

ROMANIA

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București



(11) Nr. brevet: **109843 B1**
(51) Int.Cl.⁶ C 07 C 211/46

(12)

BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **148483**

(22) Data de depozit: **01.10.91**

(30) Prioritate: **02.10.90 US 591590**

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.06.95 BOPI nr. 6/95

(45) Data publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4501608, 4226789

(71) Solicitant: **DowElanco, Indianapolis, Indiana, US**

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: **David D. Wirth, US**

(54) Procedeu pentru tratarea dinitroanilinelor, în scopul reducerii impurităților și a reducerii capacității de a produce nitrozamine

(57) **Rezumat:** Invenția prezintă un procedeu pentru tratarea dinitroanilinelor, în scopul reducerii impurităților și al reducerii capacității de a produce nitrozamine, prin contactarea dinitroanilinei brute, cu o capacitate eficientă de sulfat în soluție apoasă,

la $pH = 8...11$ și la o temperatură deasupra punctului de topire a dinitroanilinei și sub punctul de fierbere a apei.

Revendicări: 6

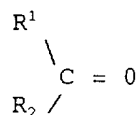
RO 109843 B1



Invenția de față se referă la un procedeu pentru tratarea dinitroanilinelor, în scopul reducerii impurităților și al reducerii capacității de a produce nitrozamine.

Este binecunoscut pericolul nitrozaminelor. Nitrozaminele exercită o acțiune hepatotoxică acută și sunt carcinogenice, mutagenice și teratogenice. Prezența nitrozaminelor în dinitroaniline, chiar în cantități de câteva ppm, este considerată indezirabilă. Eforturi deosebite au fost îndreptate spre îndepărtarea nitrozaminelor din dinitroaniline.

În brevetul US 4501608 se revendică un procedeu de stabilizare a dinitroanilinei erbicide împotriva formării nitrozaminelor, adăugând la dinitroaniline erbicide în stare topită o cantitate efectivă de compus de adiție, constând din bisulfid de metal alcalin sau de amoniu și o aldehydă sau cetonă având formula



în care R_1 și R_2 luați separat (1) reprezintă: (a) R_1 reprezintă hidrogen sau metil și R_2 reprezintă hidrogen sau alchil inferior $C_1 - C_2$, sau (b) R_1 reprezintă hidrogen și R_2 reprezintă fenil, 2-fenilvinil sau benzil, sau (2) luați împreună și cu funcția carbonil formează o cicloalcanonă conținând 5 ... 8 atomi de carbon.

Brevetul US 4226789 tratează un procedeu de îndepărtare a nitrozaminelor din dinitroaniline, prin contactarea nitrozaminelor conținute în dinitroaniline (a) în fază lichidă, (b) cu un reagent selectat din grupul constând din 20 ... 38% acid hidrocloric și acid clorhidric gazos, până când concentrația nitrozaminei a fost redusă la câteva mii ppm sau mai puțin și (2) recuperarea apoi a dinitroanilinei.

Brevetul US 4127610 tratează un procedeu de îndepărtare directă a nitrozaminelor din dinitroaniline, prin contactarea dinitroanilinelor conținând nitrozamine (1) în fază lichidă (2) cu un

reagent selectat dintre brom molecular, clor molecular, N-bromsuccinimide, brom, clor, perbromură de piridină, perbromură de piridin, până concentrația de nitrozamină a fost redusă.

Brevetul US 4185035 tratează un procedeu de purificare a dinitroanilinei cu acid anorganic halogenat. Acest procedeu cuprinde (1) contactarea dinitroanilinei conținând nitrozamine (a) în fază lichidă (b) cu un reagent selectat din grupul conținând din PCl_3 , PCl_5 , $POCl_3$ până ce concentrația de nitrozamină a fost redusă și (2) separarea dinitroanilinei.

