

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| (51) 国際特許分類<br>C07F 9/30, 9/32                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | AI                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | (II) 国際公開番号<br>WO 79/00405<br>(43) 国際公開日<br>1979年7月12日 (12.07.79) |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP78/00058</p> <p>(22) 国際出願日 1978年12月18日 (18.12.78)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願昭52-151632</p> <p>(32) 優先日 1977年12月19日 (19.12.77)</p> <p>(33) 優先権主張国 JP</p> <p>(71) 出願人<br/>明治製菓株式会社 (MEIJI SEIKA KAISHA LTD.)<br/>〒104 日本国東京都中央区京橋2丁目4番16号<br/>Tokyo, Japan (米国を除くすべての指定国について)<br/>鶴岡崇士 (TSURUOKA, Takashi)<br/>〒210 日本国神奈川県川崎市幸区河原町1 河原町団地<br/>14号833 Kanagawa, Japan<br/>鈴木 明 (SUZUKI, Akira)<br/>〒150 日本国東京都渋谷区代官山町17丁目17番地<br/>Tokyo, Japan<br/>橋 邦隆 (TACHIBANA, Kunitaka)<br/>〒235 日本国神奈川県横浜市磯子区磯子3丁目6番1-1119号 Kanagawa, Japan<br/>水谷和子 (MIZUTANI, Kazuko)<br/>〒221 日本国神奈川県横浜市神奈川区羽沢町321番地<br/>Kanagawa, Japan<br/>関沢泰治 (SEKIZAWA, Yasuharu)<br/>〒150 日本国東京都渋谷区東3丁目2-4番地 Tokyo, Japan<br/>井上重治 (INOUE, Shigeharu)<br/>〒227 日本国神奈川県横浜市緑区つつじ丘16番地<br/>Tokyo, Japan<br/>竹松哲夫 (TAKEMATSU, Tetsuo)<br/>〒320 日本国栃木県宇都宮市嶺町612番地 Tochigi, Japan<br/>(米国についてのみ)</p> | <p>(72) 発明者<br/>鶴岡崇士 (TSURUOKA, Takashi)<br/>〒210 日本国神奈川県川崎市幸区河原町1 河原町団地<br/>14号833 Kanagawa, Japan<br/>鈴木 明 (SUZUKI, Akira)<br/>〒150 日本国東京都渋谷区代官山町17丁目17番地<br/>Tokyo, Japan<br/>橋 邦隆 (TACHIBANA, Kunitaka)<br/>〒235 日本国神奈川県横浜市磯子区磯子3丁目6番1-1119号 Kanagawa, Japan<br/>水谷和子 (MIZUTANI, Kazuko)<br/>〒221 日本国神奈川県横浜市神奈川区羽沢町321番地<br/>Kanagawa, Japan<br/>関沢泰治 (SEKIZAWA, Yasuharu)<br/>〒150 日本国東京都渋谷区東3丁目2-4番地 Tokyo, Japan<br/>井上重治 (INOUE, Shigeharu)<br/>〒227 日本国神奈川県横浜市緑区つつじ丘16番地<br/>Tokyo, Japan<br/>竹松哲夫 (TAKEMATSU, Tetsuo)<br/>〒320 日本国栃木県宇都宮市嶺町612番地 Tochigi, Japan</p> <p>(74) 代理人<br/>弁理士 吉田 茂 (YOSHIDA, Shigeru)<br/>津国 肇 (TSUKUNI, Hajime)<br/>〒107 日本国東京都港区赤坂2丁目10番8号 第一信和<br/>ビル Tokyo, Japan</p> <p>(81) 指定国 DE, FR (欧州特許), GB, JP, US.<br/>添付公開書類 国際調査報告書</p> |                                                                   |

(54) Title: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF D,L-2-AMINO-4-METHYLSULPHOPHINO-BUTYRIC ACID

(54) 発明の名称 D,L-2-アミノ-4-メチルホスフィノ酪酸の製法

## (57) Abstract

A process for the production of D,L-2-amino-4-methylsulphophino-butyric acid having both herbicidal and fungicidal activities, in which dialkylmethylphosphonite is reacted with acrolein to synthesize an acetal of 3-oxopropylmethylphosphinic acid ester, the compound is subjected to deacetalization to obtain 3-oxopropylmethylphosphinic acid ester and then Strecker reaction for the synthesis of an amino acid is effected.

