

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **033639**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.11.12

(21) Номер заявки
201791329

(22) Дата подачи заявки
2015.12.10

(51) Int. Cl. **C07D 239/52** (2006.01)
A01N 47/36 (2006.01)
A01P 13/00 (2006.01)
A01P 21/00 (2006.01)

(54) **НОВЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ФОРМЫ МОНОНАТРИЕВОЙ СОЛИ
ФОРАМСУЛЬFUРОНА**

(31) **14198010.2**

(32) **2014.12.15**

(33) **EP**

(43) **2017.12.29**

(86) **PCT/EP2015/079283**

(87) **WO 2016/096613 2016.06.23**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**БАЙЕР КРОПСАЙЕНС
АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ (DE)**

(72) Изобретатель:
**Антонс Штефан, Оленик Бритта,
Крюгер Мартин (DE)**

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(56) **WO-A1-9529899
EP-A1-1902618**

(57) Данное изобретение касается новой кристаллической формы моонатриевой соли форамсульфурана, способа получения этой кристаллической формы, ее применения в агрохимических составах, а также определенных композиций, смесей или агрохимических составов, содержащих эти кристаллические формы, а также нового моометанол-сольвата моонатриевой соли форамсульфурана.

B1

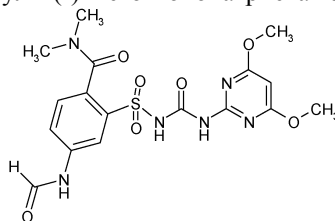
033639

033639

B1

Данное изобретение касается новой кристаллической формы моноватриевой соли форамсульфурина, способа получения этой кристаллической формы, ее применения в агрохимических составах, а также определенных композиций, смесей или агрохимических составов, содержащих эти кристаллические формы, а также нового монометанол сольвата моноватриевой соли форамсульфурина.

Форамсульфурион следующей формулы (I) и его моноватриевая соль известны из EP 0757679 A1.



(I)

Форамсульфурион формулы (I) и определенные соли этого соединения являются известными гербицидными активными веществами, см. "Руководство по пестицидам (The Pesticide Manual)", 16-е изд., Британский Совет по защите сельскохозяйственных культур и Королевское химическое общество (The British Crop Protection Council and the Royal Society of Chemistry), 2012.

Далее известно, что форамсульфурион формулы (I) и его соли можно применять в комбинации с другими гербицидными активными веществами и/или с защитными средствами, как, например, описано в EP 0790771 A1 или EP 1104239 A1.

Форамсульфурион имеет суммарную формулу $C_{17}H_{20}N_6O_7S$, № CAS 173159-57-4 и название согласно номенклатуре ИЮПАК 1-(4,6-диметоксипиридин-2-ил)-3-[2-(диметилкарбамоил)-5-формамидофенилсульфонил]мочевина, и также называется далее N-[(4,6-диметоксипиридин-2-ил)-аминокарбонил]-2-диметиламинокарбонил-5-формиламинобензолсульфонамид.

Соединение формулы (I) и его моноватриевая соль могут быть получены с помощью способа, описанного в EP 0757679 A1 и US 6500952 B1.

EP 1902618 A1 описывает способ получения солей сульфонида.

До этого момента была известна только кристаллическая форма моноватриевой соли форамсульфурина, которую называют далее кристаллической формой А. Эта кристаллическая форма А соответствует полуметанол сольвату.

Кристаллическая решетка твердого вещества также может состоять из нескольких химических компонентов. Если один из них является жидкостью (например, растворитель), то речь идет о сольватах.

Появление активных веществ в различных кристаллических модификациях (полиморфизмах) имеет большое значение как для подготовки технологических процессов, так и для разработки препаративных форм (агрохимических составов). Таким образом, различные кристаллические модификации одного химического соединения кроме внешнего вида (габитуса кристалла) и жесткости различаются также по многим другим физико-химическим свойствам. При этом отличия в стабильности, фильтруемости, растворимости, гигроскопичности, температуре плавления, плотности твердого вещества и текучести могут оказывать сильное влияние на качество и эффективность средств обработки растений. На сегодняшний момент невозможно предсказать появление и количество кристаллических модификаций, включая их физико-химические свойства. Прежде всего, невозможно предсказать термодинамическую стабильность и также их поведение после попадания в живые организмы. Вышеупомянутые высказывания о полиморфизме аналогичным образом относятся к псевдополиморфизму.

Известная кристаллическая форма А имеет отрицательные качества, которые далее будут кратко описаны.

Кристаллическая форма А может оказывать отрицательное влияние на стабильность или способность выдерживать хранение композиций (например, агрохимических препаративных форм), содержащих кристаллическую форму А. Это может быть в том случае, если, например, химическая стабильность кристаллической формы А представлена недостаточно в определенных композициях, и/или кристаллическая форма А с ее химической стабильностью оказывает отрицательное влияние на другие компоненты (как, например, другие активные вещества) этих композиций, и ее содержание в композиции со временем уменьшается. Также может оказаться, что композиция (например, агрохимическая препаративная форма), содержащая кристаллическую форму А, после продолжительного периода хранения стала нестабильной, и изменились физические свойства композиции, например изменилась вязкость или текучесть композиции в худшую сторону.

Далее известно, что гербициды сульфонила мочевины в присутствии определенных вспомогательных веществ, как, например, спиртовых разбавителей, в частности метанола, поддаются реакциям химического разложения, что при длительном хранении приводит к тому, что уменьшается содержание активного компонента гербицидов сульфонила мочевины, что является нежелательным. Это химическое разложение также наступает в композициях (как, например, в смесях или препаративных формах), содержащих форамсульфурион и его соли, в комбинации с другими гербицидами сульфонила мочевины или их солями,

например, в описанных в EP 1104239 A1 композициях. Это, в частности, встречается в таких способных к легкому химическому расщеплению/гидролизуемых гербицидах сульфонилмочевины, как йодосульфурон, йодосульфурон-метил, и их соответствующих солях, таких как, например, йодосульфурон-натрий или йодосульфурон-метил-натрий.

Далее в некоторых случаях затрудняется техническое использование известной кристаллической формы А. Так, эта кристаллическая форма А согласно способу получения, описанному в EP 0757679 A1, образуется в виде хлопьев и очень плохо фильтруемых скоплений.

Поэтому задачей изобретения является устранение одного или нескольких, или всех ранее названных недостатков, связанных с известной кристаллической формой А, или исправление ранее названных недостатков, связанных с известной кристаллической формой А.

Эту задачу решают согласно изобретению с помощью новой кристаллической формы моноватриевой соли соединения формулы (I) с суммарной формулой $C_{17}H_{19}N_6O_7SNa$, которую далее называют кристаллической формой В.

Поэтому данное изобретение, в основном, касается моноватриевой соли форамсульфурана в кристаллической форме (кристаллическая форма В), отличающейся тем, что рентгеновская порошковая дифрактограмма этой соли при использовании $Cu\ K\alpha$ -излучения при $25^\circ C$ имеет по меньшей мере 3 следующих 2θ (2 тета)-значения:

2θ (2 тета)-значения в $^\circ$
6.2
6.4
14.4
14.6
14.7
18.4
19.2
20.1
23.2
24.7

Эта кристаллическая форма В согласно изобретению отличается тем, что она имеет рентгеновскую порошковую дифрактограмму с указанными в табл. 1 зеркальными положениями 2θ (2 тета). Рентгеновская порошковая дифрактограмма кристаллической формы В также представлена на фиг. 2.

Самые интенсивные и характерные сигналы 2θ (2 тета) рентгеновской порошковой дифрактограммы кристаллической формы В присутствуют при 6.2, 6.4, 14.4, 14.6, 14.7, 18.4, 19.2, 20.1, 23.2, и 24.7° (соответственно $\pm 0,2^\circ$).

Предпочтительно кристаллическая форма В отличается тем, что рентгеновская порошковая дифрактограмма этой соли при использовании $Cu\ K\alpha$ -излучения при $25^\circ C$ имеет по меньшей мере 4, преимущественно по меньшей мере 5, предпочтительно по меньшей мере 6, более предпочтительно по меньшей мере 7, особенно предпочтительно по меньшей мере 8, и весьма предпочтительно все ранее названные самые интенсивные сигналы 2θ (2 тета).

