

432279

26 NOV. 1974

P.- 58.279

HA Patente
OZ 73 112
Me/Ro

Cl.:

C07C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de DYNAMIE NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

establecida en 521 Troisdorf, Bez. Köln, República
Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE METIL-CLORO-
METIL-TETRACLOROENCENOS Y DI-(CLOROMETIL)-TETRA-
CLOROENCENOS"

(Clase Internacional C07c)

Objeto del presente invento es un procedimiento para la preparación de metil-clorometil-tetraclorobencenos y di-(clorometil)-tetraclorobencenos mediante cloración de xilenos.

5 De acuerdo con la memoria de patente de los Estados Unidos 2.412.389 es sabido clorar para-xileno en presencia de FeCl_3 en CCl_4 para formar 1,4-dimetil-2,3,5,6-tetraclorobenceno, y clorar a éste, después de haber eliminado el FeCl_3 , con irradiación y calentamiento a reflujo en CCl_4 para formar 1,4-di-(clorometil)-2,3,5,6-tetraclorobenceno. De acuerdo con la memoria de patente belga 631.170 es también sabido preparar de manera análoga, a partir de meta-xileno o de orto-xileno, en primer término 1,3-dimetil-2,4,5,6-tetraclorobenceno y/o 1,2-dimetil-15 -3,4,5,6-tetraclorobenceno, y luego a partir de éstos, mediante fotocloración, 1,3-di-(clorometil)-2,4,5,6-tetraclorobenceno o 1,2-di-(clorometil)-3,4,5,6-tetraclorobenceno. La memoria de patente alemana 1.568.607 describe un procedimiento de cloración de xilenos en presencia de 20 FeCl_3 en primer término para formar tetracloroxilenos, y en una segunda etapa de reacción, sin haber eliminado el FeCl_3 , la cloración ulterior bajo irradiación con luz rica en energía para producir di-(clorometil)-tetraclorobencenos.

25 En comparación con los procedimientos según la

memoria de patente de los Estados Unidos 2.412.389 y la memoria de patente belga 631.170, según las cuales el xileno generado en el núcleo se aísla, se purifica y luego se somete a fotocloración para formar di-(clorometil)-
5 -tetraclorobencenos, el procedimiento de acuerdo con la memoria de patente alemana 1.568.607 parece constituir un progreso técnico, ya que en este caso el xileno clorado en el núcleo no es aislado sino que es sometido a fotocloración en forma de suspensión en CCl_4 que contiene FeCl_3 para formar di-(clorometil)-tetraclorobenceno.
10 Una condición previa para la fotocloración es una concentración de FeCl_3 lo más pequeña que sea posible (de acuerdo con la memoria de patente alemana 1.568.607 : 0,05 a 1,0 % en peso de FeCl_3 referido a xileno), con el fin de
15 mantener lo más baja que sea posible la absorción de la luz necesaria para la activación de cloro.

Para la precedente cloración en el núcleo de xileno de acuerdo con la memoria de patente alemana 1.568.607 la pequeña concentración de FeCl_3 exige trabajar con elevado grado de carga con cloro (0,4 a 1,6 partes en peso por
20 cada parte en peso de xileno por hora). En un ejemplo comparativo de la memoria de patente alemana 1.568.607 se muestra la manera tan desventajosa con que influye en condiciones por lo demás iguales la introducción más lenta de cloro
25 sobre el rendimiento de dimetil-tetraclorobenceno. Por otro

lado, es sabido en general que el aprovechamiento del cloro es tanto mejor cuanto más lentamente se introduzca el cloro en condiciones por lo demás iguales.

5 El aprovechamiento del cloro en la cloración en el núcleo de xileno de acuerdo con la memoria de patente alemana 1.568.607 es correspondientemente malo. Se consume 140% de la cantidad calculada de cloro.

10 En la fotocloración de cadenas laterales para formar di-(clorometil)-tetraclorobenceno de acuerdo con la memoria de patente alemana número 1.568.607 se introduce cloro - evidentemente para lograr un mejor aprovechamiento del cloro - con una velocidad alrededor de 1/3 a 2/3 menor que la necesaria para la cloración en el núcleo, con calentamiento e irradiación con una lámpara
15 de inmersión de UV de 80 watos.

