



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 01126**

(22) Data de depozit: **17.11.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.06.2015** BOPI nr. **6/2015**

(41) Data publicării cererii:  
**30.07.2012** BOPI nr. **7/2012**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **RĂDIȚOIU VALENTIN,  
STR.PETRE ANTONESCU NR.5, BL.T 3 C,  
ET.3, AP.18, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,  
RO;**  
• **WAGNER LUMINIȚA EUGENIA,  
STR.ROTUNDĂ NR.4 BIS, BL.H 19 B, SC.B,  
ET.2, AP.31, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,  
RO;**

• **RĂDIȚOIU ALINA,  
STR.PETRE ANTONESCU NR.5, BL.T 3 C,  
ET.3, AP.18, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,  
RO;**

• **AMĂRIUȚEI VIORICA, BD.TIMIȘOARA  
NR.69, BL.C 13, SC.C, ET.9, AP.114,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **RADULY FLORENTINA MONICA,  
ȘOS.MIHAI BRAVU NR.3, BL.3, SC.B,  
ET.10, AP.78, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,  
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**V.PADMINI, "SYNTHESIS AND  
CHARACTERIZATION OF NEW SCHIFF'S  
BASES CONTAINING AN AZO GROUP",  
ARCH. APPL. SCI. RES., 2 (2), PP. 356-363,  
UNIVERSITATEA PERIYAR MANIAMMAI,  
INDIA, 2010**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A UNOR ESTERI  
AZOMETIN-AZOICI MEZOGENI**



# RO 127644 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unor esteri azometin-azoici,  
materiale cu proprietăți de cristale lichide care își găsesc utilizarea în optoelectronică, pentru  
3 obținerea de dispersii și emulsii utilizate la acoperirea diferitelor substraturi minerale sau  
organice, precum și pentru obținerea de filme și materiale compozite cu proprietăți speciale.

5 Se cunoaște un procedeu de obținere a esterilor fenolilor, care constă în tratarea  
fenolilor, într-un solvent organic, cu cloruri ale acizilor carboxilici, în prezența unor catalizatori  
7 bazici, de tipul aminelor alifactice (US 4260803 și 4363767).

Dezavantajele principale ale acestui procedeu constau în: utilizarea clorurilor acizilor  
9 carboxilici, compuși greu de manipulat, corosivi, care necesită aparatură de lucru specială  
și care au un preț de cost mai ridicat decât al acizilor carboxilici corespunzători, necesitatea  
11 existenței unei etape în plus pentru transformarea fenolului în fenoxid de sodiu ceea ce  
conduce la consumuri materiale și energetice suplimentare și timpi de operare mai mari,  
13 precum și introducerea unei operații suplimentare de îndepărtare a clorurii de sodiu rezultate  
ca produs secundar de reacție, înaintea izolării esterului din masa de reacție.

15 În unele dintre procedeele cunoscute, esterificarea fenolilor se face direct cu acizi  
carboxilici, în prezența unor catalizatori pe bază de compuși ai borului și ai hidroxizilor  
17 metalelor alcaline, în condiții de operare la temperatură și presiune ridicate (US 4271311).

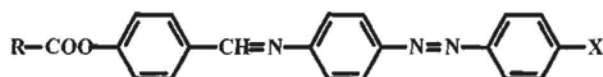
Printre dezavantajele acestor procedee se pot enumera : produsul de reacție este  
19 impurificat cu compuși de degradare a solventului în condițiile de operare la temperatură și  
presiune ridicate, implicând costuri suplimentare pentru purificare, precum și consumuri  
21 energetice și de întreținere ridicate din cauza operării în instalații speciale.

Se cunosc de asemenea procedee în care reacția de condensare a aldehidelor  
23 aromatice cu amine aromatice se realizează utilizând drept solvent alcoolii, în prezența  
acidului clorhidric gazos drept catalizator (US 4394521).

25 Dezavantajele acestor procedee constau în: timpi de reacție lungi și conversie  
incompletă din cauza faptului că din reacție rezultă apă, ceea ce conduce la imposibilitatea  
27 deplasării totale a echilibrului spre formarea azometinelor, solubilitate ridicată a produșilor  
în masa de reacție ceea ce conduce la o izolare dificilă a acestora, procese de coroziune  
29 datorate acidului clorhidric gazos, utilizat drept catalizator.

31 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea condițiilor de lucru  
care să permită obținerea esterilor 4-hidroxibenzaldehidei și desfășurarea reacției de  
condensare a acestora cu derivați ai 4-aminoazobenzenului, pentru obținerea unor esteri  
33 azometin-azoici mezogeni de puritate mare și reproductibili calitativ, printr-un procedeu  
simplu și economic din punct de vedere material și financiar.

