

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

59291

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 06.IV.1966 (P 113 911)

Pierwszeństwo: 10.IV.1965 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 15.III.1970

Kl. 12 o, 1/01

MKP C 07 c

15/26

UKD

Właściciel patentu: E. Merck Aktiengesellschaft, Darmstadt (Niemiecka
Republika Federalna)

Sposób wytwarzania pochodnych fluorenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pochodnych fluorenu o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R_1 i R_2 są jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru lub chlorowca, mianowicie fluoru, chloru, bromu lub jodu, R_3 oznacza grupę cyjanową lub grupę ONO_2 , R_4 oznacza atom wodoru, grupę wodorotlenową lub grupę o wzorze CH_2OR_6 lub $COOR_6$, w którym R_6 oznacza atom wodoru albo rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, a R_5 oznacza atom wodoru lub grupę $COOR_6$, w którym R_6 ma wyżej podane znaczenie.

Związki wytwarzane sposobem według wynalazku wywierają silny wpływ na morfologię roślin, a mianowicie są pobierane przez roślinę i przenoszone do tkanek twórczych u wierzchołka i u nasady rośliny, gdzie oddziałują hamująco na powstawanie tkanki i organów rośliny, a więc w pierwszym rzędzie, nawet przy stosowaniu ich w bardzo małym stężeniu, wywołują skarłowacenie rośliny, nie wywierając przy tym toksycznych działań ubocznych. Niezależnie od hamowania rozwoju nowych pędów roślin, związki te wywołują również niedorozwój, zniekształcenie i odpadanie organów już istniejących, jak również powstawanie nowotworów. Działają one już przy bardzo niewielkim stężeniu, wynoszącym 0,01—100 części na 1 milion, przy czym ich działanie trujące na roślinę jest nieznaczne, toteż można je stosować nawet przy dużych stężeniach.

2

Zniekształcenia wywoływane przez związki wytwarzane sposobem według wynalazku obserwuje się na różnych częściach roślin. Na przykład na liściach i płatkach kwiatowych występuje pogorszenie struktury ich powierzchni, kurczenie się jej, a nawet całkowity zanik liści czy płatków, ich opadanie czy powstawanie przerostów. Obserwuje się również przedwczesne powstawanie pąków kwiatowych lub ich zwielokrotnianie, otaczanie lub przerastanie kwiatów liśćmi, jak również przedwczesny lub późniejszy rozwój ich organów. Również obserwuje się różne anomalie rozwojowe na łodygach roślin, a także na korzeniach, na przykład powstawanie rozgałęzień lub żgrubień.

Związki wytwarzane sposobem według wynalazku wywierają również i inne działanie na rośliny, na przykład zwiększają powstawanie chlorofilu, powodują tworzenie się owoców bez zapłodnienia oraz przerywają okres spoczynku nasion przy endogenicznym opóźnieniu kiełkowania. Często również związki te wpływają na gospodarkę wodną roślin.

Dzięki opisanym wyżej właściwościom, związki wytwarzane sposobem według wynalazku nadają się bardzo dobrze do ogólnej lub kierowanej kontroli rozwoju roślin. Poza tym, zwłaszcza w mieszaninach ze znanymi herbicydami i/lub regulatorami wzrostu roślin, związki te stanowią bardzo dobre środki do zwalczania niepożądanego wzrostu roślin. Pod herbicydami rozumie się tutaj nie tyl-

