

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-508309

(P2004-508309A)

(43) 公表日 平成16年3月18日(2004.3.18)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>CO7D 413/04</b>	CO7D 413/04	4CO63
<b>AO1N 43/80</b>	AO1N 43/80 101	4HO11
<b>// CO7B 61/00</b>	CO7B 61/00 300	4HO39

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 64 頁)

(21) 出願番号	特願2002-524317 (P2002-524317)	(71) 出願人	301040648 コーリア リサーチ インスティテュート オブ ケミカル テクノロジー 大韓民国 デジョン 305-343 ユ ースンーク ヤンードン 100
(86) (22) 出願日	平成13年9月5日 (2001.9.5)	(74) 代理人	100102842 弁理士 葛和 清司
(85) 翻訳文提出日	平成15年3月7日 (2003.3.7)	(72) 発明者	リュウ, ユンケル 大韓民国 デジョンシ 305-503 、ユースンーク、ソンカンードン、ハンマ ウル アパート. #111-807
(86) 国際出願番号	PCT/KR2001/001500	(72) 発明者	キム, ヒョンレイ 大韓民国 デジョンシ 305-503 、ユースンーク、ソンカンードン、ハンマ ウル アパート. #111-807
(87) 国際公開番号	W02002/019825		最終頁に続く
(87) 国際公開日	平成14年3月14日 (2002.3.14)		
(31) 優先権主張番号	2000-52917		
(32) 優先日	平成12年9月7日 (2000.9.7)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(81) 指定国	EP (IT), AU, CN, JP, US		

(54) 【発明の名称】 除草活性を持った5-ベンジルオキシメチル-1, 2-イソオキサゾリン誘導体

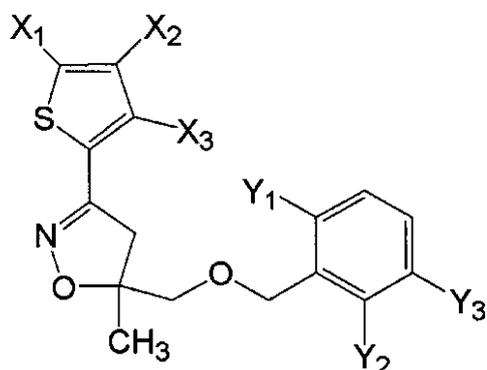
## (57) 【要約】

本発明は、5-ベンジルオキシメチル-1, 2-イソオキサゾリン誘導体、その製造方法及びその除草剤としての使用を提供する。本発明の5-ベンジルオキシメチル-1, 2-イソオキサゾリン誘導体は、田の条件でイネに対する薬害が微小で、各種雑草に対する除草活性が優れるだけでなく、低い濃度で高い除草効果を示し、安全性が高い田の除草剤として使用できる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記化学式 1

【化 1】  
化学式 1

10

式中、 $X_1$ 、 $X_2$  及び  $X_3$  は、各々独立して H、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、ハロゲン原子、 $-OCH_3$  または  $-NO_2$  であり（但し、 $X_1$ 、 $X_2$  及び  $X_3$  の少なくとも一つは H 以外である）、並びに、 $Y_1$ 、 $Y_2$  及び  $Y_3$  は、各々独立して H または F である、  
で表される 5 - ベンジルオキシメチル - 1, 2 - イソオキサゾリン誘導体。

20

## 【請求項 2】

$X_1$  及び  $X_2$  が独立して H、ハロゲン原子、または  $-CH_3$  であり、 $X_3$  が  $-CH_3$ 、ハロゲン原子または  $-NO_2$  であり、並びに  $Y_1$ 、 $Y_2$  及び  $Y_3$  中の少なくとも一つが F であることを特徴とする請求項 1 に記載の誘導体。

## 【請求項 3】

- 1) 5 - ベンジルオキシ - 5 - メチル - 3 - ( 2 - メチルチオフェン 5 - イル ) - 1, 2 - イソオキサゾリン、
- 2) 5 - ( 2 - フルオロベンジル ) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - ( 2 - メチルチオフェン - 5 - イル ) - 1, 2 - イソオキサゾリン、
- 3) 5 - ( 3 - フルオロベンジル ) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - ( 2 - メチルチオフェン - 5 - イル ) - 1, 2 - イソオキサゾリン、
- 4) 5 - ( 2, 6 - ジフルオロベンジル ) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - ( 2 - メチルチオフェン - 5 - イル ) - 1, 2 - イソオキサゾリン、
- 5) 5 - ベンジルオキシメチル - 5 - メチル - 3 - ( 4 - メチルチオフェン - 5 - イル ) - 1, 2 - イソオキサゾリン、
- 6) 5 - ( 2 - フルオロベンジル ) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - ( 4 - メチルチオフェン - 5 - イル ) - 1, 2 - イソオキサゾリン、
- 7) 5 - ( 3 - フルオロベンジル ) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - ( 4 - メチルチオフェン - 5 - イル ) - 1, 2 - イソオキサゾリン、
- 8) 5 - ( 2, 6 - ジフルオロベンジル ) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - ( 4 - メチルチオフェン - 5 - イル ) - 1, 2 - イソオキサゾリン、
- 9) 5 - ベンジルオキシメチル - 5 - メチル - 3 - ( 2 - プロモチオフェン - 5 - イル ) - 1, 2 - イソオキサゾリン、
- 10) 5 - ( 3 - フルオロベンジル ) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - ( 2 - プロモチオフェン - 5 - イル ) - 1, 2 - イソオキサゾリン、
- 11) 5 - ( 2, 6 - ジフルオロベンジル ) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - ( 2 - プロモチオフェン - 5 - イル ) - 1, 2 - イソオキサゾリン、
- 12) 5 - ベンジルオキシメチル - 5 - メチル - 3 - ( 2, 4 - ジメチルチオフェン - 5 - イル ) - 1, 2 - イソオキサゾリン、

30

40

50

- 13) 5 - (2 - フルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (2, 4 - ジメチルチオフエン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリン、
- 14) 5 - (3 - フルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (2, 4 - ジメチルチオフエン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリン、
- 15) 5 - (2, 6 - ジフルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (2, 4 - ジメチルチオフエン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリン、
- 16) 5 - (2 - フルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (4 - クロロチオフエン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリン、
- 17) 5 - (2, 6 - ジフルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (4 - クロロチオフエン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリン、
- 18) 5 - (3 - フルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (4 - プロモチオフエン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリン、
- 19) 5 - (2, 6 - ジフルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (4 - プロモチオフエン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリン、
- 20) 5 - (3 - フルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (4 - メトキシチオフエン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリン、
- 21) 5 - (2, 6 - ジフルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (4 - メトキシチオフエン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリン、
- 22) 5 - (2, 6 - ジフルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (4 - プロモ - 2 - クロロチオフエン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリン、
- 23) 5 - (2, 6 - ジフルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (2 - ニトロチオフエン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリン、及び
- 24) 5 - (2, 6 - ジフルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (4 - メチル - 2 - ニトロチオフエン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリンからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の誘導体。

10

20

30

## 【請求項 4】

田の作物であるイネの、ECHOR (Echinochloa crus-galli var. oryzucola)、SCPJU (Scirpus juncooides ROXB)、MOOVA (Monochoria vaginalis PRESL)、CYPSE (Cyperus serotinus ROTTB)、及び SAGPY (Sagittaria pygmaea MIQ) を含む雑草に対して除草活性を持つことを特徴とする請求項 1 に記載の誘導体。

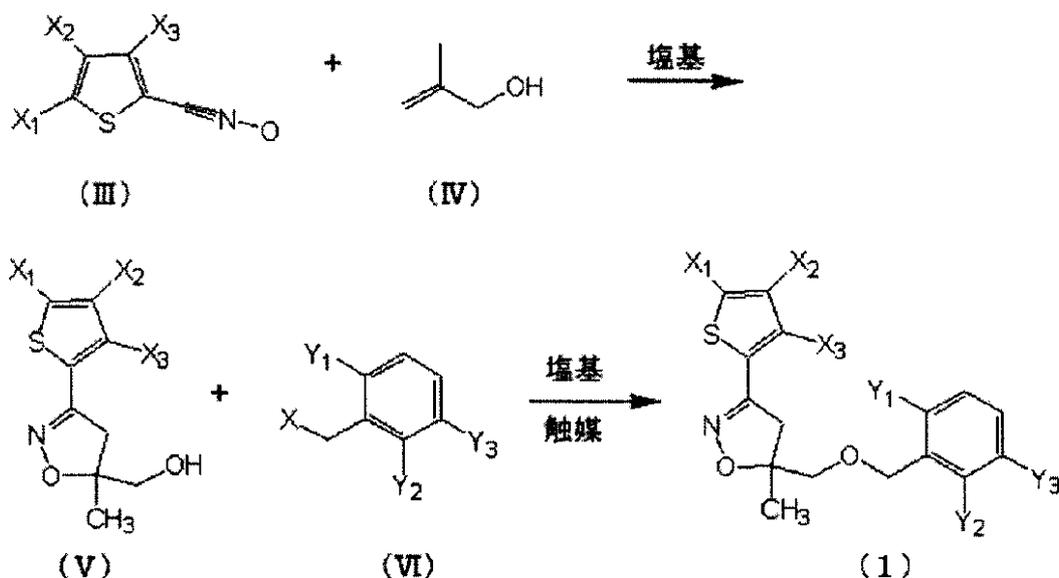
## 【請求項 5】

a) 化学式 III の化合物と化学式 IV の 2 - メチル - 2 - プロペン - 1 - オールを塩基存在下で、1, 3 - 双極子環化付加反応させ、化学式 V の中間体を製造する段階、及び

b) 化学式 V の中間体及び化学式 VI の化合物を、塩基存在下で触媒が存在または存在しない状態で反応させる段階を含む、請求項 1 に記載の 5 - ベンジルオキシメチル - 1, 2 - イソオキサゾリン誘導体の製造方法。

## 【化2】

## スキーム1



10

(式中、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$  及び  $Y_3$  は、前記で定義したものと同様に、 $X$  はハロゲン、メタンスルホニルオキシまたはトルエンスルホニルオキシを示す。)

20

## 【請求項6】

段階 a) の塩基が、トリエチルアミン、トリメチルアミン及びジイソプロピルエチルアミンを含む有機塩基、及び  $K_2CO_3$ 、 $CaCO_3$  及び  $Na_2CO_3$  を含む無機塩基からなる群から選択されたものであることを特徴とする請求項5に記載の製造方法。

## 【請求項7】

反応が、 $C_1 \sim C_4$  のアルコール、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジメチルホルムアミド及びジメチルアセトアミドからなる群から選択された有機溶媒存在下で行なわれることを特徴とする請求項5に記載の製造方法。

## 【請求項8】

段階 b) の塩基が、金属ヒドライド、金属アルコキシド、金属アミドまたは金属アルキルアミド及びアルキル金属からなる群から選択されたことを特徴とする請求項5に記載の製造方法。

30

## 【請求項9】

段階 b) の塩基が、リチウムヒドライド、カルシウムヒドライド、ナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムアミド、リチウムジイソプロピルアミド及び *t*-ブチルリチウムからなる群から選択されたことを特徴とする請求項5に記載の製造方法。

## 【請求項10】

段階 b) の触媒が、 $I_2$ 、 $NaI$ 、 $KI$  及びテトラブチルヨウ化アンモニウムからなる群から選択されたことを特徴とする請求項5に記載の製造方法。

40

## 【請求項11】

請求項1に記載の5-ベンジルオキシメチル-1,2-イソオキサゾリン誘導体を有効成分として有効量含む、除草剤組成物。

## 【請求項12】

組成物が、田の作物であるイネの、田の雑草である *ECHOR* (*Echinochloa crus-galli* var. *oryzicola*)、*SCPJU* (*Scirpus juncoides* ROXB)、*MOOVA* (*Monochoria vaginalis* PRESL)、*CYPSE* (*Cyperus serotinus* ROTTB)、及び *SAGPY* (*Sagittaria pygmaea* MIQ) を防除することを特徴とす

50

る請求項 11 に記載の除草剤組成物。

【請求項 13】

前記組成物が、一種または二種以上の既知の除草剤、殺虫剤、殺菌剤、駆虫剤、植物生育促進剤、肥料または他の農業用化合物をさらに含む請求項 11 に記載の除草剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

技術分野

本発明は、新規な 5 - ベンジルオキシメチル - 1 , 2 - イソオキサゾリン誘導体、該誘導体の製造方法及び該誘導体の除草剤としての使用に関するものである。

【0002】

従来技術

一般的に、5 - ベンジルオキシメチル - 1 , 2 - イソオキサゾリン構造を持った化合物は、除草剤として有効であると知られている。例えば、米国特許第 4 , 983 , 210 号（特許文献 1 参照）には、除草剤として、3 - 置換 - 5 - ベンジルオキシメチル - 1 , 2 - イソオキサゾリン誘導体が開示されている。該置換体は、チエニル、アルキル、ハロアルキル、シクロアルキル、フェニルまたは置換されたフェニル、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロチオフェニル、ピロリジニル、フラニル、ピロリル及びピリジル基からなる群の中から選択されたものである。また、米国特許第 4 , 983 , 210 号（特許文献 1 参照）には、高地の温室条件下でのアブラナやひまわり等の作物に選択性を示し雑草防除力がある化合物が開示されている。

10

20

【0003】

また、米国特許第 5 , 262 , 388 号（特許文献 2 参照）には、3 - 位置にニトロフェニル基が置換された 5 - ベンジルオキシメチル - 1 , 2 - イソオキサゾリン誘導体が開示されている。特開平 09 - 143 , 171 号（特許文献 3 参照）には、3 位置がカルボニル基に置換された 5 - ベンジルオキシメチル - 1 , 2 - イソオキサゾリン誘導体が開示されている。しかしながら、高い除草活性と農作物に対する高い選択性を持った薬剤の開発が求められている。

