

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 471.976	(10) A1
(21)	FECHA DE PRESENTACION 22 JULIO 1978	

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

**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO CI-1757	(32) FECHA 25 Julio 1977	(33) PAIS Hungria
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA ---
(24) TITULO DE LA INVENCION "Procedimiento para la fabricación de derivados de N-acil-pirrol-2,5-diona"		
(71) SOLICITANTE (ES) CHINOIN GYÓGYSZER ÉS VEGYÉSZETI TERMÉKEK GYÁRA RT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1-5 Tó-utca, Budapest, Hungria		
(72) INVENTOR (ES) Jenő Seres, Istvánné Daroczi, Janosné Varkonyi, Gábor Horvath, Ildikó Szilagyi y Béláné Radvány		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE M. Curell Suñol		

23328/77/KY/Vné  
EX-HU-IV

UNE A:4 MOD. 3108

*esta copia es valida*

UTILICÉSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

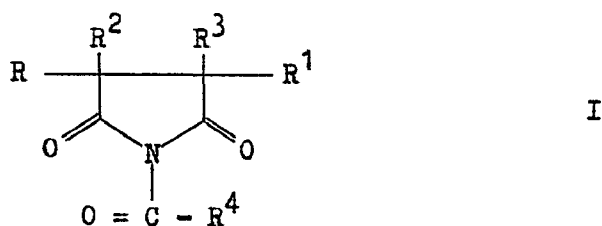
P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

por VEINTE años

5. solicitada en España a favor de CHINOIN GYÓGYSZER ÉS VEGYÉSZETI TERMÉKEK GYÁRA RT., de nacionalidad húngara, domiciliada en 1-5 Tó-utca, Budapest, Hungría, por "Procedimiento para la fabricación de derivados de N-acil-pirrol-2,5-diona", con prioridad de la solicitud húngara CI-1757 de fecha 25 Julio 1977. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

10. La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de derivados de N-acil-pirrol-2,5-diona, saturados o parcialmente saturados, de la fórmula general I, - - - - -



en la que: - - - - -

15. R representa un grupo amino, un grupo fenilamino sustituido

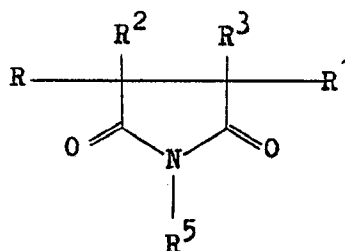
eventualmente por uno o más átomos de halógeno, alquilo inferior o alcoxi, un grupo fenilalquil(inferior)amino substituido por un grupo alquilendioxi inferior, un grupo alquilamino con 2-10 átomos de carbono, un grupo naftilamino, un grupo cicloalquilamino con 5-7 átomos de carbono o un grupo furfurilamino, - - - - -

5.  $R^1$  representa un átomo de hidrógeno o halógeno, o un grupo fenilo, un grupo feniltio o fenilsulfonilo substituido eventualmente con alquilo inferior, un grupo alquiltio con 1-6 átomos de carbono, un grupo cicloalquiltio con 5-7 átomos de carbono, o un grupo benciltio, - - - - -

$R^2$  y  $R^3$  o bien significan conjuntamente otro enlace carbono-carbono, o bien  $R^2$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior y  $R^3$  es un átomo de hidrógeno y

15.  $R^4$  representa un grupo alquilo inferior o alcoxi o un grupo fenilo, - - - - -

caracterizado porque se transforman derivados saturados o parcialmente saturados de pirrol-2,5-diona de la fórmula general II - - - - -



II

en la que R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> tienen el mismo significado que se da arriba y R<sup>5</sup> representa un átomo de hidrógeno o de metal alcalino en presencia o en ausencia de disolventes y/o de agentes de unión de ácido con medios de acilación de la fórmula general III - - - - -

5.



en la que R<sup>4</sup> tiene el significado que se da arriba y X representa un átomo de halógeno o un grupo de la fórmula general R<sub>4</sub>-COO. - - - - -

10.

Según otro aspecto de la invención, la reacción se conduce en un exceso del compuesto de la fórmula general III, en la que R<sup>4</sup> y X tienen el significado que se da arriba. - -

Según otro aspecto de la invención, la reacción se realiza en presencia de acetona. - - - - -

15.