Предпочтительно кристаллическая форма В отличается тем, что рентгеновская порошковая дифрактограмма этой соли при использовании $Cu\ K\alpha$ -излучения при $25^\circ C$ дополнительно имеет по меньшей мере два, четыре, шесть, восемь, десять, двенадцать или более, предпочтительно по меньшей мере 15, 20, 23, 25, 27, 30, 33, 35, 38, 40, 42, 44, 46, 48, 50 или более, предпочтительно все следующие 2θ (2 тета)-значения:

033639

10.3
10.5
11.1
11.3
11.4
12.0
12.1
12.4
12.6
12.9
13.6
14.0
15.0
15.1
15.4
16.0
16.2
17.0
17.2
18.2
18.8
20.3
20.6
20.8
21.2
21.6
22.7
23.7
24.6
25.4
25.9
26.2
26.9
27.1
27.7
28.3
29.0
30.2
30.5
30.7
31.0
31.2
31.9
32.5
32.6
33.7
34.8
35.6

35.9
36.2
36.4
36.9
37.4

Кристаллическая форма В согласно изобретению, в отличие от описанной ниже кристаллические формы С, не является гигроскопической и имеет лучшую стабильность в препаративных формах (агрехимических составах).

Кристаллическая форма В согласно изобретению лучше подходит для получения стабильных (при хранении) препаративных форм, и она лучше совместима с другими гербицидами сульфонилмочевины и их солями, в частности, с йодосульфуроном и его солями, так как гербициды сульфонилмочевины (при этом, в частности, йодосульфурон) и его соли имеют недостаточную стабильность, в частности недостаточную химическую стабильность, в смеси с кристаллической формой А.

Все указанные в данном тексте данные рентгеновской порошковой дифрактометрии относятся к следующим параметрам измерения:

ось сканирования	Gonio
режим сканирования	трансмиссия
начальная позиция [$^{\circ}2$ тета]	2.0066
конечная позиция [$^{\circ}2$ тета]	37.9906
анодный материал	Cu
длина волны К-альфа1 [Å]	1.54060
длина волны К-альфа2 [Å]	1.54443
длина волны К-бета [Å]	1.39225
соотношение К-А2 / К-А1	0.50000
генератор	40 мА, 40 кв
монокроматор падающих лучей	фокусирующее зеркало х-луча
вращение	да
данные 2Θ (2 тета)-значений	$\pm 0,2^{\circ}$

Далее в рамках данного изобретения была обнаружена кристаллическая форма, названная кристаллической формой С. При этом речь идет о монометанол сольвате моносодиевой соли соединения формулы (I). Например, кристаллическая форма С может быть получена во время продолжительного хранения кристаллической формы А с метанолом; при этом кристаллическая форма А превращается в кристаллическую форму С. Кристаллическая форма С подробно описана ниже.

Кристаллические формы А, В и С отличаются разными рентгеновскими порошковыми дифрактограммами. В следующей табл. 1 представлены соответственно самые интенсивные, характерные зеркальные положения 2Θ (2 тета), находящаяся ниже табл. 3 показывает все зеркальные положения 2Θ (2 тета).

Таблица 1. Характерные зеркальные положения - рентгеновская дифрактометрия кристаллических форм А, В и С (как определено выше)

максимум пика [2 тета], данные в $^{\circ}$		
кристаллическая форма А	кристаллическая форма В	кристаллическая форма С
7.4	6.2	9.1
8.7	6.4	9.1
9.0	14.4	9.7
9.2	14.6	12.6
9.3	14.7	16.2
15.7	18.4	18.5
23.3	19.2	24.1
23.3	20.1	24.3
23.6	23.2	24.6
26.0	24.7	

Если представленные в данном тексте зеркальные положения 2Θ (2 тета) рентгеновской порошковой дифрактограммы для данной кристаллической формы два раза имеют то же самое значение (как, на-

пример, 2 Θ -максимум пика при 23.3° в случае кристаллической формы А), то это означает два расположенных близко друг к другу пика. При округлении данных измерений соответствующего максимума пика до числа после запятой могут обнаружиться два пика с одинаковым значением, хотя на рентгеновской порошковой дифрактограмме это фактически означает два пика.

Рентгеновская порошковая дифрактограмма кристаллической формы А представлена на фиг. 1.

Рентгеновская порошковая дифрактограмма кристаллической формы В представлена на фиг. 2.

Рентгеновская порошковая дифрактограмма кристаллической формы С представлена на фиг. 3.

Особенно предпочтительно моносодиевая соль форамсульфуона согласно изобретению в кристаллической форме отличается тем, что рентгеновская порошковая дифрактограмма при использовании $\text{Cu K}\alpha$ -излучения при 25°C, в основном, соответствует спектру, представленному на фиг. 2.

Кристаллические формы А, В и С отличаются разными спектрами комбинационного рассеяния. В следующей табл. 2 представлены соответственно самые интенсивные, характерные полосы спектра.

Все данные спектроскопии комбинационного рассеяния, указанные в данном тексте, относятся к следующим параметрам измерения, причем состояние максимума полос волнового числа (англ.: Wave-number) указано соответственно в см^{-1} :

прибор	Bruker Raman RFS 100/S
число сканирования	64
разрешение	2 - 4 см^{-1}
мощность лазерного излучения	50 МВт
длина волны лазера	1064 нм

Предпочтительно кристаллическая форма В согласно изобретению отличается тем, что ее спектр комбинационного рассеяния имеет, по меньшей мере, следующие полосы спектра:

максимум полос спектра [см^{-1}]
2959
2915
1686
1587
1526
694
345
133

Предпочтительно спектр комбинационного рассеяния кристаллической формы В согласно изобретению имеет по меньшей мере десять из представленных в ниже указанной табл. 4 полос спектра, преимущественно 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 или более, более предпочтительно все представленные в ниже указанной табл. 4 полосы спектра.

Таблица 2. Характерные полосы спектров комбинационного рассеяния кристаллических форм А, В и С (как определено выше)

максимум полос спектра [см^{-1}]		
кристаллическая форма А	кристаллическая форма В	кристаллическая форма С
2941	2959	3090
1700	2915	2943
1320	1686	2919
1250	1587	1593
990	1526	1576
697	694	691
362	345	156
103	133	122

Спектр комбинационного рассеяния кристаллической формы А представлен на фиг. 4.

Спектр комбинационного рассеяния кристаллической формы В представлен на фиг. 5.

Спектр комбинационного рассеяния кристаллической формы С представлен на фиг. 6.

Предпочтительно спектр комбинационного рассеяния кристаллической формы В согласно изобретению, в основном соответствует представленному на фиг. 5 спектру.

Таблица 3. Рентгеновская дифрактометрия кристаллических форм А, В и С (как определено выше)

Максимум пика [2 тета]		
кристаллическая форма А	кристаллическая форма В	кристаллическая форма С
5.6	6.2	9.1
5.9	6.4	9.1
7.4	10.3	9.7
7.6	10.5	12.0
7.9	11.1	12.6
8.4	11.3	14.8
8.7	11.4	15.7
9.0	12.0	16.2
9.2	12.1	16.3
9.3	12.4	17.8
11.1	12.6	18.0
11.6	12.9	18.2
11.8	13.6	18.5
13.2	14.0	19.0
13.4	14.4	19.5
13.9	14.6	19.9
14.5	14.7	20.1
14.8	15.0	20.9
15.3	15.1	21.1
15.5	15.4	21.7
15.7	16.0	22.1
16.1	16.2	22.6
16.7	17.0	23.5
17.0	17.2	23.8
17.3	18.2	24.1
18.1	18.4	24.3
19.0	18.8	24.5
19.2	19.2	24.6
19.7	20.1	25.1
20.7	20.3	25.6
20.9	20.6	25.8
21.3	20.8	26.5
22.3	21.2	26.8
22.6	21.6	27.1
22.8	22.7	28.8
23.3	23.2	29.2

033639

23.3	23.7	29.7
23.6	24.6	30.0
24.5	24.7	30.5
24.8	25.4	30.8
25.1	25.9	31.3
26.0	26.2	31.7
26.8	26.9	31.9
27.6	27.1	32.0
28.2	27.7	33.1
28.7	28.3	33.2
29.1	29.0	33.5
30.1	30.2	34.2
30.7	30.5	34.4
32.0	30.7	34.9
33.0	31.0	35.4
34.4	31.2	35.8
37.0	31.9	36.2
37.4	32.5	36.6
	32.6	37.2
	33.7	37.7
	34.8	
	35.6	
	35.9	
	36.2	
	36.4	
	36.9	
	37.4	

Таблица 4. Полосы спектров спектроскопии комбинационного рассеяния кристаллических форм А, В и С (как определено выше)

максимум полос спектра [см ⁻¹]		
кристаллическая форма А	кристаллическая форма В	кристаллическая форма С
3114	3338	3302
3097	3100	3090
3072	3061	3030
3032	3035	3016
2941	3018	2999
2890	2959	2943
2878	2915	2919
2842	2865	2870
2798	2810	2839
1700	1686	2812
1691	1654	1693
1653	1628	1628
1639	1604	1617
1604	1587	1607
1537	1526	1593
1513	1478	1576
1449	1451	1533
1404	1421	1517
1382	1393	1480
1320	1372	1449
1267	1304	1415
1250	1262	1404
1218	1244	1384
1196	1216	1372
1160	1206	1303
1150	1175	1261
1120	1142	1243

1101	1112	1215
1053	1092	1207
1004	1064	1168
990	1048	1148
936	1031	1137
926	1022	1111
896	1002	1092
760	983	1074
744	938	1048
697	925	1031
684	910	1015
642	904	1002
598	882	984
555	864	940
534	823	924
500	812	908
446	786	895
424	763	883
362	735	837
310	713	826
294	694	788
263	688	761
215	649	739
159	623	710
103	614	691
85	594	649
	580	620
	555	593
	512	581
	464	517
	445	469
	421	431
	394	394
	356	370
	345	347
	254	333
	218	283
	186	266
	147	242
	133	156
	98	122
	84	82

В другом аспекте данное изобретение касается композиции, содержащей кристаллическую форму В согласно изобретению в общем количестве по меньшей мере 5 мас.%, причем это общее количество предпочтительно составляет по меньшей мере 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 мас.% или более, соответственно относительно содержащегося в композиции общего количества монокристаллической соли форамсульфура.

