

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

ENTRADA EN FASE NACIONAL

21. EXPEDIENTE No.

04-39435

54. TITULO N-METIL-N-2-FLUOROFENILAMIDAS DE ACIDO (R)-FENOXIPROPIONICO

HERBICIDAS OPTICAMENTE ACTIVAS

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL

A01N 43/38

71. SOLICITANTE

DONGBU HANNONG CHEMICAL CO., LTD.

DOMICILIO

KANGNAM-KU, SEOUL 135-080, REPUBLICA DE KOREA

74. APODERADO

RAMIRO CASTRO DUQUE

22. SANTAFE DE BOGOTA, D.C.

PETITORIO

AS: 93.946



Radicación : 04039465 00000000 Folios: 10/
 Fecha (AMD): 2004-04-29 16:32:10
 Trámite : 011 PCT-PATENT 3/9 FASE NACI 411 PRESENTA
 Dependencias: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

1 SOLICITUD DE:			
☒ Patente de Invención.		☐ Patente de Modelo de Utilidad.	
☐ Capítulo I.		☒ Capítulo II.	
2 SOLICITANTE (71)	Nombre: DONGBU HANNONG CHEMICAL CO., LTD. Dirección: 838 Yuksam-dong, Kangnam-Ku, Seoul 135-080, República de Korea Nacionalidad o Domicilio: República de Korea Lugar de Constitución: República de Korea Teléfono: Fax: E-mail:		IDENTIFICACION C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número _____
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: RAMIRO CASTRO DUQUE Dirección: Cra. 7 No. 16-58 Piso 9 Teléfono: 380-2200 Fax: 380-2700 E-mail:		IDENTIFICACION C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número <u>170.322 TP 1003</u>
4 INVENTOR (ES) (72)	Nombre: Dae Whang Kim/Hae Sung Chang/Young Kwan Ko/Jae Wook Ryu/Jae Chun Woo/Dong Wan Koo/Jin Seog Kim/Dong-Jin Chung/Oh-Yeon Kwon Dirección: 132-304 Hanbit Apt., 99 Uheun-dong, Yusung-Ku, Daejeon 305-333, KR; 105-201 Hanbit Apt., 99 Uheun-dong, Yusung-Ku, Daejeon 305-333, KR; 102-1702 Hanbit Apt., 99 Uheun-dong, Yusung-Ku, Daejeon 305-333, KR; 120-305 Hanbit Apt., 99 Uheun-dong, Yusung-Ku, Daejeon 305-333, KR; 1-406 Kyungnam Apt., 205 Doma-2dong, Seo-Ku, Daejeon 302-162, KR; 128-604 Hanbit Apt., 99 Uheun-dong, Yusung-Ku, Daejeon 305-333, KR; 128-208 Hanbit Apt., 99 Uheun-dong, Yusung-Ku, Daejeon 305-333, KR; 301, 1092-8 Galsan-dong, Dongan-Ku, Kyunggi-do, Anyang 431-800, KR; 905 ByuksanGrandCore Apt., 9-2 Jungja-dong, Jangnan-Ku, Kyunggi-do, Suwon 440-830, República de Korea (Respectiv.) Nacionalidad o Domicilio: República de Korea (Respectivamente)		
5 PCT (86) Solicitud Internacional No. <u>PCT/KR01/01845</u> Fecha <u>01-11-2001</u> Publicación Internacional No. <u>WO 03/037085 A1</u> Fecha <u>08-05-2003</u>			
Título (54): <u>N-METIL-N-2-FLUOROFENILAMIDAS DE ÁCIDO (R)-FENOXIPROPIONICO HERBICIDAS OPTICAMENTE ACTIVAS</u>			
7 Clasificación Internacional (51) <u>A01N 43/38</u>			
8 Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
SI ☐ NO ☐			
9 Comprobante de pago No. <u>04-29-652</u> Fecha <u>28-04-2004</u>			

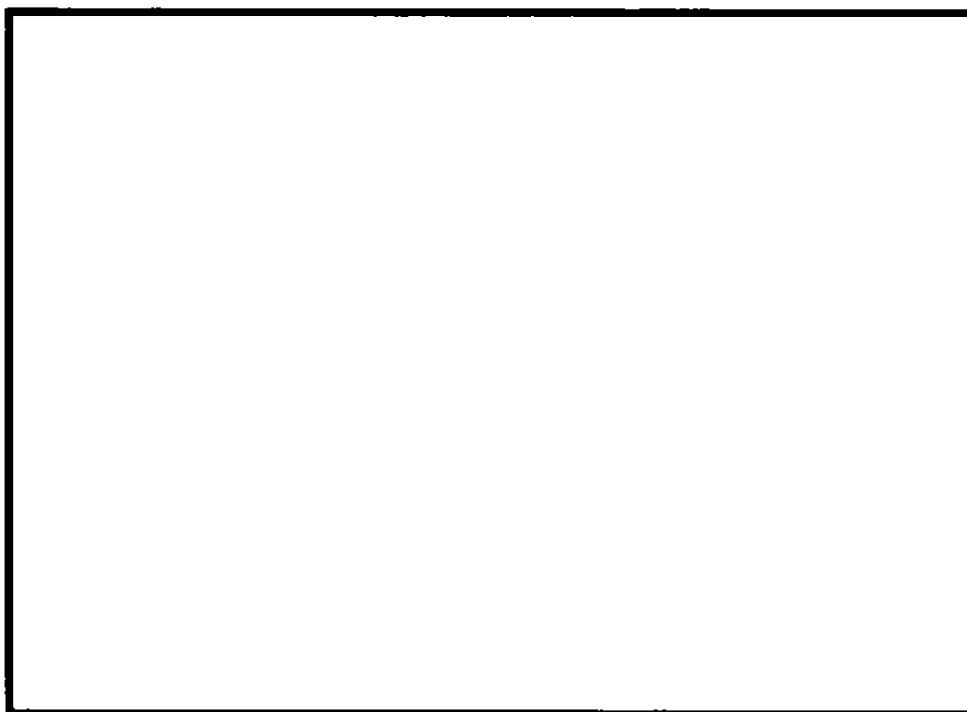
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. \$422.000
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso. Fotocopia autenticada
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☒ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredita la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros Tarjeta de propietarios.

11 FIGURA CARACTERÍSTICA:



Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página.

NIT : 800176089-2

SUPERINTENDENCIA Y CONTROL

Modificación : 04039413 00000000

191102: 107

Fecha (MM): 2004-04-14 16:32:16

Procede : 011 DCI-PH-01 479 1602. 0001 011 PH-01.04

Dependencia: 2002 DIVISION DE RECURSOS Humanos

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 29,662
FECHA : ABRIL 14 DE 2004

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	21740204	14/04/2004	7,050,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. CONTABILITICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	422,000.00
	TOTAL :	\$ 422,000.00

SON: CUATROCIENTOS VEINTIDOS MIL PESOS

RESPONSABLE :



RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
8 May 2003 (08.05.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/037085 A1

(51) International Patent Classification: A01N 43/38

[KR/KR]; 301, 1092-8 Galsan-dong, Dongan-ku, Kyunggi-do, Anyang 431-800 (KR). KWON, Oh-Yeon [KR/KR]; 905 ByukmanGrandCore Apt., 9-2 Jungja-dong, Jangam-ku, Kyunggi-do, Suwon 440-830 (KR).

(21) International Application Number: PCT/KR01/01845

(22) International Filing Date:

1 November 2001 (01.11.2001)

(74) Agent: HUH, Sang Hoon; 16th FL Woori Investment Bldg., 826-20 Yeoksam-dong, Kangnam-ku, Seoul 135-180 (KR).

(25) Filing Language:

Korean

(26) Publication Language:

English

(71) Applicant (for all designated States except US): DONGBU HANNONG CHEMICAL CO., LTD. [KR/KR]; 838 Yoksam-dong, Kangnam-ku, Seoul 135-080 (KR).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KR, KG, KP, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(72) Inventors; and

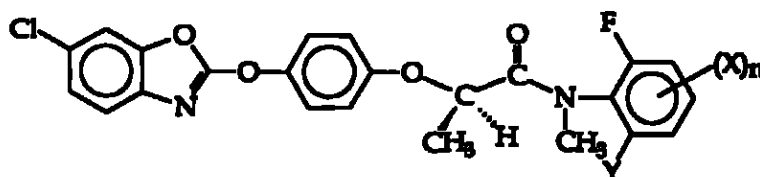
(75) Inventors/Applicants (for US only): KIM, Dae Whang [KR/KR]; 132-304 Hanbit Apt., 99 Uheun-dong, Yusung-ku, Daejeon 305-333 (KR). CHANG, Hae Sang [KR/KR]; 105-201 Hanbit Apt., 99 Uheun-dong, Yusung-ku, Daejeon 305-333 (KR). KO, Young Kwan [KR/KR]; 102-1702 Hanbit Apt., 99 Uheun-dong, Yusung-ku, Daejeon 305-333 (KR). RYU, Jae Wool [KR/KR]; 120-305 Hanbit Apt., 99 Uheun-dong, Yusung-ku, Daejeon 305-333 (KR). WOO, Jae Chuan [KR/KR]; 1-406 Kyungnam Apt., 205 Doma-2dong, Seo-ku, Daejeon 302-162 (KR). KOO, Dong Waa [KR/KR]; 128-604 Hanbit Apt., 99 Uheun-dong, Yusung-ku, Daejeon 305-333 (KR). KIM, Jia Seog [KR/KR]; 128-208 Hanbit Apt., 99 Uheun-dong, Yusung-ku, Daejeon 305-333 (KR). CHUNG, Bong-Jin

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: OPTICALLY ACTIVE HERBICIDAL (R)-PHENOXYPROPIONIC ACID-N-METHYL-N-2-FLUOROPHENYL AMIDES



(1)

(57) Abstract: The present invention relates to optically active herbicidal (R)-phenoxypropionic acid N-methyl-N-2-fluorophenyl amide compounds represented in the following formula (1), a method for preparing thereof, their use to prevent generation of barnyard grass produced from rice and composition as soluble herbicides, (1) wherein X is hydrogen, halogen, hydroxy, NH₂, CO₂H, C₁-C₄ alkylamino substituted with 1 or 2 of C₁-C₃ alkyl, C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ alkoxy, C₁-C₃ haloalkyl, C₁-C₃ haloalkoxy, C₂-C₄ alkoxyalkoxy, C₁-C₄ alkylthonyl, C₁-C₄ alkylsulfonyl, C₂-C₄ alkanyl, C₂-C₄ alkynyl, C₂-C₄ alkenyloxy, C₂-C₄ alkynyloxy, C₁-C₃ alkoxy-carbonyl, or C₁-C₃ alkyl-carbonyl; is hydrogen or fluoro; and n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other substituents when n is 2.

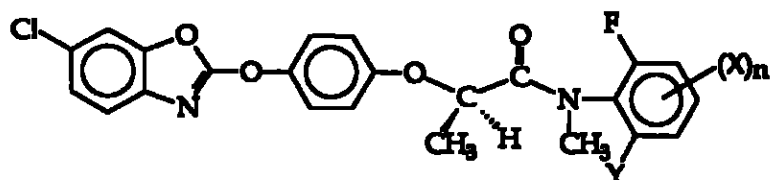
WO 03/037085 A1

OPTICALLY ACTIVE HERBICIDAL (R)-PHENOXYPROPIONIC ACID-N-METHYL-N-2-FLUOROPHENYL AMIDES

[Technical Field]

5 The present invention relates to optically active herbicidal (R)-phenoxypropionic acid N-methyl-N-2-fluorophenyl amide compounds represented in the following formula (1), a method for preparing thereof, their use to prevent generation of barnyard grass produced from rice and composition as suitable herbicides,

10



(1)

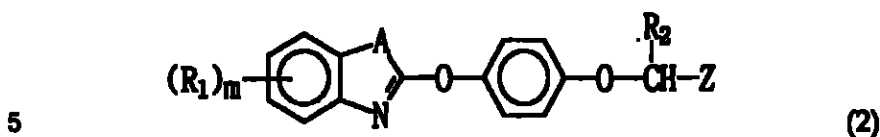
wherein X is hydrogen, halogen, hydroxy, NH_2 , CO_2H , $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkylamino substituted with 1 or 2 of $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_3$ haloalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_3$ haloalkoxy, $\text{C}_2\text{-C}_4$ alkoxyalkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkylthonyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkylsulfonyl, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkenyl, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkynyl, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkenyloxy, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkynyloxy, $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkoxycarbonyl, or $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkylcarbonyl;

Y is hydrogen or fluoro; and

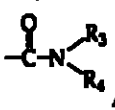
n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other
20 substituents when n is 2.

[Background Art]

U.S. Pat. No. 4,130,413 discloses the compounds represented in the following formula (2),

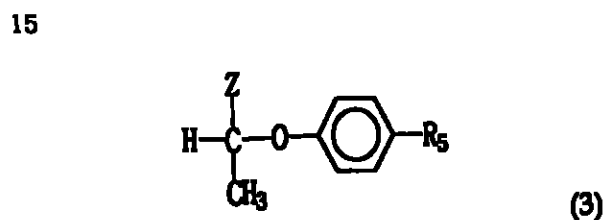


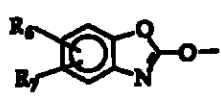
wherein $(R_1)_m$ is hydrogen, halogen, CF_3 , NO_2 , CN or alkyl; A is O, S or NH; R_2

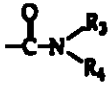
is hydrogen or alkyl; Z is , where R_3 and R_4 may be identical or different and represent hydrogen, C_1-C_6 alkyl, C_1-C_6 hydroxyalkyl, C_3-C_6 cycloalkyl, C_1-C_4 alkoxy, or phenyl substituted with 1 to 3 substituents chosen from C_1-C_4 alkyl, C_1-C_6 alkoxy, halogen and CF_3 .

10

U.S. Pat. No. 4,531,969 discloses the compounds represented in the following formula (3),

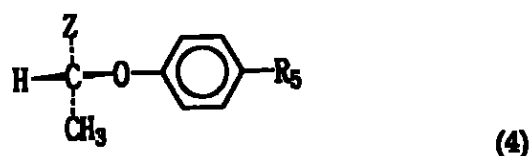


wherein R_5 is , where R_6 is hydrogen or halogen; R_7 is

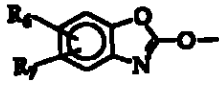
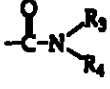
hydrogen or alkyl ; and Z is , where R₃ and R₄ may be identical or different and represent hydrogen, C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ hydroxyalkyl, C₃-C₆ cycloalkyl, C₁-C₄ alkoxy, or phenyl substituted with 1 to 3 substituents chosen from C₁-C₄ alkyl, C₁-C₆ alkoxy, halogen and CF₃.

5

U.S. Pat. No. 5,254,527 discloses the compounds represented in the following formula (4),



10

wherein R₅ is , Z is , where R₃ and R₄ may be identical or different and represent hydrogen, C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ hydroxyalkyl, C₃-C₆ cycloalkyl, C₁-C₄ alkoxy, or phenyl substituted with 1 to 3 substituents chosen from C₁-C₄ alkyl, C₁-C₆ alkoxy, halogen and CF₃.

15

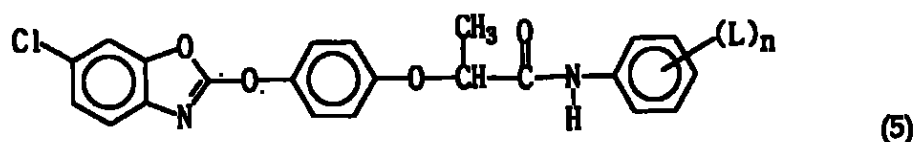
Even though some compounds of formula (1) of the present invention are disclosed in the above patents, none of the patents teach the synthesis of the compound of formula (1) and have tested the same for herbicidal activity.

20

JP Patent publication 2-11580 discloses the compound represented in the

8
X

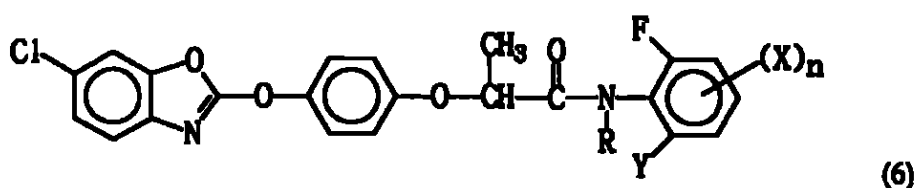
following formula (5),



- 5 wherein L is low alkyl, halogen, methoxy, methoxyphenoxy, benzyloxy, methylthio or methylvinyl; and n is an integer of 0 to 2.

JP Patent publication sho 53-40767 and sho 54-112828 also disclose that phenoxypropionic acid amide derivatives have herbicidal activity.

- 10 Further, inventors of the present invention disclosed herbicidal phenoxypropionic acid *N*-alkyl-*N*-2-fluorophenyl amide compounds in International Pat. Publication No. WO 2000/05956.



- 15 Even though many of herbicides for rice have been recently developed and used, barnyard grass among weeds is the biggest problem in rice paddy.

- Development of herbicides to control barnyard grass is an urgent to one who is in the field of agriculture. After transplanting young rice, herbicides, developed until now, cannot effectively control the production of barnyard
20 grass so that it causes a huge damage to harvest. It has been reported that the

Q
X

amount of rice harvest is decreased by 2% when barnyard grass is produced 1 week per 1 m², decreased by about 10% when produced 5 weeks per 1 m², decreased by about 19% when produced 10 weeks per 1 m² and decreased by about 35% when produced 20 weeks per 1 m².

5 Many different kinds of herbicides have been used for the purpose of controlling barnyard grass that damages in amount of harvest of rice. However, the herbicide with a broader herbicidal activity, environment-friendly property and cost-effectiveness is still in demand.

The inventors have intensively studied to provide herbicides to
10 effectively control barnyard grass, and particularly, to find out selective herbicidal activity of phenoxypropionic acid *N*-alkyl-*N*-2-fluorophenyl amide compounds of formula (6). As a result, we completed this invention by finding that some phenoxypropionic acid *N*-alkyl-*N*-2-fluorophenyl amides of formula (6) exist as (R)- or (S)-stereoisomer, and (R)-stereoisomers provide higher
15 stability to rice and better herbicidal activity compared to (S)-stereoisomers or mixtures thereof. This superior activity of (R)-stereoisomers is distinguished from the conventional inventions.

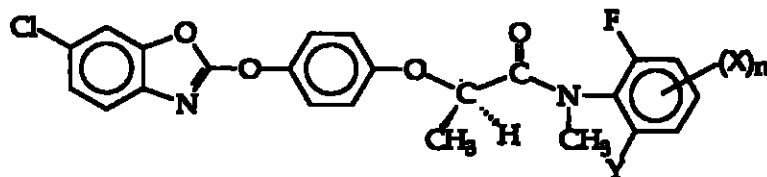
Therefore, an object of the present invention is to provide optically active herbicide compounds which exhibit excellent selectivity toward rice and
20 prevent the production of harmful barnyard grass.

【Disclosure of Invention】

The present invention is to provide optically active herbicide phenoxypropionic acid *N*-methyl-*N*-2-fluorophenyl amides of formula (1) with

X/10

an excellent herbicidal activity as well as selective and remarkable stability toward rice,



(1)

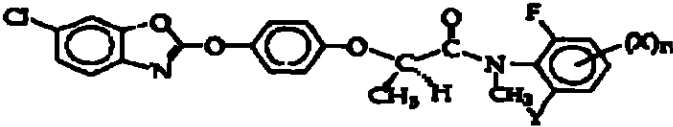
5

wherein X is hydrogen, halogen, hydroxy, NH₂, CO₂H, C₁-C₆ alkylamino substituted with 1 or 2 of C₁-C₃ alkyl, C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ alkoxy, C₁-C₃ haloalkyl, C₁-C₃ haloalkoxy, C₂-C₄ alkoxyalkoxy, C₁-C₄ alkylthonyl, C₁-C₄ alkylsulfonyl, C₂-C₆ alkenyl, C₂-C₆ alkynyl, C₂-C₆ alkenyloxy, C₂-C₆ alkynyloxy, C₁-C₃ alkoxy carbonyl, or C₁-C₃ alkyl carbonyl; Y is hydrogen or fluoro; and n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other substituents when n is 2.

The optically active compounds of formula (1) according to the present invention may be specified as the following Table 1.

11
X

Table 1

 (1)		
R	Y	X
CH ₃	H	H
CH ₂ CH ₃	H	H
CH ₃	H	4-F
CH ₃	H	3-F
CH ₃	H	5-F
CH ₃	H	4-Cl
CH ₃	H	4-F, 5-F
CH ₃	H	4-Br
CH ₃	H	4-CH ₃
CH ₃	H	4-SCH ₃
CH ₃	H	4-CH ₂ CH ₃
CH ₃	H	4-propyl
CH ₃	H	4-isopropyl
CH ₃	H	4-butyl
CH ₃	H	4-isobutyl

12.
~~2~~

R	Y	X
CH ₃	H	4-CO ₂ CH ₃
CH ₃	H	4-OCH ₃
CH ₃	H	4-OEt
CH ₃	H	4-O-isopropyl
CH ₃	H	4-O-allyl
CH ₃	H	4-O-propyl
CH ₃	F	H
CH ₃	F	3-F
CH ₃	F	4-F
CH ₂ CH ₃	F	4-F
CH ₃	F	4-Cl
CH ₃	F	4-Br
CH ₃	F	4-CH ₃
CH ₃	F	4-CH ₂ CH ₃
CH ₃	F	4-propyl
CH ₃	F	4-isopropyl
CH ₃	F	4-cyclopropyl
CH ₃	F	4-butyl
CH ₃	F	4-isobutyl

13
✓

R	Y	X
CH ₃	F	4-OCH ₃
CH ₃	F	4-OEt
CH ₃	F	4-O-isopropyl
CH ₃	F	4-O-propyl
CH ₃	F	3-F, 5-F
CH ₃	H	5-F
CH ₃	H	5-Cl
CH ₃	H	5-Br
CH ₃	H	5-CH ₃
CH ₃	H	5-SCH ₃
CH ₃	H	5-CH ₂ CH ₃
CH ₃	H	5-propyl
CH ₃	H	5-isopropyl
CH ₃	H	5-cyclopropyl
CH ₃	H	5- butyl
CH ₃	H	5-isobutyl
CH ₃	H	5-OCH ₃
CH ₃	H	4-OEt

14
✓

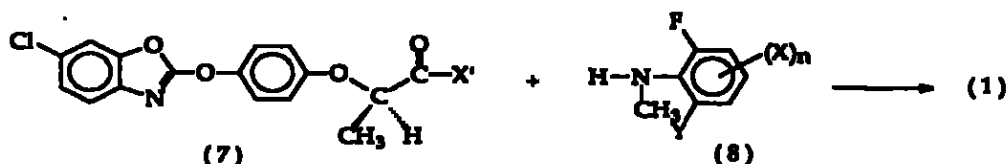
R	Y	X
CH ₃	H	5-O-isopropyl
CH ₃	H	5-O-propyl
CH ₃	H	5-O-allyl
CH ₃	F	5-H
CH ₃	F	5-F
CH ₃	F	5-Cl
CH ₃	F	5-Br
CH ₃	F	5-CH ₃
CH ₃	F	5-CH ₂ CH ₃
CH ₃	F	5-propyl
CH ₃	F	5-isopropyl
CH ₃	F	5-cyclopropyl
CH ₃	F	5-n-butyl
CH ₃	F	5-isobutyl
CH ₃	F	5-OCH ₃
CH ₃	F	5-OEt
CH ₃	F	5-O-isopropyl
CH ₃	F	5-O-propyl

The optically active compounds of formula (1) according to this invention may be synthesized by employing a conventional method
5 represented in the following Scheme 1, reacting a compound of formula (7)

15
X

with a compound of formula (8),

Scheme 1



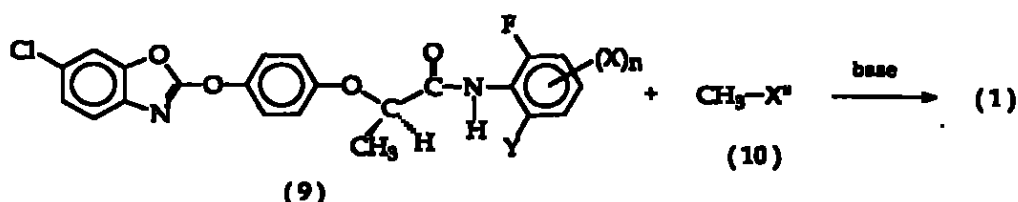
- 5 wherein X' is OH, Cl, Br, or phenoxy; X is hydrogen, halogen, hydroxy, NH₂, CO₂H, C₁-C₆ alkylamino substituted with 1 or 2 of C₁-C₃ alkyl, C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ alkoxy, C₁-C₃ haloalkyl, C₁-C₃ haloalkoxy, C₂-C₄ alkoxyalkoxy, C₁-C₄ alkylthonyl, C₁-C₄ alkylsulfonyl, C₂-C₆ alkenyl, C₂-C₆ alkynyl, C₂-C₆ alkenyloxy, C₂-C₆ alkynyloxy, C₁-C₃ alkoxycarbonyl, or C₁-C₃ alkylcarbonyl; Y is hydrogen
 10 or fluoro; and n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other substituents when n is 2.