Según otro aspecto de la invención, para la fabricación de compuestos de la fórmula general I, en la que R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> tienen el mismo significado que se da arriba y R<sup>4</sup> representa un grupo alcoxi inferior, la acilación se realiza con ésteres de ácido clorofórmico como compuestos de la fórmula general III. - - - - -

20.

Según otro aspecto de la invención, para la fabricación de compuestos de la fórmula general I, en la que R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> tienen el significado que se da arriba, y R<sup>4</sup> re-

presenta un grupo metilo, se utiliza anhídrido de ácido acético como medio de acilación de la fórmula general III. - -

5. Según otro aspecto de la invención, la reacción se realiza, en su caso, en presencia de un agente de unión de ácido. - - - - -

Según otro aspecto de la invención, la reacción se realiza, en su caso, en presencia de acetona. - - - - -

10. Los compuestos de la fórmula general I presentan una valiosa actividad herbicida y pueden emplearse así como ingredientes activos de composiciones agroquímicas. - - - -

15. Los compuestos de la fórmula I pueden formularse con otros agentes y la formulación presenta actividad herbicida. Las substancias pueden utilizarse además sin formulación como productos intermedios en la síntesis de otros compuestos. - - - - -

La ventaja del procedimiento de la invención es que da un método simple y directo de preparación de los compuestos de la fórmula general I, que ofrece productos finales puros adecuados para ulterior uso. - - - - -

20. Los compuestos utilizados como materiales de partida pueden prepararse por métodos conocidos en sí. La 3-bromo maleinimida y las aminas apropiadas se hicieron reaccionar a

- fin de obtener derivados 3-aminosustituidos (Ber., 21, 2718 [1888], Gazz. Chim. Ital. 65, 1221 [1935]). Las maleinimidias 3,4-disustituidas se prepararon según Tetrahedron 24, 4051 (1968), J. Org. Chem. 26, 2032 (1961), J. Amer. Soc. Chem., 80, 1385 (1958). Las succinimidias 3-sustituidas se prepararon según J. Org. Chem., 26, 787 (1961). - - - - -
- 5.

Otros detalles de la invención se ilustran por medio de los siguientes Ejemplos sin que el alcance de la invención quede limitado a los Ejemplos. - - - - -

10.

Ejemplo 1

- Se disuelven 7,52 g (0,04 mol) de 3-fenilaminomaleinimida en 280 ml de acetona bajo agitación y simultáneamente se añaden bajo agitación 6,48 g (0,06 mol) de clorofornato de etilo y 6,06 g (0,06 mol) de trietilamina, gota a gota. La temperatura de la mezcla se mantiene a 25-30°C durante la adición de las anteriores sustancias. La mezcla se agita entonces durante 1,5 horas a temperatura ambiente y se calienta bajo reflujo durante 10 minutos. Entonces la mezcla se deja reposar durante la noche y el clorhidrato de trietilamina precipitado se separa por filtración. Las aguas madres que contienen acetona se evaporan hasta la sequedad. La sustancia amarilla cristalina obtenida se lava con 2 x 15 ml de agua y se separa por filtración. Después del secado puede recristalizarse, si se desea, 3-fenilamino-N-carbetoximaleinimida bruta a partir de acetato de etilo o de alcohol absolu-
- 15.
- 20.
- 25.

to. - - - - -

Rendimiento: 7,6 g, (73%), p.f.: 168-172°C. - - - - -

Ejemplo 2

5. Se disuelven 1,88 g (0,01 mol) de 3-fenilaminomalei-  
nimida en 70 ml de acetona. A esta mezcla se le añaden gota  
a gota y bajo agitación 1,17 g (0,015 mol) de cloruro de ace-  
tilo y 1,51 g (0,015 mol) de trietilamina. En el curso de la  
adición la temperatura de la mezcla de reacción se mantiene  
a 25-35°C. La mezcla de reacción se agita entonces durante  
10. 2,5 horas a temperatura ambiente y se calienta durante 1,5  
horas y se deja reposar a temperatura ambiente durante la no-  
che. El producto se precipita junto con clorhidrato de trie-  
tilamina. La mezcla cristalina se filtra y se lava con 2 x 5  
ml de agua. La substancia cristalina amarilla se recristali-  
15. za después del secado a partir de acetona o dioxano. Se ob-  
tiene 3-fenilamino-N-acetilmaleinimida. - - - - -  
Rendimiento: 0,85 g (36,9%); p.f.: 217-219°C. - - - - -

