(19) DANMARK

PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **157832 B**

(21) Patentansøgning nr.: **3301/79**

(22) Indleveringsdag: **06 aug 1979**

(41) Alm. tilgængelig: **09 feb 1980**

(44) Fremlagt: **26 feb 1990**

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: **08 aug 1978 GB 7832523**

(51) Int.Cl.[5] **A 01 N 43/40**
A 01 N 43/647
A 01 N 43/84
C 07 D 213/53
C 07 D 213/57
C 07 D 213/78
C 07 D 401/06

(71) Ansøger: ***SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.; Carel van Bylandtlaan 30; Haag, NL**

(72) Opfinder: **Pieter Ten *Haken; GB, Shirley Beatrice *Webb; GB, Graham Clifford *Smith; GB**

(74) Fuldmægtig: **Plougmann & Vingtoft Patentbureau**

(54) Anvendelse af phenyliminomethylpyridinderivater som fungicider og eventuelt plantevækstregulerende midler, sådanne midler og phenyliminomethylpyridinderivater til anvendelse heri

(56) Fremdragne publikationer

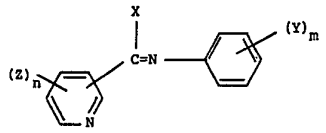
FR pat. nr. 6295 M

Andre publikationer. 1) Houben - Weyl: Methoden der organischen chemie bd VIII 1952, s. 673-676
2) Fonr. Het. chemistry vol 12, 1975, 143-146
3) Australien journal of chemistry 1973, vol. 26, 1031-1041.

(57) Sammendrag:

3301-79

Phenyliminomethylpyridinderivater med formlen



hvor X betegner hydrogen, cyano, eventuelt substitueret alkoxy, cycloalkyloxy, alkylthio, arylthio eller alkyl eller en gruppe -NRR', hvor R betegner hydrogen eller alkyl, og R' betegner eventuelt substitueret alkyl eller aryl, cycloalkyl eller acyl, eller -NRR' sammen danner en heterocyclisk ring, Y og Z betegner halogen, alkyl, alkoxy eller nitro, og m og n er 0, 1 eller 2, kan fremstilles ved at omsætte et tilsvarende anilid, f.eks. nicotinanilid, med et thionylhalogenid og derefter til indføring af X at omsætte den dannede forbindelse, f.eks. den hidtil ukendte phenylimino-C-(halogen)methyl-3-pyridin, med en forbindelse QX, hvor Q er hydrogen eller et alkalimetal.

Disse forbindelser har fungicide og plantevækstregulerende egenskaber.

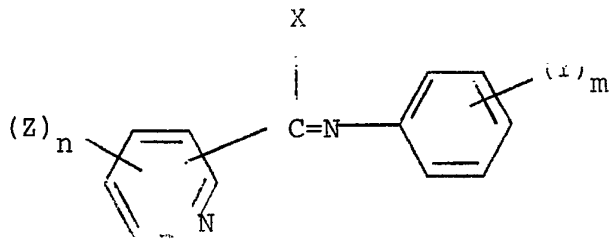
DK 157832 B

Den foreliggende opfindelse angår anvendelse af visse phenyliminomethylpyridinderivater. Det har vist sig, at disse forbindelser har fungicide og plantevækstregulerende egenskaber. Nogle af dem udviser en betydelig frugtløsende virkning. Den fungicide virkning har særlig interesse.

Den foreliggende opfindelse omfatter derfor også fungicide præparater, som indeholder ét eller flere phenyliminomethylpyridinderivater som aktive bestanddele.

Opfindelsen angår endvidere hidtil ukendte phenyliminomethylpyridinderivater til anvendelse i sådanne præparater.

Den foreliggende opfindelse angår således anvendelse af et phenyliminomethylpyridinderivat med den almene formel I



I

hvor X betegner hydrogen; cyano; C_{1-20}-alkoxy, der er usubstitueret eller substitueret med halogen, methoxy eller ethoxy; cyclohexyloxy; alkylthio med op til 8 carbonatomer i alkyldelen, som er usubstitueret eller substitueret med carboxy; phenylthio; 2-chlorphenylthio; 4-chlorphenylthio; 4-bromphenylthio; 2,4-dichlorphenylthio; methyl eller en gruppe -NRR', hvor R betegner hydrogen eller C_{1-6}-alkyl, og R' betegner halogenphenyl eller benzyl eller alkyl med op til 16 carbonatomer, som er usubstitueret eller substitueret med hydroxy, methoxy eller dipropylamino, eller R og R' sammen med det mellemliggende nitrogenatom kan danne triazolyl, pyrrolidinyl, morpholinyl eller usubstitueret eller med op til 2 methyl substitueret piperidinyl,
Y og Z uafhængigt af hinanden betegner halogen, C_{1-4}-alkyl eller C_{1-4}-alkoxy, og

m og n hver er 0, 1 eller 2, hvorhos ens eller forskellige substituenter Y kan være til stede, når m er 2, og ens eller forskellige substituenter Z, når n er 2,
som fungicid og eventuelt plantevækstregulerende middel.

Blandt forbindelserne med den almene formel I foretrækkes 3-pyridyl-derivaterne på grund af deres fungicide egenskaber. Pyridylgruppen kan være ikke-substitueret eller substitueret, hensigtsmæssigt én eller flere gange med halogen såsom fluor, chlor eller brom, C_{1-4}-alkyl såsom methyl eller ethyl eller C_{1-4}-alkoxy såsom methoxy, ethoxy eller isopropoxy. Foretrukne substituenter er halogen, især chlor.

Eksempler på egnede C_{1-20}-alkoxygrupper er methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, n-butoxy, 2-butoxy, isobutoxy, tert.butoxy, octyloxy, decyloxy, dodecyloxy og eicosyloxy. Egnet substitueret alkoxy er f.eks. sådanne grupper, som er substitueret med halogen, især chlor. Foretrukne forbindelser med den almene formel I er sådanne, hvor X betegner C_{1-12}-alkoxy eller C_{1-12}-alkoxy substitueret med methoxy. Der er endvidere iagttaget en tydelig fungicid virkning hos forbindelser, hvor X betegner gruppen -NRR'. Der foretrækkes især sådanne forbindelser, hvor X betegner dialkylamino, hvor hver alkylgruppe har 3, 4 eller 5 carbonatomer, f.eks. dibutylamino, dipropylamino eller ethylpropylamino, eller monoalkylamino, hvor alkylgruppen har fra 4 til 16 carbonatomer i alkylgruppen såsom n-butylamino eller n-nonylamino. Egnede -NRR'-grupper, hvor R og R' sammen med nitrogenatomet danner en heterocyclisk ring er f.eks. piperidinyl og triazolyl.

I forbindelser, hvor X betegner alkylthio, indeholder alkyldelen fortrinsvis 1-5 carbonatomer, idet egnede alkyldele omfatter eventuelt substitueret methyl, isopropyl og tert.butyl.

Phenylgruppen i de her anvendte forbindelser kan være ikke-substitueret eller substitueret en eller to gange med Y. Når m er 2, kan substituenterne Y, om ønsket, være forskellige; forbindelserne indeholder imidlertid sædvanligvis to identiske substituenter i phenyl-

gruppen; som regel er de sidstnævnte forbindelser lettere at fremstille.

Y betegner fortrinsvis halogen, især chlor.

Egnede substituenter i phenylgruppen i forbindelserne med den almene formel I er sådanne, som er foreslået som substituenter i pyridylgruppen.

Det har vist sig, at nedenstående forbindelser er særdeles egnede til anvendelse som fungicide midler:

4'-chlorphenylimino-C-(cyano)methyl-3-pyridin,
4'-chlorphenylimino-C-(n-propoxy)methyl-3-pyridin,
4'-chlorphenylimino-C-(n-butoxy)methyl-3-pyridin,
4'-chlorphenylimino-C-(cyclohexyloxy)methyl-3-pyridin,
4'-chlorphenylimino-C-(methylthio)methyl-3-pyridin,
4'-chlorphenylimino-C-(tert.butylthio)methyl-3-pyridin,
4'-chlorphenylimino-C-(di-n-butylamino)methyl-3-pyridin og
4'-chlorphenylimino-C-(N-piperidinyl)methyl-3-pyridin.

Forbindelserne med formlen I kan fremstilles ved en hvilken som helst egnet udførelse af kendte fremgangsmåder. En foretrukken fremgangsmåde til fremstilling af forbindelser, som indeholder en eventuelt substitueret pyridylgruppe, består i, at et eventuelt substitueret pyridincarboxylsyreanilid omsættes med et thionylhalogenid, fortrinsvis thionylchlorid, og den dannede phenylimino-C-(halogen)methylpyridin omdannes til det ønskede produkt ved omsætning med en forbindelse QX, hvor Q betegner hydrogen eller et alkalimetal, og X har en af de ovenfor angivne betydninger bortset fra hydrogen og alkyl.

