

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 624**

51 Int. Cl.:

**C07D 277/24** (2006.01)

**C07D 417/04** (2006.01)

**A01N 43/78** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.05.2011 PCT/EP2011/058440**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.12.2011 WO11147815**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2011 E 11723418 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.05.2017 EP 2576529**

54 Título: **Derivados de alcohol heterocíclicos como fungicidas**

30 Prioridad:

**02.06.2010 US 350514 P**  
**27.05.2010 EP 10164141**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.10.2017**

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH**  
**(100.0%)**  
**Alfred-Nobel-Strasse 10**  
**40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**NISING, CARL, FRIEDRICH;**  
**HELMKE, HENDRIK;**  
**CRISTAU, PIERRE;**  
**PERIS, GORKA;**  
**TSUCHIYA, TOMOKI;**  
**WASNAIRE, PIERRE;**  
**BENTING, JÜRGEN;**  
**DAHMEN, PETER y**  
**WACHENDORFF-NEUMANN, ULRIKE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

Observaciones :

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

**ES 2 637 624 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

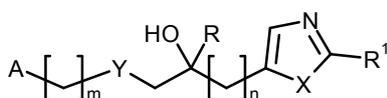
Derivados de alcohol heterocíclicos como fungicidas

5 La presente invención se refiere a nuevos derivados de alcohol heterocíclicos, a procedimientos para la preparación de estos compuestos, a agentes que contienen estos compuestos, así como a su uso como compuestos biológicamente activos, en particular para combatir microorganismos perjudiciales en fitoprotección y en protección de materiales y como reguladores del crecimiento de las plantas.

Ya se sabe que determinados derivados de alcohol heterocíclicos pueden usarse en fitoprotección como fungicidas y/o reguladores del crecimiento (véanse los documentos EP-A 0 395 175, EP-A 0 409 418).

10 Puesto que las demandas ecológicas y económicas sobre los principios activos modernos, por ejemplo, fungicidas, están aumentando constantemente, por ejemplo, con respecto a su espectro de actividad, toxicidad, selectividad, cantidad de aplicación, formación de residuos y fabricación favorable, y puesto que además, por ejemplo, pueden aparecer problemas de resistencia, existe la necesidad constante de desarrollar nuevos agentes fungicidas, que, al menos en algunas áreas, tengan ventajas sobre los conocidos.

Se han descubierto ahora nuevos derivados de alcohol heterocíclicos de la fórmula (I)



(I)

en la que

X representa O o S,

Y representa O, -CH<sub>2</sub>- o un enlace directo,

m representa 0 o 1,

20 n representa 0 o 1,

R representa terc-butilo, isopropilo, 1-clorciclopropilo, 1-fluorciclopropilo, 1-metilciclopropilo, 1-metoxiciclopropilo, 1-metiltiociclopropilo, 1-trifluormetilciclopropilo, (3E)-4-clor-2-metilbut-3-en-2-ilo, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

25 R<sup>1</sup> representa hidrógeno, SH, alquiltio, alcoxi, halógeno, haloalquilo, haloalquiltio, haloalcoxi, ciano, nitro o Si(alquilo)<sub>3</sub>,

A representa en cada caso fenilo o naftilo bisustituido con Z, siendo ambos sustituyentes Z iguales o diferentes,

30 Z representa flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, CH(=NOMe), ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-, i-, s- o t-butilo, trifluorometilo, triclorometilo, difluorometilo, diclorometilo, difluoroclorometilo, metoxi, trifluorometoxi, difluorometoxi, metiltio, trifluorometiltio, o difluorometiltio,

y sus sales agroquímicamente activas.

Las sales obtenidas de este modo presentan asimismo propiedades fungicidas y/o reguladoras del crecimiento de las plantas.

35 Los derivados de alcohol heterocíclicos que pueden usarse según la invención se definen por medio de la fórmula general (I). Definiciones de restos preferentes de las fórmulas mencionadas anteriormente y que se mencionan más adelante se indican a continuación. Estas definiciones tienen validez para los productos finales de la fórmula (I) como, del mismo modo, para todos los productos intermedios (véase también más adelante en "explicaciones de los procedimientos y productos intermedios").

X representa preferentemente S.

40 X representa también preferentemente O.

Y representa preferentemente O.

Y representa también preferentemente -CH<sub>2</sub>-.

Y representa también preferentemente un enlace directo.

45 Y representa de modo particularmente preferente O.

Y representa también de modo particularmente preferente -CH<sub>2</sub>-.

m representa preferentemente 0.

m representa también preferentemente 1.

n representa preferentemente 0.