Ejemplo 3

20. Se disuelven 3,76 g (0,02 mol) de 3-fenilaminoma-  
leinimida bajo calentamiento en 60 ml de anhídrido de ácido  
acético. La disolución se calienta bajo reflujo durante 5 ho-  
ras y se deja reposar durante una noche. Los cristales de co-  
lor amarillo pálido precipitados se filtran y se lavan con  
3 x 10 ml de agua. La 3-fenilamino-N-acetilmaleinimida obte-

nida se recristaliza, si se desea, después de secar a partir de acetona o dioxano. - - - - -  
Rendimiento: 4 g (86%); p.f.: 218-219°C. - - - - -

Ejemplo 4

5. Se disuelven 1,88 g (0,01 mol) de 3-fenilaminomaleinimida en 70 ml de acetona bajo agitación. A esta mezcla se le añaden gota a gota y bajo simultánea agitación 2,1 g (0,015 mol) de cloruro de benzofilo y 1,51 g (0,015 mol) de trietilamina. La temperatura se mantiene a 25-30°C durante la adición. La mezcla se agita entonces durante 2,5 horas a temperatura ambiente y se calienta durante 1,5 horas. La mezcla se deja reposar durante la noche. El producto se precipita junto con clorhidrato de trietilamina. La mezcla cristalina se filtra y se lava con 2 x 10 ml de agua. Después de secar se obtiene un producto cristalino amarillo que puede recristalizarse a partir de cloroformo o acetona, si se desea. Se obtiene 3-fenilamino-N-benzoilmaleinimida. - - - - -  
10. Rendimiento: 1,24 g (42,4%); p.f.: 238-41°C. - - - - -  
15.

Ejemplo 5

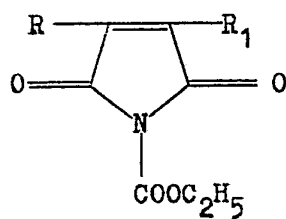
20. Se disuelven 4,44 g (0,15 mol) de 3-fenilamino-4-feniltiomaleinimida en 60 ml de acetona bajo agitación. A la mezcla enfriada con hielo-agua se le añade una mezcla de 1,95 ml (0,025 mol) de cloroformato de metilo y 2,25 ml (0,016 mol) de trietilamina, bajo agitación. La mezcla se

5. agita entonces durante otras 3 horas bajo refrigeración con hielo-agua. El clorhidrato de trietilamina precipitado se se para por filtración. Las aguas madres que contienen acetona se evaporan hasta la sequedad. Los cristales anaranjados así obtenidos se lavan con 3 x 5 ml de éter de petróleo. Después de secar la 3-fenilamino-4-feniltío-N-carbomatoximaleinimida obtenida se recrystaliza opcionalmente a partir de metanol. Rendimiento: 4,55 g (85%); p.f.: 156-157°C. - - - - -

Ejemplo 6

10. Se disuelven 18,9 g (0,1 mol) de 3-fenil-3-metil-succinimida bajo agitación en 100 ml de acetona. A esta mezcla se le añaden gota a gota y bajo agitación 16,2 g (0,15 mol) de cloroformato de etilo y 15,1 g (0,15 mol) de trietilamina. La temperatura de la mezcla se mantiene a 25-30°C durante la adición. Entonces la mezcla se agita a temperatura ambiente y se calienta bajo reflujo durante 10 minutos. La mezcla se deja reposar durante la noche y la trietilamina precipitada se separa por filtración. Las aguas madres que contienen acetona se evaporan hasta la sequedad. El aceite residual precipita al enfriar. La substancia cristalina casi blanca obtenida se lava con agua y se separa por filtración. Después de secar la 3-fenil-3-metil-N-carbetoxisuccinimida obtenida se recrystaliza opcionalmente a partir de alcohol al 96%. - - - - -
15. Rendimiento: 13,75 g (52%); p.f. 32-34°C. - - - - -
- 20.
- 25.

