



ESPAÑA

10 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	485541	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		31 OCT. 1978	

PATENTE DE INVENCION

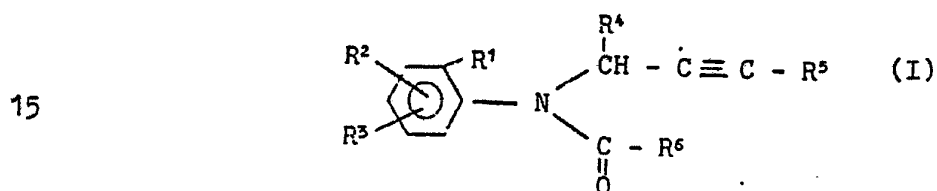
Concedido el Registro de acuerdo con los artículos 1 y 2 de la Ley de Patentes de Invención y según el contenido de la memoria e invención.

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
P 28 47 287.9	31 de octubre 1978	República Federal Alemana
P 29 27 461.1	6 de Julio 1979	" "
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C 103/365 // A01N 9/20	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE N-PROGARGIL-ANILINAS SUSTITUIDAS DE EFECTO FUNGICIDA.		
71 SOLICITANTE (ES)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Jörg Stetter., Winfried Lunkenheimer., Wilhelm Brandes.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. José Miguel Gómez-Acebo y Pombo.		

La presente invención se refiere a nuevas N-propargil-anilinas sustituidas, a varios procedimientos para su obtención y a su empleo como fungicidas.

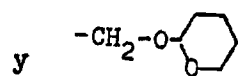
Ya es conocido que las halogenoacetanilidas, tales como por ejemplo el éster N-cloroacetyl-N-(2,6-dimetilfenil)-alanin- ó bien -glicin-alquílico se pueden emplear con buen éxito para combatir las enfermedades producidas en las plantas por los hongos (véanse publicación alemana DOS 2.350.944 ó bien patente US 3.780.090). Su efecto, no resulta sin embargo siempre totalmente satisfactorio, en especial con cantidades y concentraciones de aplicación bajas especialmente también para combatir las clases fitofora.

Se han descubierto nuevas N-propargil-anilinas sustituidas de fórmula general



20 donde R¹ significa hidrógeno, alquilo o halógeno, R² significa hidrógeno o alquilo, R³ significa hidrógeno o alquilo, R⁴ significa hidrógeno o alquilo, R⁵ significa hidrógeno, alquilo, halógeno o fenilo, en caso dado sustituido, R⁶ significa furilo, tetrahydrofurilo, tiofenilo, tetrahydrotiofenilo, isoxazolilo, en caso dado sustituido por alquilo; alquilo, en caso dado sustituido por ciano o tiociano, alqueni-

lo y alquinilo; dihalógenoalquilo así como las agrupaciones
 $-\text{CH}_2-\text{Az}$, $-\text{CH}_2-\text{OR}^7$, $-\text{CH}_2-\text{SR}^7$, $-\text{OR}^7$, $-\text{SR}^7$, $-\text{CH}_2-\text{OSO}_2\text{R}^7$, $-\text{COOR}^7$

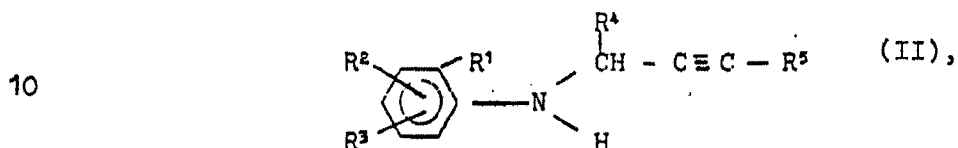


donde R^7 significa alquilo en caso dado

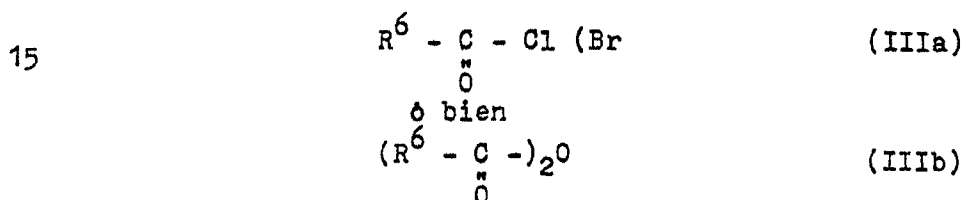
sustituido, alquenoilo, alquinilo y alcoxilalquilo y Az sig-
 nifica pirazol-1-ilo, 1,2,4-triazol-1-ilo e imidazol-1-ilo.
 Estas muestran fuertes propiedades fungicidas.

Las N-propargil-anilinas sustituidas de fór-
 mula (I) se obtienen si

a) N-propargil-anilinas de fórmula

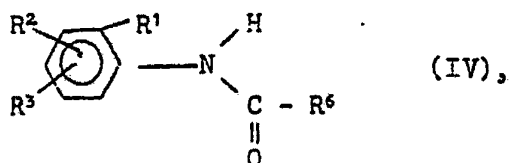


donde R^1 hasta R^5 tienen los significados arriba indicados,
 se hacen reaccionar con cloruros o bromuros de ácido ó bien
 anhídridos de ácido de fórmulas

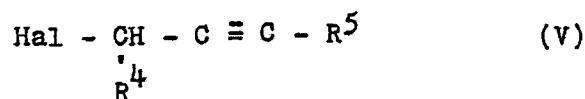


20 donde R^6 tiene el significado arriba indicado, en presencia
 de un diluyente y, en caso dado, en presencia de un aceptor
 de ácido, ó

b) anilidas de fórmula

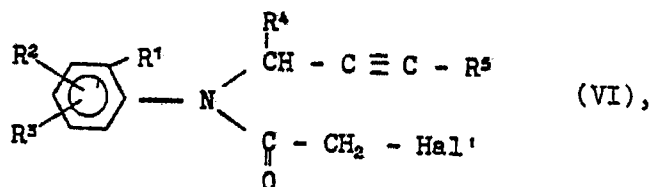


donde R^1 hasta R^3 y R^6 tienen los significados arriba indicados, se hacen reaccionar con haluros de propargilo de fórmula



donde R^4 y R^5 tienen el significado arriba indicado y Hal está por cloro o bromo, en presencia de un aceptor de ácido y, en caso dado, en presencia de un diluyente orgánico ó, o en un sistema bifásico acuoso-orgánico en presencia de un catalizador de transferencia de fases: o distintos compuestos de fórmula (I) haciendo reaccionar

c) halógenoacetanilidas de fórmula



donde R^1 hasta R^5 tienen los significados arriba indicados y Hal' está por cloro, bromo o iodo, con compuestos de fórmula

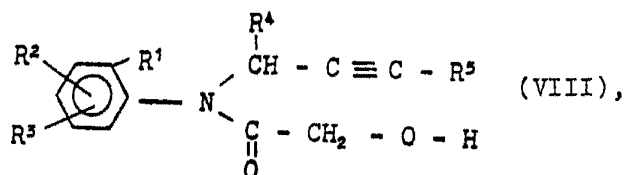
B - X (VII)

donde X significa Az y la agrupación $-OR^7$ ó $-SR^7$ y B significa hidrógeno o un metal alcalino, en caso dado en presencia de un diluyente y, en caso dado, en presencia de un

5

aceptor de ácido, ó

d) hidroxiacetanilidas de fórmula



10 donde R^1 hasta R^5 tienen los significados arriba indicados, se hacen reaccionar (1) en caso dad

(1) en caso dado después de activación con un metal alcalino con haluros de fórmula

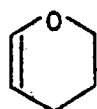
15



donde Hal' tiene el significado arriba indicado y R^8 representa el resto R^7 así como el grupo $-\text{SO}_2R^7$, donde R^7 tiene el significado arriba indicado, en presencia de un diluyente y, en caso dado, en presencia de un aceptor de

20

(2) con dihidropirano de fórmula

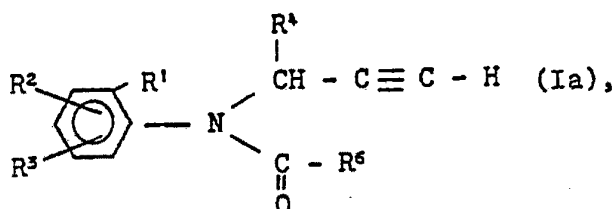


(X)

en presencia de un diluyente y, en caso dado, en presencia de un catalizador, ó

e) las N-propargil-anilinas según la presente invención, de fórmula

5



10


donde R^1 hasta R^4 y R^6 tienen los significados arriba indicados, se hacen reaccionar en forma en sí conocida con hipohalogenitos alcalinos en presencia de un diluyente.

15

Las nuevas N-propargil-anilinas sustituidas muestran fuertes propiedades fungicidas. Aquí muestran los compuestos de la presente invención sorprendentemente un efecto considerablemente mayor que los ésteres de N-cloroacetil-N-(2,6-dimetil-fenil)-alanina- ó bien -glicin-alquilo, conocidos por el estado de la técnica.

