

Den foreliggende opfindelse angår fungicidt virksomme forbindelser, fungicide præparater samt en fremgangsmåde til bekæmpelse af svampe.

Visse 3-pyridylethanderivater er blevet beskrevet som værende fungicider, jfr. fx USA patentskrift nr. 3397273. Ansøgerne har nu fundet, at visse andre 3-pyridylethanderivater også har nyttig fungicid virkning.

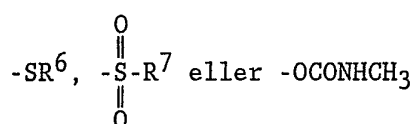
Den foreliggende opfindelse angår 3-pyridyl-ethanderivater med den almene formel I



10

eller et syreadditionssalt eller CuCl_2 -complex deraf, hvor én af Ar^1 og Ar^2 er en 3-pyridylgruppe, og den anden af Ar^1 og Ar^2 er en 3-pyridyl-, phenyl- eller 2,4-dichlorphenylgruppe; R^2 er cyano, $-\text{COO}(\text{C}_{1-4}\text{-alkyl})$ eller en gruppe $-\text{CONHR}^4$, hvor R^4 er C_{1-4} -alkyl, der eventuelt er substitueret med C_{1-4} -alkoxycarbonyl eller methylcarbo-

15



20

hvor R^6 er C_{1-4} -alkyl, der eventuelt er substitueret med en hydroxygruppe, et halogenatom, en formyloxygruppe, en C_{1-4} -alkylcarbonyloxygruppe, en C_{1-4} -alkoxycarbonylgruppe, en C_{1-4} -alkylaminocarbonyloxygruppe eller en phenylgruppe, eller en phenylgruppe, der eventuelt er substitueret med et halogenatom; og R^7 er C_{1-4} -alkyl, der eventuelt er substitueret med en phenylgruppe.

25

Endvidere angår opfindelsen et fungicidt præparat, der er ejendommeligt ved, at det indeholder en forbindelse med formlen I i kombination med mindst én bærer.

Foretrukne forbindelser med den almene formel I og syreadditionssalte og CuCl_2 -complexer deraf er sådanne, i hvilke én af Ar^1 og Ar^2 er 3-pyridyl, og den anden af Ar^1 og Ar^2 er 2,4-dichlorphenyl.

R^2 er især $-\text{COO}(\text{C}_{1-4}\text{-alkyl})$.

5

R^3 er fortrinsvis hydroxy eller en gruppe



hvor R^6 er C_{1-4} -alkyl eller er phenyl, der eventuelt er substitueret med et halogenatom.

- 10 Som anført ovenfor omfatter opfindelsen CuCl_2 -complexer og syreadditionssalte af forbindelser med den almene formel I. Egnede syreadditionssalte omfatter salte med sulfonsyrer såsom benzen- eller toluensulfonsyre, carboxylsyrer såsom vinsyre eller eddikesyre eller uorganiske syrer såsom halogenbrintesyre eller svovlsyre.
- 15 Det vil være klart, at begge carbonatomer i ethanbasisenheden er asymmetriske og giver årsag til isomere former af forbindelser med den almene formel I. Andre muligheder for isomeri kan opstå afhængig af de specifikke grupper, der er til stede i molekylet. Opfindelsen omfatter alle individuelle isomerer såvel som blandinger af isomerer.
- 20 Forbindelserne ifølge opfindelsen fremstilles ved, at en forbindelse med den almene formel II



- hvor Ar^1 og Ar^2 har de i forbindelse med den almene formel I ovenfor angivne betydninger, og R^{10} er $-\text{COO}(\text{C}_{1-4}\text{-alkyl})$, omsattes med en
- 25 forbindelse med den almene formel HR^{11} , hvor R^{11} er hydroxy eller en gruppe med den almene formel $-\text{SR}^6$, hvor R^6 har de i forbindelse med den almene formel I angivne betydninger; og, hvis det ønskes, den resulterende forbindelse ifølge opfindelsen omdannes til en hvilken som helst anden forbindelse ifølge opfindelsen.

I almindelighed fører fremgangsmåden til en blanding af isomerer af forbindelsen med den almene formel I. Som anført ovenfor er begge carbonatomer i ethanbasisenheden asymmetriske. Denne asymmetri alene forårsager visse forskellige stereoisomerer, hvis absolutte konfiguration kan defineres i overensstemmelse med Cahn-Ingold-Prelog-konventionen (jfr. Roberts and Caserio, Basic Principles of Organic Chemistry, s. 529, 1965). Under anvendelse af denne konvention er isomerer RR og SS enantiomorfe med identiske fysiske egenskaber, der sædvanligvis forhindrer separation ved fysiske metoder; ligeså for isomererne RS og SR.

Imidlertid er isomererne RR og RS diastereoisomerer med forskellige fysiske egenskaber, der muliggør separation ved konventionelle metoder; dette er også tilfældet for isomererne SS og SR.

Som anført ovenfor kan der endvidere opstå andre muligheder for isomeri afhængig af de specifikke grupper, der er til stede i molekylet. Disse isomerer kan også adskille sig fra hinanden i deres fysiske egenskaber.

Følgelig kan visse af reaktionsprodukterne adskilles ved konventionelle fysiske metoder, fx ved chromatografi. Når en blanding af to isomerpar adskilles, vil et isomerpar sædvanligvis elueres hurtigere end det andet par.

Det molære forhold af reaktanterne, der anvendes ved fremgangsmåden, er ikke kritisk og kan fx være i området fra 5:1 til 1:5, især fra 2:1 til 1:2.

