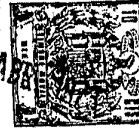


PATENTE DE INVENCION

Le A 12 631-Sp.

386796

28



SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE 07	A01
SUBCLASE D	N

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE  
ACIDOS 9-AZOLIL-FLUOREN-9-CARBOXILICOS.

=====

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad  
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk,  
República Federal Alemana.

=====

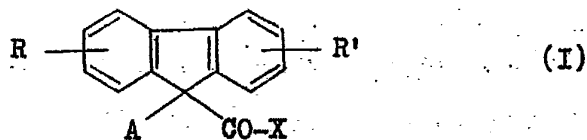
La presente invención se refiere a nuevos deriva-  
dos de ácidos 9-azolil-fluoren-9-carboxílicos que tienen pro-  
piedades de ejercer influencia en el crecimiento de las plan-  
tas, así como a un procedimiento para su producción.

5. Ya se ha dado a conocer que pueden aplicarse deri-



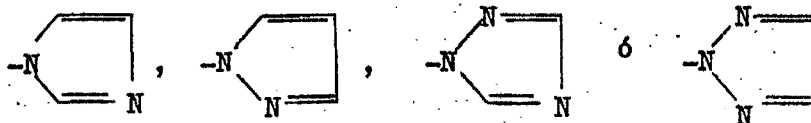
5. vados de ácido fluoren-9-carboxílicos (morfactinas) para la regulación del crecimiento de plantas altas (compárese: Patentes francesas Nos. 1.455.554 y 1.475.530, Patente de la República Democrática Alemana No. 34.214 y Patente austriaca No. 241.498). Con los compuestos conocidos (morfactinas), particularmente a concentraciones elevadas, se hacen notar daños en las plantas, que muchas veces pueden conducir a deformaciones y defectos físicos.

10. Ahora se ha encontrado que los nuevos derivados de ácidos 9-azolil-fluoren-9-carboxílicos de la fórmula:

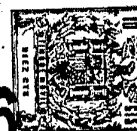


en la cual representan:

15. R y R', independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo de bajo peso molecular, alquilo halogenado de bajo peso molecular, alcoxi de bajo peso molecular y/o halógeno;  
A los restos azolilo



20. X hidroxilo, alcoxi, alcoxiamino o el resto  $\begin{matrix} \text{R}'' \\ \diagup \\ \text{-N} \\ \diagdown \\ \text{R}''' \end{matrix}$  representando: R'' hidrógeno o alquilo y R''' hidrógeno, alquilo o un resto fenilo eventualmente sustituido, y sus sales muestran

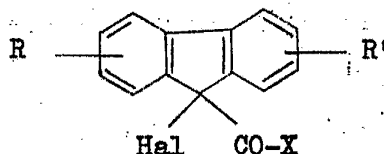


fuerzas propiedades reguladoras del crecimiento de plantas.

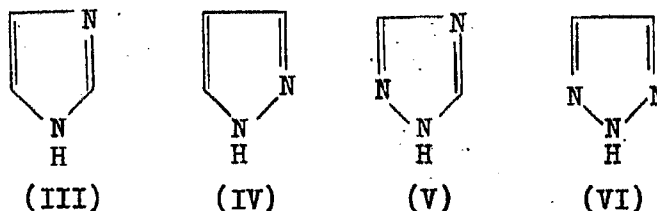
Como sales de los derivados de ácidos fluoren-9-carboxílicos, entran en consideración tales con ácidos tolerados por las plantas.

5. Ejemplos de tales ácidos son los ácidos halogenhídricos, ácidos fosfóricos; ácidos sulfónicos, ácidos mono y dicarboxílicos alifáticos, así como ácidos hidroxicarboxílicos.

10. Además, se ha encontrado que se obtienen los derivados de ácidos 9-azolil-fluoren-9-carboxílicos de la fórmula (I), si derivados de ácidos 9-halógeno-fluoren-9-carboxílicos de la fórmula:

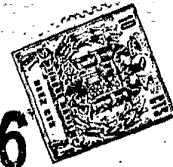


15. en la cual R, R' y X tienen los significados arriba indicados y Hal representa cloro o bromo, se hacen reaccionar con los azoles: imidazol (III), pirazol (IV), 1,2,4-triazol (V) ó 1,2,3-triazol (VI) de las fórmulas:



20. en presencia de un disolvente y en presencia de un agente ligador de ácidos.