20

Las N-propargil-anilinas sustituidas según la presente invención están en general definidas por la fórmula (I). En esta fórmula están R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 preferentemente por hidrógeno y alquilo de cadena recta o ramificada

con 1 hasta 4 átomos de carbono, R^1 está, además, preferen-
 temente por halógeno, tal como especialmente fluor, cloro o
 bromo. R^5 está, además, preferentemente por fenilo, en caso
 5 dado sustituido por halógeno, alquilo con 1 hasta 4 átomos
 de carbono y nitro, así como por halógeno. R^6 está preferen-
 temente por furilo, tetrahidrofurilo, tiofenilo, tetrahidro-
 tiofenilo, por isoxazolilo en caso dado sustituido por metilo
 o etilo, así como por alquilo, en caso dado sustituido por
 ciano o tiociano con 1 hasta 4 y alqueno, así como alqui-
 10 nilo, en cada caso con 2 hasta 4 átomos de carbono; además
 preferentemente por dihalógenoalquilo con 1 hasta 2 átomos
 de carbono, donde como átomos de halógeno sean mencionados
 preferentemente fluor y cloro, así como por las agrupaciones
 $-\text{CH}_2-\text{Az}$, $-\text{CH}_2-\text{OR}^7$, $-\text{CH}_2-\text{SR}^7$, $-\text{OR}^7$, $-\text{SR}^7$, $-\text{CH}_2-\text{OSO}_2\text{R}^7$, $-\text{COOR}^7$
 15 y $-\text{CH}_2-\text{O}$ .

Az está aquí preferentemente por pirazol-1-ilo
 1,2,4-triazol-1-ilo e imidazol-1-ilo. R^7 está preferentemente
 por alquilo en caso dado sustituido por halógeno, especialmen-
 te fluor, cloro y bromo, ciano y tiociano, con 1 hasta 4
 20 y alqueno así como alqueno en cada caso con 2 hasta 4
 átomos de carbono y por alcoxi-alquilo con 1 hasta 4 átomos
 de carbono en cada parte alquilo.

Son especialmente preferentes aquellas N-pro-
 pargil-anilinas sustituidas de fórmula (I), donde R^1 , R^2 y
 25 R^3 significan hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo, sec.-buti-

lo y terc.-butilo; R¹ está además por cloro o bromo; R⁴ significa hidrógeno, metilo o etilo; R⁵ significa hidrógeno, metilo, etilo, fenilo, bromo, cloro o iodo; y R⁶ significa 2-furilo, 2-tienilo, 2-tetrahidrofurilo, 5-metilisoxazol-3-ilo, metoximetilo, etoximetilo, aliloximetilo, propargiloximetilo, etoximetoximetilo, metilmercaptometilo, metoxi, etoxi, metilmercapto, metilsulfoniloximetilo, metoxicarbonil, etoxicarbonilo, diclorometilo, pirazol-1-il-metilo-, imidazol-1-il-metilo, 1,2,4-triazol-1-il-metilo y tetrahidropiran-2-il-oxi-metilo.

En detalle sean mencionados, además de los compuestos indicados en los ejemplos de obtención, los siguientes compuestos de la fórmula general (I):

15

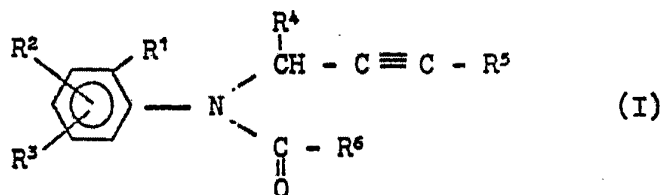







































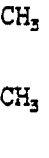

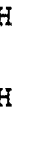

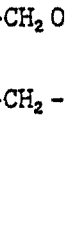
TABLA 1










	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H	
5	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H	-CH ₂ OCH ₃
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H	-CH ₂ -N 
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H	-CH ₂ -N 
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H	-CH ₂ -N 
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H	-CH ₂ OC ₂ H ₅
10	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H	-CH ₂ -O-CH ₂ -OC ₂ H ₅
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H	-CH ₂ O 
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H	
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H	
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H	
15	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H	-CH ₂ SCH ₃
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H	-CH ₂ SC ₂ H ₅









	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H	-CHCl ₂
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H	-COOCH ₃
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H	-CH ₂ OSO ₂ CH ₃
5	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	-CH ₂ OCH ₃
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	-CH ₂ -N 
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	-CH ₂ -N 
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	-CH ₂ -N 
10	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	-CH ₂ OC ₂ H ₅
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	-CH ₂ OCH ₂ OC ₂ H ₅
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	-CH ₂ O 
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	
15	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	-CH ₂ SCH ₃
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	-CH ₂ SC ₂ H ₅
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	-CHCl ₂
20	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	-COOCH ₃
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	-CH ₂ OSO ₂ CH ₃




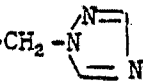
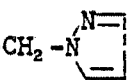

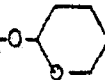

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-CH ₂ OCH ₃
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-CH ₂ -N 
5	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-CH ₂ -N 
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-CH ₂ -N 
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-CH ₂ OC ₂ H ₅
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-CH ₂ -O-CH ₂ -OC ₂ H ₅
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-CH ₂ O 
10	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	- 
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	- 
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	- 
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-CH ₂ SCH ₃
15	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-CH ₂ SC ₂ H ₅
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-CHCl ₂
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-COOCH ₃
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-CH ₂ OSO ₂ CH ₃
20	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Br	- 

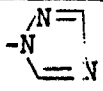
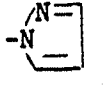






	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Br	-CH ₂ OCH ₃
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Br	-CH ₂ -N 
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Br	-CH ₂ -N 
5	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Br	-CH ₂ -N 
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Br	-CH ₂ OC ₂ H ₅
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Br	-CH ₂ -O-CH ₂ -OC ₂ H ₅
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Br	-CH ₂ O 
10	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Br	- 
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Br	- 
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Br	- 
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Br	-CH ₂ SCH ₃
15	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Br	-CH ₂ SC ₂ H ₅
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Br	-CHCl ₂
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Br	-COOCH ₃
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Br	-CH ₂ OSO ₂ CH ₃
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	Br	- 
20	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	Br	-CH ₂ OCH ₃










	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	Br	-CH ₂ - 
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	Br	-CH ₂ - 
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	Br	-CH ₂ - 
5	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	Br	-CH ₂ OC ₂ H ₅
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	Br	-CH ₂ -O-CH ₂ -OC ₂ H ₅
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	Br	-CHO 
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	Br	- 
10	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	Br	- 
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	Br	- 
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	Br	-CH ₂ S CH ₃
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	Br	-CH ₂ S C ₂ H ₅
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	Br	-CHCl ₂
15	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	Br	-COOCH ₃
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	Br	-CH ₂ OSO ₂ CH ₃
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Cl	- 
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Cl	-CH ₂ OCH ₃
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Cl	-CH ₂ - 


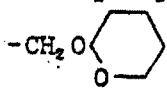

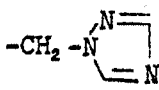
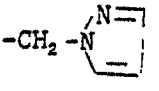

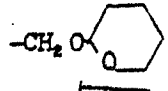

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Cl	-CH ₂ - 
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Cl	-CH ₂ - 
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Cl	-CH ₂ OC ₂ H ₅
5	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Cl	-CH ₂ O-CH ₂ -OC ₂ H ₅
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Cl	-CH ₂ O- 
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Cl	- 
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Cl	- 
10	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Cl	- 
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Cl	-CH ₂ SCH ₃
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Cl	-CH ₂ -S-C ₂ H ₅
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Cl	-CHCl ₂
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Cl	-COOCH ₃
15	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Cl	-CH ₂ OSO ₂ CH ₃
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	I	- 
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	I	-CH ₂ OCH ₃
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	I	-CH ₂ - 
20	CH ₃	6-CH ₃	H	H	I	-CH ₂ - 









	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	I	-CH ₂ -N 
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	I	-CH ₂ OC ₂ H ₅
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	I	-CH ₂ O-CH ₂ -CCl ₂ F ₃
5	CH ₃	6-CH ₃	H	H	I	-CH ₂ O 
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	I	- 
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	I	- 
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	I	- 
10	CH ₃	6-CH ₃	H	H	I	-CH ₂ SCH ₃
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	I	-CH ₂ -S-C ₂ H ₅
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	I	-COOCH ₃
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	I	-CH ₂ OSO ₂ CH ₃
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	H	- 
15	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	H	-CH ₂ OCH ₃
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	H	-CH ₂ -N 
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	H	-CH ₂ -N 
20	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	H	-CH ₂ OC ₂ H ₅

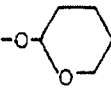




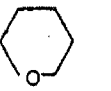



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	H	-CH ₂ OSO ₂ CH ₃
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	H	-CHCl ₂
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	H	-COOCH ₃
5	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	H	
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	H	-CH ₂ SCH ₃
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	H	
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	
10	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	-CH ₂ OCH ₃
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	-CH ₂ OC ₂ H ₅
15	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	-CH ₂ OSO ₂ CH ₃
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	-CHCl ₂
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	-COOCH ₃
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	
20	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	-CH ₂ SCH ₃
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	
25	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	-CH ₂ OCH ₃