【0004】

本発明は、化学式 1 の化合物の製造に関するものである。前記化合物は、除草剤として開発されたことはなく、イネのような農作物に対してさらに向上した除草活性及び選択性を持っている。

30

【0005】

【特許文献 1】

米国特許第 4 , 983 , 210 号

【特許文献 2】

米国特許第 5 , 262 , 388 号

【特許文献 3】

特開平 09 - 143 , 171 号

【0006】

発明の開示

本発明の目的は、化学式 1 の新規な 5 - ベンジルオキシメチル - 1 , 2 - イソオキサゾリン誘導体を提供することである。

40

【0007】

本発明の他の目的は、前記誘導体の製造方法を提供することである。

【0008】

本発明のまた他の目的は、前記誘導体を有効成分として含む田の除草剤を提供することである。

【0009】

本発明の除草剤用組成物は、田の雑草に対する高い除草活性及びイネに対する高い選択性を持っている。

50

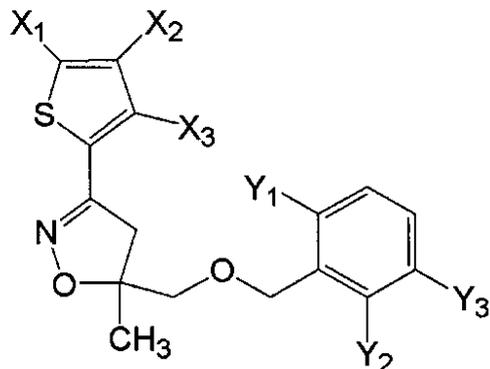
## 【0010】

本発明は、除草活性を持った下記一般式1の5-ベンジルオキシメチル-1,2-イソオキサゾリン誘導体、該誘導体の製造方法及び該誘導体を有効成分とする除草剤を提供する。

## 【0011】

化学式1

## 【化3】



10

## 【0012】

(式中、 $X_1$ 、 $X_2$  及び  $X_3$  は、各々独立してH、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、ハロゲン原子、 $-OCH_3$  または  $-NO_2$  であり(但し、 $X_1$ 、 $X_2$  及び  $X_3$  の少なくとも一つはH以外である)、 $Y_1$ 、 $Y_2$  及び  $Y_3$  は各々独立してHまたはFである。)

20

## 【0013】

好ましい化学式1の化合物を下記に示す。

- 1) 5-ベンジルオキシ-5-メチル-3-(2-メチルチオフェン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリン(例1)、
- 2) 5-(2-フルオロベンジル)オキシメチル-5-メチル-3-(2-メチルチオフェン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリン(例2)、
- 3) 5-(3-フルオロベンジル)オキシメチル-5-メチル-3-(2-メチルチオフェン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリン(例3)、
- 4) 5-(2,6-ジフルオロベンジル)オキシメチル-5-メチル-3-(2-メチルチオフェン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリン(例4)、
- 5) 5-ベンジルオキシメチル-5-メチル-3-(4-メチルチオフェン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリン(例5)、

30

## 【0014】

- 6) 5-(2-フルオロベンジル)オキシメチル-5-メチル-3-(4-メチルチオフェン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリン(例6)、
- 7) 5-(3-フルオロベンジル)オキシメチル-5-メチル-3-(4-メチルチオフェン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリン(例7)、
- 8) 5-(2,6-ジフルオロベンジル)オキシメチル-5-メチル-3-(4-メチルチオフェン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリン(例8)、
- 9) 5-ベンジルオキシメチル-5-メチル-3-(2-プロモチオフェン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリン(例9)、
- 10) 5-(3-フルオロベンジル)オキシメチル-5-メチル-3-(2-プロモチオフェン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリン(例10)、

40

## 【0015】

- 11) 5-(2,6-ジフルオロベンジル)オキシメチル-5-メチル-3-(2-プロモチオフェン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリン(例11)、
- 12) 5-ベンジルオキシメチル-5-メチル-3-(2,4-ジメチルチオフェン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリン(例12)、

50

13) 5 - (2 - フルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (2, 4 - ジメチルチオフエン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリン (例 13)、

14) 5 - (3 - フルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (2, 4 - ジメチルチオフエン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリン (例 14)、

15) 5 - (2, 6 - ジフルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (2, 4 - ジメチルチオフエン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリン (例 15)、

【0016】

16) 5 - (2 - フルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (4 - クロロチオフエン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリン (例 16)、

17) 5 - (2, 6 - ジフルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (4 - クロロチオフエン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリン (例 17)、

18) 5 - (3 - フルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (4 - プロモチオフエン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリン (例 18)、

19) 5 - (2, 6 - ジフルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (4 - プロモチオフエン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリン (例 19)、

20) 5 - (3 - フルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (4 - メトキシチオフエン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリン (例 20)、

【0017】

21) 5 - (2, 6 - ジフルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (4 - メトキシチオフエン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリン (例 21)、

22) 5 - (2, 6 - ジフルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (4 - プロモ - 2 - クロロチオフエン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリン (例 22)、

23) 5 - (2, 6 - ジフルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (2 - ニトロチオフエン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリン (例 23)、及び

24) 5 - (2, 6 - ジフルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (4 - メチル - 2 - ニトロチオフエン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリン (例 24)。

【0018】

本発明の化合物の製造方法は、下記スキーム 1 に示したように、

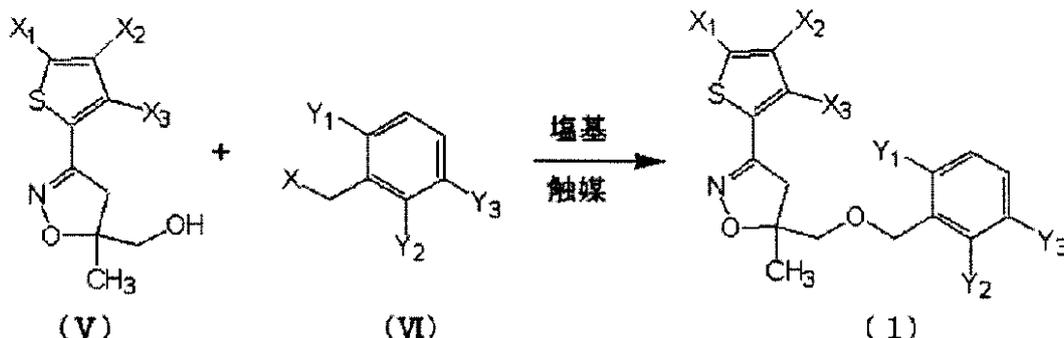
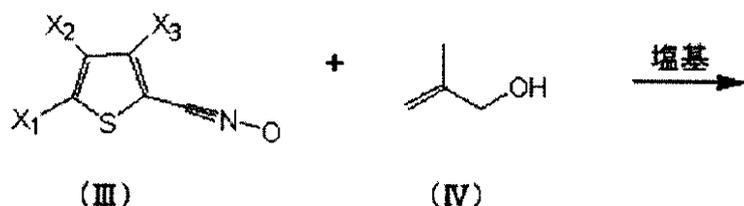
a) III の化合物と化学式 IV の 2 - メチル - 2 - プロペン - 1 - オールを塩基存在下で、3 - 双極子環化付加反応 (1, 3 - dipolar cycloaddition) させて化学式 V の中間体を製造する段階、及び

b) 化学式 V の中間体及び化学式 VI の化合物を塩基存在下で触媒が存在または存在しない状態で反応させる段階で行える。

【0019】

スキーム 1

【化 4】



10

20

30

40

50

## 【0020】

(式中、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>及びY<sub>3</sub>は、前記で定義したものと同様に、Xはハロゲン、メタンスルホニルオキシまたはトルエンスルホニルオキシを示す。)

## 【0021】

本発明の5-ベンジルオキシメチル-1,2-イソキサゾリン誘導体の製造方法に対する具体的な反応は、下記に記述した通りである。

段階a) 中間体Vの製造

段階a)で化学式IIIの化合物と化学式IVの2-メチル-2-プロペン-1-オールを1,3-双極子環化付加反応させ化学式Vの中間体を製造する。

## 【0022】

前記反応は、塩基を含有した適当な有機溶媒下で行なうことが好ましい。

## 【0023】

適当な塩基の例としては、トリエチルアミン、トリメチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンのような有機塩基、及びK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>またはNaCO<sub>3</sub>のような無機塩基を含む。

## 【0024】

有機溶媒は、その範囲を限定しないが、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルコール、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジメチルホルムアミド及びジメチルアセトアミドを使用することが好ましい。

## 【0025】

段階b) 5-ベンジルオキシメチル-1,2-イソキサゾリン誘導体の製造

段階b)では、化学式Vの中間体と化学式VIの化合物を反応させて本発明の化合物を製造する。

## 【0026】

前記反応は、塩基を含有した適当な有機溶媒下で行なうことが好ましい。

段階b)で適当な塩基の例としては、ナトリウムヒドライド、リチウムヒドライド及びカルシウムヒドライドのような金属ヒドライド、ナトリウムアルコキシド及びカリウムアルコキシドのような金属アルコキシド、リチウムアミド及びリチウムジイソプロピルアミドのような金属アミドまたは金属アルキルアミド、及びt-ブチルリチウムのようなアルキル金属を含む。

## 【0027】

有機溶媒としては、前記記述した溶媒を使用できる。

## 【0028】

前記反応は、触媒を添加しない状態で行なうことができ、 $I_2$ 、 $NaI$ 、 $KI$ 及びテトラブチルヨウ化アンモニウム存在下で行なうことが好ましい。

【0029】

本発明の好ましい例によると、化学式1の化合物は低い処理量でも田の雑草に対して十分に高い除草活性を示している、イネ、特に移植イネに対する優れた選択性を示す。したがって、本発明の化合物は特に移植イネに対する有用で安全な除草剤として使用できる。

【0030】

より詳細には、本発明の化合物は、ECHOR (Echinochloa crus-galli var. oryzucola)、SCPJU (Scirpus juncoi des ROXB)、MOOVA (Monochoria vaginalis PRESL)、CYPSE (Cyperus serotinus ROTTB)、及びSAGPY (Sagittaria pygmaea MIQ)を含む田の雑草、特にCHOR及びMOOVAを含む田の雑草に対して顕著に高い除草活性を示している。したがって、本発明の化合物は、すでに報告されている除草剤と比較して、田のイネに対する強い安全性とイネと田の雑草に対する選択性を持った除草剤として効果的に使用できる。

10

【0031】

田の雑草を調節するために本発明の化学式1の化合物を直接的に使用でき、また有効成分として化学式1の化合物及び製薬的に許容可能な担体を含む除草用組成物を提供する。本発明の化合物を含んだ除草用組成物は、湿潤剤、乳化剤、粒剤、ダスタブルパウダー (dustable powder)、水溶性液剤、湿潤性粒剤、水分散性粒剤等の形態で剤形化できる。

20

【0032】

前記除草用組成物は、剤形化において一種または二種以上の本発明の活性化合物と固体または液体担体を含むことが好ましい。

【0033】

適当な担体としては、ベントナイト、モンモリロナイト、滑石、珪藻土、雲母、石膏、 $CaCO_3$ 、アパタイト及びシリコン水酸化物のような無機粉末、大豆粉、小麦粉、おがくず、タバコ、澱粉及び結晶性セルロースのような有機粉末、ケトン系高分子樹脂、アルミナ及び蜜蝋を使用できる。

【0034】

適当な液体担体としては、メタノール、エタノール、エチレングリコール及びベンジルアルコールのようなアルコール、トルエン、ベンゼン、キシレン及びメチルナフタレンのような芳香族炭化水素、クロロホルム及びテトラクロロメタンのようなハロゲン化炭化水素、ジオキサン及びテトラヒドロフランのようなエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン及びシクロヘキサノンのようなケトン類、エチルアセテート、ブチルアセテート及びエチレングリコールアセテートのようなエステル類、ジメチルホルムアミドのようなアミド類、アセトニトリルのようなニトリル類、エチレングリコールのようなエーテルアルコール類、ジエチルエーテル等及び水を使用できる。

30

【0035】

適当な界面活性剤としては、セチルトリメチル臭化アンモニウムのような陽イオン界面活性剤、アルカリ金属、アルカリ土類金属及びアルキルアリルスルホン酸、アルキルオキシスルホン酸、アルキルスルホン酸のアンモニウム塩のような陰イオン界面活性剤、及び脂肪族アルコール類、ひまし油、ナフタレンまたはナフタレンスルホン酸フェノールまたはホルムアルデヒドの縮合生成物のような非イオン性界面活性剤を使用する。

40

【0036】

例えば、本発明の除草用組成物は、分散溶液、粉末、懸濁液、分散剤、界面活性剤、オイル分散剤、ペーストまたは分散による粒子の形態で直接的に適用できる。

【0037】

本発明の組成物は、湿潤剤、粒剤または乳化剤で使用できる。このような剤形は、最終製品に対して本発明の化合物を1~50重量%含有することが好ましい。

50

## 【0038】

液体水和剤または水和性粒剤に製造する場合、最終製品に対して本発明の化合物を2～40重量%含有することが好ましい。

## 【0039】

さらに、本発明の化合物は、必要に応じて除草活性を向上させ、除草スペクトルを広げ、そして相乗効果を達成するために、一種または二種以上の既知の除草剤、殺虫剤、殺菌剤、駆虫剤、植物生育促進剤、肥料または他の農業用加工物を混合して使用できる。補完的な有用な除草剤の例として、3-イソプロピル-1H-2,1,3-ベンゾチアジアジン-4(3H)オン-2,2-ジオキサイド(ペンタゾン)、メチル-2-[3-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)ウレイドスルホニル]ベンゾエート(bensulfuron-methyl, Londax)、エチル-5-[3-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)ウレイドスルホニル]-1-メチルピラゾール-4-カーボニルレイト(pyrazosulfuron-ethyl, NC-311)のようなN-(ヘテロアリルアミノカルボニル)ベンゼンスルホン酸アミド類等がある。

