República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0617446-9 A2**

BRPI0617446A2

(22) Data de Depósito: 10/10/2006
(43) Data da Publicação: 26/07/2011
(RPI 2116)

(51) Int.Cl.:
A01N 33/08 2006.01
A01N 37/18 2006.01
C07C 233/89 2006.01
C07C 229/12 2006.01
A01P 3/00 2006.01

(54) Título: **COMPOSTO ANFOTÉRICO, USO DO MESMO, MÉTODOS PARA O CONTROLE DE FUNGOS E BACTÉRIAS FITOPATOGÊNICOS E/OU A MITIGAÇÃO DE ESTRESSE ABIÓTICO E BIÓTICO EM SAFRAS AGRÍCOLAS, E PARA A ESTIMULAÇÃO DOS SISTEMAS DE DEFESA NATURAL DAS PLANTAS DE ESTRESSES ABIÓTICOS E BIÓTICOS E PARA A INDUÇÃO DE RESISTÊNCIA NAS PRÓPRIAS PLANTAS EM SAFRAS AGRÍCOLAS, COMPOSIÇÃO FUNGICIDA, E, USO DA COMPOSIÇÃO**

(30) Prioridade Unionista: 17/10/2005 IT MI2005A 001957, 22/12/2005 IT MI2005A 002460

(73) Titular(es): Isagro Ricerca S.r.l

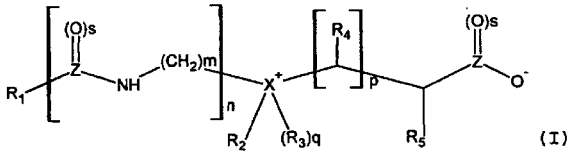
(72) Inventor(es): Fabio Apone, Gregorio Valea, Lucio Filippini, Luigi Mirenna, Maria Gabriella Colucci, Marilena Gusmeroli, Silvia Mormile

(74) Procurador(es): MOMSEN, LEONARDOS & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006009813 de 10/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/045386de 26/04/2007

(57) Resumo: COMPOSTO ANFOTERICO, USO DO MESMO, METODOS PARA O CONTROLE DE FUNGOS E BACTERIAS FITOPATOGÊMCOS E/OU A MITIGAÇÃO DE ESTRESSE ABJÓTICO E BIÓTICO EM SAFRAS AGRICOLAS, E PARA A ESTIMULAÇÃO DOS SISTEMAS DE DEFESA NATURAL DAS PLANTAS DE ESTRESSES ABIÓTICOS E BIÓTICOS E PARA A INDUÇÃO DE RESISTENCIA NAS PRÓPRIAS PLANTAS EM SAFRAS AGRICOLAS, COMPOSIÇÃO FUNGICIDA, E, USO DA COMPOSIÇÃO Compostos anfotéricos são descritos, tendo uma estrutura zwitteriônica do tipo betaínico tendo a fórmula geral (1) e seu uso para o controle de fungos fitopatogênicos e/ou a mitigação de estresses abióticos e bióticos.



(I)

PI0617446-9

"COMPOSTO ANFOTÉRICO, USO DO MESMO, MÉTODOS PARA O CONTROLE DE FUNGOS E BACTÉRIAS FITOPATOGÊNICOS E/OU A MITIGAÇÃO DE ESTRESSE ABIÓTICO E BIÓTICO EM SAFRAS AGRÍCOLAS, E PARA A ESTIMULAÇÃO DOS SISTEMAS DE DEFESA NATURAL DAS PLANTAS DE ESTRESSES ABIÓTICOS E BIÓTICOS E PARA A INDUÇÃO DE RESISTÊNCIA NAS PRÓPRIAS PLANTAS EM SAFRAS AGRÍCOLAS, COMPOSIÇÃO FUNGICIDA, E, USO DA COMPOSIÇÃO"

A presente invenção diz respeito a compostos e ao seu uso relativo para o controle de fitopatógenos.

Agentes ativos de superfície anfotéricos, tais como alquil betaína, alquilamida alquil betaína, hidroxissulfobetaína, são compostos que são conhecidos pelas suas propriedades espumantes, reguladoras de viscosidade, antiestáticas, amaciantes, e graças à sua excelente afinidade com outros tipos de agentes ativos de superfície e capacidade irritante baixa intrínseca com respeito à pele e olhos, são amplamente usados em detergentes e cosméticos.

Também é conhecido que os agentes ativos de superfície anfotéricos acima podem ser usados como componentes em formulações de agro-medicamentos como descrito, por exemplo, na WO-A-97/47196 e EP-B-0597488 e em numerosas outras patentes.

A EP-A2-1542023, além disso, reivindica o uso de agentes ativos de superfície anfotéricos como "bioativadores" de agromedicamentos já no mercado, em aplicações agronômicas adequadas. Em particular, a sua mistura com um composto herbicida, tal como por exemplo, Glifosato, melhora a sua atividade biológica. Deve ser salientado que o efeito de "bioativadores" é exercido em uma absorbabilidade aumentada do princípio ativo agroquímico (herbicida, fungicida, inseticida, acaricida...) dentro dos tecidos das planta ou superfície do patógeno ou em uma disponibilidade

aumentada do princípio ativo agroquímico para os organismos de interesse.

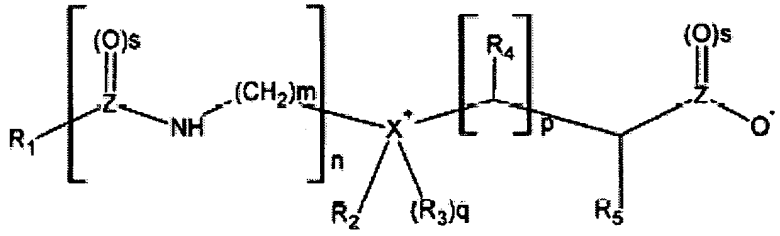
As composições descritas na EP-A2-1542023 portanto permite uma redução nas concentrações aplicadas dos princípios ativos assim adicionados.

Na EP-A2-1542023, os agentes ativos de superfície anfotéricos conseqüentemente atuam meramente como um carregador dos princípios ativos com que os mesmos são simplesmente misturados, de acordo com o papel lógico de um componente de formulação. Uma atividade biológica dos agentes de superfície dos acima é expressamente excluída.

No campo agronômico, além disso, é conhecido que glicina betaína, quando administrada às plantas frutíferas, contribui para o controle estresse abiótico e de crescimento nutricional, reduzir imperfeições na casca da fruta e a tendência da casca para romper quando do amadurecimento, como descrito na EP-A-0806897, atuando como um regulador de osmólito.

O Requerente surpreendentemente descobriu vários compostos anfotéricos que têm uma atividade surpreendente no campo agronômico, como produtos de fungicida e bactericida e que permitem uma ação protetora prolongada seja obtida nas plantas com respeito aos fungos fitopatogênicos e bactérias.

Um objetivo da presente invenção é portanto um composto anfotérico caracterizado por uma estrutura zwitteriônica do tipo betaínico tendo a fórmula geral (I),



em que:

-R_1 representa um grupo alquila C_1-C_{26} linear ou ramificado opcionalmente substituído; um grupo haloalquila C_1-C_{26} linear ou ramificado

opcionalmente substituído; um grupo alcóxi C_1-C_{26} linear ou ramificado opcionalmente substituído; um grupo alquila C_1-C_{26} tio linear ou ramificado opcionalmente substituído; um grupo alquenila C_2-C_{26} linear ou ramificado opcionalmente substituído; um grupo alquenila C_2-C_{26} linear ou ramificado opcionalmente substituído; um grupo cicloalquila C_3-C_{30} opcionalmente condensado ou um grupo cicloalquila C_{17} condensado do tipo esteróide, opcionalmente substituído; um grupo cicloalcoxila C_3-C_{30} opcionalmente condensado e opcionalmente substituído; um grupo heterocíclico opcionalmente substituído; um grupo arila opcionalmente substituído; um grupo heteroarila opcionalmente substituído; um grupo linear ou, cíclico C_6-C_{12} do tipo sacarídeo opcionalmente substituído; um grupo alquila C_1-C_{26} amina ou um grupo dialquila C_2-C_{26} amina opcionalmente substituído por n diferente de 0;

- R_2 e R_3, os mesmos ou diferentes, representam um grupo alquila C_1-C_3 opcionalmente substituído;

- R_4 e R_5, os mesmos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila C_1-C_6 linear ou ramificado opcionalmente substituído; um linear ou ramificado grupo alquenila C_2-C_6 opcionalmente substituído; um grupo cicloalquila C_3-C_6 opcionalmente substituído; um grupo hidroxila; um grupo arila opcionalmente substituído; um grupo heteroarila opcionalmente substituído; um grupo heterocíclico opcionalmente substituído;

- R_4 e R_5 podem formar individualmente um ciclo junto com R_2;

- X representa um átomo de nitrogênio ou enxofre;

- Z representa um átomo de carbono ou enxofre;

- m representa um número variando de 1 a 5;

- n e p representam um número variando de 0 a 3;

- q tem o valor de 0 para X = enxofre ou o valor de 1 para X =

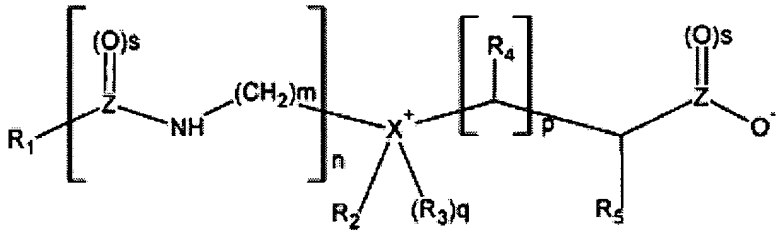
nitrogênio;

- s tem o valor de 1 para Z = carbono ou o valor de 2 para Z = enxofre.

O Requerente também descobriu que os compostos tendo a fórmula geral (I), além de ter uma ação fungicida e bactericida direta, são capazes de estimular os sistemas de defesa natural das plantas e induzir a resistência na própria planta; este método para controlar as doenças e mitigar o estresse abiótico (temperatura, salinidade, seca, etc.) e estresse biótico, está se tornando de interesse crescente, visto que o mesmo está fundamentado na amplificação de um processo natural já presente na planta pela aplicação destes compostos.

O Requerente também surpreendentemente descobriu que estes compostos tendo a fórmula geral (I) representam uma ótima forma para controlar fitopatógenos também em variedades vegetais geneticamente modificadas para amplificar a defesa natural original.

