

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 462**

51 Int. Cl.:

A01N 33/04 (2006.01)
A01N 33/08 (2006.01)
C07C 215/08 (2006.01)
A01N 33/12 (2006.01)
C07C 215/40 (2006.01)
C07C 219/06 (2006.01)
C07C 229/12 (2006.01)
C07C 381/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2006 PCT/EP2006/012428**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2007 WO07071428**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2006 E 06841114 (9)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2016 EP 1976826**

54 Título: **Derivados orgánicos, sales de los mismos y su uso para el control de fitopatógenos**

30 Prioridad:

22.12.2005 IT MI20052459

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.03.2017

73 Titular/es:

**BELCHIM CROP PROTECTION LUXEMBOURG
S.À.R.L. (100.0%)
40 Avenue Monterey
2163 Luxembourg, LU**

72 Inventor/es:

**FILIPPINI, LUCIO;
GUSMEROLI, MARILENA;
MORMILE, SILVIA y
MIRENNA, LUIGI**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 604 462 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Derivados orgánicos, sales de los mismos y su uso para el control de fitopatógenos

5 La presente invención se refiere a sales cuaternarias de compuestos orgánicos y al uso de las mismas para el control de fitopatógenos.

10 Las sales cuaternarias son compuestos conocidos por ser solubles tanto en entornos hidrófilos como lipófilos. Un ejemplo de sal cuaternaria está representado por la colina, una sustancia ubicua en la naturaleza, conocida por ser un compuesto bioestimulante para las plantas tal como se describe en TG. Mason, G. Blunden (1989) *Bot. Mar.* 32 313-316.

La colina, además, en el interior de las plantas se oxida fácilmente a glicina betaína.

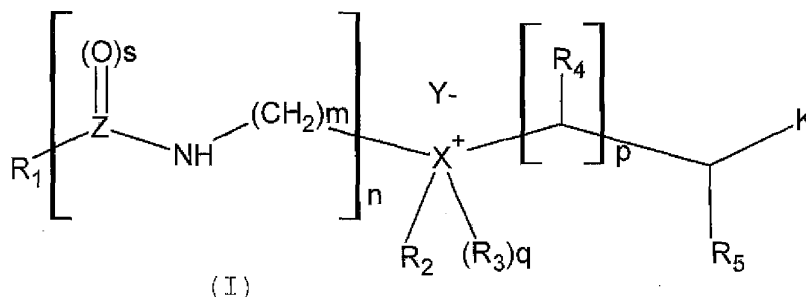
15 El documento EP-A-0 156 729 describe sales internas de ácido fosfónico, obtenidas mediante condensación de un dialquilfosfito con un aminometanol.

20 En el campo agronómico, cuando se administra, por ejemplo, a plantas frutales, la glicina betaína contribuye al control del estrés abiótico y de crecimiento nutricional, reduciendo las imperfecciones de la piel de las frutas y la tendencia de la piel a romperse durante la maduración, tal como se describe en el documento EP-A-0806897, al actuar como un regulador osmótico.

25 El solicitante ha descubierto ahora sorprendentemente que varias sales cuaternarias de compuestos orgánicos tienen una inesperada actividad como productos fungicidas y bactericidas en el campo agronómico, y consiguen una prolongada acción protectora sobre las plantas con respecto a hongos y bacterias fitopatógenos.

30 Estos compuestos también son capaces de actuar sinérgicamente de un modo eficaz con otros numerosos principios activos conocidos por tener actividad fúngica o, a su vez, son capaces de inducir la defensa natural de las plantas de modo que sean capaces de controlar tanto el estrés biótico como el abiótico.

Un objeto de la presente invención, por tanto, se refiere a compuestos orgánicos que tienen la fórmula general (I),



35 en la que:

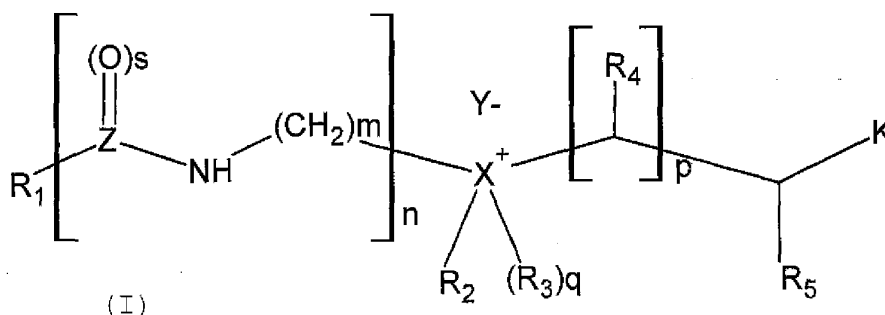
- K representa un grupo CH₂OH o COOR_a;
- R_a representa un grupo alquilo C₁-C₂₆, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido;
- R₁ representa un hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₂₆, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo haloalquilo C₁-C₂₆, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo alcoxilo C₁-C₂₆, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo alquiltio C₁-C₂₆, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo alquenilo C₂-C₂₆, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo alquinilo C₂-C₂₆, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo cicloalquilo C₃-C₃₀ opcionalmente condensado o un grupo cicloalquilo C₁₇ condensado del tipo esteroide opcionalmente sustituido; un grupo cicloalcoxilo C₃-C₃₀, opcionalmente condensado y opcionalmente sustituido; un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido; un grupo arilo opcionalmente sustituido; un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido; un grupo C₆-C₁₂, lineal o cíclico, del tipo sacárido opcionalmente sustituido; un grupo alquil(C₁-C₂₆)amina o un grupo dialquil(C₂-C₂₆)amina, opcionalmente sustituido para n distinto de 0;
- R₂ y R₃, iguales o diferentes, representan un grupo alquilo C₁-C₃ opcionalmente sustituido;
- R₄ y R₅, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo C₁-C₆, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo alquenilo C₂-C₆, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo cicloalquilo C₃-C₆ opcionalmente sustituido; un grupo hidroxilo; un grupo arilo opcionalmente sustituido; un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido; un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido;
- R₄ y R₅ pueden individualmente formar un ciclo junto con R₂;
- X representa un átomo de nitrógeno;
- Z representa un átomo de carbono o un átomo de azufre;

- m representa un número que varía de 1 a 5;
 - n y p representan un número que varía de 0 a 3;
 - q tiene un valor de 1;
 - Y representa un anión fosfito $H_2PO_3^-$
- 5 - s tiene un valor de 1 para Z = carbono o un valor de 2 para Z = azufre.

El solicitante ha descubierto igualmente que los compuestos que tienen la fórmula general (I) no solo tienen una acción fungicida y bactericida directa, sino que son capaces también de estimular los sistemas de defensa natural de las plantas e inducir resistencia en las plantas por sí mismas; este método para el control de enfermedades está siendo cada vez de mayor interés ya que está basado en la amplificación de un proceso natural ya presente en las plantas mediante la aplicación de estos compuestos.

El solicitante también ha descubierto sorprendentemente que estos compuestos que tienen la fórmula general (I) son igualmente un medio óptimo para controlar fitopatógenos en especies vegetales genéticamente modificadas a fin de intensificar las defensas naturales originales.

