron preliminarmente por lo que se refiere a su capacidad de matar ratas albino (Rattus norvegicus) por administración oral a dos ratas a una dosis de 50 mg/kg o más. En el ensayo normal, el efecto sobre las ratas se observa en un período de 14 días. La Tabla IV, Parte A, da los resultados con los ejemplos típicos de esta invención. En esta tabla el tiempo dado entre paréntesis indica el momento en que murieron las ratas. - - - -

15.

Uno de los ensayos secundarios más significativos es el ensayo normalizado conocido como "de preferencia apareada". En este ensayo a los roedores se les da a escoger libremente entre el cebo tratado y el no tratado en jaulas individuales o en un "depósito" común. Tal ensayo se aproxima mucho a las condiciones prácticas del uso. - - - - -

20.

Cuando estaban enjaulados individualmente, se proporcionaron a los roedores dos recipientes de alimentación y recipientes o dispositivos independientes de agua. Cuando estaban enjaulados en un "depósito" común se ofreció a los

5. roedores una pluralidad de recipientes de alimentación y de dispositivos de agua. La ración básica se ofrecía en exceso respecto a las necesidades diarias de alimentación en cada uno de los dos alimentadores, el uno tratado con el compuesto de ensayo y el otro sin el compuesto de ensayo. Para cada ensayo se utilizaron números iguales de ambos sexos. - - - - -

El peso bruto de cada recipiente de alimento y su contenido se determinaron diariamente y se volvieron al peso original por adición del complemento de la dieta dada.

15. La posición del cebo y de los recipientes de dieta de laboratorio en la jaula se invirtieron cada 24 horas para compensar cualquier hábito de posición de alimentación de la rata. Los roedores de ensayo podían elegir libremente entre el alimento tratado y el no tratado. Las mortalidades se registraron diariamente. - - - - -

Para satisfacer los criterios necesarios para un producto de dosis única, un roedoricida debe matar, en este ensayo inicial, 75% de las ratas dentro de 8 días, en el caso en que el cebo envenenado se halle disponible durante las primeras 72 horas de este período. - - - - -

- 25.

Los resultados de los ensayos representativos de preferencia apareada con varios niveles de dosis en roedores enjaulados individualmente se dan en la Tabla IV, Parte B. - - - - -

Tabla IV

Datos de actividad roedoricida

A. Toxicidad oral

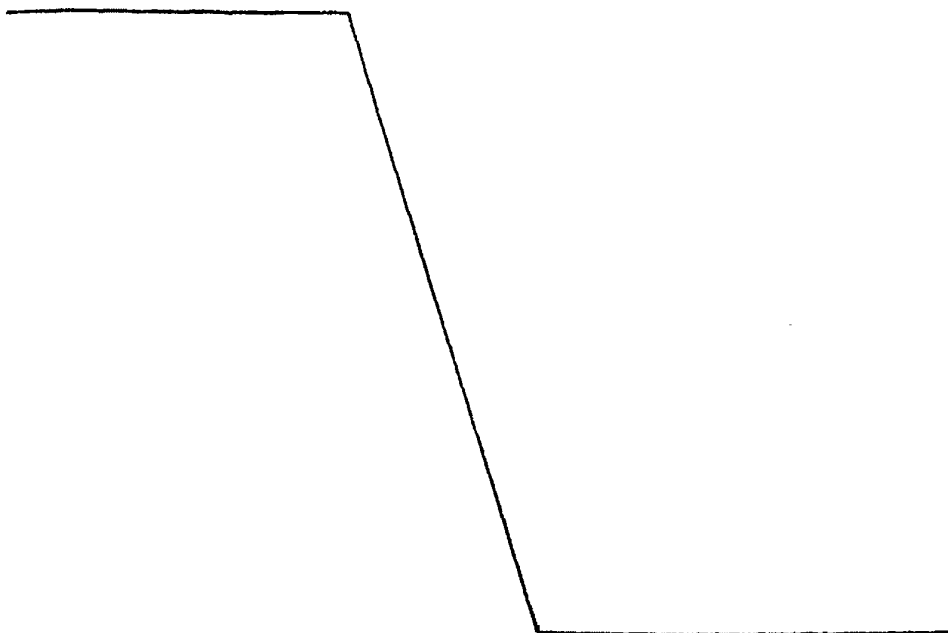
<u>Ejemplo</u>	<u>Dosis (mg/kg)</u>	<u>Mortalidad</u> <u>Nº muertes/Nº total</u>	
1	50	1/2	(5 días)
	200	2/2	(20 horas)
2	50	2/2	(5 horas)
3	50	2/2	(18 horas)
4	50	2/2	(5 horas)
5	200	2/2	(2 horas)
6	200	2/2	(7 días)
7	50	2/2	(18 horas)
8	200	2/2	(24 horas)
9	200	2/2	(24 horas)
10	80	2/2	(3 horas)
11	50	2/2	(3 horas)
	200	2/2	(3 horas)
Preparación comparativa	200	0/2	

Tabla IV (continuación)

B. Ensayos de preferencia apareada

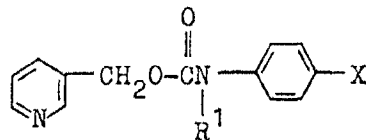
<u>Ejemplo</u>	<u>Roedor</u>	<u>Compuesto en la ración básica (ppm)</u>	<u>Mortalidad N° muertes/N° total</u>
2	Rata albino	10.000	1/2
3	Rata albino	10.000	2/2
	Rata de noruega	20.000	1/2
4	Rata albino	10.000	0/2

A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de preparación de derivados carbamato y, más particularmente, para la preparación de un compuesto de la fórmula: - - - - -



5. en que X es ciano, metiltío o nitro y R¹ es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alilo, bencilo o 2-tenilo; o una sal o complejo de sal metálica del mismo, caracterizado porque un compuesto de fórmula (I) se hace reaccionar con un compuesto elegido del grupo formado por los de las fórmu
10. las (II) y COCl₂ (III) y, si el compuesto elegido es el de la fórmula (III), el producto se hace reaccionar entonces con una amina de la fórmula (IV), o dicho compuesto de la fórmula (I) se convierte en un compuesto elegido del grupo formado por los ésteres ariloxiformáticos y los formatos triazo, haciéndose reaccionar entonces el compuesto así obtenido con una amina de la fórmula (IV); siendo, en las anteriores fórmulas, R¹ y X como se han definido al principio y siendo Z un alcóxido o fenóxido de cloro. -
- 15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caract

terizado porque R^1 es alquilo con C_1 a C_4 . - - - - -

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque R^1 es metilo. - - - - -

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque X es nitro. - - - - -

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R^1 es alilo. - - - - -

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R^1 es bencilo. - - - - -

10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R^1 es 2-tenilo. - - - - -

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque X es ciano. - - - - -

15. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque X es metiltio. - - - - -

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque X es nitro. - - - - -

11.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE DERIVADOS CARBAMATO". - - - - -

20. Todo ello conforme se describe y reivindica en la

presente memoria que consta de veinte hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 13 AGOSTO 1975

P.A. M. CURELL SUÑOL



maf.