Такая композиция согласно изобретению преимущественно отличается тем, что композиция содержит кристаллическую форму В согласно изобретению в общем количестве по меньшей мере 10 мас.%, преимущественно 15 мас.% или более, соответственно относительно содержащегося в композиции общего количества монокристаллической соли форамсульфура.

Предпочтительная композиция согласно изобретению отличается тем, что она при 25°C и давлении 1013 мбар находится в твердой форме, и/или содержание монокристаллической соли форамсульфура составляет 80 мас.% или более, преимущественно 85 мас.% или более, более предпочтительно 90 мас.% или более, еще более предпочтительно 95 мас.% или более, соответственно относительно общей массы ком-

позиции.

Предпочтительная композиция согласно изобретению отличается тем, что композиция содержит кристаллическую форму В согласно изобретению в общем количестве по меньшей мере 25 мас.%, преимущественно 40 мас.% или более соответственно относительно содержащегося в композиции общего количества моноватриевой соли форамсульфурана и содержание моноватриевой соли форамсульфурана составляет 80 мас.% или более, преимущественно 85 мас.% или более, соответственно относительно общей массы композиции.

Особенно предпочтительная композиция согласно изобретению отличается тем, что композиция содержит кристаллическую форму В согласно изобретению в общем количестве по меньшей мере 50 мас.%, преимущественно 60 мас.% или более, соответственно относительно содержащегося в композиции общего количества моноватриевой соли форамсульфурана и содержание моноватриевой соли форамсульфурана составляет 85 мас.% или более, преимущественно 90 мас.% или более соответственно относительно общей массы композиции.

Еще более предпочтительная композиция согласно изобретению отличается тем, что композиция содержит кристаллическую форму В согласно изобретению в общем количестве по меньшей мере 70 мас.%, преимущественно 80 мас.% или более соответственно относительно содержащегося в композиции общего количества моноватриевой соли форамсульфурана и содержание моноватриевой соли форамсульфурана составляет 85 мас.% или более, преимущественно 90 мас.% или более соответственно относительно общей массы композиции.

Еще более предпочтительная композиция согласно изобретению отличается тем, что композиция содержит кристаллическую форму В согласно изобретению в общем количестве по меньшей мере 80 мас.%, преимущественно 85 мас.% или более соответственно относительно содержащегося в композиции общего количества моноватриевой соли форамсульфурана и содержание моноватриевой соли форамсульфурана составляет 90 мас.% или более, преимущественно 95 мас.% или более соответственно относительно общей массы композиции.

Одним из наиболее предпочтительных выполнений является композиция согласно изобретению, отличающаяся тем, что композиция содержит кристаллическую форму В согласно изобретению в общем количестве по меньшей мере 90 мас.%, преимущественно 95 мас.% или более соответственно относительно содержащегося в композиции общего количества моноватриевой соли форамсульфурана и содержание моноватриевой соли форамсульфурана составляет 90 мас.% или более, преимущественно 95 мас.% или более соответственно относительно общей массы композиции.

В другом аспекте данное изобретение касается применения кристаллической формы В согласно изобретению или композиции согласно изобретению, как определено ранее, для приготовления агрохимических составов, преимущественно для изготовления гербицидно активных агрохимических составов.

В следующем аспекте данное изобретение касается монометанол сольвата моноватриевой соли форамсульфурана в кристаллической форме (кристаллическая форма С), отличающегося тем, что рентгеновская порошковая дифрактограмма этой соли при использовании $\text{Cu K}\alpha$ -излучения при 25°C имеет по меньшей мере 3 следующих 2Θ (2 тета)-значения:

2Θ (2 тета)-значения в °
9.1
9.1
9.7
12.6
16.2
18.5
24.1
24.3
24.6

Предпочтительно рентгеновская порошковая дифрактограмма кристаллической формы С согласно изобретению при использовании $\text{Cu K}\alpha$ -излучения при 25°C по меньшей мере 4, предпочтительно по меньшей мере 6, более предпочтительно по меньшей мере 8, еще более предпочтительно все ранее названные 2Θ (2 тета)-значения.

Более предпочтительно рентгеновская порошковая дифрактограмма кристаллической формы С согласно изобретению при использовании $\text{Cu K}\alpha$ -излучения при 25°C дополнительно имеет по меньшей мере два, четыре, шесть, восемь, десять, двенадцать или более, преимущественно по меньшей мере 15, 20, 23, 25, 27, 30, 33, 35, 38, 40, 42, 44, 46, 48, 50 или более, предпочтительно все следующие 2Θ (2 тета)-значения:

033639

12.0
14.8
15.7
16.3
17.8
18.0
18.2
19.0
19.5
19.9
20.1
20.9
21.1
21.7
22.1
22.6
23.5
23.8
24.5
25.1
25.6
25.8
26.5
26.8
27.1
28.8
29.2
29.7
30.0
30.5
30.8
31.3
31.7
31.9
32.0
33.1
33.2
33.5

34.2
34.4
34.9
35.4
35.8
36.2
36.6
37.2
37.7

Предпочтительно кристаллическая форма С согласно изобретению отличается тем, что ее спектр комбинационного рассеяния имеет, по меньшей мере, следующие полосы спектра:

максимум полос спектра [см ⁻¹]
3090
2943
2919
1593
1576
691
156
122

Предпочтительно спектр комбинационного рассеяния кристаллической формы С согласно изобретению имеет по меньшей мере десять из представленных в табл. 4 полос спектра, преимущественно 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 или более, предпочтительно все представленные в табл. 4 полосы спектра.

Предпочтительно спектр комбинационного рассеяния кристаллической формы С согласно изобретению, в основном, соответствует представленному на фиг. 6 спектру.

Далее данное изобретение касается композиции, содержащей кристаллическую форму С в общем количестве по меньшей мере 5 мас.%, причем это общее количество предпочтительно составляет по меньшей мере 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 мас.% или более, соответственно относительно содержащегося в композиции общего количества моноватриевой соли форамсульфурана.

Предпочтительно данное изобретение касается композиции, содержащей кристаллическую форму С (как определено ранее), причем композиция при 25°C и давлении 1013 мбар находится в твердой форме, и/или содержание моноватриевой соли форамсульфурана составляет 80 мас.% или более, предпочтительно 85 мас.% или более, более предпочтительно 90 мас.% или более, особенно предпочтительно 95 мас.% или более соответственно относительно общей массы композиции.

Кристаллическую форму В согласно изобретению можно получить с помощью описанных ниже способов.

Далее изобретение касается способа получения кристаллической формы В, включающего этап:

(а) суспендирование моноватриевой соли форамсульфурана (предпочтительно кристаллической формы А), кристаллической формы С, или смеси этих веществ в разбавителе или смеси разбавителей,

причем применяемый на этапе (а) разбавитель или смесь разбавителей выбирают из группы, состоящей из спиртов с 3-6 атомами углерода, при этом преимущественно из первичных спиртов с 3-6 атомами углерода, и кетонов с 3-6 атомами углерода, и их смесей или состоит из них по меньшей мере на 20 мас.%, предпочтительно по меньшей мере на 30 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере на 40 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере на 50 мас.%.

Кристаллическую форму В согласно изобретению можно получить, если применяемый в ранее описанном способе разбавитель или смесь разбавителей содержит 20 мас.% или более спиртов с 3-6 атомами углерода и/или кетонов с 3-6 атомами углерода.

Предпочтительным является, если применяемый в ранее описанном способе разбавитель или смесь разбавителей содержит 60 мас.% или более спиртов с 3-6 атомами углерода и/или кетонов с 3-6 атомами углерода, так как таким образом лучше образуются фильтруемые кристаллы, что с технологической точки зрения является большим преимуществом.

