

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 54689 B1** (51) Cl. internationale : **C07D 403/12**

(43) Date de publication :
31.07.2023

(21) N° Dépôt :
54689

(22) Date de Dépôt :
10.01.2020

(30) Données de Priorité :
11.01.2019 EP 19151447

(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT:
PCT/EP2020/050493 10.01.2020

(71) Demandeur(s) :
BASF SE, Carl-Bosch-Strasse 38 67056 Ludwigshafen am Rhein (DE)

(72) Inventeur(s) :
**RACK, Michael ; GEBHARDT, Joachim ; VIERTELHAUS, Martin ; CHIDO,
Tiziana ; KLAUBER, Eric George ; XU, Wen ; GOETZ, Roland ; VOGT,
Florian ; GOCKEL, Birgit ; SOERGEL, Sebastian**

(74) Mandataire :
CABINET CHARDY-PATENTMARK

(86) N° de dépôt auprès de l'organisme de validation : EP20700674.3

(54) Titre : **FORMES CRISTALLINES DE 1-(1,2-DIMÉTHYLPROPYL)-N-ÉTHYL-5-MÉTHYL-N-PYRIDAZINE-4-YL-PYRAZOLE-4-CARBOXAMIDE**

(57) Abrégé : La présente invention concerne une nouvelle forme cristalline de 1-(1,2-diméthylpropyl)-N-éthyl-5-méthyl-N-pyridazin-4-yl-pyrazole-4-carboxamide récemment attribuée le nom commun dimpropyridaz. L'invention concerne également l'utilisation de la forme cristalline B pour lutter contre des parasites invertébrés et des formulations pour la protection des plantes contenant la forme cristalline B de 1-(1,2-diméthylpropyl)-N-éthyl-5-méthyl-N-pyridazin-4-yl-pyrazole-4-carboxamide. La forme cristalline B selon la présente invention peut être identifiée par diffractométrie de rayons X sur poudre sur la base de son diagramme de diffraction de rayons X sur poudre, ci-après également appelé motif de diffraction de rayons X sur poudre ou motif PXRD, de la forme polymorphe B enregistrée à l'aide d'un rayonnement Cu-Ka (1,54178 Å) à 25 °C affiche les 3 réflexions suivantes, indiquées par des valeurs 2θ : 20,69 ± 0,10°, 24,15 ± 0,10° et 30,52 ± 0,10°. Outre ces 3 réflexions, le polymorphe B selon la présente invention peut afficher dans un tel motif PXRD un ou plusieurs, en particulier au moins 2, souvent au moins 4, en particulier au

moins 6 ou au moins 8 réflexions, et plus particulièrement, toutes les réflexions indiquées ci-après par des valeurs 2θ : $7,99 \pm 0,10^\circ$, $10,07 \pm 0,10^\circ$, $12,38 \pm 0,10^\circ$, $15,31 \pm 0,10^\circ$, $15,97 \pm 0,10^\circ$, $16,50 \pm 0,10^\circ$, $18,03 \pm 0,10^\circ$, $19,29 \pm 0,10^\circ$, $20,22 \pm 0,10^\circ$, $20,96 \pm 0,10^\circ$, $23,40 \pm 0,10^\circ$, $23,70 \pm 0,10^\circ$, $26,09 \pm 0,10^\circ$, $27,26 \pm 0,10^\circ$ et $32,91 \pm 0,10^\circ$.

Revendications

1. Forme cristalline B du 1-(1,2-diméthylpropyl)-N-éthyl-5-méthyl-N-pyridazine-4-yl-pyrazole-4-carboxamide, qui, dans un diagramme de diffraction des rayons X sur poudre à 25 °C et un rayonnement Cu-K α , présente les 3 réflexions suivantes, citées comme valeurs de 2θ : $20,69 \pm 0,10^\circ$, $24,15 \pm 0,10^\circ$ et $30,52 \pm 0,10^\circ$.
2. Forme cristalline B selon la revendication 1, qui, dans un diagramme de diffraction des rayons X sur poudre à 25 °C et un rayonnement Cu-K α , présente en outre au moins l'une des réflexions suivantes, citées comme valeurs de 2θ : $10,07 \pm 0,10^\circ$, $15,31 \pm 0,10^\circ$, $15,97 \pm 0,10^\circ$, $16,50 \pm 0,10^\circ$, $19,29 \pm 0,10^\circ$, $20,22 \pm 0,10^\circ$, $20,96 \pm 0,10^\circ$ et $26,09 \pm 0,10^\circ$ et qui éventuellement présente en outre au moins l'une des réflexions suivantes, citées comme valeurs de 2θ : $7,99 \pm 0,10^\circ$, $12,38 \pm 0,10^\circ$, $18,03 \pm 0,10^\circ$, $23,40 \pm 0,10^\circ$, $23,70 \pm 0,10^\circ$, $27,26 \pm 0,10^\circ$ et $32,91 \pm 0,10^\circ$.
3. Forme cristalline B selon l'une quelconque des revendications précédentes, où la forme B est monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1$.
4. Forme cristalline B selon l'une quelconque des revendications précédentes qui, dans un spectre RMN à l'état solide du ^{13}C présente les pics suivants :