50 n representa también preferentemente 1.

R representa terc-butilo, isopropilo, 1-clorciclopropilo, 1-fluorciclopropilo, 1-metilciclopropilo, 1-metoxiciclopropilo, 1-metiltiociclopropilo, 1-trifluormetilciclopropilo, (3E)-4-clor-2-metilbut-3-en-2-ilo, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

R<sup>1</sup> representa preferentemente hidrógeno, SH, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o halógeno

R<sup>1</sup> representa de modo particularmente preferente hidrógeno, SH, metiltio, etiltio, metoxi, etoxi, flúor, cloro,

bromo o yodo.

A representa fenilo bisustituido con Z, siendo ambos sustituyentes Z iguales o diferentes.

A representa preferentemente fenilo sustituido en la posición 2 y en la posición 4 con Z, siendo ambos sustituyentes Z iguales o diferentes.

5 A representa también de modo particularmente preferente fenilo sustituido en la posición 3 y en la posición 4 con Z, siendo ambos sustituyentes Z iguales o diferentes.

A representa de modo particularmente preferente fenilo sustituido en la posición 3 y en la posición 5 con Z, siendo ambos sustituyentes Z iguales o diferentes.

10 Z representa flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, CH(=NOMe), ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-, i-, s- o t-butilo, trifluorometilo, triclorometilo, difluorometilo, diclorometilo, difluoroclorometilo, metoxi, trifluorometoxi, difluorometoxi, metiltio, trifluorometiltio, o difluorometiltio.

15 Las definiciones o ejemplificaciones de los restos indicadas anteriormente indicadas en general o en los intervalos de preferencia pueden combinarse discrecionalmente, no obstante, entre sí, como también entre los intervalos y los intervalos de preferencia respectivos. Tienen validez para los productos finales, así como para los precursores y productos intermedios correspondientes. Además, pueden no proceder definiciones individuales.

Son preferentes tales compuestos de la fórmula (I) en los que todos los restos tienen en cada caso los significados preferentes indicados anteriormente.

20 Son particularmente preferentes tales compuestos de la fórmula (I) en los que todos los restos tienen en cada caso los significados particularmente preferentes indicados anteriormente.

Son muy particularmente preferentes tales compuestos de la fórmula (I) en los que todos los restos tienen en cada caso los significados muy particularmente preferentes indicados anteriormente.

Son también preferentes compuestos de la fórmula (I) en la que Y representa oxígeno.

Son también preferentes compuestos de la fórmula (I) en la que Y representa -CH<sub>2</sub>-.

25 Son también preferentes compuestos de la fórmula (I) en la que Y representa un enlace directo.

Son también preferentes compuestos de la fórmula (I) en la que R representa t-butilo.

Son también preferentes compuestos de la fórmula (I) en la que R representa 1-metilciclopropilo.

Son también preferentes compuestos de la fórmula (I) en la que R representa 1-fluorociclopropilo.

Son también preferentes compuestos de la fórmula (I) en la que R representa 1-clorociclopropilo.

30 Son también preferentes compuestos de la fórmula (I) en la que R representa isopropilo.

Son también preferentes compuestos de la fórmula (I) en la que n representa 0.

Son también preferentes compuestos de la fórmula (I) en la que n representa 1.

Son también preferentes compuestos de la fórmula (I) en la que X representa azufre.

Son también preferentes compuestos de la fórmula (I) en la que R<sup>1</sup> representa hidrógeno.

35 Son también preferentes compuestos de la fórmula (I) en la que R<sup>1</sup> representa SH.

Las definiciones de restos mencionadas anteriormente pueden combinarse entre sí de forma discrecional. Además, pueden no proceder definiciones individuales.

En las definiciones de los símbolos dadas en las fórmulas anteriores se usaron términos colectivos que son en general representativos de los siguientes sustituyentes:

40 **Halógeno:** (también en combinaciones tales como haloalquilo, haloalcoxi, etc.) flúor, cloro, bromo y yodo;

**Alquilo:** (también en combinaciones tales como alquiltio, alcoxi, etc.) restos hidrocarburo saturados de cadena lineal o ramificados que tienen 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tal como metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metil-propilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo y 1-etil-2-metilpropilo; heptilo, octilo.

