

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 27619 A1** (51) Cl. internationale : **C07D 213/82; A01N 43/40**

(43) Date de publication :
01.11.2005

(21) N° Dépôt :
28432

(22) Date de Dépôt :
11.08.2005

(30) Données de Priorité :
14.02.2003 DE 10307751.0

(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT:
PCT/EP2004/000703 28.01.2004

(71) Demandeur(s) :
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, 67056 LUDWIGSHAFEN (DE)

(72) Inventeur(s) :
ERK, Peter ; Kröhl, Thomas ; Mayer, Winfried ; Schneider, Karl-Heinrich ; Stierl, Reinhard ; COX, Gerhard ; Mayer, Horst ; Ziegler, Hans

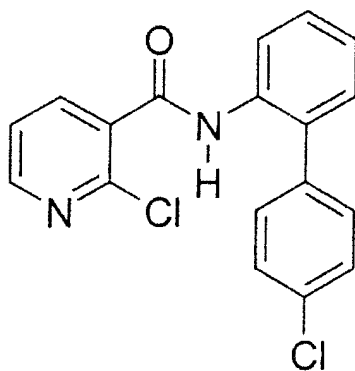
(74) Mandataire :
CABINET CHARDY

(54) Titre : **NOUVELLE FORME CRISTALLINE DE L'ANHYDRATE DE BOSCALID**

(57) Abrégé : Nouvelle forme cristalline de l'anhydrate de boscalid 2-chloro-N-(4'-chlorobiphényl-2-yl)nicotinamide monoclinique de formule I fondant à 147-148°C ainsi qu'un procédé pour sa préparation.

Nouvelle forme cristalline de l'anhydrate de boscalid

2-chloro-N-(4'-chlorobiphényl-2-yl)nicotinamide monoclinique de formule I



5

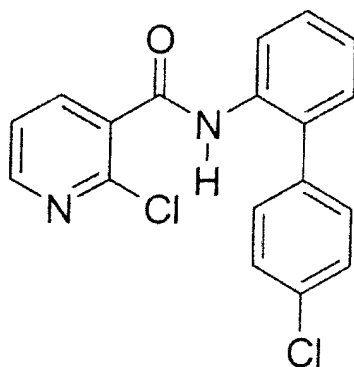
fondant à 147-148°C ainsi qu'un procédé pour sa préparation.

*Dixième et dernière feuille
duplicata conforme à l'original
Rabat, le .*

Nouvelle forme cristalline de l'anhydrate de boscalid

L'objet de la présente invention est le 2-chloro-N-(4'-chlorobiphényl-2-yl)nicotinamide monoclinique de formule I

5



I

fondant à 145-148°C.

10 La présente invention comprend en outre la préparation de ce composé :

Le 2-chloro-N-(4'-chlorobiphényl-2-yl)nicotinamide monoclinique de formule I, fondant à 144-145°C, est décrit dans le document EP-A-545 099 et le document PCT/EP02/10320 et est connu sous la dénomination commerciale de boscalid. Le document PCT/EP02/10320 décrit l'anhydrate ainsi que l'hydrate du boscalid, et également la préparation du boscalid hydrate à partir du boscalid anhydrate.

15

L'anhydrate connu du boscalid est désigné dans la présente demande par forme I, l'anhydrate du boscalid selon la revendication 1 est désigné par forme II.

20

Pour préparer à partir de l'anhydrate du boscalid un concentré de suspension aqueuse (CS) ou une suspoémulsion (SE), il faut d'abord, selon PCT/EP02/10320, préparer d'abord l'hydrate du boscalid, qui est ensuite broyé le plus finement possible en présence d'eau et d'autres adjuvants. Cela n'est pas possible avec l'anhydrate du boscalid, car lors de broyage avec les adjuvants ce dernier forme dans l'eau un solide argileux qui empêche la poursuite du processus de broyage.