Reaktionen udføres hensigtsmæssigt i nærværelse af et opløsningsmiddel; typiske opløsningsmidler er fx alkoholer såsom methanol eller ethanol; ethere såsom tetrahydrofuran eller dimethoxyethan; chlorerede carbonhydrider såsom methylenchlorid; anhydrider såsom eddikesyreanhydrid; estere såsom ethylacetat; amider såsom dimethylformamid eller dimethylacetamid; ketoner såsom acetone, dimethylketon eller methylethylketon; og nitroalkaner såsom nitromethan. Blandinger af opløsningsmidler kan være egnede.

Reaktionen udføres fortrinsvis i nærværelse af en base. Egnede baser omfatter primære, sekundære eller tertiære aminer, fx triethylamin eller den sekundære cycliske aminpiperidin; alkalimetalhydrider, -amider eller -alkoxider, fx natriumethoxid; og alkalimetal- og jord-
5 alkalimetalhydroxider.

Reaktionen udføres fortrinsvis under en inert atmosfære, fx under nitrogen, især hvis R³ indeholder et svovlatom.

Temperaturen ved reaktionen er hensigtsmæssigt i området fra 0 til 180°C. Det kan i nogle tilfælde være bekvemt at udføre reaktionen ved
10 reaktionsblandings tilbagesvalingstemperatur.

Det direkte produkt, der resulterer fra reaktionen af forbindelsen med den almene formel II med forbindelsen HR¹¹, er en forbindelse med den almene formel I, hvor R² er -COO(C₁₋₄-alkyl), og R³ har én af de
15 for R¹¹ givne betydninger. Som anført ovenfor kan denne resulterende forbindelse efter ønske omdannes til en hvilken som helst anden forbindelse ifølge opfindelsen, i almindelighed ved metoder, der er analoge med kendte metoder. En -SR⁶-gruppe R³ kan oxideres til at give -SO₂R⁷. Egnede oxideringsmidler omfatter fx hydrogenperoxid,
20 benzoylperoxid og persyrer.

En resulterende forbindelse med den almene formel I kan omdannes til et syreadditionssalt eller et CuCl₂-complex deraf ved metoder, der er analoge med kendte metoder, fx ved omsætning med en passende syre eller med CuCl₂. Et resulterende syreadditionssalt kan omdannes til
25 den frie forbindelse ved omsætning med et syrebindende middel.

Udgangsmaterialet med den almene formel II kan fremstilles ved at omsætte en forbindelse med den almene formel III



30 med en forbindelse med den almene formel IV



hvor Ar^1 , Ar^2 og R^{10} har de i forbindelse med den almene formel II angivne betydninger.

De betingelser, under hvilke denne reaktion kan udføres, er beskrevet i ansøgernes danske ansøgning nr. 4402/83.

- 5 Forbindelserne ifølge opfindelsen har vist sig at udvise en interessant virkning som fungicider.

Ved opfindelsen tilvejebringes endvidere en fremgangsmåde til bekæmpelse af svampe på et sted, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at der til stedet påføres en forbindelse eller et præparat
10 ifølge opfindelsen. Passende doseringer er fx i området fra 0,05 til 4 kg aktiv bestanddel pr. ha. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er særlig nyttig til behandling eller forhindring af svampeangreb i frø, jord eller planter; fx kan afgrøder, der er følsomme over for pudderagtige meldugarter, fx kornarter eller æbler, behandles.

- 15 En bærer i et præparat ifølge opfindelsen er et hvilket som helst materiale, i hvilket den aktive bestanddel formuleres for at lette påføring til stedet, der skal behandles, hvilket fx kan være en plante, frø eller jord, eller for at lette lagring, transport eller
20 håndtering. En bærer kan være et fast stof eller en væske, deriblandt et materiale, der normalt er gasformigt, som er blevet komprimeret til dannelsen af en væske, og der kan anvendes en hvilken som helst af de bærere, der normalt anvendes ved formulering af fungicide præparater. Præparater ifølge opfindelsen indeholder fortrinsvis fra 0,5 til 95 vægtprocent aktiv bestanddel.

- 25 Egnede faste bærere omfatter naturlige og syntetiske lerarter og silicater, fx naturlige siliciumdioxidier såsom diatoméjord; magnesiumsilicater såsom talkumarter; magnesiumaluminiumsilicater såsom attapulgit og vermiculiter; aluminiumsilicater såsom kaolinit, montmorillonit og glimmerarter; calciumcarbonat; calciumsulfat;
30 ammoniumsulfat; syntetiske hydratiserede siliciumdioxidier og syntetiske calcium- eller aluminiumsilicater; grundstoffer såsom carbon og svovl; naturlige og syntetiske harpikser, fx cumaronharpikser, poly-

vinylchlorid og styrenpolymerer og -copolymerer; faste polychlorphenoler; bitumen; voksarter såsom bivoks, paraffinvoks og chlorerede mineralvokser; og faste gødningsstoffer, fx superphosphater.

5 Egnede flydende bærere omfatter vand; alkoholer såsom isopropanol og glucoler; ketoner såsom acetone, methylethylketon, methylisobutylketon og cyclohexanon; ethere; aromatiske eller araliphatiske carbonhydrider såsom benzen, toluen og xylen; jordoliefraktioner såsom petroleum og lette mineralolier; chlorerede carbonhydrider såsom carbontetrachlorid, perchlorethylen og trichlorethan. Blandinger af forskellige væsker er ofte egnede.
10

Landbrugspræparater formuleres og transporteres ofte i koncentreret form, der derefter fortyndes af brugeren før anvendelse. Tilstedeværelsen af små mængder af en bærer, som er et overfladeaktivt middel, letter denne fortyndingsproces. Således er fortrinsvis mindst én
15 bærer i et præparat ifølge opfindelsen et overfladeaktivt middel. Fx kan præparatet indeholde mindst to bærere, af hvilke mindst én er et overfladeaktivt middel.