Los siguientes compuestos de la fórmula general -



VII

de la Tabla 1 se preparan según el Ejemplo 1 a partir de las correspondientes maleinimidias substituidas. - - - - -

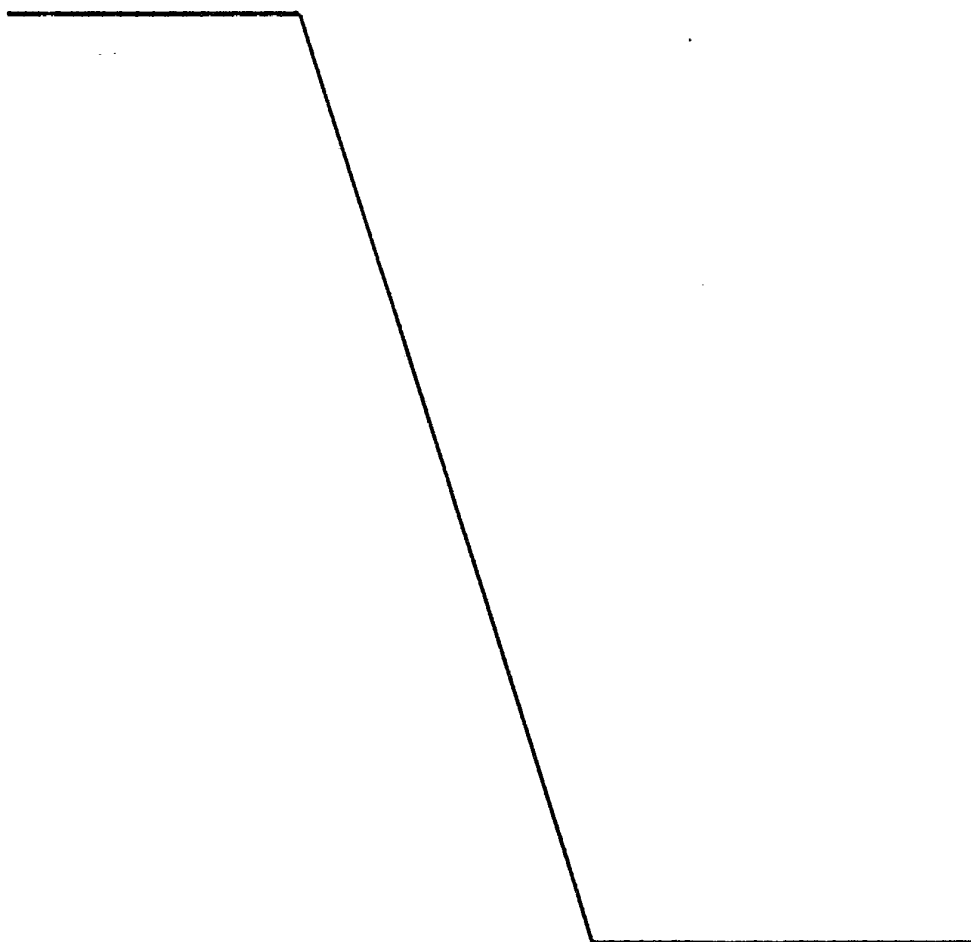


Tabla 1

Ejemplo	R	R <sub>1</sub>	Rendimiento %	p.f.: °C
7.	hidrógeno	4-metilfenilamino-	85,7	186-89
8.	hidrógeno	4-metoxifenilamino-	70	166-69
9.	hidrógeno	4-clorofenilamino-	63	230-248
10.	hidrógeno	4-bromofenilamino-	78	240-45
11.	hidrógeno	bencilamino-	68,4	86-90
12.	hidrógeno	2-(3,4-dimetoxifenil)-etilamino-	68,9	108-112
13.	hidrógeno	n-butilamino-	90	77-80
14.	hidrógeno	ciclohexilamino-	92	92-96
15.	cloro	amino-	80	174-80
16.	cloro	fenilamino-	84	120-26
17.	cloro	4-metilfenilamino-	81	135-40
18.	cloro	4-metoxifenilamino-	84,3	158-163
19.	cloro	4-clorofenilamino-	76,8	190-99
20.	cloro	3-clorofenilamino-	53,6	150-161
21.	cloro	3,5-diclorofenilamino-	89	200-207
22.	cloro	4-bromofenilamino-	87	190-98

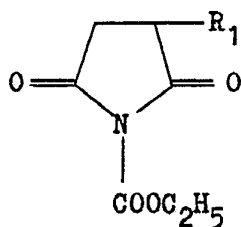
Tabla 1 (cont.)