## (57) 要約

本発明はジアルキルメチルホスホナイトとアクロレインを作用させて3-オキソプロピルメチルホスフィン酸エステルのアセタールを合成し、次いで本化合物を酸処理して脱アセタール化して3-オキソプロピルメチルホスフィン酸エステルを得、次にアミノ酸合成のストレッカー反応を適用することを特徴とする除草作用及び抗カビ作用を有するD,L-2-アミノ-4-メチルホスフィノ酪酸の新規な製法に関する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード。

|    |        |    |         |
|----|--------|----|---------|
| AT | オーストリア | JP | 日本      |
| BR | ブラジル   | LU | ルクセンブルグ |
| CF | 中央アフリカ | MG | マダガスカル  |
| CG | コンゴ    | MW | マラウイ    |
| CH | スイス    | SE | スウェーデン  |
| CM | カメルーン  | SN | セネガル    |
| DE | 西ドイツ   | SU | ソヴィエト連邦 |
| DK | デンマーク  | TD | チャード    |
| FR | フランス   | US | 米国      |
| GB | イギリス   |    |         |

## 明 細 書

D, L- 2 - アミノ - 4 - メチルホスフィノ酪酸の製法  
技術分野

本発明は除草作用及び抗カビ作用を有する D , L - 2  
5 - アミノ - 4 - メチルホスフィノ酪酸の新規な製法に関するものである。

## 背景技術

本発明の化合物については、すでに本発明者らによつて、2 - ハロエチル - メチル - ホスフィン酸エステルと  
10 アセトアミノマロン酸エステルの反応によりその合成法が確立されている（特開昭48 - 91019）。又 H.グロス（H.Groß）等は  $\beta$  - クロルエチル - メチル - ホスフィン酸・ $\beta$  - クロルエチルエステルを経由する合成法（J.Pract. Chem. 318、157 頁、1976 年）、又 P.マスタレック（P.Mastalerz）等は、ジアルキルメチルホスホナイトと 3 - ハロプロパナールジアルキルアセタールより本化合物の合成を行つている（Rocz.Chem.49、2127、1975 年）。

## 発明の開示

20 本発明者等は D, L - 2 - アミノ - 4 - メチルホスフィノ酪酸のより安価な製造法について更に検討した結果、原料として安価なアクロレインを利用する効率的な合成法を見い出し、本発明を完成させた。即ち、アクロレインにアルコール乃至フェノール等の溶媒中でジアルキル  
25 メチルホスホナイトを作用させて得られる 3 - オキソプ

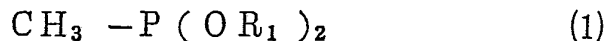
(2)

ロピル - メチル - ホスフィン酸エステルのアセタールの  
 脱アセタール体である 3 - オキソプロピル - メチル - ホ  
 スフィン酸エステルにストレッカー法を適用することによ  
 り工業的に有利な D,L - 2 - アミノ - 4 - メチルホス  
 5 フイノ酪酸の合成法を確立した。

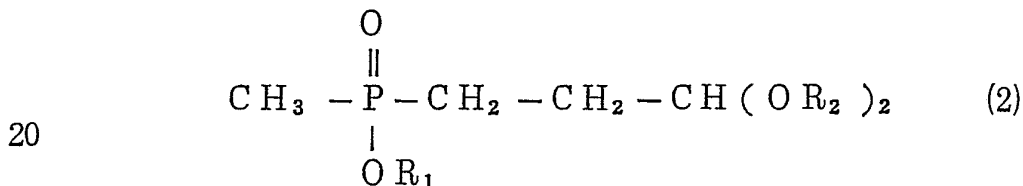
すなわち、本発明の目的は極めて入手容易で安価なア  
 クロレインを出発原料に用いる工業的に容易に実施可能  
 な目的化合物の製造法を提供することにある。