25

Selon PCT/EP02/10320, on prépare l'hydrate du boscalid de la forme I en dissolvant l'anhydrate du boscalid de la forme I dans un solvant hydrosoluble et en faisant ensuite précipiter l'hydrate par addition d'eau.

30

Des compositions solides, telles que des produits granulés séchés par atomisation ou des produits granulés extrudés dispersables dans l'eau peuvent être préparées directement à partir de l'anhydrate du boscalid de la forme I, sans
5 qu'il soit nécessaire d'effectuer au préalable une conversion en l'hydrate.

Si on dilue alors avec de l'eau ces produits granulés dispersables dans l'eau et si on les mélange avec des préparations phytosanitaires contenant des solvants, comme par exemple des concentrés d'émulsions (CE), on peut se heurter à des
10 problèmes lors de l'application, car il se forme des cristaux de boscalid qui peuvent alors colmater les filtres dans les appareils d'application.

Le but de la présente invention était d'éliminer les défauts décrits dans le cas des produits granulés dispersables dans l'eau.
15

Le but est atteint par la production de l'anhydrate monoclinique, fondant à 147-148°C, du boscalid de formule I sous la forme II. De façon inattendue, on a découvert que l'anhydrate du boscalid de formule I sous la forme II ne présentait
20 presque aucune croissance de cristaux en présence de solvants.

La préparation de l'anhydrate du boscalid de formule I de la forme I est décrite dans les documents EP-A-545 099 et PCT/EP02/1032.

L'objet de la présente invention consiste en outre en des procédés pour la
25 préparation de l'anhydrate du boscalid de la forme II.

Dans un mode de réalisation (procédé 1), le procédé comprend les étapes suivantes :

30 a) dissolution de l'anhydrate du composé de formule I de la forme I dans un solvant organique polaire ou dans un hydrocarbure aromatique,

35 b) précipitation de l'anhydrate du composé de formule I de la forme II, par refroidissement du solvant.

Des solvants polaires appropriés sont des alcools, des glycols, des cétones, des éthers, des esters, des amides ou des mélanges de ces solvants. En outre, des hydrocarbures aromatiques sont appropriés.

- 5 Comme exemples d'alcools, on peut citer le méthanol, l'éthanol ou le propanol. Le méthanol est particulièrement préféré.

Des glycols appropriés sont par exemple l'éthylèneglycol et le diéthylèneglycol.

- 10 Des cétones appropriées sont par exemple l'acétone et la cyclohexanone.

Des éthers appropriés sont par exemple le dioxanne et le tétrahydrofuranne.

Un ester approprié est par exemple l'acétate d'éthyle.

15

Un amide approprié est par exemple le diméthylformamide.

Des solvants aromatiques appropriés sont par exemple le benzène, le toluène ou le xylène.

20

La dissolution de l'anhydrate du composé de formule I de la forme I dans l'étape a) s'effectue à des températures de 20 à 150°C, de préférence de 40 à 115°C et de façon particulièrement préférée de 50 à 95°C.

- 25 La précipitation de l'anhydrate du composé de formule I de la forme II dans l'étape b) s'effectue par refroidissement de la solution obtenue dans l'étape a), à des températures de 0 à 30°C, de préférence de 10 à 25°C, de façon particulièrement préférée de 20 à 25°C. La précipitation s'effectue pendant une durée de 1 à 24 heures, de préférence de 2 à 20 heures.

30

L'addition de cristaux germes de l'anhydrate du composé de formule I de la forme II dans l'étape b), ce qui accélère nettement la précipitation, est particulièrement avantageuse.

- 35 Dans un autre mode de réalisation (procédé 2), le procédé comprend les étapes suivantes :

a) chauffage de l'anhydrate du composé de formule I de la forme I à plus de 150°C jusqu'à fusion de la totalité,

5 b) refroidissement de la masse fondue, avec addition de cristaux germes de l'anhydrate du composé de formule I de la forme II.

Les cristaux germes sont ajoutés dans l'étape b) en une quantité de 0,01 à 20 % en poids, de préférence de 0,05 à 5 % en poids.

