

F 5 A



1328

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: EL ESTADO FRANCÉS, representado por el
Ministro de los Ejércitos, Delegación Ministerial
para el Armamento (SECCION DE POLVORAS)
RESIDENCIA: 12 Quai Henri IV - PARIS (4e) FRANCIA.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE 4,6-DINITROFENOLES".

Prioridad: Patente francesa n.º 27.500 del 6-8-65.



1 El presente invento se refiere a la preparación de
2 4,6-dinitro-fenoles sustituidos por nitración directa de -
3 los fenoles sustituidos correspondientes mediante ácido ní-
4 trico diluido solamente, sin tener que recurrir al empleo
5 de disolventes orgánicos ni a la sulfonación o nitrosación
6 previa de los productos de partida.

7 Se conocen numerosos procedimientos para la dinitra-
8 ción de fenoles sustituidos por un radical alquilo.

9 Uno de estos procedimientos consiste en sulfonar -
10 el fenol sustituido, en una primera etapa, con un exceso -
11 de ácido sulfúrico y después realizar la nitración en una
12 segunda etapa con ácido nítrico diluido o con un nitrato
13 que, en presencia del ácido sulfúrico en exceso, despren-
14 de ácido nítrico. Tal procedimiento tiene el inconvenien-
15 te de requerir dos etapas diferentes y, además, de dar un
16 producto que con mucha frecuencia es difícil de lavar, de-
17 bido a la viscosidad del medio; finalmente da lugar a un
18 consumo relativamente importante de ácido sulfúrico.

19 Igualmente se han empleado mezclas de los ácidos -
20 acético y nítrico para realizar la nitración, pero el ácido
21 acético es oneroso y corrosivo.

22 Por otra parte, se ha realizado la dinitración de
23 diversos fenoles sustituidos procediendo primero a su ni-
24 trosación y después, por ejemplo con ácido nítrico diluí-
25 do, a la oxidación del derivado nitrosado; tal procedi- -
26 miento requiere dos etapas diferentes y la primera da lu-
27 gar a numerosos subproductos, lo que conduce a un rendi- -
28 miento global bajo.

29 Igualmente se ha procedido a una nitración en dos
30 etapas, consistiendo la segunda en nitrar el derivado mo-



1 nonitrado intermedio mediante ácido nítrico concentrado;
pero también hay que realizar dos etapas diferentes y el
empleo del ácido nítrico concentrado es delicado.

5 Igualmente ya se ha realizado la nitración median-
te ácido nítrico relativamente diluido (50 a 60%) en pre-
sencia de disolventes orgánicos tales como el tetracloruro
de carbono y el cloroformo; en este procedimiento, que so-
lo requiere una etapa única es sin embargo necesario ais-
lar el producto final y recuperar el disolvente, la menor
10 pérdida del cual influye sobre el precio de costo del pro-
ducto dinitrado.

Además, el rendimiento es relativamente bajo y no -
pasa del 80% aproximadamente.

15 Igualmente es conocido el método de realizar la ni-
tración directa del o-cresol mediante ácido nítrico relati-
vamente concentrado al 60-99% en peso; sin embargo es nece-
sario operar en un reactor tubular con una forma particu-
lar que permita evitar al máximo los fenómenos de oxida- -
ción que pueden provenir a causa de la relativa inestabili-
dad del o-cresol a la oxidación. Además, utilizando ácido
20 nítrico diluido a concentraciones inferiores a 60% en peso
solamente se obtienen rendimientos mediocres y se ha obser-
vado además que o se producen nitraciones incompletas u -
oxidaciones importantes o ambas cosas a la vez.

25 Por lo tanto se podría pensar que la nitración de
los fenoles sustituidos mediante ácido nítrico diluido a
concentraciones inferiores al 60% da rendimientos bajos -
de derivados dinitrados, a causa de los fenómenos de oxi-
dación y/o de nitración incompleta, por analogía con lo -
30 que se ha podido observar con el o-cresol.