10

さらに、本発明の除草剤用組成物は、一種または二種以上の、付加的な既知の除草剤、殺虫剤、殺菌剤、駆虫剤、植物生育促進剤、肥料または他の農業用化合物をさらに含む。

## 【0040】

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例を通して本発明をさらに詳細に説明する。これらの実施例は、どこまでも本発明をより詳細に説明するためのもので、これらの実施例によって本発明の範囲が限定されるものではない。本発明の思想および目的の範囲内で改変が可能なことは、当業界で通常の知識を持った者において自明なことである。

20

## 【0041】

例1：5-ベンジルオキシメチル-5-メチル-3-(2-メチルチオフエン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリンの製造

(1-1) 5-ヒドロキシメチル-5-メチル-3-(2-メチルチオフエン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリンの製造

メタノール30mlに2-メチルチオフエン-5-カルボキサルデヒド(carboxaldehyde)(1.0mmol)とヒドロキシルアミン塩酸塩(1.0mmol)を溶解させ、常温で水酸化ナトリウム水溶液(1.1mmol)3mlを滴下した後、1時間攪拌した。反応の完了は、TLCを通して確認した。氷水(100ml)を加えて生成された沈殿物の2-メチルチオフエン-5-カルボキサルデヒドのオキシムを収得し、乾燥させた後、ジメチルホルムアミド(20ml)に溶解させた。該溶液にN-クロロスクシンイミド(1.0mmol)を常温で少しずつ加えて1時間攪拌し、2-メチルチオフエン-5-カルボキサルデヒドのヒドロキシモイルクロライドを収得した。反応が完了後、これを氷水(100ml)に滴下し、ジクロロメタン(100ml)で抽出した。得られた有機層を塩水(50ml)で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。前記濾過液を減圧下で濃縮した。得られた残留物の(2-メチルチオフエン-5-カルボキサルデヒドヒドロキシモイルクロライド)をジクロロメタン(200ml)に溶解させ、該溶液をトリエチルアミド(1mmol)を含有したジメチルホルムアミドと2-メチル-2-プロペン-1-オール(2.0mmol)の溶液に添加し、該混合物を30分間攪拌した。

30

40

## 【0042】

反応完結後、前記反応混合物を100mlの氷水に入れ、150mlジクロロメタンで抽出した。得られた有機層をNaCl溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで濃縮させた後、これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(エチルアセテート:n-ヘキサン=1:5、v/v)で分離して中間体化合物の5-ヒドロキシメチル-5-メチル-3-(2-メチルチオフエン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリンを収得した。

## 【0043】

(1-2) 5-ベンジルオキシル-5-メチル-3-(2-メチルチオフエン-5-イ

50

ル) - 1, 2 - イソオキサゾリンの製造

ジメチルホルムアミド (20 ml) に 5 - ヒドロキシメチル - 5 - メチル - 3 - (2 - メチルチオフェン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリン (1.0 mmol) が溶解された溶液にナトリウムヒドライドをゆっくり加えて、0 で 30 分間攪拌した。該溶液にジメチルホルムアミドとベンジルククロライド (1.1 mmol) の溶液を滴下させた後、2 時間攪拌した。反応を完結させた後、反応混合物を 100 ml の氷水に入れ、150 ml ジクロロメタンで抽出した。得られた有機層を水溶性 NaCl 溶液で洗浄して無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、減圧下で乾燥した。

【0044】

前記残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (エチルアセテート : ヘキサン = 1 : 5、v/v) を利用して 5 - ベンジルオキシメチル - 5 - メチル - 3 - (2 - メチルチオフェン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリンを得た。 10

【0045】

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$  : 1.46 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 2.95 (d, 1H,  $J = 16.5\text{ Hz}$ ), 3.40 (d, 1H,  $J = 16.5\text{ Hz}$ ), 3.52 (dd, 2H,  $J = 10.0, 13.0\text{ Hz}$ ), 4.60 (s, 2H), 6.68 (d, 1H,  $J = 3.5\text{ Hz}$ ), 6.93 (d, 1H,  $J = 3.5\text{ Hz}$ ), 7.24 - 7.36 (m, 5H) 20

【0046】

例 2 : 5 - (2 - フルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (2 - メチルチオフェン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリンの製造

ベンジルククロライドの代わりに 2 - フルオロベンジルククロライドを使用することを除いて、例 1 と同様な方法で 5 - (2 - フルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (2 - メチルチオフェン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリンを製造した。

【0047】

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$  : 1.46 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 2.96 (d, 1H,  $J = 16.5\text{ Hz}$ ), 3.41 (d, 1H,  $J = 16.5\text{ Hz}$ ), 3.55 (dd, 2H,  $J = 10.0, 14.0\text{ Hz}$ ), 4.66 (s, 2H), 6.67 - 6.70 (m, 1H), 7.01 - 7.39 (m, 5H) 30

【0048】

例 3 : 5 - (3 - フルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (2 - メチルチオフェン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリンの製造

ベンジルククロライドの代わりに 3 - フルオロベンジルククロライドを使用することを除いて、例 1 と同様な方法で 5 - (3 - フルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (2 - メチルチオフェン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリンを製造した。

【0049】

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$  : 1.45 (s, 3H), 2.47 (s, 3H), 2.95 (d, 1H,  $J = 16.5\text{ Hz}$ ), 3.40 (d, 1H,  $J = 16.5\text{ Hz}$ ), 3.54 (dd, 2H,  $J = 10.0, 13.8\text{ Hz}$ ), 4.65 (s, 2H), 6.68 (d, 1H,  $J = 3.5\text{ Hz}$ ), 6.93 (d, 1H,  $J = 3.5\text{ Hz}$ ), 6.92 - 7.41 (m, 4H) 40

【0050】

例 4 : 5 - (2, 6 - ジフルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (2 - メチルチオフェン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリンの製造 50

ベンジルクロライドの代わりに2,6-ジフルオロベンジルクロライドを使用することを除いて、例1と同様な方法で5-(2,6-ジフルオロベンジル)オキシメチル-5-メチル-3-(2-メチルチオフェン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリンを製造した。

【0051】

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 1.46 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 2.96 (d, 1H,  $J = 16.5\text{ Hz}$ ), 3.41 (d, 1H,  $J = 16.5\text{ Hz}$ ), 3.55 (dd, 2H,  $J = 10.0, 14.0\text{ Hz}$ ), 4.66 (s, 2H), 6.67 - 6.70 (m, 1H), 7.01 - 7.39 (m, 5H)

【0052】

例5: 5-ベンジルオキシメチル-5-メチル-3-(4-メチルチオフェン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリンの製造

2-メチルチオフェン-5-カルボキサルデヒドの代わりに3-メチルチオフェン-2-カルボキサルデヒドを使用することを除いて、例1と同様な方法で化合物を製造した。

【0053】

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 1.45 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 3.00 (d, 1H,  $J = 16.5\text{ Hz}$ ), 3.44 (d, 1H,  $J = 16.5\text{ Hz}$ ), 3.51 (dd, 2H,  $J = 10.0, 14.2\text{ Hz}$ ), 4.59 (s, 2H), 6.86 (d, 1H,  $J = 5.1\text{ Hz}$ ), 7.22 (d, 1H,  $J = 5.1\text{ Hz}$ ), 7.23 - 7.33 (m, 5H)

【0054】

例6: 5-(2-フルオロベンジル)オキシメチル-5-メチル-3-(4-メチルチオフェン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリンの製造

2-メチルチオフェン-5-カルボキサルデヒド及びベンジルクロライドの代わりに3-メチルチオフェン-2-カルボキサルデヒドを使用することを除いて、例1と同様な方法で化合物を製造した。

【0055】

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 1.47 (s, 3H), 2.45 (s, 3H), 3.02 (d, 1H,  $J = 16.5\text{ Hz}$ ), 3.46 (d, 1H,  $J = 16.5\text{ Hz}$ ), 3.57 (dd, 2H,  $J = 10.0, 15.4\text{ Hz}$ ), 4.67 (s, 2H), 6.88 - 7.43 (m, 6H)

【0056】

例7: 5-(3-フルオロベンジル)オキシメチル-5-メチル-3-(4-メチルチオフェン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリンの製造

2-メチルチオフェン-5-カルボキサルデヒド及びベンジルクロライドの代わりに3-メチルチオフェン-2-カルボキサルデヒドを使用することを除いて化合物を製造した。

【0057】

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 1.46 (s, 3H), 2.44 (s, 3H), 2.99 (d, 1H,  $J = 16.5\text{ Hz}$ ), 3.44 (d, 1H,  $J = 16.5\text{ Hz}$ ), 3.53 (dd, 2H,  $J = 10.0, 13.2\text{ Hz}$ ), 4.58 (s, 2H), 6.85 - 7.27 (m, 6H)

【0058】

例8: 5-(2,6-ジフルオロベンジル)オキシメチル-5-メチル-3-(4-メチルチオフェン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリンの製造

10

20

30

40

50

2 - メチルチオフエン - 5 - カルボキサルデヒド及びベンジルクロライドの代わりに3 - メチルチオフエン - 2 - カルボキサルデヒド及び2, 6 - ジフルオロベンジルクロライドを使用することを除いて、例1と同様な方法で化合物を製造した。

## 【0059】

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$ : 1.42 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), 2.95 (d, 1H,  $J = 16.5\text{ Hz}$ ), 3.41 (d, 1H,  $J = 16.5\text{ Hz}$ ), 3.53 (dd, 2H,  $J = 10.0, 15.9\text{ Hz}$ ), 4.68 (s, 2H), 6.82 - 6.89 (m, 3H), 7.20 - 7.25 (m, 2H)

10

## 【0060】

例9: 5 - ベンジルオキシメチル - 5 - メチル - 3 - (2 - プロモチオフエン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリンの製造

2 - メチルチオフエン - 5 - カルボキサルデヒドの代わりに5 - プロモチオフエン - 2 - カルボキサルデヒドを使用することを除いて、例1と同様な方法で化合物を製造した。

## 【0061】

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$ : 1.46 (s, 3H), 2.92 (d, 1H,  $J = 16.5\text{ Hz}$ ), 3.39 (d, 1H,  $J = 16.5\text{ Hz}$ ), 3.51 (dd, 2H,  $J = 10.2, 14.0\text{ Hz}$ ), 4.59 (s, 2H), 6.85 (d, 1H,  $J = 3.8\text{ Hz}$ ), 6.98 (d, 1H,  $J = 3.8\text{ Hz}$ ), 7.24 - 7.35 (m, 5H)

20

## 【0062】

例10: 5 - (3 - フルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (2 - プロモチオフエン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリンの製造

2 - メチルチオフエン - 5 - カルボキサルデヒド及びベンジルクロライドの代わりに各々5 - プロモチオフエン - 2 - カルボキサルデヒド及び3 - フルオロベンジルクロライドを使用することを除いて、例1と同様な方法で化合物を製造した。

## 【0063】

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$ : 1.48 (s, 3H), 2.96 (d, 1H,  $J = 16.7\text{ Hz}$ ), 3.41 (d, 1H,  $J = 16.7\text{ Hz}$ ), 3.55 (dd, 2H,  $J = 10.2, 13.4\text{ Hz}$ ), 4.60 (s, 2H), 6.87 - 7.10 (m, 5H), 7.24 - 7.35 (m, 1H)

30

## 【0064】

例11: 5 - (2, 6 - ジフルオロベンジル) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - (2 - プロモチオフエン - 5 - イル) - 1, 2 - イソオキサゾリンの製造

2 - メチルチオフエン - 5 - カルボキサルデヒド及びベンジルクロライドの代わりに各々5 - プロモチオフエン - 2 - カルボキサルデヒド及び2, 6 - ジフルオロベンジルクロライドを使用することを除いて、例1と同様な方法で化合物を製造した。

40

## 【0065】

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$ : 1.45 (s, 3H), 2.90 (d, 1H,  $J = 16.7\text{ Hz}$ ), 3.37 (d, 1H,  $J = 16.7\text{ Hz}$ ), 3.54 (dd, 2H,  $J = 10.2, 15.8\text{ Hz}$ ), 4.69 (s, 2H), 6.82 - 7.00 (m, 4H), 7.20 - 7.32 (m, 1H)

## 【0066】

50

例 1 2 : 5 - ベンジルオキシメチル - 5 - メチル - 3 - ( 2 , 4 - ジメチルチオフエン - 5 - イル ) - 1 , 2 - イソオキサゾリンの製造

2 - メチルチオフエン - 5 - カルボキサルデヒドの代わりに 3 , 5 - ジメチルチオフエン - 2 - カルボキサルデヒドを使用することを除いて、例 1 と同様な方法で化合物を製造した。

【 0 0 6 7 】

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$  : 1 . 4 5 ( s , 3 H ) , 2 . 3 6 ( s , 3 H ) , 2 . 4 3 ( s , 3 H ) , 2 . 9 7 ( d , 1 H , J = 1 6 . 5 H z ) , 3 . 4 1 ( d , 1 H , J = 1 6 . 5 H z ) , 3 . 5 2 ( d d , 2 H , J = 1 0 . 0 , 1 3 . 2 H z ) , 4 . 6 1 ( s , 2 H ) , 6 . 5 7 ( s , 1 H ) , 7 . 2 6 - 7 . 3 4 ( m , 5 H )

10

【 0 0 6 8 】

例 1 3 : 5 - ( 2 - フルオロベンジル ) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - ( 2 , 4 - ジメチルチオフエン - 5 - イル ) - 1 , 2 - イソオキサゾリンの製造

2 - メチルチオフエン - 5 - カルボキサルデヒド及びベンジルクロライドの代わりに各々 3 , 5 - ジメチルチオフエン - 2 - カルボキサルデヒド及び 2 - フルオロベンジルクロライドを使用することを除いて、例 1 と同様な方法で化合物を製造した。