50 **Haloalquilo:** (también en combinaciones tales como haloalquiltio, haloalcoxi, etc.) grupos alquilo de cadena lineal o ramificados con 1 a 8 átomos de carbono (como se ha mencionado anteriormente), en los que en estos grupos algunos o todos los átomos de hidrógeno pueden estar reemplazados por átomos de halógeno tal como se ha mencionado anteriormente, por ejemplo, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, tal como clorometilo, bromometilo, diclorometilo, triclorometilo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorofluorometilo, diclorofluorometilo, clorodifluorometilo, 1-cloroetilo, 1-bromoetilo, 1-fluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-cloro-2-fluoroetilo, 2-cloro-2-difluoroetilo, 2,2-dicloro-2-fluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, pentafluoroetilo y 1,1,1-trifluoroprop-2-ilo;

55 **Alqueno:** restos hidrocarburo insaturados de cadena lineal o ramificados que tienen 2 a 8 átomos de carbono y un enlace doble en cualquier posición, por ejemplo, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, tal como etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 1-metiletenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-1-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-metil-2-propenilo, 2-metil-2-propenilo, 1-pentenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 4-pentenilo, 1-metil-1-butenilo, 2-metil-1-butenilo, 3-metil-1-butenilo, 1-metil-2-butenilo, 2-metil-2-butenilo, 3-metil-2-butenilo, 1-metil-3-butenilo, 2-metil-3-butenilo, 3-metil-3-butenilo, 1,1-dimetil-2-propenilo, 1,2-dimetil-1-propenilo, 1,2-dimetil-2-propenilo, 1-etil-1-propenilo, 1-etil-2-propenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo, 4-hexenilo, 5-hexenilo, 1-metil-1-pentenilo, 2-metil-1-pentenilo, 3-metil-1-pentenilo, 4-metil-1-pentenilo, 1-metil-2-pentenilo, 2-metil-2-pentenilo, 3-metil-2-pentenilo, 4-metil-2-pentenilo, 1-metil-3-pentenilo, 2-metil-3-pentenilo, 3-metil-3-pentenilo, 4-metil-3-pentenilo, 1-metil-4-pentenilo, 2-metil-4-pentenilo, 3-metil-4-pentenilo, 4-metil-4-pentenilo, 1,1-dimetil-2-butenilo, 1,1-dimetil-3-butenilo, 1,2-dimetil-1-butenilo, 1,2-dimetil-2-butenilo, 1,2-dimetil-3-butenilo, 1,3-dimetil-1-butenilo, 1,3-dimetil-2-butenilo, 1,3-dimetil-3-butenilo, 2,2-dimetil-3-butenilo, 2,3-dimetil-1-butenilo, 2,3-dimetil-2-butenilo, 2,3-dimetil-3-butenilo, 3,3-dimetil-1-butenilo, 3,3-dimetil-2-butenilo, 1-etil-1-butenilo, 1-etil-2-butenilo, 1-etil-3-butenilo, 2-etil-1-butenilo, 2-etil-2-butenilo, 2-etil-3-butenilo, 1,1,2-trimetil-2-propenilo, 1-etil-1-metil-2-propenilo, 1-etil-2-metil-1-propenilo y 1-etil-

2-metil-2-propenilo;

**Cicloalquilo:** grupos hidrocarburo monocíclicos saturados con 3 a 8 miembros de anillo de carbono, tales como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo;

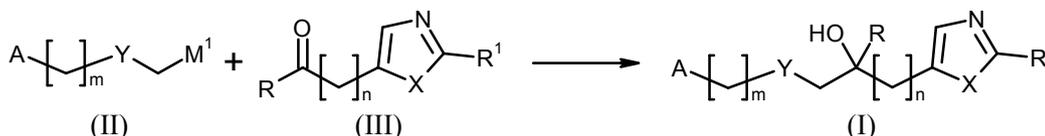
**Arilo:** anillo mono, bi o tricíclico, aromático, no sustituido o sustituido, por ejemplo, fenilo, naftilo, antraceno (antrilo), fenantraceno (fenantrilo).