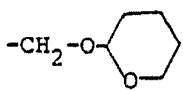




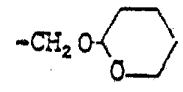
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	-CH ₂ - 
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	-CH ₂ - 
5	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	-CH ₂ OC ₂ H ₅
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	-CH ₂ OSO ₂ CH ₃
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	-CHCl ₂
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	-COOCH ₃
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	- 
10	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	-CH ₂ SCH ₃
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	-CH ₂ O 
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	Br	- 
15	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	Br	-CH ₂ OCH ₃
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	Br	-CH ₂ - 
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	Br	-CH ₂ - 
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	Br	-CH ₂ OC ₂ H ₅
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	Br	-CH ₂ OSO ₂ CH ₃
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	Br	-CHCl ₂
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	Br	-COOCH ₃
20	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	Br	- 
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	Br	-CH ₂ SCH ₃

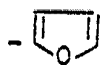


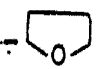

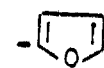


	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	Br	-CH ₂ O 
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	Br	- 
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	Br	-CH ₂ OCH ₃
5	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	Br	-CH ₂ - 
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	Br	-CH ₂ - 
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	Br	-CH ₂ OC ₂ H ₅
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	Br	-CH ₂ OSO ₂ CH ₃
10	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	Br	-CHCl ₂
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	Br	-COOCH ₃
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	Br	- 
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	Br	-CH ₂ SCH ₃
15	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	Br	-CH ₂ O 
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	Cl	- 
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	Cl	-CH ₂ OCH ₃
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	Cl	-CH ₂ - 
20	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	Cl	-CH ₂ - 
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	Cl	-CH ₂ OC ₂ H ₅

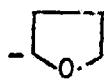
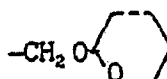
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	Cl	-CH ₂ OSO ₂ CH ₃
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	Cl	-CHCl ₂
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	Cl	-COOCH ₃
5	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	Cl	
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	Cl	-CH ₂ SCH ₃
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	Cl	
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	I	
10	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	I	-CH ₂ OCH ₃
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	I	
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	I	
15	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	I	-CH ₂ OC ₂ H ₅
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	I	-CH ₂ OSO ₂ CH ₃
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	I	-CHCl ₂
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	I	-COOCH ₃
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	I	
20	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	I	-CH ₂ SCH ₃
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	I	
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	H	

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	H	-CH ₂ OCH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	H	-CH ₂ - 
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	H	-CH ₂ - 
5	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	H	-CH ₂ OC ₂ H ₅
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	H	-CH ₂ OSO ₂ CH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	H	-CHCl ₂
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	H	-COOCH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	H	- 
10	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	H	-CH ₂ SCH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	H	-CH ₂ -O- 
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	- 
15	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	-CH ₂ -OCH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	-CH ₂ - 
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	-CH ₂ - 
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	-CH ₂ OC ₂ H ₅
20	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	-CH ₂ OSO ₂ CH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	-CHCl ₂
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	-COOCH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	- 

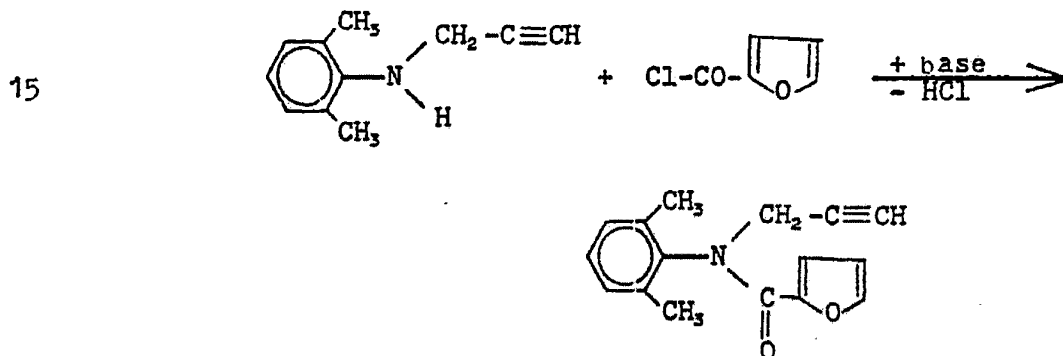
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	-CH ₂ SCH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	-CH ₂ -O- 
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	- 
5	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	-CH ₂ OCH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	-CH ₂ -N- 
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	-CH ₂ -N- 
10	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	-CH ₂ OC ₂ H ₅
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	-CH ₂ OSO ₂ CH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	-CHCl ₂
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	-COOCH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	- 
15	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	-CH ₂ SCH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	-CH ₂ -O- 
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	Br	- 
20	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	Br	-CH ₂ OCH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	Br	-CH ₂ -N- 
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	Br	-CH ₂ -N- 

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	Br	-CH ₂ OC ₂ H ₅
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	Br	-CH ₂ OSO ₂ CH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	Br	-CHCl ₂
5	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	Br	-COOCH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	Br	
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	Br	-CH ₂ SCH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	Br	
10	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	Br	
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	Br	-CH ₂ OCH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	Br	
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	Br	
15	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	Br	-CH ₂ OC ₂ H ₅
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	Br	-CH ₂ OSO ₂ CH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	Br	-CHCl ₂
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	Br	-COOCH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	Br	
20	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	Br	-CH ₂ SCH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	Br	

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	Cl	
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	Cl	-CH ₂ OCH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	Cl	-CH ₂ - 
5	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	Cl	-CH ₂ - 
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	Cl	-CH ₂ OC ₂ H ₅
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	Cl	-CH ₂ OSC ₂ H ₅
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	Cl	-CHCl ₂
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	Cl	-COOCH ₃
10	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	Cl	
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	Cl	-CH ₂ SCH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	Cl	-CH ₂ O 
15	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	I	
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	I	-CH ₂ OCH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	I	-CH ₂ - 
20	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	I	-CH ₂ - 

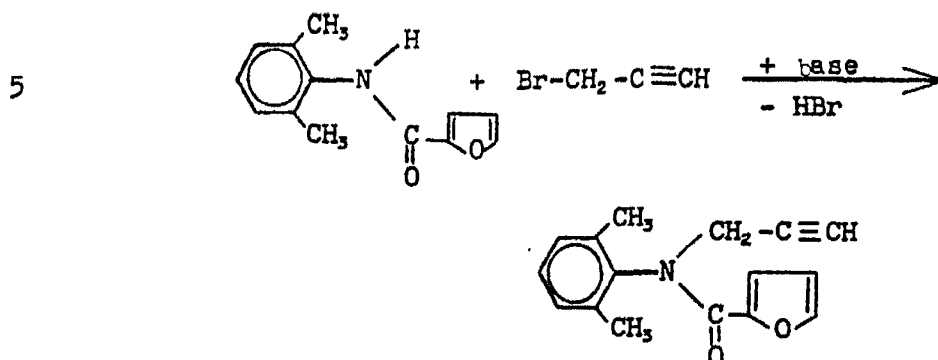
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	I	-CH ₂ CC ₂ H ₅
C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	I	-CH ₂ OSO ₂ CH ₃
C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	I	-CHCl ₂
5 C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	I	-COOCH ₃
C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	I	
C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	I	-CH ₂ SCH ₃
C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	I	

10 Empleado, por ejemplo, 2,6-dimetil-N-propargil-anilina y cloruro de ácido furan-2-carboxílico como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción mediante el siguiente esquema de fórmulas (procedimiento a):

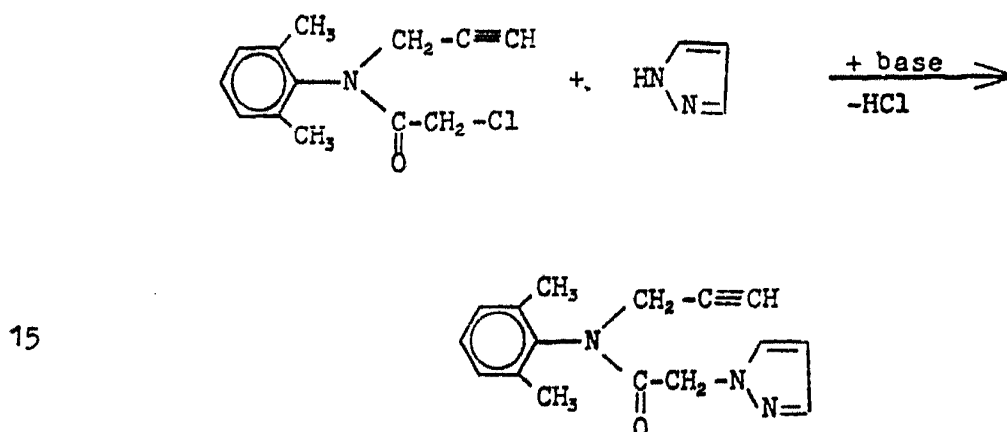


20 Empleado, por ejemplo, 2,6-dimetil-N-(2-furoil)-anilina y bromuro propargílico como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción mediante el

siguiente esquema de fórmulas (procedimiento b):



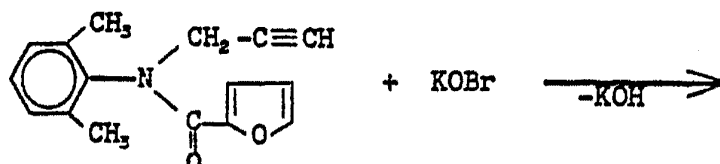
10 Empleado, por ejemplo, 2,6-dimetil-N-propargil-cloroacetanilida y pirazol como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción mediante el siguiente esquema de fórmulas (procedimiento c):



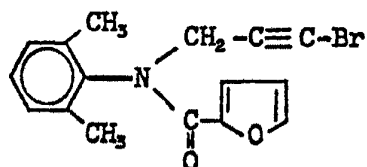
Empleado, por ejemplo, 2,6-dimetil-N-propargil-hidroxiacetanilida y cloruro etoximetilico como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción me-

Empleando, por ejemplo, 2,6-dimetil-N-(2-furoil)-N-propargil-anilina e hipobromito potásico como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción mediante el siguiente esquema de fórmulas (procedimiento e):

5



10



Las N-propargil-anilinas necesarias como productos de partida para la realización del procedimiento (a) según la presente invención están en general definidas por la fórmula (II). En esta fórmula están R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 preferentemente por aquellos restos que ya se mencionaron como preferentes para estos sustituyentes en relación con la descripción de las sustancias de fórmula (I) según la presente invención.