ko substancje działające bezpośrednio fitotoksycznie, ale również i herbicydy typu regulatorów wzrostu. Takimi herbicydami są na przykład podstawione kwasy fenoksyalkanokarboksylowe i ich pochodne, jak kwas 2,4-dwuchlorofenoksyoctowy, kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy, kwas 2,4,5-trójklorofenoksyoctowy, kwas 2,4-dwuchlorofenoksypropionowy, kwas 2-metylo-4-chlorofenoksypropionowy, kwas 2,4,5-trójklorofenoksypropionowy, kwas α -(2,4-dwuchlorofenoksy)-masłowy, kwas α -(2-metylo-4-chlorofenoksy)-masłowy oraz ich sole i estry, następnie podstawione kwasy benzoesowe i inne kwasy arylokarboksylowe jak również kwasy aryloalkanokarboksylowe i ich pochodne, takie jak kwas 2,3,5-trójjodo-benzoesowy, kwas 2,3,6-trójklorobenzoesowy, kwas 2-metoksy-3,6-dwuchlorobenzoesowy lub 2,3,6-trójklorofenylooctowy; podstawione benzonitryle, takie jak nityl 2,6-dwuchlorobenzoesowy, 3,5-dwujodo-4-hydroksybenzoesowy; amidy kwasów aryloftalowych i pochodne, takie jak amid kwasu N-naftylo-1-ftalowego, a także herbicydy nie będące regulatorem wzrostu, na przykład podstawione pochodne fenylomocznika, takie jak 3-(p-chlorofenylo)-1,1-dwumetylomocznik; 3-(3',4'-dwuchlorofenylo)-1,1-dwumetylomocznik; kwasy N-fenylkarbaminowe i ich pochodne, takie jak ester izopropylowy kwasu N-fenylkarbaminowego i ester izopropylowy kwasu N-3-chlorofenylkarbaminowego, dalej triazole i triazyny i ich pochodne, takie jak 3-amino-1,2,4-triazol, 2-chloro-4,6-dwumetyloaminotriazyna i 2-chloro-4-izopropylamino-6-etyloaminotriazyna, dalej chlorowcowane kwasy tłuszczowe i ich pochodne, takie jak kwas trójklorooctowy i 2,2-dwuchloropropionowy; hydrazyd kwasu maleinowego i jego pochodne; dalej regulatory wzrostu, na przykład kwasy indolo-3-alkanokarboksylowe i ich pochodne, takie jak kwas β -indolilomasłowy, dalej giberelina i jej pochodne, takie jak kwas giberelinowy, kinina i jej pochodne, takie jak 6-(1-furfuryloaminopuryna) czyli kinetyna. Można też stosować działające na rośliny czwartorzędowe związki azotu, takie jak chlorek β -chloroetylotrójmetylamoniowy, chlorek (4-hydroksy-5-izopropyl-2-metylofenylo)-trójmetyloamoniowy lub chlorek [5-izopropyl-2-metylo-4-(piperydino-karbonyloksy)-fenylo]-trójmetyloamoniowy; dwubromek 1,1'-etyleno-2,2'-dwupirydyniowy, jak również dwumetylo-siarczan 1,1'-dwumetylo-4,4'-dwupirydyniowy, a ponadto kwasy aryloborowe i ich pochodne, takie jak kwas fenylborowy, a także znane silne stymulatory wzrostu, takie jak mocznik i pochodne puryny.

Jako substancje czynne w środkach chwastobójczych korzystnie stosuje się jeden lub kilka związków wytwarzanych sposobem według wynalazku i jeden lub kilka herbicydów typu regulatorów wzrostu z grupy podstawionych kwasów fenoksyalkanokarboksylowych lub ich pochodnych. Spośród nich bierze się szczególnie pod uwagę pochodne kwasów fenoksyoctowego i fenoksypropionowego. Korzystne właściwości mają również środki zawierające oprócz pochodnych fluorenu o wzorze 1 podanym na rysunku również 3,5-dwujodo-4-hydroksybenzonitryl.

Środki do regulacji morfologii roślin zawierają

korzystnie pochodne fluorenu i jeden lub kilka herbicydów i/lub jeden albo kilka regulatorów wzrostu w stosunku wagowym od 1:50 do 1:1, a szczególnie od 1:9 do 1:3.