În brevetul US 4226789 se revendică un procedeu de îndepărtare a nitrozaminelor din dinitroaniline prin tratarea acestora din urmă cu acid clorhidric. Dar îndepărtarea nitrozaminelor din dinitroaniline nu eradică neapărat toate nitroanilinele nitrozate reziduale. O dinitroanilină care indică numai un conținut neglijabil de nitrozamină poate să dezvolte ulterior o cantitate mare de nitrozamină. Aceasta apare dacă erbicidul de dinitroanilină, conținând agent de nitrozare rezidual, este formulat cu sau expus unor amine secundare care pot fi, de exemplu, fie o impuritate în formulare, fie o amină prezentă în mod natural.

Circumstanțele care favorizează formarea nitrozaminei reprezintă o problemă. Procedee de stabilizare a dinitroanilinelor împotriva formării ulterioare de nitrozamină au fost descrise în brevetul US 4501608, în care se descrie un procedeu de stabilizare a dinitroanilinelor împotriva formării de nitrozamine prin încorporarea unui compus de adiție cuprinzând un bisulfid împreună cu o aldehydă sau cetonă. În brevetul US 4440962 se descrie un procedeu pentru obținerea dinitroanilinelor libere de agenți de nitrozare cu o soluție apoasă de bisulfid 1% la 5%, la o temperatură de 50°C la 100°C și un pH de la 1 la 3, timp de la 1 la 3 h.

În plus, prezența impurităților cloroaromate în erbicidele pe bază de dinitroanilină este problematică prin faptul că aceste impurități sunt responsabile pentru o scădere de pH, după formularea cu alte erbicide și baze, cum ar fi amoniacul.

Ar fi de dorit să fie un singur procedeu care să reducă impuritățile cloroaromate și să

stabilizeze dinitroanilinele împotriva formării ulterioare de nitrozamină.

Invenția de față înlătură dezavantajele de mai sus, prin aceea că, dinitroanilina brută se contactează cu o cantitate eficientă de sulfite în soluție apoasă, de preferință între circa 0,1 și circa 0,3 l de soluție apoasă de sulfite pe kilogram de dinitroanilină, la un pH de la 8 la 11 și la o temperatură deasupra punctului de topire a dinitroanilinei și sub punctul de fierbere a apei.

Deci, invenția de față prezintă un procedeu de tratare a dinitroanilinelor brute cu o cantitate eficientă de sulfite, în scopul de a reduce impuritățile cloroaromatice și alte impurități din dinitroanilină și în scopul de a stabili compusul împotriva formării nitrozaminelor.

Sulfonii potriviți pentru scopul acestei invenții sunt sulfoni anorganici și sulfoni solubili în apă și includ astfel de sulfoni ca, sulfite de sodiu, sulfite de potasiu, sulfite de amoniu, sulfite de litiu, sulfite de zinc, sulfite de bariu, sulfite de magneziu și sulfite feros. Acești sulfoni sunt binecunoscuți și fiecare sulfite este ușor disponibil. Compușii preferați pentru a fi folosiți în această invenție sunt sulfitul de sodiu, sulfitul de potasiu și sulfitul de amoniu. Cel mai preferat sulfite pentru scopul acestei invenții este sulfitul de sodiu.

Invenția de față necesită folosirea unei cantități eficiente de sulfite pentru a fi operabilă. O cantitate eficientă de sulfite pentru scopurile acestei invenții este acea cantitate care produce o reducere a capacității dinitroanilinei tratate, de a forma nitrozamine și care reduce nivelul impurităților cloroaromatice și a altor impurități conținute. Cantitatea de sulfite utilizată în conformitate cu prezenta invenție nu este critică și va varia în funcție de diverși factori ca, felul dinitroanilinei tratate, cantitatea, dacă este, de specii nitrozate reziduale, severitatea condițiilor ulterioare care se au în intenție și altele. În general, sulfonii utilizați în procedeul conform invenției sunt eficienți în mod caracteristic când prezintă o concentrație de la cca. 0,25 la cca. 3 procente în greutate din dinitroanilină. O concentrație preferată este de la cca. 1 procent la cca. 2 procente.

Sulfitul utilizat conform cu procedeul acestei invenții este folosit în soluție apoasă.

