

406144

26 AGO 1932



PATENTE DE INVENCION

Le A 13 740-Sp

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE 1,5-DINITRO-  
QUINONA Y 1,8-DINITRO-QUINONA.

---

*Solicitante*

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, resi-  
dente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal  
Alemana.

---

Int. Cl. C07C

De las patentes alemanas Nos. 167.699  
y 72.695 es conocido separar, por redisolución -  
en disolventes orgánicos, la mezcla de 1,5- y 1,8-  
dinitro-antraquinonas formada en el tratamiento -  
de antraquinona con ácido de nitración (= mezcla



de ácido nítrico y de ácido sulfúrico) en caliente y conteniendo impurezas consistentes esencialmente en 1,6- y 1,7-dinitro-antraquinonas.

5. Debido a que, antes de la redisolución, las dinitro-antraquinonas deben de ser aisladas del ácido sulfúrico y deben ser secadas es necesario un procedimiento de dos etapas, constituyendo la redisolución en disolventes orgánicos una etapa de procedimiento costosa.

10. Ahora se ha encontrado que pueden separarse las 1,5- y 1,8-dinitro-antraquinonas con elevado grado de pureza y en forma practicamente exenta de 1,6- y 1,7-dinitro-antraquinonas directamente en el curso de la elaboración de la masa fundida de nitración, si ya sea desde un principio se hace la nitración en ácido sulfúrico humeante de tan elevada concentración o sea durante la nitración o una vez efectuada la nitración se agrega tanto ácido sulfúrico humeante de elevado porcentaje que al final está presente un ácido sulfúrico con un contenido de 8 a 20%, preferiblemente de 10 a 17% de  $SO_3$ . Por aspiración a la temperatura ambiente o a una temperatura elevada, preferiblemente a 50-90° C, se obtiene una fracción máxima que en un 85 a 90% consta de 1,5-dinitro-antraquinona, mientras que de lejía madre por dilución hasta ácido sulfúrico al 80-100%, preferiblemente al 92-100% aproximadamente se obtiene una fracción ulterior que en un 80 al 90% consta de 1,8-dinitro-antraquinona. Ambas fracciones son practicamente exentas de 1,6- y 1,7-dinitro-antraquinona. Si no se atribuye importancia a la separación de las 1,6- y 1,7-dinitro-antraquinonas de la 1,8-dinitro-antraquinona, por adición ulterior de agua, puede obtenerse de la lejía madre un mayor rendimiento de 1,8-dinitro-antraquinona de calidad.

15.

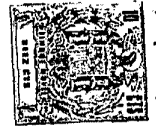
20.

25.

30.



- inferior. Este resultado es sorprendente, en vista de que la solubilidad de las 1,5- y 1,8-dinitro-antraquinonas en ácido sulfúrico anhidro es demasiado baja para una separación; por otra parte, la inestabilidad de las dinitro-antraquinonas -
5. contra ácido sulfúrico humeante es conocida desde hace mucho tiempo (véanse, entre otras, las Patentes alemanas Nos. 67.102 y 71.435). Así, la 1,5-dinitro-antraquinona no puede disolverse en ácido sulfúrico humeante de cualquier concentración de  $SO_3$ , sin que sea descompuesta. En cuanto a las condiciones -
10. encontradas, se trata de condiciones límites, bajo las cuales si bien ocurre ya la descomposición de las dinitro-antraquinonas con poca envergadura, pero queda dentro de límites soportables, mientras que la 1,8-dinitro-antraquinona pura ya es disuelta totalmente.
15. Así se logra extraer de una mezcla mecánica de - los componentes puros totalmente la 1,8-dinitro-antraquinona, de tal modo que queda como residuo 1,5-dinitro-antraquinona pura, como se lo describe en el Ejemplo 7 de esta memoria -
20. descriptiva. El hecho de que, en el caso de la mezcla de -- reacción, no procede una extracción total de 1,8-componente, ha de atribuirse muy probablemente a la formación de cristales mixtos de 1,5- y 1,8-dinitro-antraquinonas. Una separación -
25. por fraccionamiento queda excluida a causa de la insolubilidad del componente de 1,5-dinitro-antraquinona en ácido sulfúrico humeante en la aplicación de una proporción de dinitroantraquinona/disolvente económicamente tolerable. Una vez terminada la nitración y antes de la adición de ácido sulfúrico humeante al 65%, un exceso de ácido nítrico puede ser -
30. removido de tal manera que a la mezcla de nitración se agrega un compuesto fácilmente nitrable, por ejemplo p-toluidina,



o sustancias reductoras, por ejemplo hidrato de hidracina, pero con ésto no se obtienen rendimientos notablemente superiores, ni mejores calidades.