Ejemplo	R	R <sub>1</sub>	Rendimiento %	p.f.: SC
23.	cloro	2-naftilamino-	74	170-75
24.	fenil-	fenilamino-	83	132-34
25.	feniltfo-	fenilamino-	85,6	133-35
26.	fenilsulfonil-	fenilamino-	72,5	205-206
27.	hidrógeno	n-hexilamino-	67	56-59
28.	cloro	2-metilfenilamino-	85	116-19
29.	fenil-	bencilamino-	73	109-111
30.	fenil-	n-hexilamino-	80	46-47
31.	fenil-	octilamino-	81	68-70
32.	fenil-	ciclohexilamino-	84	87-89
33.	fenil-	n-butilamino-	83	63-64
34.	hidrógeno	furfurilamino-	95	79-83
35.	ciclohexiltfo-	fenilamino-	88	114-16
36.	benciltfo-	fenilamino-	89	107-108
37.	i-butiltfo-	fenilamino-	89	86-88
38.	etiltfo-	fenilamino-	90	70-71
39.	4-metilfenilsulfonil-	fenilamino-	58	182-84

Los siguientes compuestos se preparan también según el Ejemplo 1: - - - - -

- 40. 3-fenilamino-4-(isobutiltfo)-N-carbometoximaleinimida, p.f.: 113-115°C, - - - - -
- 5. 41. 3-fenilamino-4-etiltfo-N-carbometoximaleinimida, p.f.: 83-86°C, - - - - -
- 42. 3-fenilamino-4-benciltfo-N-carbometoximaleinimida, p.f.: 150-151°C, - - - - -
- 43. 3-fenilamino-4-ciclohexiltfo-N-carbometoximaleinimida, p.f.: 131-134°C, - - - - -
- 10. 44. 3-fenilamino-4-cloro-N-carbometoximaleinimida, p.f.: 155-157°C. - - - - -

Los compuestos siguientes de la fórmula general -



VIII

- 15. pueden prepararse según el Ejemplo 6 a partir de succinimidias substituidas. - - - - -

Tabla 2

Ejemplo	R	Rendimiento %	p.f.: °C
45.	fenilamino	67	102-105
46.	4-metilfenilamino-	58,8	94-99
47.	4-clorofenilamino-	89	130-33

La actividad herbicida de los compuestos a los que se refiere la presente, de la fórmula general I, se demuestra por medio de los siguientes ensayos. - - - - -

Ejemplo A

5. Ensayo de germinación

La actividad inhibidora de la germinación se ensayó con la mostaza blanca (*Sinapis alba*) y con la hierba húngara (*Setaria sp.*) como plantas de ensayo. El compuesto de ensayo se administró a una dosis de 10 mg (plato de Petri) y la germinación se realizó durante 1 semana en la obscuridad y se determinó la inhibición en % con respecto al control no tratado. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.

Ejemplo B

15. Tratamiento de prebrotado
- Se sembraron en platos de cultivo mostaza y hierba húngara. Después de sembrar se aplicaron 20 kg/ha de ingre-

diente activo al suelo y el plato de cultivo se dispuso en un invernadero durante 1 semana. La actividad herbicida se valoró después de 1 semana y se determinó en % con respecto al control no tratado. Los resultados obtenidos se hallan en la Tabla 3. - - - - -

5.

Ejemplo C

Tratamiento de postbrotado

El follaje de plantas de mostaza y de hierba húngara de una semana de edad se roció con un líquido que contenía ingrediente activo a base del compuesto de ensayo en una cantidad correspondiente a 20 kg/ha. Se determinó la actividad herbicida una semana después del tratamiento y se expresó en % de los controles no tratados. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 3. - - - - -

10.

