

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3968012号

(P3968012)

(45) 発行日 平成19年8月29日(2007.8.29)

(24) 登録日 平成19年6月8日(2007.6.8)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 413/04 (2006.01)

C O 7 D 413/04

A O 1 N 43/80 (2006.01)

A O 1 N 43/80 1 O 1

A O 1 P 13/00 (2006.01)

A O 1 P 13/00

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 B 61/00 3 O O

請求項の数 12 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2002-524317 (P2002-524317)
 (86) (22) 出願日 平成13年9月5日(2001.9.5)
 (65) 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)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2001/001500
 (87) 国際公開番号 W02002/019825
 (87) 国際公開日 平成14年3月14日(2002.3.14)
 審査請求日 平成15年5月7日(2003.5.7)
 (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)

(73) 特許権者 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
 (74) 代理人 100102842
 弁理士 葛和 清司
 (72) 発明者 リュー, ユンークル
 大韓民国 デジョンーシ 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
 (72) 発明者 キム, ヒョンーレイ
 大韓民国 デジョンーシ 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
 最終頁に続く

(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

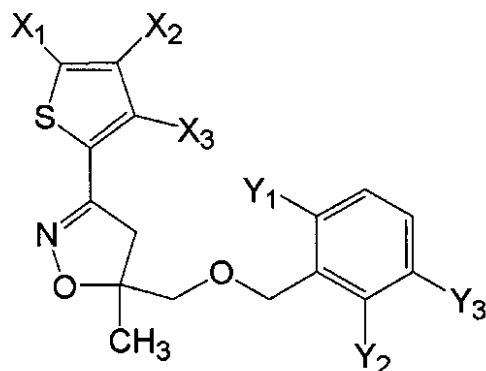
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記化学式1

【化1】

化学式1



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。

【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 $-\text{CH}_3$ であり、
 X_3 が $-\text{CH}_3$ 、ハロゲン原子または $-\text{NO}_2$ 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-メチルチオフエン-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-メチルチオフエン-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-メチルチオフエン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリン、 10
- 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-メチルチオフエン-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-メチルチオフエン-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-メチルチオフエン-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-メチルチオフエン-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-メチルチオフエン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリン、 20
- 9) 5-ベンジルオキシメチル-5-メチル-3-(2-ブロモチオフエン-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-ブロモチオフエン-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-ブロモチオフエン-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-ジメチルチオフエン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリン、
- 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、 30
- 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-ブロモチオフエン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリン、 40
- 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-ブロモチオフエン-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-ブromo-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) 50

)、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-ニトロチオフェン-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。

【請求項4】

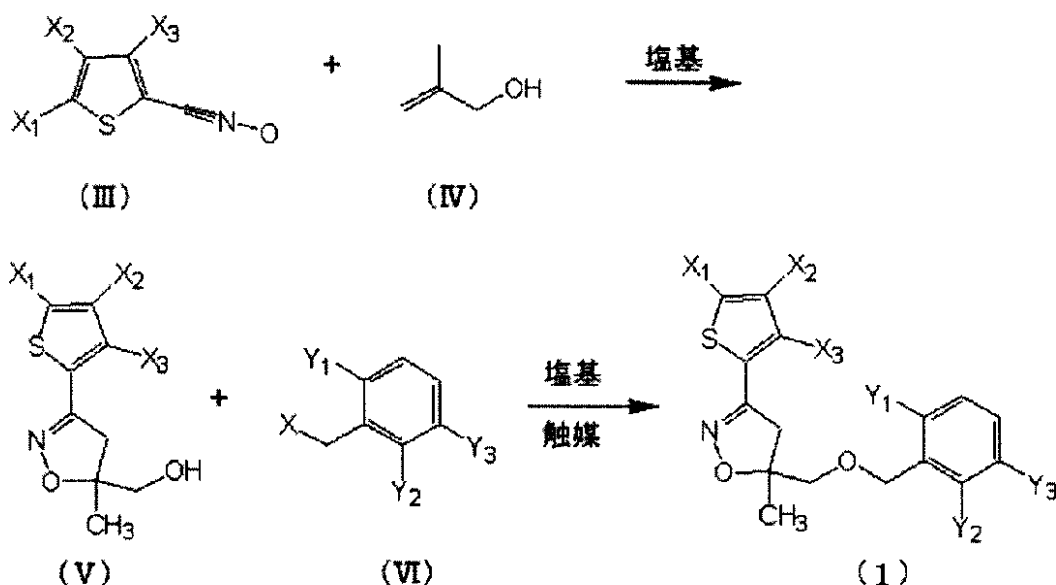
田の作物であるイネの、ECHOR(*Echinochloa crus-galli* var. *oryzicola*)、SCPJU(*Scirpus juncoides* ROXB)、MOOVA(*Monochoria vaginalis* PRESL)、CYPSE(*Cyperus serotinus* ROTB)、及びSAGPY(*Sagittaria pygmaea* MIQ)を含む雑草に対して除草活性を持つことを特徴とする請求項1に記載の誘導体。