180053EP02

- 2 -

- 165,3 ± 0,3, 152,7 ± 0,3, 149,9 ± 0,3, 141,9 ± 0,3,
141,1 ± 0,3, 119,7 ± 0,3, 118,9 ± 0,3, 113,8 ± 0,3,
61,2 ± 0,3, 60,4 ± 0,3, 39,8 ± 0,3, 32,9 ± 0,3, 31,9
± 0,3, 21,4 ± 0,3, 19,4 ± 0,3, 17,9 ± 0,3, 16,3 ±
5 0,3, 12,8 ± 0,3, 9,4 ± 0,3 et 9,0 ± 0,3 ppm.
5. Forme cristalline B selon l'une quelconque des
revendications précédentes dotée d'une teneur en 1-
(1,2-diméthylpropyl)-N-éthyl-5-méthyl-N-
10 pyridazine-4-yl-pyrazole-4-carboxamide d'au moins
94 % en poids.
6. 1-(1,2-Diméthylpropyl)-N-éthyl-5-méthyl-N-
pyridazine-4-yl-pyrazole-4-carboxamide solide
15 constitué d'au moins 90 % en poids de la forme
cristalline B telle que définie dans l'une
quelconque des revendications 1 à 5.
7. Formulation de protection de végétal contenant la
20 forme cristalline B du 1-(1,2-diméthylpropyl)-N-
éthyl-5-méthyl-N-pyridazine-4-yl-pyrazole-4-
carboxamide telle que définie dans l'une quelconque
des revendications 1 à 5 et un ou plusieurs supports
habituels pour la formulation de formulations de
25 protection de végétal.
8. Formulation de protection de végétal contenant du
1-(1,2-diméthylpropyl)-N-éthyl-5-méthyl-N-
pyridazine-4-yl-pyrazole-4-carboxamide et un ou
30 plusieurs supports habituels pour la formulation de
formulations de protection de végétal, le 1-(1,2-
diméthylpropyl)-N-éthyl-5-méthyl-N-pyridazine-4-
yl-pyrazole-4-carboxamide étant constitué d'au
35 moins 90 % en poids de la forme cristalline B telle
que définie dans l'une quelconque des revendications
1 à 5.

180053EP02

- 3 -

- 5 9. Formulation de protection de végétal selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8 qui est sous la forme d'un concentré de suspension aqueuse ou sous la forme d'un concentré de suspension non aqueuse.
- 10 10. Formulation de protection de végétal selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8 sous la forme d'une poudre ou sous la forme de granules, qui sont dispersibles dans l'eau.
- 15 11. Utilisation de la forme cristalline B du 1-(1,2-diméthylpropyl)-N-éthyl-5-méthyl-N-pyridazine-4-yl-pyrazole-4-carboxamide telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou d'une formulation de protection de végétal telle que définie dans l'une quelconque des revendications 7 à 10 pour la lutte contre, ou la régulation, des organismes nuisibles invertébrés, où l'utilisation n'englobe pas le traitement thérapeutique du corps humain ou animal.
- 20 12. Utilisation de la forme cristalline B du 1-(1,2-diméthylpropyl)-N-éthyl-5-méthyl-N-pyridazine-4-yl-pyrazole-4-carboxamide telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou d'une formulation de protection de végétal telle que définie dans l'une quelconque des revendications 7 à 10 pour la protection de cultures, de végétaux ou d'un matériel de propagation végétale contre une attaque ou une infestation par des organismes nuisibles invertébrés.
- 25 30 13. Procédé pour la lutte contre, ou la régulation, des organismes nuisibles invertébrés, lequel procédé comprend la mise en contact dudit organisme nuisible ou de son approvisionnement en nourriture, ou de son habitat ou de son lieu de reproduction avec la forme
- 35

180053EP02

- 4 -

- 5 cristalline B du 1-(1,2-diméthylpropyl)-N-éthyl-5-
méthyl-N-pyridazine-4-yl-pyrazole-4-carboxamide
telle que définie dans l'une quelconque des
revendications 1 à 5, où le procédé n'englobe pas
le traitement thérapeutique du corps humain ou
animal.
- 10 14. Procédé pour la protection de cultures, de végétaux
en croissance ou de matériel de propagation végétale
contre une attaque ou une infestation par des
organismes nuisibles invertébrés, lequel procédé
comprend la mise en contact desdites cultures,
desdits végétaux en croissance ou dudit matériel de
propagation végétale ou du sol ou de l'eau dans
15 lequel/laquelle le végétal croît avec la forme
cristalline B du 1-(1,2-diméthylpropyl)-N-éthyl-5-
méthyl-N-pyridazine-4-yl-pyrazole-4-carboxamide
telle que définie dans l'une quelconque des
revendications 1 à 5.
- 20