Поэтому изобретение, в частности, касается способа получения кристаллической формы В, в разбавителе или смеси разбавителей, включающего этап:

(а) суспендирование моонатриевой соли форамсульфурана (предпочтительно кристаллической формы А), кристаллической формы С, или смеси этих веществ, причем применяемый на этапе (а) разбавитель или смесь разбавителей выбирают из группы, состоящей из спиртов с 3-6 атомами углерода, при этом преимущественно из первичных спиртов с 3-6 атомами углерода, и кетонов с 3-6 атомами углерода, и их смесей или состоит из них по меньшей мере на 60 мас.%.
Далее изобретение касается способа получения кристаллической формы В, включающего этап:

(а) суспендирование форамсульфурана в разбавителе или смеси разбавителей,

(b) превращение форамсульфурана с помощью основания, содержащего натрий, предпочтительно органического основания, при этом предпочтительно метилата и/или этилата натрия,

причем применяемый на этапе (а) разбавитель или смесь разбавителей выбирают из группы, состоящей из спиртов с 3-6 атомами углерода, при этом преимущественно из первичных спиртов с 3-6 атомами углерода, и кетонов с 3-6 атомами углерода, и их смесей, или состоит из них по меньшей мере на 20 мас.%, предпочтительно по меньшей мере на 30 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере на 40 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере на 50 мас.%.
Изобретение, в частности, касается способа получения кристаллической формы В, включающего этап:

(а) суспендирование форамсульфурана в разбавителе или смеси разбавителей,

(b) превращение форамсульфурана с помощью органического основания, содержащего натрий, предпочтительно метилата и/или этилата натрия, причем применяемый на этапе (а) разбавитель или смесь разбавителей выбирают из группы, состоящей из спиртов с 3-6 атомами углерода, при этом преимущественно из первичных спиртов с 3-6 атомами углерода, кетонов с 3-6 атомами углерода и их смесей, или состоит из них по меньшей мере на 60 мас.%.
При этом предпочтительно на этапе (b) в качестве органического основания, содержащего натрий, применяют метилат натрия в метаноле и/или этилат натрия в метаноле.

Способ получения кристаллической формы В согласно изобретению, предпочтительно выполняют таким способом, что применяемый на этапе (а) разбавитель или смесь разбавителей выбирают из группы, состоящей из спиртов с 3-6 атомами углерода, при этом преимущественно из первичных спиртов с 3-6 атомами углерода и кетонов с 3-6 атомами углерода и их смесей, или состоит из них по меньшей мере на 60 мас.%, предпочтительно на 70 мас.% или более, предпочтительно на 80 мас.% или более, еще более предпочтительно на 90 мас.% или более, особенно предпочтительно на 95 мас.% или более.

Способ согласно изобретению получения кристаллической формы В предпочтительно выполняют таким способом, что применяемый на этапе (а) разбавитель или смесь разбавителей выбирают из группы, состоящей из 1-бутанола, ацетона, метилизобутилкетона и их смесей, или состоит из них на 60 мас.% или более (предпочтительно на 70 мас.% или более, предпочтительно на 80 мас.% или более, еще более предпочтительно на 90 мас.% или более, особенно предпочтительно на 95 мас.% или более).

Способы согласно изобретению получения кристаллической формы В предпочтительно проводят при температурах по меньшей мере 0°C. Предпочтительно способы согласно изобретению получения кристаллической формы В проводят при температурах 0-150°C, предпочтительно при температурах 25-130°C.

Способ согласно изобретению получения кристаллической формы В предпочтительно проводят при температурах, по меньшей мере, 25°C, предпочтительно, по меньшей мере, 30°C, более предпочтительно по меньшей мере 40°C. Предпочтительно способ согласно изобретению получения кристаллической формы В проводят при температурах 40-150°C, более предпочтительно при температурах 45-130°C, еще более предпочтительно 50-120°C.

В особенно предпочтительном способе получения кристаллической формы В согласно изобретению ацетонитрил на этапе (а) используют самостоятельно или в качестве разбавителя. В этом случае способ получения согласно изобретению проводят предпочтительно при температурах 0-65°C, более предпочтительно при температурах 25-56°C.

В другом особенно предпочтительном способе получения кристаллической формы В согласно изобретению ацетонитрил на этапе (а) используют самостоятельно или в качестве разбавителя. В этом случае способ получения согласно изобретению проводят предпочтительно при температурах 40-65°C, более предпочтительно 45-56°C, еще более предпочтительно при температурах 50-56°C.

Способ получения кристаллической формы В согласно изобретению предпочтительно проводят таким способом, что массовое соотношение общего количества форамсульфурана, кристаллической формы А, и кристаллической формы С к общему количеству применяемого на этапе (а) разбавителя или смеси разбавителя составляет меньше 2 : 1. Предпочтительно массовое отношение общего количества форамсульфурана, моонатриевых солей форамсульфурана (предпочтительно кристаллической формы А) и кристаллической формы С к общему количеству применяемого на этапе (а) разбавителя или смеси разбавителей составляет 3:1-1:20, предпочтительно 2:1-1:15, более предпочтительно 1:1-1:10. Во многих случаях это массовое отношение предпочтительно составляет 2:3-1:8 и особенно предпочтительно 1:2-1:5.

Способ согласно изобретению получения кристаллической формы В согласно изобретению предпочтительно включает другие этапы, при этом предпочтительно охлаждение полученной смеси, содержащей кристаллическую форму В. При этом охлаждение предпочтительно проводят через промежутки времени по меньшей мере 15 мин, предпочтительно по меньшей мере 30 мин.

Охлаждение при этом проводят более предпочтительно по меньшей мере через 60 мин, еще более предпочтительно по меньшей мере через 120 мин и еще более предпочтительно по меньшей мере через 180 мин.

Способ согласно изобретению получения кристаллической формы В согласно изобретению предпочтительно включает следующие этапы, при этом предпочтительно фильтрацию смеси, содержащей кристаллическую форму В, и/или изолирование кристаллические формы В, и/или высушивание кристаллические формы В.

В рамках способа получения кристаллической формы В согласно изобретению предпочтительно, если применяемый исходный материал, предпочтительно кристаллическая форма А и/или кристаллическая форма С, растворяются в разбавителе совсем незначительно, и особенно предпочтительно - в противоположность процессу перекристаллизации - растворяется не полностью, а именно происходит превращение исходного материала в кристаллическую форму В, т.е. превращение твердых веществ.

Далее предметом изобретения является смесь, содержащая:

(i) моонатриевую соль форамсульфурана и/или его сольват, предпочтительно содержащий кристаллическую форму А, кристаллическую форму В, кристаллическую форму С, или смесь, содержащую две или все эти кристаллические формы, и

(ii) разбавитель или смесь разбавителей выбирают из группы, состоящей из спиртов с 3-6 атомами углерода, при этом преимущественно из первичных спиртов с 3-6 атомами углерода, и кетонов с 3-6 атомами углерода, и их смесей, или состоит из них по меньшей мере на 20 мас.%, предпочтительно по меньшей мере на 30 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере на 40 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере на 50 мас.%.

Предметом изобретения, в частности, является смесь, содержащая:

(i) моонатриевую соль форамсульфурана и/или его сольват, предпочтительно содержащий кристаллическую форму А, кристаллическую форму В, кристаллическую форму С, или смесь, содержащую две или все эти кристаллические формы, и

(ii) разбавитель или смесь разбавителей, выбранные из группы, состоящей из спиртов с 3-6 атомами углерода, при этом преимущественно из первичных спиртов с 3-6 атомами углерода, и кетонов с 3-6 атомами углерода, и их смесей, или состоящей из них, по меньшей мере, на 60 мас.%, или предпочтительно на 70 мас.% или более, более предпочтительно на 80 мас.% или более, еще более предпочтительно на 90 мас.% или более, весьма предпочтительно на 95 мас.% или более.

Предпочтительным является разбавитель или смесь разбавителей такой композиции согласно изобретению, выбранные из группы, состоящей из 1-бутанола, ацетона, метилизобутилкетона и их смесей, или он состоит из них на 60 мас.% (предпочтительно на 70 мас.% или более, предпочтительно на 80 мас.% или более, более предпочтительно на 90 мас.% или более, особенно предпочтительно на 95 мас.% или более).

Массовое отношение общего количества компонентов (а) моонатриевой соли форамсульфурана к общему количеству компонентов (b) разбавителя или смеси разбавителей в композиции согласно изобретению предпочтительно соответствует ранее названному (в качестве предпочтительного) массовому отношению, соответственно относительно общей массы смеси, которое указано в способе получения кристаллической формы В согласно изобретению.