本発明の他の目的および利点は以下の記載より明らか  
 10 である。

本発明につき更に詳細に述べると、まず一般式(1)：



(式中、 $\text{R}_1$ は炭素数 1 ～ 5 の低級アルキル基を示す。)  
 で示されるジアルキルメチルホスホナイトとアクロレイ  
 15 ンを一般式： $\text{R}_2\text{OH}$  ( $\text{R}_2$ は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、  
 アリル基、フェニル基又は置換フェニル基を示す。)  
 で示される溶媒中で反応させることにより、一般式(2)：



(式中、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ は前記と同じ意味を有する。)  
 で示される 3 - オキソプロピルメチルホスフィン酸エス  
 テルのアセタールが得られる。

25  $\text{R}_2 - \text{OH}$  で示される溶媒としては、メタノール、エタ  
 BUREAU

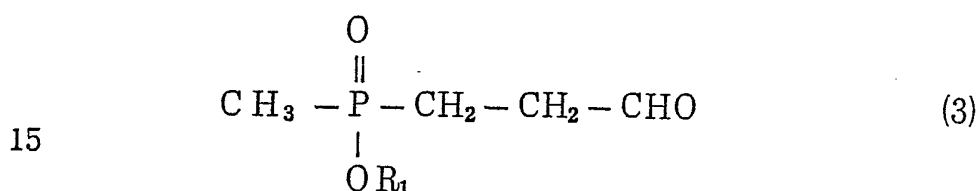
(3)

ノール等の炭素数 1 ～ 5 のアルカノール、アリルアルコール、フェノール、置換フェノール等が挙げられる。

反応にあたつては、アクロレインが不安定であるので、遮光下、窒素又は炭酸ガス等の不活性ガス気流中、ハイドロキノン等の重合防止剤の存在下で行なうことが好ましい。

本反応は又発熱反応であるので、両者の混合は - 5 0 ～ 0 °C の温度下で行い、ついで徐々に温度を上げ最終的には 4 0 ～ 1 0 0 °C の温度で 5 ～ 3 0 時間反応させる。

ついで、この 3 - オキソプロピル - メチル - ホスフィン酸エステルのアセタールに酸を作用させ脱アセタール化を行うと一般式 (3) :



(式中、 $R_1$ は上記の意味を有する)。

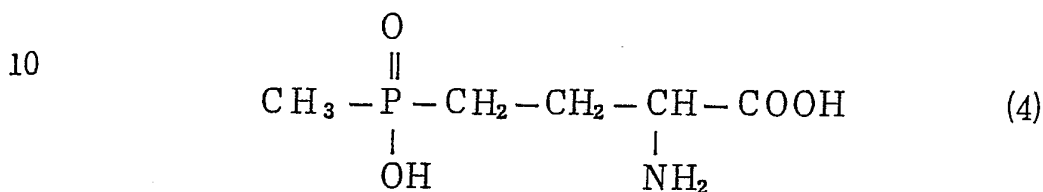
で示される 3 - オキソプロピル - メチル - ホスフィン酸エステルが得られる。

この脱アセタール反応は水又は含水アセトン、含水アルコール、含水ジオキサン、含水テトラヒドロフラン等の含水溶媒中、塩酸、硫酸等の鉱酸乃至は酒石酸等の有機酸の存在下に行うが、生成物の不安定なることを考慮し、窒素ガス等の不活性ガス気流中で、ハイドロキノン等の重合防止剤を添加して行うのが望ましい。反応温度

(4)

は 30 ～ 80 °C で反応時間は 20 分 ～ 3 時間である。

かくして得られた 3 - オキソプロピルメチルホスフィン酸エステルにストレッカー法即ちシアン化ナトリウム / 塩化アンモニウム / アンモニア水またはシアン酸 / アンモニア水等の反応系で 80 ～ 140 °C にて 2 ～ 5 時間反応後、濃縮乾固し、得られたアミノニトリル体を酸又はアルカリで加水分解すると本発明の目的化合物である一般式 (4) :



で示される D,L - 2 - アミノ - 4 - メチルホスフィノ酪酸が得られる。

15 本物質の単離にあつては、加水分解物の凝縮残渣をアルコールで抽出し、不溶の無機塩を除去後、抽出液を炭末で脱色し、水 - アルコール系より結晶を晶出せしめることにより容易に D,L - 2 - アミノ - 4 - メチルホスフィノ酪酸を採取することができる。またヒダントイン  
20 法によつても容易に目的化合物が得られる。

発明を実施するための最良の形態

次に実施例により本発明を詳細に説明する。しかし、これらの実施例は本発明を何等制限する意味を有するものではない。

25 実施例 1.