Este modo de trabajo debe proporcionar, según la memoria de patente alemana 1.578.607 (Ejemplo 2) 1,4-di-(clorometil)-tetraclorobenceno con un rendimiento de 98,5%, lo cual, sin embargo, no ha podido ser confirmado.

20 El tratamiento ulterior se efectuaba manteniendo exactamente las condiciones de cloración en el núcleo. La cloración de las cadenas laterales se efectuaba con la mitad de la velocidad de introducción de cloro, introduciéndose 200% de la cantidad calculada de cloro. (La memoria de patente alemana 1.568.607 reivindica para la
25

cloración de cadenas laterales 1/3 hasta 2/3 de la velocidad de cloración en el núcleo, lo cual en el Ejemplo 2, en el caso de introducción de cloro durante 2 a 5 horas constituye 133 hasta 266% de la cantidad calculada de cloro). Resultaron 10,6% de 1,4-dimetil-tetraclorobenceno, 74,4% de 1-metil-4-clorometil-tetraclorobenceno y 13,7 % de 1,4-di-(clorometil)-tetraclorobenceno.

Evidentemente, cuando se trabaja de acuerdo con la memoria de patente alemana 1.568.607, el grado de transformación y la velocidad de reacción de la fotocloración de las cadenas laterales son sólo pequeños a causa de la absorción de la luz rica en energía por el FeCl_3 presente en la solución.

Se ha encontrado ahora que puede evitarse la absorción de luz por FeCl_3 , que es desventajosa para la fotocloración, no introduciendo el cloro en la fase líquida que contiene FeCl_3 , según la memoria de patente alemana 1.568.607, y sometiendo a esta fase líquida a irradiación mediante una lámpara de inmersión, sino conduciendo cloro bajo ligera sobrepresión (hasta de 1 atmósfera manométrica) sobre la solución de reacción que contiene FeCl_3 puesta en movimiento intenso mediante agitación, y sometiendo a irradiación la fase gaseosa que consta de Cl_2 y HCl . Objeto del invento es un procedimiento para la preparación de metil-clorometil-tetracloro

bencenos y di-(clorometil)-tetraclorobencenos mediante cloración de xilenos en disolventes orgánicos resistentes frente al cloro, en presencia de 1 a 2% en peso de FeCl_3 , referido a xileno, caracterizado porque los

5 xilenos son clorados haciendo pasar cloro sobre la solución de reacción puesta en movimiento intenso mediante agitación, bajo una sobrepresión de 0,01 a 1 atmósferas manométricas a una temperatura de la fase líquida de 20 a 70°C, primero con exclusión de la luz, para formar

10 dimetil-tetraclorobencenos, y a continuación clorando ulteriormente con cloro activado en el espacio gaseoso del recipiente de reacción mediante luz rica en energía, a una temperatura de la fase líquida de 50 a 80°C para formar los correspondientes metil-clorometil-tetra

15 clorobencenos y di-(clorometil)-tetraclorobencenos. Sorprendentemente, de esta manera pasan a la fase líquida, además de moléculas de Cl_2 , una cantidad suficiente de átomos de Cl, para hacer iniciar la fotoclорación y mantenerla en marcha. En este caso, el grado de transformación y la velocidad de reacción de la fotoclорación son

20 independientes de la concentración de FeCl_3 en la fase líquida así como de las otras sustancias absorbentes de la luz. Es ventajoso que la cloración en el núcleo, que precede a la fotoclорación, se pueda llevar a cabo en

25 el presente caso, de acuerdo con el procedimiento del

invento, con una concentración de FeCl_3 tal que conduce a un aprovechamiento óptimo del cloro. Así, de acuerdo con el procedimiento del invento, con un total de 130% de cloro se obtienen rendimientos mayores de 80% de di-(clorometil)-tetraclorobencenos. El método que consiste en hacer pasar cloro a sobrepresión por encima de la fase líquida puesta en movimiento intenso se acredita en la cloración en el núcleo y en la fotocloración de xileno también debido a que de este modo se evita una obstrucción de la conducción de aportación de cloro por productos sólidos de cloración. Esto significa una ventaja adicional en relación con los procedimientos conocidos.