Związki wytwarzane sposobem według wynalazku są przeważnie związkami nowymi. Znane są jedynie 9-cyjanofluoren oraz ester etylowy kwasu fluoreno-9-cyjanohydryno-karboksylowego.

W następującej tablicy podano szereg przykładów związków wytwarzanych sposobem według wynalazku, a mianowicie w tablicy podano znaczenie symboli we wzorze ogólnym tych związków.

T a b l i c a

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
	H	H	CN	H	H
	H	Cl	CN	H	H
	H	Br	CN	H	H
	Cl	Cl	CN	H	H
	H	H	CN	CH ₂ OH	H
	H	Cl	CN	CH ₂ OH	H
	Cl	Cl	CN	CH ₂ OH	H
	Cl	Cl	CN	CH ₂ OCH ₃	H
	H	H	CN	OH	COOH
	Cl	H	CN	OH	COOH
	H	H	CN	OH	COOCH ₃
	H	H	CN	OH	COOC ₂ H ₅
	H	H	CN	OH	COOC ₄ H ₉ (n)
	H	H	CN	OH	COOC ₃ H ₇ (izo)
	H	H	ONO ₂	H	H
	H	H	ONO ₂	COOCH ₃	H
	H	H	ONO ₂	CH ₂ OH	H
	Cl	H	ONO ₂	H	H
	Br	H	ONO ₂	H	H
	H	H	ONO ₂	H	COOCH ₃
	H	H	ONO ₂	COOC ₂ H ₅	COOCH ₃
	Cl	Cl	ONO ₂	H	H
	J	J	ONO ₂	H	H
	F	F	ONO ₂	H	H
	J	J	CN	H	H
	F	F	CN	H	H

Według wynalazku, związki o wzorze podanym na rysunku wytwarza się w ten sposób, że związki o wzorze 1 podstawione w położeniu 9 grupą karboksamidową traktuje się środkami odwadniającymi i otrzymane pochodne 9-cyjanofluorenu poddaje się ewentualnie reakcji z aldehydem mrówkowym otrzymując związki, w których R₄ oznacza grupę CH₂OH. Można również działać azotanem srebra na pochodne kwasu 9-chlorofluoreno-9-karboksylowego o wzorze podanym na rysunku lub też na związek o tym wzorze, w którym R₂ oznacza atom chlorowca lub na pochodną fluorenonu podstawioną w położeniu 1 jak we wzorze podanym na rysunku, działa się cyjanowodorem lub cyjanami. W związkach wytwarzanych sposobem według wynalazku, w których R₁ i/lub R₂ oznaczają wodór, można działając w znany sposób odpowiednim chlorowcem wprowadzać podstawniki chlorowcowe w położeniu 2 i/lub 7. We wszystkich otrzymanych związkach, w których R₅ oznacza atom wodoru, można zwykłymi metodami wy-

mienić ten wodór na rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla.

W celu odwodnienia związku o wzorze podanym na rysunku i posiadającego w położeniu 9 grupę karboksamidową, można stosować dowolne znane środki odwadniające, na przykład pięciotlenek fosforu, tlenochlorek fosforu, pięciochlorek fosforu, chlorek tionylu, $\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$ lub bezwodnik kwasu ftalowego. Jako rozpuszczalniki stosuje się przede wszystkim dwuchloroetylen, toluen lub ksylen. Mieszanie reakcyjną ogrzewa się, w temperaturze 80—250°C w ciągu kilku godzin i następnie przerabia w zwykły sposób. Szczególnie korzystne jest stosowanie nadmiaru chlorku tionylu, ponieważ powstające przy tym produkty uboczne są gazowe, dzięki czemu pożądane nityle można łatwo izolować.