(5)

3,3 - ジエトキシプロピル - メチル - ホスフィン酸エチルエステルの製造

5     アクロレイン 12.5 g を 100 ml 容の褐色フラスコに取り、ハイドロキノン 15 mg 及び乾燥エチルアルコール  
10   45 ml を加え、窒素気流中で -10 °C にて攪拌する。ついで、このものにジエチルメチルホスホナイト 13.6 g を 20 分間で滴下し、同温度にてさらに 30 分間攪拌後、0 °C にて 2 時間、引き続き室温下で 4 時間攪拌し、さらに 70 °C にて 12 時間反応を行う。反応液は減圧下に濃縮し、エタノールを溜去後、残渣を減圧蒸溜に付し沸点 85 ~ 91 °C (0.17 mmHg) の溜分を取り、淡黄色油状の 3,3 - ジエトキシプロピル - メチル - ホスフィン酸エチルエステル 12.2 g を得る。

実施例 2.

15     3 - オキシプロピル - メチル - ホスフィン酸エチルエステルの製造

20     実施例 1 で得られた 3,3 - ジエトキシプロピル - メチル - ホスフィン酸エチルエステル 6.5 g を蒸留水 15 ml、アセトン 60 ml の混液に溶解し、このものにハイドロキノン 10 mg 及び濃塩酸 0.5 ml を加え、窒素ガス気流中で 60 °C、1 時間攪拌する。反応液は 0 °C に冷却し NaHCO<sub>3</sub> にて pH 6 に調製後 40 °C 以下で減圧濃縮する。残渣にエタノール 30 ml を加え、不溶の無機塩を分別し、そのまま濃縮乾固すると 3 - オキシプロピル - メチル - ホスフィン酸エチルエステルの淡黄色油状物 3.8 g を得る。

(6)

## 実施例 3.

D,L - 2 - アミノ - 4 - メチルホスフィノ酪酸の製造  
実施例 2 で得られた 3 - オキシプロピル - メチル - ホ  
スフィン酸エチルエステル 2.5 g にシアン化カリウム

5 1.05 g、塩化アンモニウム 0.95 g 及び 28% アンモ  
ニア水 7 ml を加え、130 °C にて 3 時間反応させる。

反応液はそのまま濃縮乾固し、得られた残渣に濃塩酸  
20 ml を加え 6 時間加熱還流し加水分解する。反応液は  
減圧乾固し過剰の塩酸を溜去する。残渣をエタノール

10 25 ml で処理し、不溶の無機塩を溜去、ついで炭末にて  
脱色後乾固すると淡黄色のシラップが得られる。このも  
のを蒸留水 3 ml に溶解し、5 N 苛性ソーダで pH 3.0 ~  
3.5 に調製後エタノール 8 ml を加え、低温にて放置する  
と結晶が析出する。このものを溜取し、D,L - 2 - アミ  
15 ノ - 4 - メチルホスフィノ酪酸の白色針状結晶 1.9 g を  
得た。

## 実施例 4.

D,L - 2 - アミノ - 4 - メチルホスフィノ酪酸の製造

実施例 2 で得られた 3 - オキシプロピル - メチル - ホ

20 スフィン酸エチルエステル 3.2 g を水 4.5 ml に溶解し、  
これに青酸 1.2 ml 及び 28% アンモニア水 11 ml を加え、  
90 °C にて 1.5 時間反応させる。

ついで、この反応液に、30% 苛性ソーダ水溶液 7 ml  
を加え 170 °C にて 50 分加熱し加水分解を行つた。反

25 応液は約 5 ml まで濃縮し、過剰のアンモニアを溜去後 5N

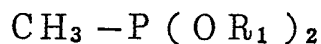
(7)