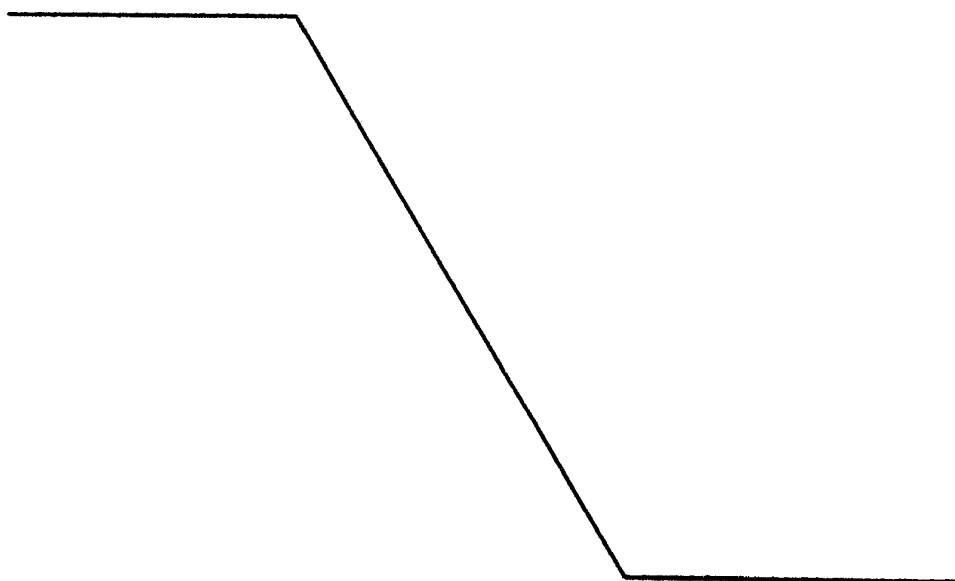


Tabla 3

Nº de código del ingre- diente activo	Inhibición de la germinación		Actividad en prebrochado		Actividad en postbrochado	
	Setaria	Sinapis	Setaria	Sinapis	Setaria	Sinapis
971	82	75	-	-	90	45
1144	41	76	10	10	10	45
1223	97	90	18	20	0	30
1225	80	80	18	12	0	45
1227	40	70	20	18	10	20
1243	95	95	-	-	60	65
1271	10	10	-	-	-	-
1272	10	15	-	-	-	-
1473	-	-	-	-	0	0
1524	0	0	18	20	0	0
1527	10	12	12	16	0	0
1528	0	0	20	15	0	0

Tabla 3 (cont.)

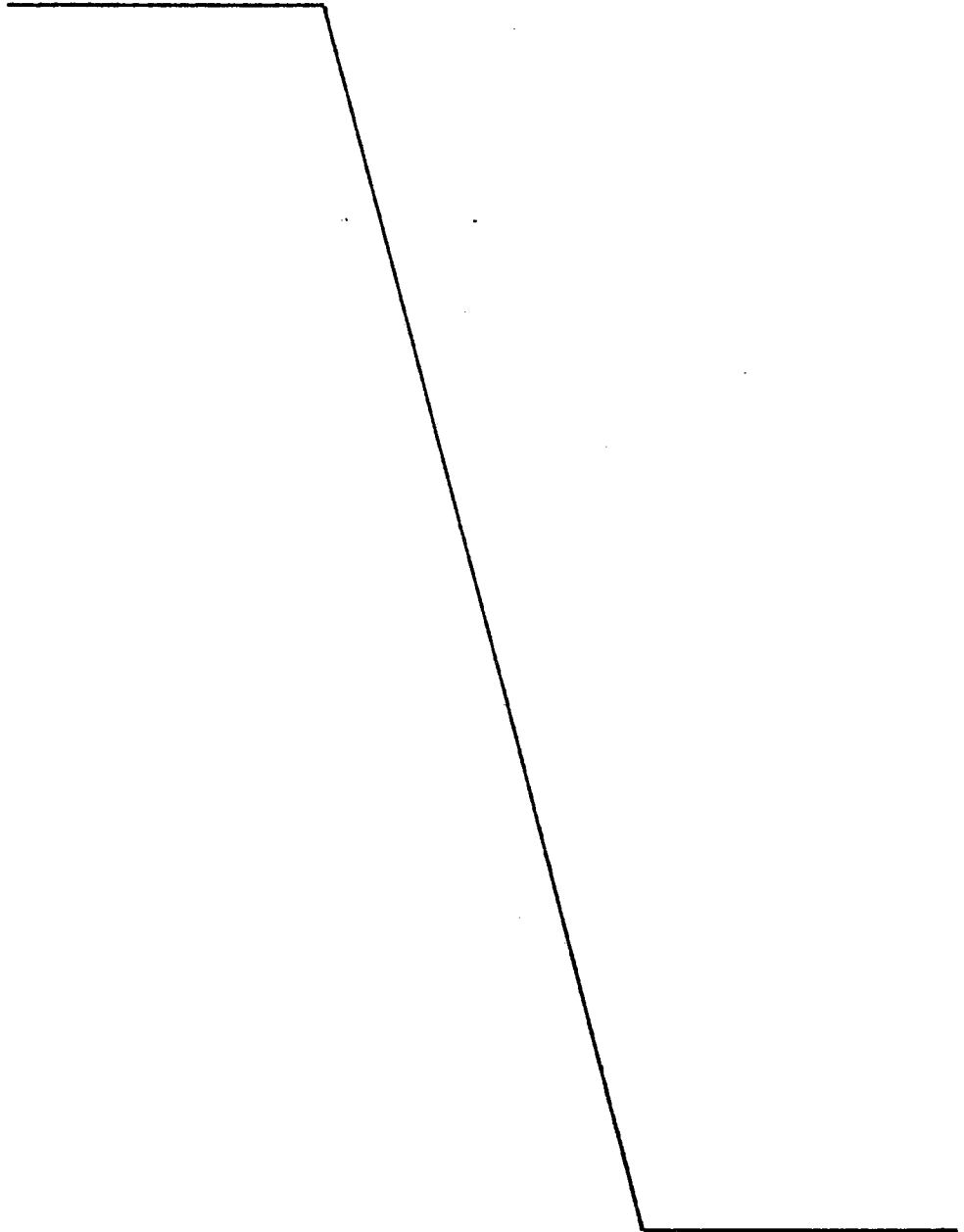
Nº de código del ingre- diente activo	Inhibición de la germinación		Actividad en prebrotado		Actividad en postbrotado	
	Setaria	Sinapis	Setaria	Sinapis	Setaria	Sinapis
1532	0	0	-	-	0	0
1539	10	15	-	-	0	0
1541	0	0	-	-	0	0
1542	16	13	-	-	0	0
1622	0	0	-	-	0	0
1662	0	0	-	-	0	0
1667	15	20	-	-	0	0
1668	0	0	-	-	0	0
1670	0	0	-	-	0	0
1673	0	0	-	-	0	0