Un objeto de la presente invención es, por tanto, el uso de los compuestos que tienen la fórmula general (I):



20 en la que:

- K representa un grupo CH_2OH o $COOR_a$;
- R_a representa un grupo alquilo C_1-C_{26} , lineal o ramificado, opcionalmente sustituido;
- R_1 representa un hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_{26} , lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo haloalquilo C_1-C_{26} , lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo alcoxilo C_1-C_{26} , lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo alquiltio C_1-C_{26} , lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo alquenilo C_2-C_{26} , lineal o cíclico, opcionalmente sustituido; un grupo alquinilo C_2-C_{26} , lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo cicloalquilo C_3-C_{30} , opcionalmente condensado o un grupo cicloalquilo C_{17} del tipo esteroide opcionalmente sustituido; un grupo cicloalcoxilo C_3-C_{30} opcionalmente condensado y opcionalmente sustituido; un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido; un grupo arilo opcionalmente sustituido; un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido; un grupo C_6-C_{12} , lineal o cíclico, del tipo sacárido opcionalmente sustituido; un grupo alquil(C_1-C_{26})amina o un grupo dialquil(C_2-C_{26})amina, opcionalmente sustituido para n distinto de 0;
- R_2 y R_3 , iguales o diferentes, representan un grupo alquilo C_1-C_3 opcionalmente sustituido;
- R_4 y R_5 , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo C_1-C_6 , lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo alquenilo C_2-C_6 , lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo cicloalquilo C_3-C_6 opcionalmente sustituido; un grupo hidroxilo; un grupo arilo opcionalmente sustituido; un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido; un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido;
- R_4 y R_5 pueden individualmente formar un ciclo junto con R_2 ;
- X representa un átomo de nitrógeno;
- Z representa un átomo de carbono o un átomo de azufre;
- m representa un número que varía de 1 a 5;
- n y p representan un número que varía de 0 a 3;
- q tiene un valor de 1;
- Y representa un anión fosfito $H_2PO_3^-$;
- s tiene un valor de 1 para Z = carbono o un valor de 2 para Z = azufre,

50 para el control de hongos y bacterias fitopatógenos.

En particular, un objeto de la presente invención se refiere al uso de compuestos con una estructura que tiene la fórmula general (I) para el control de hongos y bacterias fitopatógenos mediante estimulación de los sistemas de defensa naturales y la inducción de resistencia en las plantas por sí mismas.

55 En particular, el uso de los compuestos que tienen la fórmula general (I) para el control de hongos fitopatógenos es terapéutico y/o preventivo.

ES 2 604 462 T3

- Un grupo alquilo C_1-C_{26} , se refiere a un grupo alquilo C_1-C_{26} , lineal o ramificado, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, iguales o diferentes;
- 5 Preferentemente, el alquilo C_1-C_{26} se selecciona entre metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, caprilo, laurilo, estearilo, eicosilo, hexacosilo.
- Un grupo haloalquilo C_1-C_{26} , se refiere a un grupo alquilo, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halógeno, iguales o diferentes.
- 10 Preferentemente el grupo haloalquilo C_1-C_{26} se selecciona entre fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, triclorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, 2,2,3,3-tetrafluoropropilo, 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo, perfluoro-octanilo, perfluorododecilo.
- 15 Un grupo alcoxilo C_1-C_{26} , se refiere a un grupo alcoxilo C_1-C_{26} en el que la porción alifática es un grupo alquilo C_1-C_{26} , tal como se ha definido anteriormente.
- Preferentemente, el grupo alcoxilo C_1-C_{26} se selecciona entre metoxilo, etoxilo, isopropoxilo, ciclopropilmetoxilo, lauriloxilo.
- 20 Un grupo tioalquilo C_1-C_{26} , se refiere a un grupo tioalquilo C_1-C_{26} , en el que la porción alifática es un grupo alquilo C_1-C_{26} , tal como se ha definido anteriormente.
- Preferentemente, el grupo tioalquilo C_1-C_{26} se selecciona entre tiometilo, tioetilo, tiolaurilo, tiocaprilo.
- 25 Un grupo alqueno C_2-C_{26} , se refiere a un grupo alqueno C_2-C_{26} , lineal o ramificado, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, iguales o diferentes;
- Preferentemente, el grupo alqueno C_2-C_{26} se selecciona entre etenilo, propenilo, butenilo, 1-decenilo, 8-heptadecenilo, 8,11,14-heptadecatrienilo, 8,11-heptadecadienilo.
- 30 Un grupo alquino C_2-C_{26} se refiere a un grupo alquino C_7-C_{26} , lineal o ramificado, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, iguales o diferentes;
- 35 Preferentemente, el grupo alquino C_2-C_{26} se selecciona entre etinilo, propargilo, 1-dodecinilo, 1-octadecinilo.
- Un grupo cicloalquilo C_3-C_{30} opcionalmente condensado se refiere a un grupo cicloalquilo cuyo anillo consiste en 3-30 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, iguales o diferentes.
- 40 Preferentemente, el grupo cicloalquilo C_3-C_{30} se selecciona entre ciclopropilo, 2,2-diclorociclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, decalina, abietilo.
- Un grupo cicloalquilo C_{17} condensado del tipo esteroide se refiere a un grupo esteroide que consiste en 17 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, iguales o diferentes.
- 45 Preferentemente, el grupo cicloalquilo C_{17} condensado se selecciona entre colanilo o quenodesoxicolanilo, o ursodesoxicolanilo, o desoxicolanilo, o isodesoxicolanilo o litocolanilo.
- Un grupo cicloalcoxilo C_3-C_{30} se refiere a un grupo cicloalcoxilo C_3-C_{30} , en el que la porción alifática es un grupo cicloalquilo C_3-C_{30} tal como se ha definido anteriormente.
- 50 Preferentemente, el grupo cicloalcoxilo C_3-C_{30} se selecciona entre ciclopentoxi, ciclohexiloxi, colesterilo.
- Un grupo alquil(C_1-C_{26})amina o un grupo dialquil(C_2-C_{26})amina se refiere a un grupo alquilamina o dialquilamina en el que la porción alifática es, respectivamente, un grupo alquilo C_1-C_{26} o dos grupos alquilo C_1-C_{13} tal como se ha definido previamente.
- 55 Preferentemente, el grupo alquil(C_1-C_{26})amina o el grupo dialquil(C_2-C_{26})amina se selecciona entre metilamina, dimetilamina, etilamina, isopropilamina, dibutilamina, dicotilamina, hexadecilamina, didecilamina.
- 60 Un grupo arilo se refiere a un grupo aromático carbocíclico opcionalmente sustituido con uno o más grupos, iguales o diferentes.
- Preferentemente, el grupo arilo se selecciona entre fenilo, naftilo, fenantrilo.
- 65 Un grupo heteroarilo se refiere a un grupo aromático heterocíclico penta- o hexa-atómico también benzocondensado o heterobicíclico, que contiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno, azufre, opcionalmente

sustituido con uno o más grupos, iguales o diferentes.

Preferentemente, el grupo heteroarilo se selecciona entre piridina, pirimidina, piridazina, pirazina, triazina, tetrazina, quinolina, quinoxalina, quinazolina, furano, tiofeno, pirrol, oxazol, tiazol, isoxazol, isotiazol, oxadiazol, tiadiazol, pirazol, imidazol, triazol, tetrazol, indol, benzofurano, benzotiofeno, benzoxazol, benzotiazol, benzoxadiazol, benzotiadiazol, benzopirazol, bencimidazol, benzotriazol, triazolpiridina, triazolpirimidina, tiazoltriazol, cumarina.

Un grupo heterocíclico se refiere a un anillo, saturado o insaturado, con de tres a doce miembros que contiene al menos un heteroátomo seleccionado entre nitrógeno, oxígeno, azufre, opcionalmente condensado con otro anillo aromático o no aromático

Preferentemente, el grupo heterocíclico se selecciona entre pirrolidina, piperidina, dihidropiridina, piperazina, 2,6-dicetopiperazina, 2-cetoazetidina, morfolina, tiazina, indolina.

Un grupo C₆-C₁₂, lineal o cíclico, del tipo sacárido se refiere a un grupo carbohidrato en forma abierta o cerrada.

Preferentemente, el grupo C₆-C₁₂, lineal o cíclico, se selecciona entre gluconilo, glucopiranosilo, β-D-fructofuranosil-α-D-glucopiranosilo, 4-O-β-D-galactopiranosil-D-glucosilo.