In the method according to Scheme 1, it is performed preferably to use a binder such as triphenylphosphine and an organic base such as triethylamine or
 15 pyridine at a temperature of 0 to 100°C in an inert solvent such as ethers like tetrahydrofuran, ethyethyl acetate, acetonitrile, toluene, xylene, hexane, methylene chloride, carbon tetrachloride, dichloroethane or the like. After the solvent is evaporated, the crude product is purified by column chromatography.

Another method for preparing the compounds (1) represented in the
 20 following Scheme 2 is an alkylation of a compound of formula (9) to a compound of formula (10),

16
✓

Scheme 2



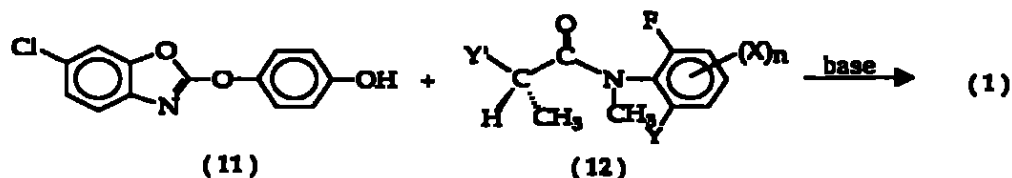
wherein Xⁿ is Cl, Br, I, benzenesulfonyloxy, toluenesulfonyloxy, methanesulfonyloxy or low alkyl sulfate; and X is hydrogen, halogen, hydroxy, NH₂, CO₂H, C₁-C₆ alkylamino substituted with 1 or 2 of C₁-C₃ alkyl, C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ alkoxy, C₁-C₃ haloalkyl, C₁-C₃ haloalkoxy, C₂-C₄ alkoxyalkoxy, C₁-C₄ alkylthonyl, C₁-C₄ alkylsulfonyl, C₂-C₆ alkenyl, C₂-C₆ alkynyl, C₂-C₆ alkenyloxy, C₂-C₆ alkynyloxy, C₁-C₃ alkoxycarbonyl, or C₁-C₃ alkylcarbonyl; Y is hydrogen or fluoro; and n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other substituents when n is 2.

In scheme 2, it is performed preferably using a strong base which is enough to pull out a hydrogen from amide, NH. Examples of a strong base include NaOH, KOH, LiOH, NaH, n-BuLi, LDA, and the like. The reaction is performed at a temperature of -78 to 50 °C in an inert solvent such as ethers like ethylether, dioxane or tetrahydrofuran or hydrocarbons like hexane.

Another method for preparing the compounds (1) represented in the following Scheme 3 is a reaction of a compound of formula (11) with a compound of formula (12) in the presence of a base,

17
X

Scheme 3



wherein Y' is halogen, alkylsulfonyloxy, haloalkylsulfonyloxy, benzenesulfonyloxy or toluenesulfonyloxy; X is hydrogen, halogen, hydroxy, NH₂, CO₂H, C₁-C₆ alkylamino substituted with 1 or 2 of C₁-C₃ alkyl, C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ alkoxy, C₁-C₃ haloalkyl, C₁-C₃ haloalkoxy, C₂-C₄ alkoxyalkoxy, C₁-C₄ alkylthonyl, C₁-C₄ alkylsulfonyl, C₂-C₆ alkenyl, C₂-C₆ alkynyl, C₂-C₆ alkenyloxy, C₂-C₆ alkynyloxy, C₁-C₃ alkoxycarbonyl, or C₁-C₃ alkylcarbonyl; Y is hydrogen or fluoro; and n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other substituents when n is 2.

In Scheme 3, examples of the base include inorganic bases of alkali metal hydroxides such as sodium hydroxide and potassium hydroxide, alkali metal carbonates such as sodium carbonate and potassium carbonate, alkali metal hydrogen carbonates such as sodium hydrogencarbonate and potassium hydrogencarbonate; and organic bases such as triethylamine, *N,N*-dimethylaniline, pyridine and 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene.

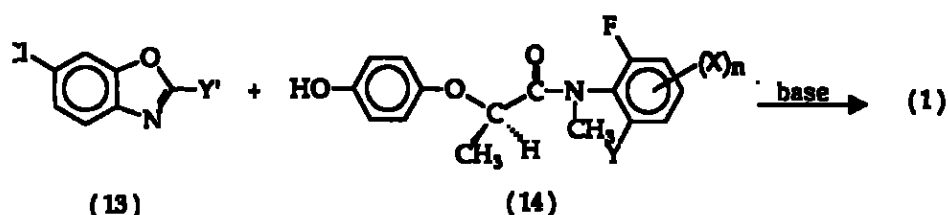
A phase transition catalyst such as tetra-*n*-butylammonium bromide or 18-crown-6-[1,4,7,10,13,16-hexaoctacyclooctadecane] may be added to rapidly complete the reaction, if necessary. Further, one or more than two solvents may be used, if deemed necessary. Examples of the inert organic solvent include ketones such as acetone; aromatic hydrocarbons such as toluene, xylene and

18
24

chlorobenzene; aliphatic hydrocarbons such as petroleum ether and ligroin; ethers such as diethylether, tetrahydrofuran and dioxane; nitrites such as acetonitrile and propionitrile; and amides such as *N,N*-dimethylformamide, *N,N*-dimethylacetamide, and *N*-methylpyrrolidone. A reaction is carried out at
5 a temperature of from 0°C to reflux, preferably at 5 to 50°C, for 1 to 24 hour(s) to afford the desired product with high yield.

Another method for preparing the optically active compound (1) represented in the following Scheme 4 is a reaction of a compound of formula (13) with a compound of formula (14) in the presence of a base,

10



wherein Y' is halogen, alkylsulfonyloxy, haloalkylsulfonyloxy, benzenesulfonyloxy or toluenesulfonyloxy; X is hydrogen, halogen, hydroxy, NH₂, CO₂H, C₁-C₆ alkylamino substituted with 1 or 2 of C₁-C₃ alkyl, C₁-C₆ alkyl,
15 C₁-C₆ alkoxy, C₁-C₃ haloalkyl, C₁-C₃ haloalkoxy, C₂-C₄ alkoxyalkoxy, C₁-C₄ alkylthonyl, C₁-C₄ alkylsulfonyl, C₂-C₆ alkenyl, C₂-C₆ alkynyl, C₂-C₆ alkenyloxy, C₂-C₆ alkynyloxy, C₁-C₃ alkoxycarbonyl, or C₁-C₃ alkylcarbonyl; Y is hydrogen or fluoro; and n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other substituents when n is 2.

20

In Scheme 4, examples of the base include inorganic bases of alkali

19
7

metal hydroxides such as sodium hydroxide and potassium hydroxide, alkali metal carbonates such as sodium carbonate and potassium carbonate, alkali metal hydrogencarbonates such as sodium hydrogencarbonate and potassium hydrogencarbonate; and organic bases such as triethylamine, *N,N*-dimethylaniline, pyridine, picoline, quinoline, and 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene.

A phase transition catalyst such as tetra-*n*-butylammonium bromide or 18-crown-6[1,4,7,10,13,16-hexaoctacyclooctadecane] may be used, if necessary. Further, more than one solvent may be used if deemed necessary. Examples of the inert organic solvent include ketones such as acetone and butanone; aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, xylene and chlorobenzene; aliphatic hydrocarbons such as petroleum ether, and ligroin; ethers such as diethylether, tetrahydrofuran and dioxane; nitriles such as acetonitrile or propionitrile; and amides such as *N,N*-dimethylformamide, *N,N*-dimethyl acetamide and *N*-methylpyrrolidone. A reaction is carried at a temperature of from 0°C to reflux, preferably at 20 to 100°C for 1 to 24 hour(s) to afford the desired product with high yield.

The present invention will be further illustrated by the following examples. However, they should not be construed as limiting the scope of this invention defined by the appended claims.

20
2X**[Examples]****Example 1: Preparation of (S)-2-bromo-propionic acid-N-(2-fluorophenyl)-N-methyl amide**

(S)-2-Bromopropionic acid(3.4 g, 0.022 mol) and 2-fluoroaniline(3 g, 0.024 mol) were dissolved in 50 ml of chloroform and cooled to 0°C. Dicyclohexylcarbodiimide(5 g, 0.024 mol) dissolved in 10 ml of chloroform was slowly injected through a syringe. The temperature of the reaction mixture was raised to room temperature and the reaction mixture was stirred for 1 hour. Solid remained during the reaction was filtered out and washed twice with 20 ml of chloroform. The filtrate was concentrated under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (eluent; ethyl acetate/*n*-hexane=1/3) to afford 5 g of the target product.

¹H-NMR(CDCl₃) : δ1.7(3H, d), 3.24(3H, s), 4.16(0.7H, q), 4.34(0.3H, q), 7.13-7.48(4H, m)

Example 2: Preparation of (R)-2-(4-hydroxyphenoxy)propionic acid-N-(2-fluorophenyl)-N-methyl amide

(S)-2-bromo-propionic acid-N-(2-fluorophenyl)-N-methyl amide (18.2 g, 0.07 mol), hydroquinone (7 g, 0.064 mol), potassium carbonate (10.54 g, 0.076 mol) and tetra-*n*-butylammonium bromide (1 g) were dissolved in 350 ml of acetonitrile and heated at reflux for 6 hours. The reaction mixture was cooled to room temperature and solid remained during the reaction was filtered out. The filtrate was concentrated under reduced pressure and the crude product was

21
f

purified by column chromatography(eluent: ethyl acetate/*n*-hexane=1/2) to afford 16 g of the target product.

¹H-NMR(CDCl₃) : δ1.42(3H, t), 3.25(3H, s), 4.56(1H, q), 6.5-7.4(8H, m)

5

Example 3: Preparation of (R)-2-[4-(6-chloro-2-benzoxazolyloxy)-phenoxy]propionic acid-*N*-(2-fluorophenyl)-*N*-methyl amide

(R)-2-(4-hydroxyphenoxy)propionic acid-*N*-(2-fluorophenyl)-*N*-methyl amide (11.5 g, 0.04 mol), 2,6-dichlorobenzoxazole (6.85 g, 0.036 mol), potassium carbonate (6 g, 0.043 mol) and tetra-*n*-butylammonium bromide (1 g) were dissolved in 300 ml of acetonitrile and heated at reflux for 7 hours. The reaction mixture was cooled to room temperature and solid remained during the reaction was filtered out. The filtrate was concentrated under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (eluent: ethyl acetate/*n*-hexane=1/3) to afford 12.5 g of the target product.

¹H-NMR(CDCl₃) : δ1.42(3H, t), 3.3(3H, s), 4.62(1H, m), 6.8-7.4(11H, m)

Example 4: Preparation of (R)-2-[4-(6-chloro-2-benzoxazolyloxy)-phenoxy]propionic acid-*N*-(2-fluorophenyl)-*N*-methyl amide

(R)-2-[4-(6-chloro-2-benzoxazoyloxy)-phenoxy]propionic acid (346.7 mg, 1 mmol) was dissolved in 10 ml of tetrahydrofuran. 2-Fluoroaniline(111.12 mg, 1 mmol), triphenylphosphine(393.4 mg, 1.5 mmol), triethylamine(0.15 ml, 1 mmol) and carbon tetrachloride(1 ml) were added sequentially and heated at

22

reflux for 8 hours. The reaction mixture was cooled to room temperature and acidified with 5% hydrochloric acid, followed by addition of water. The acidified reaction mixture was extracted three times with ethyl acetate. The combined organic layer was dried over magnesium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography(eluent: ethyl acetate/*n*-hexane=1/4) to afford 200 mg of the target product.

m.p : 132-136°C

¹H-NMR(CDCl₃) : δ 1.7(3H, d), 4.81(1H, q), 7.05-7.45(10H, m), 8.35(1H, m), 8.5(1H, br)

Example 5: Preparation of (R)-2-[4-(6-chloro-2-benzoxazolyloxy)-phenoxy]propionic acid-*N*-(2-fluorophenyl)-*N*-methyl Amide

(R)-2-[4-(6-chloro-2-benzoxazoyloxy)-phenoxy]propionic acid-*N*-(2-fluorophenyl)amide (100 mg, 0.24 mmol) was dissolved in 10 ml of anhydrous tetrahydrofuran and 60% NaH(10 mg, 0.24 mmol) and CH₃I(34 mg, 0.24 mmol) were added sequentially at 0°C. The reaction mixture was stirred at room temperature for 5 hours. Ice water was poured to the reaction mixture and it was extracted three times with ethyl acetate. The combined organic solvent layer was dried over magnesium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography(eluent: ethyl acetate/*n*-hexane=1/2) to afford 75 mg of the target product.

23

¹H-NMR(CDCl₃): δ1.42(3H, t), 3.3(3H, s), 4.62(1H, m), 6.8-7.4(11H, m)

Example 6: Preparation of (R)-2-[4-(6-chloro-2-benzoxazolyloxy)-phenoxy]propionic acid-N-(2-fluorophenyl)-N-methyl amide

(R)-2-[4-(6-chloro-2-benzoxazoyloxy)-phenoxy]propionic acid(346.7 mg, 1 mmol) was dissolved in 10 ml of tetrahydrofuran and N-methyl-2-fluoroaniline(125 mg, 1 mmol), triphenylphosphine(393.4 mg, 1.5 mmol), triethylamine(0.15 ml, 1 mmol) and carbon tetrachloride(1 ml) were added sequentially and the reaction was heated at reflux for 12 hours. The reaction mixture was cooled to room temperature and acidified with 5% hydrochloric acid, followed by addition of water. The acidified reaction mixture was extracted three times with ethyl acetate. The combined organic solvent layer was dried over magnesium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography(eluent ethyl acetate/*n*-hexane=1/2) to afford 100 mg of the target product.

Example 7: Preparation of (R)-2-[4-(6-chloro-2-benzoxazolyloxy)-phenoxy]propionic acid-N-methyl-N-(2,4,5-trifluorophenyl)amide

(R)-2-[4-(6-chloro-2-benzoxazoyloxy)-phenoxy]propionic acid (0.693 g, 2 mmol) was dissolved in 15 ml of tetrahydrofuran and N-methyl-2,4,5-trifluoroaniline(0.322 g, 2 mmol), triphenylphosphine(0.78g, 2 mmol), triethylamine(0.4 ml) and carbon tetrachloride(2 ml) were added sequentially and then the reaction mixture was heated at reflux for 18 hours. The reaction

24
18

mixture was cooled to room temperature and acidified with 5% hydrochloric acid. The acidified reaction mixture was extracted three times with ethyl acetate. The combined organic solvent layer was dried over magnesium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by
5 column chromatography(eluent: ethyl acetate/*n*-hexane=1/2) to afford 250 mg of the target product.

¹H-NMR(CDCl₃) : δ1.42(3H, d), 3.2(3H, s), 4.65(1H, m), 6.6-7.4(9H, m)

10 **Example 8: Preparation of (R)-2-[4-(6-chloro-2-benzoxazolyloxy)-phenoxy]propionic acid-*N*-methyl-*N*-(2,6-difluoro-phenyl)amide**

(R)-2-[4-(6-chloro-2-benzoxazoyloxy)-phenoxy]propionic acid(0.693 g, 2 mmol) and *N*-methyl-2,6-difluoroaniline(0.284 g, 2 mmol) were dissolved in 20 ml of tetrahydrofuran and triphenylphosphine(0.78 g, 2 mmol),
15 triethylamine(0.42 ml) and carbon tetrachloride(2 ml) were added sequentially. The reaction mixture was heated at reflux for 16 hours. The reaction mixture was cooled to room temperature and acidified with 5% hydrochloric acid. The acidified reaction mixture was extracted three times with ethyl acetate. The combined organic solvent layer was dried over magnesium sulfate, filtered and
20 concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography(eluent: ethyl acetate/*n*-hexane=1/2) to afford 205 mg of the target product.

¹H-NMR(CDCl₃) : δ1.4(3H, d), 3.3(3H, s), 4.62(1H, q), 6.8-7.4(10H, m)

25
28

Example 9: Preparation of (R)-2-[4-(6-chloro-2-benzoxazolyloxy)-phenoxy]propionic acid-N-(2,4-difluorophenyl)-N-methyl amide

(R)-2-[4-(6-chloro-2-benzoxazoyloxy)-phenoxy]propionic acid(0.693 g, 2 mmol) was dissolved in 15 ml of tetrahydrofuran and N-methyl-2,4-difluoroaniline(0.284 g, 2 mmol), triphenylphosphine(0.78 g, 2 mmol), triethylamine(0.42 ml) and carbon tetrachloride(2 ml) were added sequentially. The reaction mixture was heated at reflux for 12 hours. The reaction mixture was cooled to room temperature and acidified with 5% hydrochloric acid, followed by addition of water. The acidified reaction mixture was extracted three times with ethyl acetate. The combined organic solvent layer was dried over magnesium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography(eluent: ethyl acetate/*n*-hexane=1/2) to afford 230 mg of the target product.

¹H-NMR(CDCl₃) : δ1.4(3H, d), 3.2(3H, s), 4.6(1H, q), 6.6-7.2(10H, m)

Example 10: Preparation of (R)-2-[4-(6-chloro-2-benzoxazolyloxy)-phenoxy]propionic acid-N-methyl-N-(2,3,6-trifluorophenyl)amide

(R)-2-[4-(6-chloro-2-benzoxazoyloxy)-phenoxy]propionic acid(0.693g, 2 mmol) was added to 6 ml of thionyl chloride and the reaction mixture was heated at reflux for 2 hours. Excess of thionyl chloride was removed under reduced pressure and 3 ml of anhydrous tetrahydrofuran was added to it. A solution of N-methyl-2,3,6-trifluoroaniline(0.32 g, 2 mmol) and triethylamine(0.42 ml) in anhydrous tetrahydrofuran(10 ml) was added slowly to the

26
2

reaction mixture at 0°C. The mixture was stirred at 0°C for 30 minutes and stirred at room temperature for additional 1 hour. After pouring water the reaction mixture was extracted three times with ethyl acetate. The combined organic solvent layer was dried over magnesium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography(eluent: ethyl acetate/*n*-hexane=1/2) to afford 240 mg of the target product.

¹H-NMR(CDCl₃) : δ1.45(3H, d), 3.25(3H, s), 4.6(1H, q), 6.7–7.4(9H, m)

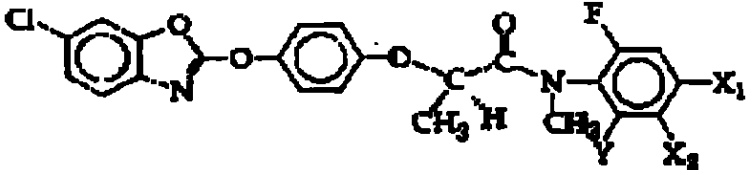
10

Examples 11-16

The compounds represented in the following Table 2 were prepared by the same procedure of example 10 except using of aniline compounds instead of *N*-methyl-2,3,6-trifluoroaniline.

15

Table 2

			
Classification	X ₁	X ₂	¹ H-NMR(CDCl ₃)
Example 11	H	CH ₃	1.42(3H, t), 2.3(3H, s), 3.25(3H, s), 4.62 (1H, m), 6.8-7.4(10H, m)
Example 12	Cl	H	1.42(3H, t), 3.3(3H, s), 4.62(1H, m), 6.7-7.5(10H, m)
Example 13	H	F	1.42(3H, t), 3.3(3H, s), 4.62(1H, m), 6.5-7.4(10H, m)
Example 14	CH ₃	H	1.42(3H, t), 2.38(3H, s), 3.25(3H, s), 4.62(1H, m), 6.8-7.4(10H, m)
Example 15	OCH ₃	H	1.42(3H, t), 3.25(3H, s), 3.8(3H, s), 4.65(1H, m), 6.65-7.45(10H, m)
Example 16	OCH ₂ CH ₃	H	1.25(3H, t), 1.42(3H, t), 3.25(3H, s), 4.0(2H, q), 4.62(1H, m), 6.65-7.42(10H, m)

Formulation

In order to use the compounds according to the present invention as herbicides, they should be formulated in such a suitable type such as wettable powder, emulsions, granules, dusts, suspensions and solutions by combining a carrier, a surfactant, a dispersing agent or a supplement agent. Many of these may be applied directly or after diluted with suitable media. Formulations can be prepared at spray volume of from hundreds liters to thousands liters per hectare. The formulations contain about 0.1% to 99% by weight of active ingredient(s) and 0.1% to 20% surfactant(s) or 0% to 99.9% solid or liquid diluent(s) are recommended to be added. The formulations will contain these

28
✓

ingredients in the following approximate proportions shown in Table 3.

Table 3

Formulations	Wt. %		
	Active ingredient	Diluent	Surfactant
Wettable powder	10-90	0-74	1-10
Suspension	3-50	40-95	0-15
Emulsion . solution	3-50	40-95	0-15
Granule	0.1-95	5-99.9	1-15

The proportion of active ingredients depends on the intended use.

- 5 Higher ratio of a surfactant is sometimes desired to active ingredients and is achieved by incorporation into the formulation or tank mixing.

Solid diluents with high absorption are preferred for wettable powder. Liquid diluents and solvents are preferred to be stable against phase separation at 0°C. All the formulations may contain a small amount of additives to prevent
10 forming, caking, corrosion and growth of microorganisms.

According to conventional methods to prepare the composition, solutions can be made only by blending ingredients and fine solids by blending and pulverizing with hammer-mill. Suspensions can be made by wet-milling and granules can be made by spraying the active ingredients on performed
15 granular carrier.

Preparation examples of typical formulations are as follows.

Formulation 1: Wettable Powder

The ingredients are thoroughly blended, re-blended after spraying liquid surfactant on the solid ingredients and hammer-milled until all the solids are essentially under 100 μm .

5	Active ingredient (Compound of Example 3)	20 wt. %
	Dodecylphenol polyethylene glycol ether	2 wt. %
	Sodium ligninsulfonate	4 wt. %
	Sodium silicon aluminate	6 wt. %
	Montmorillonite	68 wt. %

10

Formulation 2: Wettable Powder

The ingredients are blended, hammer-milled until all the solids are under 25 μm and packaged.