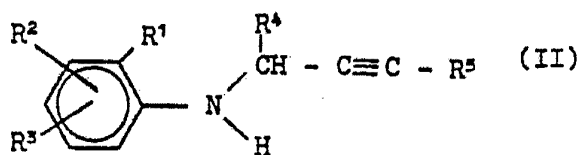
20




Las N-propargil-anilinas de fórmula (II) son en parte conocidas (véanse las patentes US 3.535.377 y 4.001.325), ó bien se pueden obtener según procedimientos

conocidos, haciendo reaccionar las anilinas correspondientes con haluros propargilicos de fórmula (V) o los correspondientes sulfonatos de propargilo, tales como por ejemplo, los mesilatos o tosilatos, en presencia de un aceptor de ácido, tal como por ejemplo carbonato sódico o potásico, en caso dado, en presencia de un disolvente orgánico inerte, tal como por ejemplo etanol, a temperaturas entre 20 y 150°C, empleándose preferentemente también un exceso de anilina.

Las N-propargil-anilinas de fórmula (II), donde R⁴ significa metilo, se pueden obtener también por reacción de las correspondientes anilinas con acetileno en presencia de acetilido de cobre bajo presión (véase sobre este particular Liebigs Ann. Chem. 596, 1 (1955)).

Como ejemplos de los productos de partida de fórmula (II) sean mencionados:



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	H
	C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	H	H
5	C(CH ₃) ₃	H	H	H	H
	CH ₃	3-CH ₃	H	H	H
	CH ₃	5-CH ₃	H	H	H
	Cl	6-CH ₃	H	H	H
	Cl	6-C(CH ₃) ₃	H	H	H
	CH ₃	3-CH ₃	6-CH ₃	H	H
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H
10	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H
	C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	CH ₃	H
	CH ₃	6-CH ₃	H	C ₂ H ₅	H
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H
	C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	C ₂ H ₅	H
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃
15	C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	H	CH ₃
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	
	C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	H	
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃
	C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃

20

Los cloruros o bromuros o bien anhídridos de ácido a emplear además como productos de partida para el procedimiento (a) de la presente invención están en general definidos por las fórmulas (IIIa) y (IIIb). En estas fórmulas está R⁶ preferentemente por aquellos restos que ya

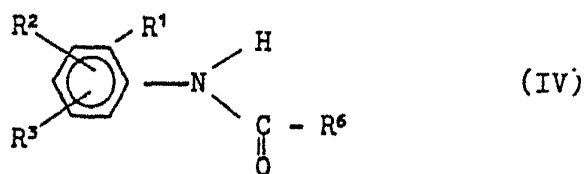
se mencionaron preferentemente para aquellos sustituyentes con la descripción de las sustancias de fórmula (I) según la presente invención.

5 Los cloruros o bromuros o bien anhídridos de ácido de fórmulas (IIIa) y (IIIb) son compuestos en general conocidos en la química orgánica.














10 Las anilidas necesarias como productos de partida para la realización del procedimiento (b) según la presente invención están en general definidos por la fórmula (IV). En esta fórmula están R^1 , R^2 , R^3 y R^6 preferentemente por aquellos restos que ya se mencionaron preferentemente para estos sustituyentes en relación con la descripción de las sustancias de la fórmula (I) según la presente invención.





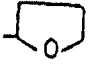
15 Las anilidas de fórmula (IV) se pueden obtener en forma en general conocida haciendo reaccionar las anilidas correspondientes con un cloruro o bromuro o bien anhídrido de ácido de fórmulas (IIIa) y (IIIb) según las condiciones del procedimiento (a) en presencia de un disolvente orgánico
20 inerte, tal como por ejemplo tolueno o cloruro metilénico, en caso dado en presencia de un aceptor de ácido, tal como por ejemplo carbonato potásico o trietilamina, o en presencia de un catalizador, tal como por ejemplo dimetilformamida, a temperaturas entre 0 y 100°C (véanse también los
25 ejemplos de obtención).







Como ejemplos de los productos de partida de fórmula (IV) sean mencionados:



	R ¹	R ²	R ³	R ⁶
,5	CH ₃	6-CH ₃	H	
	C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	
10	CH ₃	3-CH ₃	6-CH ₃	
	Cl	6-CH ₃	H	
15	CH ₃	6-CH ₃	H	-CH ₂ -O-CH ₃
	C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	-CH ₂ -O-CH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	-CH ₂ -O-CH ₃
	CH ₃	3-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -O-CH ₃
	Cl	6-CH ₃	H	-CH ₂ -O-CH ₃
	CH ₃	6-CH ₃	H	-COOCH ₃
20	C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	-COOCH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	-COOCH ₃
	CH ₃	3-CH ₃	6-CH ₃	-COOCH ₃
	Cl	6-CH ₃	H	-COOCH ₃

	R ¹	R ²	R ³	R ⁶
	CH ₃	6-CH ₃	H	-CH ₂ - 
	C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	-CH ₂ - 
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	-CH ₂ - 
5	CH ₃	3-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ - 
	Cl	6-CH ₃	H	-CH ₂ - 
	CH ₃	6-CH ₃	H	-CH ₂ - 
10	C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	-CH ₂ - 
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	-CH ₂ - 
	CH ₃	3-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ - 
	Cl	6-CH ₃	H	-CH ₂ - 
15	CH ₃	6-CH ₃	H	-CH ₂ - 
	C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	-CH ₂ - 
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	-CH ₂ - 

	R ¹	R ²	R ³	R ⁶
	CH ₃	3-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ - 
	Cl	6-CH ₃	H	-CH ₂ - 
5	CH ₃	6-CH ₃	H	-CH ₂ -O-SC ₂ H ₅
	C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	-CH ₂ -O-SO ₂ CH ₃
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	-CH ₂ -O-SO ₂ CH ₃
	CH ₃	3-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -O-SO ₂ CH ₃
	Cl	6-CH ₃	H	-CH ₂ -C-SO ₂ CH ₃
		CH ₃	6-CH ₃	H
10	C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	-CHCl ₂
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	-CHCl ₂
	CH ₃	3-CH ₃	H	-CHCl ₂
	Cl	6-CH ₃	H	-CHCl ₂
	CH ₃	6-CH ₃	H	-OC ₂ H ₅
	C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	-OC ₂ H ₅
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	-OC ₂ H ₅
	CH ₃	3-CH ₃	6-CH ₃	-OC ₂ H ₅
	Cl	6-CH ₃	H	-OC ₂ H ₅
		CH ₃	6-CH ₃	H
	C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	
20	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	
	CH ₃	3-CH ₃	6-CH ₃	

	R ¹	R ²	R ³	R ⁶
	Cl	6-CH ₃	H	
	CH ₃	6-CH ₃	H	-CH ₂ -O-CH ₂ -O-C ₂ H ₅
	C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	-CH ₂ -O-CH ₂ -O-C ₂ H ₅
5	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	-CH ₂ -O-CH ₂ -O-C ₂ H ₅
	CH ₃	3-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -O-CH ₂ -O-C ₂ H ₅
	Cl	6-CH ₃	H	-CH ₂ -O-CH ₂ -O-C ₂ H ₅
	CH ₃	6-CH ₃	H	-CH ₂ -O- 
10	C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	-CH ₂ -O- 
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	-CH ₂ -O- 
	CH ₃	3-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -O- 
	Cl	6-CH ₃	H	-CH ₂ -O- 

15 Los haluros de propargilo a emplear además como productos de partida para el procedimiento (b) según la presente invención están en general definidos por la fórmula (V). En esta fórmula están R⁴ y R⁵ preferentemente por aquellos restos que ya se mencionaron como preferentes para estos sustituyentes en relación con la descripción de las sustancias de fórmula (I) de la presente

20 invención.

Los haluros de propargilo de fórmula (V) son

compuestos en general conocidos en la química orgánica.