**Hetarilo:** anillo heterocíclico insaturado de 5 a 7 miembros, no sustituido o sustituido, que contiene hasta 4 átomos de nitrógeno o alternativamente 1 átomo de nitrógeno y hasta 2 heteroátomos adicionales, seleccionados de entre N, O y S: por ejemplo, 2-furilo, 3-furilo, 2-tienilo, 3-tienilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 1-pirrolilo, 3-pirazolilo, 4-pirazolilo, 5-pirazolilo, 1-pirazolilo, 1H-imidazol-2-ilo, 1H-imidazol-4-ilo, 1H-imidazol-5-ilo, 1H-imidazol-1-ilo, 2-oxazolilo, 4-oxazolilo, 5-oxazolilo, 2-tiazolilo, 4-tiazolilo, 5-tiazolilo, 3-isoxazolilo, 4-isoxazolilo, 5-isoxazolilo, 3-isotiazolilo, 4-isotiazolilo, 5-isotiazolilo, 1H-1,2,3-triazol-1-ilo, 1H-1,2,3-triazol-4-ilo, 1H-1,2,3-triazol-5-ilo, 2H-1,2,3-triazol-2-ilo, 2H-1,2,3-triazol-4-ilo, 1H-1,2,4-triazol-3-ilo, 1H-1,2,4-triazol-5-ilo, 1H-1,2,4-triazol-1-ilo, 4H-1,2,4-triazol-3-ilo, 4H-1,2,4-triazol-4-ilo, 1H-tetrazol-1-ilo, 1H-tetrazol-5-ilo, 2H-tetrazol-2-ilo, 2H-tetrazol-5-ilo, 1,2,4-oxadiazol-3-ilo, 1,2,4-oxadiazol-5-ilo, 1,2,4-tiadiazol-3-ilo, 1,2,4-tiadiazol-5-ilo, 1,3,4-oxadiazol-2-ilo, 1,3,4-tiadiazol-2-ilo, 1,2,3-oxadiazol-4-ilo, 1,2,3-oxadiazol-5-ilo, 1,2,3-tiadiazol-4-ilo, 1,2,3-tiadiazol-5-ilo, 1,2,5-oxadiazol-3-ilo, 1,2,5-tiadiazol-3-ilo, 2-piridinilo, 3-piridinilo, 4-piridinilo, 3-piridazinilo, 4-piridazinilo, 2-pirimidinilo, 4-pirimidinilo, 5-pirimidinilo, 2-pirazinilo, 1,3,5-triazin-2-ilo, 1,2,4-triazin-3-ilo, 1,2,4-triazin-5-ilo, 1,2,4-triazin-6-ilo.

**Explicación de los procedimientos y productos intermedios**

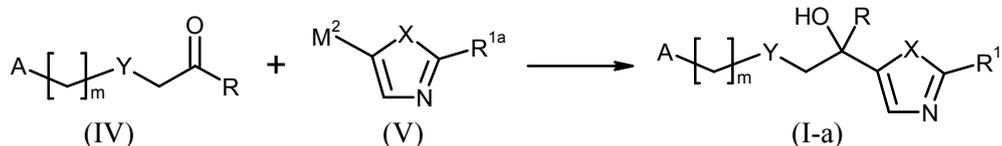
Los derivados de alcohol heterocíclicos de la fórmula (I) pueden prepararse de diferentes maneras (véase el documento EP-A 0 409 418). A continuación se representan primeramente de forma esquemática los procedimientos posibles. Si no se indica lo contrario, los restos mencionados tienen los significados indicados anteriormente.

Esquema 1: Procedimiento A



M<sup>1</sup>: representa un metal o halógeno metálico, por ejemplo, litio, magnesio (Mg-Hal, con Hal = Halógeno), titanio [Ti(OAlq)<sub>3</sub>, con Alq = alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>].

Esquema 2: Procedimiento B (n = 0)

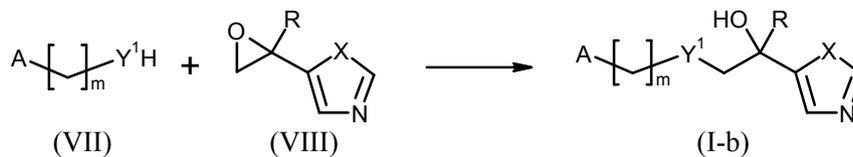


M<sup>2</sup> representa un metal, por ejemplo, litio.

R<sup>1a</sup> representa cloro y Si(alquilo)<sub>3</sub>.

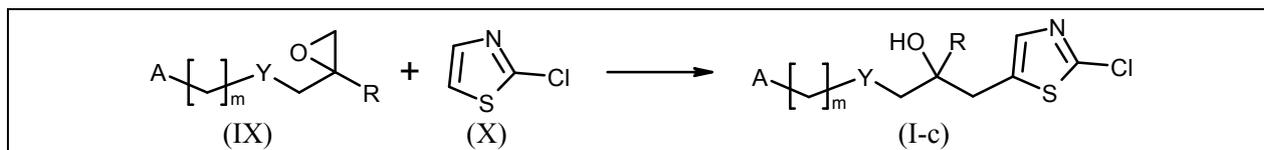
R<sup>1b</sup> representa hidrógeno, cloro y Si(alquilo)<sub>3</sub>.