	Active ingredient (Compound of Example 3)	80 wt. %
15	Sodium alkyl naphthalenesulfonate	2 wt. %
	Sodium ligninsulfonate	2 wt. %
	Synthetic amorphous silica	3 wt. %
	Kaolinite	13 wt. %

20 Formulation 3: Emulsion

The ingredients are mixed and homogeneously dissolved to give emulsions.

	Active ingredient (Compound of Example 3)	30 wt. %
	Cyclohexanone	20 wt. %

Polyoxyethylene alkylaryl ether	11 wt. %
Calcium alkylbenzenesulfonate	4 wt. %
Methylnaphthalene .	35 wt. %

5 Formulation 4: Granule

The ingredients were thoroughly blended. 20 parts by weight of water was added to 100 parts of weight the ingredient mixture. The ingredient mixture was granulated with a size of 14 to 32 mesh by using extrusive granulator and dried.

10	Active ingredient (Compound of Example 3)	5 wt. %
	Sodium laurylalkoholsulfonate	2 wt. %
	Sodium ligninsulfonate	5 wt. %
	Carboxymethyl cellulose	2 wt. %
	Potassium sulfate	16 wt. %
15	Plaster	70 wt. %

The formulations according to this invention were sprayed with diluting to a certain concentration.

20 Utility

The compounds according to the present invention represent high activity as leaf treatment herbicides for rice and especially effective in rice due to an excellent control of barnyard grass.

31
27

The active ingredients can be used from 10 g to 4 kg per hectare, preferably from 50 g to 400 g. The amount of the compounds of the present invention depends on the amount and size of weeds and formulations. The herbicides of the present invention can be used as alone or in combination with
5 other herbicides, insecticides or bactericides. Especially it is essential to add one agent selected from the group consisting of bentazon, quinclorac, propanil, simetryn, 2,4-D, fenoxaprop-ethyl, linuron, MCPA, azafenidin, carfentrazone, molinate, thiobencarb, pendimethalin, bensulfuron-methyl, pyrazosulfuron-ethyl, metsulfuron-methyl, thifensulfuron-methyl, tribenuron-methyl,
10 trifluralin, amidosulfuron, bromoxynil, butachlor, mecoprop, metribuzin, bifenox, benfuresate, isoproturon, cyhalofop-butyl, mefenaset, fentrazamide, pyriminobac-methyl, bispyribac sodium, azimsulfuron, cyclosulfamuron, pyanchor, and mixtures thereof.

The herbicidal effect of the compounds of this invention was tested and
15 the examples are as follows.

Experimental Example 1: Leaf Treatment Test

Seeds of rice, wheat, barley, corn, cotton, barnyard grass, common sorghum, large crabgrass and fall panicum were seeded at a pot with a surface
20 area of 600 cm². When barnyard grass grown in a green house kept at 20 - 30 °C had three leaves, wettable powder prepared by mixing 1 part by weight of the active compound, 5 parts by weight of acetone and 1 part by weight of emulsifier and diluted with water was applied directly to the leaves in 2000 L per hectare. The concentration of the spray liquid was so chosen the particular

amounts of the active compound desired. 14 days after the treatment, the degree of damage to the plants was rated in % damage in comparison to the development of untreated control.

	0%	no effect (same as untreated control)
5	20%	slight effect
	70%	herbicidal effect
	100%	total destruction

In the test, the active compound(s) of formula (1) according to the invention exhibited an excellent selectivity toward the plants and herbicidal activity against weeds.

Table 4

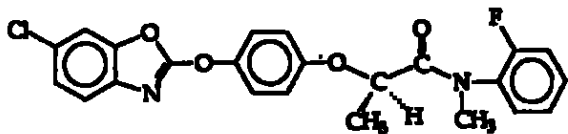
Abbr.	Scientific Name	English Name
ORYSA	Oryza sativa L. cv. Dongjin	Rice
ECHCG	Echinochloa crus-galli Beauv. var. caudata Kitagawa	Barnyard grass

15 Among the compounds of formula (1), herbicidal activity of (R)-2-[4-chloro-2-benzoxazoyloxy]-phenoxy]propionic acid-N-(2-fluororophenyl)-N-methyl amide (Example 3) was compared to the (S)-stereoisomer and racemic mixture thereof and the result is summarized in table 5.

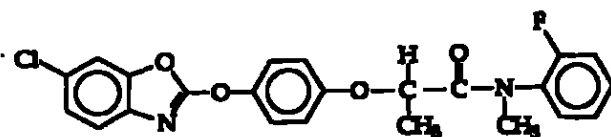
Table 5

Amount of Leaf treatment (g/ha)	(R)-compound		R,S-racemic compound		(S)-compound	
	Rice (4 leaves)	Barnyard grass (4 leaves)	Rice (4 leaves)	Barnyard grass (4 leaves)	Rice (4 leaves)	Barnyard grass (4 leaves)
4000	22.5	100	3.8	100	0.0	100
2000	11.3	100	0.0	100	0.0	100
1000	2.5	100	0.0	100	0.0	100
500	0.0	100	0.0	100	0.0	100
250	0.0	100	0.0	100	0.0	100
125	0.0	100	0.0	100	0.0	100
63	0.0	100	0.0	100	0.0	100
32	0.0	100	0.0	100	0.0	92.5
16	0.0	100	0.0	100	0.0	65.0
8	0.0	98.8	0.0	45.0	0.0	7.5
4	0.0	62.5	0.0	2.5	0.0	0.0
2	0.0	6.3	0.0	0.0	0.0	0.0
1	-	-	-	-	-	-

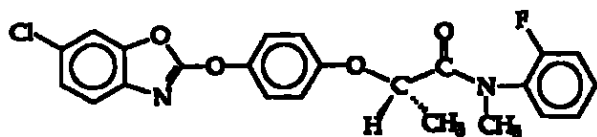
(R)-Compound



R,S-Racemic compound



(S)-Compound



5

【Industrial Applicability】

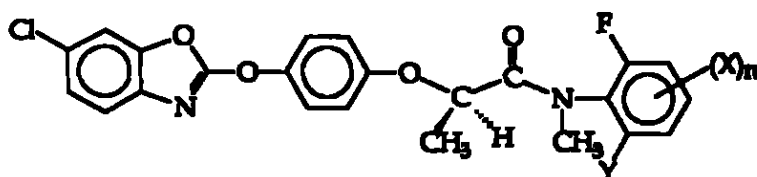
As described above, it is noted that optically active (R)-stereoisomers of
 10 the present invention exhibit excellent selectivity toward rice and superior
 herbicidal activity against barnyard grass to racemic mixtures and (S)-
 stereoisomers thereof. Therefore, the optically active compounds of the present
 invention may be very effective in rice farming. Further, it is proved that the
 optically active compounds are very stable for wheat, barley, beans, and corn
 15 and useful to control weeds.

20

[CLAIMS]

What is claimed is:

1. A herbicidal compound, (R)-phenoxypropionic acid-N-methyl-N-2-
 5 fluorophenyl amide of formula (1), having stability toward rice and preventing
 the generation of barnyard grass:



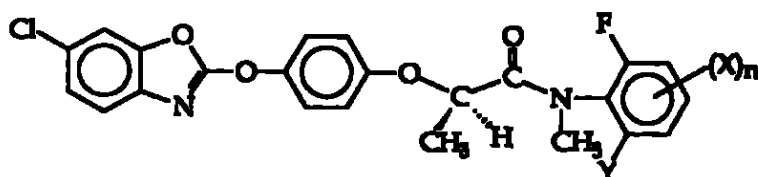
(1)

- 10 wherein X is hydrogen, halogen, hydroxy, NH₂, CO₂H, C₁-C₆ alkylamino
 substituted with 1 or 2 of C₁-C₃ alkyl, C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ alkoxy, C₁-C₃ haloalkyl,
 C₁-C₃ haloalkoxy, C₂-C₄ alkoxyalkoxy, C₁-C₄ alkylthonyl, C₁-C₄ alkylsulfonyl,
 C₂-C₆ alkenyl, C₂-C₆ alkynyl, C₂-C₆ alkenyloxy, C₂-C₆ alkynyloxy, C₁-C₃
 alkoxycarbonyl, or C₁-C₃ alkylcarbonyl;
 15 Y is hydrogen or fluoro; and
 n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other
 substituents when n is 2.

2. The herbicidal compound according to claim 1, wherein said X is H, F, Cl, Br,
 20 CN, CH₃, or OCH₃; Y is H or F; and n=1.

36

3. The herbicidal compound according to claim 1, wherein said X is H; and Y is H.
4. The herbicidal compound according to claim 1, wherein said X is 5-CH₃; and Y is H.
5. The herbicidal compound according to claim 1, wherein said X is 4,5-F₂; and Y is H.
6. A method of controlling barnyard grass produced while growing rice without inflicting any substantial harm to said rice which comprises applying an effective amount of at least one compound of formula (1):



(1)

15

wherein X is hydrogen, halogen, hydroxy, NH₂, CO₂H, C₁-C₆ alkylamino substituted with 1 or 2 of C₁-C₃ alkyl, C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ alkoxy, C₁-C₃ haloalkyl, C₁-C₃ haloalkoxy, C₂-C₄ alkoxyalkoxy, C₁-C₄ alkylthonyl, C₁-C₄ alkylsulfonyl, C₂-C₆ alkenyl, C₂-C₆ alkynyl, C₂-C₆ alkenyloxy, C₂-C₆ alkynyloxy, C₁-C₃ alkoxycarbonyl, or C₁-C₃ alkylcarbonyl;

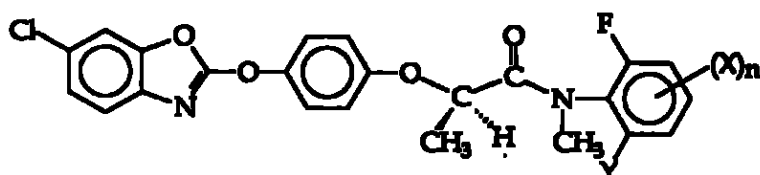
20

Y is hydrogen or fluoro; and

37
20

n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other substituents when n is 2.

7. A herbicidal composition comprising at least one compound of formula (1)
5 together with at least one member selected from the group consisting of: an agriculturally acceptable carrier, a supplement agent, a surfactant and at least one other herbicidal compound:



(1)

10

- wherein X is hydrogen, halogen, hydroxy, NH_2 , CO_2H , $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkylamino substituted with 1 or 2 of $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_3$ haloalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_3$ haloalkoxy, $\text{C}_2\text{-C}_4$ alkoxyalkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkylthonyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkylsulfonyl, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkenyl, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkynyl, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkenyloxy, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkynyloxy, $\text{C}_1\text{-C}_3$
15 alkoxycarbonyl, or $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkylcarbonyl;

Y is hydrogen or fluoro; and

n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other substituents when n is 2.

20

38
INTERNACIONAL



(10) Número de Publicación Internacional

WO 03/037085 A1

CHUNG, Bong-Jin [KR/KR]; 301, 1092-8 Galsan-dong, Dongan-ku, Kyunggi-do, Anyang 431-800 (KR). KWON, Oh-Yeon [KR/KR]; 905 ByuksanGrandCore Apt., 9-2 Jungja-dong, Jangnan-ku, Kyunggi-do, Suwon 440-830 (KR).

(74) Agents: HUH, Sang Hoon; 18th Fl. Woori Investment Bldg., 828-20 Yeoksam-dong, Kangnam-ku, Seoul 135-180 (KR).

(B1) Países designados (nacionales): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

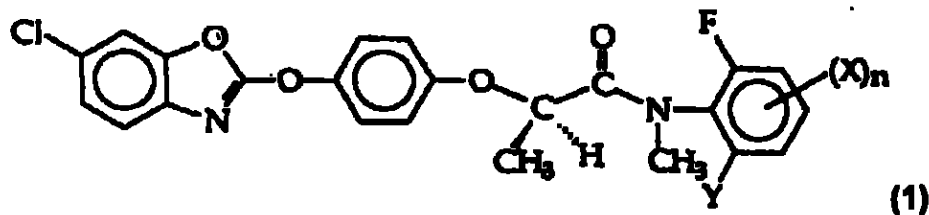
(84) Países designados (regionales): Patente ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Patente Eursiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD; RU, TJ, TM), Patente Europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), Patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicado:
— con informe internacional de búsqueda

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, remítase a las "Notas Guía sobre Códigos y Abreviaturas" que aparece al comienzo de cada edición regular del Boletín Oficial PCT.

(75) Inventores/Solicitantes (para US únicamente): KIM, Dae Whang [KR/KR]; 132-304 Hanbit Apt., 99 Uheun-dong, Yusung-ku, Daejeon 305-333 (KR).
CHANG, Hae Sung [KR/KR]; 105-201 Hanbit Apt., 99 Uheun-dong, Yusung-ku, Daejeon 305-333 (KR).
KO, Young Kwan [KR/KR]; 102-1702 Hanbit Apt., 99 Uheun-dong, Yusung-ku, Daejeon 305-333 (KR).
RYU, Jae Wook [KR/KR]; 120-305 Hanbit Apt., 99 Uheun-dong, Yusung-ku, Daejeon 305-333 (KR).
WOO, Jae Chun [KR/KR]; 1-408 Kyungnam Apt., 205 Doma-2dong, Seo-ku, Daejeon 302-162 (KR).
KOO, Dong Wan [KR/KR]; 128-804 Hanbit Apt., 99 Uheun-dong, Yusung-ku, Daejeon 305-333 (KR).
KIM, Jin Seog [KR/KR]; 128-208 Hanbit Apt., 99 Uheun-dong, Yusung-ku, Daejeon 305-333 (KR).

WO 03/037085 A1



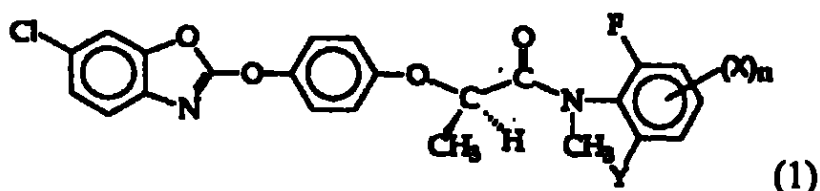
(57) **Extracto:** La presente invención se relaciona con compuestos de *N*-metil-*N*-2-fluorofenilamidas de ácido (R)-fenoxiproplónico herbicidas ópticamente activas, representados en la siguiente fórmula (1), un método para preparación de los mismos, a su uso para prevenir la generación de mallo japonés producido del arroz y a una composición como herbicidas apropiados, (I) en donde X es hidrógeno, halógeno, hidroxil, NH₂, CO₂H, C₁-C₆ alquilamino sustituido con 1 ó 2 de C₁-C₃ alquilo, C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ alcoxi, C₁-C₃ haloalquilo, C₁-C₃ haloalcoxi, C₂-C₄ alcoxiarcoxi, C₁-C₄ alquilfenilo, C₁-C₄ alquilsulfonilo, C₂-C₆ alquenilo, C₂-C₆ alquínilo, C₂-C₆ alqueniloxi, C₂-C₆ alquíniloxi, C₁-C₃ alcocixarbonilo, o C₁-C₃ alquilcarbonilo; Y es hidrógeno o fluro; y n es un entero de 0 a 2, en donde X puede ser una combinación de otros sustituyentes cuando n es 2.

39
Q

N-METIL-N-2-FLUOROFENILAMIDAS DE ÁCIDO (R)-FENOXIPROPIÓNICO HERBICIDAS ÓPTICAMENTE ACTIVAS

[Campo Técnico]

La presente invención se refiere a compuestos de *N*-metil-*N*-2-fluorofenilamidas de ácido (R)-fenoxipropiónico herbicidas ópticamente activas, representados en la siguiente fórmula (1), a un método para preparación de los mismos, a su uso para prevenir la generación de mijo japonés producido del arroz y a su composición como herbicidas apropiados,



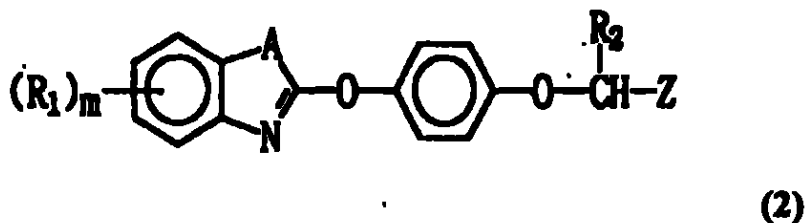
en donde X es hidrógeno, halógeno, hidroxilo, NH₂, CO₂H, C₁-C₆ alquilamino sustituido con 1 ó 2 de C₁-C₃ alquilo, C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ alcoxi, C₁-C₃ haloalquilo, C₁-C₃ haloalcoxi, C₂-C₄ alcóxialcoxi, C₁-C₄ alquiltonilo, C₁-C₄ alquilsulfonilo, C₂-C₆ alquenilo, C₂-C₆ alquinilo, C₂-C₆ alqueniloxi, C₂-C₆ alquiniloxi, C₁-C₃ alcóxicarbonilo, o C₁-C₃ alquilcarbonilo;

Y es hidrógeno o fluoro; y

n es un entero de 0 a 2, en donde X puede ser una combinación de otros sustituyentes cuando n es 2.

[Arte Previo]

La patente de los Estados Unidos No. 4,130,413 divulga los compuestos representados en la siguiente fórmula (2),

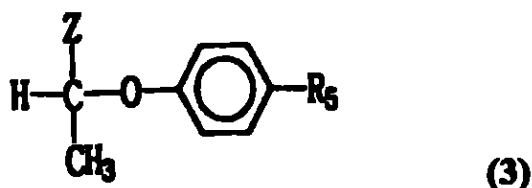


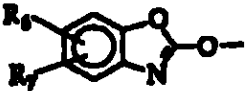
40
X

en donde $(R_1)_m$ es hidrógeno, halógeno, CF_3 , NO_2 , CN o alquilo; A es O, S

ó NH; R_2 es hidrógeno o alquilo; Z es $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-N \\ | \quad | \\ R_3 \quad R_4 \end{array}$, donde R_3 y R_4 pueden ser idénticos o diferentes y representan hidrógeno, C_1-C_6 alquilo, C_1-C_6 hidroxialquilo, C_3-C_6 cicloalquilo, C_1-C_4 alcoxi, o fenilo sustituido con 1 a 3 sustituyentes seleccionados de C_1-C_4 alquilo, C_1-C_6 alcoxi, halógeno y CF_3 .

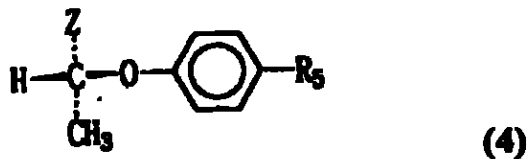
La patente de los Estados Unidos No. 4,531,969 divulga los compuestos representados en la siguiente fórmula (3),



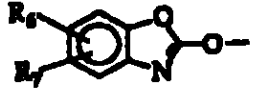
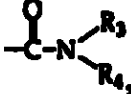
en donde R_5 es , donde R_6 es hidrógeno o halógeno; R_7 es

hidrógeno o alquilo; y Z es $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-N \\ | \quad | \\ R_3 \quad R_4 \end{array}$, donde R_3 y R_4 pueden ser idénticos o diferentes y representan hidrógeno, C_1-C_6 alquilo, C_1-C_6 hidroxialquilo, C_3-C_6 cicloalquilo, C_1-C_4 alcoxi, o fenilo sustituido con 1 a 3 sustituyentes seleccionados de C_1-C_4 alquilo, C_1-C_6 alcoxi, halógeno y CF_3 .

La patente de los Estados Unidos No. 5,254,527 divulga los compuestos representados en la siguiente fórmula (4),

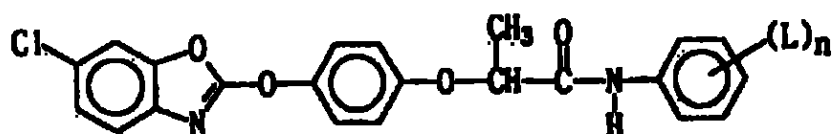


41
✓

en donde R_5 es , Z es , donde R_3 y R_4 pueden ser idénticos o diferentes y representan hidrógeno, C_1-C_6 alquilo, C_1-C_6 hidroxialquilo, C_3-C_6 cicloalquilo, C_1-C_4 alcoxi, o fenilo sustituido con 1 a 3 sustituyentes seleccionados de C_1-C_4 alquilo, C_1-C_6 alcoxi, halógeno y CF_3 .

Aún cuando algunos compuestos de fórmula (1) de la presente invención se divulgan en las patentes anteriores, ninguna de las patentes enseña la síntesis del compuesto de fórmula (1) ni ha probado el mismo en cuanto a su actividad herbicida.

La publicación de patente JP 2-11580 divulga el compuesto representado en la siguiente fórmula (5),

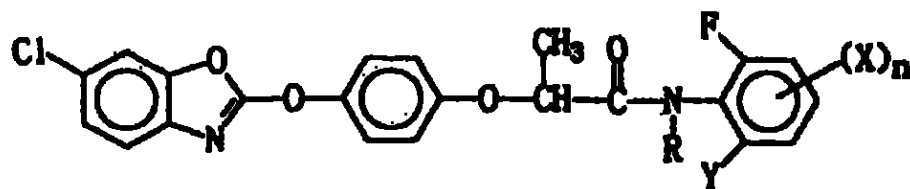


(5)

en donde L es alquilo bajo, halógeno, metoxi, metoxifenoxi, benciloxi, metiltio o metilvinilo; y n es un entero de 0 a 2.

La publicación de patente JP sho 53-40767 y sho 54-112828 divulgan igualmente que derivados de amidas de ácido fenoxipropiónico poseen actividad herbicida.

Además, los inventores de la presente invención divulgaron compuestos de *N*-alquil-*N*-2-fluorofenilamidas de ácido fenoxipropiónico herbicidas en la Publicación de Patente Internacional No. WO 2000/05956.



(6)

42
2/1
X

Aún cuando recientemente se han desarrollado y usado muchos de los herbicidas para arroz, el mijo japonés es entre las malezas el mayor problema en el arroz en cáscara.

El desarrollo de herbicidas para controlar el mijo japonés es una urgencia para alguien que se encuentre en el campo de la agricultura. Después de transplantar arroz joven, los herbicidas, desarrollados hasta ahora, no pueden controlar efectivamente la producción de mijo japonés, de modo que éste causa un enorme daño a la cosecha. Se ha informado que la cantidad de cosecha de arroz se disminuye en un 2% cuando el mijo japonés se produce 1 semana por 1 m², se disminuye en aproximadamente 10% cuando se produce 5 semanas por 1 m², se disminuye en aproximadamente 19% cuando se produce 10 semanas por 1 m² y se disminuye en aproximadamente 35% cuando se produce 20 semanas por 1 m².

Se han usado muchas diferentes clases de herbicidas con la finalidad de controlar el mijo japonés que daña grandes cantidades de cosecha de arroz. No obstante, es todavía una necesidad el herbicida con una actividad herbicida más amplia, propiedades amables con el medio ambiente y rentabilidad.

Los inventores han estudiado en forma intensiva para proporcionar herbicidas que controlen efectivamente el mijo japonés, y, en particular, para descubrir la actividad herbicida efectiva de compuestos de *N*-alquil-*N*-2-fluorofenilamidas de ácido fenoxipropiónico de fórmula (6). Como resultado, concluimos esta invención encontrando que existen algunas *N*-alquil-*N*-2-fluorofenilamidas de ácido fenoxipropiónico de fórmula (6) como (R)- o (S)-estereoisómero y (R)-estereoisómeros que proporcionan estabilidad más alta al arroz y una actividad herbicida mejor, comparadas con (S)-estereoisómeros o mezclas de los mismos. Esta actividad superior de (R)-estereoisómeros se distingue de las invenciones convencionales.