Las halogenoacetanilidas necesarias como productos de partida para la realización del procedimiento (c) de la presente invención están en general definidos por la fórmula (VI). En esta fórmula están R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 preferentemente por aquellos restos que ya se mencionaron como preferentes para estos sustituyentes en relación con la descripción de las sustancias de fórmula (I) de la presente invención.

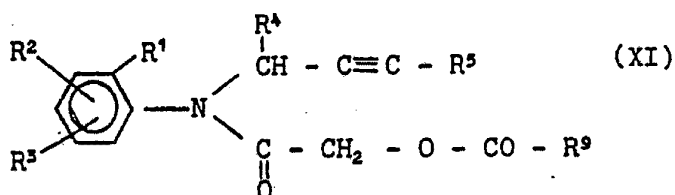
Los acetanilidos de halógeno de fórmula (VI) son en parte conocidos (véase patente US 4.001.325). Las aún desconocidas se pueden obtener según el procedimiento allí descrito y conforme a la variante de procedimiento (a) haciendo reaccionar N-propargilanilidas de fórmula (II) con haluros de ácido halógenoacético.

Los compuestos a emplear además como productos de partida para el procedimiento (c) según la presente invención están en general definidos por la fórmula (VII). En esta fórmula están Az y R^7 preferentemente por aquellos restos que ya se mencionaron como preferentes en relación con la descripción de las sustancias de fórmula (I) según la presente invención. B está preferentemente por hidrógeno, sodio y potasio.

Los compuestos de fórmula (VII) son compuestos en general conocidos en la química orgánica.

Las hidroxiacetanilidas necesarias como productos de partida en la realización del procedimiento (d) de la presente invención están en general definidas por la fórmula (VIII). En esta fórmula están R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 preferentemente por aquellos restos que ya se mencionaron como preferentes para estos sustituyentes en relación con la descripción de las sustancias de fórmula (I) según la presente invención.

Las hidroxiacetanilidas de fórmula (VIII) se pueden obtener en forma en general conocida saponificando las aciloxiacetilanilidas de fórmula



donde R^1 hasta R^5 tienen el significado arriba indicado y R^9 significa alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, con lejía sódica o potásica o bien con un alcoholato alcalino de un alcohol inferior, tal como por ejemplo metilato sódico o etilato sódico, a temperaturas entre 20 y 40°C, e aislando el compuesto de fórmula (VIII) en la forma usual después de acidificar.

Las aciloxiacetilanilidas de fórmula (XI) se

pueden obtener en forma en general usual y conocida intercambiando, por ejemplo, en las halogenoacetanilidas de fórmula (VI) el sustituyente Hal' reactivo por reacción con un ácido alcancarboxílico inferior, empleándose el ácido preferentemente en forma de sus sales alcalinas o alcalino-térreas, o haciendo reaccionar N-propargil-anilinas de fórmula (II) con los correspondientes haluros de aciloxiacetilo.

Los haluros a emplear además como productos de partida en el procedimiento (d/1) de la presente invención están definidos por la fórmula (IX). En esta fórmula están R^8 y Hal' preferentemente por los restos indicados en la definición de la invención.

Los haluros de fórmula (IX) son compuestos en general conocidos en la química orgánica.

El dihidropirano a emplear además como producto de partida para la realización del procedimiento (d/2) de la presente invención es asimismo un compuesto conocido en la química orgánica.

Las N-propargilanilidas necesarias como productos de partida para la realización del procedimiento (e) según la presente invención están en general definidos por la fórmula (Ia). Se trata aquí en los compuestos según la presente invención en los cuales R^5 está por hidrógeno.

Como diluyentes entran en consideración para la reacción según la presente invención conforme a la variante

de procedimiento (a) preferentemente los disolventes orgánicos inertes. Entre éstos se encuentran preferentemente las cetonas, tal como dietilcetona, en especial la acetona y metiletilcetona; los nitrilos tales como propionitrilo, especialmente acetonitrilo; los éteres, tales como tetrahydrofurano o dioxano; los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como éter de petróleo, benceno, tolueno o xileno; los hidrocarburos halogenados, tales como cloruro metilénico, tetraclorocarbono, cloroformo o clorobenceno, y los ésteres, tales como éster acético.

El procedimiento (a) de la presente invención se puede realizar, en caso dado, en presencia de aceptores de ácido (aceptores de hidrógeno halogenado). Como tales se pueden emplear todos los aceptores de ácido usuales. Entre estos se encuentran preferentemente las bases orgánicas, tales como las aminas terciarias, por ejemplo, trietilamina, o tal como piridina, además, las bases inorgánicas, tales como por ejemplo los hidróxidos y carbonatos alcalinos. En caso dado se pueden emplear también un catalizador, tal como dimetilformamida.

Las temperaturas de reacción pueden variar en la realización del procedimiento (a) de la presente invención dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 0 y 120°C, preferentemente entre 20 y 100°C.

En la realización del procedimiento (a) de la

presente invención se trabaja preferentemente en cantidades molares. El aislamiento de los compuestos de fórmula (I) se efectúa en la forma usual.

5 Como diluyente entran en consideración para la reacción según el procedimiento (b) de la presente invención todos los disolventes orgánicos inertes. Entre estos se encuentran preferentemente los éteres, tales como dietil-éter, dioxano o tetrahidrofurano; los hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno o xileno, los hidrocarburos halogenados, tales como cloruro metilénico, tetracloro-
10 carbono, cloroformo o clorobenceno; los ésteres, tales como éster acético, las cetonas, tal como metilisobutilcetona; los nitrilos, tal como acetonitrilo así como dimetilformamida o sulfóxido dimetilico.

15 La reacción según el procedimiento (b) de la presente invención se realiza en presencia de un aceptor de ácido. Como tales se pueden emplear todos los aceptores de ácido usuales. Entre estos se encuentran preferentemente las bases inorgánicas, tales como por ejemplo los hidróxidos y
20 carbonatos alcalinos.

Las temperaturas de reacción se pueden variar para la realización del procedimiento de (b) según la presente invención dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre -70 y $+100^{\circ}\text{C}$, Preferentemente entre -20
25 y $+80^{\circ}\text{C}$.

En la realización del procedimiento (b) según la presente invención se emplean, preferentemente, por 1 mol de anilida de fórmula (IV) 1 hasta 1,5 moles de haluro de propargilo de fórmula (V). El aislamiento de los compuestos de fórmula (I) se efectúa en la forma usual.

En una forma de ejecución preferente se realiza la reacción según el procedimiento (b) de la presente invención en un sistema de dos fases, tal como por ejemplo lejía sódica o potásica acuosa/tolueno o cloruro metilénico, bajo adición de 0,1 - 1 mol de un catalizador de transferencia de bases, tal como por ejemplo compuestos de amonio o de fosfonio, siendo mencionados, como ejemplo, cloruro de bencildodecildimetilamónio y cloruro de trietil-bencil-amónio (véanse también los ejemplos de obtención).

Como diluyentes entran en consideración para la reacción según el procedimiento (c) de la presente invención preferentemente en consideración los disolventes orgánicos inertes. Entre éstos se encuentran preferentemente los disolventes ya mencionados para el procedimiento (a).

La reacción según el procedimiento (c) se puede realizar en caso dado en presencia de un aceptor de ácido. Se pueden agregar todos los aceptores de ácido inorgánicos u orgánicos generalmente utilizables, tales como carbonatos alcalinos, por ejemplo, carbonato sódico, carbonato potásico o hidrógeno carbonato sódico, o tales como las al-

quilaminas terciarias inferiores, cicloalquilamina o aralquilaminas, por ejemplo, trietilamina, dimetilbencilamina; o tales como piridina y diazabicyclooctano. Preferentemente se emplea un exceso en azol.

5 Las temperaturas de reacción pueden variar en el procedimiento (c) dentro de un amplio márgen. Por lo general se trabaja entre unos 20 hasta 150°C, preferentemente a 60 hasta 120°C. En presencia de un disolvente se trabaja convenientemente en el punto de ebullición del
10 disolvente correspondiente.

Para la realización del procedimiento (c) según la presente invención se emplea por 1 mol del compuesto de fórmula (VI) preferentemente 1 hasta 2 moles de los compuestos de fórmula (VII) y, en caso dado, 1 hasta 2 moles
15 de aceptor de ácido. El aislamiento de los compuestos de fórmula (I) se efectúa en la forma usual.

Como diluyentes entran en consideración para la reacción según el procedimiento (d) de la presente invención preferentemente los disolventes orgánicos inertes.
20 Entre éstos se encuentran preferentemente los disolventes ya mencionados en el procedimiento (a).

La reacción según el procedimiento (d/1) se puede realizar en caso dado en presencia de un aceptor de ácido. Se pueden agregar todos los aceptores de ácido inorgánicos u orgánicos generalmente utilizables. Entre éstos se
25

encuentran preferentemente los compuestos ya mencionados para el procedimiento (a).

Las temperaturas de reacción se pueden variar en el procedimiento (d/1) dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 20 y 150°C, preferentemente a la temperatura de ebullición del disolvente, por ejemplo, entre 60 y 100°C.