Кристаллическую форму В согласно изобретению можно применять в чистом виде или комбинированно в виде агрохимических составов (композиций) с другими пестицидно действующими веществами, как, например, инсектицидами, акарицидами, нематоцидами, гербицидами, фунгицидами, защитными средствами, удобрениями и/или регуляторами роста, например, в виде готовых композиций или в виде смешиваний в емкости. При этом комбинированные композиции можно получать на основе вышеуказанных композиций, причем необходимо учитывать физические свойства и стабильность комбинируемых активных веществ. Кристаллическую форму В согласно изобретению можно формулировать различными способами, причем, как правило, в сфере пестицидов применяют обычные вспомогательные вещества и/или другие (агрохимические) активные вещества.

Поэтому изобретение в другом аспекте касается агрохимического состава, содержащего:

(а) гербицидно активное количество кристаллической формы В

и один или несколько других компонентов, выбранных из группы, состоящей из следующих компонентов (b-i), (b-ii) и (b-iii):

(b-i) обычные для сферы пестицидов вспомогательные компоненты для препаративных форм,

(b-ii) другие агрохимические активные вещества и

(b-iii) кристаллическую форму С.

Предпочтительно композиция согласно изобретению в качестве компонента (b-ii) содержит одно или несколько защитных веществ (при этом предпочтительно изоксадифен, изоксадифен-этил, и/или ци-

просульфамид) и/или одно или несколько других гербицидно действующих веществ.

При этом другие гербицидно действующие вещества предпочтительно выбраны из гербицидно действующих веществ, названных в "Руководстве по пестицидам (The Pesticide Manual)", 16-е изд., Британский Совет по защите сельскохозяйственных культур и Королевское химическое общество (The British Crop Protection Council and the Royal Society of Chemistry), 2012. Другими предпочтительными гербицидно действующими веществами при этом являются названные в EP 0790771 A1 или EP 1104239 A1 гербицидно действующие вещества, особенно другие АЛС-ингибиторы (ингибиторы ацетолактатсинтазы), при этом более предпочтительными являются тиенкарбазон-метил и его соли и/или другие гербициды сульфонилмочевины, при этом еще более предпочтительными являются амидосульфурон, мезосульфурон, мезосульфурон-метил, иодосульфурон, иодосульфурон-метил, и их соответствующие соли, как, например, иодосульфурон-натрий или иодосульфурон-метил-натрий (особые преимущества относительно улучшения (улучшения стабильности) в комбинации с другими гербицидами сульфонилмочевины уже упоминалось в начале документа).

Наряду с этим названные агрохимические составы (препаративные формы) при необходимости содержат обычные схватывающие, смачивающие, диспергирующие, эмульгирующие, проникающие, консервирующие вещества, вещества, защищающие от мороза, и растворители, наполнители, носители, красители, пеногасители, тормозные испарители и антитранспиранты и средства, влияющие на уровень pH и вязкость. Примеры вспомогательных веществ для препаративных форм также описаны в "Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations", изд. D. A. Knowles, Kluwer Academic Publishers (1998).

В качестве вариантов препаративных форм для агрохимических составов согласно изобретению, содержащих кристаллическую форму В согласно изобретению, принимают во внимание, например, следующие: порошки для опрыскивания (WP), водорастворимые порошки (SP), водорастворимые концентраты, концентраты, образующие эмульсии (EC), эмульсии (EW), как эмульсии типа "масло в воде" и "вода в масле", растворы для опрыскивания, концентраты суспензий (SC), диспергирование в масляной или водной фазе, растворы масляных эмульсий, капсульные суспензии (CS), средство для распыления (DP), протравители, грануляты для рассыпания и обработки почвы, грануляты (GR) в форме микрогранул, грануляты для рассеивания, грануляты в оболочке и грануляты для абсорбции, водно-диспергируемые грануляты (WG), водорастворимые грануляты (SG), ULV-препаративные формы, микрокапсулы и воски.

Далее было обнаружено, что в определенных агрохимических составах согласно изобретению, например, в некоторых масляных дисперсиях (OD) предпочтительным является использование смеси кристаллической формы В согласно изобретению и кристаллической формы С согласно изобретению. При этом такие агрохимические составы согласно изобретению, относятся к препаративным формам, описанным, например, в US 2002/0016263 A1 или US 2005/0032647 A1.

При этом такие агрохимические составы, содержащие смесь кристаллической формы В согласно изобретению и кристаллической формы С согласно изобретению, по сравнению с другими идентичными препаративными формами, которые содержат только кристаллическую форму В, имеют улучшенные свойства, например, улучшенную стабильность при хранении, особенно относительно текучести и вязкости композиции.

В таких агрохимических составах согласно изобретению массовое отношение общего количества кристаллической формы В к общему количеству кристаллической формы С предпочтительно составляет 20:1-1:10, предпочтительно 10:1-1:5, более предпочтительно 10:1-1:3 и особенно предпочтительно 5:1-1:1, соответственно относительно общей массы агрохимического состава согласно изобретению.

Эти отдельные типы препаративных форм, в принципе, являются известными и описаны, например, в: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", т. 7, С. изд. Hanser Мюнхен, 4-ое изд. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973, K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3-е изд. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Необходимые вспомогательные средства для препаративных форм, такие как инертные материалы, ПАВ, растворители и другие дополнительные вещества равным образом известны и описаны, например, в Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2-е изд., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2-е изд., J. Wiley & Sons, Нью-Йорк, С. Marsden, "Solvents Guide", 2-е изд., Interscience, Нью-Йорк 1963, McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., Нью-Йорк 1964, Шенфельд, "Поверхностно-активные аддукты этиленоксида", науч. изд. общ., Штутгарт 1976, Winnacker-Küchler, "Химическая технология", т. 7, С. изд. Hanser Мюнхен, 4. изд. 1986.

Порошками для распыления являются препараты, равномерно диспергируемые в воде, которые наряду с биологически активным веществом, кроме разбавителя или инертного вещества, также содержат еще ПАВы неионного и/или ионного вида (смачиватели, диспергаторы), например, полиоксэтилированные алкилфенолы, полиоксэтилированные алифатические спирты, полиоксэтилированные алифатические амины, полигликольэфир-сульфаты жирного спирта, алкансульфонаты, алкилбензолсульфонаты, лигнинсульфокислый натрий, 2,2'-динафтилметан-6,6'-дисульфокислый натрий, дибутилнафталин-сульфокислый натрий или также олеилметилтауринкислый натрий. Для изготовления порошков для рас-

пыления гербицидные биологически активные вещества тонко измельчают, например, на таком обычном оборудовании, как молотковая дробилка, воздуходушная и воздушоструйная мельница и сразу или потом смешивают со вспомогательными средствами для препаративных форм.

Эмульгируемые концентраты получают при растворении биологически активного вещества в органическом растворителе, например, бутаноле, циклогексаноне, диметилформамиде, ксилоле или также в высококипящих ароматических соединениях или углеводородах, или смесях органического растворителя с использованием одного или нескольких ПАВ ионного и/или неионного вида (эмульгаторов). В качестве эмульгаторов, например, можно использовать: алкиларилсульфокислоты, такие соли кальция, как додецилбензолсульфонат кальция или такие неионные эмульгаторы, как полигликолевый эфир жирной кислоты, алкиларилполигликолевый эфир, полигликолевый эфир жирного спирта, продукт конденсации пропиленоксид-этиленоксида, алкилполиэфир, сорбитановый эфир, как, например, сложный эфир сорбитановой кислоты жирного ряда или сложный эфир полиоксэтиленсорбитана, как, например, сложный эфир полиоксэтиленсорбитановой кислоты жирного ряда.

Средства для опыления получают при измельчении биологически активного вещества с такими тонко измельченными твердыми веществами, как, например, тальк, такими природными глинами, как каолин, бентонит и пиррофиллит, или диатомовая земля.

Суспензионные концентраты могут иметь водную или масляную основу. Их можно получить, например, при влажном измельчении с помощью стандартных бисерных мельниц, при необходимости с добавлением ПАВ, как, например, уже было названо в других типах препаративных форм.

Эмульсии, например, эмульсии типа "масло в воде" (EW), можно получить с помощью мешалок, коллоидных мельниц и/или статических смесителей при использовании водных органических растворителей и, при необходимости ПАВ, как, например, уже было названо в других типах препаративных форм.

Грануляты могут производиться путем распыления активного действующего вещества на гранулированные инертные адсорбенты или нанесением концентрата активных действующих веществ при помощи связующих веществ, например, поливинилового спирта, натрия полиакриловой кислоты или также минеральных масел, на поверхность такого наполнителя, как песок, каолинит или гранулированный инертный материал. Также для изготовления гранулятов для удобрений надлежащие активные действующие вещества дробят обычным способом, при желании в смеси с удобрениями.

Водно-диспергируемые грануляты производятся, как правило, обычными способами, такими как распылительная сушка, гранулирование в кипящем слое, гранулирование дисковым гранулятором, смешивание в высокоскоростном миксере-грануляторе и экструзия без твердого инертного вещества.