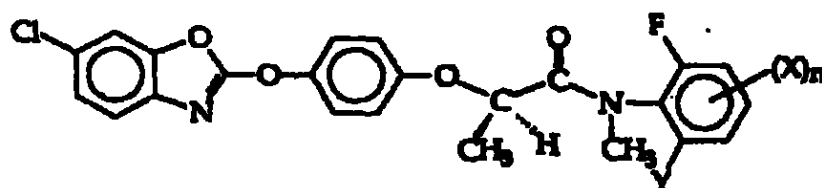
Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proveer compuestos de herbicidas ópticamente activos que exhiben excelente

43 X

selectividad hacia el arroz y previenen la producción de mijo japonés dafino.

[Divulgación de la Invención]

La presente invención tiene como fin proporcionar *N*-metil-*N*-2-fluorofenilamidas de ácido fenoxipropiónico herbicidas ópticamente activas de fórmula (1) con una excelente actividad herbicida, así como estabilidad selectiva y sobresaliente hacia el arroz,



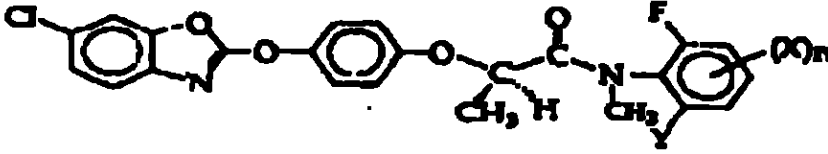
(1)

en donde X es hidrógeno, halógeno, hidroxilo, NH_2 , CO_2H , $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquilamino sustituido con 1 ó 2 de $\text{C}_1\text{-C}_3$ alquilo, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquilo, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alcoxi, $\text{C}_1\text{-C}_3$ haloalquilo, $\text{C}_1\text{-C}_3$ haloalcoxi, $\text{C}_2\text{-C}_4$ alcoxialcoxi, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquiltonilo, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilsulfonilo, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alquenilo, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alquinilo, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alqueniloxi, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alquiniloxi, $\text{C}_1\text{-C}_3$ alcoxycarbonilo, o $\text{C}_1\text{-C}_3$ alquilcarbonilo; Y es hidrógeno o fluoro; y n es un entero de 0 a 2, en donde X puede ser una combinación de otros sustituyentes cuando n es 2.

Los compuestos ópticamente activos de fórmula (1) de acuerdo con la presente invención pueden especificarse como la siguiente Tabla 1.

44

Tabla 1

 (1)		
R	Y	X
CH ₃	H	H
CH ₂ CH ₃	H	H
CH ₃	H	4-F
CH ₃	H	3-F
CH ₃	H	5-F
CH ₃	H	4-Cl
CH ₃	H	4-F, 5-F
CH ₃	H	4-Br
CH ₃	H	4-CH ₃
CH ₃	H	4-SCH ₃
CH ₃	H	4-CH ₂ CH ₃
CH ₃	H	4-propilo
CH ₃	H	4-isopropilo
CH ₃	H	4-butilo
CH ₃	H	4-isobutilo
CH ₃	H	4-CO ₂ CH ₃
CH ₃	H	4-OCH ₃
CH ₃	H	4-Oet
CH ₃	H	4-O-isopropilo
CH ₃	H	4-O-alilo
CH ₃	H	4-O-propilo
CH ₃	F	H

45

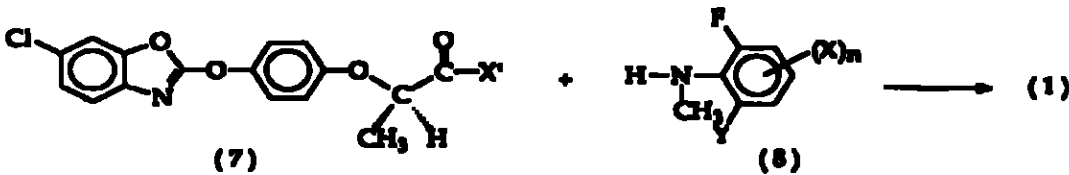
R	Y	X
CH ₃	F	3-F
CH ₃	F	4-F
CH ₂ CH ₃	F	4-F
CH ₃	F	4-Cl
CH ₃	F	4-Br
CH ₃	F	4-CH ₃
CH ₃	F	4-CH ₂ CH ₃
CH ₃	F	4-propilo
CH ₃	F	4-isopropilo
CH ₃	F	4-ciclopropilo
CH ₃	F	4-butilo
CH ₃	F	4-isobutilo
CH ₃	F	4-OCH ₃
CH ₃	F	4-Oet
CH ₃	F	4-O-isopropilo
CH ₃	F	4-O-propilo
CH ₃	F	3-F, 5-F
CH ₃	H	5-F
CH ₃	H	5-Cl
CH ₃	H	5-Br
CH ₃	H	5-CH ₃
CH ₃	H	5-SCH ₃
CH ₃	H	5-CH ₂ CH ₃
CH ₃	H	5-propilo
CH ₃	H	5-isopropilo
CH ₃	H	5-ciclopropilo
CH ₃	H	5- butilo
CH ₃	H	5-isobutilo
CH ₃	H	5-OCH ₃

46

R	Y	X
CH ₃	H	4-Oet
CH ₃	H	5-O-isopropilo
CH ₃	H	5-O-propilo
CH ₃	H	5-O-alilo
CH ₃	F	5-H
CH ₃	F	5-F
CH ₃	F	5-Cl
CH ₃	F	5-Br
CH ₃	F	5-CH ₃
CH ₃	F	5-CH ₂ CH ₃
CH ₃	F	5-propilo
CH ₃	F	5-isopropilo
CH ₃	F	5-ciclopropilo
CH ₃	F	5-n-butilo
CH ₃	F	5-isobutilo
CH ₃	F	5-OCH ₃
CH ₃	F	5-Oet
CH ₃	F	5-O-isopropilo
CH ₃	F	5-O-propilo

Los compuestos ópticamente activos de fórmula (1) de acuerdo con esta invención pueden sintetizarse empleando un método convencional representado en el siguiente esquema 1, haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (7) con un compuesto de fórmula (8),

Esquema 1



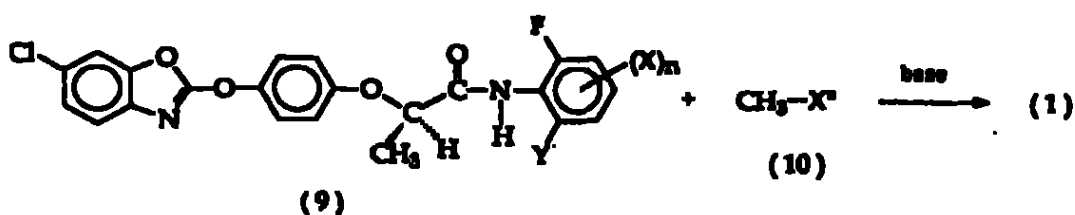
47

en donde X' es OH, Cl, Br, o fenoxi; X es hidrógeno, halógeno, hidroxi, NH₂, CO₂H, C₁-C₆ alquilamino sustituido con 1 ó 2 de C₁-C₃ alquilo, C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ alcoxi, C₁-C₃ haloalquilo, C₁-C₃ haloalcoxi, C₂-C₄ alcoxialcoxi, C₁-C₄ alquiltonilo, C₁-C₄ alquilsulfonilo, C₂-C₆ alquenilo, C₂-C₆ alquinilo, C₂-C₆ alqueniloxi, C₂-C₆ alquiniloxi, C₁-C₃ alcoxicarbonilo, o C₁-C₃ alquilcarbonilo; Y es hidrógeno o fluoro; y n es un entero de 0 a 2, en donde X puede ser una combinación de otros sustituyentes cuando n es 2.

En el método de acuerdo con Esquema 1, se lo lleva a cabo preferiblemente usando un aglutinante tal como trifenilfosfina y una base orgánica tal como trietilamina o piridina, a una temperatura de 0 a 100 °C en un solvente inerte, tal como éteres como tetrahidrofurano, acetato de etietilo, acetonitrilo, tolueno, xileno, hexano, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, dicloroetano o similares. Una vez evaporado el solvente, el producto crudo se purifica por cromatografía de columna.

Otro método para preparar los compuestos (1) representados en el siguiente Esquema 2 es una alquilación de un compuesto de fórmula (9) en un compuesto de fórmula (10),

Esquema 2



en donde X'' es Cl, Br, I, bencenosulfoniloxi, toluenosulfoniloxi, metanosulfoniloxi sulfato de bajo alquilo; y X es hidrógeno, halógeno, hidroxi, NH₂, CO₂H, C₁-C₆, alquilamino sustituido con 1 ó 2 de C₁-C₃ alquilo, C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ alcoxi, C₁-C₃ haloalquilo, C₁-C₃ haloalcoxi, C₂-C₄ alcoxialcoxi, C₁-C₄ alquiltonilo, C₁-C₄ alquilsulfonilo, C₂-C₆ alquenilo, C₂-C₆ alquinilo, C₂-C₆ alqueniloxi, C₂-C₆ alquiniloxi, C₁-C₃ alcoxicarbonilo, o C₁-C₃ alquilcarbonilo; Y es hidrógeno o fluoro; y n es un entero de 0 a 2,

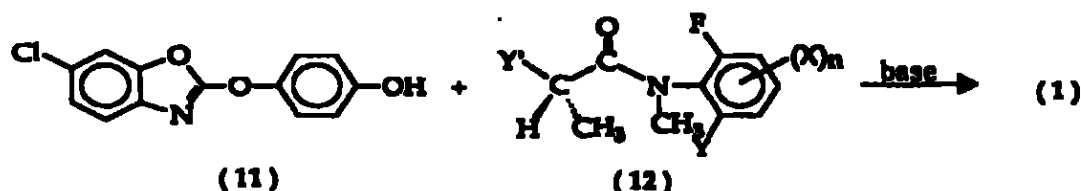
48

en donde X puede ser una combinación de otros sustituyentes cuando n es 2.

En esquema 2, se lo lleva a cabo preferiblemente usando una base fuerte que es suficiente para extraer un hidrógeno de una amida, NH. Ejemplos de una base fuerte incluyen NaOH, KOH, LiOH, NaH, n-BuLi, LDA, y similares. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de -78 a 50°C en un solvente inerte tal como éteres como éter etílico, dioxano o tetrahidrofurano o hidrocarburos como hexano.

Otro método para preparar los compuestos (1) representados en el siguiente Esquema 3 es una reacción de un compuesto de fórmula (11) con un compuesto de fórmula (12) en la presencia de una base,

Esquema 3



en donde Y' es halógeno, alquilsulfonilo, haloalquilsulfonilo, bencenosulfonilo o toluenosulfonilo; X es hidrógeno, halógeno, hidroxilo, NH₂, CO₂H, C₁-C₆ alquilamino sustituido con 1 ó 2 de C₁-C₃ alquilo, C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ alcoxi, C₁-C₃ haloalquilo, C₁-C₃ haloalcoxi, C₂-C₄ alcoxialcoxi, C₁-C₄ alquiltonilo, C₁-C₄ alquilsulfonilo, C₂-C₆ alquenilo, C₂-C₆ alquinilo, C₂-C₆ alquenilo, C₂-C₆ alquinoxilo, C₂-C₆ alquinoxilo, C₁-C₃ alcoxycarbonilo, o C₁-C₃ alquilcarbonilo; Y es hidrógeno o fluoro; y n es un entero de 0 a 2, en donde X puede ser una combinación de otros sustituyentes cuando n es 2.

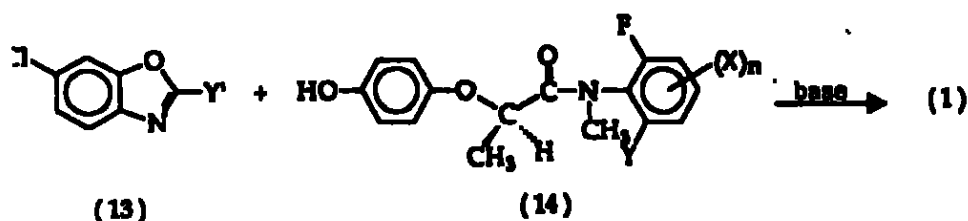
En Esquema 3, ejemplos de la base incluyen bases orgánicas de hidróxidos de metal alcalino tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, carbonatos de metal alcalino tales como carbonato de sodio y carbonato de potasio, carbonatos hidrogenados de metal alcalino tales como carbonato hidrogenado de sodio y carbonato hidrogenado de potasio; y bases orgánicas tales como trietilamina, N,N-dimetilanilina, piridina y 1,8-

49

diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno.

Un catalizador de transición de base tal como bromuro de tetra-*n*-butilamonio o 18-corona-6-[1,4,7,10,13,16-hexaoctaciclooctadecano] puede agregarse para completar rápidamente la reacción, si es necesario. Además, puede usarse uno o más de dos solventes, si se considera necesario. Ejemplos del solvente orgánico inerte incluyen cetonas tales como acetona; hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, xileno y chlorobenceno; hidrocarburos alifáticos tales como éter de petróleo y ligroína; éteres tales como éter dietílico, tetrahidrofurano y dioxano; nitritos tales como acetonitrilo y propionitrilo; y amidas tales como *N,N*-dimetilformamida, *N,N*-dimetilacetamida, y *N*-metilpirrolidona. Se lleva a cabo una reacción a una temperatura de desde 0°C a reflujo, preferiblemente a 5 a 50°C, durante 1 a 24 hora(s) para proporcionar el producto deseado con alto rendimiento.

Otro método para preparar el compuesto ópticamente activo (1) representado en el siguiente Esquema 4 es una reacción de un compuesto de fórmula (13) con un compuesto de fórmula (14) en la presencia de una base,



en donde Y' es halógeno, alquilsulfonilo, haloalquilsulfonilo, bencenosulfonilo o toluenosulfonilo; X es hidrógeno, halógeno, hidroxilo, NH₂, CO₂H, C₁-C₆, alquilamino sustituido con 1 ó 2 de C₁-C₃ alquilo, C₁-C₃ alquilo, C₁-C₆ alcoxi, C₁-C₃ haloalquilo, C₁-C₃ haloalcoxi, C₂-C₄ alcoxialcoxi, C₁-C₄ alquiltonilo, C₁-C₄ alquilsulfonilo, C₂-C₆ alquenilo, C₂-C₆ alquinilo, C₂-C₆ alquenilo, C₂-C₆ alquinilo, C₁-C₃ alcoxycarbonilo, o C₁-C₃ alquilcarbonilo; Y es hidrógeno o fluoro; y n es un entero de 0 a 2, en donde X puede ser una combinación de otros sustituyentes cuando n es 2.

X
50

En Esquema 4, ejemplos de la base incluyen bases inorgánicas de hidróxidos de metal alcalino tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, carbonatos de metal alcalino tales como carbonato de sodio y carbonato de potasio, carbonatos hidrogenados de metal alcalino tales como carbonato hidrogenado de sodio y carbonato hidrogenado de potasio; y bases orgánicas tales como trietilamina, *N,N*-dimetilanilina, piridina, picolina, quinolina, y 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno.

Puede usarse un catalizador de transición de fase tal como bromuro de tetra-*n*-butilamonio o 18-corona-6[1,4,7,10,13,16-hexaoctaciclooctadecano], si es necesario. Además, puede usar más de un solvente, si se estima necesario. Ejemplos del solvente orgánico inerte incluyen cetonas tales como acetona y butanona; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y clorobenceno; hidrocarburos alifáticos tales como éter de petróleo, y ligroína; éteres tales como éter dietílico, tetrahidrofurano y dioxano; nitrilos tales como acetonitrilo o propionitrilo; y amidas tales como *N,N*-dimetilformamida, *N,N*-dimetilacetamida y *N*-metilpirrolidona. Se lleva a cabo una reacción a una temperatura de desde 0°C a reflujo, preferiblemente a 20 a 100°C durante 1 a 24 hora(s) para proporcionar el producto deseado con alto rendimiento.

La presente invención se ilustrará con más detalle por los ejemplos siguientes. No obstante, éstos no deben interpretarse como limitantes del ámbito de esta invención definida por las reivindicaciones adjuntas.

[Ejemplos]

Ejemplo 1: Preparación de *N*-(2-fluorofenil)-*N*-metilamida de ácido (S)-2-bromo-propiónico

Ácido (S)-2-bromopropiónico (3.4 g, 0.022 mol) y 2-fluoroanilina (3 g, 0.024 mol) se disolvieron en 50 ml de cloroformo y se enfriaron a 0°C. Se inyectó lentamente a través de una jeringa dicitclohexilcarbodiimida (5 g, 0.024 mol) disuelta en 10 ml de cloroformo.

N
57

Se elevó la temperatura de la mezcla de reacción a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se agitó durante 1 hora. El sólido remanente durante la reacción se extrajo por filtración y se lavó dos veces con 20 ml de cloroformo. Se concentró el filtrado bajo presión reducida y el producto crudo se purificó por cromatografía de columna (eluyente: acetato de etilo /*n*-hexano=1/3) para proporcionar 5 g del producto destino.

¹H-NMR(CDCl₃) : δ1.7(3H, d), 3.24(3H, s), 4.16(0.7H, q), 4.34(0.3H, q), 7.13-7.48(4H, m)

Ejemplo 2: Preparación de *N*-(2-fluorofenil)-*N*-metilamida de ácido (R)-2-(4-hidroxifenoxi)propiónico

N-(2-fluorofenil)-*N*-metilamida de ácido (S)-2-bromo-propiónico (18.2 g, 0.07 mol), hidroquinona (7 g, 0.064 mol), carbonato de potasio (10.54 g, 0.076 mol) y bromuro de tetra-*n*-butilamonio (1 g) se disolvieron en 350 ml de acetonitrilo y se calentaron a reflujo durante 6 horas. La mezcla de reacción se calentó a temperatura ambiente y el sólido remanente durante la reacción se extrajo por filtración. El filtrado se concentró bajo presión reducida y el producto crudo se purificó por cromatografía de columna (eluyente: acetato de etilo/ *n*-hexano=1/2) para proporcionar 16 g del producto destino.

¹H-NMR(CDCl₃): δ1.42(3H, t), 3.25(3H, s), 4.56(1H, q), 6.5-7.4(8H, m)

Ejemplo 3: Preparación de *N*-(2-fluorofenil)-*N*-metilamida de ácido (R)-2-[4-(6-cloro-2-benzoxazoliloxi)-fenoxi]propiónico

N-(2-fluorofenil)-*N*-metilamida de ácido (R)-2-(4-hidroxifenoxi) propiónico (11.5 g, 0.04 mol), 2,6-diclorobenzoxazol (6.85 g, 0.036 mol), carbonato de potasio (6 g, 0.043 mol) y bromuro de tetra-*n*-butilamonio (1 g) se disolvieron en 300 ml de acetonitrilo y se calentaron a reflujo durante 7 horas. La mezcla de reacción se calentó a temperatura ambiente y el sólido remanente durante la reacción se extrajo por filtración. El filtrado se

52

concentró bajo presión reducida y el producto crudo se purificó por cromatografía de columna (eluyente: acetato de etilo/ *n*-hexano=1/3) para proporcionar 12.5 g del producto destino.

¹H-NMR(CDCl₃): δ1.42(3H, t), 3.3(3H, s), 4.62(1H, m), 6.8-7.4(11H, m)

Ejemplo 4: Preparación de *N*-(2-fluorofenil)-*N*-metilamida de ácido (R)-2-[4-(6-cloro-2-benzoxazoliloxi)-fenoxi]propiónico

Se disolvió ácido (R)-2-[4-(6-cloro-2-benzoxazoiloxi)-fenoxi]propiónico (346.7 mg, 1 mmol) en 10 ml de tetrahidrofurano. Se agregaron secuencialmente 2-fluoroanilina (111.12 mg, 1 mmol), trifenilfosfina (393.4 mg, 1.5 mmol), trietilamina (0.15 ml, 1 mmol) y tetracloruro de carbono (1 ml) y se calentaron a reflujo durante 8 horas. La mezcla de reacción se calentó a temperatura ambiente y se acidificó con ácido clorhídrico al 5%, seguido por adición de agua. La mezcla de reacción acidificada se extrajo tres veces con acetato de etilo. La capa orgánica combinada se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El producto crudo se purificó por cromatografía de columna (eluyente: acetato de etilo/*n*-hexano=1/4) para proporcionar 200 mg del producto destino.

m.p: 132-136°C

¹H-NMR(CDCl₃): δ1.7(3H, d), 4.81(1H, q), 7.05-7.45(10H, m), 8.35(1H, m), 8.5(1H, br)

Ejemplo 5: Preparación de *N*-(2-fluorofenil)-*N*-metilamida de ácido (R)-2-[4-(6-cloro-2-benzoxazoliloxi)-fenoxi]propiónico

N-(2-fluorofenil)amida de ácido (R)-2-[4-(6-cloro-2-benzoxazoiloxi)-fenoxi]propiónico (100 mg, 0.24 mmol) se disolvió en 10 ml de tetrahidrofurano anhidro y 60% NaH(10 mg, 0.24 mmol) y CH₃I (34 mg, 0.24 mmol) se agregaron secuencialmente a 0°C. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas. Se vertió agua

7
53

helada a la mezcla de reacción y se extrajo tres veces con acetato de etilo. La capa solvente orgánica combinada se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El producto crudo se purificó por cromatografía de columna (eluyente: acetato de etilo/*n*-hexano=1/2) para proporcionar 75 mg del producto destino.

¹H-NMR(CDCl₃): δ 1.42(3H, t), 3.3(3H, s), 4.62(1H, m), 6.8-7.4(11H, m)

Ejemplo 6: Preparación de *N*-(2-fluorofenil)-*N*-metilamida de ácido (R)-2-[4-(6-cloro-2-benzoxazoliloxi)-fenoxi]propiónico

Ácido (R)-2-[4-(6-cloro-2-benzoxazoiloxi)-fenoxi]propiónico (346.7 mg, 1 mmol) se disolvió en 10 ml de tetrahidrofurano y *N*-metil-2-fluoroanilina (125 mg, 1 mmol), trifenilfosfina (393.4 mg, 1.5 mmol), trietilamina (0.15 ml, 1 mmol) y tetracloruro de carbono (1 ml) se agregaron secuencialmente y la reacción se calentó a reflujo durante 12 horas. La mezcla de reacción se calentó a temperatura ambiente y se acidificó con ácido clorhídrico al 5%, seguido por adición de agua. La mezcla de reacción acidificada se extrajo tres veces con acetato de etilo. La capa solvente orgánica combinada se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El producto crudo se purificó por cromatografía de columna (eluyente: acetato de etilo/*n*-hexano=1/2) para proporcionar 100 mg del producto destino.

Ejemplo 7: Preparación de *N*-metil-*N*-(2,4,5-trifluorofenil)amida de ácido (R)-2-[4-(6-cloro-2-benzoxazoliloxi)-fenoxi]propiónico

Ácido (R)-2-[4-(6-cloro-2-benzoxazoiloxi)-fenoxi]propiónico (0.693 g, 2 mmol) se disolvió en 15 ml de tetrahidrofurano y se agregaron secuencialmente *N*-metil-2,4,5-trifluoroanilina (0.322 g, 2 mmol), trifenilfosfina (0.78g, 2 mmol), trietilamina (0.4 ml) y tetracloruro de carbono (2 ml) y, a renglón seguido, la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 18 horas. La mezcla de reacción se calentó a temperatura ambiente y se acidificó con ácido clorhídrico al 5%. La mezcla de reacción

acidificada se extrajo tres veces con acetato de etilo. La capa solvente orgánica combinada se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El producto crudo se purificó por cromatografía de columna (eluyente: acetato de etilo/*n*-hexano=1/2) para proporcionar 250 mg del producto destino.