La cloración de acuerdo con el invento se puede llevar a cabo también en otros disolventes orgánicos resistentes frente al cloro, tales como, por ejemplo, per-clorobutadieno.

La irradiación con luz rica en energía se efectuaba mediante una lámpara de vapor de mercurio de 250 watios (lámpara HR LS) de la firma Radium, que estaba colocada a una distancia de alrededor de 10 cm del recipiente de reacción. Con el fin de evitar pérdidas de radiación, la lámpara y el recipiente de reacción fueron rodeados con una hoja de aluminio. La generación de la luz rica en energía se puede llevar a cabo también con manantiales luminosos de otras potencias y de otra fabri-

cación. Es esencial en este caso la generación de una radiación de corta longitud de onda, por ejemplo de una radiación ultravioleta.

5 También es posible utilizar presiones y temperaturas elevadas, pero esto no es indispensablemente necesario para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con el invento. Según el invento se pueden someter a cloración orto-, meta- y para-xilenos.

10 Se ha manifestado como ventajoso llevar a cabo la cloración en el núcleo al comienzo a 20°C, con el fin de evitar reacciones secundarias, y en la segunda mitad de la reacción dejar subir la temperatura a 40°C. La velocidad de cloración, dependiendo del modo de la
15 agitación, es de 0,5 a 1 partes en peso de cloro por cada parte en peso de xileno por hora. El cloruro de hidrógeno que se desprende contiene cantidades menores de cloro en comparación con el procedimiento de acuerdo con la memoria de patente alemana 1.568.607. Después de
20 que se hubo introducido 100% de la cantidad de cloro necesaria para la cloración en el núcleo de xileno, se introduce cloro a una temperatura de la fase líquida de 40 a 80°C, preferiblemente de 50 a 70°C, al tiempo que se somete a la fase gaseosa a irradiación con luz rica en energía.

25 Una ventaja especial del procedimiento de acuer-

do con el invento consiste en que la cloración no pasa por la etapa de cloración del di-(clorometil)-tetraclorobenceno.

5 Los metil-clorometil-tetraclorobencenos y di-(clorometil)-tetraclorobencenos preparados de acuerdo con el invento son valiosos productos intermedios para la preparación de compuestos de elevado peso molecular y de agentes ignífugantes.

10 Ejemplo comparativo correspondiente a la memoria de patente alemana 1.568.608, Ejemplo 2 :

15 1.000 g de para-xilenos + 3 g de FeCl_3 en 7.000 ml de CCl_4 fueron clorados con agitación a 40-50°C. Se introdujeron 3.745 g de cloro con un caudal de 1070 g/hora. Luego, calentando en baño María a 63-66°C se introdujeron, también agitando y sometiendo a irradiación la fase líquida con una lámpara de inmersión de UV de 80 vatios, 2.675 g adicionales de cloro en el espacio de 5 horas y 15 minutos. El tiempo total de reacción fue de 8 horas y 45 minutos. Resultaron 1.407 g de producto cristalizado. Composición (según cromatografía gaseosa) :

20 6,27 % de 1,4-dimetil-tetraclorobenceno; 74,5 % de 1-metil-4-clorometil-tetraclorobenceno; 18,9 % de 1,4-di-(clorometil)-tetraclorobenceno.

25 El producto filtrado obtenido después de haber filtrado con succión el producto cristalizado mencionado,

fue lavado hasta quedar libre de FeCl_3 y destilado en vacío tras haber separado por destilación CCl_4 . P. de eb.₁₂ : 184-216°C. 1.196 g, composición: 12,7 % de 1,4-dimetil-tetraclorobenceno; 73,4 % de 1-metil-4-clorometil-tetraclorobenceno; 11,4 % de 1,4-di-(clorometil)-tetraclorobenceno.

Rendimiento total : 10,6 % de 1,4-dimetil-tetraclorobenceno; 74,4% de 1-metil-4-clorometil-tetraclorobenceno y 13,7 % de 1,4-di-(clorometil)-tetraclorobenceno.