Et overfladeaktivt middel kan være et emulgeringsmiddel, et dispergeringsmiddel eller et befugtningsmiddel; det kan være ikke-ionisk
20 eller ionisk. Eksempler på egnede overfladeaktive midler omfatter natrium- eller calciumsaltene af polyacrylsyrer og ligninsulfonsyrer; kondensationsprodukterne af fedtsyrer eller aliphatiske aminer eller amider, der indeholder mindst 12 carbonatomer i molekylet, med ethylenoxid og/eller propylenoxid; fedtsyreestere af glycerol, sorbitan,
25 saccharose eller pentaerythritol; kondensater deraf med ethylenoxid og/eller propylenoxid; kondensationsprodukter af fedtalkoholer eller alkylphenoler, fx p-octylphenol eller p-octylcresol, med ethylenoxid og/eller propylenoxid; sulfater eller sulfonater af disse kondensationsprodukter; alkali- eller jordalkalimetalsalte, fortrinsvis natriumsalte,
30 af svovl- eller sulfonsyreestere indeholdende mindst 10 carbonatomer i molekylet, fx natriumlaurylsulfat, natriumsekundære alkylsulfater, natriumsalte af sulfoneret ricinusolie og natriumalkylarylsulfonater såsom natriumdodecylbenzensulfonat; og polymerer af ethylenoxid og copolymerer af ethylenoxid og propylenoxid.

Præparaterne ifølge opfindelsen kan fx formuleres som befugtelige pulvere, puddere, granuler, opløsninger, emulgerbare koncentrat, emulsioner, suspensionskoncentrat og aerosoler. Befugtelige pulvere indeholder sædvanligvis 25, 50 eller 75 vægtprocent aktiv bestanddel og indeholder sædvanligvis, ud over fast inert bærer, 3-10 vægtprocent af et dispergeringsmiddel, og, hvis det er nødvendigt, 0-10 vægtprocent stabilisator/stabilisatorer og/eller andre additiver såsom penetrerings- eller klæbemidler. Puddere formuleres sædvanligvis som et pudderkoncentrat, der har en komposition i lighed med kompositionen af et befugteligt pulver, men uden dispergeringsmiddel, og fortyndes i marken med yderligere fast bærer for at give et præparat, der sædvanligvis indeholder 0,5-10 vægtprocent aktiv bestanddel. Granuler fremstilles sædvanligvis til at have en størrelse på mellem 10 og 100 BS mesh (1,676-0,152 mm) og kan fremstilles ved agglomererings- eller imprægneringsteknikker. I almindelighed vil granuler indeholde 0,5-75 vægtprocent aktiv bestanddel, og 0-10 vægtprocent additiver såsom stabilisatorer, overfladeaktive midler, modificeringsmidler til langsom frigivelse og bindemidler. De såkaldte "tørt flydbare pulvere" består af relativt små granuler, der har en relativt høj koncentration af aktiv bestanddel. Ud over et opløsningsmiddel og, hvis det er nødvendigt, co-opløsningsmiddel, indeholder emulgerbare koncentrat sædvanligvis 10-50% vægt/volumen aktiv bestanddel, 2-20% vægt/volumen emulgatorer og 0-20% vægt/volumen andre additiver såsom stabilisatorer, penetreringsmidler og korrosionsinhibitorer. Suspensionskoncentrat sammensættes sædvanligvis på en sådan måde, at der opnås et stabilt, ikke-sedimenterende flydbart produkt, der sædvanligvis indeholder 10-75 vægtprocent aktiv bestanddel, 0,5-15 vægtprocent dispergeringsmidler, 0,1-10 vægtprocent suspenderingsmidler såsom beskyttelseskolloider og thixotropiske midler, 0-10 vægtprocent andre additiver såsom antiskummidler, korrosionsinhibitorer, stabilisatorer, penetreringsmidler og klæbemidler, og vand eller en organisk væske, i hvilken den aktive bestanddel er i det væsentlige uopløselig; visse organiske faste stoffer eller uorganiske salte kan være til stede opløst i præparatet for at hjælpe til med at forhindre sedimentation eller som anti-frostmidler for vand.

Vandige dispersioner og emulsioner fx præparater opnået ved fortynding af et befugteligt pulver eller et koncentrat ifølge opfindelsen

med vand, ligger også inden for den foreliggende opfindelses rammer. Disse emulsioner kan være af vand-i-olie- eller olie-i-vand-typen og kan have en tyk "mayonnaise"-lignende konsistens.

Præparatet ifølge opfindelsen kan også indeholde andre ingredienser, fx andre forbindelser, der har herbicide, insecticide eller fungicide egenskaber.

Opfindelsen illustreres ved følgende eksempler. Betegnelserne "A", "B" og "C" refererer til den orden, i hvilken de isomere reaktionsprodukter elueres fra chromatografikolonnen, idet "A" refererer til det produkt, der elueres først, etc.

EKSEMPEL 1

Fremstilling af methyl 2-(2',4'-dichlorphenyl)-3-(1'-methylpropylthio)-3-(3-pyridyl)propansyreester

Til en omrørt opløsning af 5,7 methyl 2-(2',4'-dichlorphenyl)-3-(3-pyridyl)propansyreester i 50 ml tør dimethoxyethan og 10 ml tør methanol under nitrogenatmosfære blev sat 16,6 g 1-methylpropan-1-thiol og 1,57 g piperidin. Blandingen blev omrørt og opvarmet under tilbagesvaling i 16 timer. Efter afkøling blev opløsningsmidlerne fjernet i vakuum, og remanensen blev taget op i ether, vasket tre gange med vand og tørret ved hjælp af magnesiumsulfat. Efter filtrering og fjernelse af opløsningsmidlet blev den tilbageværende olie underkastet søjlechromatografi på silicagel ved eluering med ether/hexan (2:1).