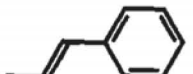
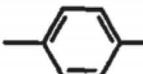
35 Procedeu de obținere a unor esteri azometin-azoici mezogeni, conform invenției,  
înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că esterificarea 4-hidroxibenzaldehidei se  
37 realizează cu un acid carboxilic, în raport molar 4-hidroxibenzaldehidă: acid carboxilic 1 : 1...  
1,2, în prezența unui agent de cuplare, în raport molar acid carboxilic: agent de cuplare 1 :  
39 1...1.1, și a unui catalizator bazic, la un raport molar agent de cuplare: catalizator bazic 1 :  
0,01...0,2, utilizând, drept mediu de reacție, un solvent organic cu punct de fierbere scăzut,  
41 iar condensarea esterilor 4-hidroxibenzaldehidei cu derivații 4-aminoazobenzenului se  
realizează într-un solvent aromatic, la un raport molar derivat al 4-aminoazobenzenului :  
43 ester al 4-hidroxibenzaldehidei 1 : 1...1.1, în prezența unui catalizator acid, aflat în cantitate  
de 2...10% în greutate față de esterul 4-hidroxibenzaldehidei, obținându-se, în final, esterul  
45 azometin-azoic mezogen, având formula I:



# RO 127644 B1

în care

X = H, F, Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>

R =  ;  Y; C<sub>n-1</sub>H<sub>2n-1</sub>, n=12,14,16,18

Y = H, F, Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, OC<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>, m=1-18

Acidul carboxilic, utilizat în reacția de esterificare a 4-hidroxibenzaldehidei, poate fi ales dintre: acid dodecanoic, acid tetradecanoic, acid hexadecanoic, acid octadecanoic, acid benzoic, acid 4-clorobenzoic, acid 4-fluorobenzoic, acid bifenilcarboxilic, acid 4-nitrobenzoic, acid 4-cianobenzoic, acid 4-(dimetilamino)benzoic, acid 4-(diethylamino)benzoic, acid 4-metoxibenzoic, acid 4-etoxibenzoic, acid 4-propoxibenzoic, acid 4-butoxibenzoic, acid 4-pentiloxibenzoic, acid 4-hexiloxibenzoic, acid 4-heptiloxibenzoic, acid 4-octiloxibenzoic, acid 4-noniloxibenzoic, acid 4-deciloxibenzoic, acid 4-undeciloxibenzoic, acid 4-dodeciloxibenzoic, acid 4-tetradeciloxibenzoic, acid 4-hexadeciloxibenzoic, acid 4-octadeciloxibenzoic și acid cinamic.

Agentul de cuplare poate fi: N,N'-difenilcarbodiimidă, N,N'-diizopropilcarbodiimidă, N,N'-diciclohexilcarbodiimidă, 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimidă și anhidridă 2-propanfosfonică.

Catalizatorul bazic se alege dintre: piridină, 4-dimetilaminopiridină, 4-pirolidino-piridină, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan.

Solventul organic cu punct de fierbere scăzut este un compus de tipul: diclorometan, cloroform, dietileter, terahidrofuran și acetonitril.

Derivații 4-aminoazobenzenului utilizați în reacția de condensare cu esterii 4-hidroxibenzaldehidei pot fi aleși dintre: 4-aminoazobenzen, 4-amino-4'-metilazobenzen, 4-amino-4'-fluoroazobenzen, 4-amino-4'-cloroazobenzen, 4-amino-4'-metoxiazobenzen, 4-amino-4'-nitroazobenzen, 4-amino-4'-dimetilaminoazobenzen și 4-amino-4'-fenilazobenzen.

Solventul aromatic, utilizat ca mediu de reacție, a fost ales dintre: benzen, toluen, 1,2-dimetilbenzen, 1,3-dimetilbenzen, 1,4-dimetilbenzen, clorobenzen, 1,2-diclorobenzen, 1,2,4-triclorobenzen și nitrobenzen.