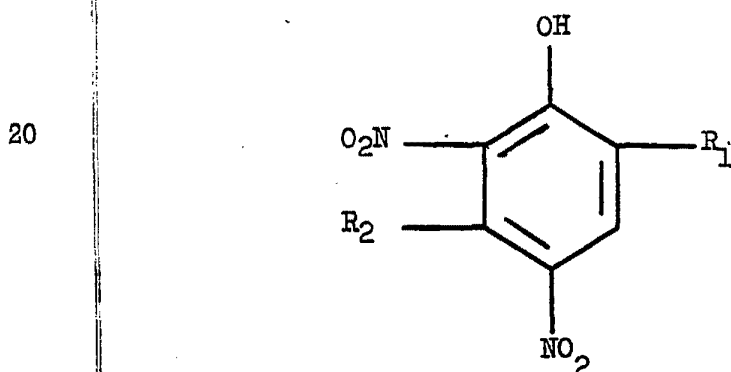


5 AGO 1966

1 Sin embargo, el solicitante ha descubierto que -
cuando la nitración directa de los fenoles sustituidos se
realiza por la acción del ácido nítrico diluido solo a una
concentración inferior al 70% en peso, sin recurrir al em-
5 pleo de disolventes orgánicos ni a la sulfonación o a la -
nitrosación previa de los productos de partida, se produce
una oxidación muy escasa o nula y los rendimientos en deri-
vados dinitrados son iguales o superiores al 80% con respec-
to a los fenoles sustituidos de partida.

10 Además es sorprendente que esta nitración directa
sólo sea aplicable a un grupo particular de fenoles susti-
tuídos de partida que se definirá a continuación, debiendo
llevar estos fenoles, a este efecto, sustituyentes específi-
cos en posiciones determinadas del anillo fenólico.

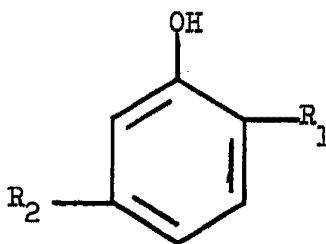
15 Por lo tanto el presente invento tiene por objeto
un procedimiento para la preparación de 4,6-dinitrofenoles
sustituidos de fórmula:



25 donde R_1 representa un radical alquilo que contiene dos -
átomos de carbono o un radical cicloalquilo, aralquilo o -
arilo eventualmente sustituido y R_2 representa un átomo -
de hidrógeno o un radical alquilo. De preferencia, los tér-
minos alquilo y cicloalquilo designan radicales que tienen
30 unos nueve átomos de carbono como máximo; este procedimien



1 to consiste en someter un fenol sustituido de fórmula:



10 donde R_1 y R_2 responden a las definiciones dadas anterior-
mente, a una nitración directa con ácido nítrico diluido -
solamente, a una concentración inferior al 70% en peso, -
preferiblemente del 30 al 60% en peso, a una temperatura -
superior a 10°C pero inferior o igual a la temperatura de -
ebullición del medio reaccionante a la presión elegida, em
15 pleando una cantidad de ácido nítrico tal que después de -
la reacción la concentración de ácido residual sea del 4%
por lo menos.

Se puede operar a la presión ordinaria, bajo pre--
sión o a vacío.

20 El contacto entre el fenol sustituido y el ácido -
nítrico diluido se puede favorecer dispersando el fenol en
la solución acuosa de ácido, agitando enérgicamente o in--
troduciendo una emulsión o una suspensión acuosa del fenol
en la solución acuosa de ácido.

25 La puesta en contacto de los reactivos puede reali-
zarse en forma discontinua, particularmente por introduc- -
ción del fenol en el ácido nítrico, o por introducción si-
multánea de los dos reactivos en una cubeta.

30 La nitración se puede realizar añadiendo progresi-
vamente ácido nítrico de concentración superior al 70% en
una cubeta de ácido más débil cuya concentración permanece



1 rá comprendida entre los límites indicados 4% - 70%.

Igualmente puede realizarse la nitración en forma continua, por ejemplo haciendo pasar los dos reactivos a través de un dispositivo de mezclado enérgico tal como -

5 bomba centrífuga, convergente divergente, ciclón o emul-- sionador, pasando a continuación la mezcla a un reactor - tubular o a uno o varios depósitos de rebosamiento; tam--

10 Esta dispersión permite conseguir una reacción completa - en períodos de tiempo muy breves, del orden de algunos mi nutos.

La reacción puede realizarse a la temperatura ordinaria o incluso a temperaturas más bajas, pero entonces es lenta y es preferible llevar a cabo la reacción entre

15 30°C y el punto de ebullición del medio reaccionante a la presión utilizada para la misma; siendo exotérmica la reac ción de nitración, para mantener esta temperatura se pue den utilizar diversos medios conocidos, solos o combina--

20 dos: por ejemplo se pueden utilizar vasijas de doble pa red o introducir los reactivos a la temperatura ordinaria y mantener la temperatura elegida gracias al calor de reac ción.