To fraktioner blev elueret. Det hurtigst eluerede materiale (A) blev opnået i et udbytte på 46% som et hvidt fast stof, smeltepunkt 81-82,5°C. Det langsommere eluerede materiale (B) blev opnået i et udbytte på 28% som hvidt fast stof, smeltepunkt 86-91°C.

Der blev opnået følgende elementaranalyseresultater:

Produkt A

Beregnet: C 57,29 H 5,28 N 3,52

Fundet: C 57,3 H 5,3 N 3,4

Produkt B

5 Beregnet: C 57,29 H 5,28 N 3,52

Fundet: C 57,5 H 5,6 N 3,6.

EKSEMPEL 2

Fremstilling af HCl-saltet af produkt A fra eksempel 1

Hydrogenchloridgas blev boblet igennem en omrørt opløsning af 1,0 g
 10 af produkt A fra eksempel 1 i 25 ml tør ether i ca. 5 minutter.
 Nitrogengas blev derefter boblet gennem reaktionsblandingen for at
 fjerne overskydende hydrogenchlorid. Det hvide faste stof, der havde
 skilt sig ud, blev filtreret fra og vasket med ether efterfulgt af
 40/60 petroleumsether og derefter tørret.

15 Produktudbyttet var 1,1 g (100%), smeltepunkt 177-181°C.

Der blev opnået følgende elementaranalyseresultater:

Beregnet: C 52,47 H 5,06 N 3,22

Fundet: C 52,6 H 5,5 N 3,2.

EKSEMPEL 3

20 Fremstilling af ethyl 2-phenyl-3-(4'-chlorphenylthio)-3-(3-pyridyl)-
 propansyreester

Til en omrørt opløsning af 1,75 g ethyl 2-phenyl-3-(3-pyridyl)propen-
 syreester i 25 ml tør dimethoxyethan under nitrogen blev sat 2 g
 4-chlorothiophenol efterfulgt af en opløsning af 0,7 ml tør piperazin
 25 i 10 ml tør dimethoxyethan. Reaktionsblandingen blev omrørt og opvar-
 met under tilbagesvaling i 16 timer. Efter afkøling blev opløsnings-

midlet fjernet i vakuum, og remanensen blev taget op i ether, vasket tre gange med vand og tørret ved hjælp af magnesiumsulfat. Efter filtrering og fjernelse af opløsningsmidlet i vakuum blev det rå reaktionsprodukt underkastet søjlechromatografi på silicagel ved eluering med ether/hexan (2:1).

To fraktioner blev elueret. Det hurtigst eluerede materiale (A), et farveløst fast stof, blev opnået i et udbytte på 33%, smeltepunkt 92-93°C. Det langsommere eluerede materiale (B) blev opnået som et farveløst fast stof i et udbytte på 29%, smeltepunkt 124-126°C.

10 Der blev opnået følgende elementaranalyseresultater:

Produkt A

Beregnet: C 66,42 H 5,03 N 3,52

Fundet: C 66,4 H 4,7 N 3,7

Produkt B

15 Beregnet: C 66,42 H 5,03 N 3,52

Fundet: C 66,4 H 4,9 N 3,7.

EKSEMPEL 4

Fremstilling af methyl 2-(2',4'-dichlorphenyl)-3-(1'-phenylethylsulfonyl)-3-(3-pyridyl)propansyreester

20 2 g methyl 2-(2',4'-dichlorphenyl)-3-(1'-phenylethylthio)-3-(3-pyridyl)propansyreester (produkt A fra eksempel 13 - en blanding af to diastereoisomerer i et forhold på ca. 1:1) blev opløst i 16,3 ml iskold myresyre. 2,06 ml vand og 1,5 ml 30%'s hydrogenperoxid blev tilsat, og blandingen henstod ved 5°C i 66 timer. Reaktionsblandingen

25 blev derefter hældt ud i ca. 300 ml isvand. Efter adskillige timer blev det farveløse faste stof, der havde skilt sig fra, filtreret fra, vasket med vand og tørret. Det rå reaktionsprodukt blev underkastet søjlechromatografi på silicagel under anvendelse af diethylether som eluent. Det hurtigst eluerede materiale (A), et farveløst

30 fast stof, blev opnået i et udbytte på 40%; smeltepunkt 139-141°C.

Det langsomt eluerede materiale (B) blev opnået i et udbytte på 19%, som et farveløst fast stof, smeltepunkt 164-167°C.

Følgende elementaranalyser blev opnået:

Produkt A

5	Beregnet:	C 57,74	H 4,39	N 2,93
	Fundet:	C 57,8	H 4,5	N 3,0.

Produkt B

	Beregnet:	C 57,74	H 4,39	N 2,93
	Fundet:	C 57,3	H 4,5	N 3,0.

10 EKSEMPEL 5

Fremstilling af ethyl 3-(2',4'-dichlorphenyl)-3-hydroxy-2-(3-pyridyl)propansyreester

15 Til en blanding af 14,42 g 2,4-dichlorbenzaldehyd og 13,6 g ethyl (3-pyridyl)eddikesyreester i 80 ml absolut ethanol, der var omrørt ved 50°C, blev sat 12,86 ml af en opløsning af 2,7 g natrium i 70 ml absolut ethanol. Blandingen henstod i 16 timer uden yderligere opvarmning. Opløsningsmidlet blev fjernet i vakuum, og remanensen blev taget op i diethylether, vasket tre gange med vand og tørret ved hjælp af magnesiumsulfat.