El hecho de que los derivados de ácidos 9-halógeno-fluoren-carboxílicos de la fórmula (II) reaccionan con



- azoles, tales como imidazol (III), pirazol (IV) ó 1,2,4-triazol (V), bajo formación de los derivados de ácidos 9-azolil-fluoren-9-carboxílicos (I) no podía esperarse de antemano, y por consiguiente, representa un hallazgo absolutamente sorprendente. Pues, es conocido que el átomo de halógeno en derivados de ácidos 9-halógeno-fluoren-9-carboxílicos es pronunciadamente inerte para reaccionar y no es atacado, por ejemplo en un calentamiento a la temperatura de ebullición durante varias horas con una solución de amoníaco (compárese: Ann 389, 237-253 (1912).

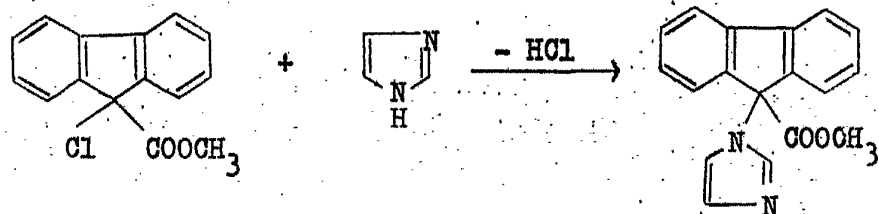
5. Sorprendentemente, los derivados de ácidos 9-azolil-fluoren-9-carboxílicos muestran, a causa del carácter hidrófilo de los restos azolilo, tales como por ejemplo el resto imidazolilo y el resto triazolilo, otras propiedades biológicas que las morfactinas anteriormente conocidas. Esto se hace notar, entre otro, por el hecho de que, al principio, el efecto regulador del crecimiento de plantas es un poco atrasado, pero que este efecto es sustancialmente más duradero.

15. Es particularmente extraño el efecto de los compuestos según la invención de dañar las plantas en forma sustancialmente más debil que las morfactinas anteriormente conocidas.

20. Por consiguiente, las sustancias a aplicar según el invento representan un valioso enriquecimiento de la técnica.

25. Si se emplea el éster metílico de ácido 9-cloro-fluoren-9-carboxílico y el imidazol como sustancias de partida, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:

386796



- Los derivados de ácidos 9-halógeno-fluoren-9-carboxílicos a aplicar como sustancias de partida están definidos generalmente por la fórmula (II). En esta fórmula,
5. R y R' representan preferiblemente hidrógeno, alquilo con hasta 3 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono y/o cloro, bromo y fluor, así como trifluormetilo; X representa preferiblemente metoxi, stoxi, dimetilamizo y dietilamina y Hal. preferiblemente cloro.
10. Como ejemplos de los derivados de ácidos 9-halógeno-fluoren-5-carboxílico aplicables según la invención, en detalle, sean mencionados:
- éster metílico de ácido 9-cloro-fluoren-9-carboxílico,  
éster metílico de ácido 9-bromo-fluoren-9-carboxílico,  
15. éster etílico de ácido 9-cloro-fluoren-9-carboxílico,  
éster isopropílico de ácido 9-cloro-fluoren-9-carboxílico,  
éster butílico de ácido 9-bromo-fluoren-9-carboxílico,  
éster etílico de ácido 2,9-dicloro-fluoren-9-carboxílico,  
éster metílico de ácido 2-cloro-9-bromo-fluoren-9-carboxílico,  
20. éster metílico de ácido 2,7-dicloro-9-bromo-fluoren-9-carboxílico,  
éster etílico de ácido 2-metoxi-9-bromo-fluoren-9-carboxílico,  
éster metílico de ácido 2-trifluormetil-9-bromo-fluoren-9-

386796



carboxílico,

éster etílico de ácido 2-bromo-9-bromo-fluoren-0-carboxílico,

éster metílico de ácido 2,7-dimetil-9-bromo-fluoren-9-carboxílico,

5. éster metílico de ácido 2-metil-9-cloro-fluoren-9-carboxílico,  
éster etílico de ácido 2-metilmercapto-9-bromo-fluoren-9-carboxílico.

Los derivados de ácidos 9-halogen-fluoren-9-carboxílicos utilizados como sustancias de partida son conocidos

10. tan solo en su menor parte, por ejemplo el éster n-butílico de ácido 9-cloro-fluoren-9-carboxílico (compárese: Patente alemana publicada No. 1.301.173). Los compuestos aún no conocidos pueden ser preparados según los mismos métodos, por ejemplo a partir de ácido 9-hidroxi-fluoren-9-carboxílico
15. por transformación, mediante halogenuros de fósforo, tales como el pentacloruro de fósforo, en los cloruros de ácidos 9-halógeno-fluoren-9-carboxílicos y por subsiguiente reacción con alcoholes o aminas a formar los derivados de ácidos 9-halógeno-fluoren-9-carboxílicos de la fórmula (II).