W celu wprowadzenia grupy $\text{R}_4 = \text{CH}_2\text{OH}$, na otrzymane w powyższy sposób pochodne 9-cyano-fluorenu działa się formaldehydem lub środkami oddającymi formaldehyd, na przykład paraformaldehydem, w obecności zasadowych środków kondensujących, na przykład wodorotlenkiem benzylo-trójmetyloamoniowego. Reakcja zachodzi korzystnie w roztworze wodno-alkoholowym, w ciągu 1—6 godzin. Produkt reakcji daje się wydzielać zwykłą metodą.

Wprowadzenie grupy azotanowej dokonuje się najlepiej przez działanie azotanem srebra, stosując do reakcji odpowiednie kwasy 9-chlorofluoreno-9-karboksylowe lub ich estry. Jako rozpuszczalniki stosuje się przede wszystkim alkohole, dwumetyloformamid, estry kwasu glikolowego, glikol etylenowy lub benzen. Po silnym wymieszaniu mieszaniny reakcyjnej odsąca się chlorek srebra, a z przesączu wydziela powstały nitroester.

Związki o wzorze podanym na rysunku, w którym R_3 oznacza CN, można otrzymywać w ten sposób, że na 9-chlorowcofluoren podstawiony chlorowcem działa się kwasem cyjanowodorem lub cyjankami, korzystnie cyjankami alkalicznymi lub cyjankiem miedzi. Oprócz 9-chlorofluorenu można stosować w tej reakcji również inne chlorowce pochodne fluorenu, zwłaszcza bromowe i jodowe. Reakcję prowadzi się w roztworze alkoholowym utrzymując mieszaninę w stanie wrzenia w ciągu kilku godzin.

Jeżeli jako produkty wyjściowe stosuje się pochodne fluorenonu podstawione w pozycji 1, wówczas i te związki można poddawać reakcji z kwasem cyjanowodorowym lub cyjankanu, a zwłaszcza cyjankami alkalicznymi lub miedzi. Reakcję z kwasem cyjanowodorowym prowadzi się korzystnie w eterach, na przykład w eterze etylowym, czterowodorofuranie, dioksanie lub też w innych rozpuszczalnikach, takich jak CH_2Cl_2 , benzen, toluen. Reakcję można jednak prowadzić bez rozpuszczalników, w ciekłym cyjanowodorze, w obecności katalizatorów zasadowych, takich jak pirydyna lub trzeciorzędowych zasad, takich jak dwumetyloanilina lub trójetymolamina. Mieszanie reakcyjną chłodzi się lodem w ciągu kilku godzin, a następnie odparowuje nadmiar cyjanowodoru.

W przypadku stosowania cyjanków, dodaje się odpowiednio małe ilości kwasu, w szczególności alifatycznego kwasu karboksylowego o 1—6 ato-

mach węgla, kwasu solnego lub fosforowego. Jako rozpuszczalniki można stosować tu wyżej wymienione związki, takie jak eter, CH_2Cl_2 , benzen lub toluen. Najpierw przygotowuje się odpowiednio roztwór wodny cyjanku alkalicznego i wkrapla doń keton i kwas rozpuszczone w organicznym rozpuszczalniku. Po ukończeniu reakcji obie fazy rozdziela się, wodną fazę ekstrahuje się wielokrotnie tym samym rozpuszczalnikiem, a połączone wyciągi przerabia w zwykły sposób.

Jeśli przeprowadza się dodatkowe chlorowcowanie związku o wzorze podanym na rysunku, w którym R_1 i/lub R_2 oznaczają wodór, wówczas i tę reakcję można prowadzić w warunkach zwykłego chlorowcowania. Reakcja zachodzi w wodnej zawieszinie lub w czterochloroku węgla albo lodowatym kwasie octowym przy czym do zawiesiny wprowadza się chlor lub wkrapla brom albo dodaje porcjami jod. W zależności od temperatury reakcji wprowadza się do pierścienia 1 do 2 atomów chlorowca. Jeżeli w związkach o wzorze podanym na rysunku na miejsce podstawnika R_6 oznaczającego atom wodoru wprowadza się rodnik alkilowy, to prowadzi się to dowolną metodą; na przykład przez eteryfikację lub estryfikację. Jako czynniki alkilujące stosuje się na przykład dwuazometan, korzystnie w roztworze eterowym lub siarczany alkilowe w roztworach wodnoalkalicznych. Można też jednak związki zawierające grupy wodorotlenowe najpierw poddawać reakcji z alkoholami alkalicznymi i potem prowadzić reakcję z chlorkami alkilowymi.