20 Efter filtrering blev opløsningsmidlet fjernet i vakuum, og remanensen blev underkastet søjlechromatografi på silicagel under anvendelse af diethylether som eluent. Det første produkt, der blev elueret, var ethyl 2-(3-pyridyl)-3-(2',4'-dichlorphenyl)propensyreester, et farveløst fast stof, smeltepunkt 64-68°C (A).

25 Den anden og tredje fraktion (B og C), der blev elueret, var diastereoisomerer af ethyl 3-(2',4'-dichlorphenyl)-3-hydroxy-2-(3-pyridyl)propansyreester; produkt B blev opnået som et farveløst fast stof, smeltepunkt 126-129°C, i et udbytte på 6%, og produkt C, der var det langsommere eluerede materiale, blev opnået som et farveløst fast

stof i et udbytte på 8%. Disse produkter er blevet dannet ved reaktionen af ethyl 2-(3-pyridyl)-3-(2',4'-dichlorphenyl)propensyreester med vand in situ.

Følgende elementaranalyseresultater blev opnået:

5	Produkt B			
	Beregnet:	C 56,47	H 4,41	N 4,12
	Fundet:	C 56,3	H 4,4	N 4,2

	Produkt C			
	Beregnet:	C 56,47	H 4,41	N 4,12
10	Fundet:	C 56,5	H 4,5	N 4,2.

EKSEMPEL 6-26

Ved fremgangsmåder analoge med de i eksemplerne 1-5 beskrevne fremstilledes følgende forbindelser.

Analysedata og fysiske data er givet i tabel 1.

15 TABEL 1

$R^1 = H$

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
20	6A	3-pyridyl	2,4-dichlorphenyl	-COOCH ₃ EtO-C(=O)-CH ₂ S-

Analyse:

Beregnet:	C 53,27	H 4,44	N 3,27
Fundet:	C 53,2	H 4,4	N 3,3

25 Smeltepunkt 67-69°C.

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
5	6B	3-pyridyl	2,4-dichlorphenyl	-COOCH ₃ EtO-C(=O)-CH ₂ S-
Analyse:				
Beregnet : C 53,27 H 4,44 N 3,27				
Fundet: C 53,1 H 4,6 N 3,3				
Smeltepunkt 77-78°C				
10				
Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
15	7*	3-pyridyl	2,4-dichlorphenyl	-COOCH ₃ EtO-C(=O)-CH ₂ S-
kobber(II)-chlorid complex (2 mol ethan-derivat pr. mol CuCl ₂)				
20	* = Fremstillet ud fra forbindelsen fra eksempel 6, produkt A			
Analyse:				
Beregnet : C 46,04 H 3,84 N 2,83				
Fundet: C 45,7 H 3,9 N 2,8				
Smeltepunkt 153-154°C (sønderdeling)				
25				
Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
30	8A	3-pyridyl	2,4-dichlorphenyl	-COOCH ₃ (CH ₃) ₃ CS-
Analyse:				
Beregnet : C 57,29 H 5,28 N 3,52				
Fundet: C 57,3 H 5,3 N 3,6				
Smeltepunkt 127-129°C				

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
8B	3-pyridyl	2,4-dichlorphenyl	-COOCH ₃	(CH ₃) ₃ CS-
5	Analyse:			
	Beregnet : C 57,29 H 5,28 N 3,52			
	Fundet: C 56,8 H 5,1 N 3,6			
	Smeltepunkt 106-112°C			
Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
9A	3-pyridyl	2,4-dichlorphenyl	-COO(CH ₂) ₃ CH ₃	(CH ₃) ₃ CS-
	Analyse:			
	Beregnet: C 60,00 H 6,14 N 3,18			
15	Fundet: C 60,1 H 6,2 N 3,3			
	Smeltepunkt 79-81°C			
Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
9B	3-pyridyl	2,4-dichlorphenyl	-COO(CH ₂) ₃ CH ₃	(CH ₃) ₃ CS-
	Analyse:			
	Beregnet for: C 60,00 H 6,14 N 3,18			
	Fundet: C 60,1 H 6,4 N 3,2			
	Smeltepunkt 104-106°C			
Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
10A	2,4-dichlor-phenyl	3-pyridyl	-COO(CH ₂) ₃ CH ₃	(CH ₃) ₃ C-S-
30	Analyse:			
	Beregnet: C 60,00 H 6,14 N 3,18			
	Fundet: C 59,6 H 6,2 N 3,0			
	Smeltepunkt 73-75°C.			

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
5 10B	2,4-dichlor-phenyl	3-pyridyl	-COO(CH ₂) ₃ CH ₃	(CH ₃) ₃ C-S-

Analyse:

Beregnet: C 60,00 H 6,14 N 3,18

Fundet: C 59,8 H 6,2 N 3,3

Smeltepunkt 92,5-93,5°C

10

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
15 11A	3-pyridyl	phenyl	-COOC ₂ H ₅	-OH

Analyse:

15 Beregnet: C 70,85 H 6,27 N 5,17

Fundet: C 70,9 H 6,4 N 5,3

Smeltepunkt 128-133°C.

20

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
25 11B	3-pyridyl	phenyl	-COOC ₂ H ₅	-OH

Analyse:

Beregnet: C 70,85 H 6,27 N 5,17

Fundet: C 70,9 H 6,3 N 5,3

25 Smeltepunkt 163-165°C.

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
30 12A	3-pyridyl	2,4-dichlor-phenyl	-COOCH ₃	HO-CH ₂ CH ₂ S-

Analyse:

Beregnet: C 52,85 H 4,40 N 3,63

Fundet: C 52,5 H 4,1 N 3,1

Smeltepunkt 143-149°C.