Um outro objeto da presente invenção portanto diz respeito ao uso dos compostos anfotéricos tendo uma estrutura zwitteriônica do tipo betaínico tendo a fórmula geral (I):



(I)

em que:

- R_1 representa um grupo alquila C_1-C_{26} linear ou ramificado opcionalmente substituído; um grupo haloalquila C_1-C_{26} linear ou ramificado opcionalmente substituído; um grupo alcóxi C_1-C_{26} linear ou ramificado, opcionalmente substituído; um grupo alquila C_1-C_{26} tio linear ou ramificado opcionalmente substituído; um grupo alquenila C_2-C_{26} linear ou ramificado

opcionalmente substituído; um grupo alquenila C_2-C_{26} linear ou ramificado opcionalmente substituído; um grupo cicloalquila C_3-C_{30} opcionalmente condensado ou um grupo cicloalquila C_{17} condensado do tipo esteróide opcionalmente substituído; um grupo cicloalcoxila C_3-C_{30} opcionalmente condensado e opcionalmente substituído; um grupo heterocíclico opcionalmente substituído; um grupo arila opcionalmente substituído; um grupo heteroarila opcionalmente substituído; um grupo linear C_6-C_{12} ou cíclico do tipo sacarídeo opcionalmente substituído; um grupo alquila C_1-C_{26} amina ou um grupo dialquila C_2-C_{26} amina opcionalmente substituído por n diferente de 0;

-R_2 e R_3, os mesmos ou diferentes, representam um grupo alquila C_1-C_3 opcionalmente substituído;

-R_4 e R_5, os mesmos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila C_1-C_6 linear ou ramificado opcionalmente substituído; um grupo alquenila C_2-C_6 linear ou ramificado opcionalmente substituído; um grupo cicloalquila C_3-C_6 opcionalmente substituído; um grupo hidroxila; um grupo arila opcionalmente substituído; um grupo heteroarila opcionalmente substituído; um grupo heterocíclico opcionalmente substituído;

R_4 e R_5 podem formar individualmente um ciclo junto com R_2;

-X representa um átomo de nitrogênio ou enxofre;

-Z representa um átomo de carbono ou enxofre;

-m representa um número variando de 1 a 5;

-n e p representam um número variando de 0 a 3;

-q tem o valor de 0 para X = enxofre ou o valor de 1 para X = nitrogênio;

-s tem o valor de 1 para X = carbono ou o valor de 2 para Z = enxofre;

para o controle dos fungos fitopatogênicos e bactérias e/ou a

mitigação de estresses abióticos e bióticos.

Além disso, um objetivo da presente invenção diz respeito ao uso dos compostos anfotéricos tendo uma estrutura zwitteriônica do tipo betaínico tendo a fórmula geral (I) para a estimulação dos sistemas de defesa natural das plantas de estresses abióticos e bióticos e a indução de resistência na própria planta.

Em particular, o uso dos compostos tendo a fórmula geral (I) para o controle dos fungos fitopatogênicos é curativo e/ou preventivo.

Além disso, o dito uso para o controle de fitopatógeno é também efetuado em variedades vegetais geneticamente modificadas.

Um outro objeto da presente invenção também diz respeito ao uso dos ditos compostos tendo a fórmula geral (I) para o controle de doenças fúngicas também nos substratos não vivos, tais como por exemplo, materiais plásticos, metais, fibras têxteis, vidro, madeira, papel, espumas, tijolos, etc. Os ditos compostos podem ser aplicados à superfície do substrato por meio de métodos bem conhecidos na técnica, tais como por exemplo, pulverização, pintura, imersão, impregnação, etc., nas doses de aplicação dependendo do tipo de material e condições as quais o substrato é submetido.

Um grupo alquila C_1-C_{26} refere-se um grupo alquila C_1-C_{26} linear ou ramificado, opcionalmente substituído por um ou mais substituintes os mesmos ou diferentes.

Os exemplos de tais grupos são: metila, etila, propila, isopropila, butila, isobutila, terc-butila, caprila, laurila, estearila, eicosila, hexacosila.

Um grupo haloalquila C_1-C_{26} refere-se a um grupo alquila linear ou ramificado, substituído por um ou mais átomos de halogênio, os mesmos ou diferentes.

Os exemplos de tais grupos são: fluorometila, difluoro-metila, trifluorometila, triclorometila, 2,2,2-trifluoroetila,2,2,2-tricloro-etila, 2,2,3,3-

tetrafluoropropila,2,2,3,3,3-pentafluoropropila, perfluoro-octanila, perfluorododecila.

Um grupo alcoxila C_1-C_{26} refere-se um grupo alcoxila C_1-C_{26}, em que a porção alifática é um alquila C_1-C_{26}, como previamente definido.

Os exemplos de tais grupos são: metoxila, etoxila, isopropoxila, ciclopropilmetoxila, lauriloxila.

Um grupo tioalquila C_1-C_{26} refere-se a um grupo tioalquila C_1-C_{26}, em que a porção alifática é um alquila C_1-C_{26}, como previamente definido.

Os exemplos de tais grupos são: tiometila, tioetila, tiolaurila, tiocaprila.

Um grupo alquenila C_2-C_{26} refere-se a um grupo alquenila C_2-C_{26} linear ou ramificado, opcionalmente substituído por um ou mais substituintes os mesmos ou diferentes.

Os exemplos de tais grupos são: etenila, propenila, butenila, 1-decenila, 8-heptadecenila, 8, 11, 14-heptadecatrienila, 8, 11-heptadecadieníla.

Um grupo alquinila C_2-C_{26} refere-se a um grupo alquinila C_2-C_{26} linear ou ramificado, opcionalmente substituído por um ou mais substituintes os mesmos ou diferentes.

Os exemplos de tais grupos são: etinila, propargila, 1-dodecinila, 1-octadecinila.

Um grupo cicloalquila C_3-C_{30} opcionalmente condensado refere-se a um grupo cicloalquila cuja o anel consiste de 3 a 30 átomos de carbono, opcionalmente substituído por um ou mais substituintes os mesmos ou diferentes.

Os exemplos de tais grupos são: ciclopropila, 2,2-diclorociclopropila, ciclobutila, ciclopentila, cicloexila, decalina, abietila.

Um grupo ciclo-alquila C_{17} condensado do tipo esteróide

refere-se a um grupo esteróide que consiste de 17 átomos de carbono, opcionalmente substituído por um ou mais substituintes os mesmos ou diferentes.

Os exemplos de tais grupos são: colanila ou chenodesóxi-colanila ou ursodesoxicolanila ou desoxicolanila ou iodesoxicolanila ou litocolanila.

Um grupo cicloalcoxila C_3-C_{30} refere-se a um grupo cicloalcoxila C_3-C_{30} em que a porção alifática é um grupo cicloalquila C_3-C_{30} como previamente definido.

Os exemplos de tais grupos são: ciclopentóxi, cicloexilóxi, colesterila.

Um grupo alquila C_1-C_{26} amina ou um dialquila C_2-C_{26} amina refere-se a um grupo alquilamina ou dialquilamina em que a porção alifática é respectivamente um grupo alquila C_1-C_{26} ou dois C_1-C_{13} como previamente definido.

Os exemplos de tais grupos são: metilamina, dimetilamina, etilamina, isopropilamina, dibutilamina, dioctilamina, hexadecilamina, didecilamina.

Um grupo arila refere-se a um grupo aromático carbocíclico opcionalmente substituído por um ou mais grupos os mesmos ou diferentes.

Os exemplos de tais grupos são: fenila, naftila, fenantrila.

Um grupo heteroarila refere-se a um grupo aromático heterocíclico penta ou hexa atômico também benzocondensado ou heterobicíclico, contendo de 1 a 4 heteroátomos selecionados de nitrogênio, oxigênio, enxofre, opcionalmente substituído por um ou mais grupos os mesmos ou diferentes.

Os exemplos dos grupos heteroarila são: piridina, pirimidina, piridazina, pirazina, triazina, tetrazina, quinolina, quinoxalina, quinazolina, furano, tiofeno, pirol, oxazol, tiazol, isoxazol, isotiazol, oxadiazol, tiadiazol,

pirazol, imidazol, triazol, tetrazol, indol, benzofurano, benzotiofeno, benzoxazol, benzotiazol, benzoxadiazol, benzotiadiazol, benzopirazol, benzimidazol, benzotriazol, triazolpiridina, triazolpirimidina, tiazoltrizol, cumarina.

Um grupo heterocíclico refere-se a um anel saturado ou não saturado com três a doze termos, contendo pelo menos um heteroátomo selecionado de nitrogênio, oxigênio, enxofre, opcionalmente condensado com um outro anel aromático ou não aromático.

Os exemplos de anéis heterocíclicos são: pirrolidina, pipiridina, diidropiridina, piperazina, 2,6-dicetopiperazina, 2-cetoazetidina, morfolina, tiazina, indolina.

Um grupo linear C_6-C_{12} ou cíclico do tipo sacarídeo refere-se a um grupo carboidrato na forma aberta ou fechada.

Os exemplos de tais grupos são: gliconila, glicopiranosila, β-D-frutofuranosil-α-D-glicopiranosila,4-O-β-D-galactopirosil-D-glicosila

Opcionalmente substituídos significa, em todas as partes da patente, um ou mais substituintes, os mesmos ou diferentes, selecionados dos seguintes grupos: átomos de halogênio; alquila C_1-C_6, alcóxi C_1-C_6 e alquila C_1-C_6 tio, por sua vez opcionalmente substituídos por átomos de halogênio; alquila C_1-C_6 carbonilas e alcóxi C_1-C_6 carbonilas, opcionalmente halogenados; aminocarbonilas, alquila C_1-C_6 amino-carbonilas, dialquila C_2-C_{12} aminocarbonilas, opcionalmente halogenados; carboxila; alquila C_1-C_6 carbonilóxi opcionalmente halogenados; ciano; nitro; formila; hidroxila; amino; arila e heteroarila opcionalmente substituídos.