Fransk medicinpatent nr. 6295M beskriver visse phenyliminomethylpyridinderivater med analgetisk virkning. Det franske medicinpatent nævner imidlertid intet om eventuelle pesticide og/eller plantevækstregulerende egenskaber hos nogen af de beskrevne phenyliminomethylpyridinderivater, og den foreliggende opfindelse angår følgelig også et fungicidt og eventuelt plantevækstregulerende præparat, der omfatter et overfladeaktivt middel og eventuelt en

bærer samt, som fungicid og eventuelt plantevækstregulerende bestanddel, mindst én phenyliminomethylpyridinforbindelse med den almene formel I som defineret ovenfor, med det forbehold, at hvis X er hydrogen, pyridindelen er 2-pyridyl eller 6-methyl-2-pyridyl, og m er 1, så er Y ikke methyl, methoxy, ethoxy eller chlor; og hvis X er hydrogen, og pyridindelen er 4-pyridyl, så er phenyldelen ikke 4-methylphenyl.

Journal of Heterocyclic Chemistry 12 (1975), s. 143-146 og *Australian Journal of Chemistry, 26* (1973), s. 1031-1041 samt *Chemical Abstracts, 79* (1973), Abstract 78550e beskriver visse phenyliminomethylpyridinderivater. De nævnte litteratursteder nævner imidlertid intet om eventuelle nyttige virkninger hos de beskrevne forbindelser, og opfindelsen angår derfor også phenyliminomethylpyridinderivater med den almene formel I, som indgår i de ovennævnte fungicide og eventuelt plantevækstregulerende præparater, med det forbehold, at hvis X er hydrogen, og n er 0, så er m ikke 0; og hvis X er hydrogen, n er 0, m er 1, og pyridyldelen er 3-pyridyl eller 4-pyridyl, så er Y ikke chlor, methyl eller 4-methoxy; og hvis X er cyano, pyridylgruppen er 4-pyridyl, n er 0, og m er 1, så er Y ikke 4-methoxy.

Udtrykket "bærer" betegner her et materiale, som kan være uorganisk eller organisk og af syntetisk eller naturlig oprindelse, hvormed den aktive bestanddel blandes eller formuleres for at lette dens påføring på planten, frøet, jorden eller et andet emne, som skal behandles, eller dens lagring, transport eller håndtering. Bæreren (bærerne) kan være fast eller flydende. Mindst én af bærerne kan være et overfladeaktivt middel. Der kan anvendes et hvilket som helst af de materialer, som sædvanligvis anvendes til formulering af fungicider, som bærer.

Egnede faste bærere er naturlige og syntetiske lerarter og silicater, f.eks. naturlige siliciumdioxider såsom diatoméjord, magnesiumsilicater, f.eks. talkum, magnesiumaluminiumsilicater, f.eks. attapulgiter eller vermiculiter, aluminiumsilicater, f.eks. kaoliniter, montmorilloniter eller glimmerarter, calciumcarbonater, calciumsulfat, syntetisk hydratiserede siliciumoxider og syntetiske calcium- eller aluminiumsilicater, grundstoffer såsom carbon eller svovl, naturlige

eller syntetiske harpikser såsom coumaronharpikser, polyvinylchlorid- eller styrenpolymere eller copolymere, faste polychlorphenoler, bitumen, vokser, f.eks. bivoks, paraffinvoks eller chlorerede mineralske vokser, og faste gødningsstoffer, f.eks. superphosphater.

Eksempler på egnede flydende bærere er vand, alkoholer, f.eks. isopropanol, glycoler, ketoner såsom acetone, methylethylketon, methylisobutylketon eller cyclohexanon, ethere, aromatiske carbonhydrider såsom benzen, toluen eller xylen, jordoliefraktioner såsom petroleum eller lette mineralolier, og chlorerede carbonhydrider såsom carbontetrachlorid, perchlorethylen eller trichlorethan, herunder kondenserede, normalt gasformige forbindelser. Blandinger af forskellige væsker er ofte egnede.

Det overfladeaktive middel kan være et emulgeringsmiddel eller et dispergeringsmiddel eller et befugtningsmiddel, det kan være ikke-ionisk eller ionisk. Der kan anvendes et hvilket som helst af de overfladeaktive midler, som sædvanligvis anvendes til formulering af fungicider. Eksempler på egnede overfladeaktive midler er natrium- eller calciumsaltene af polyacrylsyrer og ligninsulfonsyrer, kondensationsprodukterne af fedtsyrer eller aliphatiske aminer eller amider med mindst 12 carbonatomer pr. molekyle med ethylenoxid og/eller propylenoxid, fedtsyreestere og glycerol, sorbitan, saccharose eller pentaerythritol, kondensater af disse med ethylenoxid og/eller propylenoxid, kondensationsprodukter af fedtalkoholer eller alkylphenoler, f.eks. p-octylphenol eller p-octylcresol, med ethylenoxid og/eller propylenoxid, sulfater eller sulfonater af disse kondensationsprodukter, alkalimetal- eller jordalkalimetalsalte, fortrinsvis natriumsalte, af svovl- eller sulfonsyreestere, som indeholder mindst 10 carbonatomer pr. molekyle, f.eks. natriumlaurylsulfat eller natrium-sek.alkylsulfater, natriumsalte af sulfoneret ricinusolie eller natriumalkylarylsulfonater såsom natriumdodecylbenzensulfonat, eller polymere af ethylenoxid eller copolymere af ethylenoxid og propylenoxid.

Præparaterne ifølge den foreliggende opfindelse kan formuleres som befugtelige pulvere, puddere, granuler, opløsninger, emulgerbare koncentrater, emulsioner, suspensionskoncentrater og aerosoler og

indeholder generelt fra 0,5 til 95 vægtprocent, fortrinsvis fra 0,5 til 75 vægtprocent, toxicant. Befugtelige pulvere sammensættes sædvanligvis, så at de indeholder 25, 50 eller 75 vægtprocent toxicant og indeholder sædvanligvis udover fast bærer 3 - 10 vægtprocent dispergeringsmiddel og, om nødvendigt, 0 - 10 vægtprocent stabilisator(satorer) og/eller andre additiver såsom penetreringsmidler eller klæbemidler. Puddere formuleres sædvanligvis som et pudderkoncentrat med en lignende sammensætning som et befugteligt pulver, men uden dispergeringsmiddel, og fortyndes ved anvendelsen med yderligere fast bærer, hvorved fås et præparat, der sædvanligvis indeholder fra 0,5 til 10 vægtprocent toxicant. Granuler fremstilles sædvanligvis med en størrelse på mellem 10 og 100 BS-mesh (1,676 - 0,152 mm) og kan fremstilles ved agglomererings- eller imprægneringsteknikker. Granuler indeholder generelt fra 0,5 til 25 vægtprocent toxicant og fra 0 til 10 vægtprocent additiver såsom stabilisatorer, modificeringsmidler til langsom frigørelse og bindemidler. Emulgerbare koncentrater indeholder sædvanligvis udover opløsningsmidlet, og, om nødvendigt, co-opløsningsmidlet, 10-50% w/v toxicant, 2-20% w/v emulgeringsmidler og 0-20% w/v hensigtsmæssige additiver såsom stabiliseringsmidler, penetreringsmidler eller korrosionsinhibitorer. Suspensionskoncentrater sammensættes, så at der fås et stabilt, ikke-sedimenterende, flydende produkt, og indeholder sædvanligvis fra 10 til 75 vægtprocent toxicant, fra 0,5 til 15 vægtprocent dispergeringsmiddel, fra 0,1 til 10 vægtprocent suspenderingsmidler såsom beskyttelseskolloider eller thixotropimidler, fra 0 til 10 vægtprocent hensigtsmæssige additiver såsom anti-skummidler, korrosionsinhibitorer, stabilisatorer, penetreringsmidler og klæbemidler og som bærer vand eller en organisk væske, hvori toxicanten er i det væsentlige uopløselig, idet visse organiske faste stoffer eller uorganiske salte kan opløses i bæreren for at hjælpe med at forhindre sedimentation eller som anti-frostmidler for vand.