塩酸水にて pH 1 としそのまま濃縮乾固する。残渣を温エタノール 30 ml で抽出し、不溶部を除く。抽出液は実施例 3 と同様の処理を行い D,L - 2 - アミノ - 4 - メチルホスフィノ酪酸の白色針状結晶 2.2 g を得た。

(8)

## 請 求 の 範 囲

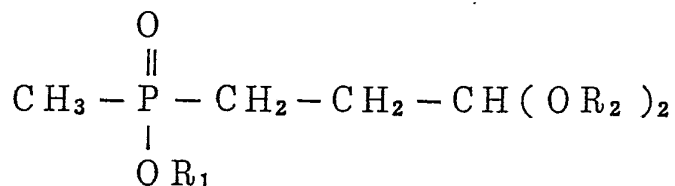
1. 次の一般式で示されるジアルキルメチルホスホナイト :



- 5 (式中、 $\text{R}_1$  は炭素数 1 ~ 5 の低級アルキル基を示す。) にアクロレインを、一般式 :  $\text{R}_2\text{OH}$  (式中、 $\text{R}_2$  は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、アリル基、フェニル基、又は置換フェニル基を示す。)

で示される溶媒中で反応させることにより、一般式 :

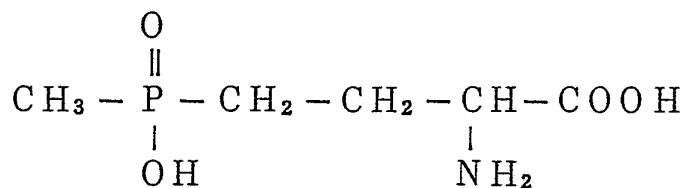
10



(式中、 $\text{R}_1$  及び  $\text{R}_2$  は前記と同じ意味を有する。)

- 15 で示される 3 - オキソプロピルメチルホスフィン酸エステルのアセタールを合成し、次いでこのものを酸処理して得られる 3 - オキソプロピルメチルホスフィン酸エステルにアミノ酸合成のストレッカー反応を適用することによる、

20



で示される D,L - 2 - アミノ - 4 - メチルホスフィノ酪

- 25 酸の製法。

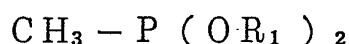


(9)

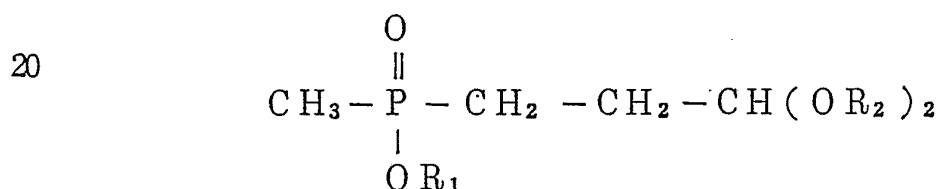
2. 前記ジアルキルメチルホスホナイトとアクロレインとの反応を不活性ガス気流中、重合防止剤の存在下で $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度で行なうことを特徴とする請求の範囲第1項記載のD,L-2-アミノ-4-メチルホス  
5 フイノ酪酸の製法。

3. 3-オキソプロピルメチルホスフィン酸エステルのアセタールに含水溶媒中で鉍酸または有機酸により不活性ガス気流中、重合防止剤の存在下で脱アセタール化を行なうことを特徴とする請求の範囲第1項記載のD,L-  
10 2-アミノ-4-メチルホスフイノ酪酸の製法。

4. 次の一般式：



(式中、 $\text{R}_1$ は炭素数1～5の低級アルキル基を示す。)で示されるジアルキルメチルホスホナイトにアクロレインを、一般式： $\text{R}_2\text{OH}$  (式中、 $\text{R}_2$ は炭素数1～5のアル  
15 キル基、アリル基、フェニル基又は置換フェニル基を示す。)で示される溶媒中で反応させることを特徴とする一般式：