【請求項5】

スキーム1

【化2】

スキーム1



(式中、X₁、X₂、Y₁、Y₂及びY₃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。)

に従って、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。

【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K₂CO₃、CaCO₃及びNa₂CO₃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、C₁～C₄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、金属ハイドライド、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。

【請求項9】

10

20

30

40

50

段階b)の塩基が、リチウムハイドライド、カルシウムハイドライド、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。

【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。

10

【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 juncooides* 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る請求項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。

20

【0002】

従来の技術

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。

30

【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。

40

【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

50

を提供することである。

【 0 0 0 7 】

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。

【 0 0 0 8 】

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。

【 0 0 0 9 】

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。

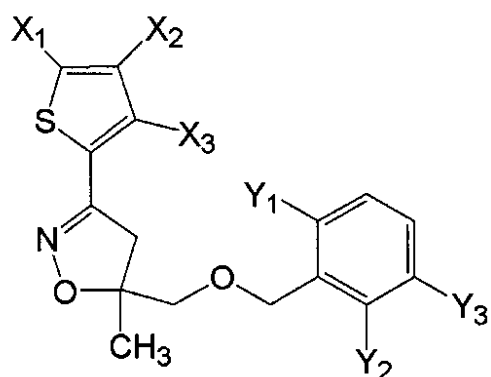
【 0 0 1 0 】

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。

【 0 0 1 1 】

化学式1

【 化 3 】



【 0 0 1 2 】

(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。)

【 0 0 1 3 】

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)、

【 0 0 1 4 】

- 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-ブロモチオフエン-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-ブロモチオフエン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリン(例10)、

【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-ブロモチオフエン-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-ジメチルチオフエン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリン(例12)、

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)、 10

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)、 20

18) 5-(3-フルオロベンジル)オキシメチル-5-メチル-3-(4-ブロモチオフエン-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-ブロモチオフエン-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-ブromo-2-クロロチオフエン-5-イル)-1,2-イソオキサゾリン(例22)、 30

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、

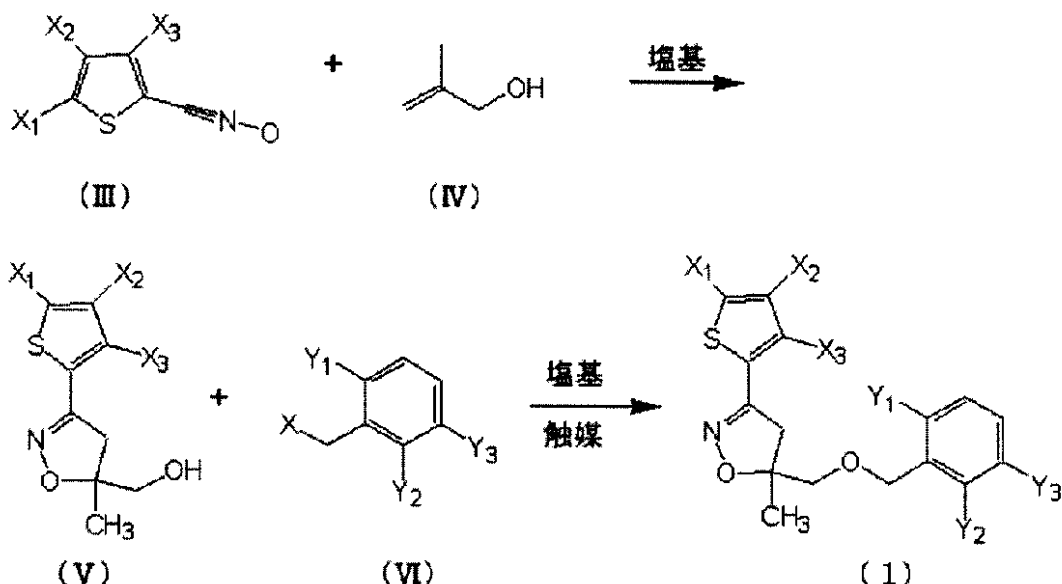
a) IIIの化合物と化学式IVの2-メチル-2-プロペン-1-オールを塩基存在下で、3-双極子環化付加反応(1,3-dipolar cycloaddition)させて化学式Vの中間体を製造する段階、及び