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
12B	3-pyridyl	2,4-dichlor-phenyl	-COOCH ₃	HO-CH ₂ CH ₂ S-

5

Analyse:

Beregnet: C 52,85 H 4,40 N 3,63

Fundet: C 52,4 H 4,5 N 3,6.

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
13A	3-pyridyl	2,4-dichlor-phenyl	-COOCH ₃	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-S-} \end{array}$

Analyse:

15 Beregnet: C 61,88 H 4,71 N 3,14

Fundet: C 61,5 H 4,7 N 3,1

Smeltepunkt 94-100°C.

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
13B	3-pyridyl	2,4-dichlor-phenyl	-COOCH ₃	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-S-} \end{array}$

20

Analyse:

Beregnet: C 61,88 H 4,71 N 3,14

25 Fundet: C 62,8 H 5,3 N 3,0

Smeltepunkt 64-76°C.

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
5	3-pyridyl	2,4-dichlor-phenyl	-COOCH ₃	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-S-} \end{array}$

Analyse:

Beregnet: C 61,88 H 4,71 N 3,14

Fundet: C 62,0 H 4,7 N 3,1

Smeltepunkt 107-109°C.

10

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
15	3-pyridyl	2,4-dichlor-phenyl	-COOCH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH - S-} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$

Analyse:

Beregnet: C 53,02 H 4,88 N 3,26

Fundet: C 53,0 H 5,0 N 3,3

Smeltepunkt 118-121°C.

20 * = Fremstillet ud fra forbindelsen fra eksempel 1, produkt A

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
25	3-pyridyl	3-pyridyl	-COOCH ₃	(CH ₃) ₃ CS-

Analyse:

Beregnet: C 65,45 H 6,67 N 8,48

Fundet: C 65,6 H 6,7 N 8,7

Smeltepunkt 111-116°C.

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
15B	3-pyridyl	3-pyridyl	-COOCH ₃	(CH ₃) ₃ CS-

5 Analyse:

Beregnet: C 65,45 H 6,67 N 8,48

Fundet: C 65,6 H 7,0 N 8,5

Smeltepunkt 122-123°C.

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
16A	3-pyridyl	3-pyridyl	-COOCH ₃	(CH ₃) ₃ C-S-

Analyse:

Beregnet: C 65,45 H 6,67 N 8,48

15 Fundet: C 65,6 H 6,7 N 8,7

Smeltepunkt 111-116°C.

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
20 16B	3-pyridyl	3-pyridyl	-COOCH ₃	(CH ₃) ₃ C-S-

Analyse:

Beregnet: C 65,45 H 6,67 N 8,48

Fundet: C 65,6 H 7,0 N 8,5

Smeltepunkt 122-123°C.

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
25 17	2,4-dichlor-phenyl	3-pyridyl	-COOCH ₃	(CH ₃) ₃ C-S-

30 Analyse:

Beregnet: C 57,29 H 5,28 N 3,52

Fundet: C 56,7 H 5,3 N 3,4

Olie.

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
5 18	2,4-dichlor-phenyl	3-pyridyl	CN	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -S-

Analyse:

Beregnet: C 59,18 H 4,93 N 7,67

Fundet: C 58,7 H 4,6 N 7,5

Smeltepunkt 103-105°C.

10

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
15 19	2,4-dichlor-phenyl	3-pyridyl	-CONHC(CH ₃) ₃	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -S-

Analyse:

Beregnet: C 60,14 H 6,38 N 6,38

Fundet: C 59,8 H 6,1 N 6,2

Smeltepunkt 118-121°C.

20

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
25 20A	2,4-dichlor-phenyl	3-pyridyl	-CONHCH ₂ O COEt	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -S-

Analyse:

Beregnet: C 56,29 H 5,54 N 5,97

Fundet: C 56,2 H 5,2 N 6,2

Smeltepunkt 117-119°C.

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
5	20B	2,4-dichlor-phenyl	3-pyridyl -CONHCH ₂ COEt	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -S-

Analyse:

Beregnet: C 56,29 H 5,54 N 5,97

Fundet: C 56,0 H 5,4 N 5,5

10 Renhed 70%.

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
15	21A	2,4-dichlor-phenyl	3-pyridyl -CONH(CH ₂) ₂ OCCH ₃	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -S-

Analyse:

Beregnet: C 56,28 H 5,54 N 5,97

Fundet: C 56,3 H 5,5 N 5,8

20 Smeltepunkt 101-103°C.

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
25	21B	2,4-dichlor-phenyl	3-pyridyl -CONH(CH ₂) ₂ OCCH ₃	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -S-

Analyse:

Beregnet: C 56,28 H 5,54 N 5,97

Fundet: C 56,3 H 5,5 N 5,8

30 Smeltepunkt 130-131°C.

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
5	2,4-dichlor-phenyl	3-pyridyl	-COOEt	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-OCNHCH}_3 \end{array}$
Analyse:				
Beregnet: C 54,41 H 4,53 N 7,05				
Fundet: C 55,1 H 4,7 N 7,1				
10	Smeltepunkt 112-114°C			

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
15	2,4-dichlor-phenyl	3-pyridyl	-COOEt	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-OCNHCH}_3 \end{array}$
Analyse:				
Beregnet: C 54,41 H 4,53 N 7,05				
Fundet: C 54,4 H 5,3 N 6,7				
20	Glas			

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
25	3-pyridyl	2,4-dichlor-phenyl	COOCH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{S-} \end{array}$

Analyse:
 Beregnet C 53,27 H 4,44 N 3,27
 Fundet: C 53,1 H 4,6 N 3,6
 Smeltepunkt 83-85°C.

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
5	23B	3-pyridyl 2,4-dichlor- phenyl	COOCH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{S}- \end{array}$

Analyse:

Beregnet C 53,27 H 4,44 N 3,27

Fundet: C 53,1 H 4,7 N 3,2

Olie.