Os exemplos dos compostos tendo a fórmula geral (I) que são interessantes quanto a sua atividade são:

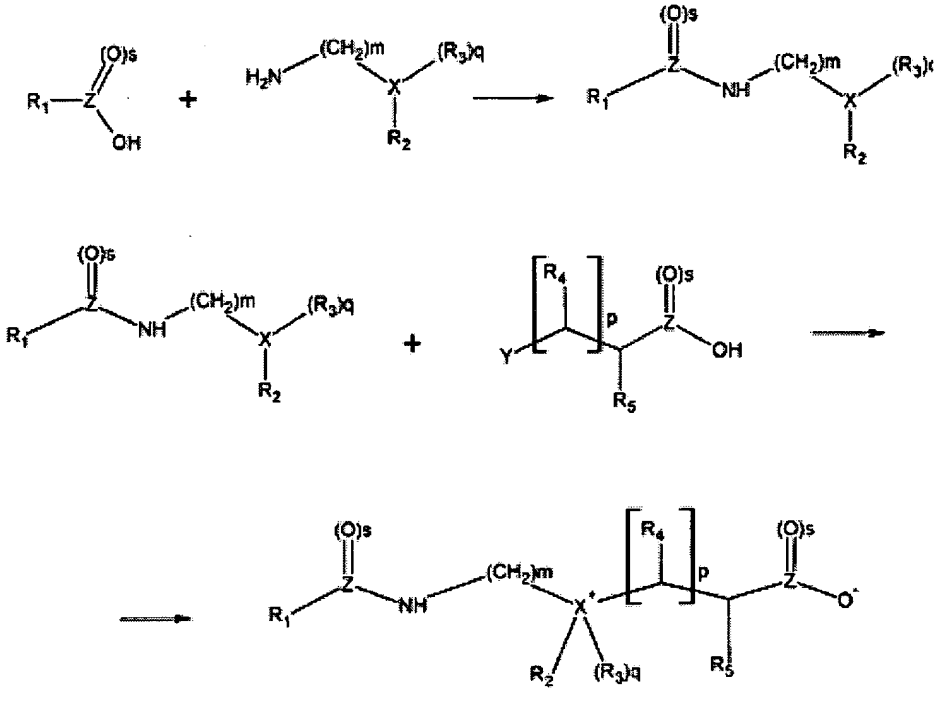
- laurilbetaína;
- estearilbetaína;
- amidopropilbetaína caprílica/cáprica;

- cetilbetaína;
- laurilidroxissultaína;
- lauril/cetil betaína;
- laurilamidopropilbetaína;
- cocamidopropilbetaína;
- cocamidopropilidroxissultaina;
- colesterilcarbonilamidopropilbetaína;
- colanilamidopropilbetaína;
- cenodesoxicolanilamidopropilbetaína;
- desoxicolanilamidopropilbetaína;
- litocolanilamidopropilbetaína;
- cicloexiloxicarbonilamidopropilbetaína;
- gliconilamidopropilbetaína;
- N,N-dilaurilaminopropilbetaína;
- N-hexadecilureidopropilbetaína;
- cocamidopropilmetilacetotetina;
- laurilamidopropilmetilacetotetina;
- cetilmetilacetotetina;
- N,N-dioctilureidopropilbetaína;
- laurilamidoetilbetaína;
- laurilamidopropil[L]valinabetaína;
- laurilamidopropil[L]prolinabetaína;
- laurilamidopropil[L]alaninabetaína;
- laurilamidopropil[L]fenilglicinobetaína;
- laurilamidopropil-β-fenilalaninabetaína;
- laurilamidopropil-β-4-clorofenilalaninabetaína;
- laurilamidopropil-β-alaninabetaína;
- cocamidopropil[L]valinabetaína;
- cocamidopropil[L]prolinabetaína;

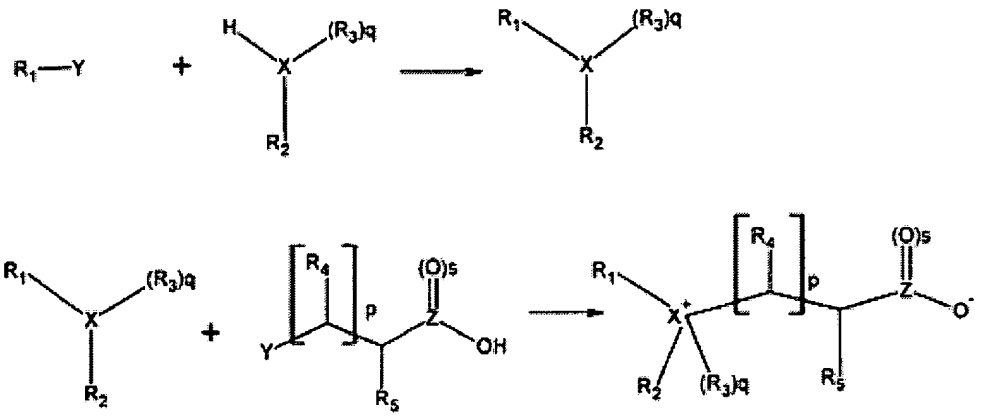
- cocamidopropil[L]alaninabetaína;
- cocamidopropil[L]fenilglicinobetaína;
- cocamidopropil-[β]-fenilalaninabetaína;
- cocamidopropil-β-4-clorofenilalaninabetaína
- cocamidopropil-β-alaninabetaína;
- decaídro-2-naftoxicarbonilamidopropilbetaína;
- 3,5-diterbutilfenilamidopropilbetaína;
- 3,5-diterbutilfenoxicarbonilamidopropilbetaína;
- α-D-glicopirosil-β-D-frutofuranosiloxicarbonilamido-propilbetaína;
- carnitina.

Os compostos tendo a fórmula (I), quando R_1 tem os significados acima definidos com a exclusão de um grupo alcóxi C_1-C_{26} ou um grupo alquila C_1-C_{26} tio ou um grupo cicloalcoxila C_3-C_{30} ou um grupo alquila C_1-C_{26} amina ou um grupo dialquila C_2-C_{26} amina, pode ser facilmente obtido de acordo com o esquema de reação A para n diferente de 0 e de acordo com o esquema de reação B para n = 0:

Esquema A



Esquema B



em que R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, X, Z, m, p, q e s têm os significados acima definidos, Y representa um grupo de partida tal como um átomo de cloro, um átomo bromo, um grupo RSO_3^- em que R representa um alquila C_1-C_6 ou um haloalquila C_1-C_6 ou um fenila opcionalmente substituído.

Os compostos tendo a fórmula geral (I), de acordo com o Esquema de reação A, para X = nitrogênio, pode ser obtido pela condensação da N',N'-dialquilamino-N-alquilamina adequada ou, para X = enxofre, pela condensação da ω-alquiltioalquilamina com ácido carboxílico de um resíduo R_1 adequado, e um agente de condensação, opcionalmente na presença de uma base em um solvente orgânico ou aquoso, de acordo com os métodos bem conhecidos na técnica, por exemplo em Comprehensive Organic Transformations 1989, R. C. Larock, de modo a formar a amida correspondente.

O intermediário assim obtido é subseqüentemente submetido a alquilação pela reação com o sal de um metal alcalino, tal como por exemplo sódio ou potássio, de um ácido orgânico adequado tendo um grupo de partida Y, em água ou um solvente orgânico, nas temperaturas variando de temperatura ambiente to 100° C, mantendo o pH em valores em torno de 7,5, pela adição controlada de uma solução de uma base forte.

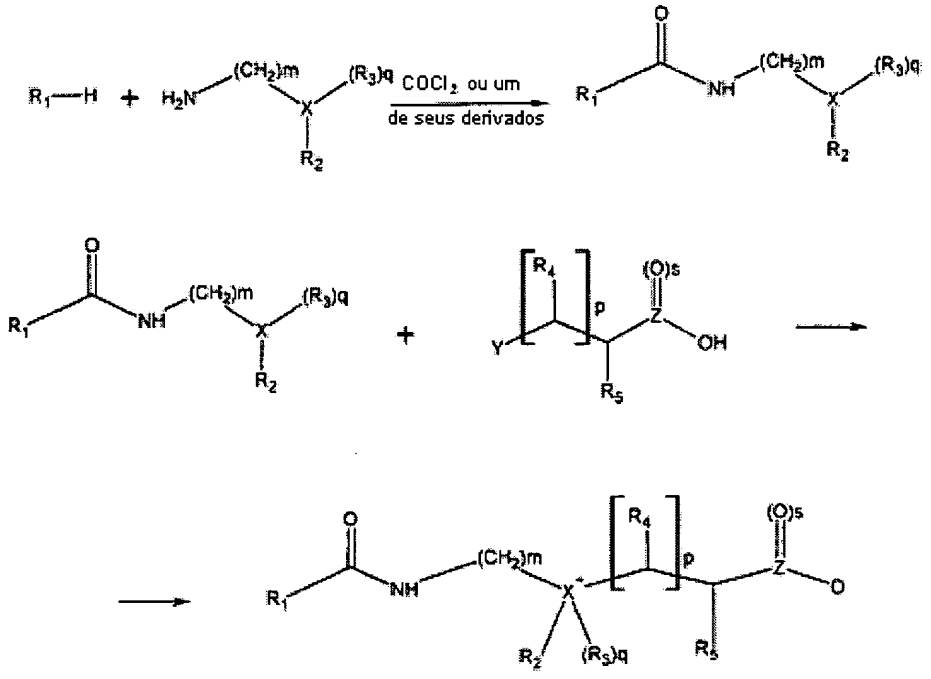
Os compostos tendo a fórmula geral (I), de acordo com o esquema de reação B, para X = nitrogênio, podem ser obtidos pela alquilação

da N',N'-dialquilamino-N-alquilamina adequada ou, para X = enxofre, pela alquilação da ω-alquiltioalquilamina adequada com o resíduo R_1 desejado tendo o grupo de partida Y, na presença de uma base em um solvente orgânico ou aquoso, de acordo com os métodos bem conhecidos na técnica, por exemplo em Comprehensive Organic Transformations 1989, R. C. Larock, de modo a formar a amina terciária correspondente.

O intermediário assim obtido é subseqüentemente submetido novamente a alquilação pela reação com o sal de um metal alcalino, tal como por exemplo sódio ou potássio, de um ácido orgânico adequado tendo um grupo de partida Y, em água ou em um solvente orgânico , nas temperaturas variando de temperatura ambiente a 100° C, mantendo o pH em valores em torno de 7,5, pela adição controlada de uma solução de uma base forte.

Os compostos tendo a fórmula (I), quando R_1 tem os significados de um grupo alcóxi C_1-C_{26} ou um grupo alquila C_1-C_{26} tio ou um grupo cicloalcoxila C_3-C_{30} ou um grupo alquila C_1-C_{26}-amina ou um grupo dialquila C_2-C_{26} amina, pode ser facilmente obtido de acordo com o esquema de reação C para n diferente de 0:

Esquema C



em que R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, X, Z, m, p, q e s têm os significados

definidos acima, Y representa um grupo de partida tal como um átomo de cloro, um átomo de bromo, um grupo RSO_3^-. em que R representa um alquila C_1-C_6 ou um haloalquila C_1-C_6 ou um fenila opcionalmente substituído.

Os compostos tendo a fórmula geral (I), de acordo com o esquema de reação C, para X = nitrogênio, podem ser obtidos pela reação da N',N'-dialquilamino-N-alquilamina adequada ou, para X = enxofre, pela reação da ω-alquiltioalquilamina adequada com o resíduo R_1 desejado tendo uma função alcoólica ou tioalcoólica ou amínica quando R_1 tem os significados de um grupo alcoxila C_1-C_{26} ou um grupo ciclo-alcoxila C_3-C_{30} ou um grupo alquila C_1-C_{26} tio ou um grupo alquila C_1-C_{26} amina ou um grupo dialquila C_2-C_{26} amina respectivamente, na presença de fosgênio ou um de seus substituintes funcionais, tal como, por exemplo, difosgênio, trifosgênio, 1,1'-carbonildiimidazol, em um solvente orgânico ou aquoso, de acordo com os métodos bem conhecidos na técnica, por exemplo em Comprehensive Organic Transformations 1989, R. C. Larock, de modo a formar o carbamato, tiocarbamato ou uréia correspondente.