Catalizatorul acid se alege dintre: acid sulfuric, acid ortofosforic, acid boric, acid formic, acid acetic, acid benzensulfonic, acid 4-toluensulfonic și acid 1-naftalensulfonic.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- prin procedeul de obținere, se utilizează direct acizii carboxilici și nu derivați funcționali ai acestora în etapa de esterificare a 4-hidroxibenzaldehidei și astfel se realizează economie de energie, manoperă, timp și materiale;

- esterii 4-hidroxibenzaldehidei obținuți intermediar au puritate avansată, cu repercursiuni favorabile asupra calității coloranților mezogeni, obținuți în final;

- prin procedeul de obținere conform invenției se stabilesc condițiile optime de lucru la faza de condensare a esterilor 4-hidroxibenzaldehidei cu derivații 4-aminoazobenzenului în vederea deplasării echilibrului în sensul formării produșilor de reacție, ceea ce conduce la diminuarea reacțiilor secundare cu efect favorabil asupra esterilor azometin-azoici mezogeni obținuți;

- produsele obținute prin procedeul conform invenției prezintă stabilitate termică bună și rezistențe satisfăcătoare la lumină și intemperii.

Se prezintă, în continuare, trei exemple de realizare a invenției.

# RO 127644 B1

1           **Exemplul 1** . Se dizolvă 6,1 g 4-hidroxibenzaldehidă împreună cu 11 g acid  
dodecanoic în 45 g tetrahidrofuran, după care, la 25°C, se adaugă amestecului, sub agitare,  
3           11,3 g N,N'diciclohexilcarbodiimidă și 0,7 g 4-dimetilaminopiridină, dizolvate în 25 g  
tetrahidrofuran, reacția fiind definitivată în 60 h, după care se filtrează N,N'-diciclohexilureea  
5           formată, iar solventul se îndepărtează prin distilare. În urma reacției, se obțin 13,7 g 4-  
dodecanoiloxibenzaldehidă, care se dizolvă în 45 g toluen, la care se adaugă o soluție  
7           formată prin dizolvarea a 8,8 g 4-aminoazobenzen și 0,5 g acid acetic 96% în greutate în 110  
g toluen, după care, sub agitare și încălzire la 85...110°C, se îndepărtează apa prin distilare,  
9           reacția fiind terminată în 48 h. După efectuarea reacției de condensare, masa de reacție se  
răcește sub agitare la 25°C, când precipită colorantul mezogen care se izolează prin filtrare,  
11          după spălare și uscare obținându-se 19,8 g ester azometin-azoic cu o concentrație de 99%  
și cu un randament global de circa 82%.

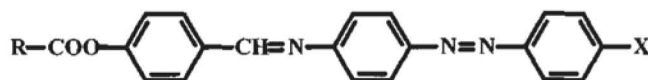
13          **Exemplul 2**. Se dizolvă 6,1 g 4-hidroxibenzaldehidă împreună cu 6,7 g acid benzoic  
în 45 g diclorometan, după care, la 25°C, se adaugă amestecului, sub agitare, 11,3 g  
15          N,N'diciclohexilcarbodiimidă și 0,7 g 4-dimetilaminopiridină, dizolvate în 25 g diclorometan,  
reacția fiind definitivată în 54 h, după care se filtrează N,N'-diciclohexilureea formată, iar  
17          solventul se îndepărtează prin distilare. În urma reacției, se obțin 10,2 g 4-  
benzoiloxibenzaldehidă, care se dizolvă în 45 g 1,4-dimetilbenzen, la care se adaugă o  
19          soluție formată prin dizolvarea a 8,8 g 4-aminoazobenzen și 0,5 g acid 4-toluensulfonic în  
110 g 1,4-dimetilbenzen, după care, sub agitare și încălzire la 95...138°C, se îndepărtează  
21          apa prin distilare, reacția fiind terminată în 40 h. După efectuarea reacției de condensare,  
masa de reacție se răcește sub agitare la 25°C, când precipită colorantul mezogen, care se  
23          izolează prin filtrare, după spălare și uscare, obținându-se 17 g ester azometin-azoic cu o  
concentrație de 99% și cu un randament global de circa 84%.

25          **Exemplul 3**. Se dizolvă 6,1 g 4-hidroxibenzaldehidă împreună cu 8,1 g acid cinamic  
în 45 g acetonitril, după care, la 25°C, se adaugă amestecului, sub agitare, 10,7 g  
27          N,N'difenilcarbodiimidă și 0,8 g 4-pirolidinopiridină, dizolvate în 25 g acetonitril, reacția fiind  
definitivată în 45 h, după care se filtrează N,N'-difenilureea formată, iar solventul se  
29          îndepărtează prin distilare. În urma reacției, se obțin 11,3 g 4-cinamoiloxibenzaldehidă, care  
se dizolvă în 45 g benzen, la care se adaugă o soluție formată prin dizolvarea a 8,8 g 4-  
31          aminoazobenzen și 0,4 g acid boric în 100 g benzen, după care, sub agitare și încălzire la  
69...80°C, se îndepărtează apa prin distilare, reacția fiind terminată în 52 h. După efectuarea  
33          reacției de condensare, masa de reacție se răcește sub agitare la 25°C, când precipită  
colorantul mezogen, care se izolează prin filtrare, după spălare și uscare, obținându-se  
35          17,2 g ester azometin-azoic cu o concentrație de 99% și cu un randament global de circa  
80%.