20. De los azoles conocidos de las fórmulas (III) a (VI) encuentran aplicación preferiblemente los fácilmente obtenibles, a saber, el imidazol (III), el pirazol (IV) y el 1,2,4-triazol (V).

25. La reacción de los derivados de ácidos 9-halógeno-fluoren-9-carboxílicos (II) con los azoles, puede ser llevada a cabo con o sin diluyentes. Como diluyentes entran en consideración preferiblemente disolventes orgánicos polares. A ellos pertenecen preferiblemente nitrilos, tales como acetonitrilo; además, nitrometano, dimetilformamida o triamida de ácido hexametilfosfórico.
- 30.



5. Como agente ligador de ácidos, se presta bien un exceso de los azoles (III a VI). Además, pueden emplearse todos los agentes ligadores de ácidos usuales. A ellos pertenecen las bases orgánicas, tales como trietilamina, lutidina, quinolina, pero preferiblemente alcoholatos alcalinos, tales como metilato o etilato de sodio, y bases inorgánicas, tales como carbonato de potasio, carbonato de magnesio o carbonato de calcio.

10. Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja a temperaturas entre 0° y 200°C, preferiblemente entre 20° y 100°C.

15. En la realización del procedimiento según la invención, se aplica el azol convenientemente en por lo menos la cantidad equivalente. Si se quiere renunciar a un agente ligador de ácidos, ha de aplicarse el azol en por lo menos la cantidad dos veces molar, pero preferiblemente en la cantidad tres veces molar. Si se emplea un agente ligador de ácidos, éste ha de aplicarse en por lo menos la cantidad equivalente, preferiblemente en exceso.

20. El aislamiento de los productos de reacción procede en forma usual, por ejemplo por vertimiento de la mezcla de reacción en agua, por extracción de los productos en un disolvente orgánico y por cristalización.

25. Las sustancias activas aplicables según el invento intervienen en los sucesos fisiológicos del crecimiento de las plantas y, por ello, pueden ser aplicadas como agentes reguladores del crecimiento de las plantas.

30. Los distintos efectos de las sustancias activas dependen esencialmente del momento de aplicación, en relación con el estado de desarrollo de la semilla o de la plan-



ta, así como de las concentraciones aplicadas.

Los agentes reguladores del crecimiento de plantas, son aplicados para diferentes fines que están relacionados con el estado de desarrollo de la planta.

5. Así, con los agentes reguladores del crecimiento de las plantas puede interrumpirse el reposo de las semillas, a fin de provocar su germinación a un tiempo determinado que, por un lado, es deseada, pero a la cual, por otro lado, las semillas no muestran ninguna disposición. La germinación propiamente dicha de las semillas puede ser ya sea inhibida o sea promovida por tales sustancias activas en dependencia de la concentración aplicada. Esta inhibición o promoción se refiere al desarrollo del germen.

10. Las sustancias activas pueden ejercer influencia sobre el reposo de botones o pimpollos de las plantas, vale decir, sobre el ritmo endógeno anual, con el resultado de que las plantas brotan o florecen, por ejemplo en un tiempo en que normalmente no tienen ninguna disposición para brotar o florecer.

15. El crecimiento de retoños o raíces puede ser promovido o inhibido por las sustancias activas en dependencia de su concentración. Así, por ejemplo, es posible inhibir muy fuertemente el crecimiento de las plantas enteramente desarrolladas o bien llevar las plantas a una constitución más fuerte o bien provocar su nanismo.

20. De un interés económico es, por ejemplo, la represión del crecimiento de gramíneas en los bordes de carreteras y caminos. Además, puede reprimirse el crecimiento de céspedes mediante los agentes reguladores del crecimiento de plantas, de modo que puede reducirse la frecuencia de cortar



el césped.

- Durante el crecimiento de las plantas puede aumentarse también la ramificación lateral mediante una quebradura de dominancia apical. En esto existe interés, por ejemplo
5. en la reproducción de plantas por estacas. En dependencia de la concentración, sin embargo, también es posible reprimir el crecimiento de los retoños laterales, por ejemplo al objeto de impedir en plantas de tabaco, después de la decapitación, la formación de retoños laterales y de así promover el crecimiento de las hojas.
- 10.

- En la influencia sobre la formación de flores, en dependencia de la concentración y del momento de la aplicación, puede lograrse ya sea un retraso o bien una aceleración de la formación de flores. Bajo determinadas circunstancias puede lograrse también un aumento de la floridez, produciéndose estos efectos, si se llevan a cabo los correspondientes tratamientos en el tiempo de la formación normal de flores.
- 15.