【 0 0 6 9 】

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$  : 1 . 4 5 ( s , 3 H ) , 2 . 3 5 ( s , 3 H ) , 2 . 4 2 ( s , 3 H ) , 2 . 9 7 ( d , 1 H , J = 1 7 . 3 H z ) , 3 . 4 1 ( d , 1 H , J = 1 7 . 3 H z ) , 3 . 5 5 ( d d , 2 H , J = 1 0 . 0 , 1 4 . 8 H z ) , 4 . 6 7 ( s , 2 H ) , 6 . 5 6 ( s , 1 H ) , 6 . 9 7 - 7 . 4 0 ( m , 4 H )

20

【 0 0 7 0 】

例 1 4 : 5 - ( 3 - フルオロベンジル ) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - ( 2 , 4 - ジメチルチオフエン - 5 - イル ) - 1 , 2 - イソオキサゾリンの製造

2 - メチルチオフエン - 5 - カルボキサルデヒド及びベンジルクロライドの代わりに各々 3 , 5 - ジメチルチオフエン - 5 - カルボキサルデヒド及び 3 - フルオロベンジルクロライドを使用することを除いて、例 1 と同様な方法で化合物を製造した。

30

【 0 0 7 1 】

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$  : 1 . 4 6 ( s , 3 H ) , 2 . 3 6 ( s , 3 H ) , 2 . 4 2 ( s , 3 H ) , 2 . 9 8 ( d , 1 H , J = 1 6 . 5 H z ) , 3 . 4 0 ( d , 1 H , J = 1 6 . 5 H z ) , 3 . 5 3 ( d d , 2 H , J = 1 0 . 1 , 1 3 . 6 H z ) , 4 . 5 9 ( s , 2 H ) , 6 . 5 6 ( s , 1 H ) , 6 . 9 3 - 7 . 0 9 ( m , 3 H ) , 7 . 2 2 - 7 . 3 0 ( m , 1 H )

40

【 0 0 7 2 】

例 1 5 : 5 - ( 2 , 6 - ジフルオロベンジル ) オキシメチル - 5 - メチル - 3 - ( 2 , 4 - ジメチルチオフエン - 5 - イル ) - 1 , 2 - イソオキサゾリンの製造

2 - メチルチオフエン - 5 - カルボキサルデヒド及びベンジルクロライドの代わりに各々 3 , 5 - ジメチルチオフエン - 2 - カルボキサルデヒド及び 2 , 6 - ジフルオロベンジルクロライドを使用することを除いて、例 1 と同様な方法で化合物を製造した。

【 0 0 7 3 】

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$  : 1 . 4 3 ( s , 3 H ) , 2 . 3 5 ( s , 3 H ) , 2 . 4 2 ( s , 3 H ) ,

50

2.93 (d, 1H, J = 16.5 Hz), 3.38 (d, 1H, J = 16.5 Hz),  
 3.53 (dd, 2H, J = 10.0, 15.7 Hz), 4.69 (s, 2H),  
 6.55 (s, 1H),  
 6.84 - 6.92 (m, 2H), 7.22 - 7.27 (m, 1H)

【0074】

例16: 5-(2-フルオロベンジル)オキシメチル-5-メチル-3-(4-クロロチオフェン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリンの製造

2-メチルチオフェン-5-カルボキサルデヒド及びベンジルクロライドの代わりに各々  
 3-クロロチオフェン-2-カルボキサルデヒド及び2-フルオロベンジルクロライドを  
 使用することを除いて、例1と同様な方法で化合物を製造した。 10

【0075】

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.43 (s, 3H), 2.88 (d, 1H, J = 16.5 Hz),  
 3.39 (d, 1H, J = 16.5 Hz), 3.51 (dd, 2H, J = 10.0, 15.9 Hz),  
 4.65 (s, 2H), 6.75 - 7.11 (m, 6H)

【0076】

例17: 5-(2,6-ジフルオロベンジル)オキシメチル-5-メチル-3-(4-クロロチオフェン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリンの製造 20

2-メチルチオフェン-5-カルボキサルデヒド及びベンジルクロライドの代わりに各々  
 3-クロロチオフェン-2-カルボキサルデヒド及び2,6-ジフルオロベンジルクロ  
 ライドを使用することを除いて、例1と同様な方法で化合物を製造した。

【0077】

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.42 (s, 3H), 2.88 (d, 1H, J = 16.5 Hz),  
 3.38 (d, 1H, J = 16.5 Hz), 3.51 (dd, 2H, J = 10.0, 15.9 Hz),  
 4.66 (s, 2H), 6.85 - 7.20 (m, 5H)

【0078】

例18: 5-(3-フルオロベンジル)オキシメチル-5-メチル-3-(4-プロモチオフェン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリンの製造 30

2-メチルチオフェン-5-カルボキサルデヒド及びベンジルクロライドの代わりに各々  
 3-プロモチオフェン-2-カルボキサルデヒド及び3-フルオロベンジルクロライドを  
 使用することを除いて、例1と同様な方法で化合物を製造した。

【0079】

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.57 (s, 3H), 3.28 (d, 1H, J = 17.1 Hz),  
 3.69 (d, 1H, J = 17.1 Hz), 3.55 (dd, 2H, J = 10.2, 15.7 Hz),  
 4.61 (s, 2H), 6.98 - 7.06 (m, 3H), 7.25 - 7.30 (m, 3H) 40

【0080】

例19: 5-(2,6-ジフルオロベンジル)オキシメチル-5-メチル-3-(4-プロモチオフェン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリンの製造

2-メチルチオフェン-5-カルボキサルデヒド及びベンジルクロライドの代わりに各々  
 3-プロモチオフェン-2-カルボキサルデヒド及び2,6-ジフルオロベンジルクロ  
 ライドを使用することを除いて、例1と同様な方法で化合物を製造した。

【0081】

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.45 (s, 3H), 3.22 (d, 1H, J = 50

17.3 Hz),  
 3.65 (d, 1H, J = 17.3 Hz), 3.55 (dd, 2H, J = 10.0, 14.2 Hz),  
 4.70 (s, 2H), 6.84 - 6.99 (m, 3H), 7.23 - 7.29 (m, 2H)

## 【0082】

例20: 5-(3-フルオロベンジル)オキシメチル-5-メチル-3-(4-メトキシチオフエン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリンの製造

2-メチルチオフエン-5-カルボキサルデヒド及びベンジルクロライドの代わりに各々  
 3-メトキシチオフエン-2-カルボキサルデヒド及び3-フルオロベンジルクロライド  
 を使用することを除いて、例1と同様な方法で化合物を製造した。 10

## 【0083】

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.45 (s, 3H), 3.12 (d, 1H, J = 17.3 Hz),  
 3.51 (d, 1H, J = 17.3 Hz), 3.52 (dd, 2H, J = 10.0, 15.7 Hz),  
 3.86 (s, 3H), 4.59 (s, 2H), 6.79 - 7.29 (m, 6H)

## 【0084】

例21: 5-(2,6-ジフルオロベンジル)オキシメチル-5-メチル-3-(4-メトキシチオフエン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリンの製造 20

2-メチルチオフエン-5-カルボキサルデヒド及びベンジルクロライドの代わりに各々  
 3-メトキシチオフエン-2-カルボキサルデヒド及び2,6-ジフルオロベンジルクロ  
 ライドを使用することを除いて、例1と同様な方法で化合物を製造した。

## 【0085】

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.42 (s, 3H), 3.08 (d, 1H, J = 17.3 Hz),  
 3.47 (d, 1H, J = 17.3 Hz), 3.53 (dd, 2H, J = 10.1, 14.2 Hz),  
 3.87 (s, 3H), 4.70 (s, 2H), 6.80 - 6.92 (m, 3H),  
 7.21 - 7.26 (m, 2H) 30

## 【0086】

例22: 5-(2,6-ジフルオロベンジル)オキシメチル-5-メチル-3-(4-プロモ-2-クロロチオフエン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリンの製造

2-メチルチオフエン-5-カルボキサルデヒド及びベンジルアルデヒドの代わりに各々  
 3-プロモ-5-クロロチオフエン-2-カルボキサルデヒド及び2,6-ジフルオロベ  
 ンジルクロライドを使用することを除いて、例1と同様な方法で化合物を製造した。

## 【0087】

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.43 (s, 3H), 2.89 (d, 1H, J = 16.5 Hz),  
 3.36 (d, 1H, J = 16.5 Hz), 3.53 (dd, 2H, J = 10.0, 15.9 Hz),  
 4.68 (s, 2H), 6.85 - 7.31 (m, 4H) 40

## 【0088】

例23: 5-(2,6-ジフルオロベンジル)オキシメチル-5-メチル-3-(2-ニトロチオフエン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリンの製造

2-メチルチオフエン-5-カルボキサルデヒド及びベンジルクロライドの代わりに5-  
 ニトロチオフエン-2-カルボキサルデヒド及び2,6-ジフルオロベンジルクロ  
 ライドを使用することを除いて、例1と同様な方法で化合物を製造した。

## 【0089】

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.46 (s, 3H), 2.92 (d, 1H, J = 50

16.4 Hz),

3.42 (d, 1H, J = 16.4 Hz), 3.57 (dd, 2H, J = 10.1, 19.5 Hz),

4.68 (dd, 2H, J = 9.3, 12.3 Hz), 6.88 (t, 2H, J = 7.3 Hz),

7.05 (d, 1H, J = 4.3 Hz), 7.21 - 7.33 (m, 1H), 7.

84 (d, 1H, J = 4.3 Hz)

【0090】

例24: 5-(2,6-ジフルオロベンジル)オキシメチル-5-メチル-3-(4-メチル-2-ニトロチオフエン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリンの製造  
2-メチルチオフエン-5-カルボキサリデヒド及びベンジルクロライドの代わりに各々  
3-メチル-5-ニトロチオフエン-2-カルボキサリデヒド及び2,6-ジフルオロベンジルクロライドを使用することを除いて、例1と同様な方法で化合物を製造した。 10

【0091】

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.45 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 2.93 (d, 1H, J = 16.7 Hz),

3.42 (d, 1H, J = 16.5 Hz), 3.56 (dd, 2H, J = 10.2, 20.9 Hz),

4.68 (dd, 2H, J = 11.2, 14.8 Hz), 6.88 (t, 2H, J = 7.5 Hz), 20

7.20 - 7.35 (m, 1H), 7.69 (s, 1H)

【0092】

実験例1: 除草活性測定

本発明の化合物が、田のイネ (ORYSA: Oryza sativa L.) の雑草に対する除草活性を調べるために、本発明の例で製造した化合物と米国特許第4,983,210号に開示された化合物中、本発明の化合物と最も類似な化合物番号109の化合物 (化合物A) の除草活性を比較した。試験に使用した田の雑草は、ECHOR (Echinochloa crus-galli var. oryzicola)、SCPJU (Scirpus juncooides ROXB)、MOOVA (Monochoria vaginalis PRESL)、CYPSE (Cyperus serotinus ROTTB)、及びSAGPY (Sagittaria pygmaea MTQ)であった。 30

【0093】

1.2%の有機物質を含んだ砂質土壌 (pH 6.0) を容積が140 cm<sup>2</sup> の試験用プラスチックポットに入れた後、3葉期のイネ (ORYSA) とすでに発芽させたイネの種子を各々2 cmの深さに移植及び播種し、同一ポットに田の雑草であるヒエ (ECHOR)、ホタルイ (SCPJU)、コナギ (MOOVA)、ミズガヤツリ (CYPSE) 及びウリカワ (SAGPY) の種子を播種後、水を3 cmの深さまで供給した。

【0094】

2日後に、50%アセトンに溶解させた前記実験化合物及び非イオン界面活性剤の Tween 20 を、水で希釈して各々0.016、0.063、0.25、1及び4.0 kg / ha の濃度の液状製剤を製造し、各濃度の液状製剤を前記ポットに均等に散布した。 40

【0095】

3週間経過後、各種田の雑草に対する除草効果と田の条件におけるイネに対する薬害を、直接肉眼で観察して百分率で表した。ここで、0は除草効果が全く無いことを示し、100は植物体が全部死滅したことを示す。結果を下記表1に示した。

【0096】

【表1】

表 1

化合物	濃度 (kg/ha)	ORYSA (3-葉 期)	ORYSA (種子)	ECHJK (種子)	SCPJU (種子)	MOOVA (種子)	CYPSE (塊茎)	SAGPY (塊茎)
例 3	4.000	40	100	100	100	100	100	40
	1.000	20	100	100	60	80	100	50
	0.250	10	100	100	40	60	90	0
	0.063	0	40	55	20	50	40	0
	0.016	0	20	20	0	20	0	0
例 5	4.000	70	100	100	10	100	100	50
	1.000	0	100	100	60	90	100	20
	0.250	0	100	100	30	80	30	0
	0.063	0	10	30	10	10	0	0
	0.016	0	0	0	0	0	0	0
例 6	4.000	30	100	100	100	100	100	30
	1.000	30	100	100	100	80	100	30
	0.250	20	100	100	80	80	100	0
	0.063	20	40	100	80	70	100	0
	0.016	0	0	20	20	0	100	0
例 8	4.000	90	100	100	100	100	100	80
	1.000	20	100	100	40	100	100	50
	0.250	0	100	100	10	90	90	0
	0.063	0	30	100	10	90	50	0
	0.016	0	10	50	0	50	0	0
例 11	4.000	0	100	100	80	100	100	50
	1.000	0	100	100	30	10	100	30
	0.250	0	100	100	20	90	40	0
	0.063	0	0	70	0	50	0	0
	0.016	0	0	20	0	30	0	0
例 13	4.000	40	100	100	100	100	100	30
	1.000	20	100	100	90	90	100	0
	0.250	20	100	100	70	80	90	0
	0.063	0	40	70	30	70	70	0
	0.016	0	0	50	30	50	0	0
例 15	4.000	100	100	100	100	100	100	70
	1.000	60	100	100	100	100	100	40
	0.250	10	100	100	100	100	70	20
	0.063	0	40	100	50	100	0	0
	0.016	0	0	40	20	90	0	0

10

20

30

【 0 0 9 7 】

【 表 2 】

表 1 (続き)