En la realización del procedimiento (d/1) de la presente invención se emplean por 1 mol de los compuestos de fórmula (VIII) en caso dado después de agregar 1 hasta 2 moles de una base fuerte, tal como por ejemplo de un hidruro alcalino, 1 mol de haluro de fórmula (IX) y, en caso dado, 1 hasta 2 moles de aceptor de ácido. Para el aislamiento de los productos finales se libera la mezcla de reacción del disolvente y el residuo se mezcla con agua y un disolvente orgánico. La fase orgánica se separa y se elabora en la forma usual.

Según una forma de ejecución preferente del procedimiento (d/1) se procede convenientemente partiendo de una hidroxiacetanilida de fórmula (VIII), transformando ésta en un disolvente inerte adecuado mediante hidruro o bromuro de metal alcalino en el alcanolato de metal alcalino, haciendo reaccionar éste último sin aislarle inmediatamente con un haluro de fórmula (IX), obteniéndose bajo salida de haluro alcalino los compuestos de la presente invención de

fórmula (I) en un solo proceso de trabajo.

La reacción según el procedimiento d/2) se puede realizar en caso dado en presencia de un catalizador. Para ello se emplea preferentemente cloruro de hidrógeno (véase J. Am. Chem. Soc. 69, 2246 (1947), ibid. 70, 4187 (19 8)).

Las temperaturas de reacción se pueden variar en el procedimiento (d/2) dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 0 y 100° C, preferentemente entre 20 y 60°C.

En la realización del procedimiento (d/2) de la presente invención se trabaja preferentemente en cantidades molares. El aislamiento de los compuestos de fórmula (I) se efectúa en la forma usual. Como diluyentes entran en consideración para la reacción según el procedimiento (e) de la presente invención el agua así como los disolventes orgánicos inertes con respecto al hipohalogenito alcalino. Entre éstos se encuentran preferentemente los alcoholes, tales como metanol o etanol; los éteres, tales como dietiléter, dioxano o tetrahydrofurano, así como también las mezclas de dos fases, tales como por ejemplo éter/agua. Las temperaturas de reacción se pueden variar en el procedimiento (e) dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 0 y 100°C, preferentemente entre 0 y 40°C.

En la realización del procedimiento (e) de la

presente invención se emplea preferentemente por 1 mol del compuesto de fórmula (Ia) 1 hasta 1,5 moles de hipohalogenito, produciéndose el hipohalogenito alcalino in situ del correspondiente halógeno y del hidróxido alcalino (véase Houben-Weyl, tomo V/2a, páginas 608-610 (1977)).

El aislamiento de los productos finales se realiza en la forma usual.

Las sustancias activas de la presente invención presentan un fuerte efecto microbicida y se pueden emplear prácticamente para combatir los microorganismos indeseados. Las sustancias activas también son apropiadas para su uso como protectoras de las plantas.

Los agentes fungitóxicos se utilizan en la protección de las plantas, para combatir Plasmodiophoromyces, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

La buena compatibilidad por las plantas de las sustancias activas en las concentraciones necesarias para combatir las enfermedades de las plantas permite un tratamiento de las partes de las plantas sobre la tierra, del material a sembrar y las semillas así como de la tierra.

Como agentes protectores de las plantas se pueden emplear las sustancias activas de la presente invención con resultados especialmente buenos para combatir los Oomycetos, por ejemplo, contra los agentes patógenos provocadores de la putrefacción en los tomates y en la patatas (Phytophthora infestans). Es de destacar especialmente que las sustancias activas según la presente invención no solo desarrollan un efecto protector, sino que también desarrolla un efecto curativo/erradicativo. Además poseen propiedades sistémicas. Así se logra proteger las plantas contra el ataque de los hongos si la sustancia activa se hace llegar a través de la tierra y de la raíz o a través de la semilla a las partes de las plantas que están encima de las tierra.

Las sustancias activas se pueden transformar en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos pulverizables, suspensiones, polvos, medios de espolvoreo, espumas, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentrados de suspensión-emulsión, polvos para las semillas, materiales naturales y sintéticos impregnados con la sustancia activa, encapsulamientos finisimos como cartuchos, cajas y espirales fumigantes, así como formulaciones de nebulización de volúmen ultrabajo en frío y en caliente.

Estas formulaciones se preparan en forma conocida, por ejemplo, mediante mezcla de las sustancias activas con materiales de carga, esto es, con disolventes líquidos, gases licuificados bajo presión y/o excipientes sólidos, en caso dado empleando agentes tensioactivos, esto es, emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes espumantes. En el caso de emplear agua como material de carga se pueden emplear, por ejemplo, también disolventes orgánicos como agentes disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran esencialmente en consideración: los aromatos, tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos, los aromatos clorados y los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como los clorobencenos, cloroetilenos o cloruro metilénico, los hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o las parafinas, por ejemplo, las fracciones de petróleo crudo, los alcoholes, tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, las cetonas, tales como la acetona, metiletiletetona, metilisobutiletetona o ciclohexanona, los disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido dimetilico, así como el agua: bajo agentes de carga o excipientes gaseosos licuificados se entienden aquellos líquidos que a temperatura normal y bajo presión normal, son gaseosos, por ejemplo, gases de propulsión de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados, así como butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono: como excipientes sólidos:

los minerales naturales molturados, tales como ca. linas, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas, o minerales sintéticos molturados, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; como excipientes sólidos para granulados: 5 minerales naturales rotos y fraccionados, tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas, así como granulados de materiales orgánicos, tales como serrines, 10 cáscaras de nuez de coco, panochas de maíz y tallos de tabaco; como agentes de emulsión y/o generadores de espuma; los emulsionantes no iónicos y aniónicos, tales como ésteres polioxi- etilénicos de ácido graso, éteres polioxi- etilénicos de alcohol graso, por ejemplo, alquilaril-poliglicoléter, alquilsulfona- 15 tos, arilsulfonatos, así como los hidrolizados de albúmina; como agentes de dispersión; por ejemplo, lignina, lixiviaciones sulfiticas y celulosa metilica.

En las formulaciones se pueden emplear adhesivos, tales como celulosa carboximetilica, polimeros naturales y sintéticos pulverulentos, granulados o en forma de 20 látex, tales como goma arábica, alcohol polivinilico, acetato de polivinilo.

Se pueden emplear colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de 25 titanio, azul ferrocianico y colorantes orgánicos, tales como

colorantes de alizarina, azo-metal-ftalocianicos y nutrientes en huellas, tales como sales de hierro, magnesio, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

5 Las formulaciones contienen por lo general entre un 0,1 y 95% en peso de sustancia activa, preferentemente entre un 0,5 y 90%.

10 Las sustancias activas según la presente invención pueden estar presentes, en las formulaciones o en las diversas formas de aplicación, en mezcla con otras sustancias activas, tales como fungicidas, bactericidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, herbicidas, sustancias protectoras contra la ingestión por las aves, reguladores del crecimiento, nutrientes de plantas y acondicionadores del suelo.

15 Las sustancias activas pueden aplicarse como tales, como formulaciones o en forma de aplicación preparadas a partir de éstas o mayor diluición, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados, listos para el uso.

20 La aplicación se efectúa en la forma usual, por ejemplo, por riego, inmersión, aspersion, pulverización, neblización, evaporación, inyección, espumado, extensión, espolvoreo, esparcido, recubrimiento (de semillas) en seco, en húmedo, en mojado, en suspensión o por incrustación.

25 Para el tratamiento de partes de las plantas, las concentraciones de sustancia activa en las formas de

aplicación, pueden variar entre límites amplios. Se encuentran por lo general entre 1 y 0,0001%, preferentemente entre 0,5 y 0,0001% en peso.

5 Para el tratamiento de semillas, por lo general, se necesitan cantidades de sustancia activa de 0,001 a 50 g, preferentemente de 0,01 a 10 kg de semilla.

10 Para el tratamiento del suelo se necesitan cantidades de sustancia activa de 0,00001 a 0,1%, preferentemente de 0,0001 a 0,02% en peso, en el lugar donde ha de actuar.

EJEMPLO A.-

Ensayo con phytophthora (tomates) / protectivo.

Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona.

Emulsionante: 0,3 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter.

15 Agua: 95,0 partes en peso.

20 La cantidad de sustancia activa necesaria para obtener la concentración deseada de ésta, en el líquido rociable se mezcla con la cantidad indicada de disolvente y el concentrado se diluye con la cantidad de agua indicada, que contiene los aditivos mencionados.

25 Con el líquido pulverizable se retiran plantas de tomates jóvenes con 2 hasta 4 hojas hasta gotear. Las plantas se mantienen durante 24 horas a 20°C y una humedad relativa del aire del 70% en el invernadero. A continuación se inoculan las plantas de tomates con una suspensión acuosa de esporas de Phytophthora infestans. Las plantas se colocan en

una cámara húmeda con una humedad del aire al 100% y una temperatura de 18 hasta 20°C.

Después de 5 días se determina el ataque de las plantas de tomate. Los valores de bonificación obtenidos se calculan en porcentajes del ataque. 0% significa que no hay ataque, 100% significa que las plantas están totalmente atacadas.

Se determina la sustancia activa, las concentraciones de sustancia activa y los resultados.

En este ejemplo muestran, por ejemplo, los siguientes compuestos un efecto muy bueno que es superior al de los compuestos conocidos por el estado de la técnica: Compuestos según los ejemplos de preparación: 1, 2 y 6.