10

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
	24A	3-pyridyl 2,4-dichlor- phenyl	COOCH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{S}- \end{array}$

15 Analyse:

Beregnet C 51,47 H 4,51 N 6,32

Fundet: C 51,3 H 4,6 N 6,2

Smeltepunkt 107-109°C.

20

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
	24B	3-pyridyl 2,4-dichlor- phenyl	COOCH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{S}- \end{array}$

Analyse:

25 Beregnet C 51,47 H 4,51 N 6,32

Fundet: C 51,5 H 4,6 N 6,1

Olie.

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
25	3-pyridyl	2,4-dichlor-phenyl	COOCH ₃	ClCH ₂ CH ₂ S-

5

Analyse:

Beregnet C 50,43 H 3,96 N 3,4

Fundet: C 50,3 H 4,0 N 3,4

Smeltepunkt 84-86°C.

10

Eks. nr.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ³
26	3-pyridyl	2,4-dichlor-phenyl	COOCH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HCOCH}_2\text{CH}_2\text{S-} \end{array}$

15 Analyse:

Beregnet C 52,17 H 4,11 N 3,38

Fundet: C 52,2 H 4,2 N 3,3

Smeltepunkt 79-83°C.

20 EKSEMPEL 27

a) Virkning mod dunet vinmeldug (*Plasmopara viticola*, Pv. t)

Testen er en translaminar beskyttelsestest under anvendelse af blad-spray. De øvre overflader af bladene af hele vinplanter besprøjtes ved hjælp af en bevægelig sprøjteenhed. Den bevægelige sprøjteenhed leverer 620 l/ha, og koncentrationen af aktiv bestanddel beregnes til at give en påføringsmængde på 1 kg/ha. De nedre overflader af bladene inokuleres derefter op til 6 timer efter behandling med testforbindelsen ved besprøjtning med en vandig suspension indeholdende 10⁵ zoosporangier/ml. De inokulerede planter holdes i 24 timer i et rum med høj fugtighed, 4 dage ved normal drivhustemperatur og -fugtighed og returneres derefter til yderligere 24 timer ved høj fugtighed.

30

Bedømmelse baseres på procentdelen af bladareal, der er dækket med sporulering, sammenlignet med arealet på kontrolbladene.

b) Virkning mod grå vinskimmel (*Botrytis cinerea*; B.c.)

Testen er en direkte udryddelsestest under anvendelse af bladbesprøjtning. Den nedre overflade af de afklippede vinblade inokuleres ved på dem at pipettere 10 store dråber af en vandig suspension indeholdende 5×10^5 conidier/ml. De inokulerede blade opbevares utildækket natten over, i løbet af hvilken tid svampen er trængt gennem bladet, og der kan fremtræde en synlig nekrotisk læsion, hvor dråben blev anbragt. De inficerede regioner sprøjtes direkte med en dosering af 1 kg aktiv bestanddel pr. ha ved hjælp af en mobil sprøjteenhed som beskrevet under a). Efter at påsprøjtningen er tørret, dækkes bladene med en petriskål, og sygdommen lades udvikle sig under disse fugtige betingelser. Udstrækningen af den nekrotiske læsion ud over den oprindelige dråbe og graden af sporulering sammenlignes med kontrolbladenes.

c) Virkning mod sen kartoffelsyge (*Phytophthora infestans*; P.i.p.)

Testen måler den direkte beskyttende virkning af forbindelserne påført som bladspray. Der anvendes tomatplanter, cultivar Ailsa Craig, 1-15 cm høje, i monopotter. Planterne sprøjtes med en dosis på 1 kg aktiv bestanddel pr. ha under anvendelse af en mobil sprøjteenhed. Op til 6 timer efter behandlingen med testforbindelsen inokuleres planten derefter ved besprøjtning med en vandig suspension indeholdende 5×10^3 zoosporangier/ml. De inokulerede planter opbevares ved høj fugtighed i 3 dage. Bedømmelse baseres på sammenligning mellem sygdomsniveauerne på de behandlede planter og kontrolplanterne.

d) Virkning mod pudderagtig bygmeldug (*Erysiphe graminis*: E.g.)

Testen måler den direkte antisporende virkning af forbindelserne påført som bladspray. For hver forbindelse dyrkes ca. 40 bygfrøplanter til 1-bladsstadiet i en plastikpotte med steril pottekompost. Inokulering foretages ved at pudre blade med konidier af *Erysiphe*

graminis, spp. hordei. 24 timer efter inokulering sprøjtes frøplanterne med en opløsning af forbindelsen i en blanding af acetone (50%), overfladeaktivt middel (0,04%) og vand under anvendelse af en mobil sprøjteenhed som beskrevet under a) . Påføringsmængden er ækvi-
5 valent med 1 kg aktiv bestanddel pr. ha. Sygdomsbedømmelse foretages 5 dage efter behandling, idet det totale sporuleringsniveau på de behandlede planter sammenlignes med niveauet på kontrolplanterne.

e) Virkning mod pudderagtig æblemeldug (*Podsophaera leucotrica*; P.l.)