Środki zawierające związki otrzymywane sposobem według wynalazku badano specjalną metodą kropłową na roślinach kiełkujących, stosując Galium aparine. Metoda ta nadaje się szczególnie do oznaczania średniotypowej aktywności rozwoju. Młode rośliny Galium aparine we wczesnym stadium kiełkującego listka zadaje się kropłą 0,02 ml roztworu lub zawiesiny preparatu (stężenie 0,01%) na 1 listek. Następnie rośliny przetrzymuje się w cieplarni przez 3 tygodnie. Jako kryteria rozwoju ocenia się a) zmniejszenie powierzchni liścia, b) zahamowanie wzrostu osi łodygi.

Morfogenetyczne nieprawidłowości wzmagają się wraz z czasem trwania badania, przy czym badane środki wykazują niekiedy daleko idące działanie.

Środki zawierające związki wytwarzane sposobem według wynalazku stosuje się we wszystkich znanych postaciach środków ochrony roślin czy też herbicydów, z dodatkiem znanych nośników czy rozcieńczalników. Korzystnie stosuje się je w postaci koncentratów emulsyjnych, zawierających 5—95, a korzystnie 50% wagowych substancji czynnej.

Również w przypadku mieszania pochodnych podstawionego w położeniu 9 fluorenu z herbicydami i/lub regulatorami wzrostu, zawartość substancji czynnych leży w tych granicach.

Środki zawierające związki wytwarzane sposobem według wynalazku wykazują tak różnorodne działanie na rośliny i mogą zawierać również inne substancje oddziałujące na wzrost roślin. Dzięki temu nadają się one do wielu celów, a zwłaszcza do chemicznego hamowania wzrostu ro-

ślin również w tych przypadkach, gdy należy w pewnym stopniu zachować pokrycie gruntu przez rośliny, a więc gdy zwykle herbicydy nie mogą być stosowane. Środki te można też stosować do opóźniania czasu kwitnienia w uprawach kwiatowych, sadach i winnicach dla ochrony przed przymrozkami, do opóźniania wzrostu pędów na przykład sałaty główkowej, lub do zmiany okresu dojrzewania. Związki te nadają się też do zwiększenia wydajności owocowania i do przeciwdziałania przedwczesnemu opadaniu owoców. Ponadto związki wytwarzane sposobem według wynalazku przyspieszają kształtowanie się owoców oraz umożliwiają otrzymywanie owoców beznasiennych.

Związki o wzorze podanym na rysunku w mieszaninie z herbicydami wzrostowymi, herbicydami o innym działaniu lub z regulatorami wzrostu mogą być stosowane do rozmaitych celów. Mogą one na przykład służyć jako herbicydy układowe do hamowania wzrostu roślin i/lub do ich całkowitego lub selektywnego niszczenia. Umożliwia to poprawę i rozszerzenie działania znanych herbicydów przeciwko odpornym chwastom korzeniowym. Nadzwyczajne działanie omawianych związków uwypukla szczególnie wyraźnie fakt, że można nimi zwalczać chwasty dwuliścienne, z trudnością zwalczane przez zwykłe herbicydy. Takie kombinowane preparaty nadają się dzięki temu szczególnie do zwalczania szerokolistnych chwastów w uprawach jednoliściennych roślin użytkowych.

Wynalazek jest bliżej wyjaśniony w niżej podanych przykładach.

Przykład I. Ester etylowy kwasu fluorenonocyjanohydrynokarboksylowego-1.