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。 40

【0019】

スキーム1

【化4】



10

【0020】

(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

【0021】

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_2CO_3 、 $CaCO_3$ または $NaCO_3$ のような無機塩基を含む。

30

【0024】

有機溶媒は、その範囲を限定しないが、 $C_1 \sim C_4$ 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-イソオ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。

40

【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、ナトリウムハイドライド、リチウムハイドライド及びカルシウムハイドライドのような金属ハイドライド、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】

50

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て、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. *oryzicola*)、SCPJU(*Scirpus juncoides* 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。

【0032】

20

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。

【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

50

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(ベンタゾン)、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(bensufuron-methy、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(pyrazosufuron-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。

【0041】

20

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時間撹拌した。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時間撹拌し、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分間撹拌した。

30

【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。

40

【0043】

(1-2) 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

ジメチルホルムアミド(20ml)に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(1.0mmol)が溶解された溶液にナトリウムハイドライドをゆっくり加えて、0℃で30分間撹拌した。該溶液にジメチルホルムアミドとベンジルクロライド(1.1mmol)の溶液を滴下させた後、2時間撹拌した。反応を完結させた後、反応混合物

50

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。

【 0 0 4 4 】

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。

【 0 0 4 5 】

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 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)

10

【 0 0 4 6 】

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

ベンジルクロライドの代わりに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。

【 0 0 4 7 】

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 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)

20

【 0 0 4 8 】

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

ベンジルクロライドの代わりに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。

【 0 0 4 9 】

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 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)

30

【 0 0 5 0 】

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

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。

【 0 0 5 1 】

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 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)

40

【 0 0 5 2 】

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。

【 0 0 5 3 】

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 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)

【 0 0 5 4 】

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3-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。

10

【 0 0 5 5 】

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 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)

【 0 0 5 6 】

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3-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化合物を製造した。

20

【 0 0 5 7 】

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 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)

【 0 0 5 8 】

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。

【 0 0 5 9 】

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 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)

30

【 0 0 6 0 】

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。

【 0 0 6 1 】

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 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)

40

【 0 0 6 2 】

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。

【 0 0 6 3 】

50

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 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)

【 0 0 6 4 】

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5-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。

【 0 0 6 5 】

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 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)

【 0 0 6 6 】

例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3,5-ジメチルチオフェン-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。

【 0 0 6 7 】

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

【 0 0 6 8 】

例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3,5-ジメチルチオフェン-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。

【 0 0 6 9 】

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.45(s, 3H), 2.35(s, 3H), 2.42(s, 3H),
2.97(d, 1H, $J=17.3\text{Hz}$), 3.41(d, 1H, $J=17.3\text{Hz}$),
3.55(dd, 2H, $J=10.0, 14.8\text{Hz}$), 4.67(s, 2H), 6.56(s, 1H),
6.97-7.40(m, 4H)

【 0 0 7 0 】

例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3,5-ジメチルチオフェン-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。

【 0 0 7 1 】

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.46(s, 3H), 2.36(s, 3H), 2.42(s, 3H),
2.98(d, 1H, $J=16.5\text{Hz}$), 3.40(d, 1H, $J=16.5\text{Hz}$),
3.53(dd, 2H, $J=10.1, 13.6\text{Hz}$), 4.59(s, 2H), 6.56(s, 1H),
6.93-7.09(m, 3H), 7.22-7.30(m, 1H)

【 0 0 7 2 】

例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3,5-ジメチルチオフェン-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

10

20

30

40

50

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 】

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.43(s, 3H), 2.35(s, 3H), 2.42(s, 3H),
2.93(d, 1H, J=16.5Hz), 3.38(d, 1H, J=16.5Hz),
3.53(dd, 2H, J=10.0, 15.7Hz), 4.69(s, 2H), 6.55(s, 1H),
6.84-6.92(m, 2H), 7.22-7.27(m, 1H)