Evidentemente se puede utilizar una relación mo--

25 lar HNO_3 /fenol tan elevada como se desee, pero una rela ción demasiado elevada provoca un consumo inútil de ácido nítrico, a menos que este se recicle después de decanta--

30 ción de la mezcla final y separación del derivado dinitra do. No obstante este reciclado complica ligeramente la - instalación, pero puede permitir reacciones más rápidas y



1 un mejor control de la temperatura.

5 La relación molar mínima HNO_3 /fenol a utilizar depende de la concentración del ácido nítrico empleado, de la temperatura de operación y de la duración del contacto entre los reactivos; queda fijada por la condición de que se obtenga una dinitración sin detenerse en una monónitración; esta condición está determinada por la concentración del ácido nítrico al final de la nitración, concentración que puede calcularse a partir de las cantidades de reactivos puestos en juego y de sus concentraciones suponiendo que el rendimiento en fenol dinitrado es cuantitativo.

10 Una vez terminada la dinitración, se aísla el fenol dinitrado por los medios conocidos, que dependen del aspecto físico de este fenol dinitrado, y entre los cuales se puede citar la decantación o la filtración después de enfriamiento. A continuación el producto se lava con agua y eventualmente se seca.

15 El presente invento se refiere igualmente a los productos obtenidos mediante la puesta en práctica del procedimiento definido anteriormente. Estos presentan un espectro infrarrojo característico; puede ser utilizado directamente o como productos intermedios para usos agrícolas.

20 A continuación se dan con fines ilustrativos unos ejemplos de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, que en ningún caso son limitativos.

25 Ejemplo 1

Nitración del o-etilfenol

30 Se vierte rápidamente, agitando enérgicamente, en



1 150 g de ácido nítrico al 30% y a 80°C, 20 g de una mezcla
50/50 en peso de etilfenol y agua, emulsionada mediante un
agente de mojado (arilalquilsulfonato). La temperatura se
eleva a 100°C. Se mantiene esta temperatura durante dos mi-
5 nutos. Se enfría exteriormente mediante un baño de agua y
hielo. Se decanta el aceite obtenido y se lava con agua. -
Se obtiene así el derivado 4,6-dinitrado (13,5 g) con un -
rendimiento del 78%, con una concentración del 92% de 4,6-
dinitro-*o*-etilfenol.

10

Ejemplo 2

Nitración del *o*-isopropilfenol

15

Se vierten rápidamente 27,2 g (1,5 moles) de *o*-iso-
propilfenol en 75 g de ácido nítrico al 50% y a una tempe-
ratura de 10°C. La temperatura se eleva a 100-105°C. Se -
mantiene esta temperatura durante dos minutos y después se
enfria exteriormente. Se decanta y se lava con agua que -
contiene el 1 por mil de agente de mojado arilalquilsulfo-
nato.

20

De esta forma se obtienen 40 g de derivado dinitra-
do con un rendimiento del 92%. El producto bruto tiene una
concentración del 95% de 4,6-dinitro-*o*-isopropilfenol; p.
f. 46°C (bibliografía: 54°C).

25

Ejemplo 3

Nitración del *o*-isopropilfenol

30

En una cubeta de 50 g de ácido nítrico al 20% y a
20°C, se vierten simultáneamente, a lo largo de diez minu-
tos, 27,2 g (1/5 moles) de *o*-isopropilfenol y 30 g de áci-
do nítrico al 98%. La temperatura se eleva bastante rápi-
damente y llega a los 96°C hacia la mitad del periodo de
adición. Se mantiene la ebullición durante cinco minutos



1 después de las adiciones. A continuación se enfría exte--
riormente con un baño de hielo y agua. Se filtra y se la-
va con agua.

5 De esta forma se obtienen 41 g (rendimiento 91,5%)
de derivado nitrado con una concentración del 91,5% de 4,6
-dinitro-o-isopropilfenol; p.f. 44,8°C.

Ejemplo 4

Nitración del o-tercio-butilfenol

10 Se vierten rápidamente en 90 g de ácido nítrico al
50% y a 10°C, 60 g de una mezcla 50/50 de o-tercio-butilfe-
nol y agua, emulsionada con un agente de mojado arilalquil
sulfonato. La temperatura se eleva a 100-106°C. Se mantiene
esta temperatura durante dos minutos. Se enfría exterior--
mente con un baño de hielo y agua. Se filtra y se lava con
15 agua. De esta forma se obtiene el derivado dinitrado (41 g)
con un rendimiento del 85,5%. El producto bruto tiene una
concentración del 96% en 4,6-dinitro-o-tercio-butilfenol;
p.f. 120°C (bibliografía: 132°C).