"Opcionalmente sustituido" significa, en todas las partes de la solicitud de patente, uno o más sustituyentes, iguales o diferentes, seleccionados entre los siguientes grupos: átomos de halógeno; alquilos C₁-C₆, alcoxilos C₁-C₆ y alquiltios C₁-C₆, sustituidos a su vez con átomos de halógeno; alquilcarbonilos C₁-C₆ y alcoxicarbonilos C₁-C₆, opcionalmente halogenados; aminocarbonilos, alquil(C₁-C₆)aminocarbonilos, dialquil(C₂-C₁₂)aminocarbonilos, opcionalmente halogenados; carboxilo; alquil(C₁-C₆)carboniloxis opcionalmente halogenados; ciano; nitro; formilo; hidroxilo; amino; arilo y heteroarilo opcionalmente sustituidos.

Ejemplos de compuestos que tienen la fórmula general (I) que son interesantes por su actividad son:

- Fosfito ácido de colina;
- Fosfito ácido de laurilcolina;
-
- Fosfito ácido de cocamidopropilcolina;
- Fosfito ácido de estearilcolina;
- Fosfito ácido de colesterilcarbonilamidopropilcolina;
- Fosfito ácido de colanilamidopropilcolina;
- Fosfito ácido de quenodesoxicolanilamidopropilcolina;
- Fosfito ácido de N,N-dimetil,N-laurilamidopropil[L]valinol;
- Fosfito ácido de N,N-dimetil,N-lauril[L]valinol;
- Fosfito ácido de N-lauril,N-metil[L]2-pirrolidinometanol;
- Fosfito ácido del éster metílico de cocamidopropilbetaína;
- Fosfito ácido del éster cetílico de betaína;
- Fosfito ácido del éster metílico de colanilamidopropilbetaína;
- Fosfito ácido del éster metílico de carnitina;

El solicitante ha descubierto ahora sorprendentemente que las sales cuaternarias que tienen la fórmula (I), en la que Y representa un anión fosfito H₂PO₃⁻ tienen una actividad sorprendentemente mayor que la esperada que se deriva del anión, el cual es conocido en la literatura por tener su propia eficacia biológica, y el catión cuaternario relativo, lo que demuestra la sinergia entre el par iónico de compuestos que tienen la fórmula general (I) en la que q tiene un valor de 1 para X = nitrógeno.

Por tanto, se ha encontrado un efecto sinérgico inesperado entre el componente catiónico y el componente aniónico de las sales cuaternarias que tiene la fórmula (I) en la que Y representa un anión fosfito H₂PO₃⁻ y q tiene un valor de

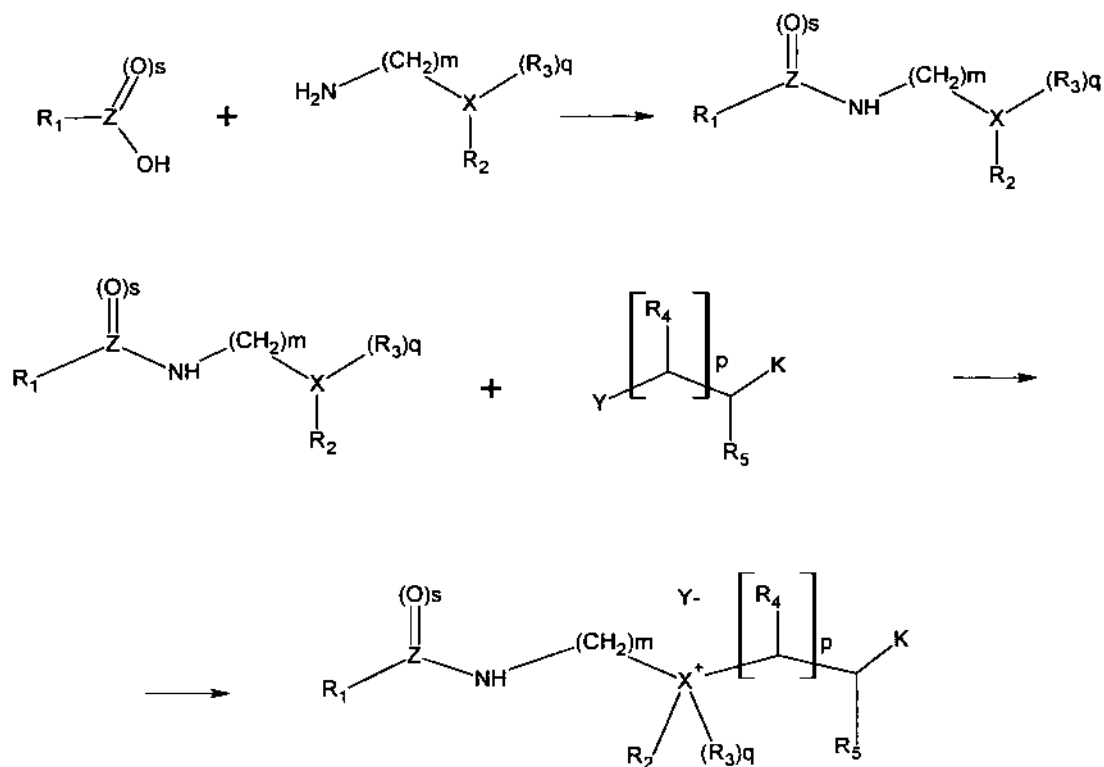
1 para X = nitrógeno.

Los compuestos que tienen la fórmula (I) se pueden preparar tal como se describe a continuación.

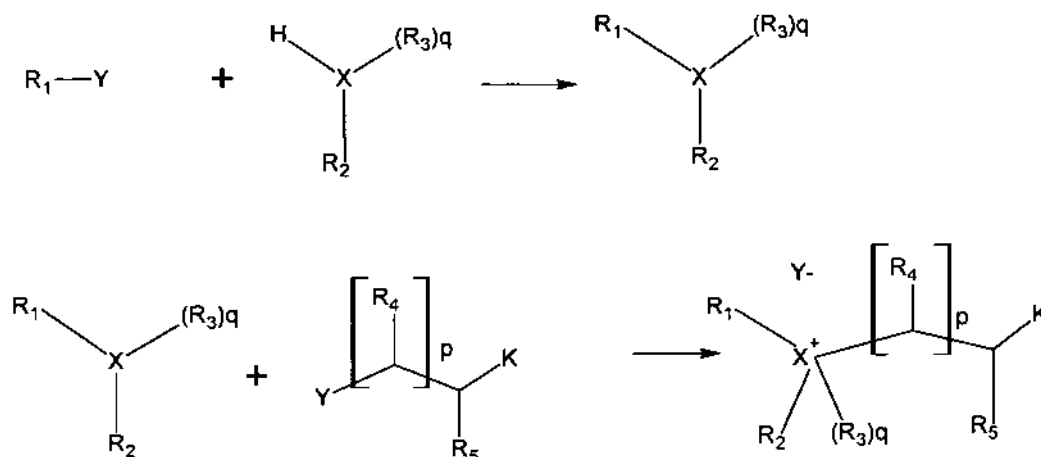
- 5 Compuestos intermedios de fórmula (I) en la que Y tiene el significado de un anión Cl⁻ o Br⁻, y cuando R₁ tiene los significados definidos anteriormente con la exclusión de un grupo alcoxilo C₁-C₂₆, o un grupo alquiltio C₁-C₂₆ o un grupo cicloalcoxilo C₃-C₃₀, o un grupo alquil(C₁-C₂₆)amina, o un grupo dialquil(C₂-C₂₆)amina, teniendo las sales cuaternarias la fórmula (I) se pueden obtener fácilmente de acuerdo con el esquema de reacción A para n distinto de 0 y de acuerdo con el esquema de reacción B para n = 0:

10

Esquema A



Esquema B



en la que K, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, X, Z, m, p, q y s tienen los significados definidos anteriormente e Y representa un grupo saliente tal como un átomo de cloro o un átomo de bromo que puede llegar a ser también el contraíón del producto intermedio.

5 Las sales cuaternarias que tienen la fórmula general (I), de acuerdo con el esquema de reacción A, para X = nitrógeno, se pueden obtener mediante condensación de la N',N'-dialquilamina-N-alkilamina adecuada con un ácido carboxílico con un residuo R₁ adecuado, y un agente de condensación, opcionalmente en presencia de una base en un disolvente orgánico o acuoso, de acuerdo con métodos bien conocidos en la técnica, por ejemplo, en *Comprehensive Organic Transformations* 1989, R.C. Larock, de modo que se forma la amida correspondiente.