¹H-NMR(CDCl₃): δ 1.42(3H, d), 3.2(3H, s), 4.65(1H, m), 6.6-7.4(9H, m)

Ejemplo 8: Preparación de *N*-metil-*N*-(2,6-difluoro-fenil)amida de ácido (R)-2-[4-(6-cloro-2-benzoxazoliloxi)-fenoxi]propiónico

Ácido (R)-2-[4-(6-cloro-2-benzoxazoiloxi)-fenoxi]propiónico (0.693 g, 2 mmol) y *N*-metil-2,6-difluoroanilina (0.284 g, 2 mmol) se disolvieron en 20 ml de tetrahidrofurano y trifenilfosfina (0.78 g, 2 mmol), trietilamina (0.42 ml) y tetracloruro de carbono (2 ml) se agregaron secuencialmente. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 16 horas. La mezcla de reacción se calentó a temperatura ambiente y se acidificó con ácido clorhídrico al 5%. La mezcla de reacción acidificada se extrajo tres veces con acetato de etilo. La capa solvente orgánica combinada se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El producto crudo se purificó por cromatografía de columna (eluyente: acetato de etilo/*n*-hexano=1/2) para proporcionar 205 mg del producto destino.

¹H-NMR(CDCl₃): δ 1.4(3H, d), 3.3(3H, s), 4.62(1H, q), 6.8-7.4(10H, m)

Ejemplo 9: Preparación de *N*-(2,4-difluorofenil)-*N*-metilamida de ácido (R)-2-[4-(6-cloro-2-benzoxazoliloxi)-fenoxi]propiónico

Ácido (R)-2-[4-(6-cloro-2-benzoxazoiloxi)-fenoxi]propiónico (0.693 g, 2 mmol) se disolvió en 15 ml de tetrahidrofurano y se agregaron secuencialmente *N*-metil-2,4-difluoroanilina (0.284 g, 2 mmol), trifenilfosfina (0.78 g, 2 mmol), trietilamina (0.42 ml) y tetracloruro de carbono (2 ml). La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 12

4
7
55

horas. La mezcla de reacción se calentó a temperatura ambiente y se acidificó con ácido clorhídrico al 5%, seguido por adición de agua. La mezcla de reacción acidificada se extrajo tres veces con acetato de etilo. La capa solvente orgánica combinada se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El producto crudo se purificó por cromatografía de columna (eluyente: acetato de etilo/ *n*-hexano=1/2) para proporcionar 230 mg del producto destino.

¹H-NMR(CDCl₃): δ 1.4(3H, d), 3.2(3H, s), 4.6(1H, q), 6.6-7.2(10H, m)

Ejemplo 10: Preparación de *N*-metil-*N*-(2,3,6-trifluorofenil)amida de ácido (R)-2-[4-(6-cloro-2-benzoxazoliloxi)-fenoxi]propiónico

Ácido (R)-2-[4-(6-cloro-2-benzoxazoiloxi)-fenoxi]propiónico (0.693g, 2 mmol) se agregó a 6 ml de cloruro de tionilo y la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 2 horas. Se retiró el exceso de cloruro de tionilo bajo presión reducida y se agregaron a él 3 ml de tetrahidrofurano anhidro. Una solución de *N*-metil-2,3,6-trifluoroanilina (0.32 g, 2 mmol) y trietilamina (0.42 ml) en tetrahidrofurano anhidro (10 ml) se agregó lentamente a la mezcla de reacción a 0°C. La mezcla se agitó a 0°C durante 30 minutos y se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora más. Luego de verter agua, la mezcla de reacción se extrajo tres veces con acetato de etilo. La capa solvente orgánica combinada se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El producto crudo se purificó por cromatografía de columna (eluyente: acetato de etilo/*n*-hexano=1/2) para proporcionar 240 mg del producto destino.

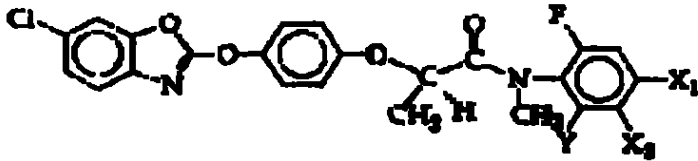
¹H-NMR(CDCl₃): δ 1.45(3H, d), 3.25(3H, s), 4.6(1H, q), 6.7-7.4(9H, m)

Ejemplos 11-16

Los compuestos representados en la siguiente Tabla 2 se prepararon por el mismo procedimiento de Ejemplo 10 salvo que se usaron compuestos de anilina en lugar de *N*-metil-2,3,6-trifluoroanilina.

56

Tabla 2

			
Clasificación	X ₁	X ₂	¹ H-NMR(CDCl ₃)
Ejemplo 11	H	CH ₃	1.42(3H, t), 2.3(3H, s), 3.25(3H, s), 4.62(1H, m), 6.8-7.4(10H, m)
Ejemplo 12	Cl	H	1.42(3H, t), 3.3(3H, s), 4.62(1H, m), 6.7-7.5(10H, m)
Ejemplo 13	H	F	1.42(3H, t), 3.3(3H, s), 4.62(1H, m), 6.5-7.4(10H, m)
Ejemplo 14	CH ₃	H	1.42(3H, t), 2.38(3H, s), 3.25(3H, s), 4.62(1H, m), 6.8-7.4(10H, m)
Ejemplo 15	OCH ₃	H	1.42(3H, t), 3.25(3H, s), 3.8(3H, s), 4.65(1H, m), 6.65-7.45(10H, m)
Ejemplo 16	OCH ₂ CH ₃	H	1.25(3H, t), 1.42(3H, t), 3.25(3H, s), 4.0(2H, q), 4.62(1H, m), 6.65-7.42(10H, m)

Formulación

Con el fin de emplear los compuestos de acuerdo con la presente invención como herbicidas, ellos deben formularse en un tipo apropiado tal como polvo mojable, emulsiones, gránulos, polvos, suspensiones y soluciones combinando un vehículo, un tensioactivo, un agente dispersante o un agente suplementario. Muchos de éstos pueden aplicarse directamente o se diluyeron posteriormente con medios apropiados. Las formulaciones pueden prepararse a volumen de atomización de desde cientos de litros a miles de litros por hectárea. Las formulaciones contienen alrededor de 0.1% a 99% en peso de ingrediente(s) activo y se recomienda agregar 0.1% a 20% tensioactivo (s) o 0% a 99.9% diluyente(s) sólido o líquido. Las formulaciones contendrán estos ingredientes en las siguientes proporciones

aproximadas mostradas en Tabla 3.

57

Tabla 3

Formulaciones	% Peso		
	Ingrediente Activo	Diluyente	Tensioactivo
Polvo mojable	10-90	0-74	1-10
Suspensión	3-50	40-95	0-15
Emulsión . solución	3-50	40-95	0-15
Gránulo	0.1-95	5-99.9	1-15

La proporción de ingredientes activos depende del uso previsto. A veces se desea una proporción más alta de un tensioactivo con respecto a los ingredientes activos y se logra por incorporación en la formulación o mezcla en tanque.

Para polvo mojable se prefieren diluyentes sólidos con absorción elevada. Se prefiere que los diluyentes y solventes líquidos sean estables contra separación de fases a 0°C. Todas las formulaciones pueden contener una pequeña cantidad de aditivos para evitar la formación, apelmazamiento, corrosión y crecimiento de microorganismos.

De acuerdo con métodos convencionales para preparar la composición, sólo pueden elaborarse soluciones combinando ingredientes y sólidos finos mezclando y pulverizando con molino de martillo. Las suspensiones pueden elaborarse mediante molienda en húmedo y pueden fabricarse gránulos atomizando los ingredientes activos en un vehículo granular.

Los ejemplos de preparación de formulaciones típicas son como sigue.

Formulación 1: Polvo Mojable

Los ingredientes se combinan concienzudamente, se re-mezclan

4
58

luego de atomizar tensioactivo líquido en los ingredientes sólidos y se muelen con martillo hasta que todos los sólidos están esencialmente por debajo de 100 μm .

Ingrediente activo (Compuesto de Ejemplo 3)	20 % en peso
Éter de dodecilfenol polietilen glicol	2 % en peso
Ligninsulfonato de sodio	4 % en peso
Aluminato sódico de silicio	6 % en peso
Montmorilonita	68 % en peso

Formulación 2: Polvo Mojable

Los ingredientes se combinan, se muelen con martillo hasta que los sólidos están por debajo de 25 μm y se empacan.

Ingrediente activo (Compuesto de Ejemplo 3)	80 % en peso
Alquilnaftenosulfonato de sodio	2 % en peso
Ligninsulfonato de sodio	2 % en peso
Sílice sintético amorfo	3 % en peso
Caolinita	13 % en peso

Formulación 3: Emulsión

Los ingredientes se mezclan y se disuelven homogéneamente para producir emulsiones.

Ingrediente activo (Compuesto de Ejemplo 3)	30 % en peso
Ciclohexanona	20 % en peso
polioxiétlen alquilarílico	11 % en peso
Alquilbencenosulfonato de calcio	4 % en peso
Metilnaftaleno	35 % en peso

Formulación 4: Gránulo

Los ingredientes se combinaron concienzudamente. Se agregaron 20 partes en peso de agua a 100 partes en peso de la mezcla de ingredientes. La mezcla de ingredientes se granuló con un tamaño de malla 14 a 32 usando un granulador extrusor y se secó.

①
6
59

Ingrediente activo (Compuesto de Ejemplo 3)	5 % en peso
Sulfonato de alcohol laurílico sódico	2 % en peso
Ligninsulfonato de sodio	5 % en peso
Carboximetilcelulosa	2 % en peso
Sulfato de potasio	16 % en peso
Masilla	70 % en peso

Las formulaciones de acuerdo con esta invención se atomizaron con dilución a una cierta concentración.

Utilidad

Los compuestos de acuerdo con la presente invención representan actividad elevada como herbicidas para tratamiento foliar de arroz y especialmente efectiva en arroz debido a un excelente control de mijo japonés.

Los ingredientes activos pueden usarse desde 10 g a 4 kg por hectárea, preferiblemente desde 50 g a 400 g. La cantidad de los compuestos de la presente invención depende de la cantidad y tamaño de las malezas y formulaciones. Los herbicidas de la presente invención pueden usarse solos o en combinación con otros herbicidas, insecticidas o bactericidas. Especialmente es esencial agregar una agente seleccionado del grupo conformado por bentazon, quinclorac, propanil, simetrina, 2,4-D, fenoxaprop-etilo, linuron, MCPA, azafenidina, carfentrazona, molinato, tiobencarb, pendimetalina, bensulfuron-metilo, pirazosulfuron-etilo, metsulfuron-metilo, tifensulfuron-metilo, tribenuron-metilo, trifluralina, amidosulfuron, bromoxinilo, butaclor, mecoprop, metribuzina, bifenox, benfuresato, isoproturon, cihalofop-butilo, mefenaset, fentrazamida, piriminobac-metilo, bispiribac sódico, azimsulfuron, ciclosulfamuron, pyanchor, y mezclas de los mismos.

Se analizó el efecto herbicida de los compuestos de esta invención y los ejemplos son los siguientes.

60

Ejemplo Experimental 1: Prueba de tratamiento foliar

Semillas de arroz, trigo, cebada, maíz, algodón, mijo japonés, sorgo común, pasto cuaresma y millo se sembraron en una maceta con un área superficial de 600 cm². Cuando el mijo japonés cultivado en un invernadero mantenido a 20 - 30 °C tenía tres hojas, polvo mojable preparado mezclando 1 parte en peso del compuesto activo, 5 partes en peso de acetona y 1 parte en peso de emulsificante y diluido con agua se aplicó directamente a las hojas en 2000 L por hectárea. La concentración del líquido de atomización se escogió según las cantidades particulares del compuesto activo deseado. 14 días después del tratamiento, se calificó el grado de daño a las plantas en % de daño en comparación con el desarrollo del control sin tratar.

0%	sin efecto (igual al control sin tratar)
20%	efecto leve
70%	efecto herbicida
100%	total destruction

En la prueba, el(los) compuesto(s) activo(s) de fórmula (1) de acuerdo con la invención exhibió (exhibieron) una excelente selectividad hacia las plantas y actividad herbicida contra malezas.

Tabla 4

Abrev.	Nombre Científico	Nombre Español
ORYSA	Oryza sativa L. cv. Dongjin	Arroz
ECHCG	Echinochloa crus-galli Beauv. var. caudata Quitagawa	Mijo japonés

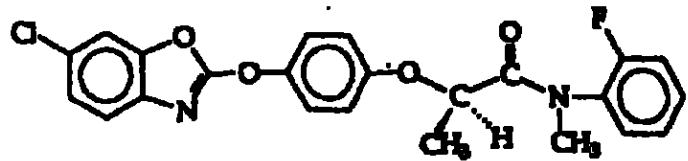
Entre los compuestos de fórmula (1), se comparó la actividad herbicida de la *N*-(2-fluorofenil)-*N*-metilamidas de ácido (R)-2-[4-cloro-2-benzoxazoiloxi]-fenoxi]propiónico (Ejemplo 3) con el (S)-estereoisómero y mezcla racémica del mismo, y el resultado se resume en Tabla 5.

67

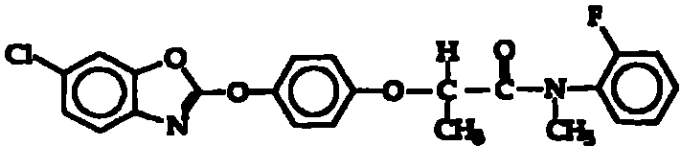
Tabla 5

Cantidad de tratamiento foliar (g/ha)	Compuesto (R)		Compuesto R, S-racémico		Compuesto (S)	
	Arroz (4 hojas)	Mijo japonés (4 hojas)	Arroz (4 hojas)	Mijo japonés (4 hojas)	Arroz (4 hojas)	Mijo japonés (4 hojas)
4000	22.5	100	3.8	100	0.0	100
2000	11.3	100	0.0	100	0.0	100
1000	2.5	100	0.0	100	0.0	100
500	0.0	100	0.0	100	0.0	100
250	0.0	100	0.0	100	0.0	100
125	0.0	100	0.0	100	0.0	100
63	0.0	100	0.0	100	0.0	100
32	0.0	100	0.0	100	0.0	92.5
16	0.0	100	0.0	100	0.0	65.0
8	0.0	98.8	0.0	45.0	0.0	7.5
4	0.0	62.5	0.0	2.5	0.0	0.0
2	0.0	6.3	0.0	0.0	0.0	0.0
1	-	-	-	-	-	-

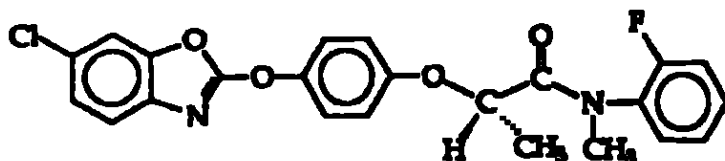
Compuesto (R)



Compuesto R, S-Racémico



Compuesto (S)



3
62

[Posibilidad de Aplicación Industrial]

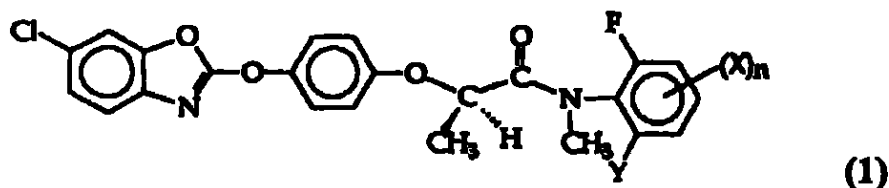
Como ya se describió, se observa que (R)-estereoisómeros ópticamente activos de la presente invención exhiben excelente selectividad hacia el arroz y una actividad herbicida superior contra mijo japonés con respecto a mezclas racémicas y (S)-estereoisómeros de los mismos. Por lo tanto, los compuestos ópticamente activos de la presente invención pueden ser muy efectivos en la agricultura del arroz. Además, se demuestra que los compuestos ópticamente activos son muy estables para trigo, cebada, frijol, y maíz y útiles para controlar malezas.

63

[REIVINDICACIONES]

Lo que se reivindica es:

1. Un compuesto herbicida, *N*-metil-*N*-2-fluorofenilamida de ácido (R)-fenoxipropiónico de fórmula (1), que posee estabilidad hacia el arroz y que previene la generación de mijo japonés:



en donde X es hidrógeno, halógeno, hidroxilo, NH₂, CO₂H, C₁-C₆ alquilamino sustituido con 1 ó 2 de C₁-C₃ alquilo, C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ alcoxi, C₁-C₃ haloalquilo, C₁-C₃ haloalcoxi, C₂-C₄ alcoxialcoxi, C₁-C₄ alquiltionilo, C₁-C₄ alquilsulfonilo, C₂-C₆ alquenilo, C₂-C₆ alquinilo, C₂-C₆ alqueniloxi, C₂-C₆ alquiniloxi, C₁-C₃ alcoxicarbonilo, o C₁-C₃ alquilcarbonilo;

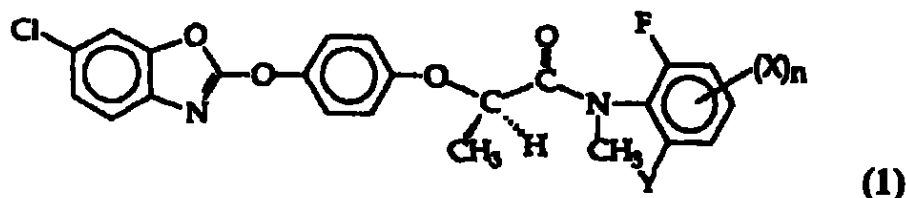
Y es hidrógeno o fluoro; y

n es un entero de 0 a 2, en donde X puede ser una combinación de otros sustituyentes cuando n es 2.

2. El compuesto herbicida de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho X es H, F, Cl, Br, CN, CH₃, ó OCH₃; Y es H ó F; y n=1.
3. El compuesto herbicida de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho X es H; y Y es H.
4. El compuesto herbicida de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho X es 5-CH₃; y Y es H.
5. El compuesto herbicida de acuerdo con la reivindicación 1, en donde

dicho X es 4,5-F₂; y Y es H.

6. Un método de controlar mijo japonés producido mientras se cultiva arroz sin infringir ningún daño sustancial a dicho arroz, que comprende aplicar una cantidad efectiva de por lo menos un compuesto de fórmula (1):

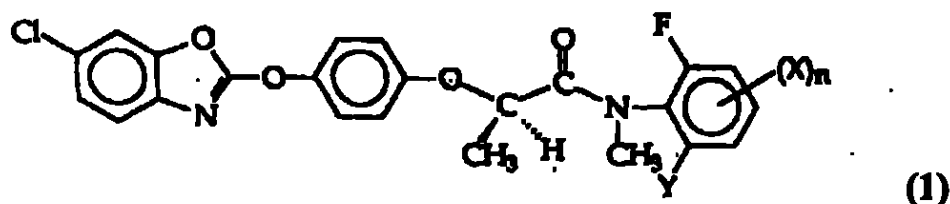


en donde X es hidrógeno, halógeno, hidroxilo, NH₂, CO₂H, C₁-C₆ alquilamino sustituido con 1 ó 2 de C₁-C₃ alquilo, C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ alcoxi, C₁-C₃ haloalquilo, C₁-C₃ haloalcoxi, C₂-C₄ alcoxialcoxi, C₁-C₄ alquiltonilo, C₁-C₄ alquilsulfonilo, C₂-C₆ alquenilo, C₂-C₆ alquinilo, C₂-C₆ alqueniloxi, C₂-C₆ alquiniloxi, C₁-C₃ alcoxycarbonilo, o C₁-C₃ alquilcarbonilo;

Y es hidrógeno o fluoro; y

n es un entero de 0 a 2, en donde X puede ser una combinación de otros sustituyentes cuando n es 2.

7. Una composición herbicida que comprende por lo menos un compuesto de fórmula (1) junto con por lo menos un miembro seleccionado del grupo conformado por: un vehículo agrícolamente aceptable, un agente suplementario, un tensioactivo y por lo menos un compuesto herbicida:



en donde X es hidrógeno, halógeno, hidroxilo, NH₂, CO₂H, C₁-C₆ alquilamino sustituido con 1 ó 2 de C₁-C₃ alquilo, C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆

alcoxi, C₁-C₃ haloalquilo, C₁-C₃ haloalcoxi, C₂-C₄ alcoxialcoxi, C₁-C₄ alquiltonilo, C₁-C₄ alquilsulfonilo, C₂-C₆ alquenilo, C₂-C₆ alquinilo, C₂-C₆ alqueniloxi, C₂-C₆ alquiniloxi, C₁-C₃ alcoxycarbonilo, o C₁-C₃ alquilcarbonilo;

Y es hidrógeno o fluoro; y

n es un entero de 0 a 2, en donde X puede ser una combinación de otros sustituyentes cuando n es 2.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference #157	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/KR 01/01845	International filing date (day/month/year) 1 November 2001 (01.11.2001)	Priority Date (day/month/year)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC IPC ⁷ : A01N 43/74		
Applicant DONGBU HANNONG CHEMICAL CO., LTD.		
1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examination Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet. ☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of <u>7</u> sheets. 3. This report contains indications relating to the following items: I. ☒ Basis of the opinion II. ☐ Priority III. ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV. ☐ Lack of unity of invention V. ☒ Reasoned statement under Rule 66.2(a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI. ☐ Certain documents cited VII. ☐ Certain defects in the international application VIII. ☐ Certain observations on the international application		
Date of submission of the demand 29.05.2003	Date of completion of this report 10 February 2004 (10.02.2004)	
Name and mailing address of the IPEA/AT Austrian Patent Office Dresdner Straße 87 A-1200 Vienna Facsimile No. 1/53424/200	Authorized officer KRENN M. Telephone No. 1/53424/435	

Form PCT/IPEA/409 (cover sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/KR 01/01845-0

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

☐ the international application as originally filed

☒ the description:

pages 1-30, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____.

☒ the claims:

pages _____, as originally filed

pages _____, as amended (together with any statement) under Article 19

pages _____, filed with the demand

nos. 1-13, filed with the letter of 3 February 2004 (03.02.2004).

☐ the drawings:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____.

☐ the sequence listing part of the description:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____.

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).

☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).

☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequences disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

☐ contained in the international application in printed form.

☐ filed together with the international application in computer readable form.

☐ furnished subsequently to this Authority in written form.

☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.

☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.

☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____.

☐ the claims, Nos. _____.

☐ the drawings, sheets/fig. _____.

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as „originally filed“ and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

Form PCT/IPEA/409 (Box I) (July 1998))

68
✓

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/KR 01/01845-0

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement	Novelty (N)	Claims ____	YES
		Claims 1-13	NO
	Inventive step (IS)	Claims ____	YES
		Claims 1-13	NO
	Industrial applicability (IA)	Claims 1-13	YES
		Claims ____	NO

Citations and explanations (Rule 70.7)

Although the applicant has fixed the formal mistakes (box VII and VIII of the Written Opinion), he did not made any substantial amendments concerning the content of the present application; thus the subject matter of claims 1-7 is still neither new nor inventive.

The additionally filed claims 8-13 are almost identical to claims 1-7 (claims 8-13 do not mention the substituent X = halogen); thus also said claims do not show novelty resp. inventive step.

Industrial applicability is given.