- La influencia de las sustancias activas sobre el follaje de las plantas puede ser controlada de tal modo que se consigue una deshojadura, por ejemplo al objeto de facilitar la cosecha o de reducir la transpiración en un tiempo en que las plantas han de transplantarse.
- 20.

- La fructificación puede ser promovida, con el resultado de que se forman mayor cantidad de frutas o frutas sin semillas (partenocarpia). Bajo determinadas condiciones puede impedirse también la caída prematura de las frutas o bien promoverse hasta un grado determinado la caída de las frutas en el sentido de una atenuación química. La promoción de la caída de las frutas, sin embargo, puede ser aprovechada
- 25.
- 30.





0,1 y 95 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,5 y 90 % en peso.

- Las sustancias activas, pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o como formas de aplicación de ellas preparadas, tales como soluciones listas para el uso, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos a rociar, pastas, polvos solubles, preparados de espolvoreo y granulados. La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo por riego, rociado, pulverización, esparcimiento, espolvoreo, etc.
- 5.
- 10.

Las concentraciones de las sustancias activas pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se emplean concentraciones de 0,0005 a 2 %, preferiblemente de 0,01 a 0,5 %.

15. Además, por lo general, se aplican por hectárea de superficie de suelo, 0,1 a 100 kg, preferiblemente 1 a 10 kg de sustancia activa.

- Para la aplicación vale que la aplicación es la más ventajosa, cuando se produjo un fuerte crecimiento de extensión, vale decir, en el llamado "tiempo del mayor entaltecimiento". En el caso de plantas leñosas, es preferida la aplicación a poco tiempo después del comienzo del crecimiento de retoños. Por consiguiente, en contraposición con la aplicación de insecticidas y fungicidas, se efectúa la aplicación de los agentes reguladores del crecimiento de plantas dentro de un lapso de tiempo preferido, cuyos límites exactos dependen de las circunstancias climáticas y vegetativas dadas.
- 20.
- 25.

- Los compuestos a aplicar de acuerdo con el invento, en parte son también eficaces contra hongos fitopatógenos
- 30.



(por ejemplo contra especies de mildiú) y bacterias. Puede observarse también un efecto contra hongos del moho y levaduras.

5. El efecto de las sustancias a aplicar según el invento puede apreciarse de los resultados de los siguientes ensayos:

EJEMPLO A

Retardo del crecimiento / Ensayo con semillas de lino.

10. Disolvente: 40 partes en peso de acetona  
Emulsivo: 0,25 partes en peso de alquilarilpoliglicol-éter.

15. Para producir una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado con una solución tampón de fosfato disódico de hidrógeno y de fosfato potásico de dihidrógeno (pH = 6) hasta la concentración deseada.

20. Cada vez 25 semillas de lino se colocan en placas de Petri sobre dos papeles para filtrar. Mediante una pipeta, se disponen en cada placa de Petri 10 ml de la preparación de sustancia activa. La germinación procede en la oscuridad a 25°C.

25. Al cabo de 3 días se determina la longitud de la raíz y del brote y se expresa el retardo del crecimiento en % en relación con la planta testigo. Significan 100 % la paralización del crecimiento y 0 % un crecimiento igual a aquél de la planta no tratada.

30. Las sustancias activas, su concentración en ppm (= mg/kg) y los resultados surgen de la siguiente tabla:

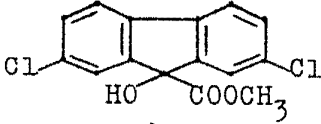
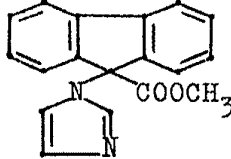
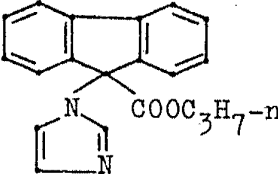
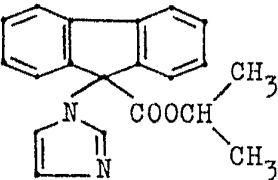
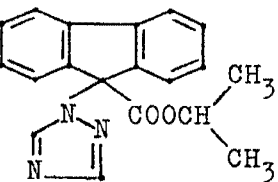
386796

- 13 -



T a b l a 1

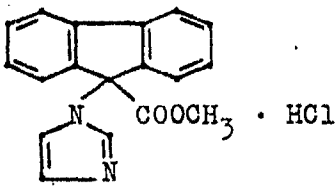
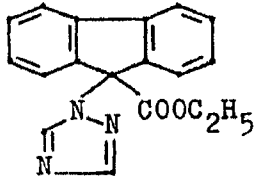
Retardo de crecimiento / Ensayo con semillas de lino