11,8 g estru etylowego kwasu fluorenonokarboksylowego-1 rozpuszcza się w 25 ml dwumetyloformamidu i chłodząc lodem dodaje kolejno 10 ml trójetyloaminy, 3,8 g cyjanku sodu w 10 ml wody i 4,5 lodowatego kwasu octowego. Miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze pokojowej, następnie wlewa się do 70 ml 2n kwasu solnego z lodem. Wytrącone kryształy odsącza się i suszy.

W celu rekrytalizacji rozpuszcza się je w małej ilości lodowatego kwasu octowego i dodaje do zmętnienia wody. Temperatura topnienia produktu po przekrystalizowaniu z metanolu wynosi 102—105°C.

Przykład II. Azotan fluorenylu-9.

Mieszaninę 20 g 9-chloro-fluorenu, 19,2 g azotanu srebra i 50 ml estru etylowego kwasu glikolowego miesza się bardzo silnie w ciągu 2 minut, przy czym temperatura rośnie do 40°C. Mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się chlorkiem metylenu i przesącza.

Przesącz przemycia się roztworem kwaśnego węglanu sodu i wodą, suszy i oddestylowuje. Pozostałość krystalizuje się z metanolu lub eteru naftowego. Temperatura topnienia produktu 86—87°C.

Przykład III. Ester metylowy kwasu fluorenylonitrokarboksylowego-9.

Postępując w sposób podany w przykładzie II 25,8 g estru metylowego kwasu 9-chloro-fluorenonokarboksylowego-9 poddaje się reakcji z 19,2 g azo-

tanu srebra w 50 ml eteru etylowego kwasu glikolowego. Otrzymuje się ester metylowy kwasu fluorenylonitrokarboksylowego, który po przekrystalizowaniu z metanolu topnieje w temperaturze 102—103°C.

Przykład IV. Kwas fluorenonocyjanohydrynokarboksylowy-1.

10 g kwasu fluorenonokarboksylowego-1 i 5 ml trójetyloaminy rozpuszcza się w 30 ml dwumetyloformamidu i poddaje reakcji z 5 ml bezwodnego kwasu cyjanowodorowego. Po 5 minutach mieszaninę zagęszcza się do połowy objętości pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie dodaje 25 ml 2n HCl i 16d. Wydzielona warstwa oleista krystalizuje po krótkim czasie. Kryształy odsącza się, rozciera z benzenem i znowu odsącza. Następnie rozpuszcza się je w małej ilości acetonu, klaruje węglem aktywowanym i dodaje wody, aż do rozpoczęcia się krystalizacji. Przy oznaczaniu temperatury topnienia podczas ogrzewania do 180°C odszczepia się HCN, przy czym otrzymuje się temperaturę topnienia produktu wyjściowego 194°C.

Przykład V. 9-cyjanofluoren.

20 g kwasu 9-fluorenonokarboksylowego zalewa się 100 ml chlorku tionylu i utrzymuje w stanie wrzenia w ciągu 1,5 godziny pod chłodnicą zwrotną. Nadmiar chlorku tionylu odpędza się pod zmniejszonym ciśnieniem, a oleistą pozostałość miesza z 50 ml benzenu i dodaje porcjami do roztworu amoniaku w benzenie.

Wytrąconą substancję odsącza się po 1 godzinie, przemycia benzenem i po wysuszeniu miesza dokładnie z 4 g pięciotlenku fosforu.

Mieszaninę ogrzewa się w ciągu 1 godziny w temperaturze 250°C, ochładza i rozpuszcza w benzenie. Roztwór benzenowy wytrząsa się z wodą, suszy i odparowuje. Z pozostałości po krystalizacji z cykloheksanu otrzymuje się 6 g (63% wydajności teoretycznej) 9-cyjanofluorenu. Temperatura topnienia produktu 150—152°C.