化合物	濃度 (kg/ha)	ORYSA (3-葉 期)	ORYSA (種子)	ECHOR (種子)	SCPJU (種子)	MOOVA (種子)	CYPSE (塊茎)	SAGPY (塊茎)
例 18	4.000	0	100	100	100	100	100	20
	1.000	0	100	100	100	100	100	0
	0.250	0	100	100	100	100	70	0
	0.063	0	100	60	10	100	40	0
	0.016	0	100	0	0	0	0	0
例 19	4.000	90	100	100	100	100	100	30
	1.000	70	100	100	100	100	100	20
	0.250	30	100	100	100	100	90	0
	0.063	0	40	100	100	95	90	0
	0.016	0	20	100	0	20	30	0
例 21	4.000	95	100	100	100	100	100	0
	1.000	50	100	100	100	100	80	0
	0.250	40	100	100	100	100	60	0
	0.063	0	30	100	100	100	40	0
	0.016	0	0	0	0	0	0	0
例 23	4.000	20	100	100	100	100	100	0
	1.000	0	100	100	0	100	80	0
	0.250	0	70	100	0	70	50	0
	0.063	0	10	30	0	50	0	0
	0.016	0	0	0	0	0	0	0
化合物 A	4.000	0	100	100	100	100	100	100
	1.000	0	100	100	70	80	100	100
	0.250	0	20	20	10	80	10	100
	0.063	0	0	0	0	0	0	0
	0.016	0	0	0	0	0	0	0

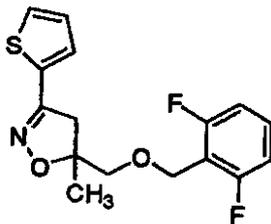
10

20

前記表 1 における、除草活性を比較するために対照群として米国特許第 4, 983, 210 号にしたがって製造した化合物 A の構造を下記に示す。

【0098】

【化 5】



化合物 A

30

【0099】

前記結果から分かるように、本発明の化合物は、化合物 A に比べて低い濃度で雑草に対する除草活性を示し、特に移植イネは、本発明の化合物に対して耐性を示すことが分かった。

40

【0100】

実験例 2： 2 葉期のヒエとイネに対する田の条件での除草活性測定

1. 2% の有機物質を含んだ砂質土壌 (pH 6.0) を容積が 140 cm<sup>2</sup> の試験用プラスチックポットに入れた後、前もって発芽させたイネ (ORYSA) とヒエ (ECHOR) の種子を各々土壌の表面に蒔き、播種直後に深さ 3 cm になるように水を供給した。

【0101】

播種 7 日後、前もって発芽させたイネ (ORYSA) の種子を、土壌表面に蒔いた。この時、前もって播種したイネとヒエが 2 葉期に達していた。2 日後、50% アセトンに溶解

50

させた例 8 で製造した化合物と非イオン界面活性剤のツイーン - 20 の溶液を水で希釈して各々 0.016、0.063、0.25、1 及び 4.0 kg / ha 濃度の液状製剤を製造し、各濃度の液状製剤を前記試験ポットに均等に散布した。

【0102】

散布して 3 週間後、ヒエ及びその他の田の雑草に対する除草効果と田の条件におけるイネに対する薬害を、直接肉眼で観察して百分率で表した。ここで、0 は除草効果が全く無いことを示し、100 は植物体が全部死滅したことを示す。結果を下記表 2 に示した。

【0103】

【表 3】

表 2

10

化合物の濃度 (Kg/ha)	ORYSA		ECHOR (2 葉期)
	2 葉期	種子	
4.000	65	95	100
1.000	20	80	100
0.250	0	55	100
0.063	0	20	95
0.016	0	0	45

20

【0104】

前記表 1 及び表 2 から分かるように、本発明の化合物は移植イネに対し 1 Kg / ha まで薬害が微小であり、ヒエに対して 0.063 kg / ha ~ 0.250 kg / ha の薬量で極めて優れた除草効果を示した。さらに、本発明の化合物は、ホタルイ (SCPJU)、コナギ (MOOVA)、ミズガヤツリ (CYPSE)、チョウジタデ (LUDPR (Ludwigia prostrata ROXB))、タマガヤツリ (CYPDI (Cyperus difformis L.))、キカシグサ (ROTIM (Rotala indica KOEHE))、アゼナ (LIDPY (Lindernia pyxidaria L.)) 及びウリカワ (SAGPY) 等の種々な田の雑草に対して一様に優れた除草効果を示す。

30

【0105】

特に、例 19 で製造した化合物は、0.063 kg / ha でもヒエを完全に防除する優秀な除草活性を示している。一方、米国特許第 4,983,210 号に記載された化合物 A は、高い処理量で活性が見られるが、低い処理量では、除草活性が見られない。このように、本発明の化合物は、優れた除草活性及び移植イネに対する選択性を示していて、有用で安全な除草剤として使用できる。

【0106】

本発明は説明的に記載されていて、そして用いられている用語は記載のためのものであって限定するためのものではないことを理解されたい。本発明においては、前記記載に鑑み多くの修正および改変が可能である。したがって、以下の請求の範囲の範囲内において、具体的に記載されていない態様において本発明を実施してもよいことを理解されたい。

40

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
14 March 2002 (14.03.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/19825 A1

- (51) International Patent Classification: A01N 43/80  
Okcheon-kun, Choongchungbuk-do 373-800 (KR). **KIM, Kyoung-Mahn** [KR/KR]; #104-204 Sangroksoo Apt., Mannyun-dong, Suh-ku, Taejeon-si 302-150 (KR). **LEE, Jung-No** [KR/KR]; 224, Bunam-ri, Chochiwon-eup, Yanki-kun, Choongchungnam-do 339-800 (KR). **KIM, Hyoung-Cheul** [KR/KR]; #601-603 Konyoung Apt., Moojigaemaeul, Kami-dong, Pundang-ku, Sungnam-si 463-500 (KR). **HONG, Kyung-Sik** [KR/KR]; #125-1106 Hanbit Apt., Uheun-dong, Yusung-ku, Taejeon-si 305-333 (KR).
- (21) International Application Number: PCT/KR01/01500
- (22) International Filing Date:  
5 September 2001 (05.09.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:  
2000-52917 7 September 2000 (07.09.2000) KR
- (71) Applicant (for all designated States except US): **KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY** [KR/KR]; 100 Jang-dong, Yusung-ku, Taejeon-si 305-343 (KR).
- (72) Inventors; and  
(75) Inventors/Applicants (for US only): **RYU, Eang-Kul** [KR/KR]; #111-807 Hanmaeul Apt., Songkang-dong, Yusung-ku, Taejeon-si 305-503 (KR). **KIM, Hyoung-Rae** [KR/KR]; #111-807 Hanmaeul Apt., Songkang-dong, Yusung-ku, Taejeon-si 305-503 (KR). **JEON, Dong-Ju** [KR/KR]; #106-1605 Hanul Apt., Shinsung-dong, Yusung-ku, Taejeon-si 305-345 (KR). **SONG, Jong-Whan** [KR/KR]; 81-4, Keumku-ri, Okcheon-eup, Okcheon-kun, Choongchungbuk-do 373-800 (KR).
- (74) Agent: **LEE, Won-Hee**; 8th Floor, Sung-ji Heights II, 642-16 Yoksam-dong, Kangnam-ku, Seoul 135-080 (KR).
- (81) Designated States (national): AU, CN, JP, US.
- (84) Designated State (regional): European patent (IT).
- Published:**  
— with international search report  
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments  
— entirely in electronic form (except for this front page) and available upon request from the International Bureau
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/19825 A1

(54) Title: HERBICIDAL 5-BENZYLOXYMETHYL-1,2-ISOXAZOLINE DERIVATIVES

(57) Abstract: The present invention provided with novel 5-benzyloxymethyl-1,2-isoxazoline derivatives of the formula (1), their preparation method and their use as herbicides. The 5-benzyloxymethyl-1,2-isoxazoline derivatives according to the present invention have sufficiently high herbicidal activity against the weeds in the paddy field rice even at low dose rates and excellent selectivity to transferred rice in particular. As thus, the compounds of the present invention are typically useful as herbicides for control of paddy weeds in rice.

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

**HERBICIDAL 5-BENZYLOXYMETHYL-1,2-ISOXAZOLINE DERIVATIVES****TECHNICAL FIELD**

The present invention relates to novel 5-benzyloxymethyl-1,2-isoxazoline derivatives of formula 1, their preparation method and their use as herbicides.

**BACKGROUND OF THE INVENTION**

Some compounds having a 5-benzyloxymethyl-1,2-isoxazoline moiety have been known to be useful for herbicides. For example, US Patent No. 4,983,210 discloses, as herbicides, 3-substituted-5-benzyloxymethyl-1,2-isoxazoline, wherein the substituents may be selected from the group consisting of thienyl, alkyl, haloalkyl, cycloalkyl, substituted or unsubstituted phenyl, tetrahydrofuranlyl, tetrahydrothiophenyl, pyrrolidinyl, furanyl, pyrrolyl, pyridyl. Some compounds disclosed in U.S. Pat.No. 4,983,210 showed to have herbicidal activity in rapeseed or sunflowers under the upland condition tests in greenhouse. US Patent No. 5,262,388 also discloses 5-benzyloxymethyl-1,2-isoxazoline derivatives substituted with nitrophenyl group at 3-position. Further, JP No. 09-143,171 discloses 5-benzyloxymethyl-1,2-isoxazoline derivatives substituted with carbonyl moiety at 3-position.

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

143,171 discloses 5-benzyloxymethyl-1,2-isoxazoline derivatives substituted with carbonyl moiety at 3-position. However, there has been a need for development of the novel agents with the highly herbicidal activity and selectivity in crops.

5 The present investigation has involved the synthesis of the compounds of the formula I, which have not been ever developed as herbicides and have the improved herbicidal activity and selectivity in crops, particularly in paddy rice.

10

#### SUMMARY OF THE INVENTION

The objective of the present investigation is to provide novel 5-benzyloxymethyl-1,2-isoxazoline derivatives of the formula I.

15

Another objective of the present investigation is to provide a preparation method of the said 5-benzyloxymethyl-1,2-isoxazoline derivatives.

The further objective of the present investigation is to provide herbicidal compositions comprising the said 5-benzyloxymethyl-1,2-isoxazoline derivatives as an active ingredient.

20

The herbicidal compositions according to the present investigation have high herbicidal activity against paddy

WO 02/19825

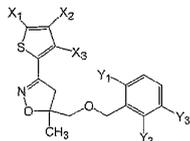
PCT/KR01/01500

weeds and high selectivity in rice.

**DETAILED DISCLOSURE OF THE INVENTION**

The present invention relates to novel 5-  
 5 benzyloxymethyl-1,2-isoxazoline derivatives of the formula  
 1, their preparation method and their use as herbicides.

Formula 1



10 wherein,

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> and X<sub>3</sub> represent each independently H, -CH<sub>3</sub>,  
 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, a halogen atom, -OCH<sub>3</sub> or -NO<sub>2</sub> (but, all of X<sub>1</sub>,  
 X<sub>2</sub> and X<sub>3</sub> are not H); and

Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> and Y<sub>3</sub> represent each independently H or F.

15

Preferably, X<sub>1</sub> and X<sub>2</sub> are independently H, halogen  
 atom or CH<sub>3</sub>, X<sub>3</sub> is H, CH<sub>3</sub>, a halogen atom, or -NO<sub>2</sub>; and, at  
 least one of Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> and Y<sub>3</sub> is F.

20 Preferable examples of compounds of formula 1  
 include:

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

- 1) 5-benzyloxyl-5-methyl-3-(2-methylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline(compound of example 1)
- 2) 5-(2-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(2-methylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline(compound of example 2)
- 5 3) 5-(3-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(2-methylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline(compound of example 3)
- 4) 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(2-methylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline(compound of example 4)
- 10 5) 5-benzyloxymethyl-5-methyl-3-(4-methylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline(compound of example 5)
- 6) 5-(2-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-methylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline(compound of example 6)
- 7) 5-(3-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-methylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline(compound of example 7)
- 15 8) 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-methylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline(compound of example 8)
- 9) 5-benzyloxymethyl-5-methyl-3-(2-bromothiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline(compound of example 9)
- 20 10) 5-(3-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(2-bromothiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline(compound of example 10)
- 11) 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(2-bromo

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

- thiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline(compound of example  
11)
- 12) 5-benzyloxymethyl-5-methyl-3-(2,4-dimethylthiophene-  
5-yl)-1,2-isoxazoline(compound of example 12)
- 5 13) 5-(2-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(2,4-dimethyl  
thiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline(compound of example  
13)
- 14) 5-(3-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(2,4-dimethyl  
thiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline(compound of example  
.0 14)
- 15) 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(2,4-  
dimethylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline(compound of  
example 15)
- 16) 5-(2-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-chlorothio  
5 phene-5-yl)-1,2-isoxazoline(compound of example 16)
- 17) 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-chloro  
thiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline(compound of example  
17)
- 18) 5-(3-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-bromothio  
0 phene-5-yl)-1,2-isoxazoline(compound of example 18)
- 19) 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-bromo  
thiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline(compound of example  
19)
- 20) 5-(3-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-methoxy

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

- thiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline (compound of example 20)
- 21) 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-methoxythiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline (compound of example 21)
- 22) 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-bromo-2-chlorothiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline (compound of example 22)
- 23) 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(2-nitrothiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline (compound of example 23)
- 24) 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-methyl-2-nitrothiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline (compound of example 24)

15

The preparation of the compounds of the present invention can be accomplished by a method as shown in scheme 1, comprising:

- a) preparing the intermediate compound of formula V by the 1,3-dipolar cycloaddition reaction of the compound of formula III with 2-methyl-2-propene-1-ol of formula IV in the presence of a base; and

20

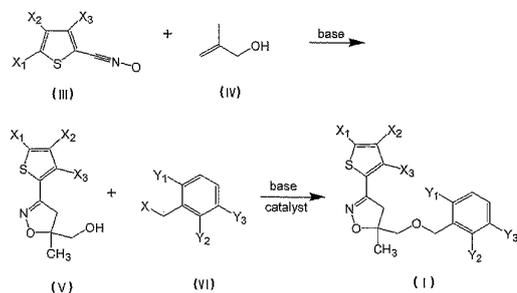
WO 02/19825

PCT/KR01/01500

b) reacting the intermediate compound of formula V with the compound of formula VI in the presence of a base with or without a catalyst.