EJEMPLO B.-

Ensayo con Phytophthora (tomates) /sistémico.

Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona.

Emulsionante: 0,3 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter.

Agua: 95,0 partes en peso.

La cantidad de sustancia activa necesaria para obtener la concentración deseada de ésta, en el líquido rociable se mezcla con la cantidad indicada de disolvente y el concentrado se diluye con la cantidad de agua indicada, que contiene los aditivos mencionados.

Plantas de tomate cultivadas en tierra unitaria con 2 hasta 4 hojas, se riegan en el transcurso de 1 semana

3 veces con 10 cc del líquido de riego con la concentración de sustancia activa indicada.

5 Las plantas así tratadas se inoculan después del tratamiento con una suspensión acuosa de esporas de *Phytophthora infestans*. Las plantas se mantienen en una cámara con una humedad del aire del 100% y una temperatura de 18 hasta 20°C. Después de 5 días se determina el ataque de las plantas de tomate. Los valores de bonificación obtenidos se calculan en porcentajes de ataque. 0% significa que no hay ataque, 100% significa que las plantas están totalmente atacadas.

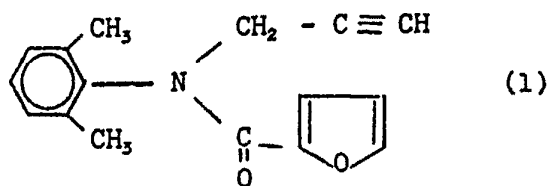
10 Se determina la sustancia activa, las concentraciones de sustancia activa y los resultados.

15 En este ejemplo muestran, por ejemplo, los siguientes compuestos un efecto muy bueno que es superior al de los compuestos conocidos por el estado de la técnica: Compuestos según los ejemplos de preparación: 1, 2 y 6.

EJEMPLOS DE OBTENCION.

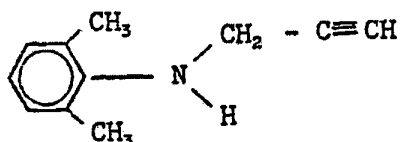
EJEMPLO 1.-

20



(Procedimiento a)

15,9 g (0,1 moles) de 2,6-dimetil-N-propargil-
 anilina y 8 g (0,1 moles) de piridina se calientan en 100 cc
 de tetrahidrofurano hasta hervir y cuidadosamente se mezcla .
 5 con 13 g (0,1 moles) de cloruro de ácido furan-2-carboxílico.
 Se agita durante 15 minutos bajo reflujo y después se con-
 centra la mezcla de reacción por separación del disolvente
 por destilación en vacío. El residuo se recoge en cloruro
 metilénico y se lava con agua. Se separa la fase orgánica,
 10 se seca sobre sulfato sódico y se concentra. El residuo cris-
 taliza después de frotar con éter de petróleo. Se obtienen
 22,5 g (89% de la teoría) de 2,6-dimetil-N-(2-furoil)-N-
 propargil-anilina del punto de fusión 109-112°C.

Obtención del producto de partida

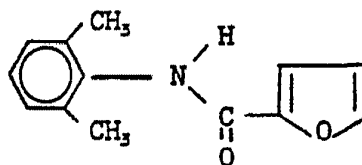
La obtención de la 2,6-dimetil-N-propargil-
 anilina se efectuaa por reacción de 2,6-dimetil-anilina con
 20 bromuro propargílico conforme a las indicaciones en la li-
 teratura (véase patente US 4.001.325).

(Procedimiento b)

21,5 g (0,1 moles) de 2,6-dimetil-N-(2-furoil)-
 anilina y 0,5 g de cloruro trietil-bencil-amónico se disuel-
 ven en una mezcla de dos fases de 50 cc de lejía sódica al
 5 50% y 250 cc de tolueno y bajo fuerte agitación se mezcla a
 20 hasta 35°C gota a gota con 13,1 g (0,11 moles) de bromuro
 propargílico. Se agita durante dos horas a 20°C, la fase or-
 gánica se separa, se lava varias veces con agua, se seca
 sobre sulfato sódico y se concentra por separación por des-
 10 tilación en vacío del disolvente. El residuo cristaliza des-
 pués de frotar con éter de petróleo. Se obtienen 21 g (83%
 de la teoría) de 2,6-dimetil-N-(2-furoil)-N-propargilanilina
 del punto de fusión 110-112°C.

Obtención del producto de partida

15



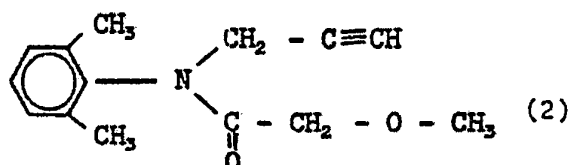
20

60 g (0,46 moles) de cloruro de ácido furan-2-
 carboxílico se gotean bajo agitación a 0 hasta 10°C a una so-
 lución de 55,7 g (0,46 moles) de 2,6-dimetil-anilina y 46,5 g
 (0,46 moles) de trietilamina en 500 cc de cloruro metilénico.
 Se sigue agitando durante dos horas a 20°C y la sal formada
 se separa por succión. El filtrado se lava varias veces con

agua, se seca sobre sulfato sódico, se concentra por separación por destilación en vacío del disolvente. El residuo se recristaliza en ciclohexano/tolueno. Se obtienen 78,4 g (79% de la teoría) de 2,6-dimetil-N-(2-furoil)-anilina del punto de fusión 119-122°C.

5

EJEMPLO 2.-



10

(Procedimiento b)

30 g (0,155 moles) de 2,6-dimetil-N-metoxiacetil-anilina y 0,3 g de cloruro trietil-bencil-amónico se disuelven en una mezcla de un sistema de dos fases de 100 cc de lejía sódica al 50% y 250 cc de tolueno y bajo fuerte agitación se mezcla con 19 g (0,016 moles) de bromuro propargílico. Se agita durante 4 horas, la fase toluénica se separa, se lava varias veces con agua, se seca sobre sulfato sódico y se concentra por separación, por destilación del disolvente en vacío a la trompa de agua. El residuo se destila en alto vacío. Se obtienen 26,5 g (74% de la teoría) de 2,6-dimetil-N-metoxiacetil-N-propargil-anilina del punto de ebullición 140°C/0,5 Torr y del punto de fusión 49-51°C.

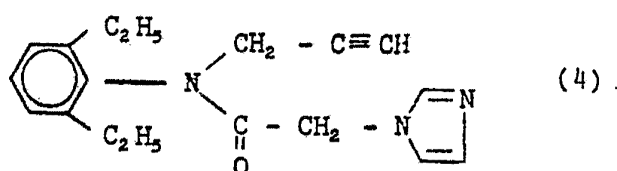
20

(Procedimiento e)

10 g (0,063 moles) de bromo se gotean a -5°C
 en una solución de 22,4 g (0,4 moles) de hidróxido potásico
 en 100 cc de agua. Se deja calentar a 0°C bajo fuerte agita-
 5 ción se gotea a esta temperatura una solución de 16,6 g (0,05
 moles) de 2,6-dimetil-N-metoxiacetil-N-propargil-anilina (ejem-
 plo 2) en 150 cc de éter. Después de agitar durante una hora
 a 20°C se separa la fase etérica, se lava nuevamente con
 agua, se seca sobre sulfato sódico y se concentra por se-
 10 paración por destilación del éter. El residuo cristaliza,
 después de frotar con éter de petróleo. Se obtienen 10,1 g
 (65% de la teoría) de 2,6-dimetil-N-(3-bromopropargil)-N-
 metoxiacetil-anilina del punto de fusión $53-54^{\circ}\text{C}$.

EJEMPLO 4.-

15

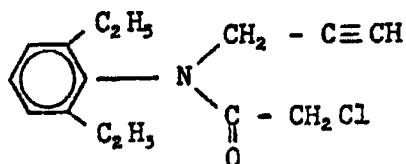
(Procedimiento c)

20 Una mezcla de 13,2 g (0,05 moles) de 2,6-dietil-
 N-propargil-cloroacetanilida y 13,6 g (0,2 moles) de imidazol
 se agita como fusión a 120°C durante 30 minutos. Después se
 vierte la mezcla de reacción en agua, el precipitado se separa
 por succión y se lava a fondo con agua. Después de recrista-

lizar en diisopropiléter/éster acético se obtienen 10 g (68% de la teoría) de 2,6-dietil-N-imidazol-1-il-acetil)-N-propargil-anilina del punto de fusión 129-131°C.

Obtención del producto de partida

5

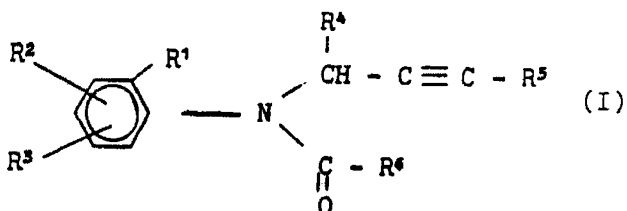








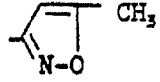

10






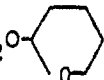
La obtención se logra por reacción de 2,6-dietil-anilina con bromuro propargílico en presencia de carbonato potásico así como ulterior reacción de la 2,6-dietil-propargilanilina obtenida con cloruro de ácido cloroacético o anhídrido de ácido cloroacético según las publicaciones en la literatura (véase patente US 4.001.325).