Præparaterne ifølge den foreliggende opfindelse kan indeholde andre bestanddele, f.eks. beskyttelseskolloider såsom gelatine, lim, casein, gummier, celluloseethere eller polyvinylalkohol, thixotropimidler, f.eks. bentoniter eller natriumpolyphosphater, stabilisatorer såsom ethylendiamintetraeddikesyre, urea eller triphenylphosphat,

andre fungicider eller pesticider samt klæbemidler f.eks. ikke-flygtige olier.

Vandige dispersioner og emulsioner, f.eks. præparater fremstillet ved at fortynde et befugteligt pulver eller et emulgerbart koncentrat ifølge den foreliggende opfindelse med vand falder også inden for den foreliggende opfindelses rammer. Disse emulsioner kan være af vand-i-olie- eller af olie-i-vand-type og have en tyk "mayonnaise"-lignende konsistens.

Den foreliggende opfindelse belyses nærmere ved følgende eksempler:

Eksempel 1.

Fremstilling af 4'-chlorphenylimino-C-(cyano)methyl-3-pyridin.

En omrørt blanding af 4,65 g (0,02 mol) nicotin-4'-chloranilid og 20 ml thionylchlorid opvarmes under tilbagesvaling i 2 timer. Overskydende thionylchlorid fjernes i vakuum, og remanensen behandles med 50 ml tørt pyridin. Til den omrørte opløsning sættes 3,58 g (0,04 mol) tørt cuprocyanid. Efter 15 minutter fjernes pyridinen i vakuum, og remanensen ekstraheres med varm acetone. Ved afdampning af opløsningsmidlet fra ekstrakten fås 4'-chlorphenylimino-C-(cyano)methyl-3-pyridin i form af et gult krystallinsk fast stof, smeltepunkt 73 - 75°C, udbytte 60% af det teoretiske.

Analyse:

Beregnet for $C_{13}H_8N_3Cl$:	C 64,6	H 3,31	N 17,39
Fundet:	C 63,7	H 3,3	N 17,0.

Eksempel 2.

Fremstilling af 4'-chlorphenylimino-C-(isopropoxy)methyl-3-pyridin.

En omrørt blanding af 7 g (0,03 mol) nicotin-4'-chloranilid og 22,5 ml thionylchlorid opvarmes under tilbagesvaling i 2 timer. Over-

skydende thionylchlorid fjernes i vakuum, og remanensen suspenderes i 75 ml tørt dimethoxyethan. På én gang tilsættes en opløsning af 2,43 g (0,105 mol) natrium i 100 ml tørt isopropanol, og blandingen omrøres i 1 time ved stuetemperatur og opvarmes derefter under tilbagesvaling i 16 timer. Opløsningsmidlerne fjernes i vakuum, og remanensen behandles med ether; den etheriske opløsning vaskes to gange med vand og tørres over magnesiumsulfat. Efter fjernelse af opløsningsmidlet underkastes remanensen søjlechromatografi på silicagel, idet der elueres med diethylether/hexan (1:1). Således fås 4'-chlorphenylimino-C-(isopropoxy)methyl-3-pyridin, som omkrystalliseres af letbenzin (kogepunktsinterval 60 - 80°C), hvorved fås samme forbindelse i form af et farveløst, krystallinsk fast stof, smeltepunkt 71 - 72,5°C, udbytte 27,5% af det teoretiske.

Analyse:

Beregnet for $C_{15}H_{15}N_2OCl$:	C 65,6	H 5,5	N 10,2
Fundet:	C 65,4	H 5,8	N 10,0.

Eksempel 3.

Fremstilling af 4'-chlorphenylimino-C-(n-propoxy)methyl-3-pyridin.

En omrørt blanding af 7 g (0,03 mol) nicotin-4'-chloranilid og 22,5 ml thionylchlorid opvarmes under tilbagesvaling i 2 timer. Overskydende thionylchlorid fjernes i vakuum, og remanensen suspenderes i 75 ml tørt dimethoxyethan. Der tilsættes på én gang en opløsning af 2,42 g (0,105 mol) natrium i 100 ml tørt n-propanol, og blandingen omrøres i 1 time ved stuetemperatur og opvarmes derefter i 16 timer under tilbagesvaling. Opløsningsmidlerne fjernes i vakuum, og remanensen behandles med chloroform, og chloroformopløsningen vaskes to gange med vand og tørres over magnesiumsulfat. Efter fjernelse af opløsningsmidlet underkastes remanensen søjlechromatografi på silicagel, idet der elueres med chloroform/ethylacetat (4:1). Herved fås 4'- chlorphenylimino-C-(n-propoxy)methyl-3-pyridin i form af en olie, udbytte 58,5% af det teoretiske.

Analyse:

Beregnet for $C_{15}H_{15}N_2OCl$:	C 65,6	H 5,5	N 10,2
Fundet:	C 66,4	H 5,8	N 10,1.

Eksempel 4.

Fremstilling af 4'-chlorphenylimino-C-(n-butoxy)methyl-3-pyridin.

En omrørt blanding af 7 g (0,03 mol) nicotin-4'-chloranilid og 22,5 ml thionylchlorid opvarmes under tilbagesvaling i 2 timer. Overskydende thionylchlorid fjernes i vakuum, og remanensen suspenderes i 75 ml tørt dimethoxyethan. Der tilsættes på én gang en opløsning af 2,42 g (0,105 mol) natrium i 100 ml tørt n-butanol, og blandingen omrøres ved stuetemperatur i 1 time og opvarmes derefter under tilbagesvaling i 16 timer. Opløsningsmidlerne fjernes i vakuum, remanensen behandles med chloroform, og chloroformopløsningen vaskes to gange med vand og tørres over magnesiumsulfat. Efter fjernelse af opløsningsmidlet underkastes remanensen søjlechromatografi på silicagel, idet der elueres med ether/hexan (1:1). Herved fås efter omkrystallisation af letbenzin (kogepunktsinterval 40 - 60°C) 4'-chlorphenylimino-C-(n- butoxy)methyl-3-pyridin i form af farveløse krystaller, smeltepunkt 53 - 54°C, udbytte 46% af det teoretiske.

Analyse:

Beregnet for $C_{16}H_{17}N_2OCl$:	C 66,6	H 5,9	N 9,7
Fundet:	C 66,5	H 6,2	N 9,9.

Eksempel 5.

Fremstilling af 4'-chlorphenylimino-C-(cyclohexyloxy)methyl-3-pyridin.

En blanding af 7 g (0,03 mol) nicotin-4'-chloranilid og 22,5 ml thionylchlorid omrøres og opvarmes under tilbagesvaling i 2 timer. Overskydende thionylchlorid fjernes i vakuum, og remanensen behandles med 100 ml tørt pyridin. Til den omrørte opløsning sættes 3,15 g (5%'s

overskud) redestilleret cyclohexanon, og derefter opvarmes blandingen på et oliebad til 100°C i 6 1/2 time. Efter fjernelse af opløsningsmidlet i vakuum behandles remanensen med ether, og den etheriske opløsning vaskes to gange med vand og tørres over magnesiumsulfat. Efter fjernelse af opløsningsmidlet underkastes remanensen søjlechromatografi på silicagel under eluering med ether/hexan (1:1). Herved fås 4'-chlorphenylimino-C-(cyclohexyloxy)methyl-3-pyridin i form af en viskøs olie, udbytte 32% af det teoretiske.

Analyse:

Beregnet for $C_{18}H_{19}N_2OCl$:	C 68,7	H 6,0	N 8,9
Fundet:	C 67,8	H 6,2	N 8,7.

Eksempel 6.

Fremstilling af 4'-chlorphenylimino-C-(methylthio)methyl-3-pyridin.

2,485 g (0,01 mol) nicotin-4'-chlorthioanilid suspenderes i 40 ml tørt dimethoxyethan. Der tilsættes 0,48 g (0,01 mol) natriumhydrid i form af en 50%'s dispersion i olie, og blandingen omrøres, til der fås en klar opløsning. Der tilsættes derefter 1,42 g methyliodid, og blandingen omrøres ved stuetemperatur i 19 timer. Opløsningsmidlet fjernes i vakuum, remanensen behandles med ether, og den etheriske opløsning vaskes to gange med vand og tørres over magnesiumsulfat. Efter fjernelse af opløsningsmidlet underkastes remanensen søjlechromatografi på silicagel, idet der elueres med chloroform. Herved fås 4'-chlorphenylimino-C-(methylthio)methyl-3-pyridin i form af et fast stof, smeltepunkt 59 - 60,5°C, udbytte 97% af det teoretiske.

Analyse:

Beregnet for $C_{13}H_{11}N_2SCl$:	C 59,4	H 4,2	N 10,7
Fundet:	C 59,1	H 4,5	N 10,7.

Eksempel 7.