5. Así se obtiene cada vez una 1,5-dinitro-antraqui-  
nona al 85-90%, y una 1,8-dinitro-antraquinona al 85-90% con  
un 8 al 15% del otro componente como impureza. De una 1,5-di-  
nitro-antraquinona así obtenida, por ejemplo por reducción -  
según modos operativos conocidos, por ejemplo con sulfuro de  
sodio, puede obtenerse 1,5-diamino-antraquinona, un producto  
10. intermedio técnico importante para muchos colorantes comer-  
ciales, obtenido hasta ahora a partir de ácido antraquinon-  
1,5-disulfónico por reacción bajo presión con amoniaco, sien-  
do la 1,5-dinitro-antraquinona así obtenida en una calidad -  
tal que permite producir de la misma, sin que sea necesaria  
15. una purificación adicional, sobre caminos conocidos con buen  
rendimiento, colorantes comerciales, tales como por ejemplo  
los citados en el Colour Index bajo los números 65.405, 65.415  
69.015, 69.025, 70.510 o como Vat Green 32, conformes a los  
respectivos tipos. Por otra parte, los mismos colorantes no  
20. pueden ser obtenidos o pueden ser obtenidos tan solo con ren-  
dimientos absolutamente insuficientes a partir de una mezcla  
no separada de 1,5- y 1,8-dinitro-antraquinonas.

25. En la separación según el invento, según las con-  
diciones de ensayo elegidas, llega a aislarse un 85-95% de -  
las 1,5- y 1,8-dinitro-antraquinonas que estuvieron presen-  
tes en la mezcla de reacción en las fracciones 1,5 y 1,8, -  
respectivamente.

30. Por consiguiente, constituye el objeto de la in-  
vención un procedimiento para la producción de 1,5-dinitro-  
antraquinona y de 1,8-dinitro-antraquinona de elevado grado



- de pureza, particularmente un procedimiento para la producción de 1,5-dinitro-antraquinona al por lo menos 80% que contiene como impureza esencial 1,8-dinitro-antraquinona, pero que es practicamente exenta de 1,6- y 1,7-dinitro-antraquinonas, cuyo procedimiento consiste en que se somete antraquinona a la nitración en forma en sí conocida en mezclas de ácido nítrico y de ácido sulfúrico a una temperatura elevada. -
5. subsiguientemente se ajusta la mezcla de reacción a un contenido de  $\text{SO}_3$  de 8 a 20%, preferiblemente de 10 a 17%, y, eventualmente después de un calentamiento a aproximadamente 50--
10. 90° C, se separa por filtración la 1,5-dinitro-antraquinona y de la lejía madre, por dilución hasta un contenido de ácido sulfúrico de aproximadamente 80-100%, preferiblemente de aproximadamente 92-100%, se separa la 1,8-dinitro-antraquinona.
- 15.

- El procedimiento puede ser modificado también en tal sentido que se efectúa ya la nitración de la antraquinona en ácido sulfúrico con tal contenido de  $\text{SO}_3$  que después de la nitración existe una mezcla de nitración con un contenido de  $\text{SO}_3$  de 8 a 20%, y después de removerse la 1,5-dinitro-antraquinona insoluble, al objeto de la separación de la 1,8-dinitro-antraquinona, se la diluye hasta un contenido de ácido sulfúrico de aproximadamente 80 a 100%, preferiblemente -
20. de 92 a 100%.