SCHEME 1

5



wherein,

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> and Y<sub>3</sub> are the same as defined above; and X represents halogen, methanesulfonyloxy, or toluenesulfonyloxy.

10

A detailed reaction route for the preparation of the 5-benzyloxymethyl-1,2-isoxazoline derivatives of the present invention is described as follows.

15

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

Step a): preparation of the intermediate compound V.

In step a) the intermediate compounds of formula V are prepared by the 1,3-dipolar cycloaddition reaction of compound of formula III with 2-methyl-2-propene-1-ol of formula IV.

The reaction is preferably carried out in a suitable organic solvent with a base.

Examples of a suitable base include organic bases such as triethylamine, trimethylamine, diisopropylethylamine, and inorganic bases such as  $K_2CO_3$ ,  $CaCO_3$  or  $NaCO_3$ .

As an organic solvent, but not limited thereto,  $C_1$ - $C_4$  alcohol, benzene, toluene, tetrahydrofuran, ethyl ether, dimethylformamide and dimethylacetamide can be mentioned.

Step b) preparation of 5-benzyloxymethyl-1,2-isoxazoline derivatives.

In step b) the compounds of this invention are prepared by reacting the intermediate compound of formula V with the compound of formula VI.

The reaction is preferably carried out in a suitable organic solvent with a base.

Examples of a suitable base in step b) include metal hydride such as sodium hydride, lithium hydride and calcium

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

hydride; metal alkoxide such as sodium alkoxide and potassium alkoxide; metal amide or metal alkyl amide such as lithium amide and lithium diisopropylamide; and alkyl metal such as t-butyl lithium.

5 As an organic solvent, the above-mentioned solvent can be also used.

The above reaction can be carried out without a catalyst. Preferable, it is performed in the presence of I<sub>2</sub>, NaI, KI and tetrabutylammonium iodide.

10

According to the preferred embodiment of the present invention, the compounds of formula I showed sufficiently high herbicidal activity, particularly, against paddy weeds even at low doses, and excellent selectivity to rice plants, particularly transferred rice. As thus, the compounds of the present invention are useful and safe herbicides, particularly for use in transferred rice. Specifically, the compounds of the present invention showed significantly high herbicidal activity against paddy weeds comprising ECHOR (*Echinochloa crus-galli* var. *oryzicola*), SCPJU (*Scirpus juncooides* ROXB), MOOVA (*Monochoria vaginalis* PRESL), CYPSE (*Cyperus serotinus* ROTTB), and SAGPY (*Sagittaria pygmaea* MIQ), in particular, ECHOR and MOOVA. Accordingly, the compounds of the present invention can be

15

20

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

effectively used as herbicidal agents against the weeds with strong safety on paddy rice, and selectivity among rice and paddy weeds, which are compared to known herbicides.

5

Though the compounds of formula 1 according to the present invention can be used directly in order to control paddy weeds, there is also provided a herbicidal composition comprising an effective amount of the compounds of formula 1 as an effective ingredient and a pharmaceutically acceptable carrier. The herbicidal compositions comprising the compounds of this invention can be formulated in forms such as wettable powder, emulsifiable concentrates, granules, dustable powder, soluble liquid, wettable granules, water dispersible granules, etc.

The herbicidal compositions are preferred to comprise one or more active compounds of the present invention with solid or liquid carriers in formulation.

As a suitable carrier, inorganic powder such as clay, bentonite, montmorillonite, talc, diatomite, mica, gypsum,  $\text{CaCO}_3$ , apatite and silicone hydroxide, organic powder such as soybean flour, wheat flour, sawdust, tobacco, starch and

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

crystalline cellulose, ketone-based polymer resin, alumina and beeswax can be mentioned.

As a suitable liquid carrier, alcohol such as  
5 methanol, ethanol, ethylene glycol and benzyl alcohol,  
aromatic hydrocarbon such as toluene, benzene, xylene and  
methyl naphthalene; halogenated hydrocarbon such as  
chloroform and tetrachloromethane; ethers such as dioxane and  
tetrahydrofuran; ketones such as acetone, methyl ethyl  
10 ketone and cyclohexanone; esters such as ethyl acetate,  
butyl acetate and ethylene glycol acetate; amides such as  
dimethylformamide; nitriles such as acetonitrile; ether  
alcohols such as ethylenglycol; diethyl ether, etc.; and  
water can be mentioned.

15

As suitable emulsifiers, cationic emulsifiers such as  
cetyltrimethylammonium bromide; anionic emulsifiers such as  
alkali metal, alkali earth metal and ammonium salts of  
alkylarylsulfonic acids, alkyloxysulfonic acids,  
20 arylsulfonic acids; and non-ionic emulsifiers such as  
aliphatic alcohols, castor oil, the condensation products  
of either naphthalene or naphthalene sulfonic acid with  
either phenol or formaldehyde.

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

The herbicidal composition of the present invention may be applied for instance in the form of directly spraying solutions, powders, suspensions, dispersions, emulsions, oil dispersions, pastes or granules by spraying.

5 The forms of application depend entirely on the purpose of which agents are being used.

The composition of the present invention can be formulated as wettable powders, granules or emulsifiable concentrates. These formulations contain preferably from 1 to 50% by weight of the compounds according to the present invention on the basis of the total formulations. In a formulation as liquid hydrate or hydrated granules, the formulations preferably contain from 2 to 40% by weight.

10  
15 In addition, the compounds of the present invention can be employed in combination with one or more additional known other herbicides, insecticides, fungicides, vermicides, plant-growth regulators, fertilizers, or other agricultural chemicals to improve the herbicidal activity, to broaden the herbicidal spectrum and to achieve synergic effects, if necessary. Examples of useful complementary herbicides include 3-isopropyl-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)one-2,2-dioxide (bentazone), N-(heteroaryl-amino

20

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

carbonyl) benzenesulfonic amides such as methyl-2-[3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]benzoate (bensufuron-methy, Londax), ethyl-5-[3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-1-methylpyrazole-4-carboxylate (pyrazosufuron-ethyl, NC-311), etc.

In addition, the herbicidal compositions of the present invention further comprise one or more additional known herbicides, insecticides, fungicides, vermicides, plant-growth regulators, fertilizers or other agricultural chemicals.

A better understanding of the present invention may be obtained in light of the following examples which are set forth to illustrate, but are not to be construed to limit the present invention.

**EXAMPLE 1**

**Preparation of 5-benzyloxy-5-methyl-3-(2-methylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline**

1-1) Preparation of 5-hydroxymethyl-5-methyl-3-(2-methylthiophen-5-yl)-1,2-isoxazoline.

To a solution of 2-methylthiophene-5-carboxaldehyde (1.0 mmol) and hydroxylamine hydrochloride (1.0 mmol) in 30

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

ml of methanol, 3 mL of aq. NaOH(1.1 mmol) was added dropwise and the mixture was stirred for 1 hr at room temperature. The completion of reaction was checked with thin-layer chromatography (TLC). Addition of 100 mL of an ice-water to the reaction mixture yielded the oxime derivative of 2-methylthiophene-5-carboxaldehyde. The obtained oxime derivative of 2-methylthiophene-5-carboxaldehyde was dried and then was dissolved in 20 mL of dimethylformamide. To this solution, N-chlorosuccinimide (1.0 mmol) was added dropwise at room temperature and stirred for another 1 hr. After the completion of the reaction, the reaction mixture was poured into 100 mL of an ice-water, and then extracted with 100 mL of dichloromethane. The organic layer was washed with 50 mL aqueous NaCl solution, and then dried over anhydrous magnesium sulfate ( $\text{MgSO}_4$ ). The filtrate was concentrated under reduced pressure. The obtained residue (2-methylthiophene-5-carboxaldehyde hydroxymoyl chloride) was dissolved in dichloromethane (200 mL). The solution was added to a solution of 2-methyl-2-propene-1-ol (2.0 mmol) in dimethylformamide with triethylamine (1 mmol) and the mixture stirred for 0.5 hr. After the completion of reaction, the reaction mixture was poured into 100 mL of an ice-water and extracted with 150 mL of dichloromethane. The

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

organic layer was washed with aqueous NaCl solution, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and then concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel column chromatography (ethyl acetate : n-hexane = 1 : 5, v/v) to give 5-hydroxymethyl-5-methyl-3-(2-methylthiophen-5-yl)-1,2-isoxazoline.

1-2) Preparation of 5-benzyloxyl-5-methyl-3-(2-methylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline

To a solution of 5-hydroxymethyl-5-methyl-3-(2-methylthiophen-5-yl)-1,2-isoxazoline (1.0 mmol) in dimethylformamide (20 mL) was added sodium hydride slowly and stirred for 0.5 hr at 0 °C. To this solution, a solution of benzylchloride (1.1 mmol) in dimethylformamide was added dropwise and stirred for another 2 hrs. After the completion of reaction, the reaction mixture was poured into 100 mL of an ice-water, extracted with 150 mL of dichloromethane. The organic layer was washed with aqueous NaCl solution, dehydrated over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and then concentrated under reduced pressure.

The residue was purified by silica-gel column chromatography (ethyl acetate : hexane = 1 : 5, v/v) to afford the desired 5-benzyloxyl-5-methyl-3-(2-methylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ 1.46(s,3H), 2.48(s,3H), 2.95(d,1H,

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

J=16.5 Hz), 3.40(d,1H,J=16.5 Hz), 3.52(dd,2H,J=10.0,13.0 Hz), 4.60(s,2H), 6.68(d,1H,J=3.5 Hz), 6.93(d,1H,J=3.5 Hz), 7.24-7.36(m,5H)

5 **EXAMPLE 2****Preparation of 5-(2-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(2-methylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline**

The desired product was prepared in the same manner described in Example 1, except that 2-fluorobenzyl chloride was used instead of benzyl chloride.

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) : δ 1.46(s,3H), 2.48(s,3H), 2.96(d,1H, J=16.5 Hz), 3.41(d,1H,J=16.5 Hz), 3.55(dd,2H,J=10.0, 14.0 Hz), 4.66(s,2H), 6.67-6.70(m,1H), 7.01-7.39(m,5H)

15 **EXAMPLE 3****Preparation of 5-(3-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(2-methylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline**

The desired product was prepared in the same manner described in Example 1, except that 3-fluorobenzyl chloride was used instead of benzyl chloride.

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) : δ 1.45(s,3H), 2.47(s,3H), 2.95(d,1H, J=16.5 Hz), 3.40(d,1H,J=16.5 Hz), 3.54(dd,2H,J=10.0, 13.8 Hz), 4.65(s,2H), 6.68(d,1H,J=3.5 Hz), 6.93(d,1H,J=3.5 Hz), 6.92-7.41(m,4H)

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

**EXAMPLE 4****Preparation of 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(2-methylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline**

5 The desired product was prepared in the same manner described in Example 1, except that 2,6-difluorobenzyl chloride was used instead of benzyl chloride.

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) : δ 1.46(s,3H), 2.48(s,3H), 2.96(d,1H, J=16.5 Hz), 3.41(d,1H, J=16.5 Hz), 3.55(dd,2H, J=10.0,14.0 Hz), 4.66(s,2H), 6.67-6.70(m,1H), 7.01-7.39(m,5H)

10

**EXAMPLE 5****Preparation of 5-benzyloxymethyl-5-methyl-3-(4-methylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline**

15 The desired product was prepared in the same manner described in Example 1, except that 3-methylthiophene-2-carboxaldehyde was used instead of 2-methylthiophene-5-carboxaldehyde.

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) : δ 1.45(s,3H), 2.43(s,3H), 3.00(d,1H, J=16.5 Hz), 3.44(d,1H, J=16.5 Hz), 3.51(dd,2H, J=10.0,14.2 Hz), 4.59(s,2H), 6.86(d,1H, J=5.1 Hz), 7.22(d,1H, J=5.1 Hz), 7.23-7.33(m,5H)

20

**EXAMPLE 6**

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

**Preparation of 5-(2-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-methylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline**

The desired product was prepared in the same manner described in example 1, except that 3-methylthiophene-2-carboxaldehyde and 2-fluorobenzyl chloride were used  
5 instead of 2-methylthiophene-5-carboxaldehyde and benzyl chloride, respectively.

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) : δ 1.47(s,3H), 2.45(s,3H), 3.02(d,1H,  
J=16.5 Hz), 3.46(d,1H,J=16.5 Hz), 3.57(dd,2H,J=10.0,15.4  
10 Hz), 4.67(s,2H), 6.88-7.43(m,6H)

**EXAMPLE 7**

**Preparation of 5-(3-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-methylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline**

The desired product was prepared in the same manner  
15 described in Example 1, except that 3-methylthiophene-2-carboxaldehyde and fluorobenzyl chloride were used instead of 2-methylthiophene-5-carboxaldehyde and benzyl chloride, respectively.

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) : δ 1.46(s,3H), 2.44(s,3H), 2.99(d,1H,  
20 J=16.5 Hz), 3.44(d,1H,J=16.5 Hz), 3.53(dd,2H,J=10.0,13.2 Hz), 4.58(s,2H), 6.85-7.27(m,6H)

**EXAMPLE 8**

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

**Preparation of 5-(2,6-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-methylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline**

The desired product was prepared in the same manner described in Example 1, except that 3-methylthiophene-2-carboxaldehyde and 2,6-difluorobenzyl chloride were used  
5 instead of 2-methylthiophene-5-carboxaldehyde and benzyl chloride, respectively.