О производстве дисковых гранулятов, гранулятов в кипящем слое, в экструдере и распыляемых гранулятов см., например, способ в "Spray-Drying Handbook" 3-е изд. 1979, G. Goodwin Ltd., Лондон, J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, стр. 147 и др., "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5-е изд., McGraw-Hill, Нью-Йорк 1973, стр. 8-57.

Предпочтительными агрохимическими составами согласно изобретению являются составы, в которых кристаллическая форма В находится в твердом виде. При этом они означают, например, грануляты, грануляты в капсулах, таблетки, водно-диспергируемые гранулы, водно-диспергируемые таблетки, водно-диспергируемый порошок, пылевидные препаративные формы, препаративные формы, в которых активное вещество находится в диспергируемой форме, например: суспензионные концентраты (SC), масляные суспензионные концентраты, суспензии или суспензионные концентраты.

Особенно предпочтительными агрохимическими составами согласно изобретению, содержащими кристаллическую форму В, являются такие составы, где агрохимический состав находится в виде порошка для опрыскивания (WP), водорастворимого порошка (SP), суспензионного концентрата (SC), масляной дисперсии (OD), капсульной суспензии (CS), средства для распыления (DP), гранулятов для рассыпания и обработки почвы, гранулятов (GR) в виде микрогранул, грануляты для рассеивания, грануляты в оболочке и грануляты для абсорбции, водно-диспергируемых гранулятов (WG), водорастворимых гранулятов (SG), ULV-препаративных форм, микрокапсул и воска.

Другие подробности о препаративных средствах для защиты растений см., например, в G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., Нью-Йорк, 1961, стр. 81-96 и J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5-е изд., Blackwell Scientific Publications, Оксфорд, 1968, стр. 101-103.

Агрохимические составы согласно изобретению, как правило, содержат 0,1-99 мас.%, особенно предпочтительно 0,1-95 мас.%, кристаллической формы В согласно изобретению относительно общей массы агрохимического состава, причем общее количество кристаллической формы В согласно изобретению может варьироваться в зависимости от препаративной формы.

Общее количество кристаллической формы В согласно изобретению в порошках для опрыскивания составляет обычно 10%-90 мас.% остатка к 100 мас.% состоящей из обычных компонентов препаративной формы.

В эмульгируемых концентратах общее количество кристаллической формы В может составлять примерно 1-90 мас.%, предпочтительно 5-80 мас.%. Пылевидные препаративные формы обычно содержат общее количество кристаллической формы В согласно изобретению 1-30 мас.%, предпочтительно 5-20 мас.%. В диспергируемых в воде гранулятах общее количество кристаллической формы В согласно

изобретению составляет, например, 1-95 мас.% или 10-80 мас.% относительно общей массы агрохимического состава.

Поэтому предметом данного изобретения также является способ борьбы с вредными растениями и/или регулирования роста растений, отличающийся тем, что действующее количество кристаллической формы В, композиции, содержащей кристаллическую форму В, как определено выше, или агрохимического состава согласно изобретению, как определено выше, наносят на растения, семена растений, почву, в которой или на которой растут растения, или на посевную площадь.

Далее было обнаружено, что кристаллическая форма В согласно изобретению, смеси согласно изобретению, композиции согласно изобретению и препаративные формы согласно изобретению, как соответственно определено в рамках данного изобретения, подходят для борьбы с вредными растениями или для регулирования роста растений. Борьба с вредными растениями или регулирование роста растений относятся к определенным культурным растениям. При этом предпочтительными культурными растениями являются предпочтительно рапс, соя, хлопок, сахарная свекла и злаки, особенно предпочтительно кукуруза, ячмень, пшеница, рожь, овес, тритикале, просо, рис, причем наиболее предпочтительной является кукуруза. В предпочтительном выполнении культурные растения, в частности, указанные предпочтительные культурные растения, являются трансгенными растениями.

Также возможно применение для газонной травы, как, например, на площадках для гольфа.

Примеры

Следующие примеры разъясняют изобретение. Если не указано иного, то все данные касаются массы.

Символ ">" означает "больше чем" и символ "<" означает "меньше чем".

Пример 1. Получение кристаллической формы А

1000 г N-[(4,6-диметоксипиридин-2-ил)-аминокарбонил]-2-диметиламинокарбонил-5-формиламинобензолсульфонамида поместили в 4750 г 5°C холодного MeOH (6000 мл).

К этому добавили 32 г затравочных кристаллов кристаллические формы А (согласно EP 0757679 A1) и охлаждали смесь в течение 20 мин до 0°C. После достижения температуры 0°C в течение 2 ч добавили 418 г (440 мл) 30%-ного раствора метилата натрия, чтобы внутренняя температура не превышала 5°C.

Затем полученную пастообразную смесь разделили на 2 охлаждаемых 4 л пористых стеклянных фильтра и откачали. Примерно через 2 ч фильтрация завершилась и каждый пористый стеклянный фильтр повторно промыли 500 мл.

Итого получили 2220 г влажного вещества, которое затем высушили при 65°C и давлении < 100 мбар. Высушивание длилось всего 44 ч. При содержании метанола 1,5 мас.% остатка высушивание закончили. Получили 1012 г 97%-ного вещества.

Пример 2. Изменения температуры при получении кристаллической формы А в метаноле

В отдельные сосуды поместили соответственно по 20 г N-[(4,6-диметоксипиридин-2-ил)-аминокарбонил]-2-диметиламинокарбонил-5-формиламинобензолсульфонамида соответственно в 100 г MeOH.

Добавили соответственно 1 г затравочных кристаллов кристаллической формы А и при указанной температуре в течение 2 ч добавили один эквивалент NaOMe в виде 30%-ного метанольного раствора. Время последующей реакции составило соответственно 3 ч.

Для изолирования соответствующих веществ смесь нагрели до 20°C или охладили и затем отфильтровали. После высушивания при 65°C и давлении < 100 мбар определили остаточное содержание метанола в каждом продукте.

№ испытания	Т в °С	продолжительность фильтрования в сек	содержание MeOH в мас. %
1	0	150	0,53
2	15	50	1,49
3	35	4	2,83
4	50	5	5,19

Пример 3. Хранение смоченной метанолом кристаллической формы А и ее превращение в кристаллическую форму С

В отдельных сосудах размешали по 5 г кристаллической формы А соответственно с 20 г MeOH и затем отфильтровали.

При 20, 30 и 35°C хранили увлажненные вещества в течение недели и ежедневно брали пробы. Эти пробы высушивали при 65°C и 100 мбар и затем в них устанавливали соответствующее содержание метанола.

Уже через 2 дня (35°C), 3 дня (30°C) и 7 дней (20°C) кристаллическая форма А практически полностью превратилась в кристаллическую форму С (содержание MeOH составило примерно 6,4 мас.%).

Пример 4. Получение кристаллической формы В из кристаллической формы А

1000 г N-[(4,6-диметоксипиридин-2-ил)аминокарбонил]-2-диметиламинокарбонил-5-формиламино-бензолсульфонамида Na-соли (кристаллическая форма А) превратили в суспензию в 3000 г ацетона и нагревали в течение 2 ч обратным потоком. После охлаждения до 20°C суспензию отфильтровали. Фильтрование продолжалось 60 мин.

Затем полученный таким образом влажный продукт высушивали при 70°C и давлении < 100 мбар в течение ночи. Получили 9230 г 98,6%-ного вещества. Содержание MeOH в этом веществе составило < 0,1 мас.%, содержание ацетона < 0,05 мас.%.

Пример 5. Получение кристаллической формы В из кристаллической формы С

100 г N-[(4,6-диметоксипиридин-2-ил)аминокарбонил]-2-диметиламинокарбонил-5-формиламино-бензолсульфонамида Na-соли (кристаллическая форма С; содержание MeOH примерно 6,4%) превратили в суспензию в 300 г ацетона и нагревали в течение 2 ч обратным потоком. После охлаждения до 20°C суспензию отфильтровали. Фильтрование продолжалось несколько секунд.

Влажный продукт высушивали при 70°C и давлении < 100 мбар в течение ночи.

Получили 92 г 99,2%-ного вещества. Содержание метанола в этом веществе находилось ниже предела обнаружения, содержание ацетона составило 0,026 мас.%.

Пример 6. Получение кристаллической формы В из форамсульфурана и метилата натрия

100 г N-[(4,6-диметоксипиридин-2-ил)аминокарбонил]-2-диметиламинокарбонил-5-формиламино-бензолсульфонамида превратили в суспензию в 300 г ацетона и перемешивали при 40°C в течение 1 ч с одним эквивалентом NaOMe в виде 30%-ного метанольного раствора (40,21 г). Затем нагревали полученную смесь в течении 2 ч обратным потоком. После охлаждения до 20°C суспензию отфильтровали. Фильтрование продолжалось примерно 30 с.