Fremstilling af 4'-chlorphenylimino-C-(tert.butylthio)methyl-3-pyridin.

En omrørt blanding af 7 g (0,03 mol) nicotin-4'-chloranilid og 22,5 ml thionylchlorid opvarmes under tilbagesvaling i 2 timer. Overskydende thionylchlorid fjernes i vakuum, og remanensen behandles med 100 ml tørt pyridin. Der tilsættes 5,4 g (0,06 mol) tert.butylmercaptan, og blandingen omrøres og opvarmes i et oliebad ved 100 - 110°C i 16 timer. Opløsningsmiddel og flygtige bestanddele fjernes i vakuum, remanensen behandles med ether, og den etheriske opløsning vaskes tre gange med vand og tørres over magnesiumsulfat. Efter fjernelse af opløsningsmidlet underkastes remanensen søjlechromatografi på silicagel, idet der elueres med diethylether/hexan (1:1). Herved fås 4'-chlorphenylimino-C-(tert.butylthio)methyl-3-pyridin i form af et lyst gult, krystallinsk, fast stof, smeltepunkt 85 - 87°C, udbytte 24% af det teoretiske.

Analyse:			
Beregnet for $C_{16}H_{17}N_2SCl$:	C 63,05	H 5,58	N 9,20
Fundet:	C 62,8	H 5,7	N 9,1.

Eksempel 8.

Fremstilling af 4'-chlorphenylimino-C-(carboxymethylthio)methyl-3-pyridin.

En omrørt blanding af 4,65 g (0,02 mol) nicotin-4'-chloranilid og 20 ml thionylchlorid opvarmes under tilbagesvaling i 2 timer. Overskydende thionylchlorid fjernes i vakuum, og remanensen behandles med 50 ml tørt pyridin. Til denne opløsning sættes 3,0 g (0,025 mol) ethyl-2-mercaptoacetat, og blandingen rystes i 3 timer ved stuetemperatur. Opløsningsmidlet fjernes i vakuum, remanensen behandles med ether, og den etheriske opløsning vaskes med vand og tørres over magnesiumsulfat. Den rå ester, som fås ved afdampning af opløsningsmidlet, behandles med 1,2 g (0,03 mol) natriumhydroxid i 10 ml vand og 35 ml

methanol, og blandingen lades henstå i 2 1/2 time ved stuetemperatur. Opløsningsmidlet fjernes i vakuum, remanensen behandles med 50 ml vand, og den vandige opløsning ekstraheres to gange med ether. Den vandige fase neutraliseres med eddikesyre, hvorved fås en olie, der størkner. Denne frafiltreres og omkrystalliseres af toluen, hvorved fås produktet i form af et orangebrunt fast stof, smeltepunkt 142 - 144°C, udbytte 46% af det teoretiske.

Analyse:

Beregnet for $C_{14}H_{11}N_2SO_2Cl$:	C 54,8	H 3,6	N 9,1
Fundet:	C 54,8	H 3,5	N 8,9.

Eksempel 9.

Fremstilling af 4'-chlorphenylimino-C-(n-butylamino)methyl-3-pyridin.

En omrørt blanding af 7 g (0,03 mol) nicotin-4'-chloranilid og 22,5 ml thionylchlorid opvarmes under tilbagesvaling i 2 timer. Overskydende thionylchlorid fjernes i vakuum, og remanensen suspenderes i 75 ml tørt dimethoxyethan. Der tilsættes 10,8 g (0,15 mol) n-butylamin, og blandingen omrøres ved stuetemperatur i 24 timer. Opløsningsmidlet fjernes i vakuum, remanensen behandles med ether, og den etheriske opløsning vaskes to gange med vand og tørres over magnesiumsulfat. Efter fjernelse af opløsningsmiddel underkastes remanensen søjlechromatografi på silicagel, idet der elueres med diethylether/hexan (2:1). Således fås 4'-chlorphenylimino-C-(n-butylamino)methyl-3-pyridin, som efter omkrystallisation af letbenzin (kogepunktsinterval 60 - 80°C) har smeltepunkt 65 - 67°C. Udbyttet er 50% af det teoretiske.

Analyse:

Beregnet for $C_{16}H_{18}N_3Cl$:	C 66,78	H 6,26	N 14,61
Fundet:	C 66,7	H 6,5	N 14,4.

Eksempel 10.

Fremstilling af 4'-chlorphenylimino-C-(di-n-butylamino)methyl-3-pyridin.

En blanding af 7 g (0,03 mol) nicotin-4'-chloranilid og 22,5 ml thionylchlorid omrøres og opvarmes under tilbagesvaling i 2 timer. Overskydende thionylchlorid fjernes i vakuum, og remanensen suspenderes i 150 ml tørt dimethoxyethan. Der tilsættes 19,4 g (0,15 mol) di-n- butylamin, og blandingen omrøres i 2 timer ved stuetemperatur. Opløsningsmidlet fjernes i vakuum, remanensen behandles med ether, og den etheriske opløsning vaskes to gange med vand og tørres over magnesiumsulfat. Efter fjernelse af opløsningsmidlet underkastes remanensen søjlechromatografi på silicagel, idet der elueres med ether/-hexan (1:1). Herved fås 4'-chlorphenylimino-C-(di-n-butylamino)-methyl-3-pyridin i form af en viskøs olie, udbytte 27% af det teoretiske.

Analyse:

Beregnet for $C_{20}H_{26}N_3Cl$:	C 69,9	H 7,6	N 12,2
Fundet:	C 69,5	H 7,2	N 11,8.

Eksempel 11.

Fremstilling af 4'-chlorphenylimino-C-(N-piperidinyl)methyl-3-pyridin.

En omrørt blanding af 7 g (0,03 mol) nicotin-4'-chloranilid og 22,5 ml thionylchlorid opvarmes under tilbagesvaling i 2 timer. Overskydende thionylchlorid fjernes i vakuum, og remanensen suspenderes i 100 ml tørt dimethoxyethan. Der tilsættes 9 g (0,105 mol) piperidin, og blandingen omrøres ved stuetemperatur i 16 timer.

Opløsningsmidlet fjernes i vakuum, remanensen behandles med ether, og den etheriske opløsning vaskes to gange med vand og tørres over magnesiumsulfat. Efter fjernelse af opløsningsmiddel underkastes remanensen søjlechromatografi på silicagel, idet der elueres med diethyl-

ether/hexan (1:1). Herved fås 4'-chlorphenylimino-C-(N-piperidinyl)methyl-3-pyridin i form af en viskøs olie, udbytte 11% af det teoretiske.

Analyse:

Beregnet for $C_{17}H_{18}N_3Cl$: C 68,11 H 6,01 N 14,02

Fundet: C 68,3 H 6,5 N 13,0.

Eksempel 12 - 84.

På analog måde som beskrevet i de foregående eksempler fremstilles følgende forbindelser:

Eks.	Forbindelse	Analyse nr.	
12	4'-chlorphenylimino-C-(ethoxy)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{14}H_{13}N_2OCl$:	C 64,50 H 5,0 N 10,8
		Fundet:	C 64,9 H 5,1 N 10,5
13	α-(4'-chlorphenylimino)ethyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{13}H_{11}N_2Cl$:	C 67,7 H 4,8 N 12,1
		Fundet:	C 67,4 H 4,8 N 12,0
14	4'-chlorphenylimino-C-(p-fluoranilino)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{18}H_{13}N_3ClF$:	C 66,4 H 4,0 N 12,9
		Fundet:	C 66,3 H 3,9 N 13,0
15	4'-chlorphenylimino-C-(methoxy)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{13}C_{11}N_2OCl$:	C 63,3 H 4,5 N 11,4
		Fundet:	C 63,6 H 4,6 N 11,7
16	4'-chlorphenylimino-C-(triazolyl)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{14}H_{10}N_5Cl$:	C 59,3 H 3,5 N 24,7
		Fundet:	C 59,4 H 3,4 N 23,9
17	4'-chlorphenylimino-C-(2-butoxy)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{16}H_{17}N_2OCl$:	C 66,6 H 5,9 N 9,7
		Fundet:	C 67,0 H 6,2 N 10,0