Sustancia activa	Concentración ppm	Retardo en % Raíz Brote	
agua (testigo)	0	0	0
 (conocida)	50 250	20 90	37 90
	50 250	35 98	85 100
	50 250	85 94	95 97
	50 250	95 98	95 98
	50 250	82 100	90 100



T a b l a 1 (Continuación)

Retardo del crecimiento / Ensayo con semillas de lino

Sustancia activa	Concentración ppm	Retardo en % Raíz brote	
	50	100	100
	250	100	100
	50	85	85
	250	95	95

EJEMPLO B

Retardo del crecimiento / granos de avena

Disolvente: 40 partes en peso de acetona

5. Emulsivo: 0,25 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter.

Para producir una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado con una solución tampón de fosfato disódico de hidrógeno y de fosfato potásico de dihidrógeno (pH = 6) hasta la concentración deseada.

10. Cada vez 25 granos de avena se colocan en placas de Petri sobre dos papeles para filtrar. Mediante una pipeta, se disponen 10 ml de sustancia activa en cada placa de Petri. La germinación de las semillas procede en la oscuridad a 25°C.



Al cabo de 3 días, se determina la longitud del brote y de las raíces y se expresa en % el retardo del crecimiento en % en relación con la planta testigo. Significan 100 % la paralización del crecimiento y 0 % un crecimiento correspondiente a aquél de la planta no tratada.

Las sustancias activas, su concentración en ppm (= mg/kg) y los resultados surgen de la siguiente tabla:

T a b l a 2

Retardo del crecimiento / granos de avena

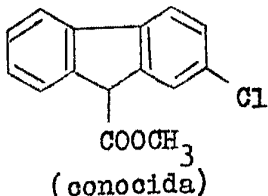
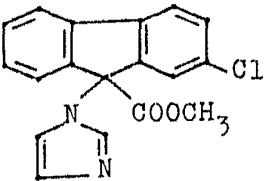
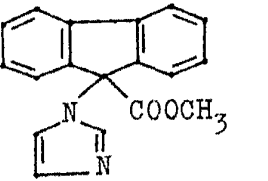
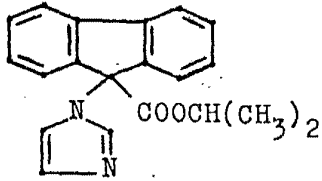
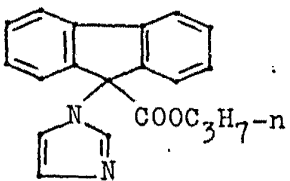
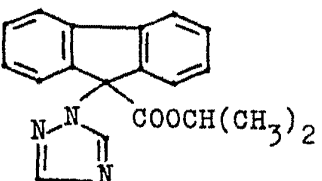
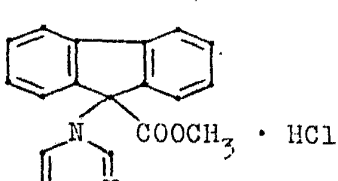
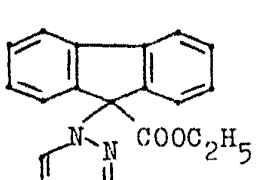
Sustancia activa	Concentración ppm	Retardo en %	
		Raíz	Brote
agua (testigo)	0	0	0
 (conocida)	50 250	16 25	45 50
	50 250	95 100	97 100
	50 250	90 99	66 83



Tabla 2 (Continuación)

Retardo del crecimiento / granos de avena

Sustancia activa	Concentración ppm	Retardo en %	
		Raíz	Brote
	50	79	72
	250	80	78
	50	66	46
	250	75	94
	50	71	70
	250	85	78
	50	100	100
	250	100	100
	50	75	80
	250	81	92

386796



- 17 -

EJEMPLO C

Retardo del crecimiento / Manzanos nacidos de semillas

Disolvente: 40 partes en peso de acetona

Emulsivo: 0,25 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter.

5. Para producir una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado con una solución tampón de fosfato disódico de hidrógeno y de fosfato potásico de dihidrógeno (pH = 6) hasta la concentración deseada.

Sobre manzanos nacidos de semillas de una altura de aproximadamente 2 cm se rocía una preparación que contiene 500 ppm de sustancia activa.

15. Al cabo de 7 días, se determina en % el retardo del crecimiento de las plantas tratadas en relación con la planta testigo no tratada. A 100 % de retardo no hay crecimiento, a 0 % de retardo el crecimiento corresponde a aquél de la planta testigo.