Raportul dintre soluția apoasă de sulfite și dinitroanilina ce urmează a fi tratată nu este critică în mod special și se situează caracteristic între cca. 0,1 și cca. 0,3 l de soluție apoasă de sulfite per kilogram de dinitroanilină. Volume mai mari de soluție nu indică îmbunătățiri ale rezultatelor, în timp ce crește costul procesului de tratare, și o valoare scăzută excesiv a amintitului raport face contactul dintre cele două faze lichide mai puțin eficient în timpul tratării. Raporturile preferate dintre soluția de sulfite și dinitroanilină sunt de la cca. 0,15 la cca. 0,25 l/kg.

Procedeul de tratare a dinitroanilinelor cu soluție de sulfite se realizează la o temperatură deasupra punctului de topire a dinitroanilinei și sub punctul de fierbere a apei. În mod caracteristic, această temperatură se va situa de la cca. 60 la cca. 90°C, preferabil între cca. 70°C cca. 80°C. Timpul de reacție pentru fiecare tratare nu este critic și variază de la cca. 20 min la cca. 2 h, un timp de la cca. 45 min la cca. 75 min fiind preferat în funcție de factori ca, concentrația și raportul soluției de sulfite utilizate, temperatura, gradul de puritate dorit și altele. Presiunea la care se realizează tratarea nu este critică și procesul de tratare ar putea fi condus sub presiune, dacă se dorește. În orice caz, în mod caracteristic, pentru ușurință, tratarea se realizează la presiune atmosferică.

Pe parcursul procesului de tratare a dinitroanilinelor cu sulfite, pH-ul se menține de la cca. 9 la cca. 10,5 și ar trebuie să nu scadă sub cca. 8 sau să depășească cca. 1,1 pentru ca procesul să fie eficient. De preferință, pH-ul este menținut de la cca. 9,5 la cca. 10,5.

Această invenție poate fi pusă în practică într-una sau mai multe dintre etapele oricăror procedee standard de purificare a dinitroanilinei, care este compatibilă cu condițiile de mai sus. Procedecele standard cunoscute pentru purificarea dinitroanilinelor constau, de exemplu, în spălarea dinitroanilinei brute mai întâi cu un acid de spălare, apoi cu apă și în final cu carbonat de sodiu, înainte de izolarea și uscarea produsului purificat. Prezenta invenție poate fi introdusă într-un astfel de procedeu standard în oricare din mai multe etape cum ar fi, înainte de spălarea acidă, înainte de, sau în locul spălării cu

carbonat de sodiu sau, înainte de, sau în locul spălării cu carbonat de sodiu cu spălări ulterioare cu acid și apă. Pentru simplitate, se preferă înlocuirea spălării cu carbonat de sodiu, cu spălarea sau spălări cu sulfat de sodiu. S-a constatat că tratarea succesivă a dinitroanilinei cu soluție apoasă de sulfat este benefică. Aceasta se realizează prin aducerea în contact a dinitroanilinei cu soluție apoasă de sulfat, separarea stratului apos și repetarea succesivă cu soluție proaspătă.

În general, ori de câte ori se introduce soluția de sulfat, se amestecă cu dinitroanilina brută sub agitare puternică, pentru a asigura un contact uniform între soluția de sulfat și dinitroanilina. Sulfatul poate fi adus în contact cu dinitroanilina când dinitroanilina este în stare topită sau când este în soluție. Suplimentar, această invenție poate fi utilizată în producția dinitroanilinei, unde produsul este fabricat discontinuu sau continuu și această invenție poate fi practică fie ca tratament unic al dinitroanilinei, fie ca tratări multiple ale dinitroanilinei.

Ulterior terminării procedurilor de purificare standard și tratării cu sulfat, produsul purificat este izolat, folosind procedee standard binecunoscute pentru a produce o dinitroanilină îmbunătățită. Acest procedeu este util pentru îndepărtarea impurităților ca, 1-clor-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benzen și 1-clor-2,4-dinitro-6-(trifluorometil)benzen care sunt responsabile pentru o scădere dăunătoare a pH-ului dinitroanilinelor formulate. De asemenea, această invenție îndepărtează alte impurități minore care au fost identificate prin cromatografie în fază gazoasă și prin spectrometrie de masă ca, izomeri ai clordinitrotrifluorometilbenzenului și dicloronitrobenzotrifluorurii. Producții de reacție ai acestor impurități și sulfatul rămân în totalitate în stratul apos. Nu au fost detectate impurități noi în dinitroanilină. Suplimentar, acest procedeu este util pentru reducerea capacității dinitroanilinelor tratate de a forma nitrozamine atunci când s-au formulat cu materiale care conțin amine secundare.