18	4'-chlorphenylimino-C-(isobutoxy)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{16}H_{17}N_2OCl$:	C	66,6	H	5,9	N	9,7
		Fundet:	C	66,2	H	6,2	N	9,6
19	4'-chlorphenylimino-C-(n-octyloxy)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{20}H_{25}N_2OCl$:	C	69,7	H	7,3	N	8,1
		Fundet:	C	69,7	H	7,6	N	8,4
20	4'-chlorphenylimino-C-(n-dodecyloxy)-methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{24}N_{33}N_2OCl$:	C	71,9	H	8,2	N	7,0
		Fundet:	C	71,8	H	8,2	N	7,0
21	4'-chlorphenylimino-C-(isopropylthio)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{15}N_2SCl$:	C	61,96	H	5,2	N	9,6
		Fundet:	C	61,8	H	5,2	N	9,6
22	4'-chlorphenylimino-C-(p-chlorphenylthio)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{18}H_{12}N_2SCl_2$:	C	60,2	H	3,3	N	7,8
		Fundet:	C	60,3	H	3,3	N	7,8
23	4'-chlorphenylimino-C-(di-n-propylamino)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{18}H_{22}N_3Cl$:	C	68,5	H	7,0	N	13,3
		Fundet:	C	68,1	H	7,6	N	12,5
24	4'-chlorphenylimino-C-(n-nonylamino)-methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{21}H_{28}N_3Cl$:	C	70,5	H	7,8	N	11,8
		Fundet:	C	70,5	H	7,9	N	11,5
25	4'-chlorphenylimino-C-(methoxyethoxy)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{15}N_2O_2Cl$:	C	62,0	H	5,2	N	9,6
		Fundet:	C	62,3	H	5,5	N	9,5
26	2-chlor-4'-chlorphenylimino-C-(isopropoxy)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{14}N_2OCl_2$:	C	58,3	H	4,5	N	9,1
		Fundet:	C	58,0	H	4,4	N	8,9
27	4'-fluorphenylimino-C-(isopropoxy)-methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{15}N_2OF$:	C	69,8	H	5,8	N	10,9
		Fundet:	C	69,7	H	5,8	N	10,7

28	3',5'-dichlorphenylimino-C-(isopropoxy)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{14}N_2OCl_2$:	C 58,3 H 4,5 N 9,1
		Fundet:	C 58,6 H 4,6 N 9,0
29	3',5'-dichlorphenylimino-C-(isopropylthio)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{14}N_2SCl_2$:	C 55,4 H 4,3 N 8,6
		Fundet:	C 55,7 H 4,4 N 8,6
30	2',6'-dimethylphenylimino-C-(isopropoxy)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{17}H_{20}N_2O$:	C 76,1 H 7,5 N 10,5
		Fundet:	C 77,0 H 7,7 N 10,2
31	4'-fluorphenylimino-C-(isopropylthio)-methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{15}N_2SF$:	C 65,7 H 5,5 N 10,2
		Fundet:	C 66,0 H 5,7 N 10,4
32	3',4'-dichlorphenylimino-C-(isopropoxy)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{14}N_2OCl_2$:	C 58,3 H 4,5 N 9,1
		Fundet:	C 58,1 H 4,4 N 8,8
33	phenylimino-C-(isopropoxy)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{16}N_2O$:	C 75,0 H 6,7 N 11,7
		Fundet:	C 75,5 H 7,3 N 11,2
34	3',4'-dichlorphenylimino-C-(isopropylthio)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{14}N_2SCl_2$:	C 55,4 H 4,3 N 8,6
		Fundet:	C 56,1 H 4,5 N 8,7
35	phenylimino-C-(isopropylthio)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{16}N_2S$:	C 70,3 H 6,2 N 11,0
		Fundet:	C 71,7 H 6,7 N 11,1
36	4'-bromphenylimino-C-(isopropoxy)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{15}N_2OBr$:	C 56,4 H 4,7 N 8,8
		Fundet:	C 55,6 H 4,8 N 8,6
37	4'-bromphenylimino-C-(isopropylthio)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{15}N_2SBr$:	C 53,7 H 4,5 N 8,4
		Fundet:	C 53,5 H 4,5 N 8,3
38	2',4'-dichlorphenylimino-C-(isopropoxy)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{14}N_2OCl_2$:	C 58,3 H 4,5 N 9,1
		Fundet:	C 58,0 H 4,5 N 8,9
39	2-isopropoxy-4'-chlorphenylimino-C-(isopropoxy)-methyl-5-pyridin	Beregnet for $C_{18}H_{21}N_2O_2Cl$:	C 65,0 H 6,3 N 8,4
		Fundet:	C 64,3 H 6,0 N 7,9

40	3'-chlor-4'-fluorphenylimino-C-(isopropylthio)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{14}N_2SClF$:	C	58,4	H	4,5	N	9,1
		Fundet:	C	58,6	H	4,9	N	8,9
41	2',4'-dichlorphenylimino-C-(isopropylthio)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{14}N_2SCl_2$:	C	55,4	H	4,3	N	8,6
		Fundet:	C	56,1	H	4,6	N	8,5
42	2-chlor-4'-chlorphenylimino-C-(isopropylthio)methyl-5-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{14}N_2SCl_2$:	C	55,4	H	4,3	N	8,6
		Fundet:	C	55,5	H	4,2	N	8,4
43	4'-chlorphenylimino-C-(diisopropylamino)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{20}H_{27}N_4Cl$:	C	67,0	H	7,5	N	15,6
		Fundet:	C	67,0	H	7,5	N	15,5
44	4'-chlorphenylimino-C-(di-3-methylbutylamino)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{22}H_{30}N_3Cl$:	C	71,1	H	8,1	N	11,3
		Fundet:	C	71,4	H	8,4	N	11,1
45	4'-chlorphenylimino-C-(methoxyethylamino)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{16}N_3OCl$:	C	62,2	H	5,5	N	14,5
		Fundet:	C	62,2	H	5,5	N	14,6
46	4'-chlorphenylimino-C-(n-hexadecylamino)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{28}H_{42}N_3Cl$:	C	73,8	H	9,2	N	9,2
		Fundet:	C	74,1	H	9,9	N	8,9
47	4'-chlorphenylimino-C-(hydroxyethylamino)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{14}H_{14}N_3OCl$:	C	61,0	H	5,1	N	15,3
		Fundet:	C	61,0	H	5,2	N	15,2
48	4'-chlorphenylimino-C-(N-pyrrolidinyl)-methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{16}H_{16}N_3Cl$:	C	67,3	H	5,6	N	14,7
		Fundet:	C	67,4	H	5,7	N	14,8
49	4'-chlorphenylimino-C-(benzylamino)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{19}H_{16}N_3Cl$:	C	70,9	H	5,0	N	13,1
		Fundet:	C	70,6	H	5,0	N	12,9
50	2-chlor-4'-chlorphenylimino-C-(isopropoxy)methyl-5-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{14}N_2OCl_2$:	C	58,3	H	4,5	N	9,1
		Fundet:	C	58,3	H	4,6	N	9,0
51	3'-chlorphenylimino-C-(isopropoxy)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{15}N_2OCl$:	C	65,6	H	5,5	N	9,8
		Fundet:	C	66,6	H	5,9	N	10,2
52	α-(4'-chlorphenylimino)ethyl-4-pyridin	Beregnet for $C_{13}H_{11}N_2Cl$:	C	67,7	H	4,8	N	12,1
		Fundet:	C	67,5	H	4,8	N	12,0

53	α-(4'-chlorphenylimino)ethyl-2-pyridin	Beregnet for $C_{13}H_{11}N_2Cl$:	C 67,7	H 4,8	N 12,1
		Fundet:	C 67,3	H 4,7	N 11,6
54	4'-chlorphenylimino-C-(isopropoxy)methyl-4-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{15}N_2OCl$:	C 65,6	H 5,5	N 10,2
		Fundet:	C 65,4	H 5,7	N 10,0
55	2',4'-dichlorphenylimino-C-(isopropoxy)methyl-4-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{14}N_2OCl_2$:	C 58,3	H 4,5	N 9,1
		Fundet:	C 59,0	H 4,3	N 8,4
56	3',4'-dichlorphenylimino-C-(isopropoxy)methyl-4-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{14}N_2OCl_2$:	C 58,3	H 4,5	N 9,1
		Fundet:	C 58,1	H 4,7	N 8,8
57	2',6'-dichlorphenylimino-C-(isopropoxy)methyl-4-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{14}N_2OCl_2$:	C 58,3	H 4,5	N 9,1
		Fundet:	C 57,9	H 4,8	N 8,4
58	2',5'-dichlorphenylimino-C-(isopropoxy)methyl-4-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{14}N_2OCl_2$:	C 58,3	H 4,5	N 9,1
		Fundet:	C 57,5	H 4,6	N 8,5
59	2',3'-dichlorphenylimino-C-(isopropoxy)methyl-4-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{14}N_2OCl_2$:	C 58,3	H 4,5	N 9,1
		Fundet:	C 58,3	H 4,6	N 9,0
60	3',5'-dichlorphenylimino-C-(isopropoxy)methyl-4-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{14}N_2OCl_2$:	C 58,3	H 4,5	N 9,1
		Fundet:	C 58,3	H 4,6	N 9,0
61	4'-chlorphenylimino-C-(cyano)methyl-4-pyridin	Beregnet for $C_{13}H_8N_3Cl$:	C 64,6	H 3,3	N 17,4
		Fundet:	C 64,8	H 3,3	N 17,3
62	3'-chlor-4'-fluorphenylimino-C-(isopropoxy)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{14}N_2OClF$:	C 61,5	H 4,8	N 9,6
		Fundet:	C 61,6	H 4,9	N 9,4
63	4'-chlorphenylimino-C-(N-morpholinyl)-methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{16}H_{12}N_3OCl$:	C 63,6	H 5,3	N 13,9
		Fundet:	C 63,8	H 5,2	N 14,0
64	4'-chlorphenylimino-C-(di-2-methylpropylamino)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{20}H_{26}N_3Cl$:	C 69,9	H 7,6	N 12,2
		Fundet:	C 71,2	H 8,1	N 12,3