Влажный продукт высушивали при 70°C и давлении < 100 мбар в течение ночи.

Получили 104 г 98,4%-ного вещества. Содержание метанола в полученном веществе составило 0,006 мас.%, содержание ацетона составило 0,048 мас.%.

Пример 7. Получение кристаллической формы В из форамсульфурана и этилата натрия

100 г N-[(4,6-диметоксипиридин-2-ил)аминокарбонил]-2-диметиламинокарбонил-5-формиламино-бензолсульфонамида превратили в суспензию в 400 г ацетона и перемешивали обратным потоком в течение 1 ч с одним эквивалентом NaOEt в виде 21%-ного этанольного раствора (73,1 г). Затем нагревали еще в течение 2 ч обратным потоком. После охлаждения до 20°C суспензию отфильтровали. Фильтрование продолжалось примерно 60 с.

Влажный продукт высушивали при 70°C и давлении < 100 мбар в течение ночи.

Получили 102 г 98,6%-ного вещества. Содержание этанола в полученном веществе составило 0,0105 мас.%, содержание ацетона составило 0,024 мас.%.

Пример 8. Исследование устойчивости кристаллической формы В в метаноле

10 г кристаллической формы В (содержание MeOH < 0,01%) превратили в суспензию в 100 г метанола и перемешивали в течение 7 дней при 30°C. Потом отфильтровали и затем высушивали при 70°C и давлении < 100 мбар в течение ночи.

Получили 9,1 г 99,4%-ного вещества. Содержание метанола в полученном веществе составило 0,004 мас.%, содержание ацетона составило 0,0003 мас.%.

Пример 9. Исследование химической стабильности при хранении кристаллических форм А и В

Кристаллические формы А и В отдельно ввели в идентичную композицию в виде масляной дисперсии (OD) и оставили на хранении в тех же самых условиях.

Масляные дисперсии оставили при следующих условиях хранения и проанализировали их химическую деструкцию кристаллические формы А или В:

Хранение в течение двух недель при 40°C (далее указано как 2W 40°C) Хранение в течение четырех недель при 40°C (далее указано как 4W 40°C) Хранение в течение двух недель при 54°C (далее указано как 2W 54°C).

Таким образом также имитировали хранение в течение продолжительного периода времени при соответствующих низких температурах.

Кристаллические формы ввели в три разные препаративные формы в виде масляных дисперсий (OD), причем эти препаративные формы кроме названных агрохимических активных веществ содержали такие обычные компоненты смесей, как эмульгаторы, загустители и разбавители, а также частично вещества, регулирующие уровень pH и/или антивспениватели.

Композиция OD1 кроме 3,05 мас.% кристаллической формы А или В в качестве других активных веществ содержала 0,1 мас.% иодосульфурон-метил-натрия (гербицида сульфонилмочевины) и 2,91 мас.% изоксадифен-этила (защитное средство).

Композиция OD2 кроме 3,21 мас.% кристаллической формы А или В в качестве других активных веществ содержала 1,02 мас.% тиенкарбазонметила и 1,53 мас.% ципросульфамида (защитное средство).

Композиция OD31 кроме 3,21 мас.% кристаллической формы А или В в качестве других активных веществ содержала 0,11 мас.% иодосульфурон-метил-натрия (гербицида сульфонилмочевины), 1,02

мас.% тиенкарбазонметила и 1,53 мас.% ципросульфамида (защитное средство).

Таблица 9-1. Химическая стабильность кристаллических форм А и В в композиции OD1

кристаллическая форма	деструкция в %	
	4W 40°C	2W 54°C
кристаллическая форма А	3,4	7,7
кристаллическая форма В	1,5	3,4

Таблица 9-2. Химическая стабильность кристаллических форм А и В в композиции OD2

кристаллическая форма	деструкция в %	
	2W 40°C	2W 54°C
кристаллическая форма А	1,8	8,6
кристаллическая форма В	0,6	1,8

Таблица 9-3. Химическая стабильность кристаллических форм А и В в композиции OD3

кристаллическая форма	деструкция в %	
	4W 40°C	2W 54°C
кристаллическая форма А	2,1	4,8
кристаллическая форма В	0,3	1,4

Пример 10. Получение кристаллической формы В из форамсульфурана и метилата натрия

100 г N-[(4,6-диметоксипиридин-2-ил)аминокарбонил]-2-диметиламинокарбонил-5-формиламино-бензолсульфонамида превратили в суспензию в 300 г смеси из ацетона/метанола (80:20 мас.ч.) и перемешивали при 30°C в течение 2 ч с одним эквивалентом NaOMe в виде 30%-ного метанольного раствора. Затем перемешивали еще в течение 2 ч при 30°C. После охлаждения до 20°C суспензию отфильтровали. Фильтрация продолжалась 50 секунд.

Влажный продукт высушивали при 70°C и давлении < 100 мбар в течение ночи.

Получили 102 г 98,6%-ного вещества. Содержание метанола в полученном веществе составило 0,03 мас.%, содержание ацетона составило 0,014 мас.%.

Пример 11: Получение кристаллической формы В из форамсульфурана и метилата натрия

100 г N-[(4,6-диметоксипиридин-2-ил)аминокарбонил]-2-диметиламинокарбонил-5-формиламино-бензолсульфонамида превратили в суспензию в смеси из 150 г ацетона и 100 г метанола и нагрели до 30°C. Кроме того, в течение 2 ч постепенно добавили 38,6 г NaOMe в виде 30%-ного метанольного раствора. Затем перемешивали в течение 1 ч при 30°C. Потом повысили температуру до 40°C и через час начали повышать температуру в течение еще одного часа до 45°C.

После охлаждения до 20°C суспензию отфильтровали, и промыли фильтрационный осадок 100 г ацетона.

Влажный продукт высушивали при 70°C и давлении < 100 мбар в течение ночи.

Содержание метанола в полученном веществе составило 0,10 мас.%, содержание ацетона составило 0,13 мас.%.

Пример 12. Кривая сорбции/десорбции кристаллической формы В

Изотермически при 25°C определили кривые сорбции/десорбции кристаллической формы В.

Кривая сорбции показывает поглощение воды при повышении относительной влажности воздуха, кривая десорбции показывает состояние высыхания при уменьшении влажности.

относительная влажность воздуха	сорбция (мас.%)	десорбция (мас.%)
10,0%	0,100	0,846
20,0%	0,201	1,227
30,0%	0,313	1,495
40,0%	0,444	1,760
50,0%	0,566	2,086
60,0%	0,684	2,269
70,0%	0,864	2,485
80,0%	1,085	3,016
90,0%	2,335	5,151

Результат исследования показывает, что кристаллическая форма В не является гигроскопичной.

Пример 13. Исследование гигроскопии кристаллических форм А, В и С

По 100 мг кристаллических форм А, В и С поместили отдельно в маленькие стеклянные банки с защелкивающимися крышками. Эти три стеклянные банки с защелкивающимися крышками поставили незакрытыми в химический стакан, дно которого было немного покрыто водой. Затем химический стакан закрыли эластичной защитной пленкой и хранили в течение недели при 25°C. После этого хранения определили содержание воды в каждом образце с помощью титрования по Карлу Фишеру. Содержание воды образца кристаллической формы В составило 0,4 мас.%, содержание воды образцов кристаллических форм А и С составило 15,7 или 21,3 мас.%.

Образцы кристаллических форм А и С были гигроскопическими и после хранения стали очень жесткими и липкими, в то время как образец кристаллической формы В был кристаллическим и порошкообразным.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Мононатриевая соль форамсульфурана в кристаллической форме В, характеризующаяся рентгеновской порошковой дифрактограммой этой соли при использовании $\text{Cu K}\alpha$ -излучения при 25°C, которая имеет по меньшей мере 3 из следующих 2Θ (2 тета)-значений:

2Θ (2 тета)-значения в °
6,2
6,4
14,4
14,6
14,7
18,4
19,2
20,1
23,2
24,7

2. Мононатриевая соль форамсульфурана по п.1, отличающаяся тем, что рентгеновская порошковая дифрактограмма при использовании $\text{Cu K}\alpha$ -излучения при 25°C имеет по меньшей мере 4, преимущественно по меньшей мере 6, предпочтительно по меньшей мере 8, более предпочтительно все названные в п.1 2Θ (2 тета)-значения.