O intermediário assim obtido é subseqüentemente submetido novamente à alquilação pela reação com o sal de um metal alcalino, tal como por exemplo sódio ou potássio, de um ácido orgânico adequado tendo um grupo de partida Y, em água ou um solvente orgânico, nas temperaturas variando de temperatura ambiente até 100° C, mantendo o pH em valores em torno de 7,5, pela adição controlada de uma solução de uma base forte.

As reações podem ser convenientemente realizadas em um solvente orgânico aquoso ou inerte, em uma temperatura variando da temperatura ambiente até o ponto de ebulição da mistura de reação, opcionalmente na presença de uma base inorgânica ou orgânica.

Os exemplos de solventes preferidos para efetuar a reação são éteres (éter etílico, éter isopropílico, tetraidrofurano, dioxano, dimetoxietano, etc.); ésteres (acetato de etila, etc.); hidrocarbonetos clorados (cloreto de

metileno, dicloroetano, clorofórmio, tetracloreto de carbono, etc.); hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, xileno, etc.); hidrocarbonetos alifáticos (hexano, heptano, cicloexano, etc.); solventes dipolares apróticos (N,N-dimetilformamida, sulfóxido de dimetila, sulfolano, etc.).

Os exemplos de bases inorgânicas preferidas são: hidróxidos, carbonatos de metais alcalinos ou alcalino terrosos (sódio, potássio, cálcio, etc.).

Os exemplos de bases orgânicas preferidas são: piridina, dimetilaminopiridina, aminas alifáticas (trietilamina, etc. aminas cíclicas (morfolina, piperidina, etc.).

Se os substituintes R_I, R_2, R_3, R_4, R_5 contêm centros de isomerismo óptico ou geométrico, os compostos tendo a fórmula geral (I) podem estar presentes em todas as formas isoméricas configuracionais possíveis.

O escopo da presente invenção portanto também compreende o uso dos compostos tendo a fórmula geral (I) como misturas isoméricas em qualquer proporção, e também a formação e uso dos isômeros isolados para o controle dos fungos fitopatogênicos no campo agronômico.

Quando da derivação de extratos naturais, os compostos tendo a fórmula geral (I) também podem estar presentes em misturas de seus produtos homólogos e o escopo da presente invenção conseqüentemente também inclui o uso dos compostos tendo a fórmula geral (I) como misturas de seus produtos homólogos em qualquer proporção, para o controle dos fungos fitopatogênicos e bactérias no campo agronômico.

Os compostos tendo a fórmula geral (I) também podem estar presentes em uma forma hidratada pela coordenação de qualquer número de moléculas de água ou obtidas em solução aquosa e usadas diretamente para propósitos agronômicos.

Os compostos tendo a fórmula geral (I) também podem conter

e possivelmente coordenar dentro da sua estrutura outros cátions metálicos, tais como por exemplo sódio, cálcio, potássio, cujo número pode variar em relação ao método de preparação usado para a síntese do composto tendo a fórmula geral (I).

O escopo da presente invenção portanto também compreende o uso das ditas soluções de compostos tendo a fórmula (I), contendo os ditos sais para o controle dos fungos fitopatogênicos e bactérias no campo agronômico.

Os compostos tendo a fórmula geral (I) são capazes de controlar numerosos fitopatógenos fúngicos e bacterianos, também com uma sensibilidade reduzida para outros fungicidas.

Os exemplos dos fungos e bactérias fitopatogênicos que podem ser eficazmente combatidos com os compostos tendo a fórmula geral (I) são:

- *Belminthosporium spp* em cereais;
- *Erysife spp* em cereais;
- *Puccinia spp* em cereais;
- *Plasmopara viticola* nas videiras;
- *Pythium spp* nos legumes;
- *Fitophthora spp* nos legumes;
- *Rhynchosporium* em cereais;
- *Septoria spp.* em cereais;
- *Sphaerotheca fuliginea* nas curcúbitas (por exemplo pepinos);
- *Podosphaera leucotricha* nas macieiras;
- *Pyricularia oryzae* no arroz;
- *Uncinula necator* nas videiras;
- *Venturia spp.* nas árvores frutíferas;
- *Botrytis cinerea* nas videiras e legumes;

- *Fusarium spp.* em cereais;
- *Alternaria spp.* nas árvores frutíferas e legumes;
- *Cercospora spp.* na beterraba açucareira;
- *Xantomonas*;
- *Bacillus spp.*

Os compostos tendo a fórmula geral (I) são capazes de exercer uma ação fungicida tanto de uma natureza curativa quanto preventiva e têm uma fitotoxicidade baixa ou zero.

Um outro objetivo da presente invenção portanto diz respeito a um método para controlar fungos fitopatogênicos e bactérias em safras agrícolas pela aplicação dos compostos anfotéricos com uma estrutura zwitteriônica do tipo betaínico tendo a fórmula geral (I) tendo uma atividade fungicida e bacteriana direta e um método para a estimulação dos sistemas de defesa natural das plantas do estresse abiótico (temperatura, salinidade, seca, etc.) e estresse biótico e a indução de resistência na própria planta pela aplicação dos compostos anfotéricos com uma estrutura zwitteriônica do tipo betaínico tendo a fórmula geral (I).

A quantidade de composto a ser aplicada para a obtenção do efeito desejado pode variar em relação aos vários fatores tais como, por exemplo, o composto usado; a safra a ser preservada, o tipo de patógeno, o grau de infecção, as condições climáticas, o método de aplicação e a formulação adotada.

As doses de composto variando de 10 g a 5 kg por hectare no geral fornecem um controle suficiente.

Para os usos práticos na agricultura, é freqüentemente útil adotar composições fungicidas contendo um ou mais compostos anfotéricos tendo uma estrutura zwitteriônica do tipo betaínico tendo a fórmula geral (I).

A aplicação destas composições pode ser efetuada em todas as partes da planta, por exemplo nas folhas, hastes, ramos e raízes ou nas

próprias sementes antes de semear ou no solo no qual a planta cresce.

As composições podem ser usadas na forma de pós secos, pós umectáveis, concentrados emulsificadores, micro-emulsões, pastas, granulados, soluções, suspensões, etc.: a escolha do tipo de composição dependerá do uso específico.

As composições são preparadas na maneira conhecida, por exemplo pela diluição ou dissolução da substância ativa com um meio solvente e/ou um diluente sólido, possivelmente na presença de agentes ativos de superfície.

Os diluentes ou suportes sólidos que podem ser usados são, por exemplo: sílica, caulim, bentonita, talco, terra infusória, dolomita, carbonato de cálcio, magnésia, gesso, argilas, silicatos sintéticos, atapulgita, sepiolita.

Os diluentes líquidos que podem ser usados, além de água, são, por exemplo, solventes orgânicos aromáticos (xilóis ou misturas de alquil benzeno, clorobenzeno, etc.), parafinas (frações oleosas), álcoois (metanol, propanol, butanol, octanol, glicerina, etc.), ésteres (acetato de etila, acetato de isobutila, etc.), cetonas (cicloexanona, acetona, acetofenona, isoforona, etilamilcetona, etc.), amidas (N,N-dimetil-formamida, N-metilpirrolidona, etc.).

Os agentes ativos de superfície que podem ser usados são os sais de sódio, cálcio, trietilamina ou trietanolamina, alquilsulfonatos, alquilaril-sulfonatos, alquil-fenóis polietoxilados, ésteres polietoxilados de sorbitol, ligninsulfonatos, etc.

As composições também podem conter aditivos especiais, para propósitos particulares, por exemplo agentes de adesão tais como goma arábica, álcool polivinílico, polivinilpirrolidona, poliacrilatos, etc.

Também foi descoberto, na prática agronômica, que a ação fungicida de compostos tendo a fórmula geral (I) é particularmente eficaz

quando combinados com aqueles de numerosos outros princípios ativos fungicidas criando assim um instrumento excelente para estratégias anti-resistência, permitindo que as doses aplicativas fossem ainda diminuída e estimulando a defesa natural das plantas.

Mais especificamente, uma alta sinergia foi observada misturando-se os compostos tendo a fórmula geral (I) com outros compostos também conhecidos como sendo capazes de estimular a defesa natural das plantas tais como ácido salicílico, ácido acetilsalicílico, sais de cobre (II) do ácido acetilsalicílico ASA_2Cu, ácido 2,6-dicloroisonicotínico (INA), 1'S-éster metílico do ácido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-tiocarbocílico (BTH), sacarina, realçando e modulando assim a atividade biológica em uma maneira eficaz e segura.

Em particular, uma atividade biológica aumentada dos seguintes compostos foi observada:

- ácido fosfórico, seus derivados, seus sais e misturas destes, tais como por exemplo, K_2HPO_3, H_2PO_3, Na_2HPO_3, NaH_2PO_3, $(NH_4)_2HPO_3$, $NH_4H_2PO_3$, Fosetil alumínio;
- benalaxil (na sua forma racêmica ou como um isômero R opticamente ativo);
- dipeptídeo fungicida IRS885 (na sua forma racêmica ou como um isômero R opticamente ativo);
- tetraconazol (na sua forma racêmica ou como um isômero R opticamente ativo);
- indutores de resistência tais como por exemplo: ácido salicílico, seus derivados e sais cúpricos, ácido acetilsalicílico, seus derivados e sais cúpricos, tais como por exemplo, o sal de cobre (II) do ácido acetilsalicílico ASA_2Cu, o sal de cobre (II) do ácido salicílico SA_2Cu, o sal de cobre (II) do ácido salicílico SACu, ácido 2,6-dicloroisonicotínico (INA), 1'S-éster metílico do ácido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-tiocarbocílico (BTH),

sacarina;

• sais cúpricos tais como por exemplo: hidróxido de cobre, oxicloreto de cobre, oxicloreto cuprocálcico, triba- sic sulfato de cobre;

• iprovalicarb;

• bentiavalicarb-isopropila;

• ciazofamida;

quando misturados com os compostos tendo a fórmula geral (I). Os ditos compostos fungicidas são compostos comerciais ou quase prontos para serem comercializados.

Uma descrição destes pode ser facilmente encontrada na literatura técnica, por exemplo no "The Pesticide Manual", 2000, XII edição, British Crop Council Ed., na www.agrowreports.com.

IR5885, dipeptídeo com uma atividade fungicida refere-se a um dos compostos entre aqueles reivindicados no pedido de patente EP 1028125.