65	4'-chlorphenylimino-C-(3,5-dimethylpiperidin-1-yl)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{19}H_{22}N_3Cl$:	C 69,62 H 6,72 N 12,82
		Fundet:	C 69,5 H 6,9 N 12,9
66	2',3'-dichlorphenylimino-C-(isopropoxy)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{14}N_2OCl_2$:	C 58,25 H 4,53 N 9,06
		Fundet:	C 57,9 H 4,6 N 8,9
67	2'-chlorphenylimino-C-(n-butoxy)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{16}H_{17}N_2OCl$:	C 66,6 H 5,9 N 9,7
		Fundet:	C 66,5 H 6,1 N 9,6
68	4'-methylphenylimino-C-(n-butoxy)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{17}H_{20}N_2O$:	C 76,1 H 7,5 N 10,4
		Fundet:	C 76,5 H 7,7 N 10,4
69	3'-methylphenylimino-C-(n-butoxy)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{17}H_{20}N_2O$:	C 76,1 H 7,5 N 10,4
		Fundet:	C 75,3 H 7,7 N 10,4
70	2'-methylphenylimino-C-(n-butoxy)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{17}H_{20}N_2O$:	C 76,1 H 7,5 N 10,4
		Fundet:	C 76,1 H 8,0 N 10,0
71	2',3'-dichlorphenylimino-C-(n-butoxy)-methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{16}H_{16}N_2OCl_2$:	C 59,63 H 4,97 N 8,7
		Fundet:	C 58,5 H 5,0 N 8,4
72	4'-methylphenylimino-C-(isopropylthio)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{16}H_{18}N_2S$:	C 71,1 H 6,67 N 10,37
		Fundet:	C 70,7 H 6,9 N 10,4
73	2',5'-dichlorphenylimino-C-(isopropylthio)methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{14}N_2SCl_2$:	C 55,4 H 4,31 N 8,62
		Fundet:	C 55,2 H 4,4 N 8,5
74	2',6'-dichlorphenylimino-C-(n-butoxy)-methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{16}H_{16}N_2OCl_2$:	C 59,44 H 4,95 N 8,7
		Fundet:	C 59,7 H 5,2 N 8,6
75	2',6'-dichlorphenylimino-C-(isopropylthio)-3-pyridin	Beregnet for $C_{15}H_{14}N_2SCl_2$:	C 55,4 H 4,31 N 8,62
		Fundet:	C 55,0 H 4,1 N 9,3
76	2'-chlor-4'-methylphenylimino-C-(n-butoxy)-3-pyridin	Beregnet for $C_{17}H_{19}N_2OCl$:	C 67,44 H 6,28 N 9,26
		Fundet:	C 67,5 H 6,5 N 9,6
77	2'-chlor-4'-methylphenylimino-C-(isopropylthio)-3-pyridin	Beregnet for $C_{16}H_{17}N_2SCl$:	C 63,05 H 5,58 N 9,2
		Fundet:	C 63,4 H 5,9 N 9,2

78	3'-chlor-4'-methyl-phenylimino-C-(n-butoxy)-3-pyridin	Beregnet for $C_{17}H_{19}N_2OCl$:	C 67,44 H 6,28 N 9,26
		Fundet:	C 67,4 H 6,4 N 9,1
79	3'-chlor-4'-methyl-phenylimino-C-(iso-propylthio)-3-pyridin	Beregnet for $C_{16}H_{17}N_2SCl$:	C 63,05 H 5,58 N 9,2
		Fundet:	C 63,1 H 5,8 N 9,0
80	2'-methyl-4'-chlor-phenylimino-C-(n-butoxy)-3-pyridin	Beregnet for $C_{17}H_{19}N_2OCl$:	C 67,44 H 6,28 N 9,26
		Fundet:	C 67,3 H 6,5 N 9,0
81	2'-methyl-4'-chlor-phenylimino-C-(iso-propylthio)-3-pyridin	Beregnet for $C_{16}H_{17}N_2SCl$:	C 63,05 H 5,58 N 9,2
		Fundet:	C 63,1 H 5,8 N 9,0
82	2'-chlor-5'-methyl-phenylimino-C-(n-butoxy)-3-pyridin	Beregnet for $C_{17}H_{19}N_2OCl$:	C 67,44 H 6,28 N 9,26
		Fundet:	C 67,4 H 6,5 N 9,1
83	3'-methyl-4'-brom-phenylimino-C-(n-butoxy)-3-pyridin	Beregnet for $C_{17}H_{19}N_2OBr$:	C 58,81 H 5,48 N 8,07
		Fundet:	C 58,5 H 5,6 N 7,8
84	4'-fluorphenylimino-methyl-3-pyridin	Beregnet for $C_{12}H_9N_2F$:	C 72,0 H 4,5 N 14,0
		Fundet:	C 72,6 H 4,8 N 14,1

Eksempel 85.

Den fungicide virkning af forbindelserne ifølge den foreliggende opfindelse undersøges ved hjælp af følgende tests:

a) Virkning mod *Plasmopera viticola* (Pv. a). (Vinstokmeldug)

Testen udføres som en direkte anti-sporulant test under anvendelse af bladbesprøjtning. Undersiden af blade af hele vinplanter inokuleres ved besprøjtning med en vandig suspension, som indeholder 10^5 zoosporangia/ml 4 dage før behandlingen med testforbindelsen. De inokulerede planter holdes i 24 timer i et rum med høj luftfugtighed, 48 timer ved væksthusomgivelsestemperatur og -fugtighed og returneres derefter i yderligere 24 timer til høj luftfugtighed. Planterne

tørres derefter, og inficerede blade aftages og besprøjtes på undersiden med en dosis på 1 kg aktivt materiale pr. ha under anvendelse af en "track sprayer". Efter tørring dyppes de besprøjtede blades stilke i vand, og bladene anbringes atter i høj luftfugtighed til yderligere 72 timers inkubering, hvorefter vurderingen udføres. Vurderingen baseres på den procentdel af bladarealet, som er dækket af sporulation i sammenligning med kontrolbladene.

b) Virkning mod *Plasmopera viticola* (Pv. t). (Vinstokmeldug)

Testen er en translaminar beskyttelsestest med anvendelse af bladbesprøjtning. Overfladerne af blade af hele vinplanter besprøjtes med en dosis på 1 kg aktivt materiale pr. ha under anvendelse af en "track sprayer". Bladenes nedre overflade inokuleres derefter op til 6 timer efter behandlingen med testforbindelsen ved besprøjtning med en vandig suspension, som indeholder 10^5 zoosporangia/ml. De inokulerede planter holdes i 24 timer i et rum med høj luftfugtighed, 4 dage ved væksthusomgivelsestemperatur og -luftfugtighed og anbringes derpå atter i 24 timer i høj luftfugtighed. Vurderingen udføres på basis af procentdelen af bladarealer, som er dækket af sporulation i sammenligning med kontrollerne.

c) Virkning mod *Botrytis cinerea* (B. c.). (Drueskimmel)

Testen er en direkte udryddelsestest under anvendelse af bladsprøjtning. Undersiderne af aftagne vinblade inokuleres ved at pipettere 10 store dråber af en vandig suspension, som indeholder 5 x 10^5 konidier/ml, derpå. De inokulerede blade holdes udækket natten over, i hvilken periode dråberne, som indeholder konidierne, langsomt tørrer. På dette tidspunkt har svampen gennemtrængt bladet, og en synlig nekrotisk læsion kan være til stede, hvor dråben er anbragt. De inficerede områder besprøjtes direkte med en dosis på 1 kg aktivt materiale pr. ha under anvendelse af en "track sprayer". Når sprøjtevæsken er tørret, dækkes bladene med Petriskållåg, og sygdommen lades udvikle under fugtige betingelser. Udstrækningen af den nekrotiske læsion bag den oprindelige dråbe sammen med graden af sporulation sammenlignes med kontrollerne.