Los valores porcentuales de la composición, especificados en este Ejemplo y en los Ejemplos que siguen, se refieren - a menos que se indique lo contrario - a las cantidades de las correspondientes sustancias en moles, los datos de rendimiento están referidos a los valores que se pueden esperar teóricamente por reacción de xileno.

Ejemplo 1.

1,4-di-(clorometil)-2,3,5,6-tetraclorobenceno

212 g de para-xileno en 2.000 ml de CCl_4 fueron clorados en el núcleo en presencia de 4 g de FeCl_3 haciendo pasar cloro sobre la solución de reacción bajo agitación a una presión de 0,06 atmósferas manométricas, con exclusión de luz. La primera mitad de la cantidad de cloro calculada para el dimetil-tetraclorobenceno fue intro-

ducida en el espacio gaseoso del recipiente de reacción a una temperatura de la fase líquida de 20°C, y la cantidad restante lo fue a 40°C. El tiempo de reacción fue de aproximadamente 3 horas. A continuación, sometiendo a irradiación al espacio gaseoso en el recipiente de reacción con una lámpara de vapor de mercurio de 250 watos, se llevó a cabo la cloración en las cadenas laterales a una temperatura de la fase líquida de 70°C. Esta estaba terminada después de 7 horas. Consumo total de cloro: 130% de la cantidad calculada, referido a xileno.

Después de enfriar la solución de reacción, el para-di-(clorometil)-tetraclorobenceno precipitado fue filtrado con succión, lavado con agua hasta quedar libre de FeCl_3 y secado.

De esta manera se obtuvieron 528 g de para-di-(clorometil)-tetraclorobenceno (rendimiento 84,2%) con un grado de pureza de 99,45%.

Ejemplo 2.

1,2-di-(clorometil)-3,4,5,6-tetraclorobenceno.

212 g de orto-xileno en 2.000 ml de CCl_4 fueron clorados en el núcleo en presencia de 4 g de FeCl_3 haciendo pasar cloro sobre la solución de reacción con agitación con una presión de 0,06 atmósferas manométricas, con exclusión de luz. La primera mitad de la cantidad de cloro calculada para el dimetil-tetraclorobenceno fue introdu-

cida en el espacio gaseoso del recipiente de reacción a una temperatura de la fase líquida de 20°C, y la cantidad restante lo fue a 40°C. El tiempo de reacción fue de 3 horas. A continuación, sometiendo a irradiación al espacio gaseoso en el recipiente de reacción con una lámpara de vapor de mercurio de 250 vatios se llevó a cabo la cloración de cadenas laterales a una temperatura de la fase líquida de 70°C.

5
Esta estaba terminada después de aproximadamente 7 horas. Consumo total de cloro: 130% de la cantidad calculada, referido a xileno.

10
Después de haber enfriado la solución de reacción, el orto-di-(clorometil)-tetraclorobenceno precipitado fue filtrado con succión, lavado con agua hasta quedar libre de FeCl₃, y secado. Se obtuvieron 400 g de orto-di-(clorometil)-tetraclorobenceno bruto con un grado de pureza de 80,6%.

15
A partir del producto filtrado se obtuvieron, por destilación, 200 g más de orto-di-(clorometil)-tetraclorobenceno con un grado de pureza de 88%. El producto, después de recrystalizar en acetona, fundía a 83-84°C. El rendimiento total fue de 80%.

Ejemplo 3.

1,3-di-(clorometil)-2,4,5,6-tetraclorobenceno

25
212 g de meta-xileno en 2.000 ml de CCl₄ fueron

clorados en el núcleo en presencia de 4 g de FeCl_3 haciendo pasar cloro sobre la solución de reacción con agitación a una presión de 0,06 atmósferas manométricas, con exclusión de luz. La primera mitad de la

5 cantidad de cloro calculada para el dimetil-tetraclorobenceno fue introducida en el espacio gaseoso del recipiente de reacción a una temperatura de la fase líquida de 20°C, y la cantidad restante lo fue a 40°C. El tiempo de reacción fue de 3 horas y 25 minutos. A continuación, se llevó a cabo la cloración en cadenas laterales con irradiación del espacio gaseoso en el recipiente de reacción con una lámpara de vapor de mercurio de