Esquema 3: Procedimiento C (n = 0, R<sup>1</sup> = H)

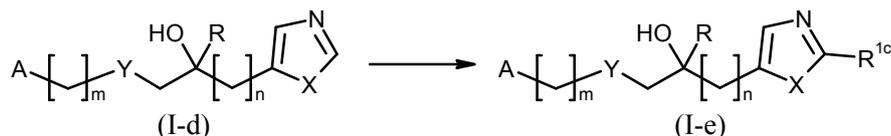


Y<sup>1</sup> representa O.

Esquema 4 Procedimiento D (X = S, n = 1, R<sup>1</sup> = cloro)



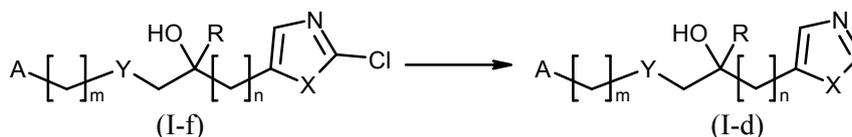
Esquema 5 Procedimiento E



5

R<sup>1c</sup> representa SH, alquiltio, alcoxi, halógeno, haloalquilo, haloalquiltio, haloalcoxi, ciano, nitro.

Esquema 6 Procedimiento F



10

Anteriormente ya se han indicado definiciones de restos preferentes de las fórmulas y los esquemas mencionados anteriormente y que se mencionan más adelante. Estas definiciones no solo tienen validez para los productos finales de la fórmula (I) sino también, del mismo modo, para todos los productos intermedios.

#### Procedimiento A

15 Los compuestos de la fórmula (II) necesarios como materiales de partida para la realización del procedimiento A según la invención son conocidos parcialmente. Pueden prepararse de modo conocido (véase. Z. Anorg. Allg. Chem. 2001, 627, 2408-2412.).

Las cetonas de la fórmula (III) también necesarias como materiales de partida del procedimiento A según la invención son conocidas (véase el documento EP-A 0 409 418).

20 El procedimiento A según la invención se lleva a cabo habitualmente en presencia de un diluyente, por ejemplo, dietil éter, tetrahidrofurano o diclorometano, a temperaturas de -80 °C a +80 °C. El producto obtenido se captura con un donador de protones.

La reacción según la invención se efectúa preferentemente en atmósfera de gas inerte, tal como, en particular, nitrógeno o argón.

#### 25 Procedimiento B

Las cetonas de la fórmula (IV) necesarias como materiales de partida para la realización del procedimiento B según la invención son conocidos parcialmente. Pueden prepararse de un modo conocido (véase EP-A 0 409 418).

Los heterociclos organometálicos de la fórmula (V) también necesarios como materiales de partida del procedimiento B según la invención son conocidos (véanse los documentos EP-A 0 409 418 y EP-A 0 395 175).

30 Para la preparación de heterociclos de la fórmula (V) es ventajoso, dado el caso, proveer la posición 2 de un grupo protector adecuado, por ejemplo, trimetilsililo, para dirigir M<sup>2</sup> a la posición 5. Este grupo protector puede, pero no debe, disociarse antes de la reacción con las cetonas de la fórmula (IV).

El procedimiento B según la invención se lleva a cabo habitualmente en presencia de un diluyente, por ejemplo, tetrahidrofurano o dietil éter, a temperaturas de -120 °C a +80 °C. El producto obtenido se captura con un donador de protones.

35

La reacción según la invención se efectúa preferentemente en atmósfera de gas inerte, tal como, en particular, nitrógeno o argón.

#### Procedimiento C

Los compuestos de la fórmula (VII) necesarios como materiales de partida para la realización del procedimiento C según la invención son conocidos.

Los derivados de oxirano de la fórmula (VIII) también necesarios como materiales de partida del procedimiento C según la invención son conocidos parcialmente.

- 5 El procedimiento C según la invención se lleva a cabo en presencia de un diluyente, por ejemplo, N,N-dimetilformamida, y, dado el caso, en presencia de una base, por ejemplo, hidruro de sodio o carbonato de potasio.

#### Procedimiento D

Los derivados de oxirano de la fórmula (IX) necesarios como materiales de partida para la realización del procedimiento D según la invención son conocidos parcialmente (véase el documento EP-A 0 121 171).

- 10 El 2-cloro-1,3-tiazol (X) es conocido.