Stabilizarea și purificarea unei dinitroaniline în conformitate cu prezenta invenție poate fi practică atunci când ingredientul activ al produsului formulat este o

singură dinitroanilină sau este o combinație a unei dinitroaniline și un alt erbicid. Astfel de formulări pot conține solvenți, soluții tampon și agenți de emulsionare, conform cu procedeele și formulările binecunoscute în tehnică. Este util în special să se combine dinitroanilinele tratate cu alte erbicide care conțin ca impurități amine secundare.

Dinitroanilinele reprezintă o clasă de compuși binecunoscuți.

Dinitroanilinele care se folosesc în prezenta invenție (și denumirile lor generice) sunt:

- 4-trifluorometil-2,6-dinitro-N,N-di-n-propilanilină (trifluoralin);
- 4-trifluorometil-2,6-dinitro-N-n-butil-N-etilanilină (benefin);
- 4-trifluorometil-2,6-dinitro-N-etil-N-metalilanilină (etalfuralin);
- 4-izopropil-2,6-dinitro-N,N-di-n-propilanilină (izopropalin);
- 4-terț-butil-2,6-dinitro-N-sec-butilanilină (butralin);
- 3,4-dimetil-2,6-dinitro-N-(1-etilpropil)anilină (pendimetalin);
- 4-trifluorometil-2,6-dinitro-N-propil-N-(2-cloret)anilină (fluororalin);
- 4-trifluorometil-2,6-dinitro-N-propil-N-(ciclopropilmetil)anilină (profluralin);
- 4-trifluorometil-2,6-dinitro-3-amino-N,N-dietilanilină (dinitramină)
- 4-metil-2,6-dinitro-N,N-bis(1-cloret)anilină (clorhidină);
- 4-sulfamoil-2,6-dinitro-N,N-di-n-propilanilină (orizalin);
- 4-(metilsulfonil)-2,6-dinitro-N,N-di-n-propilanilină (nitralin);
- N-(4-dipropilamino)-3,5-dinitrofenilsulfonil-8,8-dimetilsulfilimină (prosulfalin);
- 4-(trifluorometil)3-amino-2,6-dinitro-N,N-di-n-propilanilină (prodiamină).

Dinitroanilinele preferate cu care prezenta invenție este realizată sunt trifluralin, benefin și etalfuralin.

Invenția de față prezintă avantajul reducerii impurităților dinitroanilinelor, precum și al reducerii mărite a capacității de a se forma nitrozamine, acestea din urmă fiind responsabile de scăderea pH-ului în erbicidele pe bază de nitroanilină.

Se dau, în continuare, exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1 - Tratamentul trifluor-alinei

(4-trifluormetil-2,6-dinitro-N,N-di-n-propilanilină)

Trifluralin brut topit (800 g) a fost plasat într-un balon cu fund rotund de 1000 ml, prevăzut cu un agitator mecanic. Materialul brut a fost spălat timp de o oră la 70°C cu 16,8 ml acid clorhidric concentrat. În timpul operațiilor de spălare pentru toate procedurile descrise s-a practicat agitarea energetică. Fazele au fost separate și trifluralin-a s-a spălat cu 260 ml apă la 70°C timp de o oră. Fazele au fost separate din nou și porțiuni de 200 g trifluralin s-au îndepărtat pentru noi tratări, după cum urmează:

A. Control - O porțiune de 200 g de trifluralin a fost spălată la 70°C, timp de 30 min cu o soluție din 1,6 g carbonat de sodiu dizolvat în 42 ml apă. Fazele au fost separate și produsul a fost uscat timp de 30 min, prin agitarea energetică la 70 ... 80°C, sub vid la cca. 50 mm Hg.

B. Un tratament cu sulfid - A doua porțiune de 200 g a fost spălată cu o soluție din 2,5 g sulfid de sodiu în 50 ml apă, la 70°C timp de două ore. Fazele au fost separate și produsul uscat ca în A.