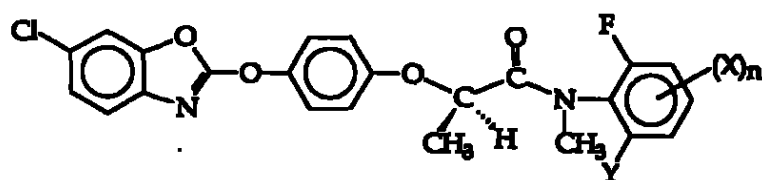
03 FEBRUARY 2004

CLAIMS

69

What is claimed is:

1. A herbicidal compound, (R)-phenoxypropionic acid-N-methyl-N-2-fluorophenyl amide of formula (1), having stability toward rice and preventing the generation of barnyard grass:



(1)

wherein X is hydrogen, halogen, hydroxy, NH_2 , CO_2H , CN , $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkylamino substituted with 1 or 2 of $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_3$ haloalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_3$ haloalkoxy, $\text{C}_2\text{-C}_4$ alkoxyalkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkylthionyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkylsulfonyl, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkenyl, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkynyl, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkenyloxy, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkynyloxy, $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkoxycarbonyl, or $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkylcarbonyl;

Y is hydrogen or fluoro; and

n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other substituents when n is 2.

2. The herbicidal compound according to claim 1, wherein said X is H, F, Cl, Br, CN , CH_3 , or OCH_3 ; Y is H or F; and $n=1$.

AMENDED SHEET

93 FEBRUARY 2004

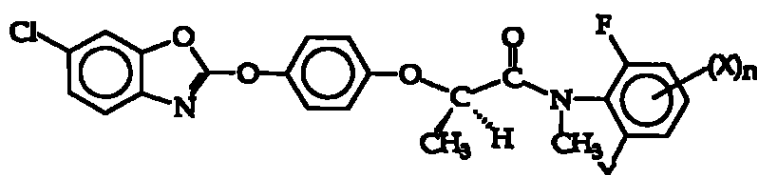
70

3. The herbicidal compound according to claim 1, wherein said X is H; and Y is H.

4. The herbicidal compound according to claim 1, wherein said X is 5-CH₃; and Y is H.

5. The herbicidal compound according to claim 1, wherein said X is 4,5-F₂; and Y is H.

6. A method of controlling barnyard grass produced while growing rice without inflicting any substantial harm to said rice which comprises applying an effective amount of at least one compound of formula (1):



(1)

wherein X is hydrogen, halogen, hydroxy, NH₂, CO₂H, CN, C₁-C₆ alkylamino substituted with 1 or 2 of C₁-C₃ alkyl, C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ alkoxy, C₁-C₃ haloalkyl, C₁-C₃ haloalkoxy, C₂-C₄ alkoxyalkoxy, C₁-C₄ alkylthionyl, C₁-C₄ alkylsulfonyl, C₂-C₆ alkenyl, C₂-C₆ alkynyl, C₂-C₆ alkenyloxy, C₂-C₆ alkynyloxy, C₁-C₃ alkoxycarbonyl, or C₁-C₃ alkylcarbonyl;

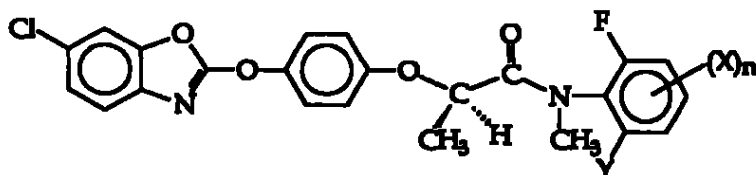
Y is hydrogen or fluoro; and

03 FEBRUARY 2004

71

n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other substituents when n is 2.

7. A herbicidal composition comprising at least one compound of formula (1) together with at least one member selected from the group consisting of: an agriculturally acceptable carrier, a supplement agent, a surfactant and at least one other herbicidal compound:



(1)

wherein X is hydrogen, halogen, hydroxy, NH_2 , CO_2H , CN , $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkylamino substituted with 1 or 2 of $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_3$ haloalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_3$ haloalkoxy, $\text{C}_2\text{-C}_4$ alkoxyalkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkylthionyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkylsulfonyl, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkenyl, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkynyl, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkenyloxy, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkynyloxy, $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkoxycarbonyl, or $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkylcarbonyl;

Y is hydrogen or fluoro; and

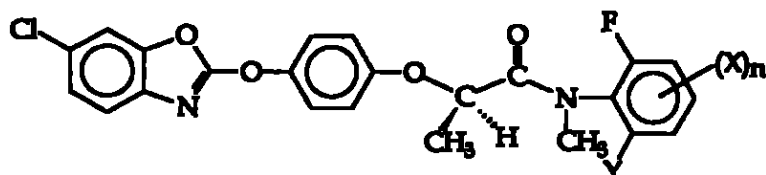
n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other substituents when n is 2.

8. A herbicidal compound, (R)-phenoxypropionic acid-N-methyl-N-2-fluorophenyl amide of formula (1), having stability toward rice and preventing the generation of barnyard grass:

AMENDED SHEET

03 FEBRUARY 2004

72



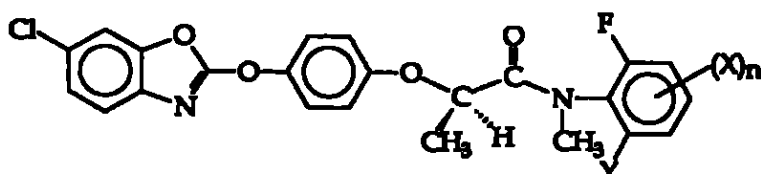
(1)

wherein X is hydroxy, NH_2 , CO_2H , CN, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkylamino substituted with 1 or 2 of $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_4$ alkoxyalkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkylthionyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkylsulfonyl, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkenyl, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkynyl, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkenyloxy, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkynyloxy, $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkoxycarbonyl, or $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkylcarbonyl;

Y is hydrogen or fluoro; and

n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other substituents when n is 2.

9. A herbicidal compound, (R)-phenoxypropionic acid-N-methyl-N-2-fluorophenyl amide of formula (1), having stability toward rice and preventing the generation of barnyard grass:



(1)

wherein X is hydroxy, NH_2 , CO_2H , CN, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkylamino substituted with 1 or 2 of $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkylthionyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkylsulfonyl, $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkoxycarbonyl,

03 FEBRUARY 2004

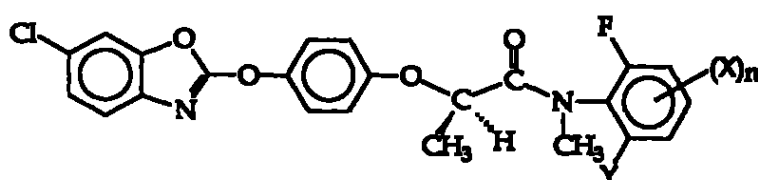
73

or C₁-C₃ alkylcarbonyl;

Y is hydrogen or fluoro; and

n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other substituents when n is 2.

10. A method of controlling barnyard grass produced while growing rice without inflicting any substantial harm to said rice which comprises applying an effective amount of at least one compound of formula (1):



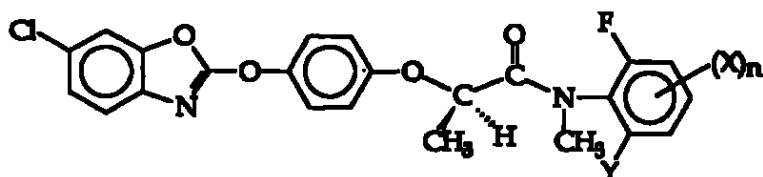
(1)

wherein X is hydroxy, NH₂, CO₂H, CN, C₁-C₆ alkylamino substituted with 1 or 2 of C₁-C₃ alkyl, C₂-C₄ alkoxyalkoxy, C₁-C₄ alkylthionyl, C₁-C₄ alkylsulfonyl, C₂-C₆ alkenyl, C₂-C₆ alkynyl, C₂-C₆ alkenyloxy, C₂-C₆ alkynyloxy, C₁-C₃ alkoxycarbonyl, or C₁-C₃ alkylcarbonyl;

Y is hydrogen or fluoro; and

n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other substituents when n is 2.

11. A method of controlling barnyard grass produced while growing rice without inflicting any substantial harm to said rice which comprises applying an effective amount of at least one compound of formula (1):



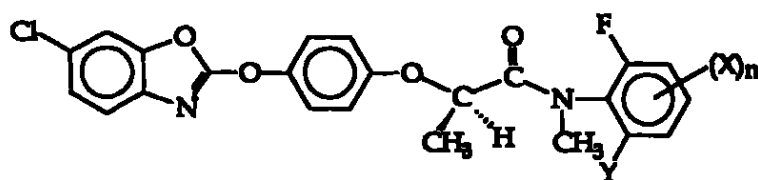
(1)

wherein X hydroxy, NH₂, CO₂H, CN, C₁-C₆ alkylamino substituted with 1 or 2 of C₁-C₃ alkyl, C₁-C₄ alkylthionyl, C₁-C₄ alkylsulfonyl, C₁-C₃ alkoxy carbonyl, or C₁-C₃ alkylcarbonyl;

Y is hydrogen or fluoro; and

n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other substituents when n is 2.

12. A herbicidal composition comprising at least one compound of formula (1) together with at least one member selected from the group consisting of: an agriculturally acceptable carrier, a supplement agent, a surfactant and at least one other herbicidal compound:



(1)

wherein X is hydroxy, NH₂, CO₂H, CN, C₁-C₆ alkylamino substituted with 1 or 2 of C₁-C₃ alkyl, C₂-C₄ alkoxyalkoxy, C₁-C₄ alkylthionyl, C₁-C₄ alkylsulfonyl, C₂-

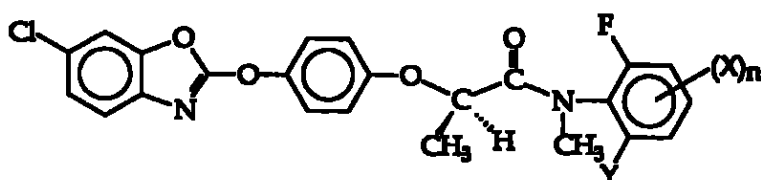
03 FEBRUARY 2001

C₆ alkenyl, C₂-C₆ alkynyl, C₂-C₆ alkenyloxy, C₂-C₆ alkynyloxy, C₁-C₃ alkoxy carbonyl, or C₁-C₃ alkyl carbonyl;

Y is hydrogen or fluoro; and

n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other substituents when n is 2.

13. A herbicidal composition comprising at least one compound of formula (1) together with at least one member selected from the group consisting of: an agriculturally acceptable carrier, a supplement agent, a surfactant and at least one other herbicidal compound:



(1)

wherein X is hydroxy, NH₂, CO₂H, CN, C₁-C₆ alkylamino substituted with 1 or 2 of C₁-C₃ alkyl, C₁-C₄ alkylthionyl, C₁-C₄ alkylsulfonyl, C₁-C₃ alkoxy carbonyl, or C₁-C₃ alkyl carbonyl;

Y is hydrogen or fluoro; and

n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other substituents when n is 2.

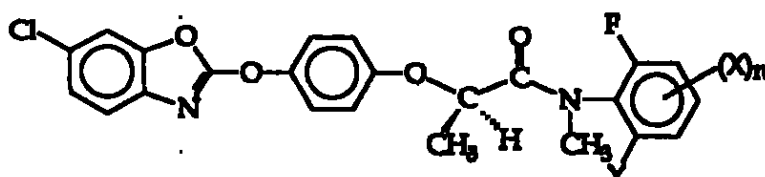
03 FEBRUARY 2004

CLAIMS

76

What is claimed is:

1. A herbicidal compound, (R)-phenoxypropionic acid-N-methyl-N-2-fluorophenyl amide of formula (1), having stability toward rice and preventing the generation of barnyard grass:



(1)

wherein X is hydrogen, halogen, hydroxy, NH₂, CO₂H, CN, C₁-C₆ alkylamino substituted with 1 or 2 of C₁-C₃ alkyl, C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ alkoxy, C₁-C₃ haloalkyl, C₁-C₃ haloalkoxy, C₂-C₄ alkoxyalkoxy, C₁-C₄ alkylthionyl, C₁-C₄ alkylsulfonyl, C₂-C₆ alkenyl, C₂-C₆ alkynyl, C₂-C₆ alkenyloxy, C₂-C₆ alkynyloxy, C₁-C₃ alkoxycarbonyl, or C₁-C₃ alkylcarbonyl;

Y is hydrogen or fluoro; and

n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other substituents when n is 2.

2. The herbicidal compound according to claim 1, wherein said X is H, F, Cl, Br, CN, CH₃, or OCH₃; Y is H or F; and n=1.

AMENDED SHEET

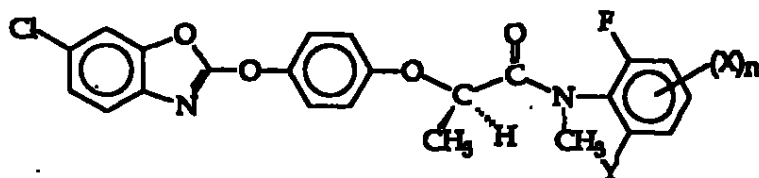
33 FEBRUARY 2004

3. The herbicidal compound according to claim 1, wherein said X is H; and Y is H.

4. The herbicidal compound according to claim 1, wherein said X is 5-CH₃; and Y is H.

5. The herbicidal compound according to claim 1, wherein said X is 4,5-F₂; and Y is H.

6. A method of controlling barnyard grass produced while growing rice without inflicting any substantial harm to said rice which comprises applying an effective amount of at least one compound of formula (1):



(1)

wherein X is hydrogen, halogen, hydroxy, NH₂, CO₂H, CN, C₁-C₆ alkylamino substituted with 1 or 2 of C₁-C₃ alkyl, C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ alkoxy, C₁-C₃ haloalkyl, C₁-C₃ haloalkoxy, C₂-C₄ alkoxyalkoxy, C₁-C₄ alkylthionyl, C₁-C₄ alkylsulfonyl, C₂-C₆ alkenyl, C₂-C₆ alkynyl, C₂-C₆ alkenyloxy, C₂-C₆ alkynyloxy, C₁-C₃ alkoxy carbonyl, or C₁-C₃ alkyl carbonyl;

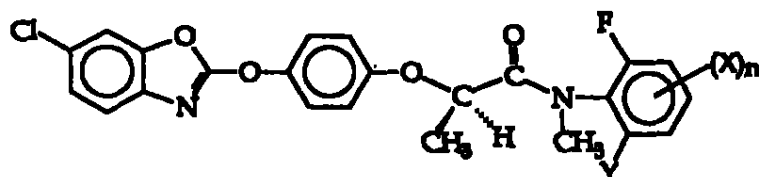
Y is hydrogen or fluoro; and

03 FEBRUARY 2004

78.

n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other substituents when n is 2.

7. A herbicidal composition comprising at least one compound of formula (1) together with at least one member selected from the group consisting of: an agriculturally acceptable carrier, a supplement agent, a surfactant and at least one other herbicidal compound:



(1)

wherein X is hydrogen, halogen, hydroxy, NH_2 , CO_2H , CN , $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkylamino substituted with 1 or 2 of $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_3$ haloalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_3$ haloalkoxy, $\text{C}_2\text{-C}_4$ alkoxyalkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkylthionyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkylsulfonyl, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkenyl, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkynyl, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkenyloxy, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkynyloxy, $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkoxycarbonyl, or $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkylcarbonyl;

Y is hydrogen or fluoro; and

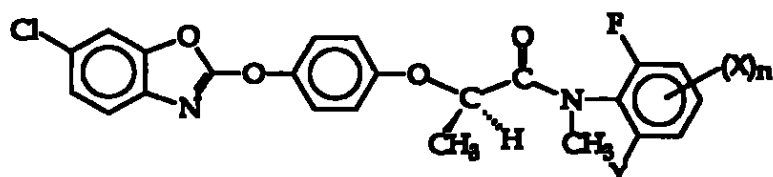
n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other substituents when n is 2.

8. A herbicidal compound, (R)-phenoxypropionic acid-N-methyl-N-2-fluorophenyl amide of formula (1), having stability toward rice and preventing the generation of barnyard grass:

AMENDED SHEET

03 FEBRUARY 2004

79



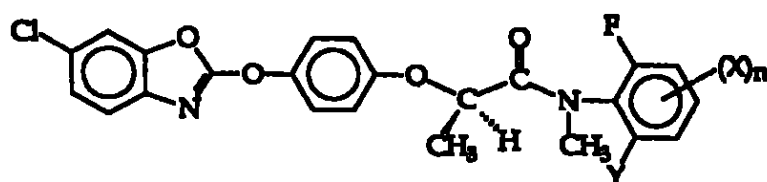
(1)

wherein X is hydroxy, NH_2 , CO_2H , CN , $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkylamino substituted with 1 or 2 of $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_4$ alkoxyalkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkylthionyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkylsulfonyl, $\text{C}_2\text{-C}_4$ alkenyl, $\text{C}_2\text{-C}_4$ alkynyl, $\text{C}_2\text{-C}_4$ alkenyloxy, $\text{C}_2\text{-C}_4$ alkynyloxy, $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkoxy carbonyl, or $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl carbonyl;

Y is hydrogen or fluoro; and

n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other substituents when n is 2.

9. A herbicidal compound, (R)-phenoxypropionic acid-N-methyl-N-2-fluorophenyl amide of formula (1), having stability toward rice and preventing the generation of barnyard grass:



(1)

wherein X is hydroxy, NH_2 , CO_2H , CN , $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkylamino substituted with 1 or 2 of $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkylthionyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkylsulfonyl, $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkoxy carbonyl,

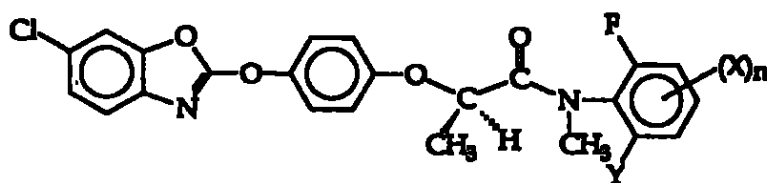
03 FEBRUARY 2004

or C₁-C₃ alkylcarbonyl;

Y is hydrogen or fluoro; and

n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other substituents when n is 2.

10. A method of controlling barnyard grass produced while growing rice without inflicting any substantial harm to said rice which comprises applying an effective amount of at least one compound of formula (1):



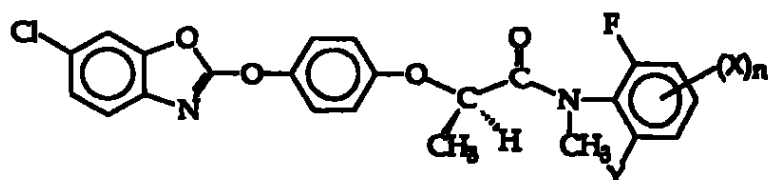
(1)

wherein X is hydroxy, NH₂, CO₂H, CN, C₁-C₄ alkylamino substituted with 1 or 2 of C₁-C₃ alkyl, C₂-C₄ alkoxyalkoxy, C₁-C₄ alkylthionyl, C₁-C₄ alkylsulfonyl, C₂-C₆ alkenyl, C₂-C₆ alkynyl, C₂-C₆ alkenyloxy, C₂-C₆ alkynyloxy, C₁-C₃ alkoxycarbonyl, or C₁-C₃ alkylcarbonyl;

Y is hydrogen or fluoro; and

n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other substituents when n is 2.

11. A method of controlling barnyard grass produced while growing rice without inflicting any substantial harm to said rice which comprises applying an effective amount of at least one compound of formula (1):



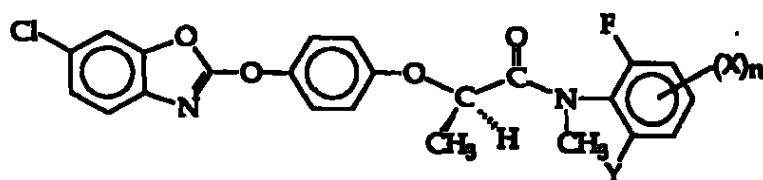
(1)

wherein X hydroxy, NH₂, CO₂H, CN, C₁-C₆ alkylamino substituted with 1 or 2 of C₁-C₃ alkyl, C₁-C₄ alkylthionyl, C₁-C₄ alkylsulfonyl, C₁-C₃ alkoxy carbonyl, or C₁-C₃ alkylcarbonyl;

Y is hydrogen or fluoro; and

n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other substituents when n is 2.

12. A herbicidal composition comprising at least one compound of formula (1) together with at least one member selected from the group consisting of: an agriculturally acceptable carrier, a supplement agent, a surfactant and at least one other herbicidal compound:



(1)

wherein X is hydroxy, NH₂, CO₂H, CN, C₁-C₆ alkylamino substituted with 1 or 2 of C₁-C₃ alkyl, C₂-C₄ alkoxyalkoxy, C₁-C₄ alkylthionyl, C₁-C₄ alkylsulfonyl, C₂-

03 FEBRUARY 2001

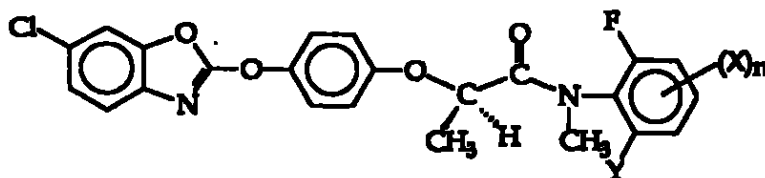
24
22

C₆ alkenyl, C₂-C₆ alkynyl, C₂-C₆ alkenyloxy, C₂-C₆ alkynyloxy, C₁-C₃ alkoxy carbonyl, or C₁-C₃ alkyl carbonyl;

Y is hydrogen or fluoro; and

n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other substituents when n is 2.

13. A herbicidal composition comprising at least one compound of formula (1) together with at least one member selected from the group consisting of: an agriculturally acceptable carrier, a supplement agent, a surfactant and at least one other herbicidal compound:



(1)

wherein X is hydroxy, NH₂, CO₂H, CN, C₁-C₄ alkylamino substituted with 1 or 2 of C₁-C₃ alkyl, C₁-C₄ alkylthionyl, C₁-C₄ alkylsulfonyl, C₁-C₃ alkoxy carbonyl, or C₁-C₃ alkyl carbonyl;

Y is hydrogen or fluoro; and

n is an integer of 0 to 2, wherein X can be a combination of other substituents when n is 2.

TRATADO SOBRE COOPERACIÓN INTERNACIONAL
EN MATERIA DE PATENTES

PCT

INFORME DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL
(Artículo 36 y Regla 70 PCT)

83

No. de Expediente del Solicitante o Apoderado #157	PROCEDIMIENTO POSTERIOR	Véase comunicación sobre el envío del informe de examen preliminar internacional (Formulario PCT/IPEA/416)
No. Solicitud Internacional PCT/KR 01/01845	Fecha Internacional de Presentación (día/mes/año) 1 de noviembre 2001 (01.11.2001)	Fecha de Prioridad (día/mes/año)
Clasificación Internacional de Patente (IPC) o Clasificación Nacional e IPC IPC ⁷ : A01N 43/74		
Solicitante DONGBU HANNONG CHEMICAL CO., LTD.		

1. Este informe de examen preliminar internacional fue elaborado por la Oficina Encargada del Examen Preliminar Internacional y se envía al solicitante según Artículo 36.

2. Este INFORME comprende un total de 3 hojas, inclusive esta portada

☒ Además se adjuntan ANEXOS al informe; en este caso se trata de hojas con descripciones, reivindicaciones y/o dibujos, que se modificaron y que sirven de base para este informe, y/o hojas con correcciones efectuadas por esta oficina (véase Regla 70.16 y Sección 807 de las Instrucciones bajo el PCT).

Estos anexos comprenden en total de 7 hojas.