10 Testen er en direkte antisporeligningstest under anvendelse af blad-spray. De øvre overflader af bladene af hele æblefrøplanter inokuleres ved besprøjtning med en vandig suspension indeholdende 10^5 konidier/ml 2 dage før behandling med testforbindelsen. De inokulerede planter tørres med det samme og opbevares ved normale driv-
15 hustemperaturer og -fugtighed før behandling. Planterne sprøjtes med en dosis på 1 kg aktiv bestanddel pr. ha ved hjælp af en mobil sprøjteenhed. Efter tørring returneres planterne til et rum med normal temperatur og fugtighed i op til 9 dage efterfulgt af bedømmelse. Bedømmelsen er baseret på den procentdel af bladarealet, der er dækket af sporulering, sammenlignet med arealet på pladerne af kontrolplanterne.
20

f) Virkning mod jordnøddebladplet (*Cercospora arachidicola*; Ca)

Testen er en direkte udryddelsestest under anvendelse af bladspray. De øvre overflader af bladene af jordnøddeplanter (12-20 cm høje, monopotter) inokuleres ved besprøjtning med en vandig suspension
25 indeholdende 10^5 konidier/ml 4 timer før behandling med testforbindelsen. De inokulerede planter opbevares ved høj fugtighed og får derefter lov at tørre i tiden mellem inokulering og behandling ved besprøjtning med en dosis på 1 kg aktiv bestanddel pr. ha ved hjælp af en mobil sprøjteenhed. Efter besprøjtning flyttes planterne til et
30 fugtigt rum ved 25-28°C i en yderligere periode på op til 10 dage. Bedømmelse baseres på en sammenligning mellem sygdomsniveauerne på de behandlede planter og kontrolplanterne.

Den udstrækning af sygdomsregulering, der opnås i disse tests, udtrykkes som en reguleringsværdi anført i tabel 2 herunder; over 80% sygdomsregulering gives værdien 2 efter testen; regulering på mellem 50 og 80% gives værdien 1 efter testen.

5

TABEL 2

Forbindelse fra eksempel nr.	Over 50% sygdomsregulering opnået i de anførte tests
	1A Pip (1) Eg (2) Pl (2)
10	1B Bc (1) Eg (2) Pl (1)
	2 Pip (1) Pl (2) Ca (1)
	3A Pip (1)
	4A Pip (1)
	5B Bc (2) Eg (2)
15	5C Eg (2)
	6A Bc (1) Pip (1) Eg (2)
	6B Pip (1) Eg (2)
	7 Pvt (1) Pip (1) Pl (2)
	8A Eg (2) Pl (1)
20	8B Eg (2)
	9A Pl (2)
	9B Pl (2)
	10A Eg (1)
	10B Eg (1)
25	11A Eg (2)
	11B Eg (1)
	12A Eg (2)
	12B Eg (2) Pl (1)
	13A Eg (2) Pl (2)
30	13B Eg (2)
	13C Eg (2)
	14 Pvt (1) Pip (1) Eg (2)
	16A Pvt (1) Bc (1) Eg (2) Pl (2)
	18 Eg (2) Pl (2)
35	19 Eg (1) Pl (2)
	20A Pl (1)

	20B	P1 (2)
	21A	P1 (2)
	21B	P1 (1)
	22A	Eg (1)
5	22B	P1 (1)
	23A	Eg (1) P1 (2)
	23B	P1 (2)
	24A	Eg (1) P1 (2)
	24B	Eg (1) P1 (2)
10	25	Pvt (1) Bc (1) Eg (1) P1 (2)
	26	Eg (1) P1 (2)

PATENTKRAV

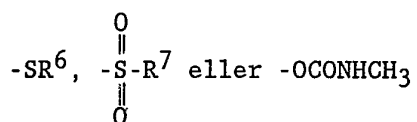
1. 3-Pyridylethanderivat med den almene formel I



15

eller et syreadditionssalt eller CuCl_2 -complex deraf, hvor én af Ar^1 og Ar^2 er en 3-pyridylgruppe, og den anden af Ar^1 og Ar^2 er en 3-pyridyl-, phenyl- eller 2,4-dichlorphenylgruppe; R^2 er cyano, $-\text{COO}(\text{C}_{1-4}\text{-alkyl})$ eller en gruppe $-\text{CONHR}^4$, hvor R^4 er C_{1-4} -alkyl, der eventuelt er substitueret med C_{1-4} -alkoxycarbonyl eller methylcarbo-

20 nyloxy; R^3 er hydroxy eller en gruppe



25 hvor R^6 er C_{1-4} -alkyl, der eventuelt er substitueret med en hydroxygruppe, et halogenatom, en formyloxygruppe, en C_{1-4} -alkylcarbonyloxygruppe, en C_{1-4} -alkoxycarbonylgruppe, en C_{1-4} -alkylaminocarbonyloxygruppe eller en phenylgruppe, eller en phenylgruppe, der eventuelt er substitueret med et halogenatom; og R^7 er C_{1-4} -alkyl, der eventuelt

30 er substitueret med en phenylgruppe.

2. Forbindelse ifølge krav 1,
k e n d e t e g n e t ved, at én af Ar¹ og Ar² er 3-pyridyl, og den
— anden af Ar¹ og Ar² er 2,4-dichlorphenyl.

3. Forbindelse ifølge krav 1 eller 2,
5 k e n d e t e g n e t ved, at R² er -COO(C₁₋₄-alkyl).

4. Forbindelse ifølge et hvilket som helst af kravene 1-3,
k e n d e t e g n e t ved, at R³ er hydroxy eller en gruppe

-SR⁶

10 hvor R⁶ er C₁₋₄-alkyl eller phenyl, der eventuelt er substitueret
med et halogenatom.

5. Fungicidt præparat,
k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder et 3-pyridylethanderi-
vat ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4 i kombination med
mindst én bærer.

15 6. Præparat ifølge krav 5,
k e n d e t e g n e t ved, at det omfatter mindst to bærere, af
hvilke mindst én er et overfladeaktivt middel.

7. Fremgangsmåde til bekæmpelse af svampe på et sted,
k e n d e t e g n e t ved, at der til stedet påføres en forbindelse
20 ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4 eller et præparat ifølge
krav 5 eller 6.