3. Мононатриевая соль форамсульфурана по п.1, отличающаяся тем, что рентгеновская порошковая дифрактограмма при использовании $\text{Cu K}\alpha$ -излучения при 25°C имеет дополнительно по меньшей мере 2, 4, 6, 8, 10, 12 или более из следующих 2Θ (2 тета)-значений в градусах:

033639

10,3
10,5
11,1
11,3
11,4
12,0
12,1
12,4
12,6
12,9
13,6
14,0
15,0
15,1
15,4
16,0
16,2
17,0
17,2
18,2
18,8
20,3
20,6
20,8
21,2
21,6
22,7
23,7
24,6
25,4
25,9
26,2

26,9
27,1
27,7
28,3
29,0
30,2
30,5
30,7
31,0
31,2
31,9
32,5
32,6
33,7
34,8
35,6
35,9
36,2
36,4
36,9
37,4

4. Мононатриевая соль форамсульфурана по одному из пп.1-3, отличающаяся тем, что ее спектр Рамана имеет, по меньшей мере, следующие полосы:

максимум полос [см ⁻¹]
2959
2915
1686
1587
1526
694
345
133

5. Композиция для получения агрохимических составов, содержащая мононатриевую соль форамсульфурана в кристаллической форме В по одному из пп.1-4 в общем количестве по меньшей мере 5 мас.% относительно содержащегося в композиции общего количества мононатриевой соли форамсульфурана.

6. Композиция по п.5, которая при температуре 25°C и давлении 1013 мбар находится в твердой форме и/или содержание мононатриевой соли форамсульфурана составляет 80 мас.% или более относительно общей массы композиции.

7. Применение мононатриевой соли форамсульфурана в кристаллической форме В по одному из пп.1-4 для получения агрохимических составов.

8. Монометанол-сольват мононатриевой соли форамсульфурана в кристаллической форме С, характеризующийся рентгеновской порошковой дифрактограммой при использовании Си К α -излучения при 25°C, которая имеет по меньшей мере 3 из следующих 2 Θ (2 тета)-значений:

2 Θ (2 тета)-значения в °
9,1
9,1
9,7
12,6
16,2
18,5
24,1
24,3
24,6

9. Способ получения мононатриевой соли форамсульфурана в кристаллической форме В по одному

из пп.1-4, включающий этапы:

(а) суспендирование моноватриевой соли форамсульфуона в кристаллической форме А, монометанол-сольвата моноватриевой соли форамсульфуона в кристаллической форме С по п.8 или смеси этих двух кристаллических форм в разбавителе или смеси разбавителей,

причем применяемый на этапе (а) разбавитель или смесь разбавителей выбирают из группы, состоящей из первичных спиртов с 3-6 атомами углерода и кетонов с 3-6 атомами углерода и их смесей, или состоит из них по меньшей мере на 20 мас.%, и

(б) фильтрация полученной смеси, содержащей кристаллическую форму В, и/или изолирование кристаллической формы В, и/или высушивание кристаллической формы В,

причем рентгеновская порошковая дифрактограмма моноватриевой соли форамсульфуона в кристаллической форме А при использовании $\text{Cu K}\alpha$ -излучения при 25°C имеет следующие характерные 2θ (2 тета)-значения:

Максимум пика (2 тета) в °
7,4
8,7
9,0
9,2
9,3
15,7
23,3
23,3
23,6
26,0

10. Способ получения моноватриевой соли форамсульфуона в кристаллической форме В по одному из пп.1-4, включающий этапы:

(а) суспендирование форамсульфуона в разбавителе или смеси разбавителей,

(б) взаимодействие форамсульфуона с органическим основанием, выбранным из метилата натрия и/или этилата натрия,

причем применяемый на этапе (а) разбавитель или смесь разбавителей выбирают из группы, состоящей из первичных спиртов с 3-6 атомами углерода и кетонов с 3-6 атомами углерода и их смесей, или состоит из них по меньшей мере на 20 мас.%, и

(с) фильтрацию полученной смеси, содержащей кристаллическую форму В, и/или изолирование кристаллической формы В, и/или высушивание кристаллической формы В.

11. Способ по п.9 или 10, отличающийся тем, что способ осуществляют при температуре по меньшей мере 0°C .

12. Способ по одному из пп.9-11, отличающийся тем, что массовое соотношение общего количества форамсульфуона, моноватриевой соли форамсульфуона в кристаллической форме А и монометанол-сольвата моноватриевой соли форамсульфуона в кристаллической форме С по п.8 к общему количеству применяемого на этапе (а) разбавителя или смеси разбавителей составляет меньше чем 2:1.

13. Смесь для получения моноватриевой соли форамсульфуона в кристаллической форме В по одному из пп.1-4, содержащая:

(i) моноватриевую соль форамсульфуона и/или ее сольват, выбранные из кристаллической формы А, определенной в п.9, и/или кристаллической формы С по п.8, и

(ii) разбавитель или смесь разбавителей, выбранные из группы, состоящей из первичных спиртов с 3-6 атомами углерода и кетонов с 3-6 атомами углерода и их смесей, или состоит из них по меньшей мере на 20 мас.%.

14. Смесь для получения моноватриевой соли форамсульфуона в кристаллической форме В, получаемой способом по одному из пп.9-12, содержащая:

(i) форамсульфуон, моноватриевую соль форамсульфуона и/или его сольват, выбранные из кристаллической формы А и/или кристаллической формы С, и

(ii) разбавитель или смесь разбавителей, выбранные из группы, состоящей из первичных спиртов с 3-6 атомами углерода и кетонов с 3-6 атомами углерода и их смесей, или состоит из них по меньшей мере на 20 мас.%.

15. Агрохимический состав, содержащий:

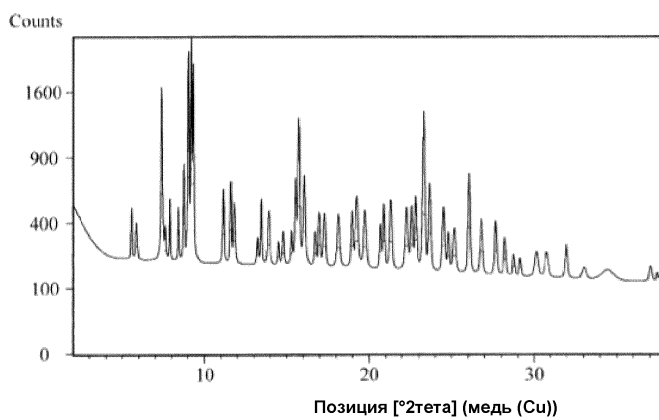
(а) гербицидно действующее эффективное количество моноватриевой соли форамсульфуона в кристаллической форме В по одному из пп.1-4 и один или несколько других компонентов, выбранных из группы, состоящей из следующих компонентов (b-i) и (b-ii):

(b-i) обычные для сферы пестицидов вспомогательные компоненты для препаративных форм и

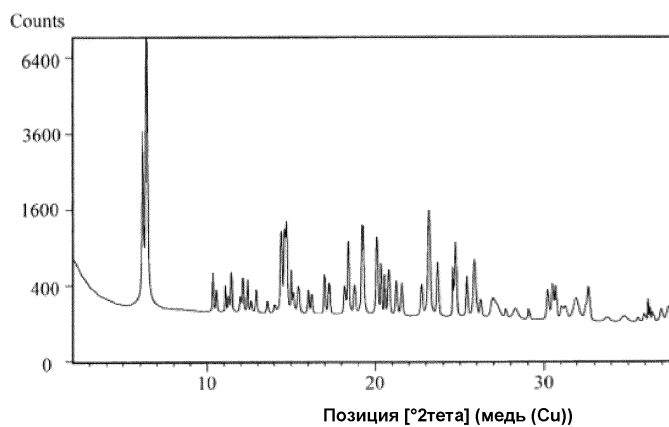
(b-ii) другие агрохимические активные вещества, выбранные из защитных веществ и АЛС-

ингибиторов.

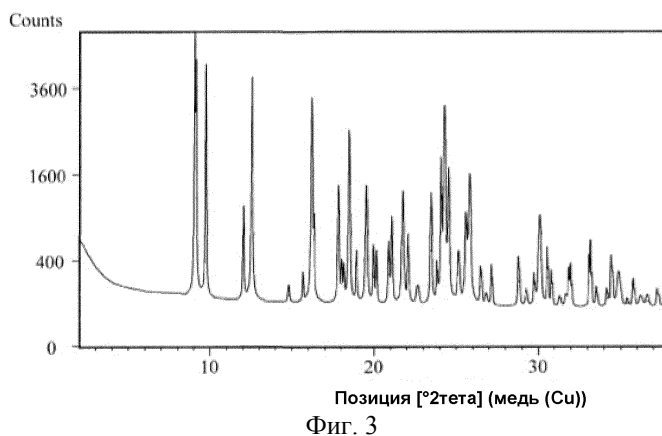
16. Способ борьбы с вредными растениями, отличающийся тем, что эффективное количество мононатриевой соли форамсульфуона в кристаллической форме В по одному из пп.1-4, композиции по п.5 или 6 или агрохимического состава по п.15 наносят на растения, семена растений, почву, в которой или на которой растут растения, или на посевную площадь.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