En forma análoga se obtienen los compuestos de la fórmula general:

15



Ejemplo	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Punto de fusión (°C)
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	H	-CH ₂ -N 	129-31
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃		110-12
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H	-CH ₂ -N 	120-21
5	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H	-CH ₂ -N 	137-40
	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	H		88
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	Br		138-40
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	-CH ₂ -O-CH ₃	n _D ²⁰ :1.5362 p.eb. 125/0.1
10	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	H	-CH ₂ -O-CH ₃	74
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H	-CHCl ₂	114-15
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H		98-99
	Cl	6-CH ₃	H	H	H	-CH ₂ -O-CH ₃	80
15	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H	-CH ₂ -N 	93-94

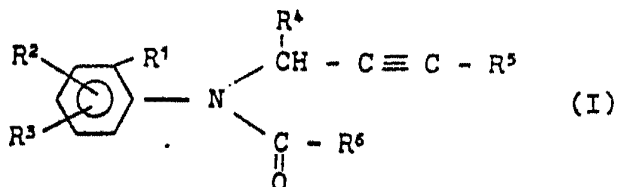
Ejem plo N.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Punto de fusión (°C)	
	17	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-CH ₂ OCH ₃	Aceite
	18	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	Br	-CH ₂ OCH ₃	Aceite
	19	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-CH ₂ -N 	84-86
5	20	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-CH ₂ -N 	129-30
	21	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H		87-89
	22	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-COOCH ₃	63-65
	23	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-CH ₂ -N 	235-37 (xHCl)
10	24	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-CH ₂ -N 	273-74
	25	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-CH ₂ OSO ₂ CH ₃	Aceite
	26	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-CH ₂ O 	Aceite
	27	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-CHCl ₂	81-82
15	28	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-CH ₂ SCH ₃	n ²¹ _D : 1.5470
	29	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-CH ₂ -SCN	69-70
	30	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-C(CH ₃)=CH ₂	n ²⁸ _D : 1.5272


Ejem- p ^o N ^o	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Punto de fusión (°C)
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	n _D ²³ :1.5150
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-CH=CH-CH ₃	n _D ^{22,5} :1.5377
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-C ₃ H ₇ -n	n _D ²³ :1.5102
5	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-CH ₂ OC ₃ H ₇	n _D ^{22,5} :1.5088
	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	-C ₃ H ₇ -i	70-72
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H	-COOCH ₃	61-62
10	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	H		96-97
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H	-CH ₂ OC ₂ H ₅	n _D ²⁰ :1.5290
	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	Br	-CH ₂ OCH ₃	55-57
	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H	-CH ₂ OCH ₂ C=CH	56-60
15	CH ₃	6-CH ₃	H	H	H	-CH ₂ SCH ₃	n _D ²⁰ :1.5637

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas con susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

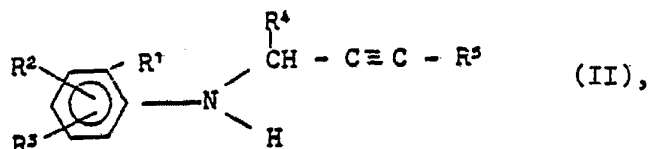
1.- Procedimiento para la obtención de N-progargil-anilinas sustituidas de efecto fungicida de fórmula general:



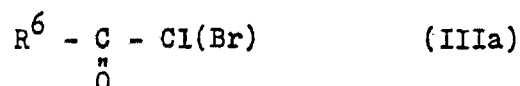
10 donde R¹ significa hidrógeno, alquilo o halógeno, R² significa hidrógeno o alquilo, R³ significa hidrógeno o alquilo, R⁴ significa hidrógeno o alquilo, R⁵ significa hidrógeno, alquilo, halógeno o fenilo, en caso dado sustituido, R⁶ significa furilo, tetrahydrofurilo, tiofenilo, tetrahydrotiofenilo; isoxazolilo, en caso dado sustituido por alquilo; alquilo, en caso dado sustituido por ciano o tiociano, alquilo y alquinilo; dihalogenoalquilo así como las agrupaciones -CH₂-Az, -CH₂-OR⁷, -CH₂-SR⁷, -OR⁷, -SR⁷, -CH₂-OSO₂R⁷, -COOR⁷ y -CH₂-O- donde R⁷ significa alquilo en caso dado sustituido, alquenilo, alquinilo y alcoxialquilo y Az significa pirazol-1-ilo, 1,2,4-triazol-1-ilo e imidazol-1-ilo,

15

a) N-propargil-anilinas de fórmula



donde R^1 hasta R^5 tienen el significado arriba indicado, se hacen reaccionar con cloruros o bromuros o bien anhídridos de ácido de fórmulas

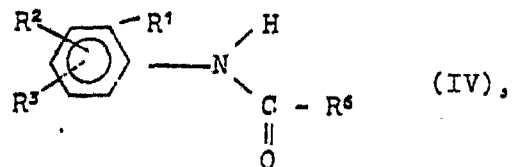


ó bien

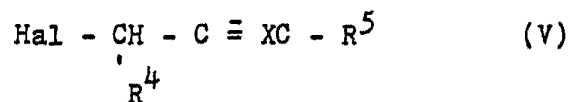


donde R^6 tiene el significado arriba indicado, en presencia de un diluyente y, en caso dado, en presencia de un aceptor de ácido, o,

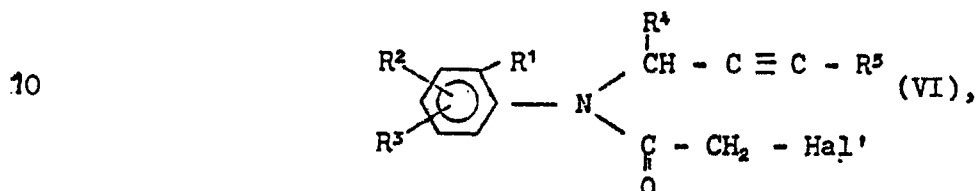
b) anilidas de fórmula



donde R^1 hasta R^3 y R^6 tienen el significado arriba indicado, se hacen reaccionar con haluros de propargilo de fórmula



donde R^4 y R^5 tienen el significado arriba indicado y Hal está por cloro o bromo, en presencia de un aceptor de ácido, en caso dado, en presencia de un diluyente orgánico, o en un sistema bifásico acuoso-orgánico en presencia de un catalizador de transferencia de fases; o compuestos individuales de fórmula (I) haciendo reaccionar
 c) halogenoacetanilidas de fórmula

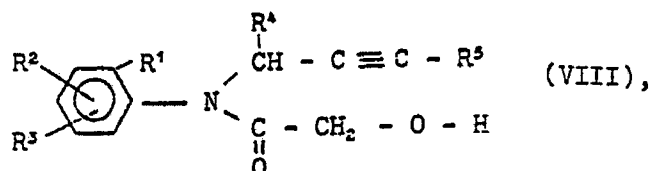


15 donde R^1 hasta R^5 tienen los significados arriba indicados y Hal' está por cloro, bromo o iodo, con compuestos de fórmula



20 donde X significa Az y l la agrupación $-\text{OR}^7$ o $-\text{SR}^7$, y B significa hidrógeno o un metal alcalino, en presencia de un diluyente y, en caso dado, en presencia de un aceptor de ácido, ó

d) hidroxiacetanilidas de fórmula



donde R^1 hasta R^5 tienen el significado arriba indicado

(1) se hacen reaccionar en caso dado después de activar mediante metal alcalino, con haluros de fórmula

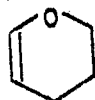
5



donde Hal' tiene el significado arriba indicado y R^8 significa el resto R^7 así como el grupo $-\text{SO}_2\text{R}^7$, donde R^7 tiene el significado arriba indicado, en presencia de un diluyente y, en caso dado, en presencia de un aceptor de ácido, ó

10

(2) se hace reaccionar con dihidropirano de fórmula



(X),

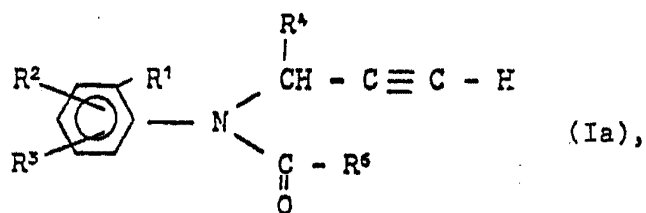
15

en presencia de un diluyente y, en caso dado, en presencia de un catalizador, ó

e) las N-propargil-anilidas de la presente invención de fórmula

20

5



donde R¹ hasta R⁴ y R⁶ tienen los significados arriba indicados, se hacen reaccionar en forma en si conocida con soluciones acuosas de hipohalogenito alcalino.

10

2.- Procedimiento para la obtención de N-progargil-anilinas sustituidas de efecto fungicida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 64 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 9 OCT 1979

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEBO Y PUNDO
 P. de Firmsadoy J. Suarez Diaz