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) : δ 1.42(s,3H), 2.41(s,3H), 2.95(d,1H,  
J=16.5 Hz), 3.41(d,1H,J=16.5 Hz), 3.53(dd,2H,J=10.0,15.9  
10 Hz),4.68(s,2H), 6.82-6.89(m,6H), 7.20-7.25(m,2H)

**EXAMPLE 9**

**Preparation of 5-benzyloxymethyl-5-methyl-3-(2-bromothiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline**

The desired product was prepared in the same manner  
15 described in Example 1, except that 5-bromothiophene-2-carboxaldehyde was used instead of 2-methylthiophene-5-carboxaldehyde.

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) : δ 1.46(s,3H), 2.92(d,1H,J=16.5 Hz),  
20 3.39(d,1H,J=16.5 Hz), 3.51(dd,2H,J=10.2,14.0 Hz),  
4.59(s,2H), 6.85(d,1H,J=3.8 Hz), 6.98(d,1H,J=3.8 Hz), 7.24-  
7.35(m,5H)

**EXAMPLE 10**

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

**Preparation of 5-(3-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(2-bromothiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline**

The desired product was prepared in the same manner described in Example 1, except that 5-bromothiophene-2-carboxaldehyde and 3-fluorobenzyl chloride were used  
5 instead of 2-methylthiophene-5-carboxaldehyde and benzyl chloride, respectively.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  :  $\delta$  1.48 (s, 3H), 2.96 (d, 1H, J=16.7 Hz),  
3.41 (d, 1H, J=16.7 Hz), 3.55 (dd, 2H, J=10.2, 13.4 Hz), 4.60 (s,  
10 2H), 6.87-7.10 (m, 5H), 7.24-7.35 (m, 6H)

**EXAMPLE 11**

**Preparation of 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(2-bromothiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline**

The desired product was prepared in the same manner  
15 described in Example 1, except for using 5-bromothiophene-2-carboxaldehyde and 2,6-difluorobenzyl chloride were used instead of 2-methylthiophene-5-carboxaldehyde and benzyl chloride, respectively.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  :  $\delta$  1.45 (s, 3H), 2.90 (d, 1H, J=16.7 Hz), 3.37  
20 (d, 1H, J=16.7 Hz), 3.54 (dd, 2H, J=10.2, 15.8 Hz), 4.69 (s, 2H),  
6.82-7.00 (m, 4H), 7.20-7.32 (m, 6H)

**EXAMPLE 12**

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

**Preparation of 5-benzylloxymethyl-5-methyl-3-(2,4-dimethylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline**

The desired product was prepared in the same manner described in Example 1, except that 3,5-dimethylthiophene-2-carboxaldehyde was used instead of 2-methylthiophene-5-carboxaldehyde.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  :  $\delta$  1.45 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 2.97 (d, 1H, J=16.5 Hz), 3.41 (d, 1H, J=16.5 Hz), 3.52 (dd, 2H, J=10.0, 13.2 Hz), 4.61 (s, 2H), 6.57 (s, 1H), 7.26-7.34 (m, 5H)

10

**EXAMPLE 13**

**Preparation of 5-(2-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(2,4-dimethylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline**

The desired product was prepared in the same manner described in Example 1, except that 3,5-dimethylthiophene-2-carboxaldehyde and 2-fluorobenzyl chloride were used instead of 2-methylthiophene-5-carboxaldehyde and benzyl chloride, respectively.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  :  $\delta$  1.45 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 2.97 (d, 1H, J=17.3 Hz), 3.55 (dd, 2H, J=10.0, 14.8 Hz), 4.67 (s, 2H), 6.56 (s, 1H), 6.97-7.40 (m, 4H)

20

**EXAMPLE 14**

**Preparation of 5-(3-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-**

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

**3-(2,4-dimethylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline**

The desired product was prepared in the same manner described in Example 1, except that 3,5-dimethylthiophene-2-carboxaldehyde and 3-fluorobenzyl chloride were used instead of 2-methylthiophene-5-carboxaldehyde and benzyl chloride, respectively.

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) : δ 1.46(s,3H), 2.36(s,3H), 2.42(s,3H), 2.98(d,1H,J=16.5 Hz), 3.40(d,1H,J=16.5 Hz), 3.53(dd,2H, J=10.1,13.6 Hz), 4.59(s,2H), 6.56(s,1H), 6.93-7.09(m,3H), 7.22-7.30(m,1H)

**EXAMPLE 15****Preparation of 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(2,4-dimethylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline**

The desired product was prepared in the same manner described in Example 1, except that 3,5-dimethylthiophene-2-carboxaldehyde and 2,6-difluorobenzyl chloride were used instead of 2-methylthiophene-5-carboxaldehyde and benzyl chloride, respectively.

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) : δ 1.43(s,3H), 2.35(s,3H), 2.42(s,3H), 2.93(d,1H,J=16.5 Hz), 3.38(d,1H,J=16.5 Hz), 3.53(dd,2H, J=10.0,15.7 Hz), 4.69(s,2H), 6.55(s,1H), 6.84-6.92(m,2H), 7.22-7.27(m,1H)

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

**EXAMPLE 16****Preparation of 5-(2-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-chlorothiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline**

The desired product was prepared in the same manner described in Example 1, except that 3-chlorothiophene-2-carboxaldehyde and 2-fluorobenzyl chloride were used instead of 2-methylthiophene-5-carboxaldehyde and benzyl chloride, respectively.

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) : δ 1.43(s,3H), 2.88(d,1H,J=16.5 Hz), 3.39  
10 (d,1H,J=16.5 Hz), 3.51(dd,2H,J=10.0,15.9 Hz), 4.65(s,2H),  
6.75-7.11(m,6H)

**EXAMPLE 17****Preparation of 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-chlorothiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline**

The desired product was prepared in the same manner described in Example 1, except that 3-chlorothiophene-2-carboxaldehyde and 2,6-difluorobenzyl chloride were used instead of 2-methylthiophene-5-carboxaldehyde and benzyl chloride, respectively.

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) : δ 1.42(s,3H), 2.88(d,1H,J=16.5 Hz), 3.38  
20 (d,1H,J=16.5 Hz), 3.51(dd,2H,J=10.0,15.9 Hz), 4.66(s,2H),  
6.85-7.20(m,5H)

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

**EXAMPLE 18:****Preparation of 5-(3-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-bromothiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline**

The desired product was prepared in the same manner described in Example 1, except that 3-bromothiophene-2-carboxaldehyde and 3-fluorobenzyl chloride were used instead of 2-methylthiophene-5-carboxaldehyde and benzyl chloride, respectively.

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) : δ 1.57(s,3H), 3.28(d,1H,J=17.1 Hz), 3.69(d,1H,J=17.1 Hz), 3.55(dd,2H,J=10.2,15.7 Hz), 4.61(s,2H), 6.98-7.06(m,3H), 7.25-7.30(m,3H)

**EXAMPLE 19****Preparation of 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-bromothiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline**

The desired product was prepared in the same manner described in Example 1, except that 3-bromothiophene-2-carboxaldehyde and 2,6-difluorobenzyl chloride were used instead of 2-methylthiophene-5-carboxaldehyde and benzyl chloride, respectively.

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) : δ 1.45(s,3H), 3.22(d,1H,J=17.3Hz), 3.65(d,1H,J=17.3Hz), 3.55(dd,2H,J=10.0,14.2Hz), 4.70(s,2H), 6.84-6.99(m,3H), 7.23-7.29(m,2H)

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

**EXAMPLE 20****Preparation of 5-(3-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-methoxythiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline**

The desired product was prepared in the same manner described in Example 1, except that 3-methoxythiophene-2-carboxaldehyde and 3-fluorobenzyl chloride were used instead of 2-methylthiophene-5-carboxaldehyde and benzyl chloride, respectively.

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) : δ 1.45(s,3H), 3.12(d,1H,J=17.3Hz), 3.51(d,1H,J=17.3Hz), 3.52(dd,2H,J=10.0,15.7Hz), 3.86(s,3H), 4.59(s,2H), 6.79-7.29(m,6H)

**EXAMPLE 21****Preparation of 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-methoxythiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline**

The desired product was prepared in the same manner described in Example 1, except that 3-methoxythiophene-2-carboxaldehyde and 2,6-difluorobenzyl chloride were used instead of 2-methylthiophene-5-carboxaldehyde and benzyl chloride, respectively.

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) : δ 1.42(s,3H), 3.08(d,1H,J=17.3Hz), 3.47(d,1H,J=17.3Hz), 3.53(dd,2H,J=10.1,14.2Hz), 3.87(s,3H), 4.70(s,2H), 6.80-6.92(m,3H), 7.21-7.26(m,2H)

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

**EXAMPLE 22****Preparation of 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-bromo-2-chlorothiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline**

The desired product was prepared in the same manner described in Example 1, except that 3-bromo-5-chlorothiophene-2-carboxaldehyde and 2,6-difluorobenzyl chloride were used instead of 2-methylthiophene-5-carboxaldehyde and benzyl chloride, respectively.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  :  $\delta$  1.43(s,3H), 2.89(d,1H,J=16.5Hz), 3.36(d,1H,J=16.5Hz), 3.53(dd,2H,J=10.0,15.9Hz), 4.68(s,2H), 6.85-7.31(m,4H)

**EXAMPLE 23****Preparation of 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(2-nitrothiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline**

The desired product was prepared in the same manner described in Example 1, except that 5-nitrothiophene-2-carboxaldehyde and 2,6-difluorobenzyl chloride were used instead of 2-methylthiophene-5-carboxaldehyde and benzyl chloride, respectively.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  :  $\delta$  1.46(s,3H), 2.92(d,1H,J=16.4Hz), 3.42(d,1H,J=16.4Hz), 3.57(dd,2H,J=10.1,19.5Hz), 4.68(dd,2H,J=9.3,12.3Hz), 6.88(t,2H,J=7.3Hz), 7.05(d,1H,J=4.3Hz), 7.21-7.33(m,1H), 7.84(d,1H,J=4.3Hz)

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

**EXAMPLE 24****Preparation of 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-methyl-2-nitrothiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline**

5 The desired product was prepared in the same manner described in Example 1, except that 3-methyl-5-nitrothiophene-2-carboxaldehyde and 2,6-difluorobenzyl chloride were used instead of 2-methylthiophene-5-carboxaldehyde and benzyl chloride, respectively.

10 <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) : δ 1.45 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 2.93 (d, 1H, J=16.7Hz), 3.42 (d, 1H, J=16.5Hz), 3.56 (dd, 2H, J=10.2, 20.9 Hz), 4.68 (dd, 2H, J=11.2, 14.8Hz), 6.88 (t, 2H, J=7.5Hz), 7.20-7.35 (m, 1H), 7.69 (s, 1H)

15 The herbicidal activity of the compounds of formula I is demonstrated in a greenhouse and the typical test examples are given below.

**EXPERIMENTAL EXAMPLE 1****20 Assay for Herbicidal activity**

To evaluate herbicidal activity against the paddy weeds in the paddy rice (ORYSA: *Oryza sativa* L.), the herbicidal activity of the compounds of the invention was

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

compared to that of the compound No.109 (compound A) disclosed in US Patent No. 4,983,210 which has a similar structure with that of the present invention. The paddy weeds tested were ECHOR (*Echinochloa crus-galli* var. *oryzicola*), SCPJU (*Scirpus juncooides* ROXB), MOOVA (*Monochoria vaginalis* PRESL), CYPSE (*Cyperus serotinus* ROTTB), and SAGPY (*Sagittaria pygmaea* MTQ).

The vessels employed were plastic pots having an area of 140 cm<sup>2</sup> and filled with a sandy loam soil containing 1.2% organic matter (pH 6). Rice seedlings at the 3-leaf stage (ORYSA: *Oryza sativa* L.) and pregerminated seeds of rice were transplanted at the depth of 2 cm or seeded on the soil surface, respectively. Then the seeds of ECHOR, SCPJU, and MOOVA were seeded and the tubers of CYPSE and SAGPY also planted on the soil surface in the above plastic pot, wherein the pots were watered at the depth of 3cm just after planting.

Two days after planting, a solution of the test compound and a non-ionic emulsifier (Tween-20) in 50% acetone, was diluted with water to a concentration of 0.016, 0.063, 0.25, 1.0, and 4.0 kg/ha, respectively and applied evenly to the test pots.

Three weeks after the application of the herbicide, the herbicidal activity on paddy weeds and the

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

phytotoxicity to the paddy rice plant were visually rated by a percentage grading wherein 0 indicates as an untreated control and 100 indicates complete kill. The results are shown in the following Table 1.