20. También al cabo de 7 días, se determinó el grado de daño en las plantas y se lo clasificó con los índices de 0 a 5 que tienen los siguientes significados:

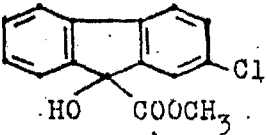
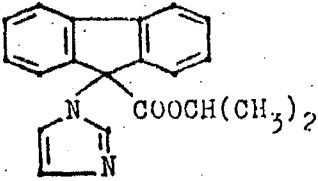
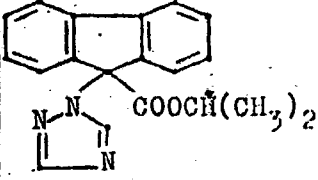
- 0 ningún efecto  
1 manchas aisladas de leve quemadura  
2 marcados daños en las hojas  
3 algunas hojas y partes de tallo en parte muertas  
4 planta parcialmente destruida  
5 planta totalmente muerta.

25. Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados surgen de la siguiente tabla:
- 30.



Tabla 3

Retardo del crecimiento / Manzanos nacidos de semillas

Sustancia activa	Retardo en %	Daño
agua (testigo)	0	0
 (conocida)	57	3 - 4
	57	1
	57	2

EJEMPLO D

Retardo del crecimiento / Plantas de tomate

Disolvente: 40 partes en peso de acetona

Emulsivo: 0,25 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter.

386796



- 19 -

5. Para producir una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado con una solución tampón de fosfato disódico de hidrógeno y de fosfato potásico de dihidrógeno (pH = 6) hasta la concentración deseada.

10. Sobre plantas de tomate de una altura de 10 cm, se rocía una preparación que contiene 500 ppm de sustancia activa.

15. Al cabo de 8 días, se determina en % el retardo del crecimiento de las plantas tratadas en relación con la planta testigo no tratada. A 100 % de retardo no hay crecimiento, a 0 % de retardo el crecimiento corresponde a aquél de la planta testigo.

También al cabo de 8 días, se determinó el grado de daño en las plantas y se lo clasificó con los índices de 0 a 5 que tienen los siguientes significados:

- 20.
- 0 ningún efecto
  - 1 manchas aisladas de leve quemadura
  - 2 marcados daños en las hojas
  - 3 algunas hojas y partes de tallo en parte muertas
  - 4 planta parcialmente destruida
  - 25. 5 planta totalmente muerta.

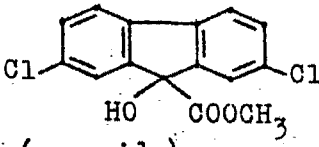
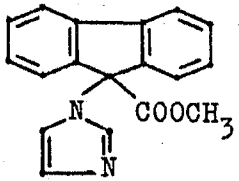
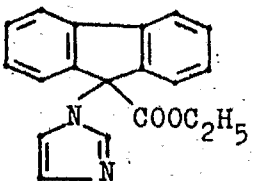
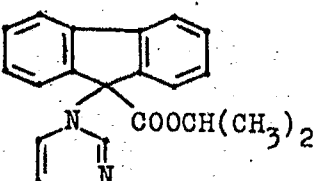
Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados surgen de la siguiente tabla:



386796

Tabla 4

Retardo del crecimiento / Plantas de tomate

Sustancia activa	Retardo en %	Daño
agua (testigo)	0	0
 (conocida)	40	4
	42	2 - 3
	40	2
	45	3

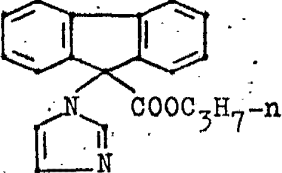
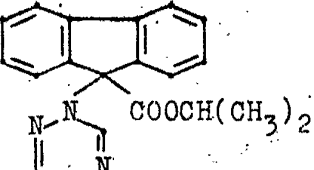
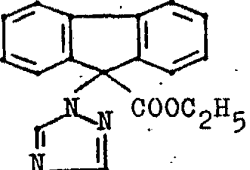
# 386796

- 21 -



T a b l a 4 (Continuación)

Retardo del crecimiento / Plantas de tomate

Sustancia activa	Retardo en %	Daño
	55	2
	48	2 - 3
	40	2 - 3

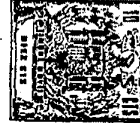
EJEMPLO E

Retardo del crecimiento / Plantas de habichuela

Disolvente: 40 partes en peso de acetona

5. Emulsivo: 0,25 partes en peso de alquilarilpoliglicol-éter.

Para producir una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa



con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado con una solución tampón de fosfato disódico de hidrógeno y de fosfato potásico de dihidrógeno (pH = 6) hasta la concentración deseada.

5.

Sobre plantas de habichuela de una altura de 10 cm, se rocía una preparación que contiene 500 ppm de sustancia activa.

10.

Al cabo de 8 días, se determina en % el retardo del crecimiento de las plantas tratadas en relación con la planta testigo no tratada. A 100 % de retardo no hay crecimiento, a 0 % de retardo el crecimiento corresponde a aquél de la planta testigo.