3. Este informe contiene datos con respecto a los siguientes puntos:

I ☒ Base del Informe

II ☐ Prioridad

III ☐ Sin elaboración de un dictamen sobre novedad, actividad inventiva y posibilidad de aplicación industrial

IV ☐ Falta de unidad de la invención

V ☒ Comprobación justificada según Artículo 35(2) con respecto a la novedad, la actividad inventiva y la posibilidad de aplicación industrial; documentos y explicaciones sustentando esta comprobación

VI ☐ Ciertos documentos enumerados

VII ☐ Ciertas deficiencias del registro internacional

VIII ☐ Ciertas observaciones relacionadas con la solicitud internacional

Fecha de presentación de la petición 29.05.2003	Fecha de la conclusión de este informe 10 de Febrero de 2004 (10.02.2004)
Nombre y dirección postal de la Oficina Encargada del Examen Preliminar Internacional (IPEA/US) Austrian Patent Office Dresdner Straße 87 A-1200 Vienna Facsimil No. 1/53424/200	Empleado Autorizado KRENN M. Teléfono No. 1/53424/435

INFORME DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL	Solicitud internacional No. PCT/KR01/01845-0
---	---

84

I. Base del informe

1. Con respecto a los elementos de la solicitud internacional:*
☐ la solicitud internacional tal como se radicó originalmente
☒ la descripción:
 páginas 1-30 como se radicaron originalmente
 páginas _____, radicadas con la petición
 páginas _____, radicadas con la carta de _____
☒ las reivindicaciones:
 Páginas _____, como se radicaron originalmente
 páginas _____, como se modificaron (junto con cualquier declaración) bajo artículo 19
 páginas _____, radicadas con la petición
 páginas 1-13, radicadas con la carta de 3 de febrero de 2004 (03.02.2004)
☐ los dibujos:
 páginas _____, como se radicaron originalmente
 páginas _____, radicadas con la petición
 páginas _____, radicadas con la carta de _____
☐ la parte del listado de secuencias de la descripción:
 páginas _____, como se radicaron originalmente
 páginas _____, radicadas con la petición
 páginas _____, radicadas con la carta de _____

2. En lo concerniente al idioma, todos los elementos indicados más arriba estuvieron a disposición de la administración o le fueron enviados en el idioma en el cual se radicó la solicitud internacional, salvo indicación en contrario consignada bajo este punto.
Estos elementos estuvieron a disposición de la administración o le fueron enviados en el idioma siguiente _____ que es:
☐ el idioma de una traducción enviada para efectos de la búsqueda internacional (según la regla 23.1 (b)).
☐ el idioma de publicación de la solicitud internacional (según la regla 48.3 (b)).
☐ el idioma de la traducción enviada para efectos del examen preliminar internacional (según la regla 55.2 y/o 55.3).

3. En lo que concierne a cualquier secuencia de nucleótidos y/o aminoácidos divulgada en la solicitud internacional, el examen preliminar internacional se llevó a cabo sobre la base del listado de secuencias:
☐ contenido en la solicitud internacional, por escrito.
☐ Presentado con la solicitud internacional, en formato de lectura por computador.
☐ remitido posteriormente a la administración, por escrito.
☐ remitido posteriormente a la administración, en formato de lectura por computador.
☐ se ha rendido la declaración, según la cual el listado de secuencias por escrito y suministrado posteriormente no va más allá de la divulgación hecha en la solicitud tal como se radicó.
☐ se ha rendido la declaración, según la cual las informaciones registradas en formato de lectura por computador son idénticas a las de los listados de secuencias, presentados por escrito.

4. ☐ Las modificaciones han acarreado la anulación:
☐ de la descripción, páginas _____.
☐ de las reivindicaciones, Nos. _____.
☐ de los dibujos, hojas/fig _____.
☐ de los dibujos, hojas/fig _____.

5. ☐ El presente informe se preparó sin tener en cuenta (algunas de) las modificaciones, que se consideraron que van más allá de la exposición de la invención tal como se radicó según se indica a continuación en el Cuadro Suplementario (regla 70.2 (c)).**

* Hojas intercambiables, que se presentaron a la Oficina de Radicación con base en una solicitud según Artículo 14, se consideran en el marco de este informe como "presentadas inicialmente" y no se le adjuntan porque no contienen ningún tipo de modificaciones (Reglas 70.16 y 70.17).
** Toda hoja intercambiable que incluya modificaciones de esta índole debe indicarse en el punto 1 y anexarse al presente informe.

INFORME DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL

Solicitud internacional No.

PCT/KR01/01845-0

V. Declaración motivada bajo Artículo 35(2) en cuanto a la novedad, la actividad inventiva y la posibilidad de aplicación Industrial; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

1. DECLARACIÓN

Novedad (N)	Reivindicaciones —	SI
	Reivindicaciones 1-13	NO
Actividad Inventiva (IS)	Reivindicaciones —	SI
	Reivindicaciones 1-13	NO
Posibilidad de Aplicación Industrial (IA)	Reivindicaciones 1-13	SI
	Reivindicaciones —	NO

Citas y explicaciones (regla 70.7)

Aunque el solicitante ha corregido los errores formales (cuadro VII y VIII del Concepto Escrito), no hizo modificaciones sustanciales concernientes al contenido de la presente solicitud; en consecuencia, el tema de las reivindicaciones 1-7 sigue careciendo de novedad o inventiva.

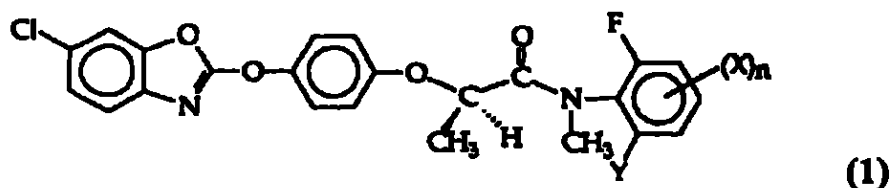
Las reivindicaciones adicionalmente presentadas 8-13 son casi idénticas a las reivindicaciones 1-7 (las reivindicaciones 8-13 no mencionan el sustituyente X = halógeno); por lo tanto, dichas reivindicaciones no muestran novedad y/o actividad inventiva.

Sí se da posibilidad de aplicación Industrial.

[REIVINDICACIONES]

Lo que se reivindica es:

1. Un compuesto herbicida, N-metil-N-2-fluorofenilamida de ácido (R)-fenoxipropiónico de fórmula (1), que posee estabilidad hacia el arroz y que previene la generación de mijo japonés:



en donde X es hidrógeno, halógeno, hidroxilo, NH_2 , CO_2H , CN , $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquilamino sustituido con 1 ó 2 de $\text{C}_1\text{-C}_3$ alquilo, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquilo, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alcoxi, $\text{C}_1\text{-C}_3$ haloalquilo, $\text{C}_1\text{-C}_3$ haloalcoxi, $\text{C}_2\text{-C}_4$ alcoxi, alcoxi, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquiltionilo, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilsulfonilo, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alquenilo, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alquinilo, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alqueniloxi, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alquiniloxi, $\text{C}_1\text{-C}_3$ alcoxi, carbonilo, o $\text{C}_1\text{-C}_3$ alquilcarbonilo;

Y es hidrógeno o fluoro; y

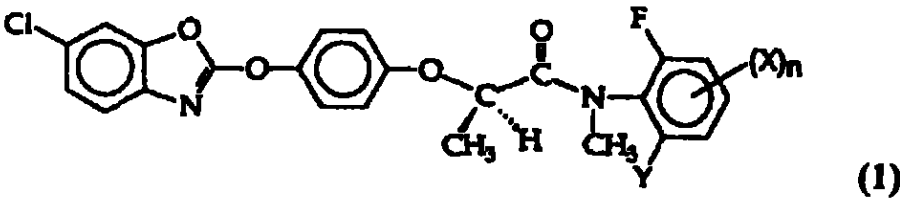
n es un entero de 0 a 2, en donde X puede ser una combinación de otros sustituyentes cuando n es 2.

2. El compuesto herbicida de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho X es H, F, Cl, Br, CN, CH_3 , ó OCH_3 ; Y es H ó F; y $n=1$.
3. El compuesto herbicida de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho X es H; y Y es H.
4. El compuesto herbicida de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho X es 5- CH_3 ; y Y es H.
5. El compuesto herbicida de acuerdo con la reivindicación 1, en donde

87

dicho X es 4,5-F₂; y Y es H.

6. Un método de controlar mijo japonés producido mientras se cultiva arroz sin infligir ningún daño sustancial a dicho arroz, que comprende aplicar una cantidad efectiva de por lo menos un compuesto de fórmula (1):

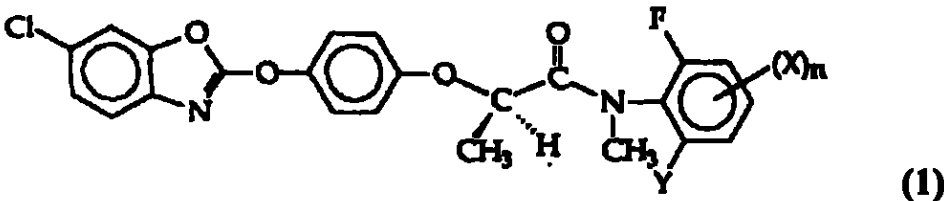


en donde X es hidrógeno, halógeno, hidroxilo, NH₂, CO₂H, CN, C₁-C₆ alquilamino sustituido con 1 ó 2 de C₁-C₃ alquilo, C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ alcoxi, C₁-C₃ haloalquilo, C₁-C₃ haloalcoxi, C₂-C₄ alcoxi, alcoxi, C₁-C₄ alquiltionilo, C₁-C₄ alquilsulfonilo, C₂-C₆ alquenilo, C₂-C₆ alquinilo, C₂-C₆ alqueniloxi, C₂-C₆ alquiniloxi, C₁-C₃ alcoxi, carbonilo, o C₁-C₃ alquilcarbonilo;

Y es hidrógeno o fluoro; y

n es un entero de 0 a 2, en donde X puede ser una combinación de otros sustituyentes cuando n es 2.

7. Una composición herbicida que comprende por lo menos un compuesto de fórmula (1) junto con por lo menos un miembro seleccionado del grupo conformado por: un vehículo agrícolamente aceptable, un agente suplementario, un tensioactivo y por lo menos un compuesto herbicida:



en donde X es hidrógeno, halógeno, hidroxilo, NH₂, CO₂H, CN, C₁-C₆ alquilamino sustituido con 1 ó 2 de C₁-C₃ alquilo, C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆

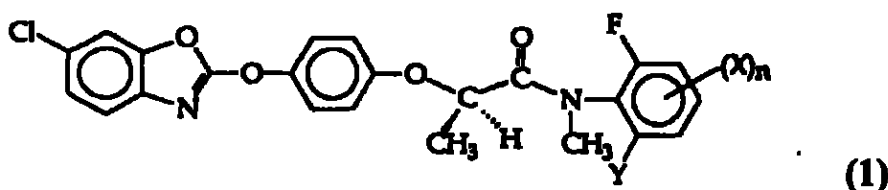
88

alcoxi, C₁-C₃ haloalquilo, C₁-C₃ haloalcoxi, C₂-C₄ alcoxi, alcoxi, C₁-C₄ alquiltionilo, C₁-C₄ alquilsulfonilo, C₂-C₆ alquenilo, C₂-C₆ alquinilo, C₂-C₆ alqueniloxi, C₂-C₆ alquiniloxi, C₁-C₃ alcoxi, carbonilo, o C₁-C₃ alquilcarbonilo;

Y es hidrógeno o fluoro; y

n es un entero de 0 a 2, en donde X puede ser una combinación de otros sustituyentes cuando n es 2.

8. Un compuesto herbicida, N-metil-N-2-fluorofenilamida de ácido (R)-fenoxipropiónico de fórmula (1), que posee estabilidad hacia el arroz y que previene la generación de mijo japonés:

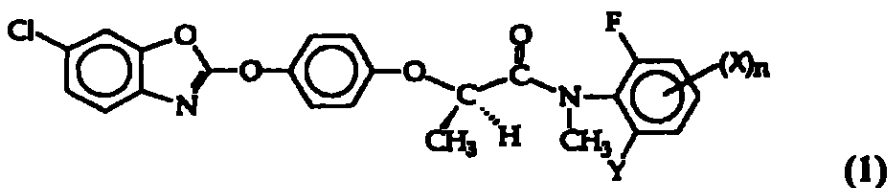


en donde X es hidroxilo, NH₂, CO₂H, CN, C₁-C₆ alquilamino sustituido con 1 ó 2 de C₁-C₃ alquilo, C₂-C₄ alcoxi, alcoxi, C₁-C₄ alquiltionilo, C₁-C₄ alquilsulfonilo, C₂-C₆ alquenilo, C₂-C₆ alquinilo, C₂-C₆ alqueniloxi, C₂-C₆ alquiniloxi, C₁-C₃ alcoxi, carbonilo, o C₁-C₃ alquilcarbonilo;

Y es hidrógeno o fluoro; y

n es un entero de 0 a 2, en donde X puede ser una combinación de otros sustituyentes cuando n es 2.

9. Un compuesto herbicida, N-metil-N-2-fluorofenilamida de ácido (R)-fenoxipropiónico de fórmula (1), que posee estabilidad hacia el arroz y que previene la generación de mijo japonés:



HOJA MODIFICADA

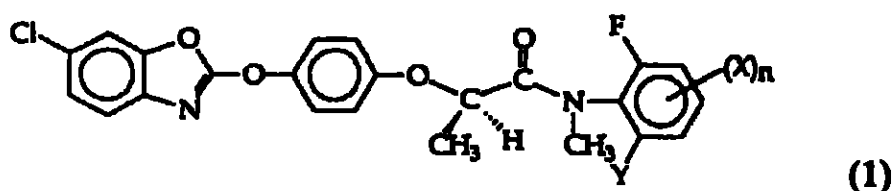
89

en donde X es hidroxilo, NH_2 , CO_2H , CN , $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquilamino sustituido con 1 ó 2 de $\text{C}_1\text{-C}_3$ alquilo, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquiltionilo, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilsulfonilo, $\text{C}_1\text{-C}_3$ alcoxi, carbonilo, o $\text{C}_1\text{-C}_3$ alquilcarbonilo;

Y es hidrógeno o fluoro; y

n es un entero de 0 a 2, en donde X puede ser una combinación de otros sustituyentes cuando n es 2.

10. Un método de controlar mijo japonés producido mientras se cultiva arroz sin infligir ningún daño sustancial a dicho arroz, que comprende aplicar una cantidad efectiva de por lo menos un compuesto de fórmula (1):

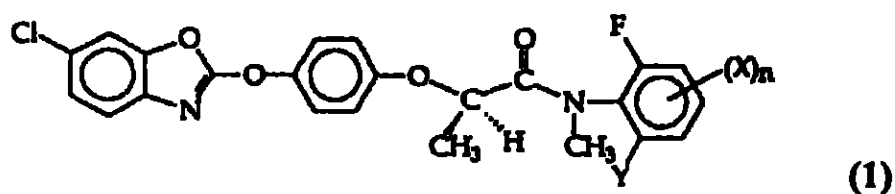


en donde X es hidroxilo, NH_2 , CO_2H , CN , $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquilamino sustituido con 1 ó 2 de $\text{C}_1\text{-C}_3$ alquilo, $\text{C}_2\text{-C}_4$ alcoxi, alcoxi, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquiltionilo, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilsulfonilo, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alquenilo, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alquinilo, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alqueniloxi, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alquiniloxi, $\text{C}_1\text{-C}_3$ alcoxi, carbonilo, o $\text{C}_1\text{-C}_3$ alquilcarbonilo;

Y es hidrógeno o fluoro; y

n es un entero de 0 a 2, en donde X puede ser una combinación de otros sustituyentes cuando n es 2.

11. Un método de controlar mijo japonés producido mientras se cultiva arroz sin infligir ningún daño sustancial a dicho arroz, que comprende aplicar una cantidad efectiva de por lo menos un compuesto de fórmula (1):

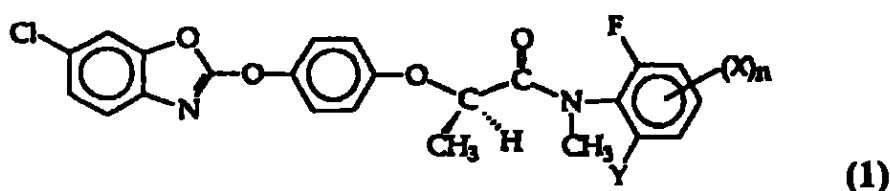


en donde X es hidroxilo, NH_2 , CO_2H , CN , $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquilamino sustituido con 1 ó 2 de $\text{C}_1\text{-C}_3$ alquilo, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquiltionilo, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilsulfonilo, $\text{C}_1\text{-C}_3$ alcoxi, carbonilo, o $\text{C}_1\text{-C}_3$ alquilcarbonilo;

Y es hidrógeno o fluoro; y

n es un entero de 0 a 2, en donde X puede ser una combinación de otros sustituyentes cuando n es 2.

12. Una composición herbicida que comprende por lo menos un compuesto de fórmula (1) junto con por lo menos miembro seleccionado del grupo conformado por: un vehículo agrícolamente aceptable, un agente suplementario, un tensioactivo y por lo menos un compuesto herbicida:

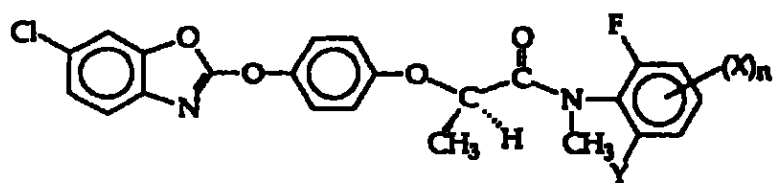


en donde X es hidroxilo, NH_2 , CO_2H , CN , $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquilamino sustituido con 1 ó 2 de $\text{C}_1\text{-C}_3$ alquilo, $\text{C}_2\text{-C}_4$ alcoxi, carbonilo, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquiltionilo, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilsulfonilo, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alquenilo, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alquinilo, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alqueniloxi, $\text{C}_2\text{-C}_6$ alquiniloxi, $\text{C}_1\text{-C}_3$ alcoxi, carbonilo, o $\text{C}_1\text{-C}_3$ alquilcarbonilo;

Y es hidrógeno o fluoro; y

n es un entero de 0 a 2, en donde X puede ser una combinación de otros sustituyentes cuando n es 2.

13. Una composición herbicida que comprende por lo menos un compuesto de fórmula (1) junto con por lo menos un miembro seleccionado del grupo conformado por: un vehículo agrícolamente aceptable, un agente suplementario, un tensioactivo y por lo menos un compuesto herbicida:



(1)

en donde X es hidroxilo, NH_2 , CO_2H , CN , $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquilamino sustituido con 1 ó 2 de $\text{C}_1\text{-C}_3$ alquilo, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquiltionilo, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilsulfonilo, $\text{C}_1\text{-C}_3$ alcoxi, carbonilo, o $\text{C}_1\text{-C}_3$ alquilcarbonilo;

Y es hidrógeno o fluoro; y

n es un entero de 0 a 2, en donde X puede ser una combinación de otros sustituyentes cuando n es 2.

PATENT COOPERATION TREATY

92

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

HUH, Sang Hoon
13th Fl. Hyecheon Bldg.
831, Yeoksam-dong
Kangnam-ku
Seoul 135-782
RÉPUBLIQUE DE CORÉE

Date of mailing (day/month/year) 03 December 2001 (03.12.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference #157	International application No. PCT/KR01/01845

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

DONGBU HANNONG CHEMICAL CO., LTD. (for all designated States except US)
KIM, Dae Whang et al (for US)

International filing date : 01 November 2001 (01.11.01)

Priority date(s) claimed :

Date of receipt of the record copy
by the International Bureau : 19 November 2001 (19.11.01)

List of designated Offices :

AP : GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW
EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM
EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR
OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG
National : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ,
EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase
☒ confirmation of precautionary designations
☐ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer: KI-Nam HA
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

93
X**INFORMATION ON TIME LIMITS FOR ENTERING THE NATIONAL PHASE**

The applicant is reminded that the "national phase" must be entered before each of the designated Offices indicated in the Notification of Receipt of Record Copy (Form PCT/IB/301) by paying national fees and furnishing translations, as prescribed by the applicable national laws.

The time limit for performing these procedural acts is 20 MONTHS from the priority date or, for those designated States which the applicant elects in a demand for international preliminary examination or in a later election, 30 MONTHS from the priority date, provided that the election is made before the expiration of 18 months from the priority date. Some designated (or elected) Offices have fixed time limits which expire even later than 20 or 30 months from the priority date. In other Offices an extension of time or grace period, in some cases upon payment of an additional fee, is available.

In addition to these procedural acts, the applicant may also have to comply with other special requirements applicable in certain Offices. It is the applicant's responsibility to ensure that the necessary steps to enter the national phase are taken in a timely fashion. Most designated Offices do not issue reminders to applicants in connection with the entry into the national phase.

For detailed information about the procedural acts to be performed to enter the national phase before each designated Office, the applicable time limits and possible extensions of time or grace periods, and any other requirements, see the relevant Chapters of Volume II of the PCT Applicant's Guide. Information about the requirements for filing a demand for international preliminary examination is set out in Chapter IX of Volume I of the PCT Applicant's Guide.

GR and ES became bound by PCT Chapter II on 7 September 1986 and 8 September 1987, respectively, and may, therefore, be elected in a demand or a later election filed on or after 7 September 1986 and 8 September 1987, respectively, regardless of the filing date of the international application. (See second paragraph above.)

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

CONFIRMATION OF PRECAUTIONARY DESIGNATIONS

This notification lists only specific designations made under Rule 4.8(a) in the request. It is important to check that these designations are correct. Errors in designations can be corrected where precautionary designations have been made under Rule 4.8(b). The applicant is hereby reminded that any precautionary designations may be confirmed according to Rule 4.8(a) before the expiration of 18 months from the priority date. If it is not confirmed, it will automatically be regarded as withdrawn by the applicant. There will be no reminder and no invitation. Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying the designated State concerned (with an indication of the kind of protection or treatment desired) and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 18-month time limit.

REQUIREMENTS REGARDING PRIORITY DOCUMENTS

For applicants who have not yet complied with the requirements regarding priority documents, the following is recalled.

Where the priority of an earlier national, regional or international application is claimed, the applicant must submit a copy of the said earlier application, certified by the authority with which it was filed ("the priority document") to the receiving Office (which will transmit it to the International Bureau) or directly to the International Bureau, before the expiration of 18 months from the priority date, provided that any such priority document may still be submitted to the International Bureau before that date of international publication of the international application, in which case that document will be considered to have been received by the International Bureau on the last day of the 18-month time limit (Rule 17.1(a)).

Where the priority document is issued by the receiving Office, the applicant may, instead of submitting the priority document, request the receiving Office to prepare and transmit the priority document to the International Bureau. Such request must be made before the expiration of the 18-month time limit and may be subjected by the receiving Office to the payment of a fee (Rule 17.1(b)).

If the priority document concerned is not submitted to the International Bureau or if the request to the receiving Office to prepare and transmit the priority document has not been made (and the corresponding fee, if any, paid) within the applicable time limit indicated under the preceding paragraphs, any designated State may disregard the priority claim, provided that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Where several priorities are claimed, the priority date to be considered for the purposes of computing the 18-month time limit is the filing date of the earliest application whose priority is claimed.