25. Así, la invención se refiere más particularmente a un procedimiento para la separación de mezclas que contienen 1,5-dinitro-antraquinona y 1,8-dinitro-antraquinona, respectivamente que constan de ambos componentes, en 1,5-dinitro-antraquinona con un grado de pureza de por lo menos un -
30. 80% que como impureza esencial contiene 1,8-dinitro-antraqui



5. nona, pero que es practicamente exenta de 1,6- y 1,7-dinitro-antraquinona, y en 1,8-dinitro-antraquinona de un grado de pureza de por lo menos un 80% que como impureza esencial contiene 1,5-dinitro-antraquinona, pero que es practicamente exenta de 1,6- y 1,7-dinitro-antraquinonas, cuyo procedimiento se caracteriza porque se tratan las mezclas a la temperatura ambiente o a una temperatura elevada, preferiblemente de unos 50° a 90° C, con ácido sulfúrico con un contenido de SO de 8 a 20%, preferiblemente con 8 a 10 veces su cantidad.
10. se separa por filtración la 1,5-dinitro-antraquinona no disuelta y de las lejjas madres se precipita la 1,8-dinitro-antraquinona por dilución hasta una concentración de ácido sulfúrico de aproximadamente 80 a 100%, preferiblemente de 92 a 100%.

15. Las indicaciones de porcentaje son porcentos en peso, salvo especificación contraria.

Las indicaciones de calidad en los ejemplos, se basan en la cromatografía cuantitativa de columna.

#### Ejemplo 1

20. 225 g de antraquinona (al 99%) se disuelven en frío 470 ml de ácido sulfúrico humeante al 20% y en esta solución a una temperatura inferior a 50° C en el transcurso de 3 horas se instilan con rapidez uniforme 300 ml de un ácido de nitración que consta en un 33% de ácido nítrico y en un
25. 67% de ácido sulfúrico humeante. Entonces se calienta la solución bajo agitación dentro de una hora a 95° C y se mantiene esta temperatura hasta que en una prueba ya no puede comprobarse la existencia ni de antraquinona, ni de 1-nitro-antraquinona, y se sigue agitando la solución para su enfriamiento y durante 10 a 15 horas a la temperatura ambiente. El
- 30.

406144

- 7 -



producto de reacción precipitado es recogido por succión mediante un filtro de vacío de vidrio sinterizado y es lavado con 300 ml de monohidrato. El material retenido por el filtro (540 g) es dividido en 2 partes en peso iguales.

5. Parte 1): 270 g de la torta de filtración son agitados en frío en 250 ml de ácido sulfúrico humeante, entonces dentro de 15 minutos son calentados a 60-65° C y son mantenidos durante una hora a esta temperatura. Se recoge por succión sobre una frita, se lava el residuo con 80 partes en volumen de ácido sulfúrico humeante y 40 partes en volumen de ácido sulfúrico anhidro y se lo exprime intensamente. Ahora el residuo es lavado sobre la frita al principio con agua fría y luego con agua caliente hasta la reacción neutra y entonces es secado a 100° C, se obtienen 57,7 g de 1,5-dinitro-antraquinona. Análisis: al 88%, con un contenido de 12% de 1,8-dinitro-antraquinona. Rendimiento neto en 1,5-dinitro-antraquinona: 50,8 g. El filtrado (= 770 partes en peso)
10. es mezclado con 90 partes de agua a 80° — 100° C en una media hora, se lo agita en frío, se lo recoge por succión a 80° C, se lo lava con 80g de ácido sulfúrico frío al 90%, finalmente se lo lava con agua hasta la reacción neutra y se lo seca. Se
15. obtienen 35,6 g de 1,8-dinitro-antraquinona. Análisis: al 84%, con un contenido de 14% de 1,5-dinitro-antraquinona. Rendimiento neto en 1,8-dinitro-antraquinona: 29,8 g.
20. Parte 2): Se introduce esta parte bajo agitación en 2.000 g de agua caliente, se sigue agitando hasta la desin-
- 25.
- 30.