d) Virkning mod *Phytophthora infestans* (P.i.e.). (Karfoffelskimmel)

Testen er en direkte bekæmpelsestest under anvendelse af bladbesprøjtning. De øvre overflader af bladene fra kartoffelplanter (12 - 18 cm høje i monopotter) inokuleres ved besprøjtning med en vandig suspension, som indeholder 5 x 10^3 zoosporangia/ml 16 - 19 timer før behandlingen med testforbindelsen. De inokulerede planter holdes natten over ved høj luftfugtighed og lades derefter tørre før besprøjtningen i en dosis på 1 kg aktivt materiale pr. ha under anvendelse af en "track sprayer". Efter sprøjtningen anbringes planterne atter i høj luftfugtighed i en yderligere periode på 48 timer. Vurderingen baseres på en sammenligning mellem sygdomsniveauet hos de behandlede planter og kontrollerne.

e) Virkning mod *Erysiphe graminis* (Eg.).

Ved testen måles den direkte anti-sporulante virkning af forbindelser påført ved bladbesprøjtning. For hver forbindelse dyrkes ca. 40 bygkimplanter til et-blads-stadium i en plastpotte med steril pottekompost. Inokuleringen udføres ved at bestøve bladene med konidier af Erysiphe graminis, spp. hordei. 24 timer efter inokuleringen besprøjtes kimplanterne med en opløsning af forbindelsen i blanding med acetone (50%), overfladeaktivt middel (0,04%) og vand under anvendelse af en "track sprayer". Påføringsmængden er ækvivalent med 1 kg aktivt materiale pr. ha. Første vurdering af sygdommen udføres 5 dage efter behandlingen, hvor totalniveauet af sporulationen i de behandlede potter sammenlignes med kontrollerne.

f) Virkning mod *Puccinia recondita* (P.r.). (Hvedebrunrust)

Testen er en direkte antisporulant test, hvor der anvendes bladbesprøjtning. Potter, som indeholder ca. 25 hvedekimplanter pr. potte på første bladstadium, inokuleres ved besprøjtning af bladene med en vandig suspension, der indeholder 10^5 sporer/ml plus en lille smule "Triton"® X-155, 20 - 24 timer før behandlingen med testforbindelsen. De inokulerede planter holdes natten over i et rum med høj luftfugtighed, tørres ved væksthustemperatur og besprøjtes derefter med en mængde på 1 kg aktivt materiale pr. ha under anvendelse af en

"track sprayer". Efter behandlingen holdes planterne ved væksthustemperatur, og vurderingen udføres 11 dage efter behandlingen. Vurderingen baseres på den relative tæthed af sporulerende postuler pr. plante i sammenligning med kontrollerne.

g) Virkning mod *Uromyces fabae* (U.f.).

Testen er en translaminar antisporulant test, hvor der anvendes bladbesprøjtning. Potter, der indeholder 1 plante pr. potte, inokuleres ved besprøjtning med en vandig suspension, som indeholder 5×10^4 sporer/ml plus en lille smule "Triton"® X-155, på underoverfladen af hvert blad 20 - 24 timer før behandlingen med testforbindelsen. De inokulerede planter holdes natten over i et rum med høj luftfugtighed, tørres ved væksthustemperatur og besprøjtes derefter på den øvre bladoverflade med en mængde på 1 kg aktivt materiale/ha aktivt materiale under anvendelse af en "track sprayer". Efter behandlingen holdes planterne ved væksthustemperatur, og vurderingen udføres 11 - 14 dage efter behandlingen. Symptomerne vurderes ved den relative tæthed af sporulerende postuler pr. plante i sammenligning med kontrollerne.

h) Virkning mod *Pyricularia oryzae* (P.o.).

Testen er en direkte udryddelsestest under anvendelse af bladbesprøjtning. Bladene af riskimplanter (ca. 30 kimplanter pr. potte) besprøjtes med en vandig suspension, som indeholder 10^5 sporer/ml 20 - 24 timer før behandlingen med testforbindelsen. De inokulerede planter holdes natten over i høj luftfugtighed og lades derefter tørre før besprøjtningen med en dosis på 1 kg aktivt materiale pr. ha under anvendelse af en "track sprayer". Efter behandlingen holdes planterne i en riskasse ved 25 - 30°C og høj luftfugtighed. Vurderingerne udføres 4 - 5 dage efter behandlingen og baseres på tætheden af nekrotiske læsioner og graden af visning i sammenligning med kontrollerne.

i) Virkning mod *Pellicularia sasakii* (P.s.).

Testen er en direkte bekæmpelsestest under anvendelse af bladbesprøjtning. 20 - 24 timer før behandlingen med testforbindelsen besprøjtes riskimplanter (ca. 30 kimplanter pr. potte) med 5 ml af en vandig suspension, som indeholder 0,2 g knust sclerotia/mycelium pr. ml.
De inokulerede planter holdes natten over i en fugtig kasse, som holdes ved 25 - 30°C, hvorefter der besprøjtes i en mængde på 1 kg aktivt materiale pr. ha. De behandlede planter anbringes derefter atter i høj luftfugtighed i en yderligere periode på 3 - 4 dage. Ved denne sygdom ses brune læsioner, som starter ved skedens base og strækker sig opad. Vurderingerne udføres ud fra antallet og udstrækningen af læsionerne i sammenligning med kontrollerne.

j) Virkning mod *Phytophthora infestans* (P.i.p.). (Kartoffelskimmel)

Ved testen måles den direkte beskyttelsesvirkning af de anvendte forbindelser påført i form af en bladbesprøjtning. Der anvendes 1 - 15 cm høje tomatplanter, Cultivar Ailsa Craig, i monopotter. Hele planten sprøjtes med en dosis på 1 kg aktivt materiale pr. ha under anvendelse af en "track sprayer". Planten inokuleres derefter op til 6 timer efter behandlingen med testforbindelsen ved sprøjtning med en vandig suspension, som indeholder 5 x 10^3 zoosporangia/ml. De inokulerede planter holdes ved høj luftfugtighed i 3 dage. Vurderingerne foretages ved sammenligning mellem sygdomsniveauerne for behandlede planter og kontrollerne.

Graden af sygdomsbekæmpelse udtrykkes som en bekæmpelsesvirkning ifølge kriteriet:

0 = mindre end 50%'s sygdomsbekæmpelse,
1 = 50 - 80%'s sygdomsbekæmpelse,
2 = mere end 80%'s sygdomsbekæmpelse,
/S1 og /S2 indicerer systemisk virkning under anvendelse af samme vurderingsskala.

De opnåede bekæmpelsesresultater er anført i tabel I:

Tabel I

Eksempel nr.	Pv.a.	Pv.t.	B.c.	Pi.e.	Pi.p.	E.g.	P.r.	U.f.	P.o.	P.s.
1	2					2	2			
2					/S2	2/S2				
3	1	2				2				2
4	2	2				2	1			
5						2				2
6	2					2	1			
7						2		1	1	1
8						0				
9						2				
10						2				2
11		2		2		2				
12		2	2			2				
13						1				
14	1					0				
15	2			1		2				
16		2				1				
17						2/S1				
18						2				1
19						2				
20	1	1			/S1	2			1	
21						2				
22						1				
23	1					2/S2				
24			2							
25		1			/S1	2				
26		1								
27						2			1	
28						2				
29						2				
30						1				
31						2				
32						2				
33	1					1				

Eksempel nr.	Pv.a.	Pv.t.	B.c.	Pi.e.	Pi.p.	E.g.	P.r.	U.f.	P.o.	P.s.
34						2			1	
35						2			1	
36						2				
37		2				2				
38			1			2				
39		1								
40						2				
41						2				
42						2				
43	1					1				
44						0				
45						1				
46						0				
47						-				
48						-				
49						-				
50						0		1		
51						-				
52						-				
53						-				
54						2	1			
55						2				
56						2				
57						0				
58						0				1
59		1				0			2	
60						0				
61						0	2			
62						0				
63					/S1	0				
64		1				2	2			
65						2				
66						2				
67						2				
68						2				

Eksempel nr.	Pv.a.	Pv.t.	B.c.	Pi.e.	Pi.p.	E.g.	P.r.	U.f.	P.o.	P.s.
69						2				
70						2				
71						2				
72						0				
73						2		1		
74						2				
75						2				
76						2				
77						2				
78	1					2				
79						2				
80						2				
81						2				
82						0				
83						0				
84						-				

Eksempel 86.