Ejemplo 5

Nitración del o-tercio-butilfenol

20 En una cubeta de 50 g de ácido nítrico al 20% y a
20°C, se vierten simultáneamente, a lo largo de un perio-
do de diez minutos, 30 g (1/5 moles) de o-tercio-butilfe-
nol y 35 g de ácido nítrico al 80%. La temperatura se ele-
va bastante rápidamente y alcanza 96°C hacia la mitad del
25 periodo de adición. Se mantiene la ebullición durante cin-
co minutos después de las adiciones. Después se enfría ex-
teriormente con un baño de hielo y agua. Se filtra y se -
lava con agua.

30 De esta forma se obtienen 43,5 g (rendimiento: 90,5



1 %) de un derivado nitrado con una concentración del 92,8%
en 4,6-dinitro-o-tercio-butilfenol; p.f. 117°C.

Ejemplo 6

Nitración del o-tercio-butilfenol

5 Se vierten 30 g de o-tercio-butilfenol (1/5 moles)
en 300 g de ácido nítrico al 40% y a 55°C y a un vacío de
80 mm de mercurio. La temperatura y la presión son constan
tes durante todo el tiempo que dura la operación. Después
de enfriar se filtra y se lava con agua.

10 De esta forma se obtienen 39 g (rendimiento: 81,5
%) de derivados nitrados con una concentración del 95,8%
de 4,6-dinitro-o-terciobutilfenol; p.f. 119°C.

Ejemplo 7

Nitración del o-sec-butilfenol

15 En un mezclador continuo seguido de un reactor tu
bular se introducen, a una presión de 3 barías, 20 kg/ho
ra de o-sec-butilfenol y 60 kg de ácido nítrico al 50%. -
La temperatura de reacción en el mezclador y el reactor tubu
lar es de 125°C. Se recoge el producto de nitración en -
20 agua, se lava con agua caliente el 4,6-dinitro-o-sec-bu--
tilfenol obtenido, obteniéndose así 28 kg/hora de 4,6-di
nitro-o-sec-butilfenol, con un rendimiento del 87%.

Ejemplo 8

Nitración del o-fenilfenol

25 Se introducen rápidamente en 90 g de ácido nítri
co al 50% y a 50°C, 34 g (1/5 moles) de o-fenilfenol fina
mente molido. La temperatura se eleva a 100-105°C. Se man
tiene esta temperatura durante dos minutos. Se enfría ex
teriormente con un baño de hielo y agua. Se filtra y se -
30 lava con agua. Se obtiene, con un rendimiento del 92%, el



1 derivado dinitrado (48 g). El producto bruto contiene 93,6
% de 4,6-dinitro-o-fenilfenol, p.f. 196°C (bibliografía:
206°C).

Ejemplo 9

5 Nitración del o-ciclohexilfenol

Se vierten rápidamente 35,2 g de o-ciclohexilfenol
(1/5 moles) en 100 g de ácido nítrico al 50% y a 50°C. La
temperatura se eleva a 100-105°C. Se mantiene esta tempe-
ratura durante dos minutos. Se enfría exteriormente con -
10 un baño de hielo y agua. Se filtra y se lava con agua. Se
obtiene, con un rendimiento del 93,5%, el derivado dinitra-
do (49,4 g). El producto bruto contiene 96% de 4,6-dinitro
o-ciclohexilfenol; p.f. 90°C (teórico: 108°C).

Ejemplo 10

15 Nitración del o-bencilfenol

Se vierten rápidamente 18 g de o-bencilfenol en 55
g de ácido nítrico al 50% y a 20°C. La temperatura se ele-
va rápidamente a 100°C. Se mantiene la ebullición durante
dos minutos y después se enfría con un baño de hielo y -
20 agua. Se obtiene, con un rendimiento del 77%, un aceite -
nitrado (20,5 g) con una concentración del 95,7% de 4,6-
dinitro-o-bencilfenol.

Ejemplo 11

25 Nitración del o-(p-clorobencil)-fenol

Se vierten rápidamente 21,8 g (1/10 moles) de o-
(p-clorobencil)-fenol en 75 g de ácido nítrico al 50% y a
70°C. La temperatura se eleva muy rápidamente hasta ebu-
llición que se mantiene durante dos minutos. Después se en-
fría exteriormente con un baño de hielo y agua. Se filtra
30 y se lava con agua. Se obtienen 28,3 g (rendimiento: 88,5%



1 de producto nitrado que contiene, por valoración potencio-
métrica, 93,4% de 4,6-dinitro-o-(p-clorobencil)-fenol; p.f.
87°C. Recristalizado en metanol, p.f. 112°C.