15.

También al cabo de 8 días, se determinó el grado de daño en las plantas y se lo clasificó con los índices de 0 a 5 que tienen los siguientes significados:

20.

- 0 ningún efecto
- 1 manchas aisladas de leve quemadura
- 2 marcados daños en las hojas
- 3 algunas hojas y partes de tallo en parte muertas
- 4 planta parcialmente destruída
- 5 planta totalmente muerta.

25.

Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados surgen de la siguiente tabla:



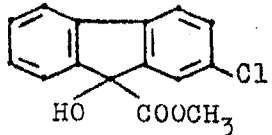
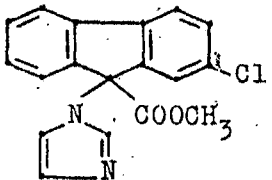
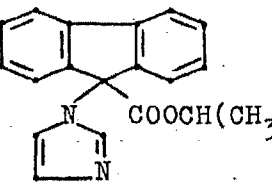
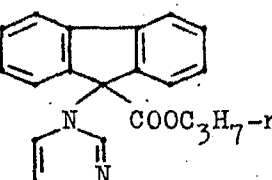
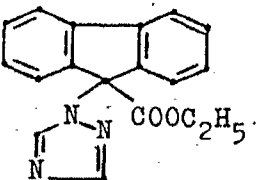
386796

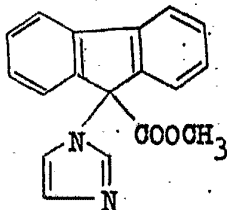


- 23 -

T a b l a 5

Retardo de crecimiento / Plantas de habichuela

Sustancia activa	Retardo en %	Daño
agua (testigo)	0	0
 HO COOCH <sub>3</sub> (conocida)	45	4
 Cl COOCH <sub>3</sub>	45	2 - 3
 COOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	45	2 - 3
 COOC <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	45	2
 COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	45	2 - 3

EJEMPLO 1

- 26 g (0,1 mol) de éster metílico de ácido 9-cloro-fluoren-9-carboxílico se calientan con 20 g (0,3 moles) de imidazol en 200 cm<sup>3</sup> de acetonitrilo durante 12 horas bajo agitación a la temperatura de ebullición con reflujo. Después de la eliminación del acetonitrilo por destilación, se trata el residuo con agua y se recoge el producto de reacción en benceno. Después del secamiento de la solución bencénica con sulfato de sodio, se separa el benceno por succión en vacío y se frota el residuo con ligroina hasta la cristalización.

- Rendimiento: 15 g de éster metílico de ácido 9-imidazolil-(1)-fluoren-9-carboxílico (67 % de la teoría);  
P.f. = 150°C.

El éster metílico de ácido 9-cloro-fluoren-9-carboxílico, requerido como producto de partida, puede ser preparado como sigue:

- Una solución de 65 g (0,27 moles) de éster metílico de ácido 9-hidroxi-fluoren-9-carboxílico en 500 cm<sup>3</sup> de cloruro de metileno es mezclada gota a gota con 27 cm<sup>3</sup> de cloruro de tionilo. Se agita la mezcla de reacción subsiguientemente durante 2 horas a la temperatura ambiente y entonces se la calienta a la temperatura de ebullición con reflujo, hasta que cese el desarrollo de gas. Después del en-

386796



- 25 -

friamiento se separa la capa de cloruro de metileno, se la lava con una solución acuosa de bicarbonato de sodio y se elimina el cloruro de metileno por destilación. El residuo se cristaliza.

5. Rendimiento: 53 g (71 % de la teoría) de éster metílico de ácido 9-cloro-fluoren-9-carboxílico del P.f. = 112°C.

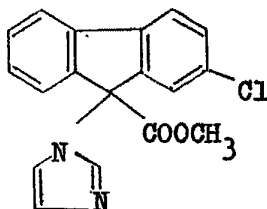
#### EJEMPLO 2

10. En forma análoga, a partir de éster etílico de ácido 9-cloro-fluoren-9-carboxílico y de imidazol, se obtiene el éster etílico de ácido 9-imidazolil-(1)-fluoren-9-carboxílico.

Rendimiento: 61 % de la teoría; P.f. = 131°C.

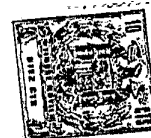
#### EJEMPLO 3

15.



20.