Um objetivo da presente invenção portanto diz respeito ao uso das ditas composições compreendendo pelo menos um composto anfotérico tendo a fórmula geral (I) com um ou mais dos seguintes compostos fungicidas:

• ácido fosforoso, seus derivados, seus sais e suas misturas, tais como por exemplo, K_2HPO_3, KH_2PO3, Na_2HPO_3, NaH_2PO_3 $(NH_4)_2HPO_3$, $NH_4H_2PO_3$, Fosetil alumínio;

• benalaxil (na sua forma racêmica ou como um isômero R opticamente ativo);

• o dipeptídeo fungicida IR5885 (na sua forma racêmica ou como um isômero R opticamente ativo);

• tetraconazol (na sua forma racêmica ou como um isômero R opticamente ativo);

• indutores de resistência tais como por exemplo: ácido

salicílico, seus derivados e sais cúpricos, ácido acetilsalicílico, seus derivados e sais cúpricos, tais como por exemplo, o sal de cobre (II) do ácido acetilsalicílico ASA_2Cu, o sal de cobre (II) do ácido salicílico SA_2Cu, o sal de cobre (II) do ácido salicílico SACu, ácido 2,6-dicloroisonicotínico (INA), 1'S-éster metílico do ácido benzo[1,2,31tiadiazolil-7-tiocarbocílico (BTH), sacarina;

- sais cúpricos tais como por exemplo: hidróxido de cobre, oxicloreto de cobre, oxicloreto cuprocálcico, sulfato de cobre tribásico;
- iprovalicarb;
- bentiavalicarb-isopropila;
- ciazofamida;

que têm uma atividade biológica surpreendentemente mais alta do que a considerada pela mistura simples dos dois princípios ativos.

As composições preferidas de acordo com a presente invenção são selecionados de:

- glicinobetaína e K_2HPO_3;
- glicinobetaína e KH_2PO_3;
- glicinobetaína e Fosetil alumínio;
- cocamidopropilbetaína e K_2HPO_3;
- cocamidopropilbetaína e KH_2PO_3;
- cocamidopropilbetaína e Fosetil alumínio;
- cocamidopropilbetaína e tetraconazol;
- cocamidopropilbetaína e isômero R de tetraconazol;
- cocamidopropilbetaína e IR5885;
- cocamidopropilbetaína e iprovalicarb;
- cocamidopropilbetaína e bentiavalicarb-isopropila;
- cocamidopropilbetaína e ciazofamida;
- cocamidopropilbetaína e isômero R de IR5885;
- cocamidopropilbetaína, IR5885 e K_2HPO_3 KH_2PO_3;

- cocamidopropilbetaína, IR5885 e Fosetil alumínio;
- glicinobetaína, IR5885 e Fosetil alumínio;
- cocamidopropilbetaína, isômero R de IR5885 e Fosetil alumínio;
- glicinobetaína, isômero R de IR5885 e Fosetil alumínio;
- cocamidopropilbetaína, isômero R de IR5885 e K_2HPO_3 - KH_2PO_3;
- glicinobetaína, K_2HPO_3 KH_2PO_3 e IR5885;
- glicina betaína, K_2HPO_3 KH_2PO_3 e iprovalicarb;
- glicinobetaína, K_2HPO_3, KH_2PO_3 e bentiavalicarbisopropila;
- glicinobetaína, K_2HPO_3 KH_2PO_3 e ciazofamida;
- glicinobetaína, K_2HPO_3 KH_2PO_3 e isômero R de IR5885;
- cocamidopropilbetaína e ASA_2Cu;
- cocamidopropilbetaína e SA_2Cu;
- cocamidopropilbetaína e SACu,
- carnitina e K_2HPO_3,
- carnitina e KH_2PO_3;
- carnitina e K_2HPO_3, KH_2PO_3 e IR5885.

A concentração de princípios ativos nas composições acima podem variar dentro de uma ampla faixa dependendo dos compostos ativos, das aplicações para as quais elas são destinadas, das condições ambientais e do tipo de formulação adotada.

A concentração de princípio ativo no geral varia de 1 % a 90 %, preferivelmente de 5 a 50 %.

Os seguintes exemplos são fornecidos para um melhor entendimento da invenção com propósitos ilustrativos e não limitantes da presente invenção.

Exemplo 1

Preparação de laurilamidopropil-N,N-dimetilamina

4,67 g de 3-dimetilamino-1-propilamina são adicionados a uma solução de 10 g de cloreto de lauroíla em 50 ml de cloreto de metileno e 4,74 ml de trietilamina. A mistura é mantida sob agitação na temperatura ambiente por uma noite. O produto obtido é extraído, lavado com água, anidrificado com Na_2SO_4 obtendo, depois da secagem, 12 g do composto desejado (rendimento: 93 %).

Análise elementar [% encontrado (teórico)]. C 71,2 (71,6); H 12,5 (12,6); N 9,5 (9,8).

Exemplo 2

Preparação de eicosildimetilamina

10,5 ml de dimetilamina a 40 % em uma solução aquosa são adicionados a uma solução de 10 g de brometo de eicosila em água. A mistura é mantida sob agitação na temperatura ambiente por uma noite. O produto obtido é extraído, lavado com água, anidrificado com Na_2SO_4 obtendo, depois da secagem, 8,1 g do composto desejado (rendimento: 90 %).

Análise elementar [% encontrado (teórico)] = C 80,9 (81,1); H 14,3 (14,7); N 4,5 (4,3).

Exemplo 3

Preparação de colesterilamidopropildimetilamina

3,41 g de 3-dimetilamino-1-propilamina são adicionados a uma solução de 15 g de cloroformiato de colesterila em 70 ml de cloreto de metileno e 3,49 ml de trietilamina. A mistura é mantida sob agitação na temperatura ambiente por uma noite. O produto obtido é extraído, lavado com água, anidrificado com Na_2SO_4 obtendo, depois da secagem, 15,8 g do composto desejado (rendimento: 92 %).

Análise elementar [% encontrado (teórico)] C 77,0 (76,8); H 11,9 (11,2); N 5,1 (5,4)

Exemplo 4

Preparação de laurilamidopropilbetaína (Composto 7).

12 g de laurilamidopropil-N,N-dimetilamina em 32 ml de água são carregados em um reator e 4,9 g de monocloroacetato de sódio são adicionados. A mistura de reação é lentamente aquecida a 98° C e o pH é mantido em torno de 7,5 pela adição contínua de uma solução a 50 % em peso de hidróxido de sódio. Depois de cerca de 5 horas os produtos de partida são completamente usados e a solução obtida é usada como tal.

Analogamente ao que está descrito nos exemplos, os seguintes compostos foram preparados:

Tabela 1

Número	Composto
1	Laurilbetaína
2	Estearilbetaína
3	Amidopropilbetaína caprílica/cáprica
4	Cetilbetaína
5	Lauril-hidroxisultaína
6	laurilicetil betaína
7	Laurilamidopropilbetaína
8	Cocandopropilbetaína
9	Cocamidopropil-hidroxisultaína
10	Colesterilcarbonilamidopropilbetaína
11	Colanilamidopropilbetaína
12	Chenodesoxicolanilamidopropilbetaína
13	Desoxicolanilamidopropilbetaína
14	Litocolanilamidopropilbetaína
15	cicloexiloxicarbonilamidopropilbetaína
16	Gliconilamidopropilbetaína
17	N,N-dilaurilaminopropilbetaína
18	N-hexadecilureidopropilbetaína
19	Cocamidopropilmetilacetotetina.
20,	Laurilamidopropilmetilacetotetina
21	Cetilmetilacetotetina
22	N,N-dioctilureidopropilbetaína
23	Laurilamidoetilbetaína
24	Laurilamidopropil[L]valinabetaína
25	laurilamidopropil[L]prolinabetaína
26	laurilamidopropil[L]alaninabetaína
27	Laurilamidopropil[L]fenilglicinobetaína
28	laurilamidopropil-β-fenilalaninabetaína
29	laurilamidopropil-β-4-clorofenilalaninabetaína
30	laurilamidopropil-β-alaninabetaína
31	Cocamidopropil[L]valinabetaína

32	Cocamidopropil[L]prolinabetaína
33	Cocamidopropil[L]alaninabetaína
34	Cocamidopropil[L]fenilglicinobetaína
35	Cocamidopropil-β-fenilalaninabetaína
36	Cocamidopropil-β-4-clorofenilalaninabetaína
37	Cocamidopropil-β-alaninabetaína
38	Decaídro-2-naftoxicarbonilamidpropilbetaína
39	3,5-diterc-butilfenilamidopropilbetaína
40	3,5-diterc-butilfenoxicarbonilamidopropilbetaína
41	α-D-glicopirosil-β-D-frutofuranosiloxicarbonilamidopropil-betaína

Exemplo 5

Determinação da atividade fungicida contra peronospora de videiras (*Plasmopara viticola*).

Folhas de videira (cultivar Dolcetto), cultivada em vasos em um ambiente condicionado (20 ± 1° C, 70 % de umidade relativa) são tratadas pela pulverização em ambos os lados das folhas com compostos 1, 2 e 3, dispersos em uma solução de hidroacetona a 20 % em volume em acetona.

Depois de permanecer 24 horas em um ambiente condicionado, as plantas foram pulverizadas em ambos os lados das folhas com uma suspensão aquosa de conídia de Plamopara viticola (20.000 conídias por cm^3).

As plantas são mantidas em um ambiente saturado com umidade a 21° C durante o período de incubação do fungo.

No final deste período (7 dias), a atividade fungicida é avaliada de acordo com uma escala percentual de avaliação de 0 (planta completamente infectada) a 100 (planta saudável).

Tabela 2

Atividade preventiva 7 dias em Plasmopara viticola dos compostos tendo a fórmula geral (I)

Composto Nº	Atividade a 250 ppm	Atividade a 125 ppm
5	99	85
7	100	95
8	100	98
9	100	95
10	95	90
11	94	90

24	99	88
25	100	95
26	95	90
28	99	90
29	95	90
30	90	85
31	98	85
32	95	88
33	96	85
34	97	88
35	95	89
36	94	85
37	98	86

Tabela 3

Atividade preventiva em 7 dias em *Plasmopara viticola* de misturas dos compostos tendo a fórmula geral (I) com outros fungicidas.