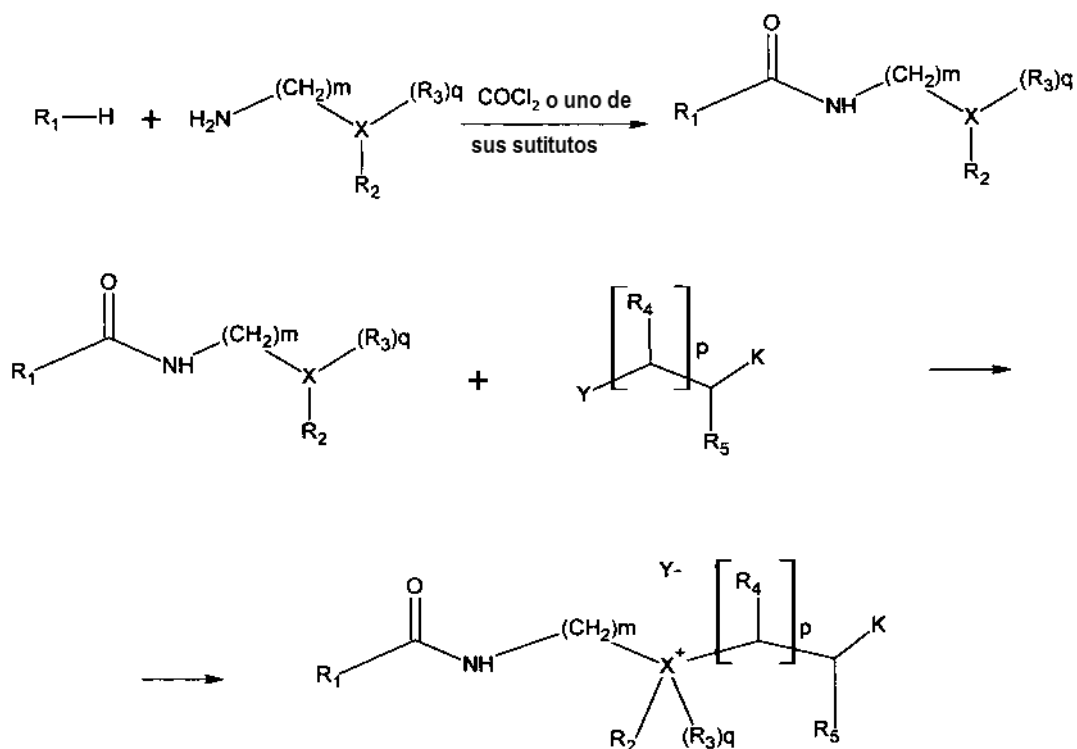
10 El intermedio así obtenido se somete posteriormente a alquilación mediante reacción con el haluro adecuado, en agua o en un disolvente orgánico, a temperaturas que varían desde temperatura ambiente hasta 100 °C, manteniendo el pH a valores de aproximadamente 7,5, mediante la adición controlada de una solución de una base fuerte.

15 Las sales cuaternarias que tienen la fórmula general (I), de acuerdo con el esquema de reacción B, para X = nitrógeno, se pueden obtener mediante alquilación de una N',N'-dialquilamina-N-alkilamina adecuada con el residuo R₁ deseado que tienen un grupo saliente Y, en presencia de una base en un disolvente orgánico o acuoso, de acuerdo con métodos bien conocidos en la técnica, por ejemplo, en *Comprehensive Organic Transformations* 20 1989, R.C. Larock, de modo que se forma la amina terciaria correspondiente.

25 El intermedio así obtenido se somete posteriormente a alquilación de nuevo mediante reacción con el haluro adecuado, en agua o en un disolvente orgánico, a temperaturas que varían desde temperatura ambiente hasta 100 °C, manteniendo el pH a valores de aproximadamente 7,5, mediante la adición controlada de una solución de una base fuerte.

30 Las sales cuaternarias intermedias que tienen la fórmula (I), cuando Y tiene el significado de un anión Cl⁻ o Br⁻ y cuando R₁ tiene los significados de un grupo alcoxilo C₁-C₂₆, o un grupo alquiltio C₁-C₂₆ o un grupo cicloalcoxilo C₃-C₃₀, o un grupo alquil(C₁-C₂₆)amina, o un grupo dialquil(C₂-C₂₆)amina, se pueden obtener fácilmente de acuerdo con el esquema de reacción C para n distinto de 0:

Esquema C

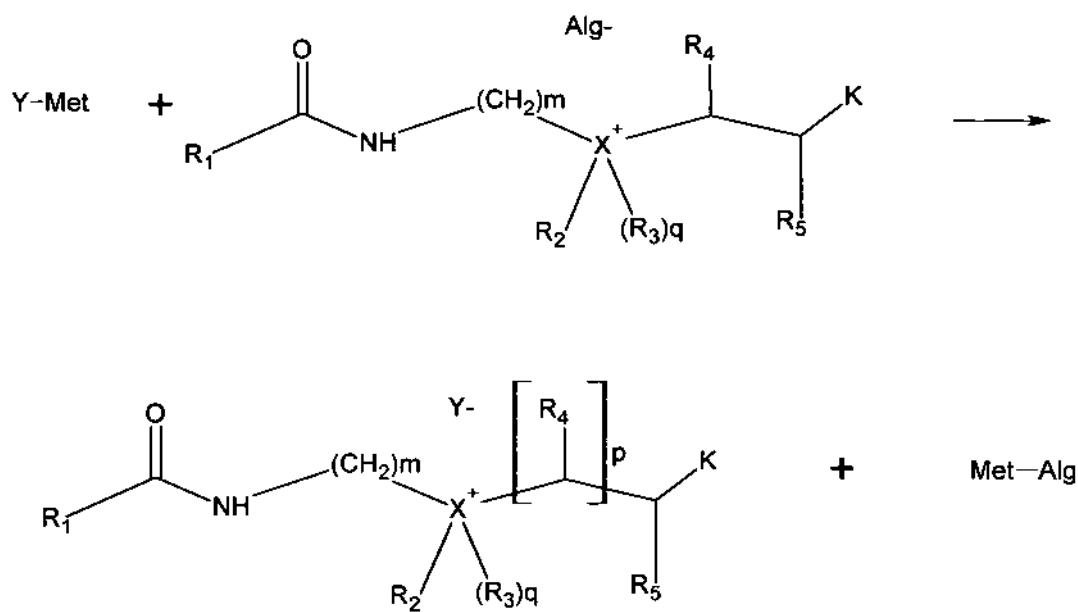


en la que K, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, X, Z, m, p, q y s tienen los significados definidos anteriormente e Y representa un grupo saliente tal como un átomo de cloro o un átomo de bromo que llega a ser el contraíón del producto intermedio.