Para transformar IX pueden usarse compuestos organometálicos, en particular compuestos de alquil-litio (por ejemplo, n-butil-litio) (véase el documento EP-A 0 395 175).

- 15 El procedimiento D según la invención se lleva a cabo habitualmente en presencia de un diluyente, por ejemplo, tetrahidrofurano o dietil éter, a temperaturas de -120 °C a +80 °C. El producto obtenido se captura con un donador de protones.

La reacción según la invención se efectúa preferentemente en atmósfera de gas inerte, tal como, en particular, nitrógeno o argón.

#### Procedimiento E

- 20 Los compuestos de la fórmula (I-d) preparados en el marco de los procedimientos mencionados anteriormente pueden transformarse posteriormente en los compuestos objetivo de la estructura general (I-e).

Para transformar compuestos de la fórmula (I-d) pueden usarse compuestos organometálicos, en particular, compuestos de alquil-litio (por ejemplo, n-butil-litio) (véase el documento EP-A 906 292).

Los compuestos organometálicos generados como intermedios se transforman habitualmente con un electrófilo (por ejemplo, azufre, halogenuro de alquilo, compuestos interhalógenos) en compuestos objetivo (I-e).

- 25 El procedimiento E según la invención se lleva a cabo habitualmente en presencia de un diluyente, por ejemplo, tetrahidrofurano o dietil éter, a temperaturas de -120 °C a +80 °C. El producto obtenido se captura con un donador de protones.

La reacción según la invención se efectúa preferentemente en atmósfera de gas inerte, tal como, en particular, nitrógeno o argón.

- 30 Procedimiento F

Los compuestos de la fórmula (I-f) preparados en el marco de los procedimientos mencionados anteriormente pueden transformarse posteriormente en los compuestos objetivo de la estructura general (I-d).

Para transformar compuestos de la fórmula (I-f) pueden usarse metales, preferentemente cinc (véase el documento EP-A 0 395 175).

- 35 El procedimiento F según la invención se lleva a cabo habitualmente en presencia de un diluyente, por ejemplo, tetrahidrofurano o también ácidos orgánicos, por ejemplo, ácido acético, a temperaturas de -120 °C a +150 °C.

Los derivados de alcohol heterocíclicos según la invención de la fórmula general (I) pueden transformarse en sales de adición de ácidos o complejos de sales metálicas.

- 40 Para la preparación de sales de adición de ácidos de los compuestos de la fórmula general (I) toleradas fisiológicamente pueden considerarse, preferentemente, los ácidos siguientes: ácidos halohídricos, tales como, por ejemplo, ácido clorhídrico y ácido bromhídrico, en particular ácido clorhídrico, además de ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácidos carboxílicos y ácidos hidroxicarboxílicos monofuncionales y difuncionales, tales como, por ejemplo, ácido acético, ácido maleico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido salicílico, ácido sórbico, ácido láctico y ácidos sulfónicos, tales como, por ejemplo, ácido toluenosulfónico y ácido 1,5-naftalenodisulfónico.

- 45 Las sales de adición de ácidos de los compuestos de la fórmula general (I) pueden obtenerse de un modo sencillo según procedimientos habituales de formación de sales, por ejemplo, mediante disolución de un compuesto de la fórmula general (I) en un disolvente inerte adecuado y adición del ácido, por ejemplo, ácido clorhídrico, y de un modo conocido, por ejemplo, mediante separación por filtración, se aísla y, dado el caso, se purifica mediante lavado con un disolvente orgánico inerte.

- 50 Para la preparación de complejos de sales metálicas de los compuestos de la fórmula general (I) pueden considerarse sales de metales de los grupos principales II a IV y de los subgrupos I y II, así como IV a VIII del sistema periódico, pudiendo mencionarse, por ejemplo, cobre, cinc, manganeso, magnesio, estaño, hierro y níquel.

Como aniones de las sales se consideran los que derivan preferentemente de los ácidos siguientes: ácidos

halohidricos, tales como, por ejemplo, ácido clorhídrico y ácido bromhídrico, además de ácido fosfórico, ácido nítrico y ácido sulfúrico.

Los complejos de sales metálicas de compuestos de la fórmula general (I) pueden obtenerse de un modo sencillo según procedimientos habituales, por ejemplo, disolviendo las sales metálicas en alcohol, por ejemplo, etanol y añadiendo el compuesto de la fórmula general I. Se pueden aislar los complejos de sales metálicas de un modo conocido, por ejemplo, mediante separación por filtración y, dado el caso, purificarlos mediante recristalización.