Przykład VI. 9-hydroksymetylo-9-cyjanofluoren,

5,5 g 9-cyjanofluorenu rozpuszczonego w 15 ml dwumetyloformamidu miesza się z 4 g wodnego roztworu formaliny (38% objętości) i z około 0,5 ml metanolowego roztworu wodorotlenku trójmetylobenzyloamoniowego i pozostawia na noc. Mieszaninę wlewa się do wody i ekstrahuje wydzieloną warstwę chlorkiem metylenu. Po przeróbce i krystalizacji z cykloheksanu otrzymuje się 5,2 g (81% wydajności teoretycznej) 9-hydroksymetylo-9-cyjanofluorenu o temperaturze topnienia 99—101°C.

Przykład VII. 2-chloro-9-cyjanofluoren.

Sporządza się zawiesinę 19,1 g cyjanofluorenu w 200 ml wody w temperaturze 50—60°C. Po upływie 2,5 godzin wprowadza się 7,1 g chloru, następnie miesza się jeszcze w ciągu 1 godziny i odsącza. Pozostałość krystalizuje się kilkakrotnie z benzyny. Otrzymuje się 2-chloro-9-cyjanofluoren z wydajnością około 40% wydajności teoretycznej.

Przykład VIII. Ester metylowy kwasu 9-fluorenylonitrokarboksylowego-9.

5,4 g kwasu 9-fluorenylonitrokarboksylowego-9 rozpuszcza się w 100 ml metanolu i dodaje do roztworu w temperaturze pokojowej tyle świeżo sporządzonego eterowego roztworu dwuazometanu, aż dalszy dodatek tego roztworu nie powoduje wydzielania się azotu.

Odparowuje się do suchości, a pozostałość krystalizuje z metanolu. Temperatura topnienia produktu wynosi 101—103°C.

Przykład IX. 9-cyjanofluoren.

5 g 9-chlorofluorenu i 1,7 g cyjanku potasu utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w 100 ml 95% etanolu w ciągu 5 godzin. Po ochłodzeniu mieszaninę przesącza się, a filtrat zagęszcza. Pozostałość krystalizuje się z cykloheksanu. Otrzymany 9-cyjanofluoren topnieje w temperaturze 150—152°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania pochodnych fluorenu o ogólnym wzorze podanym na rysunku, w którym R_1 i R_2 są jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru lub chlorowca, R_3 oznacza grupę cyjanową

lub grupę ONO_2 , R_4 oznacza atom wodoru, grupę wodorotlenową lub grupę o wzorze CH_2OR_6 albo $COOR_6$, w którym R_6 oznacza atom wodoru albo rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, a R_5 oznacza atom wodoru lub grupę $COOR_6$, w którym R_6 ma wyżej podane znaczenie, **znamienny tym**, że związek o wzorze podanym na rysunku, podstawiony w pozycji 9 grupą karboksamidową traktuje się środkami odwadniającymi i otrzymaną pochodną 9-cyjanofluorenową poddaje się ewentualnie reakcji z aldehydem mrówkowym albo pochodną kwasu 9-chlorofluoreno-9-karboksylowego o wzorze odpowiadającym wzorowi podanemu na rysunku poddaje się reakcji z azotanem srebra lub na związek o wzorze odpowiadającym wzorowi podanemu na rysunku, w którym R_3 oznacza atom chlorowca lub też na pochodną fluorenonu podstawioną w pozycji 1 jak we wzorze podanym na rysunku, działa się cyjanowodorem lub cyjankami, albo do związku o wzorze podanym na rysunku, w którym R_1 i/lub R_2 oznaczają atomy wodoru, przez działanie chlorowca wprowadza się w pozycje 2 i/lub 7 podstawniki chlorowcowe i/lub w otrzymanych związkach, w których R_6 oznacza atom wodoru, wymienia się ten atom wodoru w znany sposób na rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla.