35

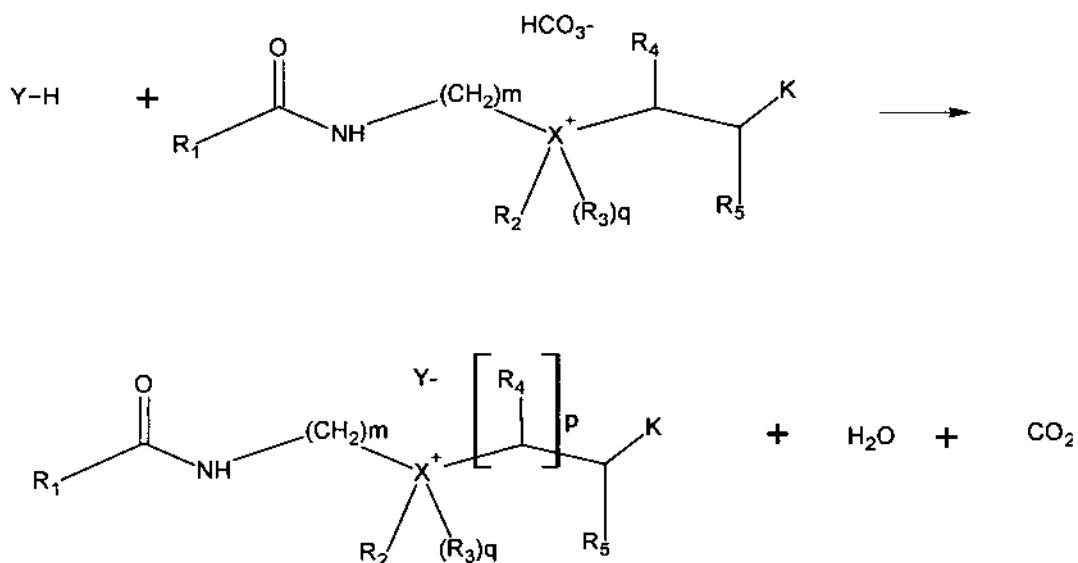
- Las sales cuaternarias que tienen la fórmula general (I), de acuerdo con el esquema de reacción C, para X = nitrógeno, se pueden obtener mediante reacción de una N',N'-dialquilamina-N-alquilamina adecuada con el residuo R₁ deseado que tiene una función alcohólica, o trialcohólica, o amínica cuando R₁ tiene los significados de un grupo alcoxilo C₁-C₂₆, o un grupo cicloalcoxilo C₃-C₃₀, o un grupo alquiltio C₁-C₂₆, o un grupo alquil(C₁-C₂₆)amina, o un grupo dialquil(C₂-C₂₆)amina, respectivamente, en presencia de fosgeno o uno de sus sustitutos funcionales tal como, por ejemplo, difosgeno, trifosgeno, 1,1'-carbonildiimidazol, en un disolvente orgánico o acuoso, de acuerdo con métodos bien conocidos en la técnica, por ejemplo, en *Comprehensive Organic Transformations* 1989, R.C. Larock, de modo que se forma el carbamato, tiocarbamato o urea correspondiente.
- 5 El intermedio así obtenido se somete posteriormente a alquilación de nuevo mediante reacción con el haluro adecuado, en agua o en un disolvente orgánico, a temperaturas que varían desde temperatura ambiente hasta 100 °C, manteniendo el pH a valores de aproximadamente 7,5, mediante la adición controlada de una solución de una base fuerte.
- 10 Los compuestos fosfato de fórmula (I) se pueden preparar a partir de compuestos de fórmula (I) en los que Y tiene el significado de un anión Cl⁻ o Br⁻, mediante intercambio de las sales alcalinas tal como, por ejemplo, de sodio y potasio, de los ácidos YH adecuados, con los haluros de los cationes cuaternarios sintetizados tal como se describe anteriormente, de acuerdo con el esquema de reacción D:

Esquema D



- en la que K, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, X, Z, m, p, q y s tienen los significados definidos anteriormente e Y representa el residuo ácido que actúa como contraión del producto final.
- 25 De modo alternativo, las sales cuaternarias que tienen la fórmula general (I), para Y distinto de HCO₃⁻, se pueden obtener fácilmente mediante la salificación molar apropiada del ácido YH con los bicarbonatos de los cationes cuaternarios relativos, de acuerdo con el esquema de reacción E:

Esquema E



en la que K, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, X, Z, m, p, q y s tienen los significados definidos anteriormente e Y representa el residuo ácido que llega a ser el contraión del producto final.

5 Las reacciones se pueden llevar a cabo de modo conveniente en un disolvente acuoso u orgánico inerte, a una temperatura que varía desde temperatura ambiente hasta el punto de ebullición de la mezcla de reacción, opcionalmente en presencia de una base orgánica o inorgánica.

10 Ejemplos de disolventes preferentes para efectuar la reacción son éteres (etil éter, isopropil éter, tetrahidrofurano, dioxano, dimetoxietano, etc.); ésteres (acetato de etilo, etc.); hidrocarburos clorados (cloruro de metileno, dicloroetano, cloroformo, tetracloruro de carbono, etc.); hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno, xileno, etc.); hidrocarburos alifáticos (hexano, heptano, ciclohexano, etc.); disolventes apróticos dipolares (N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, sulfolano, etc.).

15 Ejemplos de bases inorgánicas preferentes son: hidróxidos, carbonatos de metales alcalinos o alcalino-térreos (sodio, potasio, calcio, etc.).

20 Ejemplos de bases orgánicas preferentes son: piridina, dimetilaminopiridina, aminas alifáticas (triethylamina, etc.), aminas cíclicas (morfolina, piperidina, etc.).

Si los sustituyentes R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ contienen centros isoméricos ópticos o geométricos, los compuestos que tienen la fórmula general (I) pueden estar presentes en todas las formas isoméricas configuracionales posibles.

25 El alcance de la presente invención, por tanto, comprende también el uso de los compuestos que tienen la fórmula general (I) en forma de mezclas isoméricas en cualquier proporción, y también el uso de los isómeros individuales para el control de hongos fitopatógenos en el campo agronómico.

30 Cuando se obtienen de extractos naturales, los compuestos que tienen la fórmula general (I) también pueden estar presentes en mezclas de sus productos homólogos y el alcance de la presente invención incluye, por consiguiente, el uso de los compuestos que tienen la fórmula general (I) como mezclas de sus productos homólogos en cualquier proporción, para el control de hongos y bacterias fitopatógenos en el campo agronómico.

35 Los compuestos que tienen la fórmula general (I) pueden estar presentes también en forma hidratada mediante la coordinación de cualquier número de moléculas de agua, o se pueden obtener en solución acuosa y se pueden usar directamente para fines agronómicos.

40 Las sales cuaternarias que tienen la fórmula general (I) también pueden contener dentro de su estructura, y posiblemente coordinarse con ellos, otros cationes metálicos tal como, por ejemplo, sodio, potasio, cuyo número puede variar con relación al método de preparación usado para la síntesis del compuesto que tiene la fórmula general (I).

El alcance de la presente invención también comprende, por tanto, el uso de dichas soluciones de sales cuaternarias que tienen fórmula general (I), que contienen dichas sales para el control de hongos y bacterias fitopatógenos en el campo agronómico.

5 El alcance de la presente invención también comprende el uso de mezclas de compuestos que tienen la fórmula general (I) en cualquier proporción.

El solicitante ha descubierto también, en la práctica agronómica, que la acción fungicida de los compuestos que tienen la fórmula general (I) es particularmente eficaz cuando se combina con la de otros numerosos principios activos fungicidas, formando así un excelente instrumento para estrategias anti-resistencia, que permiten disminuir adicionalmente las dosificaciones de aplicación y que estimulan las defensas naturales de las plantas.

Los compuestos adicionales con actividad fungicida que se pueden usar junto con los compuestos que tienen la fórmula general (I), en la que q tiene un valor de 1 para X = nitrógeno, de acuerdo con la presente invención, se seleccionan preferentemente entre:

- (1) IR5885, un compuesto dipéptido que se corresponde con mezclas disatereoisoméricas de [S-(R,S)]-[3-(N-isopropoxycarbonilvalinil)-amino]-3-(4-clorofenil)propanoato de metilo en cualquier proporción, con una de las dos formas disatereoisoméricas S-R o R-S tomadas individualmente;
- (2) IR6141, que se corresponde con el N-(fenilacetil)-N-2,6-xilil-R-alaninato de metilo;
- (4) ácido salicílico (SA) o derivados del mismo tales como ácido acetilsalicílico (ASA), sales de cobre del ácido salicílico (SA₂Cu) o (SACu) o del ácido acetilsalicílico (ASA₂Cu); (5) una sal de cobre (I) o de cobre (II), tal como oxiclورو de cobre, hidróxido de cobre, mezcla de Burdeos, sulfato de cobre, o una mezcla de oxiclورو e hidróxido de cobre (Airone);
- (35) Fosetil, que se corresponde con el fosfonato ácido de etilo.
- (36) Fosetil-Al, que se corresponde con el trietilfosfonato de aluminio, conocido más comúnmente con el nombre comercial de Aliette.