Mistura	Atividade (dose ppm)	Atividade (dose ppm)	Atividade (dose ppm)
Glicinabetaína	30 (30 ppm)		
K_2HPO_3-KH_2PO_3		40 (500 ppm)*	
Glicinabetaína + K_2HPO_3-KH_2PO_3			90 (30 + 500 ppm)
Fosetil-Al		50 (500 ppm)*	
Glicinabetaína + Fosetil-Al			90 (30 + 500 ppm)
Tetraconazol	20 (30 ppm)		
Composto Nº 8		30 (30 ppm)	
Comp. Nº 8 + K_2HPO_3-KH_2PO_3			95 (30 + 500 ppm)
Comp. Nº 8 + Fosetil-Al			95 (30 + 500 ppm)

Tetracon. + Comp. Nº 8			95 (30 + 30 ppm)
IR5885	41 (0,45 ppm)		
IR5885 + Comp. Nº 8			100(0,45 + 30 ppm)
IR5885	15 (0,22 ppm)		
IR5885 + Camp. Nº 8 + K_2HPO_3-KH_2PO_3			100 (0,22 + 30 + 500ppm)
IR5885 + Comp. Nº 8 + Fosetil-Al			100 (0,22 + 30 + 500ppm)

* quando a dose em ppm diz respeito a fosfito de potássio, esta é expressada em equivalente de ácido fosforoso.

Exemplo 6

Determinação da atividade fungicida contra oídio do trigo (*Erysife graminis*).

Folhas de plantas do trigo (cultivar Gemini), cultivadas em vasos em um ambiente condicionado (20 ± 1° C, 70 % de umidade relativa) são tratadas pela pulverização em ambos os lados das folhas com os compostos 1, 2 e 3, dispersadas em uma solução de hidroacetona a 20 % em volume em acetona.

Depois de permanecer 24 horas em um ambiente condicionado, as plantas foram pulverizadas em ambos os lados das folhas com uma suspensão aquosa de conídia de Erysife graminis (200.000 conídias por cm^3).

As plantas são mantidas em um ambiente saturado com umidade a uma temperatura variando de 18 a 24° C durante o período de incubação do fungo.

No final deste período (12 dias), a atividade fungicida é avaliada de acordo com uma escala de porcentagem de avaliação de 0, (planta completamente infectada) a 100 (planta saudável).

Tabela 4

Atividade preventiva em 5 dias em *Erysife graminis* de misturas dos compostos tendo a fórmula geral (I) com outros fungicidas.

Mistura	Atividade (dose ppm)	Atividade (dose ppm)	Atividade (dose ppm)
Tetraconazol	48 (1,8 ppm)		
Composto Nº 8		20 (500 ppm)	
Tetracon. + Comp. Nº 8			97 (1,8 + 500 ppm)
IR5885	20 (500 ppm)		
IR5885 + Comp. Nº 8			93 (500 + 500 ppm)

Exemplo 7

Determinação da atividade fungicida contra a ferrugem do trigo (*Puccinia recondite*).

As folhas de plantas de trigo (cultivar Gemini), cultivada em vasos em um ambiente condicionado (20 ± 1° C, 70 % de umidade relativa) são tratados pela pulverização em ambos os lados das folhas com compostos 1, 2 e 3, dispersos em uma solução de hidro-acetona a 20 % em volume em

acetona.

Depois de permanecer 24 horas em um ambiente condicionado, as plantas foram pulverizadas em ambos os lados das folhas com uma suspensão aquosa de conídia de Puccinia recondita (200.000 conídias por cm^3).

As plantas são mantidas em um ambiente saturado com umidade a uma temperatura variando de 18 a 24° C durante o período de incubação do fungo.

No final deste período (14 dias), a atividade fungicida é avaliada de acordo com uma escala percentual de avaliação de 0 (planta completamente infectada) a 100 (planta saudável).

Tabela 5

Atividade preventiva em 5 dias em Puccinia recondita de misturas dos compostos tendo a fórmula geral (I) com outros fungicidas.

Mistura	Atividade (dose ppm)	Atividade (dose ppm)	Atividade (dose ppm)
Tetraconazol	58 (30 ppm)		
Composto Nº 8		29 (125 ppm)	
Tetracon. + Comp. Nº 8			92 (30 + 125 ppm)
IR5885	15 (500 ppm)		
185885 + Comp. Nº 8			81 (500 + 125 ppm).

Exemplo 8

Determinação da resposta de gene dos compostos tendo a fórmula geral (I) e suas misturas com outros fungicidas.

Mudas de quatro semanas de idade de Arabidopsis thaliana foram tratadas com os compostos tendo a fórmula geral (I) ou suas misturas com outros fungicidas e as folhas foram coletadas depois de 24 horas de tratamento.

O RNA total foi extraído de 0,05 g de tecido fresco usando o "Kit de RNA total mamífero Genelute (Sigma)" de acordo com as indicações de protocolo. O cDNA foi sintetizado usando "RevertAid® M-MuLV Reverse Transcriptase" comercializado pela Fermentas Life Sciences de acordo com o

seguinte protocolo: 2 μg de RNA total foram misturados com 0,5 μg de oligo$(dT)_{18}$.

Água deionizada (isenta de nuclease) foi depois adicionada para levar o volume da reação para 11 μl, a reação foi subseqüentemente incubada a 70° C por 5 minutos e depois esfriada em gelo.

Os seguintes reagentes foram depois adicionados à mistura:

4 μl de tampão de reação 5X, 10 mM de mistura de dNTP, 20 unidades de inibidor de Ribonuclease.

A reação foi incubada a 37° C por 5 minutos, 200 unidades de Transcriptase Reversa RevertAid® M-MuLV foram subseqüentemente adicionados à mistura e a reação foi incubada a 42° C por 60 minutos.

A reação foi depois bloqueada pela inativação da enzima a 70° C por 10 minutos.

Análise de PCR

Uma análise de PCR quantitativa foi efetuada no cDNA usando uma mistura de iniciador/competímeros do RNA ribossômico 18S como padrão interno em uma razão de 9:1.

As seqüências dos iniciadores usados para a reação de PCR são listadas abaixo:

- PR1 fw: 5' GTAGCTCTTGTAGGTGCTCT 3'
- PR1 rev: 5' CATCCTGCATATGATGCTCC 3'

As reações de PCR foram realizadas em 25 μl com os seguintes componentes:

CDNA: 0,5 μl

10X Tampão de Reação: 2,5 μl

50 mM de $MgCl_2$ = 0,75 μl

2,5 mM de dNTPs: 0,5 μl

5 μM de mistura de Iniciador 18S:Competímero (razão 9:1): 0,5 μl

12,5 μM de Iniciador específico de gene avançado: 0,5 μl

12,5 μM de Iniciador reverso específico de gene: 0,5 μl

Euroclone Taq (5 μ/μl): 0,25 μl)

Depois de 2 minutos de desnaturação a 94° C o seguinte programa de amplificação foi efetuado por 35 ciclos:

94° C: 30 s

temp de recozimento PR1:48° C:30 s

72° C: 1 min.

Um ciclo adicional a 72° C por 10 min. foi subseqüentemente efetuado.

Na figura 1, em que

A) ASA_2Cu a 12,5 ppm

B) glicinobetaína a 800 ppm

C) glicinobetaína a 1600 ppm

D) composto Nº 8 a 800 ppm

E) composto Nº 8 a 1600 ppm

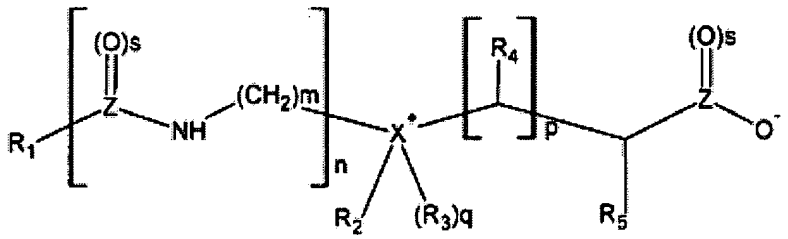
F) ASA_2Cu a 12,5 ppm + composto Nº 8 a 800 ppm

G) branco para controle

uma comparação com o branco e glicina betaína distintivamente mostrou a resposta de gene excepcional do composto Nº 8 sozinho e em uma mistura com o sal de cobre (II) do ácido acetilsalicílico (ASA_2Cu).

REIVINDICAÇÕES

1. Composto anfotérico, caracterizado pelo fato de compreender por uma estrutura zwitteriônica do tipo betaína tendo a fórmula geral (I),



(I)

em que:

- R_1 representa um grupo alquila C_1-C_{26} linear ou ramificado opcionalmente substituído; um grupo haloalquila C_1-C_{26} linear ou ramificado opcionalmente substituído; um grupo alcóxi C_1-C_{26} linear ou ramificado opcionalmente substituído; um grupo alquila C_1-C_{26} tio linear ou ramificado opcionalmente substituído; um grupo alquenila C_2-C_{26} linear ou ramificado. opcionalmente substituído; um grupo alquinila C_2-C_{26} linear ou ramificado opcionalmente substituído; um grupo cicloalquila C_3-C_{30} opcionalmente condensado ou um grupo cicloalquila C_{17} condensado do tipo esteróide opcionalmente substituído; um grupo ciclo-alcoxila C_3-C_{30} opcionalmente condensado e opcionalmente substituído; um grupo heterocíclico opcionalmente substituído; um grupo arila opcionalmente substituído; um grupo heteroarila opcionalmente substituído; um grupo C_6-C_{12} linear ou cíclico do tipo sacarídeo opcionalmente substituído; um grupo alquila C_1-C_{26} amina ou um dialquila C_2-C_{26} amina opcionalmente substituído para n diferente de 0;

- R_2 e R_3, os mesmos ou diferentes, representam um grupo alquila C_1-C_3 opcionalmente substituído;

- R_4 e R_5, os mesmos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila C_1-C_6 linear ou ramificado opcionalmente

substituído; um grupo alquenila C_2-C_6 linear ou ramificado opcionalmente substituído; um grupo cicloalquila C_3-C_6 opcionalmente substituído; um grupo hidroxila; um grupo arila opcionalmente substituído; um grupo heteroarila opcionalmente substituído; um grupo heterocíclico opcionalmente substituído;

- R_4 e R_5 podem formar individualmente um ciclo junto com R_2;

- X representa um átomo de nitrogênio ou enxofre;

- Z representa um átomo de carbono ou enxofre;

- m representa um número variando de 1 a 5;

- n e p representam um número variando de 0 a 3;

- q tem o valor de 0 para X= enxofre ou o valor de 1 para X = nitrogênio;

- s tem o valor de 1 para Z = carbono ou o valor de 2 para Z = enxofre.

2. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grupo alquila C_1-C_{26} linear ou ramificado é selecionado de metila, etila, propila, isopropila, butila, isobutila, terc-butila, caprila, laurila, estearila, eicosila, hexacosila.

3. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grupo haloalquila C_1-C_{26} é selecionado de fluorometila, difluorometila, trifluorometila, triclorometila, 2,2,2-trifluoroetila, 2,2,2-tricloroetila, 2,2,3,3-tetrafluoropropila, 2,2,3,3,3-pentafluoropropila, perfluorooctanila, perfluorododecila.

4. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grupo alcóxi C_1-C_{26} é selecionado de metoxila, etoxila, isopropoxila, ciclopropilmetoxila, lauriloxila.

5. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grupo tioalquila C_1-C_{26} é selecionado de tiometila, tioetila,

tiolaurila, tiocaprila.

6. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grupo alquenila C_2-C_{26} é selecionado de etenila, propenila, butenila, 1-decenila, 8-heptadecenila, 8,11,14- heptadecatrienila, 8,11-heptadecadienila.

7. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grupo alquinila C_2-C_{26} é selecionado de etinila, propargila, 1-dodecinila, 1-octadecinila.

8. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grupo cicloalquila C_3-C_{30} opcionalmente condensado é selecionado de ciclopropila, 2,2-diclorociclopropila, ciclobutila, ciclopentila, cicloexila, decalina, abietila.

9. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grupo cicloalquila C_{17} condensado do tipo esteróide é selecionado de colanila ou cenodesoxicolanila ou ursodesoxicolanila ou desoxicolanila ou iodesoxicolanila ou litocolanila.

10. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grupo cicloalcoxila C_3-C_{30} é selecionado de ciclopentóxi, cicloexilóxi, colesterila.

11. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grupo alquila C_1-C_{26} amina ou um grupo dialquila C_2-C_{26} amina são selecionados de metilamina, dimetilamina, etilamina, isopropilamina, dibutilamina, dioctilamina, hexadecilamina, didecilamina.

12. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grupo arila é selecionado de fenila, naftila, fenantrila.

13. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grupo heteroarila é selecionado de piridina, pirimidina, piridazina, pirazina, triazina, tetrazina, quinolina, quinoxalina, quinazolina, furano, tiofeno, pirol, oxazol, tiazol, isoxazol, isotiazol, oxadiazol, tiadiazol,

pirazol, imidazol, triazol, tetrazol, indol, benzofurano, benzotiofeno, benzoxazol, benzotiazol, benzoxadiazol, benzotiadiazol, benzopirazol, benzimidazol, benzotriazol, triazolpiridina, triazolpirimidina, tiazoltrizol, cumarina.

14. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grupo heterocíclico é selecionado de pirrolidina, piperidina, diidropiridina, piperazina, 2,6-dicetopiperazina, 2-cetoazetidina, morfolina, tiazina, indolina.

15. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grupo C_6-C_{12} linear ou cíclico do tipo sacarídeo é selecionado de gliconila, glicopiranosila, β-D-frutofuranosil-α-D-glicopiranosila, 4-O-β-D-galactopirosil-D-glicosila.

16. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que é selecionado de:

- laurilbetaína;
- estearilbetaína;
- amidopropilbetaína caprílica/cáprica;
- cetilbetaína;
- laurilidroxissultaína;
- lauril/cetil betaína;
- laurilamidopropilbetaína;
- cocamidopropilbetaína;
- cocamidopropilidroxissultaína;
- colesterilcarbonilamidopropilbetaína;
- colanilamidopropilbetaína;
- cenodesoxicolanilamidopropilbetaína;
- desoxicolanilamidopropilbetaína;
- litocolanilamidopropilbetaína;
- cicloexiloxicarbonilamidopropilbetaína;

- gliconilamidopropilbetaína;
- N,N-dilaurilaminopropilbetaína;
- N-hexadecilureidopropilbetaína;
- cocamidopropilmetilacetotetina;
- laurilamidopropilmetilacetotetina;
- cetilmetilacetotetina;
- N,N-dioctilureidopropilbetaína;
- laurilamidoetilbetaína;
- laurilamidopropil[L]valinabetaína;
- laurilamidopropil[L] prolinabetaína;
- laurilamidopropil [L] alaninabetaína;
- laurilamidopropil[L]fenilglicinobetaína;
- laurilamidopropil-β-fenilalaninabetaína;
- laurilamidopropil-β-4-clorofenilalaninabetaína;
- laurilamidopropil-β-alaninabetaína;
- cocamidopropil[L]valinabetaína;
- cocamidopropil[L]prolinabetaína;
- cocamidopropil[L]alaninabetaína;
- cocamidopropil[L]fenilglicinobetaína;
- cocamidopropil-β-fenilalaninabetaína;
- cocamidopropil-β-4-clorofenilalaninabetaína;
- cocamidopropil-β-alaninabetaína;
- decaídro-2-naftoxicarbonilamidopropilbetaína;
- 3,5-diterc-butilfenilamidopropilbetaína;
- 3,5-diterc-butilfenoxicarbonilamidopropilbetaína;
- α-D-glicopirosil-β-D-frutofuranosiloxicarbonil-amidopropilbetaína;
- carnitina.

17. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

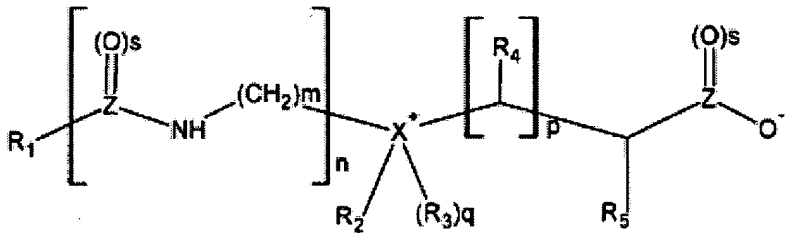
pelo fato de que o mesmo tem todas as formas isoméricas configuracionais, quando os substituintes R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 contêm centros de isomerismo óptico ou geométrico.

18. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o mesmo consiste de misturas de produtos homólogos em qualquer proporção, quando o composto deriva de extratos naturais.

19. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o mesmo está presente na forma hidratada pela coordenação de qualquer número de moléculas de água.

20. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o mesmo também contêm e possivelmente coordena na estrutura outros cátions metálicos tais como sódio, cálcio, potássio, em um número variável dependendo do método de preparação usado para a síntese do composto tendo a fórmula geral (I).

21. Uso de um composto anfotérico tendo uma estrutura zwitteriônica do tipo betaína tendo a fórmula geral (I),



(I)

em que:

- R_1 representa um grupo alquila C_1-C_{26} linear ou ramificado opcionalmente substituído; um grupo haloalquila C_1-C_{26} linear ou ramificado opcionalmente substituído; um grupo alcóxi C_1-C_{26} linear ou ramificado opcionalmente substituído; um grupo alquila C_1-C_{26} tio linear ou ramificado opcionalmente substituído; um grupo alquenila C_2-C_{26} linear ou ramificado opcionalmente substituído; um grupo alquinila C_2-C_{26} linear ou ramificado opcionalmente substituído; um grupo cicloalquila C_3-C_{30} opcionalmente

condensado ou um grupo cicloalquila C_{17} condensado do tipo esteróide opcionalmente substituído; um grupo cicloalcoxila C_3-C_{30} opcionalmente condensado e opcionalmente substituído; um grupo heterocíclico opcionalmente substituído; um grupo arila opcionalmente substituído; um grupo heteroarila opcionalmente substituído; um grupo C_6-C_{12} linear ou cíclico do tipo sacarídeo opcionalmente substituído; um grupo alquila C_1-C_{26} amina ou uma dialquilamina C_2-C_{26} opcionalmente substituída para n diferente de 0;

- R_2 e R_3 os mesmos ou diferentes, representam um grupo alquila C_1-C_3 opcionalmente substituído;

- R_4 e R_5, os mesmos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila C_1-C_6 linear ou ramificado opcionalmente substituído; um grupo alquenila C_2-C_6 linear ou ramificado opcionalmente substituído; um grupo cicloalquila C_3-C_6 opcionalmente substituído; um grupo hidroxila; um grupo arila opcionalmente substituído; um grupo heteroarila opcionalmente substituído; um grupo heterocíclico opcionalmente substituído;

- R_4 e R_5 podem formar individualmente um ciclo junto com R_2;

- X representa um átomo de nitrogênio ou enxofre;

- Z representa um átomo de carbono ou enxofre;

- m representa um número variando de 1 a 5;

- n e p representam um número variando de 0 a 3;

- q tem o valor de 0 para X = enxofre ou o valor de 1 para X = nitrogênio;

- s tem o valor de 1 para Z = carbono ou o valor de 2 para Z = enxofre;

caracterizado pelo fato de ser para o controle dos fungos fitopatogênicos e bactérias e/ou a mitigação de estresses abióticos e bióticos.

22. Uso dos compostos como definidos em qualquer uma das reivindicações de 2 a 20, caracterizado pelo fato de ser para o controle dos fungos fitopatogênicos e bactérias e/ou a mitigação de estresses abióticos e bióticos.

23. Uso dos compostos como definidos em qualquer uma das reivindicações de 1 a 20, caracterizado pelo fato de ser para a estimulação dos sistemas de defesa natural das plantas de estresses abióticos e bióticos e a indução de resistência nas próprias plantas.

24. Uso de acordo com a reivindicação 21 ou 22 ou 23, caracterizado pelo fato de que o dito uso é curativo e/ou preventivo.

25. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações de 21 a 24, caracterizado pelo fato de que o composto tendo a fórmula geral (I) é usado em uma quantidade variando de 10 g a 5 kg por hectare.

26. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações de 21 a 25 dos compostos tendo a fórmula geral (I), caracterizado pelo fato de ser empregado como isômeros únicos ou como misturas isoméricas em qualquer proporção.

27. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações de 21 a 26, caracterizado pelo fato de ser empregado em variedades vegetais geneticamente modificadas.

28. Uso de um composto como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 20, caracterizado pelo fato de ser para o controle de doenças fúngicas nos substratos não vivos, tais como materiais plásticos, metais, fibras têxteis, vidro, madeira, papel, espumas, tijolos.

29. Uso de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de ser utilizado pela aplicação do substrato à superfície pela pulverização, pintura, imersão, impregnação.

30. Método para o controle de fungos e bactérias fitopatogênicos e/ou a mitigação de estresse abiótico e biótico em safras

agrícolas, caracterizado pelo fato de compreender a aplicação dos compostos anfotéricos com uma estrutura zwitteriônica do tipo betaína tendo a fórmula geral (I) de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 20.

31. Método para a estimulação dos sistemas de defesa natural das plantas de estresses abióticos e bióticos e para a indução de resistência nas próprias plantas em safras agrícolas, caracterizado pelo fato de compreender a aplicação dos compostos anfotéricos com uma estrutura zwitteriônica do tipo betaína tendo a fórmula geral (I) de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 20.

32. Composição fungicida, caracterizada pelo fato de que compreende um ou mais compostos anfotéricos tendo uma estrutura zwitteriônica do tipo betaína tendo a fórmula geral (I) de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 20.