Los siguientes compuestos pertenecen a los números de código que se identifican. - - - - -

Nº de código	Compuesto
971	3-fenilamino-N-carbetoximaleinimida - - - - -
1144	3-ciclohexilamino-N-carbetoximaleinimida - - - - -
5. 1223	3-fenilamino-4-cloro-N-carbetoximaleinimida - - -
1225	3-(4-metilfenilamino)-4-cloro-N-carbetoximaleinimida - - - - -
1227	3-(4-metoxifenilamino)-4-cloro-N-carbetoximaleinimida - - - - -
10. 1243	3-amino-4-cloro-N-carbetoximaleinimida - - - - -
1271	3-(4-clorofenilamino)-4-cloro-N-carbetoximaleinimida - - - - -
1272	3-(3,5-diclorofenilamino)-4-cloro-N-carbetoximaleinimida - - - - -
15. 1473	3-fenilsulfonil-N-carbetoximaleinimida - - - - -
1524	3-n-butilamino-N-carbetoximaleinimida - - - - -
1527	3-fenilamino-N-carbetoxisuccinimida - - - - -

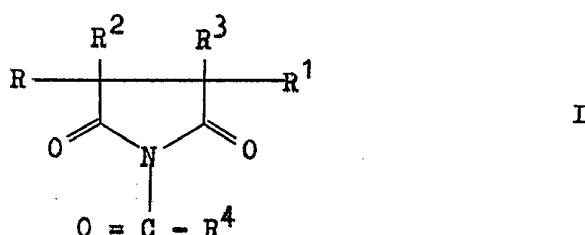
Nº de código	Compuesto
1528	3-(3,4-dimetoxifeniletilamino)-N-carbetoximaleinimida - - - - -
1532	3-(beta-naftilamino)-4-cloro-N-carbetoximaleinimida - - - - -
5.	1539 3-(4-metilfenilamino)-N-carbetoxisuccinimida - - -
	1541 3-(4-clorofenilamino)-N-carbetoxisuccinimida - - -
	1542 3-(n-hexilamino)-N-carbetoximaleinimida - - - - -
	1622 3-fenilamino-4-feniltio-N-carbetoximaleinimida - -
10.	1662 3-fenilamino-4-fenilsulfonil-N-carbetoximaleinimida - - - - -
	1667 3-fenilamino-4-(i-butiltio)-N-carbetoximaleinimida - - - - -
	1668 3-fenilamino-4-(i-butiltio)-N-carbetoximaleinimida
	1670 3-fenilamino-4-benciltio-N-carbetoximaleinimida -
15.	1673 3-fenilamino-4-ciclohexiltio-N-carbetoximaleinimida - - - - -