Los compuestos (1) se describen en la solicitud de patente italiana N.º MI98A002583.
 El compuesto (2) se describe en la solicitud de patente WO 98/26654 A2.
 Los compuestos (4) son productos comerciales y sus sales de cobre se describen en la solicitud de patente italiana N.º MI 2001A002430.
 Los compuestos (5) están fácilmente disponibles en el mercado.
 Los compuestos (35) y (36) se describen en "The Pesticide Manual", 1994, Xª edición, *British Crop Protection Council Ed.*, página 530.

Un objeto adicional de la presente invención se refiere, por tanto, a composiciones fungicidas que comprenden una o más sales cuaternarias que tienen la fórmula general (I), para las cuales q tiene un valor de 1 para X =nitrógeno, y a composiciones fungicidas que contienen también otros principios activos.

Composiciones fungicidas preferentes de acuerdo con la presente invención se pueden seleccionar entre:

- Fosfito ácido de colina e IR5885;
- Fosfito ácido de colina e IR6141;
- Fosfito ácido de colina y bentiavalicarbisopropilo;
- Fosfito ácido de colina y ASA₂Cu;
- Fosfito ácido de colina y SA₂Cu;
- Fosfito ácido de colina y SACu;
- Fosfito ácido de colina e iprovalicarb.

Otro objeto de la presente invención se refiere al uso de composiciones fungicidas que comprenden uno o más compuestos que tienen la fórmula general (I), cuando q tiene un valor de 1 para X = nitrógeno, y uno o más compuestos fungicidas seleccionados entre (1), (2), (4), (5), (35) y (36), para el control de hongos fitopatógenos.

Ejemplos de los hongos y bacterias fitopatógenos controlados por los compuestos anteriores que tienen la fórmula general (I) y por las composiciones anteriores, junto con ejemplos de cultivos de aplicación, se indican a continuación con fines puramente ilustrativos y no limitantes:

- *Helminthosporium spp* en cereales;
- *Erysiphe spp* en cereales;
- *Puccinia spp* en cereales;
- *Plasmopara viticola* en vides;
- *Pythium spp* en verduras;
- *Phytophthora spp* en verduras;
- *Rhynchosporium* en cereales;
- *Septoria spp* en cereales;

- *Sphaerotheca fuliginea* en curcubitáceas (por ejemplo, pepinos);
- *Podosphaera leucotricha* en manzanos;
- *Pyricularia oryzae* en arroz;
- *Uncinula necator* en vides;
- 5 - *Venturia spp.* en árboles frutales;
- *Botrytis cinerea* en vides y verduras;
- *Fusarium spp.* en cereales;
- *Alternaria spp.* en árboles frutales y verduras;
- *Cercospora spp.* en remolacha azucarera;
- 10 - *Xantomonas*;
- *Bacillus spp.*

Los compuestos que tienen la fórmula general (I) y mezclas de los mismos con uno o más compuestos fungicidas son capaces de ejercer una acción bactericida/fungicida de naturaleza tanto preventiva como terapéutica y tienen nula o muy baja fitotoxicidad.

La cantidad de compuesto que se ha de aplicar para obtener el efecto deseado puede variar con relación a factores diversos tales como, por ejemplo, el compuesto usado, el cultivo que se va a preservar, el tipo de patógeno, el grado de infección, las condiciones climáticas, el método de aplicación y la formulación adoptada.

Dosis de compuesto que varían de 10 g a 5 Kg por hectárea proporcionan generalmente un control suficiente.

Para usos prácticos en agricultura con frecuencia es conveniente aplicar composiciones fungicidas que contienen uno o más compuestos que tienen la fórmula general (I).

La aplicación de estas composiciones se puede efectuar sobre todas las partes de la planta, por ejemplo sobre las hojas, tallos, ramas y raíces, o sobre las semillas mismas antes de sembrar, o sobre el suelo en el que se cultivan las plantas.

Las composiciones se pueden usar en forma de polvos secos, polvos mojables, concentrados emulsionantes, microemulsiones, pastas, gránulos, soluciones, suspensiones, etc.: la elección del tipo de formulación dependerá del uso específico.

Las composiciones se preparan de un modo conocido, por ejemplo, mediante dilución o disolución de la sustancia activa con un medio disolvente y/o un diluyente sólido, posiblemente en presencia de agentes tensioactivos.

Soportes o diluyentes sólidos que se pueden usar son, por ejemplo: sílice, caolín, bentonita, talco, tierra de diatomeas, dolomita, carbonato de calcio, magnesia, yeso, arcillas, silicatos sintéticos, atapulgita, sepiolita.

Diluyentes líquidos que se pueden usar son, por ejemplo, además del agua, disolventes orgánicos aromáticos (mezclas de alquilbenzoles o xiloles, clorobenceno, etc.), parafinas (fracciones de petróleo), alcoholes (metanol, propanol, butanol, octanol, glicerina, etc.), ésteres (acetato de etilo, acetato de isobutilo, etc.), cetonas (ciclohexanona, acetona, acetofenona, isoforona, etil amil cetona, etc.) amidas (N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona, etc.).

Agentes tensioactivos que se pueden usar son sales de sodio, calcio, trietilamina o trietanolamina, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo, alquilfenoles polietoxilados, ésteres de sorbitol polietoxilados, ligninsulfonatos, etc.

La composición puede contener también aditivos especiales para fines particulares, por ejemplo, agentes de adhesión tales como goma arábiga, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, poliacrilatos, etc.

En las composiciones fungicidas, objeto de la presente invención, la concentración de sustancias activas varía del 0,1 % al 98 % en peso, preferentemente del 0,5 al 90 % en peso.

Si se desea, es posible añadir también principios activos compatibles a las composiciones, objeto de la presente invención, tales como, por ejemplo, fitoreguladores, antibióticos, herbicidas, insecticidas, fertilizantes.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para una mejor comprensión de la invención con fines ilustrativos y no limitantes de la presente invención.

EJEMPLO 1

Preparación de fosfito ácido de colina (Compuesto 1).

Se añaden 20,15 g de bicarbonato de colina en porciones, con enfriamiento, a una solución de 10 g de ácido fosforoso en 3 ml de agua.

Al final de la adición, la mezcla se deja en agitación durante 4 horas y la solución así obtenida se usa como tal.

EJEMPLO 2

5 Preparación de colesterilcarbonilamidopropildimetilamina.

Se añaden 3,41 g de 3-dimetilamino-1-propilamina a una solución de 15 g de cloroformiato de colesterilo en 70 ml de cloruro de metileno y 3,49 ml de trietilamina. La mezcla se deja en agitación a temperatura ambiente durante una noche. El producto obtenido se extrae, se lava con agua, se seca con Na₂SO₄ obteniendo, tras el secado, 15,8 g del compuesto deseado (rendimiento: 92 %). Análisis elemental [% encontrado (teórico)] = C 77,0 (76,8); H 11,9 (11,2); N 5,1 (5,4).

EJEMPLO 3

15 Preparación de cloruro de colesterilcarbonilamidopropilcolina.

Se cargan 12 g de colesterilcarbonilamidopropildimetilamina en 32 ml de agua en un reactor y se añaden 1,9 g de 2-cloroetanol. La mezcla de reacción se calienta lentamente hasta 98 °C. Al cabo de 5 horas, los productos de partida se han consumido completamente y la solución obtenida se usa como tal.

EJEMPLO 4

Preparación de fosfito ácido de colesterilcarbonilamidopropilcolina (Compuesto 2).

25 Se añade gota a gota una solución de 1,61 g de potasa en 2 ml de agua, con enfriamiento, a una solución de 2 g de ácido fosforoso en 2 ml de agua.

La mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente y se añaden 14,45 g de cloruro de colesterilcarbonilamidopropilcolina.