La presente invención se refiere además a un agente fitoprotector para combatir microorganismos no deseados, en particular hongos no deseados, que comprende los principios activos según la invención. Se trata, preferentemente, de agentes fungicidas que comprenden coadyuvantes, disolventes, vehículos, tensioactivos o diluyentes adecuados para su uso en agricultura.

Además, la invención se refiere a un procedimiento para combatir microorganismos no deseados, caracterizado porque se aplican los principios activos según la invención sobre hongos fitopatógenos y/o sobre su hábitat.

Según la invención, vehículo significa una sustancia, natural o sintética, orgánica o inorgánica, con la que se mezcla o se une el principio activo para mejorar la aplicabilidad, en particular para la aplicación a las plantas o partes de las plantas o semillas. El vehículo, que puede ser sólido o líquido, es generalmente inerte y debe ser adecuado para usar en agricultura.

Como vehículos sólidos o líquidos se consideran: por ejemplo, sales de amonio y minerales naturales en polvo tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y minerales sintéticos en polvo, tales como ácido silícico muy disperso, óxido de aluminio y silicatos naturales o sintéticos, resinas, fertilizantes sólidos, agua, alcoholes, en particular butanol, disolventes orgánicos, aceites minerales y vegetales, así como derivados de los mismos. También pueden usarse mezclas de dichos vehículos. Como vehículos sólidos para gránulos se consideran: por ejemplo, rocas naturales quebradas y fraccionadas tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita y gránulos sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas, así como gránulos de material orgánico como papel, serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y varas de tabaco.

Como diluyentes o vehículos gaseosos licuados se consideran los líquidos que son gaseosos a temperatura ambiente y a presión normal, por ejemplo, propulsores para aerosoles, tales como hidrocarburos halogenados, y también butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono.

En las formulaciones pueden usarse agentes de adherencia tales como carboximetilcelulosa y polímeros naturales y sintéticos en forma de polvos, gránulos o látex, tales como goma arábica, alcohol de polivinilo, acetato de polivinilo así como fosfolípidos naturales tales como cefalinas y lecitinas, y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos posibles son aceites minerales y vegetales.

En caso de usar agua como diluyente también es posible usar, por ejemplo, disolventes orgánicos como codisolventes. Como disolventes líquidos se consideran esencialmente: compuestos aromáticos, tales como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o diclorometano, hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo, fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes tales como butanol o glicol y también sus éteres y ésteres, cetonas, tales como acetona, metilacetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua.

Los agentes según la invención pueden comprender adicionalmente otros componentes, tales como, por ejemplo, tensioactivos. Como tensioactivos se consideran los emulsionantes y/o formadores de espuma, agentes dispersantes o humectantes que tienen propiedades iónicas o no iónicas, o mezclas de estos tensioactivos. Ejemplos de los mismos son sales de poli(ácido acrílico), sales de ácido lignosulfónico, sales de ácido fenolsulfónico o ácido naftalenosulfónico, de óxido de etileno con alcoholes grasos o con ácidos grasos o con aminas grasas, fenoles sustituidos (preferentemente alquilfenoles o arilfenoles), sales de ésteres sulfosuccínicos, derivados de taurina (preferentemente taurato de alquilo), ésteres fosfóricos de alcoholes o fenoles polietoxilados, ésteres grasos de polioles, y derivados de los compuestos que contienen sulfatos, sulfonatos y fosfatos, por ejemplo, alquilarilpoliglicoléter, alquilsulfonato, alquilsulfato, arilsulfonato, hidrolizados de proteína, lejías de lignosulfito y metilcelulosa. La presencia de un tensioactivo es necesaria, si una de los principios activos y/o uno de los vehículos inertes no es soluble en agua y la aplicación se realiza en agua. La proporción de tensioactivos varía entre el 5 y el 40 por ciento en peso de los agentes según la invención.

Es posible usar colorantes tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio y azul de Prusia, y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, colorantes azoicos y colorantes de ftalocianina metálica, y oligonutrientes tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

Dado el caso, puede incluirse también otros componentes adicionales, por ejemplo, coloides protectores, aglutinantes, pegamentos, espesantes, agentes tixotrópicos, coadyuvantes de la penetración, estabilizantes, secuestrantes, complejantes. En general, los principios activos pueden combinarse con cualquier aditivo sólido o líquido de uso habitual para fines de formulación.