De plantevækstregulerende egenskaber af forskellige forbindelser undersøges ved hjælp af følgende test:

De til vurderingen af forbindelserne anvendte planter er bestemte sojabønnekultivarer (f.eks. Fiskeby V).

Flydende formuleringer af forbindelserne påføres planterne på et tidligt stadium af blomsterudviklingen. De anvendte formuleringer består af 60% vand og 40% acetone, som indeholder 0,4% "Triton"® X-155, og sådanne mængder af testforbindelsen, at der fås en besprøjtning, der er ækvivalent med 0,5, 1,0 og 2,0 kg/ha. Sojabønnefrøene inokuleres med en kommerciel stamme af Rhizobium ("Nitrogerm", Root Nodule Pty., Ltd., Australia) før såningen i en lermuld:sand (5:1)-blanding i potter med en diameter på ca. 12,5 cm. Planterne holdes

ved 21 - 25°C med 14 timers dagslængde og vanding ved rodvanding. Der behandles ved bladpåføring på 3 planter for hver dosis af testmaterialet, som påføres i et volumen, der er ækvivalent med 632 liter pr. ha under anvendelse af en fast "jaw"-dyse. Efter behandlingen anbringes planterne på randomiseret måde i blokke. Højden i cm, phytotoxiciteten og andre fysiologiske virkninger noteres 1 uge efter behandlingen. Efter yderligere 3 uger noteres totalantallet af bælge pr. plante. Resultaterne de-randomiseres, og middelværdierne beregnes og udtrykkes som en procentdel af de ubehandlede kontroller. Det således opnåede bælgantal er anført i tabel II.

Tabel II

Forbindelse fremstillet i eksempel	Dosis i kg/ha 0,5	1,0	2,0
12	89	115	121
13	118	136	105
15	138	161	138
3	100	131	138
4	123	146	154
17	146	115	-
18	115	131	146
19	123	146	138
21	138	146	169
29	113	117	117
32	121	121	132
37	129	138	125
25	103	127	-
50	103	112	118

Eksempel 87.

I en test, der udføres for at undersøge løsningsvirkningen af forskellige forbindelser, anvendes følgende procedure:

Franske bønneplanter (cv. Canadian Wonder) anvendes som indikatorart for løsningsvirkningen. Franske bønnefrø sås i en mængde på 2 pr. potte med en diameter på 8 cm i steriliseret lermuld. Planterne holdes ved 20°C ved 14 timers daglængde og vandes ved rodvanding. Ved det første trebladede bladstadium i udviklingen fjernes de primære blades bladplade. 48 timer efter fjernelsen af bladpladerne påføres flydende formuleringer af testforbindelsen. De anvendte formuleringer består af 90% vand og 10% acetone, som indeholder 0,4% "Triton"® X-155 og testforbindelsen i en mængde, så der fås en sprøjtepåføring på 50, 250, 1000 og 2000 ppm.

Behandlingerne udføres som bladpåføringer til "afdrypning" under anvendelse af en fast dyse. Efter behandlingen udsættes planterne i randomiserede blokke.

Antallet af bladstilke, som er løsnet fra hovedstængelen, noteres 3, 5 og 10 dage efter behandlingen. Phytotoxiciteten og andre fysiologiske virkninger noteres også 10 dage efter behandlingen. Resultaterne de-randomiseres, og middelværdien for de tre gentagelser pr. behandling beregnes.

De fremkomne resultater er anført i tabel III som enten ingen løsningsvirkning (0) eller større end 75%'s løsningsvirkning (+) i sammenligning med ubehandlede kontroller.

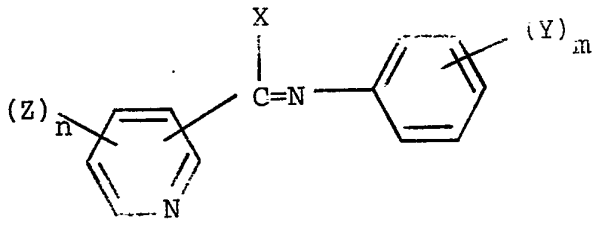
Tabel III

Forbindelse fremstillet i eksempel nr.	Dosis i ppm 50	250	1000	2000
19	0	0	-	+
20	0	0	-	+
21	+	-	+	-
36	0	0	+	+
37	0	0	+	+
41	0	0	0	+

67	0	0	+	+
68	0	+	+	+
70	0	0	0	+

PATENTKRAV

1. Anvendelse af et phenyliminomethylpyridinderivat med den almene formel I



I

hvor X betegner hydrogen; cyano; C_{1-20}-alkoxy, der er usubstitueret eller substitueret med halogen, methoxy eller ethoxy; cyclohexyloxy; alkylthio med op til 8 carbonatomer i alkyldelen, som er usubstitueret eller substitueret med carboxy; phenylthio; 2-chlorphenylthio; 4-chlorphenylthio; 4-bromphenylthio; 2,4-dichlorphenylthio; methyl eller en gruppe -NRR', hvor R betegner hydrogen eller C_{1-6}-alkyl, og R' betegner halogenphenyl eller benzyl eller alkyl med op til 16 carbonatomer, som er usubstitueret eller substitueret med hydroxy, methoxy eller dipropylamino, eller R og R' sammen med det mellemliggende nitrogenatom kan danne triazolyl, pyrrolidinyl, morpholinyl eller usubstitueret eller med op til 2 methyl substitueret piperidinyl,

Y og Z uafhængigt af hinanden betegner halogen, C_{1-4}-alkyl eller C_{1-4}-alkoxy, og

m og n hver er 0, 1 eller 2, hvorhos ens eller forskellige substituenter Y kan være til stede, når m er 2, og ens eller forskellige substituenter Z, når n er 2,

som fungicid og eventuelt plantevækstregulerende middel.

2. Anvendelse ifølge krav 1,
k e n d e t e g n e t ved, at pyridylgruppen er en 3-pyridylgruppe.

3. Anvendelse ifølge krav 1 eller 2,
k e n d e t e g n e t ved, at X betegner C_{1-12}-alkoxy, der er usubstitueret eller substitueret med methoxy, eller dialkylamino, hvor hver alkylgruppe har 3, 4 eller 5 carbonatomer, eller monoalkylamino, hvor alkylgruppen har fra 4 til 16 carbonatomer.

4. Anvendelse ifølge et hvilket som helst af kravene 1-3,
k e n d e t e g n e t ved, at Y betegner halogen.

5. Anvendelse ifølge krav 1,
k e n d e t e g n e t ved, at forbindelsen er 4'-chlorphenylimino-C-(cyano)methyl-3-pyridin, 4'-chlorphenylimino-C-(n-propoxy)methyl-3-pyridin, 4'-chlorphenylimino-C-(n-butoxy)methyl-3-pyridin, 4'-chlorphenylimino-C-(cyclohexyloxy)methyl-3-pyridin, 4'-chlorphenylimino-C-(methylthio)methyl-3-pyridin, 4'-chlorphenylimino-C-(tert.butylthio)methyl-3-pyridin, 4'-chlorphenylimino-C-(di-n-butylamino)methyl-3-pyridin eller 4'-chlorphenylimino-C-(N-piperidinyl)methyl-3-pyridin.

6. Fungicidt og eventuelt plantevækstregulerende præparat,
k e n d e t e g n e t ved, at det omfatter et overfladeaktivt middel og eventuelt en bærer samt, som fungicid og eventuelt plantevækstregulerende bestanddel, mindst én phenyliminomethylpyridinforbindelse med den almene formel I som defineret i krav 1, under den forudsætning, at hvis X er hydrogen, pyridylgruppen er 2-pyridyl eller 6-methyl-2-pyridyl, og m er 1, så er Y ikke methyl, methoxy, ethoxy eller chlor; og hvis X er hydrogen, og pyridylgruppen er 4-pyridyl, så er phenyldelen ikke 4-methylphenyl.

7. Phenyliminomethylpyridinderivater til anvendelse i et præparat ifølge krav 6 og med den almene formel I som defineret i krav 6 med den forudsætning, at hvis X er hydrogen, og n er 0, så er m ikke 0; og hvis X er hydrogen, n er 0, m er 1, og pyridylgruppen er 3-pyridyl eller 4-pyridyl, så er Y ikke chlor, methyl eller 4-methoxy; og hvis

X er cyano, pyridylgruppen er 4-pyridyl, n er 0, og m er 1, så er Y ikke 4-methoxy.