30 Al final de la adición, la mezcla se deja en agitación durante 3 horas y la solución así obtenida se usa como tal.

Se prepararon los siguientes compuestos de modo análogo al descrito en los ejemplos:

35 Tabla 1

Número	Compuesto
3	Fosfito ácido de laurilcolina
4	Fosfito ácido de cocamidopropilcolina
5	Fosfito ácido de estearilcolina
6	Fosfito ácido de N,N-dimetil,N-laurilamidopropil[L]valinol
7	Fosfito ácido del éster metílico de cocamidopropilbetaína
8	Fosfito ácido del éster cetílico de cocamidopropilbetaína
9	Fosfito ácido del éster metílico de carnitina

EJEMPLO 5

40 Determinación de la actividad fungicida frente a la peronospora de la vid (*Plasmopara viticola*). Tabla 2

Se tratan hojas de vid (variedad cultivada Dolcetto), cultivadas en vasos en un entorno acondicionado (20 ± 1 °C, 70 % de humedad relativa) mediante pulverización de ambas caras de las hojas con los compuestos 1 y 2, dispersados en una solución de hidroacetona al 20 % en volumen en acetona.

45 Tras permanecer 24 horas en un entorno acondicionado, las plantas se pulverizaron por ambas caras de las hojas con una suspensión acuosa de conidios de *Plasmopara viticola* (20 000 conidios por cm³).

Las plantas se mantuvieron en un entorno saturado de humedad a 21 °C durante el periodo de incubación del hongo.

50 Al final de este periodo (7 días), se evaluó la actividad fungicida de acuerdo con una escala de evaluación en porcentajes de 0 (planta completamente infectada) a 100 (planta sana).

Tabla 2

Actividad preventiva de 7 días sobre <i>Plasmopara viticola</i> de los compuestos que tienen la fórmula general (I)		
Compuesto N.º	Actividad 1000 ppm*	Actividad 500 ppm*
1 (fosfito ácido de colina)	95	85

Actividad preventiva de 7 días sobre <i>Plasmopara viticola</i> de los compuestos que tienen la fórmula general (I)		
K ₂ HPO ₃	80	45
* las dosis en ppm se refieren a la cantidad de ácido fosforoso equivalente.		

EJEMPLO 6

Determinación de la actividad fungicida frente a la peronospora de la patata (*Phytophthora infestans*). Tabla 3

Se infectaron hojas de plantas de patata, variedad Primura, cultivadas en vasos en un entorno acondicionado (20 ± 1 °C, 70 % de humedad relativa) con una suspensión acuosa de esporas de *Phytophthora infestans* (100 000 esporas por cm³).

Tras permanecer 24 horas en un entorno acondicionado, se pulverizaron ambas caras de las hojas con los productos sometidos a examen disueltos en una solución de hidroacetona al 20 % en acetona (v/v).

Tras el secado las plantas se transfirieron durante el periodo de incubación del hongo (4 días) a un entorno acondicionado al 70 % de humedad relativa y a 24 °C.

Finalmente se evaluó la intensidad de la enfermedad de acuerdo con una escala de evaluación en porcentajes de 100 (planta sana) a 0 (planta completamente infectada).

Tabla 3

Actividad terapéutica de 1 día sobre <i>Phytophthora infestans</i> de los compuestos que tienen la fórmula general (I)	
Compuesto	Actividad
Cloruro de colina	15 (2690 ppm*)
K ₂ HPO ₃	40 (1575 ppm**)
1 (fosfito ácido de colina)	65 ppm**)
* la dosis en ppm se refiere a la cantidad de colina contenida en el Compuesto N.º 1	
** las dosis en ppm se refieren a la cantidad de ácido fosforoso equivalente.	

A partir de los datos indicados en la Tabla 3, es posible afirmar el efecto sinérgico del par iónico presente en el Compuesto N.º 1.

De hecho, cuando la actividad fungicida encontrada experimentalmente (65) es mayor que la esperada (49), calculada considerando la contribución del fosfito potásico y del cloruro de colina y usando la fórmula de Limpel ("Pesticide Science" (1987), vol. 19, páginas 309-315), esta actividad, por tanto, se debe considerar un efecto sinérgico con un factor de sinergia igual a 1,4 (actividad experimental/actividad calculada de acuerdo con Limpel).

EJEMPLO 7

Determinación de la actividad fungicida de mezclas fungicidas frente a la peronospora de la patata (*Phytophthora infestans*). Tabla 4

Se infectaron hojas de plantas de patata, variedad Primura, cultivadas en vasos en un entorno acondicionado (20 ± 1 °C, 70 % de humedad relativa) con una suspensión acuosa de esporas de *Phytophthora infestans* (100 000 esporas por cm³).

Tras permanecer 24 horas en un entorno acondicionado, se pulverizaron ambas caras de las hojas con las mezclas de fungicidas sometidas a examen disueltas en una solución de hidroacetona al 20 % en acetona (v/v).

Tras el secado las plantas se transfirieron durante el periodo de incubación del hongo (4 días) a un entorno acondicionado al 70 % de humedad relativa y a 24 °C.

Finalmente se evaluó la intensidad de la enfermedad de acuerdo con una escala de evaluación en porcentajes de 100 (planta sana) a 0 (planta completamente infectada).

A partir de los datos indicados en las Tablas 4-6, es posible afirmar el efecto sinérgico de las mezclas, compuestas por las mezclas sometidas a examen, en comparación con la eficacia esperada usando la fórmula de Limpel ("Pesticide Science" (1987), vol. 19, páginas 309-315):

$$E = x + y - (xy/100)$$

en la que:

- E es la actividad fungicida esperada, sin efectos sinérgicos, de una mezcla obtenida mezclando g._x del

- compuesto X con g.y del compuesto Y;
- x es la actividad del compuesto X cuando se usa solo a una dosis de g.x;
 - y es la actividad del compuesto Y cuando se usa solo a una dosis de g.y.

5 Cuando la actividad fungicida encontrada experimentalmente es mayor que el valor de E, esta actividad se debe considerar un efecto sinérgico.

Tabla 4

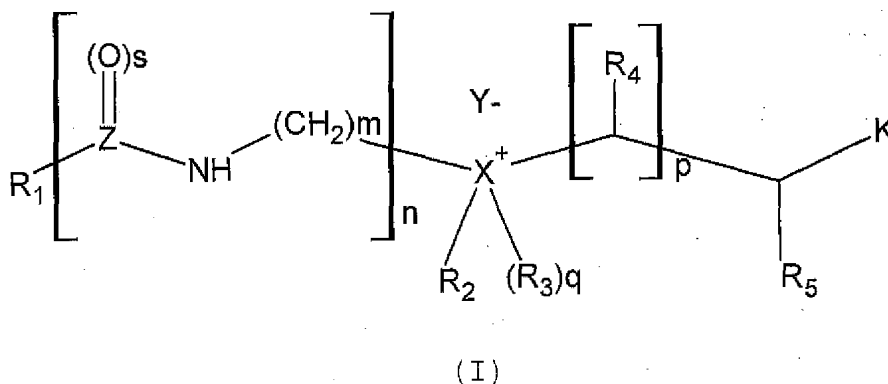
Actividad terapéutica de 1 día frente a *Phytophthora infestans* de mezclas fungicidas que consisten en IR5885 que a 150 ppm (g.x) es 15 (x) con compuestos que tienen la fórmula general (I) cuando q tiene un valor de 1 para X = nitrógeno.

Mezcla	Dosis ppm* (g.y)	Actividad (y)	Actividad de la mezcla de acuerdo con Limpel (E)	Actividad experimental de la mezcla	Factor de sinergia
Mezcla 1. (IR5885 y fosfito ácido de colina, compuesto 1)	1575	65	70,25	98	1,4

* las dosis en ppm se refieren a la cantidad de ácido fosforoso equivalente.