Ejemplo 12

5 Nitración del tercio-butil-2-metil-5-fenol

Se vierten rápidamente 32,8 g (1/5 moles) de ter-
cio-butil-2-metil-5-fenol en 100 g de ácido nítrico al 50%
y a 50°C. La temperatura se eleva a 100°C en algunos segun-
dos. Se enfría con un baño de hielo y agua al cabo de dos
10 minutos de ebullición. Se obtiene con un rendimiento del
84,3%, un derivado nitrado (43 g) con una concentración -
del 85% de 4,6-dinitro-tercio-butil-2-metil-5-fenol, p.f.
86,5°C (bibliografía: 104°C).

Los ejemplos precedentes indican que los fenoles -
15 sustituidos que responden a la fórmula definida más arriba
constituyen un grupo particular de compuestos susceptibles
de dar, por el método de nitración directa con ácido nítri-
co diluido según la invención, derivados dinitrados con un
rendimiento elevado y una calidad satisfactoria.

20 Por el contrario, es sorprendente que los fenoles
sustituidos de estructura muy semejante, pero que no en-
tran en la definición de este grupo, solamente den los de-
rivados mononitrados o una mezcla de derivados mononitra-
dos, dinitrados y polinitrados, o sean totalmente oxida-
25 dos por nitración directa, como se verá en los ejemplos -
siguientes; en estos ejemplos, los fenoles sustituidos de
partida llevan en posición orto un sustituyente alcoxi, -
carboxi, o carboalcoxi, o bien llevan un sustituyente en
posición para.

30 Ejemplo 13



1

Nitración del gaiacol (u o-metoxifenol)

El gaiacol es completamente oxidado por el ácido nítrico al 30% y a 20°C. Se obtienen unos alquitranes negros.

5

Ejemplo 14

Nitración de la o-hidroxiacetofenona

Se vierten rápidamente 27,2 g (1/5 de mol) en 80 g de ácido nítrico al 50% y a 60°C. La temperatura se eleva a ebullición y se mantiene durante dos minutos. Después se enfría con un baño de hielo y agua. Se obtienen 30 g de un aceite con una concentración del 34% en 4,6-dinitro-o-hidroxiacetofenona y del 59% en 4-mononitro-o-hidroxiacetofenona.

10

Ejemplo 15

Nitración del ácido salicílico

Se vierten rápidamente 27,6 g (1/5 de mol) de ácido salicílico en 110 g de ácido nítrico al 50% y a 50°C. La temperatura se eleva a 100°C. Se enfría con un baño de hielo y agua después de mantener la ebullición durante dos minutos. Con un rendimiento del 73,7% se obtiene el ácido 4-mononitrosalicílico (27 g) p.f. 193°C.

15

20

Ejemplo 16

Nitración del salicilato de metilo

Se vierten rápidamente 30,4 g (1/5 de mol) de salicilato de metilo en 110 g de ácido nítrico al 50% y a 80°C. La temperatura se eleva a 100°C y se enfría después de dos minutos de ebullición. Se obtienen 36 g de un derivado nitrado que contiene 31% de 4,6-dinitrosalicilato de metilo y 65% de 4-mononitrosalicilato de metilo.

25

30

Ejemplo 17



1

Nitración de p-fenilfenol

5

Se introducen rápidamente durante dos minutos 17,1 g (1/10 de mol) de p-fenilfenol en 45 g de ácido nítrico al 50% y a 80°C. La temperatura se eleva a 98°C. Después de dos minutos de ebullición se enfría con un baño de hielo y agua. Se obtienen 20 gr de una mezcla de derivados - mononitro, 2,6-dinitro y 2,6,4^{tr}-trinitro, p.f. 130°C. (p. f. del dinitroderivado 154°C).

10

Ejemplo 18

Nitración del p-tercio-butilfenol

15

Se introducen rápidamente, en unos segundos, 20 g de p-tercio-butilfenol en 90 g de ácido nítrico al 50% y a 50°C. La temperatura se eleva por sí sola a 98°C. Se enfría con un baño de hielo y agua después de dos minutos de ebullición. Se obtienen 23 g de un derivado nitrado con una proporción de nitrógeno de 15,54 % (p.f. 65°C; p.f. teórico 97-98°C).