5. tegración de todos los grumos, se la recoge por --  
succión, se la lava hasta la reacción neutra y se  
la seca. Se obtienen 111,5 g de una mezcla que, en  
entre otros componentes contiene 49% de 1,5-dinitro-  
antraquinona y 41% de 1,8-dinitro-antraquinona. --  
Rendimiento neto: 1,5- + 1,8-dinitro-antraquinonas:  
100,5 g. Rendimiento neto en 1,5- y 1,8-dinitro-an-  
traquinonas en la parte 1): 92,6 g. o sean 92,5% -  
del material aplicado; pérdida por la separación:  
10. 7,5%.

### Ejemplo 2

15. 100 g de la mezcla seca de 1,5- y 1,8-dinitro-an-  
traquinonas, obtenida, según el Ejemplo 1, de la parte 2 son  
agitados en frío en 500 ml de ácido sulfúrico humeante duran-  
te 15 horas, entonces son calentados a 50-55° C y a esta tem-  
peratura son agitados todavía durante una hora. Se recoge --  
por succión sobre una frita, se lava con 100 ml de ácido sul-  
fúrico anhidro. El residuo es lavado sobre la frita con agua  
hasta la reacción neutra y es secado a 100° C. Se obtienen -  
20. 49,5 g de 1,5-dinitro-antraquinona. Análisis: al 87%, con un  
contenido de 12% de 1,8-dinitro-antraquinona como impureza.  
El filtrado = 1,125 g es diluido a 80-100° C con 100 g de --  
agua y agitado en frío durante 15 horas, es recogido por --  
succión, lavado con 80 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 90% y después con agua  
25. caliente hasta la reacción neutra y es secado. Se obtienen -  
35,2 g de 1,8-dinitro-antraquinona. Análisis: al 85%, con --  
14% de 1,5-dinitro-antraquinona.

30. En las dos fracciones hay 83,85g de 1,5- y 1,8--  
dinitro-antraquinonas o sean 93,2% del material aplicado. --  
Pérdida de separación: 6,8%.

406144

- 9 -



Ejemplo 3

5. Si se realiza la separación de la 1,5-dinitro-antraquinona como se ha descrito en el Ejemplo 2, pero se diluye el filtrado con tan solo 60 g de agua y se agita para enfriar tan sólo hasta 30° C (son necesarios aproximadamente - 50 minutos) y se elabora, en lo demás, como se ha descrito - en el Ejemplo 2, se obtienen tan solo 28 g de 1,8-dinitro-antraquinona de una calidad manifiestamente superior (al 91% - con 8% de 1,5-dinitro-antraquinona). La pérdida de separación asciende ahora a 13,8%.

Ejemplo 4

15. Se disuelven 300 g de antraquinona en 625 ml de ácido sulfúrico humeante al 20% y se agita hasta que se haya disuelto todo. Entonces, durante 3 horas sin enfriamiento se agregan gota a gota con rapidez uniforme 400 ml de un ácido anhidro de nitración que contiene 33% de ácido nítrico. En-- tonces se calienta dentro de 2 horas a 95° C y se mantiene - esta temperatura durante otras dos horas. Se agita para en-- friar hasta 50° C, se agregan en forma corrida 420 ml de áci-- do sulfúrico humeante al 65%, se agita todavía durante una - hora a 60-65° C, se recoge por succión sobre una frita preca-- lentada, se lava con 220 ml de ácido sulfúrico humeante frío al 10%, finalmente con 110 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro. Se lava el - residuo con agua hasta la reacción neutra y se lo seca. Se -
20. obtienen 156 g de 1,5-dinitro-antraquinona. Análisis: al 82% con 16% de 1,8-dinitro-antraquinona.

25. El filtrado = 3.250 g es dividido en dos partes iguales: la parte A es mezclada con 90 g de agua, recogida - por succión y lavada con 100 ml de ácido sulfúrico al 90%.
30. Después del lavado con agua y del secado, se obtienen 23,5 g



- de 1,8-dinitro-antraquinona. Calidad: al 90% con 8,8% de --  
1,5-dinitro-antraquinona. La parte B es elaborada como la --  
parte A, pero es mezclada con 210 g de agua. Rendimiento: --  
53,5 g de 1,8-dinitro-antraquinona. Calidad: al 71% con 13%  
5. de 1,5-dinitro-antraquinona.