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



REIVINDICACIONES

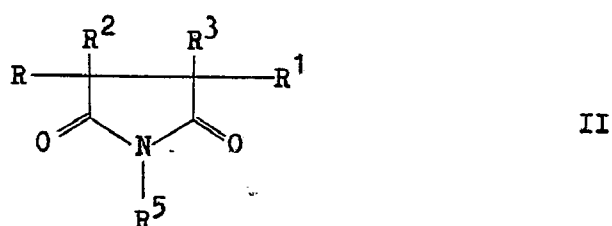
1.- Procedimiento para la fabricación de derivados de N-acil-pirrol-2,5-diona, saturados o parcialmente saturados, de la fórmula general I, - - - - -



5. en la que: - - - - -
- R representa un grupo amino, un grupo fenilamino substituido eventualmente por uno o más átomos de halógeno, alquilo inferior o alcoxi, un grupo fenilalquil(inferior)amino substituido por un grupo alquilendioxi inferior, un grupo alquilamino con 2-10 átomos de carbono, un grupo naftilamino, un grupo cicloalquilamino con 5-7 átomos de carbono o un grupo furfurilamino, - - - - -
- 10.
- R<sup>1</sup> representa un átomo de hidrógeno o halógeno, o un grupo fenilo, un grupo feniltío o fenilsulfonilo substituido eventualmente con alquilo inferior, un grupo alquiltío con 1-6 átomos de carbono, un grupo cicloalquiltío con 5-7 átomos de carbono, o un grupo benciltío, - - - - -
- 15.
- R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> o bien significan conjuntamente otro enlace carbo-

no-carbono, o bien R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior y R<sup>3</sup> es un átomo de hidrógeno y R<sup>4</sup> representa un grupo alquilo inferior o alcoxi o un grupo fenilo, - - - - -

5. caracterizado porque se transforman derivados saturados o parcialmente saturados de pirrol-2,5-diona de la fórmula general II - - - - -



en la que R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> tienen el significado que se da arriba y R<sup>5</sup> representa un átomo de hidrógeno o de metal alcalino en presencia o en ausencia de disolventes y/o de agentes de unión de ácido con medios de acilación de la fórmula general III - - - - -

10. 
$$\text{R}^4 - \text{CO} - \text{X} \quad \text{III}$$

en la que R<sup>4</sup> tiene el significado que se da arriba y X representa un átomo de halógeno o un grupo de la fórmula general R<sub>4</sub>-COO. - - - - -

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se conduce la reacción en un exceso del com-

puesto de la fórmula general III, en la que  $R^4$  y X tienen el significado que se da arriba. - - - - -

5. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-2, caracterizado porque se realiza la reacción en presencia de acetona. - - - - -

10. 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-3, para la fabricación de compuestos de la fórmula general I, en la que R,  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  tienen el significado que se da arriba, y  $R^4$  representa un grupo alcoxi inferior, caracterizado porque se realiza la acilación con ésteres de ácido clorofórmico como compuestos de la fórmula general III. - - - - -

15. 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-3, para la fabricación de compuestos de la fórmula general I, en la que R,  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  tienen el significado que se da arriba, y  $R^4$  representa un grupo metilo, caracterizado porque se utiliza anhídrido de ácido acético como medio de acilación de la fórmula general III. - - - - -

20. 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1, 3 ó 4, caracterizado porque se realiza la reacción en presencia de un agente de unión de ácido. - - - - -

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 ó 5, caracterizado porque se realiza la reacción en pre

sencia de acetona. - - - - -

8.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE DERIVADOS DE N-ACIL-PIRROL-2,5-DIONA". - - - - -

5. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintitres hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 22 JULIO 1978  
P.A. M. CURELL SUÑOL



maf.