# RO 127644 B1

## Revendicări

1. Procedeu de obținere a unor esteri azometin-azoici mezogeni, având formula I:



în care:



**caracterizat prin aceea că** esterificarea 4-hidroxi-benzaldehidei se realizează cu un acid carboxilic, în raport molar 4-hidroxi-benzaldehidă : acid carboxilic 1 : 1... 1,2, în prezența unui agent de cuplare, în raport molar acid carboxilic : agent de cuplare 1 : 1...1,1, și a unui catalizator bazic, la un raport molar agent de cuplare : catalizator bazic 1 : 0,01...0,2, utilizând drept mediu de reacție un solvent organic cu punct de fierbere scăzut, iar condensarea esterilor 4-hidroxi-benzaldehidei cu derivații 4-aminoazobenzenului se realizează într-un solvent aromatic, la un raport molar derivat al 4-aminoazobenzenului: ester al 4-hidroxi-benzaldehidei 1 : 1... 1,1, în prezența unui catalizator acid, aflat în cantitate de 2...10% în greutate față de esterul 4-hidroxi-benzaldehidei.

2. Procedeu de obținere, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** acidul carboxilic utilizat în reacția de esterificare a 4-hidroxi-benzaldehidei este ales dintre : acid dodecanoic, acid tetradecanoic, acid hexadecanoic, acid octadecanoic, acid benzoic, acid 4-clorobenzoic, acid 4-fluorobenzoic, acid bifenilcarboxilic, acid 4-nitrobenzoic, acid 4-cianobenzoic, acid 4-(dimetilamino)benzoic, acid 4-(dietilamino)benzoic, acid 4-metoxibenzoic, acid 4-etoxibenzoic, acid 4-propoxibenzoic, acid 4-butoxibenzoic, acid 4-pentiloxibenzoic, acid 4-hexiloxibenzoic, acid 4-heptiloxibenzoic, acid 4-octiloxibenzoic, acid 4-noniloxibenzoic, acid 4-deciloxibenzoic, acid 4-undeciloxibenzoic, acid 4-dodeciloxibenzoic, acid 4-tetradeciloxibenzoic, acid 4-hexadeciloxibenzoic, acid 4-octadeciloxibenzoic și acid cinamic.

3. Procedeu de obținere, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** agentul de cuplare este ales dintre N,N'-difenilcarbodiimidă, N,N'-diizopropilcarbodiimidă, N,N'-dicyclohexilcarbodiimidă, 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimidă și anhidridă 2-propanfosfonică.

4. Procedeu de obținere, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** alegerea catalizatorului bazic se face dintre: piridină, 4-dimetilaminopiridină, 4-pirolidinopiridină și 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan.

5. Procedeu de obținere, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** solventul organic pentru reacția de esterificare se alege dintre : diclorometan, cloroform, dietileter, tetrahidrofuran și acetonitril.

6. Procedeu de obținere, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** derivații 4-aminoazobenzenului sunt selectați dintre : 4-aminoazobenzen, 4-amino-4'-metilazobenzen, 4-amino-4'-fluoroazobenzen, 4-amino-4'-cloroazobenzen, 4-amino-4'-metoxiazobenzen, 4-amino-4'-nitroazobenzen, 4-amino-4'-dimetilaminoazobenzen, 4-amino-4'-fenilazobenzen.

# RO 127644 B1

- 1            7. Procedeu de obținere, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**  
3 solventul aromatic pentru reacția de condensare a fost ales dintre : benzen, toluen, 1,2-  
5 dimetilbenzen, 1,3-dimetilbenzen, 1,4-dimetilbenzen, clorobenzen, 1,2-diclorobenzen, 1,2,4-  
7 triclorobenzen, nitrobenzen.
- 5            8. Procedeu de obținere, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** alegerea  
catalizatorului acid se face dintre : acid sulfuric, acid ortofosforic, acid boric, acid formic, acid  
7 acetic, acid benzensulfonic, acid 4-toluensulfonic, acid 1-naftalensulfonic.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 369/2015