10 250 watios a una temperatura de la fase líquida de 70°C y 0,06 atmósferas manométricas de presión. Esta estaba terminada después de 7 horas. Consumo total de cloro: 130% de la cantidad calculada, referido a xileno. Después de haber enfriado la solución de reacción, el meta-di-(clorometil)-tetraclorobenceno precipitado fue filtrado con succión, lavado con agua hasta quedar libre de FeCl_3 , y secado. Se obtuvieron 280 g de meta-di-

20 -(clorometil)-tetraclorobenceno con un grado de pureza de 89,5% (rendimiento 40%). A partir del producto filtrado se aislaron por destilación 310 g más de meta-di-(clorometil)-tetraclorobenceno, correspondientes a un rendimiento adicional de 23%. Como otros productos de la reac-

25

ción se formaron 1-metil-3-clorometil-2,4,5,6-tetraclorobenceno, pentaclorotolueno, así como cloruro de pentaclorobencilo.

Ejemplo 4.

5 1-metil-3-clorometil-2,4,5,6-tetraclorobenceno.

530 g de meta-xileno en 5 litros de CCl_4 fueron clorados en el núcleo en presencia de 10 g de FeCl_3 haciendo pasar cloro sobre la solución de reacción con agitación a una presión de 0,06 atmósferas manométricas, con exclusión de luz. La primera mitad de la cantidad de cloro calculada para el dimetil-tetraclorobenceno fue introducida en el espacio gaseoso del recipiente de reacción a una temperatura de la fase líquida de 20°C, y la cantidad restante lo fue a 40°C. El tiempo de reacción fue de aproximadamente 3 horas. A continuación se llevó a cabo la cloración en cadenas laterales con irradiación del espacio gaseoso en el recipiente de reacción con una lámpara de vapor de mercurio de 250 vatios a una temperatura de la fase líquida de 70°C y 0,06 atmósferas manométricas de presión. Esta estaba terminada después de 4 horas y 30 minutos. Consumo total de cloro : 110% de la cantidad calculada, referido a xileno. La solución de reacción fue mezclada, agitando, con 400 g de hidróxido de calcio, con lo cual la solución se hizo neutra y quedó libre de hierro. El hidróxido de calcio que contenía hierro y

cloruro fue filtrado con succión y la solución, tras separar por destilación CCl_4 , fue fraccionada a 12 Torr en una columna con cuerpos de relleno. La fracción principal destilaba a 182-187°C. Se obtuvieron 1.125 g de 1-metil-3-clorometil-2,4,5,6-tetraclorobenceno con un grado de pureza de 95,3% (rendimiento 77%).

Después de recrystalizar en isopropanol + CCl_4 (1:1) el producto tenía un grado de pureza de 98,4% y fundía a 88-89°C.

Ejemplo 5.

1-metil-2-clorometil-3,4,5,6-tetraclorobenceno

530 g de orto-xileno en 5 litros de CCl_4 fueron clorados en el núcleo en presencia de 10 g de FeCl_3 haciendo pasar cloro sobre la solución de reacción con agitación a una presión de 0,06 atmósferas manométricas, con exclusión de luz. La primera mitad de la cantidad de cloro calculada para el dimetil-tetraclorobenceno fue introducida en el espacio gaseoso del recipiente de reacción a una temperatura de la fase líquida de 20°C, y la cantidad restante lo fue a 40°C. El tiempo de reacción fue de aproximadamente 6 horas. A continuación se llevó a cabo la cloración en cadenas laterales con irradiación del espacio gaseoso en el recipiente de reacción con una lámpara de vapor de mercurio de 250 watios a una temperatura de la fase líquida de 70°C y 0,06 atmósferas manomé-

tricas de presión. Esta cloración estaba terminada después de aproximadamente 6 horas. Consumo total de cloro : 110% de la cantidad calculada, referido a xileno. La solución de reacción fue mezclada, agitando, con 400 g de hidróxido de calcio, con lo cual la solución quedó neutra y libre de hierro. El hidróxido de calcio que contenía hierro y cloruro fue filtrado con succión y la solución, después de separar por destilación CCl_4 , fue fraccionada a 12 Torr en una columna con cuerpos de relleno. La fracción principal destilaba a 179-189°C. Se obtuvieron 1.242 g de 1-metil-2-clorometil-3,4,5,6-tetraclorobenceno con un grado de pureza de 88,3% (rendimiento 78,7 %).