【 0 0 7 4 】

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

【 0 0 7 5 】

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.43(s, 3H), 2.88(d, 1H, J=16.5Hz),
3.39(d, 1H, J=16.5Hz), 3.51(dd, 2H, J=10.0, 15.9Hz),
4.65(s, 2H), 6.75-7.11(m, 6H)

【 0 0 7 6 】

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

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。

20

【 0 0 7 7 】

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.42(s, 3H), 2.88(d, 1H, J=16.5Hz),
3.38(d, 1H, J=16.5Hz), 3.51(dd, 2H, J=10.0, 15.9Hz),
4.66(s, 2H), 6.85-7.20(m, 5H)

【 0 0 7 8 】

例18: 5-(3-フルオロベンジル)オキシメチル-5-メチル-3-(4-ブロモチオフェン-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-ブロモチオフェン-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。

30

【 0 0 7 9 】

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.57(s, 3H), 3.28(d, 1H, J=17.1Hz),
3.69(d, 1H, J=17.1Hz), 3.55(dd, 2H, J=10.2, 15.7Hz),
4.61(s, 2H), 6.98-7.06(m, 3H), 7.25-7.30(m, 3H)

【 0 0 8 0 】

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-ブロモチオフェン-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-ブロモチオフェン-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。

40

【 0 0 8 1 】

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: 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)

【 0 0 8 2 】

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-メ

50

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。

【 0 0 8 3 】

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.45(s, 3H), 3.12(d, 1H, $J=17.3\text{Hz}$),
3.51(d, 1H, $J=17.3\text{Hz}$), 3.52(dd, 2H, $J=10.0, 15.7\text{Hz}$),
3.86(s, 3H), 4.59(s, 2H), 6.79-7.29(m, 6H)

【 0 0 8 4 】

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

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。

【 0 0 8 5 】

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.42(s, 3H), 3.08(d, 1H, $J=17.3\text{Hz}$),
3.47(d, 1H, $J=17.3\text{Hz}$), 3.53(dd, 2H, $J=10.1, 14.2\text{Hz}$),
3.87(s, 3H), 4.70(s, 2H), 6.80-6.92(m, 3H), 7.21-7.26(m, 2H)

【 0 0 8 6 】

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-ブromo-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-ブromo-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。

【 0 0 8 7 】

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

【 0 0 8 8 】

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。

【 0 0 8 9 】

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

【 0 0 9 0 】

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-カルボキサル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 9 1 】

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.45(s, 3H), 2.43(s, 3H), 2.93(d, 1H, $J=16.7\text{Hz}$),
3.42(d, 1H, $J=16.5\text{Hz}$), 3.56(dd, 2H, $J=10.2, 20.9\text{Hz}$),
4.68(dd, 2H, $J=11.2, 14.8\text{Hz}$), 6.88(t, 2H, $J=7.5\text{Hz}$),
7.20-7.35(m, 1H), 7.69(s, 1H)

【 0 0 9 2 】

実験例 1: 除草活性測定

10

20

30

40

50

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。

【0093】

1.2%の有機物質を含んだ砂質土壌(pH6.0)を容積が140cm²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2cm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3cmの深さまで供給した。

10

【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ツイーン20を、水で希釈して各々0.016、0.063、0.25、1及び4.0kg/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。

【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。

20

【0096】

【表 1】

表 1

| 化合物 | 濃度 (kg/ha) | ORYSA (3-葉 期) | ORYSA (種子) | ECHOR (種子) | SCPJU (種子) | MOOYA (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 】

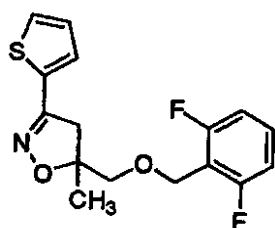
表 1 (続き)

| 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 |

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

【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。

【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(pH6.0)を容積が140cm²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3cm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4.0kg/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

| 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 |

【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1Kg/haまで薬害が微小であり、ヒエに対して0.063kg/ha～0.250kg/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(ROTIN(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。

【0105】

特に、例19で製造した化合物は、0.063kg/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。

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、プンダン - 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

審査官 今村 玲英子

- (56)参考文献 米国特許第04983210 (US, A)
特開平05 - 178844 (JP, A)
特開平09 - 143171 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07D 413/04
CA(STN)
REGISTRY(STN)