10 Ce procédé est effectué de préférence dans un récipient approprié en acier spécial. La conversion de l'anhydrate du composé de formule I de la forme I en la forme II s'effectue quantitativement.

Les propriétés physiques des deux formes des anhydrides du composé de formule I sont comparées dans le tableau 1:

15

Tableau 1

Propriétés	Anhydrate, forme I	Anhydrate, forme II
Masse moléculaire [g/mole]	342	342
Point de fusion [°C] (ATD)	144,8	147,2
Chaleur de fusion [J/g] (ATD)	88	106
Densité [g/cm ³]	1,399	1,457
Bandes IR caractéristiques [cm ⁻¹]	924, 1310, 1650	868, 917, 1675

20 Les paramètres de maille obtenus d'après les analyses cristallographiques à l'aide d'un diffractomètre pour monocristal de la société Siemens sont indiqués dans le tableau 2 :

Tableau 2

Paramètres	Anhydrate, forme I	Anhydrate, forme II
Classe	Monoclinique	Monoclinique
Groupe spatial	P21/c	P21/c
a	1479,2(3) pm	1162,5(6) pm
b	1157,67(19) pm	1134,2(4) pm
c	1872,1(3) pm	1283,2(5) pm
α	90°	90°
β	91,993 (17)°	114,52 (4)°
γ	90°	90°
Volume	3,2038(9) nm ³	1,5390 nm ³
Z	8	4
Densité (calculée)	1,423 mg/m ³	1,481 mg/m ³
R ¹ , wR ²	0,1036 ; 0,1699	0,0489 ; 0,1264

Dans ce tableau, les paramètres indiqués ont les significations suivantes :

5

- a, b, c = longueurs des arêtes de la maille élémentaire
 α , β , γ = angle correspondant
 Z = nombre des molécules dans la maille élémentaire

10 Exemple 1 :

Préparation de l'anhydrate du composé de formule I de la forme II :

Dans un erlenmeyer rodé, on dispose au préalable 30 g de méthanol. On y ajoute
 15 ensuite 5 g d'anhydrate du composé de formule I de la forme I et on chauffe à
 55°C le mélange dans le bain-marie, sous agitation, jusqu'à ce qu'il soit dissous
 en totalité (environ 10 minutes). On retire ensuite le flacon du bain-marie et on le
 laisse ensuite refroidir à la température ambiante (environ 20°C) en l'espace de
 18 heures. Pendant ce refroidissement, l'anhydrate du composé de formule I de la
 20 forme II se sépare en cristaux. PF: 147,2°C

Exemple 2 :

Dans un récipient en acier spécial, on chauffe à 160°C 200 g d'anhydrate du composé de formule I de la forme I. On refroidit ensuite la masse fondue, sous agitation. A 150°C, on ensemence avec des cristaux de l'anhydrate du composé de formule I de la forme II et on refroidit davantage. On obtient l'anhydrate du composé de formule I de la forme II.

Exemple 3 :

Préparation d'un produit granulé dispersable dans l'eau, à base d'anhydrate du composé de formule I de la forme I ou II :

Composition :

Composant	Concentration
Boscalid (substance active)	30 – 60 % p/p
Dispersant (sel ligninesulfonate)	10 – 20 % p/p
Agent mouillant (sel de produit de condensation d'acide naphthalènesulfonique)	5 – 10 % p/p
Antimousse (huile de silicone)	0,5 – 1 % p/p
Adjuvant (sulfate de Na)	compl. à 100 %

15

Procédé de préparation :

On prépare une suspension de concentration appropriée et on la broie au moyen d'un broyeur à billes, à la taille de particule désirée (50 % <2 µm). La suspension est ensuite séchée dans une colonne de séchage par atomisation.

Comparaison de la compatibilité avec le mélange en cuve :

A cette fin, on a préparé aussi bien un produit granulé de composition ci-dessus, dispersable dans l'eau, à base d'anhydrate du composé de formule I de la forme I (formule A) qu'un produit granulé dispersable dans l'eau, à base d'anhydrate du composé de formule I de la forme II (formule B).