(式中、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ は前記と同じ意味を有する。)で示される3-オキソプロピルメチルホスフィン酸エス  
25 テルのアセタールの製法。



(10)

5. 前記ジアルキルメチルホスホナイトとアクロレインとの反応を不活性ガス気流中、重合防止剤の存在下で $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度で行なうことを特徴とする請求の範囲第4項記載の3-オキソプロピルメチルホスフィン酸エステルのアセタールの製法。



# 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 78/ 00058

|                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| I. 発明の属する分野の分類                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                      |
| 国際特許分類 (IPC)                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                      |
| 007F 9/30, 007F 9/32                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                      |
| II. 国際調査を行った分野                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                      |
| 調査を行った最小限資料                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                      |
| 分類体系                                                                                                                                                                                                                                                | 分類記号                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                      |
| IPC                                                                                                                                                                                                                                                 | 007F 9/30, 007F 9/32                                                                                                                                                                                               |                                                                                                      |
| 最小限資料以外の資料で調査を行ったもの                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                      |
| III. 関連する技術に関する文献                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                      |
| 引用文献の<br>カテゴリー*                                                                                                                                                                                                                                     | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                                  | 請求の範囲の番号                                                                                             |
| X                                                                                                                                                                                                                                                   | JP, A, 52-139727, 1977-11-21,<br>Hoechst A.G.                                                                                                                                                                      | 1-3                                                                                                  |
| X                                                                                                                                                                                                                                                   | JP, A, 52-73825, 1977-6-21,<br>東洋紡績(株)                                                                                                                                                                             | 1-5                                                                                                  |
| X                                                                                                                                                                                                                                                   | Chemical abstracts 第85巻, 第1号,<br>(1976-6-5)<br>(Columbus Ohio U.S.A.)<br>G. Ewa, et al. "New synthesis of<br>phosphinothricin and analogs", 第467頁<br>左欄要約番号 85:5777Y 参照, Rec. Chem.,<br>1975, 49(12), 2127-8 (Eng) | 1-3                                                                                                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                   | 小竹無二雄監修「大有機化学第3巻脂肪族化合物Ⅱ」<br>(1957-8 30) 朝倉書店 P. 3, P. 49                                                                                                                                                           | 1-5                                                                                                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                   | 化学大辞典編集委員会編「化学大辞典第4巻」<br>(1960-12-30) 共立出版 P. 715                                                                                                                                                                  | 1-3                                                                                                  |
| *引用文献のカテゴリー<br>「A」 一般の技術水準を示す文献<br>「E」 先行文献ではあるが国際出願日以後に公表されたもの<br>「L」 他のカテゴリーに該当しない文献<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」 国際出願日前でかつ優先権の主張の基礎となる出願の日以後に公表された文献<br>「T」 国際出願日又は優先日以後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>「X」 特に関連のある文献 |                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                      |
| IV. 認 証                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                      |
| 国際調査を完了した日<br>01.03.78.                                                                                                                                                                                                                             | 国際調査報告の発送日<br>12.03.79                                                                                                                                                                                             |                                                                                                      |
| 国際調査機関<br>日本国特許庁 (ISA/JP)                                                                                                                                                                                                                           | 権限のある職員<br>特許庁審査官 竹 林 則 幸                                                                                                                                                                                          | 4 H 7 4 3 0<br> |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/JP78/00058