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

HUH, Sang Hoon
16th Fl Wool Investment Bldg.
828-20 Yeoksam-dong
Kangnam-ku
Seoul 135-180
RÉPUBLIQUE DE CORÉE

Date of mailing (day/month/year) 08 May 2003 (08.05.03)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference #157			
International application No. PCT/KR01/01845	International filing date (day/month/year) 01 November 2001 (01.11.01)	Priority date (day/month/year)	
Applicant DONGBU HANNONG CHEMICAL CO., LTD.			
1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice: KP, KR, US In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s). 2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time: AE, AG, AL, AM, AP, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EA, EC, EE, EP, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OA, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)). 3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 08 May 2003 (08.05.03) under No. 03/03/085 4. TIME LIMITS for filing a demand for international preliminary examination and for entry into the national phase The applicable time limit for entering the national phase will, subject to what is said in the following paragraph, be 30 MONTHS from the priority date, not only in respect of any elected Office if a demand for international preliminary examination is filed before the expiration of 19 months from the priority date, but also in respect of any designated Office, in the absence of filing of such demand, where Article 22(1) as modified with effect from 1 April 2002 applies in respect of that designated Office. For further details, see <i>PCT Gazette</i> No. 44/2001 of 1 November 2001, pages 19926, 19932 and 19934, as well as the <i>PCT Newsletter</i>, October and November 2001 and February 2002 issues. In practice, time limits other than the 30-month time limit will continue to apply, for various periods of time, in respect of certain designated or elected Offices. For regular updates on the applicable time limits (20, 21, 30 or 31 months, or other time limit), Offices by Office, refer to the <i>PCT Gazette</i>, the <i>PCT Newsletter</i> and the <i>PCT Applicant's Guide</i>, Volume II, National Chapters, all available from WIPO's Internet site, at http://www.wipo.int/pct/en/index.html. For filing a demand for international preliminary examination, see the <i>PCT Applicant's Guide</i>, Volume I/A, Chapter IX. Only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II). It is the applicant's sole responsibility to monitor all these time limits.			
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland		Authorized officer Judith Zahra	
Facsimile No. (41-22) 740.14.35		Telephone No. (41-22) 338.91.11	

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

INFORMATION CONCERNING ELECTED
OFFICES NOTIFIED OF THEIR ELECTION

(PCT Rule 61.3)

To:

HUH, Sang Hoon
18th Fl. Wool Investment Bldg.
828-20 Yeoksam-dong
Kangnam-ku
Seoul 135-180
Republic of Korea

Date of mailing (day/month/year) 15 July 2003 (15.07.03)		IMPORTANT INFORMATION	
Applicant's or agent's file reference #157			
International application No. PCT/KR01/01845	International filing date (day/month/year) 01 November 2001 (01.11.01)	Priority date (day/month/year)	
Applicant DONGBU HANNONG CHEMICAL CO., LTD. et al			

- The applicant is hereby informed that the International Bureau has, according to Article 31(7), notified each of the following Offices of its election:
EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR
National : AU, BG, CA, CN, DE, GB, IL, JP, KR, MN, NO, PL, RO, RU, SK, US
 - The following Offices have waived the requirement for the notification of their election; the notification will be sent to them by the International Bureau only upon their request:
AP : GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW
EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM
OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GO, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG
National : AE, AG, AL, AM, AT, AZ, BA, BB, BR, BY, BZ, CH, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IN, IS, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MW, MX, MZ, NZ, PH, PT, SD, SE, SG, SI, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW
 - The applicant is reminded that he must enter the "national phase" before the expiration of 30 months from the priority date before each of the Offices listed above. This must be done by paying the national fee(s) and furnishing, if prescribed, a translation of the international application (Article 38(1)(a)), as well as, where applicable, by furnishing a translation of any annexes of the international preliminary examination report (Article 38(3)(b) and Rule 74.1).
- Some offices have fixed time limits expiring later than the above-mentioned time limit. For detailed information about the applicable time limits and the acts to be performed upon entry into the national phase before a particular Office, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.
- The entry into the European regional phase is postponed until 31 months from the priority date for all States designated for the purposes of obtaining a European patent.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 338-70-80	Authorized officer: PETRESKA Gorica Telephone No. (41-22) 338 8889
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national application No.
PCT/KR01/01845

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC7 A01N 43/38 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC7 A01N 43/38, C07C 233/00, C07D 263/52, C09D 5/14 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/039936((Korea Research Institute of Chemical Technology) 10 February 2000 see the whole document	1-7
A	US 5833742(O. L. Willingham et al.) 10 November 1998 see the whole document	1-7
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 JULY 2002 (18.07.2002)		Date of mailing of the international search report 19 JULY 2002 (19.07.2002)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 520 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer SEO, Eun Seon Telephone No. 82-42-481-5397 

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR01/01845

97
28

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5833742	10-11-98	CN 1181182 A CA 2216764 A EP 835605 A JP 10118659 A	13-05-98 11-04-98 15-04-98 12-05-98
WO 00/05956	10-02-00	CN 1315831 A EP 1100332 A BR 9912440 A AU 5068199 A	03-10-01 23-05-01 02-10-01 21-02-00

80.683

CONSULADO DE COLOMBIA

No. 63

JAN 15 2001

El suscrito Cónsul de Colombia en Seúl, Corea, vistos los documentos presentados por los interesados, CERTIFICA :

Que el señor **KIM SUN GOOK** . quien como Notario Público de Seúl, Corea autenticó la firma del signatario del poder precedente, ejercía en la fecha las funciones indicadas y su firma corresponde a la registrada en este Consulado; Que la compañía **DONGBU HANNONG CHEMICAL CO. LTD** .es una Sociedad constituida de acuerdo con las leyes de la República de Corea y cumple su objeto conforme a las mismas; Que el señor **Woo, Jong Il** quien en su caracter de **Presidente** de la citada compañía confiere el poder precedente y cuya firma fue autenticada ante el Notario arriba citado, es su representante legal en este país.

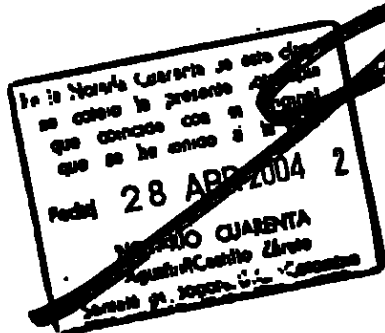
El Cónsul no asume responsabilidad por el contenido del documento.

Esta certificación es válida para un documento de (**CINCO**) páginas.

PAGADOS IMPUESTOS DE TIMBRE Y DERECHOS CONSULARES.

Valor: 22.00 dólares americanos

ALVARO ENRIQUE AYALA MELENDEZ
Primer Secretario
Encargado de las Funciones Consulares



HUGO NAVARRO ALVAREZ
TRADUCTOR E. INTERPRETE OFICIAL
Por 1174 Minutado 1997



서울 서초구 서초동 1305-2
강남유화빌딩 5, 6층

공증
인가 동화법무법인
DONGHWA LAW CORPORATION

대표전화: 3482-6195
공 증 심: 3481-0028
F A X: 3481-1793

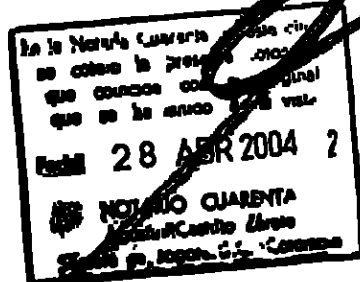
99

20 01 년 등부 제 0007 호

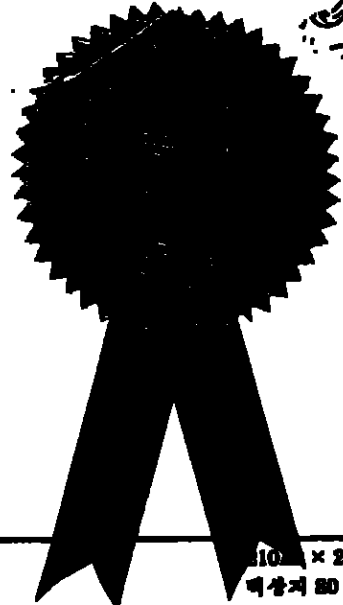
Registered No. 20 01 - 0007

인 증 서

NOTARIAL CERTIFICATE



HUGO NAVARRO ALVAREZ
TRADUCTOR INTERPRETE OFICIAL
Reg. 1876 Ministerio 1993



공화법무서식 3-
사서봉서 인공표지(외국어)

102mm x 297mm
백상지 80g/㎡

Brigard & Castro

SANTA FE DE BOGOTA - COLOMBIA

PODER

POWER OF ATTORNEY

Yo (nosotros)

domiciliado(s) en

Nombre(amos) a: RAMIRO CASTRO DUQUE y/o HECTOR GOMEZ MEJIA, de Santafé de Bogotá, Colombia, apoderados verdaderos y legales con poder especial, amplio y suficiente, para recabar de las oficinas y autoridades colombianas administrativas, judiciales y de policía, en cualquier instancia o recurso, la obtención de patentes de invención, registros de marcas, diseños industriales, modelos de utilidad, depósitos de nombres comerciales y enseññas, registros de derechos de autor y contratos sobre los mismos, obtención de certificados de obtentor de variedades vegetales, así como sus prórrogas, renovaciones, anotaciones de traspaso, cambios de nombre y/o domicilio; elaborar, tramitar y registrar contratos de licencia y licencias de cualesquiera clases; intervenir como demandante o como demandado en cualquier instancia y recurso ante cualquier juez, corporación, funcionario público o autoridad en acciones judiciales, administrativas y de policía tales como: oposiciones al registro de marcas; acciones de caducidad, cancelación y nulidad; acciones reivindicatorias, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias; acciones de competencia desleal; demandas penales; acciones de indemnización de perjuicios, reclamos y observaciones a solicitudes de patentes, diseños industriales, modelos de utilidad, en el ejercicio de medidas cautelares y en otras acciones o medidas similares.

A este efecto, lo(s) facuto(amos) para elevar solicitudes, formular descripciones, enmiendas, protestas, declaraciones, oposiciones, cancelaciones, nulidades, apelaciones y reclamos; pagar impuestos, cuotas y gravámenes prescritos por la ley; renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión; recibir toda clase de documentos y valores, dando el descargo respectivo, y, en general, para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al efecto indicado y tomar todas las medidas que creyeran conducentes al resguardo de mis (nuestros intereses), con todas las demás facultades legales necesarias.

Este poder comprende la facultad de ratificar o confirmar en mi (nuestro) nombre lo actuado así como la facultad de desistir, transigir, comprometer, y la de sustituir en todo o en parte y revocar sustituciones. Asimismo nombre(amos) a: RAMIRO CASTRO DUQUE y/o HECTOR GOMEZ MEJIA, domiciliado(s) en la Carrera 7 No. 16-56 Piso 9, mis (nuestros) apoderados en Colombia, con facultades para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales.

Otorgado y firmado en

hoy de

Firma

Nombre
Cargo

I (We) Dongbu Hannong Chemical Co., Ltd.

domiciled in 838, Yuksam-dong, Kangnam-ku,

135-080, Seoul, Republic of Korea

Hereby appoint RAMIRO CASTRO DUQUE and/or HECTOR GOMEZ MEJIA, of Santafé de Bogotá, Colombia, my (our) true and lawful attorneys with special, ample and sufficient power to obtain from the Colombian administrative, judicial and police offices and authorities, in any instance, privileges of patents of invention, registration of trademarks, industrial designs and utility models; registration of commercial names and emblems, registration of copyright and contracts related thereto, certificates of obtainers of vegetables varieties, as well as extensions, renewals and recordal of assignments and changes of name and domicile related to the above; to prepare, prosecute and register licenses of any kind; to act as plaintiff or defendant in any instance or recourse, and before any judge; corporation, public official or authority in judicial, administrative and police actions, such as: oppositions to the registration of trademarks; caducity, cancellation and nullity actions; claim actions derived from the obtaining or exploitation of licenses, action of unfair competition; penal demands, actions of indemnities for damages; claims or observations on patent applications, models, industrial designs and utility models; in the exercise of preventive measures; and in other actions or similar proceedings.

...by certify that the signature appearing here has been duly registered at this office.

To that effect they hereby empowered to file applications, formulate descriptions, amendments, protests, declarations, oppositions, cancellations, nullities, appeals and claims; to pay taxes, quotas and assessments prescribed by law, renounce or waive the rights of my (our) interest(s) in the process of granting; to receive documents and values giving the respective release of receipt, and, in general, to take before said authorities the necessary steps to such effect, and any measures that they may deem pertinent to the safeguard of my (our) interest(s) and all the other necessary legal powers.

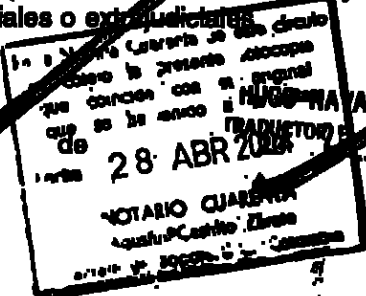
This power includes the faculty to ratify or confirm, desist, settle and compromise on my (our) behalf, and to substitute this power in whole or in part and to revoke substitutions. At the same time I (We) hereby appoint RAMIRO CASTRO DUQUE and/or HECTOR GOMEZ MEJIA, domiciled in Carrera 7 No. 16-56, Piso 9, my (our) attorney(s) in fact, with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys.

Granted and signed in

4th day of October 20 00

Signature

Name WOO, Jong Il
Title Owner



CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

Hoy de de
personalmente compareció ante mí

a quien conozco, y de quien me consta que firmó el anterior documento, debidamente juramentado declaró y dijo que él es

de

Sociedad legalmente constituida para un período de duración que aún no ha terminado; que el declarante está autorizado por dicha compañía para conferir este poder; que el sello estampado por él al pie de tal poder, en nombre y representación de la expresada compañía, es el sello oficial de ella; y que el objeto para el cual se confiere este instrumento está comprendido dentro del de la sociedad.

El suscrito Notario hace constar que tuvo a la vista las pruebas de la existencia de la sociedad.

Estado de
con fecha

y que quien confiere el presente poder es representante.

Notario Público (sello)

On this day of of
personally appeared before me

to me known, and known to me to be the person who signed the foregoing instrument who being by me duly sworn did depose and say that he (she) is the

of

Which is legally constituted for a term not yet expired, that deponent is authorized by said Company to confer this Power of Attorney: that the seal affixed hereunto by the deponent in the name and on behalf of said Corporation is the corporate seal thereof; and that the purpose for which this instrument is granted is included within the corporate purpose of company.

The undersigned Notary Public attests that he has seen the documents that prove the existence of the company.

State of
under date of

and that he (she) who grants the present power of attorney is its Representative.

Public Notary (Seal)

**CERTIFICADO NOTARIAL:
PERSONA NATURAL**

**NOTARIAL CERTIFICATE
NATURAL PERSON**

Hoy de de , compareció(eron)
ante mí

a quien (a) conozco y me consta que es(son) la(s) persona(s) del documento que precede y quien(es) otorga(n) que otorgan el mismo para los fines y propósitos que en se expresan.

Notario Público (sello)

On this day of of
personally appeared before me

who is(are) known to me and who I attest executed the foregoing document and he (they) declared he (they) grant(s) the document for the uses and purposes therein expressed.

LEGALIZATION BEFORE COLOMBIAN CONSUL IS REQUIRED.

LEGALIZACION ANTE CONSUL COLOMBIANO ES REQUERIDA.

서울 서초구 서초동 1305-2
강남유화빌딩 5, 6층

공증인 동화법무법인
DONGHWA LAW CORPORATION

대표전화: 3482-6195
공 증 심: 3481-0028
F A X: 3481-1793

등부 2001년 제 0007 호 Registered No. 201-0007

인 증

NOTARIAL CERTIFICATE

위

Kim Ji Yon,

위 임 장

attorney-in-fact of

에 기재된

동부한농화학 주식회사
대표이사 우 종 일

WOO, Jong Il, President of
Dongbu Hannong Chemical Co., Ltd.,

의 대리인 김 지 연 은
본직의 면전에서 위 본인이
서명날인 한 것임을 자인하였다.

appeared before me and admitted
said principal's subscription to the
attached

2001년 01월 02일

POWER OF ATTORNEY.

이 법인 사무소에서

위 인증한다.



This is hereby attested on this 02st day
of Jan 2001 at this office

공증인 동화법무법인
서울 서초구 서초동 1305-2

DONGHWA LAW CORPORATION
1305-2, Seocho-dong, Seocho-Ku,
Seoul, Korea

담당변호사

김 선 국



HUGO NAVARRO
TRANSLATOR & INTERPRETER

Attorney at Law acting

KIM SU

본 법인은 법률 제 3790호에 의거하여
1994년 11월 7일 법무부 장관으로부터
공증인 업무를 행할 것을 인가 받았다.

This office has been authorized by the
Minister of Justice, the Republic of Korea,
to act as Notary public Since Nov. 7, 1994
in accordance with Law No. 3790.

23230-03622 인
90.11.26 승인

210mm×297mm인쇄용지(복합) 80g/m²

Fecha 28 ABR 2004 2

NOTARIO CUARENTA
Agustín Canillo Zúñiga

Sancti Spiritus de Japón, U.S.A. - Colombia

102
27

BUSINESS REGISTER

(LEGAL ENTITY)

REG. NO. : 211-81-10771

Name of Legal Entity :

DONGBU HANNONG CHEMICAL CO., LTD.

President : Jong Il WOO

Date of Establishment : April 28, 1953

Reg. No. of Legal Entity : 110111-0026206

Location of Business : 838 Yuksam-dong Kangnam-ku Seoul

Location of Head Quater : 838 Yuksam-dong Kangnam-ku Seoul

Kinds of Business :

[Style] Manufacture, Retail

Construction

Sales

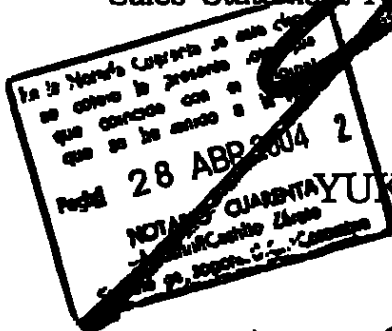
Real Estate

[Item] Pharmaceutical for Agriculture

Manur, Construction, Trade, Rental, etc.

Reason of Publication :

Sales Statement N



December 7, 1998

YUKSAM TAXATION OFFICE (seal)

HUGO NAVARRO ALVARO
TRANSLATOR & INTERPRETER
Since 1978 Manila 1000

103

사업자등록증

(법인사업자)

등록번호 : 211-81-10771

법인명(단체명) : 동부한농화학 (주)

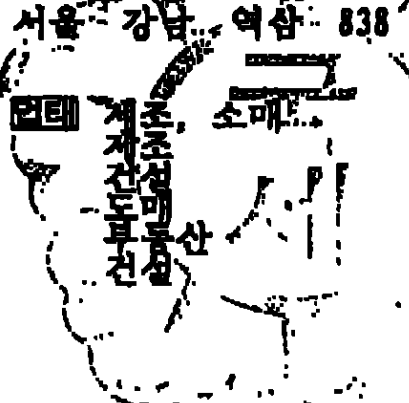
대표자 : 우종일

개업년월일 : 1953년 4월 28일

법인등록번호 : 110111-0026206

사업장소재지 : 서울 강남역삼 838

본점소재지 : 서울 강남역삼 838

사업의종류 :         

104

TRADUCCION OFICIAL NO. 000/2001 de las legalizaciones que se encuentran a continuación de un Poder otorgado por Dongbu Hannong Chemical Co., Ltd., una compañía domiciliada en 838, Yukeam-dong, Kangnam-ku, 135-080, Seúl, República de Corea al doctor **RAMIRO CASTRO DUQUE y/o HECTOR GOMEZ MEJIA.**, de Santafé de Bogotá, D.C., Colombia, del Inglés al Español, el cual para su identificación se sella con el Sello del Traductor al mismo tiempo que la presente.-

+++++
ANEXOS: El Poder arriba mencionado, Certificación Notarial, Certificación de Negocios, Certificación del Consulado de Colombia en Seúl, República de Corea, Autenticación por el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.-

Registro No. 2001 - 0007

CERTIFICADO NOTARIAL

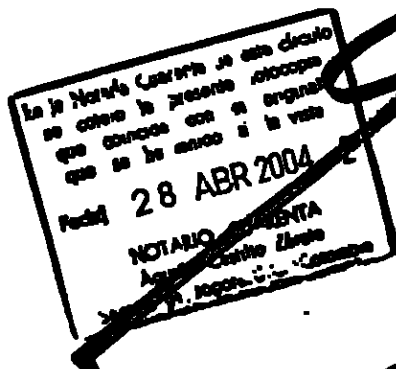
SELLO NOTARIAL

+++++

Registro No. 2001 - 0007

CERTIFICADO NOTARIAL

ALVARO
STE OFFICE
1999



Kim Ji Yon,
Apoderado

WOO, Jong Il, Presidente de Dongbu Hannong Chemical Co., Ltd.,
compareció ante mí y admitió dicha suscripción principal para el adjunto PODER

Este está por medio del presente atestado en este día 2 de Enero del año 2001 en esta oficina.

105
X

DONGHWA LAW CORPORATION
1305-2, Seocho-dong, Seocho-ku, Seoul, Korea

Firma ilegible (Firmado)

KIM SUN GOOK

Abogado

Esta oficina ha sido autorizada por el
 Ministerio de Justicia, de la República de
 Corea, para actuar como Notario Público
 desde 7 de Noviembre de 1994 bajo la Ley
 No. 3790.

HAY SELLOS IMPRESOS.

+++++

REGISTRO DE NEGOCIOS
(ENTIDAD LEGAL)
REG. NO.: 211-81-10771

Nombre de la Entidad Legal:

DONGBU HANNONG CHEMICAL CO., LTD.

Presidente: Jong IL WOO

Fecha de Establecimiento: Abril 28 de 1953

Reg. No. de la Entidad Legal: 110111-0026206

Localización de Negocios: 838 Yukeam-dong Kangnam-ku Seoul

Localización de la Oficina

Principal: 838 Yukeam-dong Kangnam-ku Seoul

Clases de Negocios:

[Estilo] Fabricación, Al-Detal

Construcción

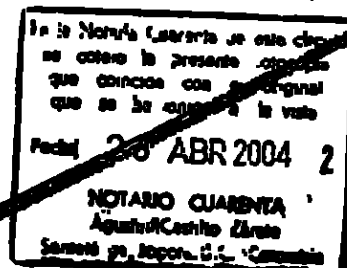
Ventas

Bienes Raíces

[Artículo] Farmacéuticos para Agricultura

Manur, Construcción, Comercio, Alquiler, etc.

Razón de Publicación:



106
X

Diciembre 7 de 1998

YUKSAM TAXATIUN OFFICE (Seal)

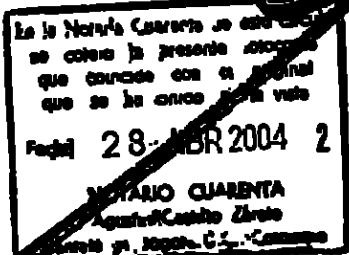
+++++
EN ESPAÑOL: La Certificación del Consulado de Colombia en Seúl, República de Corea bajo el número 63 de fecha 16 de Enero del año 2001; Autenticación hasta por el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia bajo el número 124985 de fecha 10 de Abril del año 2001.

(Pagados Impuestos de Timbre y Derechos Consulares por valor de 22.00 Dólares Americanos)

+++++
ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA DE LOS DOCUMENTOS ADJUNTOS


HUGO NAVARRO ALVAREZ
 (TRADUCTOR E. INTERPRETE OFICIAL)
 Dec. 1876 Minjusticia 1999

Resolución Número 1876 del Ministerio de Justicia
Fecha : 16 de Abril del año 2001.



~~108~~
107

ON

[illegible]

Claudia M Newa

ר ו ת

2020
Bogotá D C

Doctor(a)
RAMIRO CASTRO DUQUE.
Apoderado(a)

Oficio N° 05234

ASUNTO:	Radicación N°	04-39435
	Solicitud Internacional	PCT/KR01/01845
	Fecha inicio fase nacional	01/08/2004
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	416
	Oficio N°	
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

- La solicitud no contiene copia del documento en que consta la cesión del derecho de patente del inventor al solicitante o a su causante (Art. 26-k) Decisión 486).
-

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha, 21 MAYO 2004
202051