On a ensuite préparé une suspension à 5 % des produits granulés respectifs, dispersables dans l'eau, dans de l'eau CIPAC D [dureté Ca⁺⁺/Mg⁺⁺(4:1) de 342 ppm et pH de 6,0 à 7,0]. On a ensuite mélangé cette suspension avec 1 % de Solvesso 200 (mélange d'hydrocarbures aromatiques) en tant que solvant représentatif pour des compositions liquides contenant un solvant (par exemple

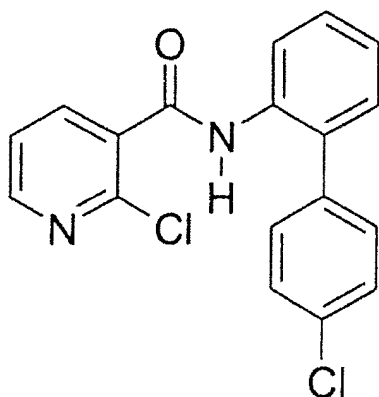
CE). La bouillie correspondante a été ensuite stockée pendant une durée déterminée, à une température déterminée. Pour l'évaluation de la qualité, on a déterminé après le stockage le résidu de solide sur un tamis de 75 µm.

5 Résultat

Formule	Temps de stockage	Température de stockage	Résidu sur tamis de 75 µm
A	24 heures	20°C	13,0 % p/p
A	24 heures	30°C	14,3 % p/p
A	7 jours	20°C	16,8 % p/p
A	7 jours	30°C	19,3 % p/p
B	24 heures	20°C	0,1 % p/p
B	24 heures	40°C	traces
B	7 jours	20°C	traces
B	7 jours	40°C	0,1 % p/p

Revendications

1. 2-chloro-N-(4'-chlorobiphényl-2-yl)nicotinamide monoclinique de formule I



5

fondant à 145-148°C.

2. Procédé pour la préparation de composé I selon la revendication 1,
10 caractérisé en ce que
- a) du 2-chloro-N-(4'-chlorobiphényl-2-yl)nicotinamide de formule I,
fondant à 144-145°C, est dissous dans un solvant protique polaire ou
dans un hydrocarbure aromatique et
- 15 b) après refroidissement, cristallise dans ce solvant.
3. Procédé pour la préparation de composé I selon la revendication 2,
caractérisé en ce qu'on utilise en tant que solvants protiques polaires des
alcools, des glycols, des cétones, des éthers, des esters, des amides, le
20 diméthylsulfoxyde ou des mélanges de ceux-ci.
4. Procédé pour la préparation de composé I selon la revendication 3,
caractérisé en ce qu'on utilise en tant que solvants protiques polaires des
alcools, des esters ou des cétones.
- 25 5. Procédé pour la préparation de composé I selon la revendication 4,
caractérisé en ce qu'on utilise comme alcool le méthanol ou l'éthanol.
6. Procédé pour la préparation de composé I selon la revendication 2,
30 caractérisé en ce que dans l'étape a) on dissout le composé de formule I à
une température de 20°C à 150°C.

7. Procédé pour la préparation de composé I selon la revendication 2, caractérisé en ce que dans l'étape a) on dissout le composé de formule I à une température de 40°C à 115°C.
- 5
8. Produit herbicide contenant le composé de formule I selon la revendication 1 et des additifs inertes.
9. Produit herbicide selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il contient de 0,1 à 95 % en poids du composé de formule I selon la revendication 1.
- 10
10. Procédé pour la lutte contre des champignons nuisibles, caractérisé en ce qu'on traite les champignons nuisibles, leur habitat ou les plantes, surfaces, matériaux ou espaces à libérer de ceux-ci, par une quantité à activité fongicide d'un composé de formule I selon la revendication 1 ou par un produit selon la revendication 7, contenant le composé de formule I selon la revendication 1.
- 15