#### Ejemplo 5

10. 100 g de antraquinona se disuelven en 400 ml de ácido sulfúrico humeante al 20% y en la solución se distribuyen dentro de 3 horas en total 134 ml de un ácido anhidro de nitración con 33% de ácido nítrico. Después de la adición de aproximadamente 50% de este ácido mixto, se agregan 53 ml de ácido sulfúrico humeante al 65%, subiendo la temperatura a --  
15. 75-80° C. Se agita todavía durante 15 horas a la temperatura ambiente, entonces se agita durante 2 horas a 60-65° C, finalmente se agita durante 6 horas a 70-75° C y a 70° C se recoge por succión sobre una frita recalentada y se lava con --  
20. 100 ml de ácido sulfúrico humeante al 10% y finalmente con 40 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro. Se obtienen 44,8 g de 1,5-dinitro-antraquinona, calidad: al 85% con 15% de 1,8-dinitro-antraquinona.

Del filtrado (= 1.315 g), después de la dilución con 60 g de agua y después del aislamiento por succión en frío, se obtienen 23,4 g de 1,8-dinitro-antraquinona.

#### Ejemplo 6

25. Se trabaja como se ha descrito en el ejemplo 5, pero se agrega el ácido sulfúrico humeante al 65% ya al principio de la reacción. La reacción se desarrolla en forma manifiestamente más lenta que en el caso del modo de proceder del Ejemplo 5; se sigue agitando a 75-80° C hasta que pueda  
30. comprobarse la existencia de tan solo poca antraquinona y --

406144

- 11 -



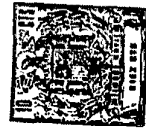
5. 1-nitro-antraquinona, y se elabora como se ha descrito en el Ejemplo 5. Se obtienen 42,3 g de 1,5-dinitro-antraquinona (calidad: al 82% con 15% de 1,8-dinitro-antraquinona y 22 g de 1,8-dinitro-antraquinona (calidad: al 93% con 4,3% de 1,5-dinitro-antraquinona).

Ejemplo 7

10. 10 g de una mezcla finamente molida consistente en 52,5% de 1,5-dinitro-antraquinona, 42,2% de 1,8-dinitro-antraquinona, 0,9% de 1-nitro-antraquinona y 3,9% de 1,6- y 1,7-dinitro-antraquinona (preparada por mezclado de 1,5-dinitro-antraquinona al 99% y de una 1,8-dinitro-antraquinona que contiene como impurezas 1-nitro-antraquinona, 1,6- y 1,7-dinitroantraquinona, así como 2,7% de 1,5-dinitro-antraquinona), se agitan durante 15 horas en frío en 50 ml de ácido sulfúrico humeante al 15%; después se recoge por succión sobre una frita, se lava con 15 ml de ácido sulfúrico anhidro, se lava con agua hasta la reacción neutra y se seca. Se obtienen 4,65 g de 1,5-dinitro-antraquinona. Calidad: al 98,7% con 0,6% de 1,8-dinitro-antraquinona y con 0,35% de 1-nitro-antraquinona. Rendimiento neto en 1,5-dinitro-antraquinona: 88% del material aplicado.

Ejemplo 8

25. 100 g de antraquinona se disuelven en 300 ml de ácido sulfúrico humeante y en la solución se introducen dentro de 3 horas con rapidez uniforme y se distribuyen 146 ml de un ácido anhidro de nitración que contiene 33% de ácido nítrico; se calienta la mezcla de reacción dentro de una hora a 80-85° C y se la mantiene a esta temperatura durante 2 horas. Ahora ya no puede comprobarse cromatográficamente la existencia de antraquinona. A la temperatura de 70-80° C, --



- se agregan 120 ml de ácido sulfúrico humeante al 65%, se recoge por succión a 65° C, se lava con 70 ml de ácido sulfúrico humeante al 10%, se lava hasta la reacción neutra y se seca. Se obtienen 45,6 g de 1,5-dinitro-antraquinona. Calidad: al -
5. 87% con un contenido de 12% de 1,8-dinitro-antraquinona.

- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas -
10. son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con el número y fecha siguiente: P 21 43 253.1 de 28 de Agosto de 1.971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios
15. que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo -- que se solicita Patente de Invención por 20 años, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE 1,5-DINITRO-QUINONA Y 1,8-DI-NITRO-QUINONA, caracterizándose por lo siguiente:

20. 1.- Procedimiento para la producción de 1,5-dinitro-quinona y 1,8-dinitro-quinona, de elevado grado de pureza, por nitración de antraquinona en ácido sulfúrico y por subsiguiente separación de la mezcla de reacción; caracterizado -- porque se ajusta la mezcla de nitración a un contenido de SO
25. de 8 a 20%, preferiblemente de 10 a 17%, se separa la 1,5-dinitro-antraquinona no disuelta, eventualmente después de un calentamiento a 50-90° C, y de la lejía madre se precipita -- 1,8-dinitro-antraquinona por ajuste de una concentración de -- ácido sulfúrico a aproximadamente 80 a 100%, de preferencia,
30. a aproximadamente 92 a 100%.



5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la producción de 1,5-dinitro-antraquinona de un grado de pureza de por lo menos un 80% que, como impureza esencial contiene 1,8-dinitro-antraquinona y está prácticamente exenta de 1,6- y 1,7-dinitro-antraquinonas, una mezcla de nitración de antraquinona y ácido sulfúrico se ajusta a un contenido de  $\text{SO}_3$  de 8 a 20%, preferiblemente de 10 a 17% subsiguientemente se separa la 1,5-dinitro-antraquinona no disuelta, eventualmente después de un calentamiento a 50-90° C.
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la producción de 1,8-dinitro-antraquinona de un grado de pureza de por lo menos un 80% que, como impureza esencial, contiene 1,5-dinitro-antraquinona, pero está prácticamente exenta de 1,6- y 1,7-dinitro-antraquinonas, una mezcla de nitración de antraquinona y ácido sulfúrico se ajusta a un contenido de  $\text{SO}_3$  de 8 a 20%, preferiblemente de 10 a 17%, se separa la 1,5-dinitro-antraquinona insoluble, eventualmente después de un calentamiento a 50-90° C, se diluye la lejía madre hasta un contenido de ácido sulfúrico de aproximadamente 80 a 100%, de preferencia, de aproximadamente 92 a 100% y se separa la 1,8-dinitro-antraquinona precipitada.
15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la producción de 1,8-dinitro-antraquinona, por nitración de antraquinona en ácido sulfúrico, la mezcla de nitración se ajusta a un contenido de  $\text{SO}_3$  de 8 a 20% - preferiblemente de 10 a 17%, se separa la 1,5-dinitro-antraquinona insoluble, eventualmente después de un calentamiento a 50-90° C, se diluye la lejía madre hasta un contenido de ácido sulfúrico de aproximadamente 92 a 100% y se separa la
20. 1,8-dinitro-antraquinona precipitada.
25. 30.



5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la separación de una mezcla que consta esencialmente de 1,5-dinitro-antraquinona y 1,8-dinitro-antraquinona, se trata la mezcla, eventualmente a una temperatura elevada, con ácido sulfúrico con un contenido de  $\text{SO}_3$  de 8 a 20%, preferiblemente de 10 a 17%, de preferencia con 4 a 10 veces su cantidad, se separa la 1,5-dinitro-antraquinona insoluble, se diluye la lejía madre hasta un contenido de ácido sulfúrico de aproximadamente 80 a 100%, de preferencia de 92 a 100%, y se separa la 1,8-dinitro-antraquinona precipitada.

15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 4, caracterizado porque se somete la antraquinona a la nitración en ácido sulfúrico conteniendo  $\text{SO}_3$ , bajo tales condiciones - que la mezcla de nitración, después de la nitración, tiene un contenido de  $\text{SO}_3$  de 8 a 20%.

20. 7.- Procedimiento para la producción de 1,5-dinitro-quinona y 1,8-dinitro-quinona, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 AGO. 1972

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

25.

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER  
c/ P. Elmadot L. Gaeta Fernández

30.