Después de recristalización en isopropanol + 1,2-dicloroetano (1:1) el producto tenía un grado de pureza de 96,4% y fundía a 102-103°C.

Ejemplo 6.

1-metil-4-clorometil-tetraclorobenceno

530 g de para-xileno en 5 litros de CCl_4 fueron clorados en el núcleo en presencia de 10 g de FeCl_3 haciendo pasar cloro sobre la solución de reacción con agitación a una presión de 0,06 atmósferas manométricas, con exclusión de luz. La primera mitad de la cantidad de cloro calculada para dimetil-tetraclorobenceno fue introducida en el espacio gaseoso del recipiente de reacción a una temperatura de la fase líquida de 20°C, y la cantidad res-

tante lo fue a 40°C. El tiempo de reacción fue de 3 horas y 30 minutos. A continuación se llevó a cabo la cloración en cadenas laterales con irradiación del espacio gaseoso en el recipiente de reacción con una lámpara de vapor de mercurio de 250 wattios a una temperatura de la fase líquida de 70°C y 0,06 atmósferas manométricas de presión. Esta cloración estaba terminada después de 6 horas.

Consumo total de cloro: 110% de la cantidad calculada, referido a xileno. Después de haber enfriado la solución se separaron por cristalización 154 g de una sustancia que constaba en un 75% de 1,4-di-(clorometil)-2,3,5,6-tetraclorobenceno. Después de haber filtrado con succión el producto cristalizado, se mezcló el producto filtrado obtenido, agitando, con 400 g de hidróxido de calcio con lo cual la solución quedó neutra y libre de hierro. El hidróxido de calcio que contenía hierro y cloruro fue filtrado con succión y la solución, tras separar por destilación CCl_4 , fue fraccionada a 12 Torr en una columna con cuerpos de relleno. La fracción principal destilaba a 179-193°C. Se obtuvieron 1.055 g de 1-metil-4-clorometil-2,3,5,6-tetraclorobenceno con un grado de pureza de 87,6% (rendimiento 66,7%). Después de recristalización en 1,2-dicloroetano el producto tenía un grado de pureza de 98,9% y fundía a 111-113°C.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, con fecha 27 de Noviembre de 1973, bajo el N° P 23 58 949.3, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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:

1ª.- Procedimiento para la preparación de metil-clorometil-tetraclorobencenos y di-(clorometil)-tetraclorobencenos por cloración de xilenos en disolventes orgánicos resistentes frente al cloro en presencia de 1 a 2% en peso de $FeCl_3$, referido a xileno, caracterizado porque los xilenos son clorados haciendo pasar cloro sobre la solución de reacción puesta en intenso movimiento mediante agitación bajo una sobrepresión de 0,01 a 1 atmósferasmanométrica a una temperatura de la fase líquida de 20 a 70°C, en primer término con exclusión de luz, para formar dimetil-tetracloroben

5 cenos, y a continuación son clorados ulteriormente con cloro activado en el espacio gaseoso del recipiente de reacción mediante luz rica en energía, a una temperatura de la fase líquida de 50 a 80°C para formar los correspondientes metil-clorometil-tetraclorobencenos y di-(clorometil)-tetraclorobencenos.

10 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la cloración se efectúa en primer término con exclusión de luz a una temperatura de la fase líquida de 20 a 40°C, y a continuación con cloro activado en el espacio gaseoso del recipiente de reacción mediante luz rica en energía a una temperatura de la fase líquida de 50 a 70°C.

15 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se trabaja con una sobrepresión entre 0,01 y 0,1 atmósferas manométricas.

4ª.- Procedimiento para la preparación de metil-clorometil-tetraclorobencenos y di-(clorometil)-tetraclorobencenos.

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

7.9.74

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

Madrid,

P.A.

26 NOV. 1974

Fernando de Elzaburu
Por Poder.

7.9.74
IAG/