International Application No

| <b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>3</sup><br>According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC<br><div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <span>C 07 F 9/30, C 07 F 9/32</span> <span style="font-size: 1.5em; font-family: cursive;">79/00405</span> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                       |                                     |                                                                                                   |                                                                                                                |                                                                          |                                               |                                              |     |   |                                                |     |   |                                                                                                                                                                                                                                                       |     |   |                                                                                                             |     |   |                                                                                              |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|-----|---|------------------------------------------------|-----|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|---|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>II. FIELDS SEARCHED</b><br><div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Minimum Documentation Searched <sup>4</sup></div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 20%;">Classification System</th> <th style="width: 80%;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 10px;">Int.Cl. <sup>2</sup></td> <td style="text-align: center; padding: 10px;">C 07 F 9/30, C 07 F 9/32</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>5</sup></div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                       |                                     | Classification System                                                                             | Classification Symbols                                                                                         | Int.Cl. <sup>2</sup>                                                     | C 07 F 9/30, C 07 F 9/32                      |                                              |     |   |                                                |     |   |                                                                                                                                                                                                                                                       |     |   |                                                                                                             |     |   |                                                                                              |     |
| Classification System                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Classification Symbols                                                                                                                                                                                                                                |                                     |                                                                                                   |                                                                                                                |                                                                          |                                               |                                              |     |   |                                                |     |   |                                                                                                                                                                                                                                                       |     |   |                                                                                                             |     |   |                                                                                              |     |
| Int.Cl. <sup>2</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | C 07 F 9/30, C 07 F 9/32                                                                                                                                                                                                                              |                                     |                                                                                                   |                                                                                                                |                                                                          |                                               |                                              |     |   |                                                |     |   |                                                                                                                                                                                                                                                       |     |   |                                                                                                             |     |   |                                                                                              |     |
| <b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>14</sup></b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category <sup>8</sup></th> <th style="width: 60%;">Citation of Document, <sup>16</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>17</sup></th> <th style="width: 30%;">Relevant to Claim No. <sup>18</sup></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">X</td> <td>JP, A, 52-139727, 1977-11-21<br/>Hoechst A.G.</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-3</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">X</td> <td>JP, A, 52-73825, 1977-6-21,<br/>Toyobo Co., Ltd</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">X</td> <td>Chemical abstracts Vol. 85, No. 1<br/>(1976-6-5)<br/>(Columbus Ohio. U.S.A.)<br/>G. Ewa, et al. "New synthesis of phosphino-<br/>thricin and analogs" see page 467, left-<br/>hand column, abstract no. 5777 y Roczn. Chem.,<br/>1975, 49(12), 2127-8 (Eng)</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-3</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>Kotake Muzo "Daiyukikagaku Vol.3. , Shimbun-<br/>kugobutsu II" (1957.8.30) Asakura Shoten,<br/>pages 3 and 49</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>Kagakudaijiten Henshukai "Kagakudaijiten<br/>Vol.4" (1960.12.30) Kyoritsu Shuppan page<br/>715</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-3</td> </tr> </tbody> </table> |                                                                                                                                                                                                                                                       |                                     | Category <sup>8</sup>                                                                             | Citation of Document, <sup>16</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>17</sup> | Relevant to Claim No. <sup>18</sup>                                      | X                                             | JP, A, 52-139727, 1977-11-21<br>Hoechst A.G. | 1-3 | X | JP, A, 52-73825, 1977-6-21,<br>Toyobo Co., Ltd | 1-5 | X | Chemical abstracts Vol. 85, No. 1<br>(1976-6-5)<br>(Columbus Ohio. U.S.A.)<br>G. Ewa, et al. "New synthesis of phosphino-<br>thricin and analogs" see page 467, left-<br>hand column, abstract no. 5777 y Roczn. Chem.,<br>1975, 49(12), 2127-8 (Eng) | 1-3 | A | Kotake Muzo "Daiyukikagaku Vol.3. , Shimbun-<br>kugobutsu II" (1957.8.30) Asakura Shoten,<br>pages 3 and 49 | 1-5 | A | Kagakudaijiten Henshukai "Kagakudaijiten<br>Vol.4" (1960.12.30) Kyoritsu Shuppan page<br>715 | 1-3 |
| Category <sup>8</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Citation of Document, <sup>16</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>17</sup>                                                                                                                                        | Relevant to Claim No. <sup>18</sup> |                                                                                                   |                                                                                                                |                                                                          |                                               |                                              |     |   |                                                |     |   |                                                                                                                                                                                                                                                       |     |   |                                                                                                             |     |   |                                                                                              |     |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | JP, A, 52-139727, 1977-11-21<br>Hoechst A.G.                                                                                                                                                                                                          | 1-3                                 |                                                                                                   |                                                                                                                |                                                                          |                                               |                                              |     |   |                                                |     |   |                                                                                                                                                                                                                                                       |     |   |                                                                                                             |     |   |                                                                                              |     |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | JP, A, 52-73825, 1977-6-21,<br>Toyobo Co., Ltd                                                                                                                                                                                                        | 1-5                                 |                                                                                                   |                                                                                                                |                                                                          |                                               |                                              |     |   |                                                |     |   |                                                                                                                                                                                                                                                       |     |   |                                                                                                             |     |   |                                                                                              |     |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Chemical abstracts Vol. 85, No. 1<br>(1976-6-5)<br>(Columbus Ohio. U.S.A.)<br>G. Ewa, et al. "New synthesis of phosphino-<br>thricin and analogs" see page 467, left-<br>hand column, abstract no. 5777 y Roczn. Chem.,<br>1975, 49(12), 2127-8 (Eng) | 1-3                                 |                                                                                                   |                                                                                                                |                                                                          |                                               |                                              |     |   |                                                |     |   |                                                                                                                                                                                                                                                       |     |   |                                                                                                             |     |   |                                                                                              |     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Kotake Muzo "Daiyukikagaku Vol.3. , Shimbun-<br>kugobutsu II" (1957.8.30) Asakura Shoten,<br>pages 3 and 49                                                                                                                                           | 1-5                                 |                                                                                                   |                                                                                                                |                                                                          |                                               |                                              |     |   |                                                |     |   |                                                                                                                                                                                                                                                       |     |   |                                                                                                             |     |   |                                                                                              |     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Kagakudaijiten Henshukai "Kagakudaijiten<br>Vol.4" (1960.12.30) Kyoritsu Shuppan page<br>715                                                                                                                                                          | 1-3                                 |                                                                                                   |                                                                                                                |                                                                          |                                               |                                              |     |   |                                                |     |   |                                                                                                                                                                                                                                                       |     |   |                                                                                                             |     |   |                                                                                              |     |
| <div style="font-size: 0.8em;"> <p>* Special categories of cited documents: <sup>15</sup></p> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>"A" document defining the general state of the art</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed</p> <p>"T" later document published on or 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</p> <p>"X" document of particular relevance</p> </div> </div> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                       |                                     |                                                                                                   |                                                                                                                |                                                                          |                                               |                                              |     |   |                                                |     |   |                                                                                                                                                                                                                                                       |     |   |                                                                                                             |     |   |                                                                                              |     |
| <b>IV. CERTIFICATION</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;">           Date of the Actual Completion of the International Search <sup>3</sup><br/>           1 March 1978 (01.03.78)         </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;">           Date of Mailing of this International Search Report <sup>2</sup><br/>           12 March 1979 (12.03.79)         </td> </tr> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;">           International Searching Authority <sup>1</sup><br/>           Japanese Patent Office         </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;">           Signature of Authorized Officer <sup>20</sup> </td> </tr> </table>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                       |                                     | Date of the Actual Completion of the International Search <sup>3</sup><br>1 March 1978 (01.03.78) | Date of Mailing of this International Search Report <sup>2</sup><br>12 March 1979 (12.03.79)                   | International Searching Authority <sup>1</sup><br>Japanese Patent Office | Signature of Authorized Officer <sup>20</sup> |                                              |     |   |                                                |     |   |                                                                                                                                                                                                                                                       |     |   |                                                                                                             |     |   |                                                                                              |     |
| Date of the Actual Completion of the International Search <sup>3</sup><br>1 March 1978 (01.03.78)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Date of Mailing of this International Search Report <sup>2</sup><br>12 March 1979 (12.03.79)                                                                                                                                                          |                                     |                                                                                                   |                                                                                                                |                                                                          |                                               |                                              |     |   |                                                |     |   |                                                                                                                                                                                                                                                       |     |   |                                                                                                             |     |   |                                                                                              |     |
| International Searching Authority <sup>1</sup><br>Japanese Patent Office                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Signature of Authorized Officer <sup>20</sup>                                                                                                                                                                                                         |                                     |                                                                                                   |                                                                                                                |                                                                          |                                               |                                              |     |   |                                                |     |   |                                                                                                                                                                                                                                                       |     |   |                                                                                                             |     |   |                                                                                              |     |