REIVINDICACIONES

1. Compuestos orgánicos que tienen la fórmula general (I),



5

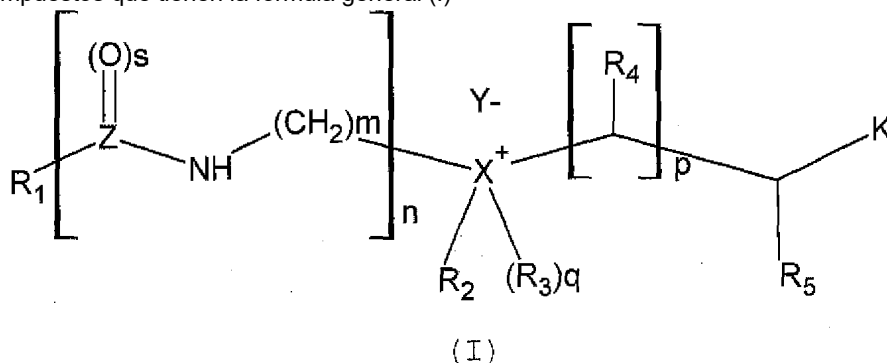
en la que:

- 10 - K representa un grupo CH_2OH o COOR_a ;
- R_a representa un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{26}$, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido;
- R_1 representa un hidrógeno o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{26}$, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo haloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_{26}$, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_{26}$, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo alquiltio $\text{C}_1\text{-C}_{26}$, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{26}$, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo alquinilo $\text{C}_2\text{-C}_{26}$, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ opcionalmente condensado o un grupo cicloalquilo C_{17} condensado del tipo esteroide opcionalmente sustituido; un grupo cicloalcoxilo $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ opcionalmente condensado y opcionalmente sustituido; un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido; un grupo arilo opcionalmente sustituido; un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido; un grupo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$, lineal o cíclico, del tipo sacárido opcionalmente sustituido; un grupo alquil($\text{C}_1\text{-C}_{26}$)amina o un grupo dialquil($\text{C}_2\text{-C}_{26}$)amina, opcionalmente sustituido para n distinto de 0;
- 15 - R_2 y R_3 , iguales o diferentes, representan un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$ opcionalmente sustituido;
- R_4 y R_5 , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo alqueno $\text{C}_2\text{-C}_6$, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_6$ opcionalmente sustituido; un grupo hidroxilo; un grupo arilo opcionalmente sustituido; un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido; un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido;
- 20 - R_4 y R_5 pueden individualmente formar un ciclo junto con R_2 ;
- X representa un átomo de nitrógeno;
- Z representa un átomo de carbono o un átomo de azufre;
- m representa un número que varía de 1 a 5;
- 25 - n y p representan un número que varía de 0 a 3;
- q tiene un valor de 1;
- Y representa un anión fosfito H_2PO_3^- ;
- s tiene un valor de 1 para Z = carbono o un valor de 2 para Z = azufre.

35 2. Los compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados por que se seleccionan entre:

- 40 • Fosfito ácido de colina;
- Fosfito ácido de laurilcolina;
- Fosfito ácido de cocamidopropilcolina;
- Fosfito ácido de estearilcolina;
- Fosfito ácido de colesterilcarbonilamidopropilcolina;
- Fosfito ácido de colanilamidopropilcolina;
- Fosfito ácido de quenodesoxicolanilamidopropilcolina;
- 45 • Fosfito ácido de N,N-dimetil,N-laurilamidopropil[L]valinol;
- Fosfito ácido de N,N-dimetil,N-lauril[L]valinol;
- Fosfito ácido de N-lauril,N-metil[L]2-pirrolidinometanol;
- Fosfito ácido del éster metílico de cocamidopropilbetaína;
- Fosfito ácido del éster cetílico de betaína;
- Fosfito ácido del éster metílico de colanilamidopropilbetaína;
- 50 • Fosfito ácido del éster metílico de carnitina;

3. Uso de los compuestos que tienen la fórmula general (I)



en la que:

- 5 - K representa un grupo CH_2OH o COOR_a ;
 - R_a representa un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{26}$, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido;
 - R_1 representa un hidrógeno o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{26}$, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo haloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_{26}$, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_{26}$, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo alquiltio $\text{C}_1\text{-C}_{26}$, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo alquinilo $\text{C}_2\text{-C}_{26}$, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ opcionalmente condensado o un grupo cicloalquilo C_{17} condensado del tipo esteroide opcionalmente sustituido; un grupo cicloalcoxilo $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ opcionalmente condensado y opcionalmente sustituido; un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido; un grupo arilo opcionalmente sustituido; un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido; un grupo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$, lineal o cíclico, del tipo sacárido opcionalmente sustituido; un grupo alquil($\text{C}_1\text{-C}_{26}$)amina o un grupo dialquil($\text{C}_2\text{-C}_{26}$)amina, opcionalmente sustituido para n distinto de 0;
 - R_2 y R_3 , iguales o diferentes, representan un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$ opcionalmente sustituido;
 - R_4 y R_5 , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo alquenilo $\text{C}_2\text{-C}_6$, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido; un grupo cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_6$ opcionalmente sustituido; un grupo hidroxilo; un grupo arilo opcionalmente sustituido; un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido; un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido; R_4 y R_5 pueden individualmente formar un ciclo junto con R_2 ;
 - X representa un átomo de nitrógeno;
 - Z representa un átomo de carbono o un átomo de azufre;
 25 - m representa un número que varía de 1 a 5;
 - n y p representan un número que varía de 0 a 3;
 - q tiene un valor de 1;
 - Y representa un anión fosfito H_2PO_3^- ;
 30 - s tiene un valor de 1 para Z = carbono o un valor de 2 para Z = azufre, para el control de hongos y bacterias fitopatógenos.

4. Uso de los compuestos de acuerdo con la reivindicación 2 para el control de hongos y bacterias fitopatógenos.

5. Uso de los compuestos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2 para el control de hongos y bacterias fitopatógenos mediante estimulación de los sistemas de defensa naturales de las plantas y la inducción de resistencia en las plantas por sí mismas.

6. Una composición fungicida que comprende uno o más compuestos que tienen la fórmula (I) de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2.

7. La composición de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizada por que contiene otros principios activos.

8. La composición de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizada por que contiene como principios activos adicionales uno de los siguientes productos:

- (1) IR5885, un compuesto dipéptido que se corresponde con mezclas disatereoisoméricas de [S-(R,S)]-[3-(N-isopropoxycarbonilvalinil)-amino]-3-(4-clorofenil)propanoato de metilo en cualquier proporción, con una de las dos formas disatereoisoméricas S-R o R-S tomadas individualmente;
 (2) IR6141, que se corresponde con el N-(fenilacetil)-N-2,6-xilil-R-alaninato de metilo;
 50 (4) ácido salicílico (SA) o derivados del mismo tales como ácido acetilsalicílico (ASA), sales de cobre del ácido salicílico (SA_2Cu) o (SACu) o del ácido acetilsalicílico (ASA_2Cu);
 (5) una sal de cobre (I) o de cobre (II), tal como oxiclورو de cobre, hidróxido de cobre, mezcla de Burdeos, sulfato de cobre, o una mezcla de oxiclورو e hidróxido de cobre (Aironé);
 (35) Fosetil, que se corresponde con el fosfonato ácido de etilo;

(36) Fosetil-Al, que se corresponde con el trietilfosfonato de aluminio, conocido más comúnmente con el nombre comercial de Aliette.

- 5 9. La composición de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizada por que se selecciona entre:
- Fosfito ácido de colina e IR5885;
 - Fosfito ácido de colina e IR6141;
 - Fosfito ácido de colina y bentiavalicarbisopropilo;
 - Fosfito ácido de colina y ASA_2Cu ;
 - 10 Fosfito ácido de colina y SA_2Cu ;
 - Fosfito ácido de colina y $SACu$;
 - Fosfito ácido de colina e iprovalicarb.
- 15 10. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en la que la concentración de principio activo varía del 0,1 % al 98 %, preferentemente del 0,5 % al 90 %.
11. Uso de la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, para el control de hongos y bacterias fitopatógenos.
- 20 12. Uso de la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, para la estimulación de los sistemas de defensa naturales de las plantas frente al estrés biótico y el estrés abiótico y la inducción de resistencia en las plantas por sí mismas.