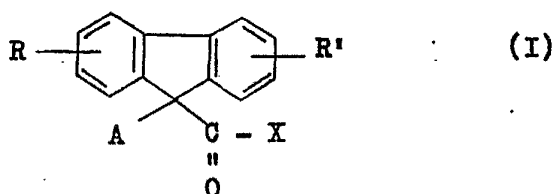
A una solución de etilato de sodio, preparada de 4,6 g (0,2 moles) de sodio en 250 cm<sup>3</sup> de etanol, se agregan 13,4 g (0,2 moles) de imidazol. Se elimina el etanol por destilación en vacío y se disuelve el residuo en 500 cm<sup>3</sup> de acetonitrilo. Después de la adición de 50,6 g (0,17 moles) de éster metílico de ácido 2-cloro-9-fluoren-9-carboxílico, se calienta durante 24 horas bajo agitación a la temperatura de ebullición con reflujo. Subsiguientemente se elimina el disolvente por destilación en vacío y se recoge el producto



de reacción en acetato etílico. El residuo que queda después de la eliminación del disolvente por destilación se reprecipita en acetato etílico/éter de petróleo.

Rendimiento: 11 g (20 % de la teoría).

5. En forma análoga pueden prepararse los siguientes nuevos derivados de ácidos 9-azolil-fluoren-9-carboxílicos de la fórmula (I):



Ejemplo No.	R	R'	X	A	P.f. (°C)	
10.	4	H	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1-imidazolilo	131
	5	H	H	OC <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	1-imidazolilo	85
	6	H	H	OCH <sub>3</sub>	1-(1,2,4-triazolilo)	140-145
	7	H	H	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1-imidazolilo	146
	8	H	H	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1-(1,2,4-triazolilo)	156
15.	9	H	H	OCH <sub>3</sub>	1-imidazolilo (hidrocloruro)	175
	10	H	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1-(1,2,4-triazolilo)	133
	11	H	H	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1-imidazolilo (hidrocloruro)	158
20.	12	2-Cl	H	OCH <sub>3</sub>	1-(1,2,4-triazolilo)	160

NOTA

=====

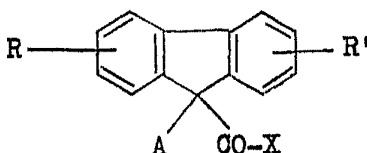
Descrita suficientemente la naturaleza del inven



to, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar

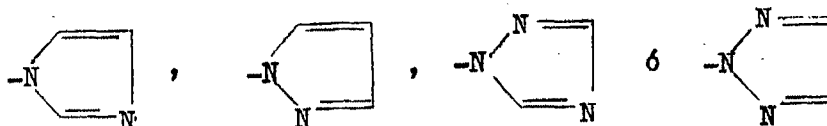
5. que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 19 64 996.8 de 24 de diciembre de 1.969, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
10. PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE ACIDOS 9-AZOLIL-FLUOREN-9-CARBOXILICOS; caracterizándose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento para la obtención de derivados de ácidos 9-azolil-fluoren-9-carboxílicos, de fórmula:
- 15.



en la cual R y R', son independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo de bajo peso molecular, alquilo halogenado de bajo peso molecular, alcoxi de bajo peso molecular y/o halógeno, A representa los restos azoilo

20.

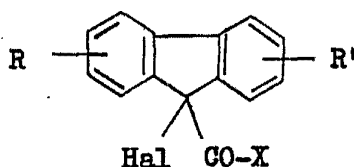


X es hidroxí, alcoxi, alcoxi-amino o el resto  $\begin{matrix} \diagup R'' \\ -N \\ \diagdown R''' \end{matrix}$ , representando R'' hidrógeno o alquilo y R''' hidrógeno, alquilo

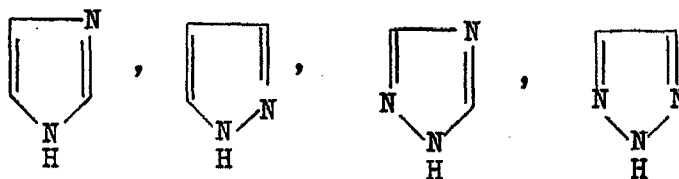
*Rz*



o un resto fenilo eventualmente sustituido y sus sales, caracterizado porque derivados de ácidos 9-halógeno-fluoren-9-carboxílico de fórmula:



5. en la cual R, R' y X tienen los significados arriba indicados y Hal representa cloro o bromo, se hacen reaccionar con los azoles de las fórmulas:



10. en presencia de un disolvente y en presencia de un agente aceptor de ácidos, a temperaturas comprendidas entre 0 y 200°C, en especial entre 20 y 100°C.

2.- Procedimiento para la obtención de derivados de ácidos 9-azolil-fluoren-9-carboxílicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 ABR. 1973

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

I. GOMEZ ACEBS Y MUÑOZ  
p. p. Firmador: L. Gascía Fernández