5

Table 1

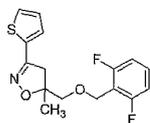
Compound	Conc. (kg/ha)	ORYSA (3-leaf stage)	ORYSA (seed)	ECHOR (seed)	SCFOU (seed)	MOOVA (seed)	CYPSE (tuber)	SAGPY (tuber)
EXAM 3	4.000	40	100	100	100	100	100	40
	1.000	20	100	100	60	80	100	50
	0.250	10	100	100	40	60	90	0
	0.063	0	40	55	20	50	40	0
	0.016	0	20	20	0	20	0	0
EXAM 5	4.000	70	100	100	100	100	100	70
	1.000	0	100	100	60	90	100	50
	0.250	0	100	100	30	80	30	20
	0.063	0	10	30	10	10	0	0
	0.016	0	0	0	0	0	0	0
EXAM 6	4.000	30	100	100	100	100	100	30
	1.000	30	100	100	100	80	100	30
	0.250	20	100	100	80	80	100	0
	0.063	20	40	100	80	70	100	0
	0.016	0	0	20	20	0	100	0
EXAM 8	4.000	90	100	100	100	100	100	80
	1.000	20	100	100	40	100	100	50
	0.250	0	100	100	10	90	90	0
	0.063	0	30	100	10	90	50	0
	0.016	0	10	50	0	50	0	0
EXAM 11	4.000	0	100	100	80	100	100	50
	1.000	0	100	100	30	100	100	30
	0.250	0	100	100	20	90	40	0
	0.063	0	0	70	0	50	0	0
	0.016	0	0	20	0	30	0	0
EXAM 13	4.000	40	100	100	100	100	100	30
	1.000	20	100	100	90	90	100	0
	0.250	20	100	100	70	80	90	0
	0.063	0	40	70	30	70	0	0
	0.016	0	0	50	30	50	0	0
EXAM 15	4.000	100	100	100	100	100	100	70
	1.000	60	100	100	100	100	100	40
	0.250	10	100	100	100	100	70	20
	0.063	0	40	100	50	100	0	0
	0.016	0	0	40	20	90	0	0

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

EXAM	4.000	0	100	100	100	100	100	20
PLE	1.000	0	100	100	100	100	100	0
18	0.250	0	100	100	100	100	70	0
	0.063	0	100	60	10	100	40	0
	0.016	0	100	0	0	0	0	0
EXAM	4.000	90	100	100	100	100	100	30
PLE	1.000	70	100	100	100	100	100	20
19	0.250	30	100	100	100	100	90	0
	0.063	0	40	100	100	95	90	0
	0.016	0	20	100	0	20	30	0
EXAM	4.000	95	100	100	100	100	100	0
PLE	1.000	50	100	100	100	100	80	0
21	0.250	40	100	100	100	100	60	0
	0.063	0	30	100	100	100	40	0
	0.016	0	0	0	0	0	0	0
EXAM	4.000	20	100	100	100	100	100	0
PLE	1.000	0	100	100	0	100	80	0
23	0.250	0	70	100	0	70	50	0
	0.063	0	10	30	0	50	0	0
	0.016	0	0	0	0	0	0	0
Compound	4.000	0	100	100	100	100	100	100
A	1.000	0	100	100	70	80	100	100
	0.250	0	20	20	10	80	10	100
	0.063	0	0	0	0	0	0	0
	0.016	0	0	0	0	0	0	0

In the Table 1, the compound A was prepared according to US patent No. 4,983,210 in order to compare the herbicidal activity as a Reference, whose structure is represented by the Compound A.



Compound A

As can be seen from the results, the compounds of the

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

present invention showed superior herbicidal activity against the paddy weeds even at the low dose than that of compound A, together with the excellent tolerance on the transplanted rice, in particular.

5

**EXPERIMENTAL EXAMPLE 2****Assay for Herbicidal activity on the 2-leaf stage weeds and rice plants**

The vessels employed were plastic pots having an area of 140 cm<sup>2</sup> and filled with a sandy loam soil containing 1.2% organic matter (pH 6). Pregerminated seed of rice (ORYSA: *Oryza sativa* L.) and seed of ECHOR (*Echinochloa crus-galli* var *oryzicola*) were seeded on the soil surface, respectively. The pots were then watered at the depth of 3cm just after seeding.

Seven days after seeding, the pregerminated seeds of rice were seeded on the soil face whilst the early seeded rice in the same pots and barnyard grass (ECHOR) grew up to the 2-leaf stage. Two days after, a solution of the compound of Example 8 and Tween-20 as a non-ionic emulsifier in 50% acetone, was diluted with water to a concentration of 0.016, 0.063, 0.25, 1 and 4.0 kg/ha, respectively and applied evenly to the test pots.

Three weeks after starting from the beginning, the

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

application of the herbicide, the herbicidal activity on paddy weeds and the phytotoxicity to the paddy rice plant were visually rated by a percentage grading wherein 0 indicates as an untreated control and 100 indicates complete kill. The results are shown in the following

Table 2

Conc. of compound(kg/ha)	ORYSA		ECHOR
	2-leaf stage	seed	2-leaf stage
4.000	65	95	100
1.000	20	80	100
0.250	0	55	100
0.063	0	20	95
0.016	0	0	45

As apparent from the results of Table 1 and 2, the compounds of the present invention did not adversely affect the growth of transplanted ORYSA up to the dose of 1.0 kg/ha, and showed a very good herbicidal activity on ECHOR at the low dose of 0.063 to 0.250 Kg/ha. Furthermore, the compounds according to the present invention showed sufficiently high herbicidal activity against the various paddy weeds such as SCEJU, MOOVA, CYPSE, LUDPR (*Ludwigia prostrata* ROXB), CYPDI (*Cyprus difformis* L.), ROTIN (*Rotala indica* KOEHE), LIDPY (*Lindernia pyxidaria* L.), SAGPY, etc.

In particular, the compound of Example 19 has the significantly high herbicidal activity at the low dose of

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

0.016 Kg/ha, which completely controls the growth of ECHOR.  
In contrast, compound A disclosed in US Patent  
No.4,983,210, although active at the higher doses, is  
inactive at the lower doses. As thus, the compounds of the  
5 present invention have shown an excellent level of  
herbicidal activity together with rice tolerance on the  
paddy weeds used in the foregoing experiments and can be  
used as the useful and the safe herbicides.

10 The present invention has been described in an  
illustrative manner, and it is to be understood that the  
terminology used is intended to be in the nature of  
description rather than of limitation. Many modifications  
and variations of the present invention are possible in  
15 light of the above teachings. Therefore, it is to be  
understood that within the scope of the appended claims,  
the invention may be practiced otherwise than as  
specifically described.

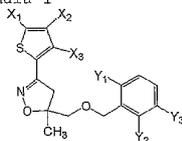
WO 02/19825

PCT/KR01/01500

**WHAT IS CLAIMED IS:**

1. Derivatives of 5-benzyloxymethyl-1,2-isoxazoline having the formula 1:

Formula 1



5

wherein,

- X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> represent each independently H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, a halogen atom, OCH<sub>3</sub> or NO<sub>2</sub> (but, all of X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> and X<sub>3</sub> are not H); and
- Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> and Y<sub>3</sub> represent each independently H or F.

10

2. The derivatives according to claim 1, wherein X<sub>1</sub> and X<sub>2</sub> are independently H, halogen atom, H, or CH<sub>3</sub>, X<sub>3</sub> is CH<sub>3</sub>, a halogen atom, or NO<sub>2</sub>; and, at least one of Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> and Y<sub>3</sub> is F.

15

3. The derivatives according to claim 1, wherein the derivatives are selected from the group consisting of:

20

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

- 1) 5-benzyloxyl-5-methyl-3-(2-methylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline;
- 2) 5-(2-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(2-methylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline;
- 5 3) 5-(3-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(2-methylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline;
- 4) 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(2-methylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline;
- 5) 5-benzyloxymethyl-5-methyl-3-(4-methylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline;
- 10 6) 5-(2-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-methylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline;
- 7) 5-(3-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-methylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline;
- 15 8) 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-methylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline;
- 9) 5-benzyloxymethyl-5-methyl-3-(2-bromothiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline;
- 10) 5-(3-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(2-bromothiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline;
- 20 11) 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(2-bromothiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline;
- 12) 5-benzyloxymethyl-5-methyl-3-(2,4-dimethylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline;

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

- 13) 5-(2-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(2,4-dimethyl  
thiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline;
- 14) 5-(3-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(2,4-dimethyl  
thiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline;
- 5 15) 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(2,4-  
dimethylthiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline;
- 16) 5-(2-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-chlorothio  
phene-5-yl)-1,2-isoxazoline;
- 17) 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-chloro  
10 thiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline;
- 18) 5-(3-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-bromothio  
phene-5-yl)-1,2-isoxazoline;
- 19) 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-bromo  
thiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline;
- 15 20) 5-(3-fluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-methoxy  
thiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline;
- 21) 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-methoxy  
thiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline;
- 22) 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-bromo-  
20 2-chlorothiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline;
- 23) 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(2-nitro  
thiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline; and,
- 24) 5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3-(4-methyl-  
2-nitrothiophene-5-yl)-1,2-isoxazoline.

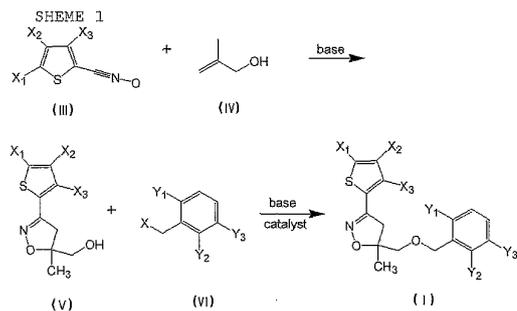
WO 02/19825

PCT/KR01/01500

4. The derivatives according to claim 1, wherein they have an herbicidal activity against the weeds including ECHOR (*Echinochloa crus-galli* var. *oryzicola*), SCFJU (*Scirpus juncooides* ROXB), MOOVA  
5 (*Monochoria vaginalis* PRESL), CYPSE (*Cyperus serotinus* ROTTB), and SAGPY (*Sagittaria pygmaea* MTQ) in the paddy field rice crops.
5. A process for preparing said derivatives of 5-benzyloxymethyl-1,2-isoxazoline according to claim 1  
10 comprising the following steps of;
- a) preparing intermediate compound of formula V by the 1,3-dipolar cycloaddition reaction of the compound of the formula III with 2-methyl-2-propene-  
15 1-ol of the formula IV in the presence of a base; and
- b) reacting the intermediate compound of formula V with compound of formula VI in the presence of a base with or without a catalyst.

WO 02/19825

PCT/KR01/01500



wherein,

$X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$  and  $Y_3$  represent each as defined  
 5 above; and X represents a halogen atom,  
 methansulfonyloxy, or toluenesulfonyloxy.

6. The process according to claim 5, wherein the base in  
 step a) is selected from the group consisting of  
 10 organic bases including triethylamine, trimethylamine  
 and diisopropylethylamine, and inorganic bases  
 including  $K_2CO_3$ ,  $CaCO_3$  and  $Na_2CO_3$ .
7. The process according to claim 5, wherein reaction is  
 15 carried out in the presence of the organic solvent  
 selected from the group consisting of  $C_1$ - $C_4$  alcohol,

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

benzene, toluene, tetrahydrofuran, ethyl ether, dimethylformamide and dimethylacetamide.

8. The process according to claim 5, wherein the base in  
5 step b) is selected from the group consisting of metal hydride, metal alkoxide, metal amide or metal alkylamide and alkyl metal.
9. The process according to claim 5, wherein the base in  
10 step b) is selected from the group consisting of lithium hydride, calcium hydride, sodium alkoxide, potassium alkoxide, lithium diisopropylamide, lithium amide, lithium diisopropylamide and t-butyl lithium.
- 15 10. The process according to claim 5, wherein the catalyst in step b) is selected from the group consisting of I<sub>2</sub>, NaI, KI and tetrabutylammonium iodide.
- 20 11. The herbicidal composition comprising an effective amount of the 5-benzyloxymethyl-1,2-isoxazoline derivatives according to claim 1 as an effective ingredient.

WO 02/19825

PCT/KR01/01500

12. The herbicidal composition according to claim 11,  
wherein the composition is characterized in  
controlling paddy weeds in the paddy field rice crops  
comprising ECHOR (*Echinochloa crus-galli* var.  
5 *oryzicola*), SCPJU (*Scirpus juncooides* ROXB), MOOVA  
(*Monochoria vaginalis* PRESL), CYPSE (*Cyperus*  
*serotinus* ROTTB), and SAGPY (*Sagittaria pygmaea* MTQ).
13. The herbicidal composition according to claim 11,  
10 wherein the composition further comprises one or more  
additional known herbicides, insecticides,  
fungicides, vermicides, plant-growth regulators,  
fertilizers or other agricultural chemicals in  
addition to the compounds of claim 1.

15

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR01/01500
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC7 A01N 43/80 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC7 A01N, C07D  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Patents and applications for inventions since 1975  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) NPS, PAJ, MEDLINE		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5262388 A (SHELL RESEARCH LIMITED) 16 NOVEMBER 1993 see the whole document (cited in the document)	I-5
A	US 4983210 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 8 JANUARY 1991 see the whole document	I-4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other means "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 JANUARY 2002 (22.01.2002)		Date of mailing of the international search report 24 JANUARY 2002 (24.01.2002)
Name and mailing address of the ISA/IR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 920 Dansan-dong, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer CHOI, Kyu Whan Telephone No. 82-42-481-5595 

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members		International application No. PCT/KR01/01500	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5262388 A	16.11.93	BR 9201872 A	05.01.93
		CN 1067054 A	16.12.92
		EP 514987 A1	25.11.92
		GB 9110858 A0	20.05.91
		JP 5178844 A2	20.07.93
US 4983210 A	08.01.91	DE 3809765 A1	05.10.89
		HU 50141 A2	28.12.89
		EP 334120 A1	27.09.89

## フロントページの続き

- (72)発明者 ヨン, ドン - ユ  
大韓民国 デジョン - シ 305 - 345、ユースン - ク、シンスン - ドン、ハヌル アパート、  
#106 - 1605
- (72)発明者 ソン, ヨン - ファン  
大韓民国 チョーンチュンブク - ドー 373 - 800、オッケオン - クン、オッケオン - ユップ  
、クムク - リ 81 - 4
- (72)発明者 キム, キョン - マン  
大韓民国 デジョン - シ 302 - 150、スー - ク、マニョン - ドン、サングロクスー アパー  
ト . #104 - 204
- (72)発明者 リー, ユン - ノ  
大韓民国 チョーンチュンナム - ドー 339 - 800、ユンキ - クン、チョチウォン - ユップ、  
ブナム - リ 224
- (72)発明者 キム, ヒョン - チュル  
大韓民国 スンナム - シ 463 - 500、ブンダン - ク、クミ - ドン、ムーイゲマウル、コンヨ  
ン アパート . #601 - 603
- (72)発明者 ホン, キュン - シク  
大韓民国 デジョン - シ 305 - 333、ユースン - ク、ウェン - ドン、ハンビット アパート  
. #125 - 1106
- F ターム(参考) 4C063 AA01 BB01 CC92 DD51 EE03  
4H011 AB02 BA01 BA05 BB10 BC05 BC19 DD01 DH03  
4H039 CA61 CD10 CD20 CD40