C. Două tratamente cu sulfid - A treia porțiune de 200 g trifluralin a fost spălată cu o soluție din 2,5 g sulfid de sodiu în 50 ml apă, la 70°C, timp de două ore. Fazele au fost separate și materialul a fost spălat din nou cu o soluție proaspătă din 2,5 g sulfid de sodiu în 50 ml apă, la 70°C, timp de două ore. Fazele au fost separate și produsul s-a uscat după cum s-a descris mai sus la A.

Produsele acestor trei procedee au fost analizate pentru determinarea di-n-propilnitrozaminei, aminelor nitrozabile total (cantitatea de di-n-propilnitrozamină produsă prin tratarea unei probe cu soluție de nitrit de sodiu în exces) și a capacității de nitrozare. Primele două determinări au fost realizate prin cromatografie în fază gazoasă (-analizor de energie termică (gc/tea,) după cum este descris în literatură. Ultima determinare a fost realizată prin adăugarea a două sau trei picături de diizopropilamină peste 3,00 g dinitroanilină topită aflată într-un flacon. Conținutul a fost amestecat și încălzit la 70°C, timp de o oră. Apoi, proba a fost diluată cu clorură de butil, cromatografiată pe alumină, concentrată în vid și analizată pe gc/tea standard. Rezultatele sunt raportate mai jos ca ppm, primele două folosind di-n-propilnitrozamina ca standard și ultima folosind diizopropilnitrozamina ca standard.

Tabelul 1

Tratări	Dipropilnitrozamină (ppm)	Amine total nitrozabile (ppm)	Capacitate de nitrozare (ppm)
A	0,05	0,33	3,61
B	0,08	0,57	1,58
C	mai puțin de 0,03	0,11	mai puțin de 0,03

Exemplul 2. 800 g trifluor-alin brut topit au fost plasate într-un balon cu fund rotund de 1000 ml, prevăzut cu un agitator mecanic. Materialul brut a fost spălat timp de o oră, la 70°C, cu 16,8 ml acid clorhidric concentrat. În timpul operațiilor de spălare pentru toate procedurile descrise s-a practicat agitarea energetică. Fazele au fost separate și trifluralin-a a fost spălată cu 260 ml apă, la

70°C, timp de o oră. Fazele au fost separate din nou și materialul a fost tratat cu o soluție din 10 g sulfid de sodiu dizolvat în 160 ml apă, la 85°C, timp de două ore. Fazele au fost separate și spălarea a fost repetată timp de două ore cu o soluție proaspătă din 10 g sulfid de sodiu în 160 ml apă, la 85°C. Fazele au fost separate și o parte din produs a fost uscată în vid, la 60 ... 70°C, timp de cca. o oră.

Caracterizarea analitică a fost realizată pe această probă și comparată cu materialul inițial

supus tratării cu sulfite.

Tabelul 2

Determinare	Înainte de tratarea cu sulfite	După tratare cu sulfite
1-clor-2,6-dinitro-4-(trifluorometil) benzen	0,09 %	< 0,02%
1-clor-2,4-dinitro-6-(trifluorometil)benzen	0,47 %	< 0,02%
di-n-propilnitrozamină	0,02 ppm	< 0,02 ppm
amine total nitrozabile	0,07 ppm	0,06 ppm
capacitate de nitrozare	3,1 ppm	< 0,02 ppm
3,4-diclor-5-nitrobenzotrifluorură	1,5 %	1,03 %

Aceste rezultate demonstrează că prin 20
tratarea cu sulfite nivelul impurităților
cloroaromatice este redus.

Exemplul 3. Tratarea etalfuralin-ei-4-
trifluorometil-2,6-dinitro-N-metilaniilină.

O cantitate de 500 g etalfuralin tehnic 25
topit, care a fost supusă spălărilor de purificare
standard cu acid clorhidric, apă și carbonat de
sodiu, apoi au fost introduse într-un recipient
de 1 l prevăzut cu un agitator mecanic.