33. Composição de acordo com a reivindicação 32, caracterizada pelo fato de que o mesmo contém outros princípios ativos.

34. Composição de acordo com a reivindicação 33, caracterizada pelo fato de que o mesmo contém pelo menos um dos seguintes produtos como outros princípios ativos:

- ácido fosforoso e seus derivados, seus sais e suas misturas, tais como por exemplo, K_2HPO_3, KH_2PO_3, Na_2HPO_3, NaH_2PO_3, $(NH_4)_2HPO_3$, $NH_4H_2PO_3$, Fosetil alumínio;
- benalaxil (na sua forma racêmica ou como um isômero R opticamente ativo);
- dipeptídeo fungicida IR5885 (na sua forma racêmica ou como um isômero R opticamente ativo);
- tetraconazol (na sua forma racêmica ou como um isômero R opticamente ativo);
- indutores de resistência tais como por exemplo: ácido salicílico, seus derivados e sais cúpricos, ácido acetilsalicílico, seus derivados

e sais cúpricos, tais como por exemplo, o sal de cobre (II) do ácido acetilsalicílico ASA_2Cu, o sal de cobre (II) do ácido salicílico SA_2Cu, o sal de cobre (II) do ácido salicílico SACu, ácido 2,6-dicloroisonicotínico (INA), éster l'S-metílico do ácido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-tiocarbocílico (BTH), sacarina;

- sais cúpricos tais como por exemplo: hidróxido de cobre, oxicloreto de cobre, oxicloreto de cuprocálcio, sulfato de cobre tribásico;
- iprovalicarb;
- bentiavalicarb-isopropila;
- ciazofamida.

35. Composição de acordo com a reivindicação 34, caracterizada pelo fato de que a dita composição é selecionada de:

- glicinobetaína e K_2HPO_3;
- glicinobetaína e KH_2PO_3;
- glicinobetaína e Fosetil alumínio;
- cocamidopropilbetaína e K_2HPO_3;
- cocamidopropilbetaína e KH_2PO_3;
- cocamidopropilbetaína e Fosetil alumínio;
- cocamidopropilbetaína e tetraconazol;
- cocamidopropilbetaína e isômero R de tetraconazol;
- cocamidopropilbetaína e IR5885;
- cocamidopropilbetaína e iprovalicarb;
- cocamidopropilbetaína e bentiavalicarb-isopropila;
- cocamidopropilbetaína e ciazofamida;
- cocamidopropilbetaína e isômero R IR5885;
- cocamidopropilbetaína, IR5885 e K_2HPO_3 - KH_2PO_3;
- cocamidopropilbetaína, IR5885 e Fosetil alumínio;
- glicinobetaína, IR5885 e Fosetil alumínio;
- cocamidopropilbetaína, isômero R IR5885 e Fosetil alumínio;

- glicinobetaína, isômero R IR5885 e Fosetil alumínio;

- cocamidopropilbetaína, isômero R IR5885 e K_2HPO_3-KH_2PO_3;

- glicinobetaína, K_2HPO_3- KH_2PO_3 e IR5885;

- glicina betaína, K_2HPO_3-KH_2PO_3 e iprovalicarb;

- glicinobetaína, K_2HPO_3-KH_2PO_3 e bentiavalicarbisopropila;

- glicinobetaína, K_2HPO_3 - KH_2PO_3 e ciazofamida;

- glicinobetaína, K_2HPO_3-KH_2PO_3 e isômero R IR5885;

- cocamidopropilbetaína e ASA_2Cu;

- cocamidopropilbetaína e SA_2Cu;

- cocamidopropilbetaína e SACu,

- carnitina e K_2HPO_3,

- carnitina e KH_2PO_3;

- carnitina e K_2HPO_3 - KH_2PO_3 e IR5885.

36. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações de 32 a 35, caracterizada pelo fato de que a concentração de princípio ativo varia de 1 % a 90 %, preferivelmente de 5 % a 50 %.

37. Uso da composição como definida em qualquer uma das reivindicações de 32 a 36, caracterizado pelo fato de ser para o controle dos fungos fitopatogênicos e bactérias e/ou a mitigação de estresses abióticos e bióticos.

38. Uso da composição como definida em qualquer uma das reivindicações de 32 a 36, caracterizado pelo fato de ser para a estimulação dos sistemas de defesa natural das plantas de estresse abiótico ou biótico e a indução de resistência nas próprias plantas.

39. Uso de acordo com as reivindicações 37 ou 38, caracterizado pelo fato de que a aplicação da composição é efetuada em todas as partes da planta, nas folhas, hastes, ramos e raízes ou nas próprias sementes antes de serem plantadas ou no solo no qual as plantas crescem.

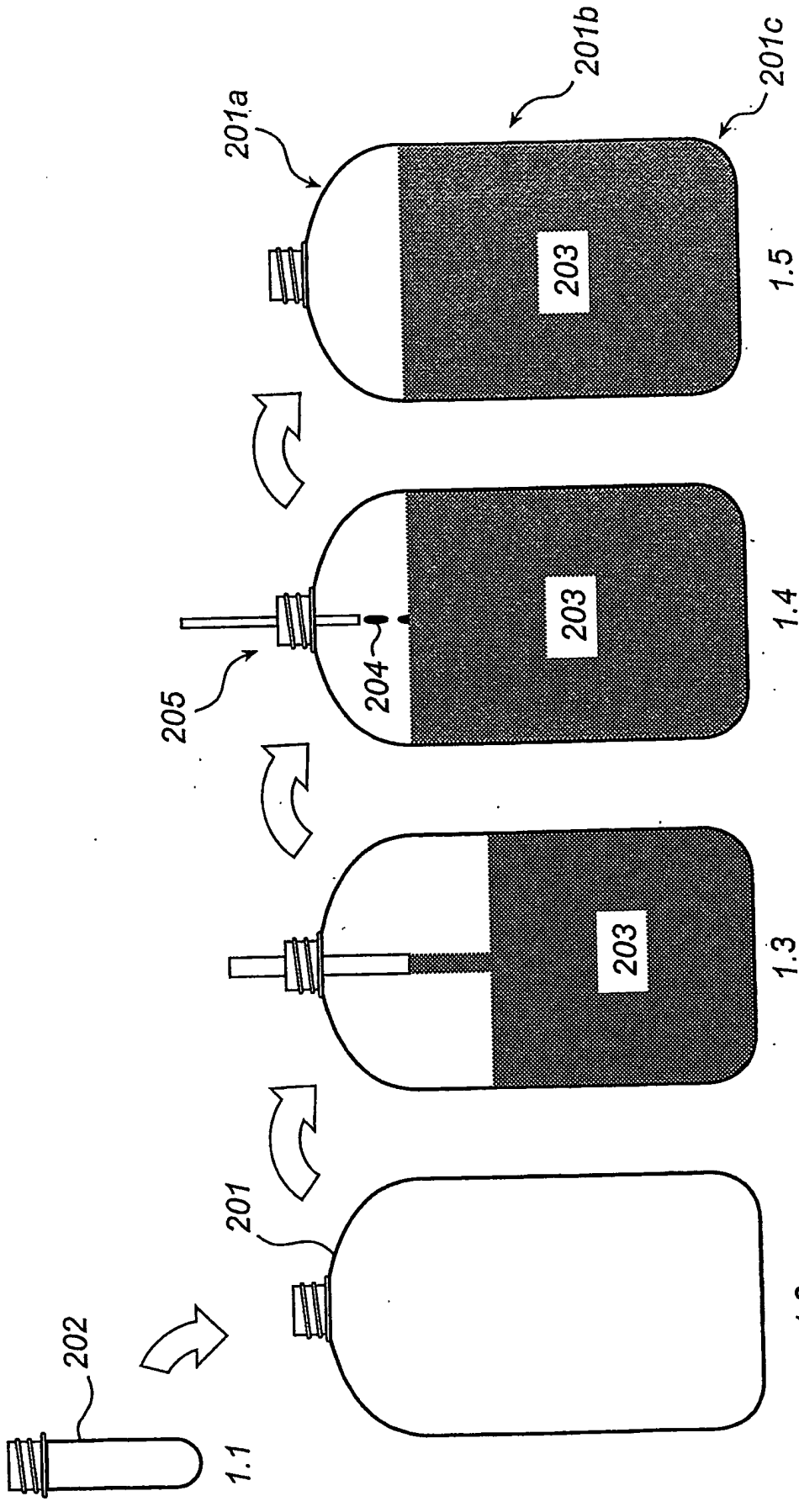
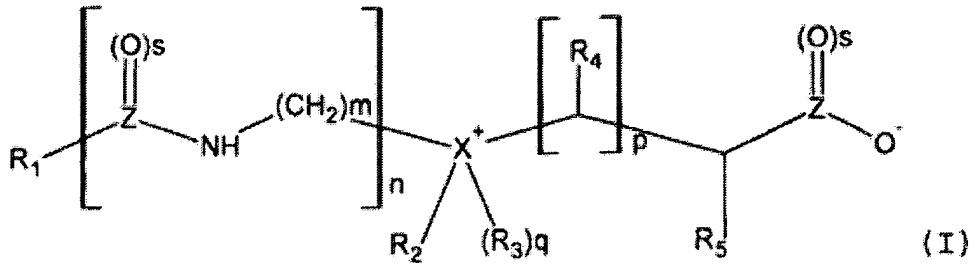


Fig. 1



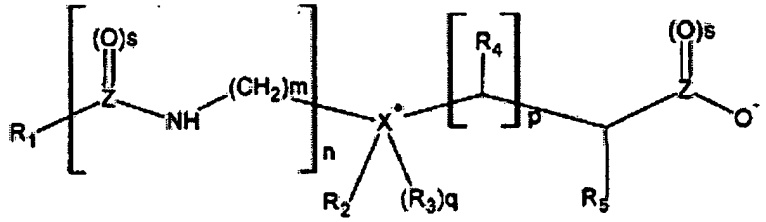
(I)

PI 0617446-9

RESUMO

"COMPOSTO ANFOTÉRICO, USO DO MESMO, MÉTODOS PARA O CONTROLE DE FUNGOS E BACTÉRIAS FITOPATOGÊNICOS E/OU A MITIGAÇÃO DE ESTRESSE ABIÓTICO E BIÓTICO EM SAFRAS AGRÍCOLAS, E PARA A ESTIMULAÇÃO DOS SISTEMAS DE DEFESA NATURAL DAS PLANTAS DE ESTRESSES ABIÓTICOS E BIÓTICOS E PARA A INDUÇÃO DE RESISTÊNCIA NAS PRÓPRIAS PLANTAS EM SAFRAS AGRÍCOLAS, COMPOSIÇÃO FUNGICIDA, E, USO DA COMPOSIÇÃO"

Compostos anfotéricos são descritos, tendo uma estrutura zwitteriônica do tipo betaínico tendo a fórmula geral (I)



(I)

e seu uso para o controle de fungos fitopatogênicos e/ou a mitigação de estresses abióticos e bióticos.