20

Ejemplo 19

Nitración del p-iso-octilfenol

25

Se introducen, en dos minutos, 41,2 g (1,5 de mol) de p-iso-octilfenol en 180 g de ácido nítrico al 50% y a 60°C. La temperatura se eleva a 98°C. Se mantiene la ebullición durante 10 minutos, después se enfría con un baño de hielo y agua. Se obtienen 56,5 g de un aceite. La proporción de nitrógeno es de 12,8 % (proporción de nitrógeno - teórica del derivado dinitrado: 9,47%).

30

Ejemplo 20

Nitración del p-nonilfenol

Se introducen rápidamente, en unos segundos, 44 g (1/5 de mol) de p-nonilfenol en 180 g de ácido nítrico al



1 50% y a 60°C. La temperatura se eleva a 98°C. Se mantiene
la ebullición durante diez minutos. Después de enfriamien
to se obtienen 59 g de un aceite con una proporción de --
nitrógeno de 11,94 %. La proporción de nitrógeno del deri
5 vado dinitrado es 9,34%.

Los fenoles sustituidos en para (ejemplos 13 a 16)
dan por nitración directa, según el método del presente -
invento, derivados nitrados con una proporción de nitróge
no netamente superior a la del derivado dinitrado. En la
10 acidimetría se obtienen generalmente varios virajes que -
parecen indicar la presencia de tres derivados nitrados -
por lo menos.

Por cristalizaciones sucesivas en metanol de los -
productos obtenidos después de nitración de p-tercio-butyl
15 fenol, p-isooctilfenol y p-nonilfenol, se aisla un deriva
do nitrado con una proporción de nitrógeno del 18,33%, p.
f. 120,8°C. Peso molecular, 229. Por lo tanto se puede sa
car la conclusión de que estamos en presencia de melini--
ta.

20 Se obtiene alrededor del 60 % de melinita en el ca
so del p-tercio-butylfenol y del 25 al 30% en el caso del
iso-octilfenol y nonilfenol.

No se ha aislado la melinita por nitración direc
ta del p-fenilfenol sino del trinitrofenilfenol.

25 Por otra parte, el presente procedimiento no es -
aplicable a la nitración directa del o-metilfenol para la
obtención de 4,6-dinitro-ometilfenol.

En resúmen, la Patente de Invención que se solici
ta, recaerá sobre las siguientes:

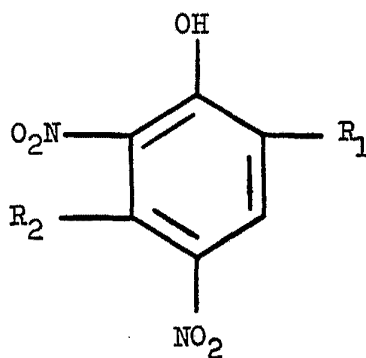
30

- REIVINDICACIONES -



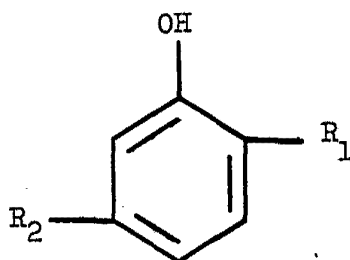
1 1. Un procedimiento para la preparación de 4,6-di
nitrofenoles sustituidos de fórmula:

5



10 donde R₁ representa un radical alquilo que contiene por lo
menos dos átomos de carbono o un radical cicloalquilo, -
aralquilo o arilo, eventualmente sustituido, y R₂ represen
ta un átomo de hidrógeno o un radical alquilo; estando ca-
racterizado dicho procedimiento por consistir en someter -
15 un fenol sustituido de fórmula:

15



20

25

30

donde R₁ y R₂ son los definidos anteriormente, a una ni-
tración directa con ácido nítrico diluido solamente, a una
concentración inferior al 70% en peso y a una temperatura
superior a 10°C pero inferior o igual a la temperatura de
ebullición del medio reaccionante, empleando un exceso de
ácido nítrico tal que la concentración final de los áci-
dos residuales después de la nitración sea del 4 % por lo
menos.



1

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por operar a una presión superior a la atmosférica.

5

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por operar a vacío.

10

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por verter el fenol sustituido y el ácido nítrico de concentración igual o superior al 70% en una cubeta de ácido más débil cuya concentración permanecerá inferior al 70%.

15

5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 4,6-DINITROFENOLIS".

20

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de diecisiete páginas mecanografiadas.

Madrid, 5 de Agosto 1.966

BERNARDO UNGRIA

P.P.

25

30