Dinitroanilina a fost spălată cu 100 ml dintr-o
soluție care s-a preparat prin dizolvarea a 31,26
g sulfite de sodiu în 200 ml apă.

Spălarea a fost realizată la 70°C, timp
de o oră. Fazele au fost separate și spălarea a
fost repetată în aceleași condiții cu soluție de
sulfite proaspătă. O parte din etalfuralin-a
purificată a fost uscată sub vid, la 60°C, peste
noapte și supusă aceluiași determinări ca cele
raportate în exemplele 1 și 2.

Tabelul 3

Determinare	Înainte de tratare cu sulfite	După tratare cu sulfite
1-clor-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benzen	0,09 %	0,09%
1-clor-2,4-dinitro-6-(trifluorometil) benzen	0,38 %	< 0,01%
N-etil-N-metilnitrozamină	0,01 ppm	0,03 ppm
amine total nitrozabile	0,14 ppm	0,06 ppm
capacitate de nitrozare	4,03 ppm	0,44 ppm

Exemplul 4 . Tratarea benefin-ei-4- 50
trifluorometil-2,6-dinitro-N-n-butil-N-etilanilină

O cantitate de 500 g Benefin tehnic
topit, care a fost supus spălărilor de purificare

standard cu acid clorhidric, apă și carbonat de
sodiu, au fost puse într-un recipient de 1 l
prevăzut cu un agitator mecanic. Dinitroanilina
a fost spălată cu 100 ml dintr-o soluție care s-a

preparat din dizolvarea a 31,26 g sulfid de sodiu în 200 ml apă. Spălarea a fost realizată la 80°C, timp de o oră. Fazele au fost separate și spălarea s-a repetat în aceleași condiții cu

soluție de sulfid proaspătă. O parte din benefin-a purificată a fost uscată sub vid la 60°C, peste noapte și supusă aceluiași determinări ca cele raportate în exemplele 1 și 2.

Tabelul 4

Determinare	Inainte de tratare cu sulfid	După tratare cu sulfid
1-clor-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)benzen	0,17 %	0,004 %
1-clor-2,4-dinitro-6-(trifluormetil) benzen	0,49%	< 0,005 %
N-butil-N-etilnitrozamină	0,02 ppm	< 0,01 ppm
amine total nitrozabile	0,19 ppm	0,05 ppm
capacitate de nitrozare	2,82 ppm	0,15 ppm

Datele descrise în exemplele 3 și 4 15 demonstrează că, capacitatea de nitrozare a dinitroanilinelor este redusă prin tratarea cu sulfid.

Este evident pentru cei calificați în tehnică, că pot fi făcute schimbări și modificări 20 în această invenție fără să se îndepărteze de la spiritul și scopul invenției, conform cu cele arătate în această descriere.

Revendicări 25

1. Procedeu pentru tratarea dinitroanilinelor, în scopul reducerii impurităților și al reducerii capacității de a produce nitrozamine, caracterizat prin aceea că 30 dinitroanilina brută se contactează cu o cantitate eficientă de sulfid în soluție apoasă, de preferință între cca. 0,1 și 0,3 l de soluție apoasă de sulfid per kilogram de dinitroanilină, la un pH de la 8 la 11 și la o temperatură 35 deasupra punctului de topire a dinitroanilinei și sub punctul de fierbere a apei.

2. Procedeu, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că dinitroanilina tratată este selectată din grupul constând din trifluralin, benefin, etalfluralin, izopropalin, butralin, pendimetalin, flucloralin, profluralin, dinitramină, clomidină, orizalin, nitralin, prosulfalin și prodiamină.

3. Procedeu, conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că dinitroanilina tratată este trifluralin, benefin sau etalfluralin.

4. Procedeu, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că sulfidul este selectat din grupul constând din sulfid de sodiu, sulfid de potasiu și sulfid de amoniu.

5. Procedeu, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că tratamentul este realizat la o temperatură cuprinsă între 60 și 90°C.

6. Procedeu, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că tratamentul este aplicat dinitroanilinei brute mai mult decât o dată.

Președintele comisiei de examinare: chim. Novac Maria
Examinator: ing. Cernat Daniela

Grupa 12

Preț lei 3120