Los agentes y formulaciones según la invención contienen, en general, entre el 0,05 y el 99 % en peso, entre el 0,01 y el 98 % en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 95 % en peso, de modo particularmente preferente entre el 0,5 y el 90 % en peso de principio activo, de modo muy particularmente preferente entre el 10 y el 70 por ciento en peso.

Los principios activos o agentes según la invención pueden usarse como tales o, dependiendo de sus propiedades físicas y/o químicas respectivas, en forma de sus formulaciones o formas de uso preparadas a partir de ellas, tales como aerosoles, suspensiones en cápsulas, concentrados de niebla fría, concentrados de niebla caliente, gránulos encapsulados, gránulos finos, concentrados fluidizables para el tratamiento de semillas, soluciones listas para su

5 uso, polvos espolvoreables, concentrados emulsionables, emulsiones de aceite en agua, emulsiones de agua en aceite, macrogránulos, microgránulos, polvos dispersables en aceite, concentrados fluidizables miscibles en aceite, líquidos miscibles en aceite, espumas, pastas, semillas recubiertas de plaguicida, concentrados de suspensiones, concentrados de suspoemulsión, concentrados solubles, suspensiones, polvos humectables, polvos, agentes de espolvoreo y gránulos solubles, gránulos o comprimidos hidrosolubles, polvos hidrosolubles para el tratamiento de semillas, polvos humectables, sustancias naturales y sintéticas impregnadas con principio activo, así como microencapsulaciones en sustancias poliméricas y en materiales recubiertos para semillas, así como formulaciones ULV de niebla caliente y niebla fría.

10 Las formulaciones mencionadas pueden prepararse de un modo conocido por sí mismo, por ejemplo, mezclando los principios activos con al menos un diluyente habitual, un disolvente o agente de dilución, un emulsionante, un agente dispersante y/o de unión o fijador, un humectante, un repelente de agua, dado el caso secantes y estabilizadores UV y dado el caso colorantes y pigmentos, antiespumantes, conservantes, espesantes secundarios, adhesivos, giberelinas y otros coadyuvantes de procesamiento.

15 Los agentes según la invención comprenden no solo formulaciones ya preparadas para su uso y que pueden aplicarse sobre las plantas o las semillas usando un aparato adecuado, sino también concentrados comerciales que pueden diluirse con agua antes de su uso.

20 Los principios activos según la invención pueden presentarse como tales o en sus formulaciones (comerciales) y también en sus formas de uso preparadas a partir de estas formulaciones como mezcla con otros principios activos (conocidos), tales como insecticidas, atrayentes, esterilizantes, bactericidas, acaricidas, nematocidas, fungicidas, reguladores del crecimiento, herbicidas, fertilizantes, protectores y/o semioquímicos.

25 El tratamiento según la invención de las plantas y partes de las plantas con los principios activos o agentes se realiza directamente o por acción sobre sus alrededores, hábitat o espacio de almacenamiento usando procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo, mediante inmersión, pulverización, atomización, irrigación, evaporación, espolvoreado, nebulización, dispersión, espumación, embadurnado, esparcido, vertido (empapamiento), riego por goteo, en el caso de material de reproducción, en particular en el caso de semillas, además como un polvo para el tratamiento de semillas en seco, una solución para el tratamiento de semillas en húmedo, un polvo soluble en agua para el tratamiento como suspensión, por incrustación, por recubrimientos con una o varias capas, etc. Es posible, además, la aplicación de los principios activos mediante el procedimiento por volumen ultra bajo o la inyección en el suelo de la preparación de principios activos o de los principios activos mismos.

30 La invención comprende además un procedimiento para tratar semillas.

35 La invención se refiere, además, a semillas tratadas según uno de los procedimientos descritos en el párrafo anterior. Las semillas según la invención se usan en procedimientos para la protección de semillas frente a microorganismos no deseados. En los mismos se usan semillas tratadas con al menos un principio activo según la invención.

40 Los principios activos o agentes según la invención son también apropiados para el tratamiento de semillas. Una gran parte de los de los daños causados por organismos perjudiciales en las plantas de cultivo se produce por el ataque de los organismos a las semillas durante el almacenamiento o tras la siembra, así como durante y después de la germinación de la planta. Esta etapa es especialmente crítica, pues las raíces y los vástagos de las plantas en crecimiento son particularmente sensibles, y solo un pequeño daño puede provocarla muerte de la planta. Existe por ello un gran interés en proteger las semillas y la planta en germinación mediante el uso de los agentes adecuados.

45 La lucha contra hongos parásitos por medio del tratamiento de semillas de plantas se conoce desde hace tiempo y es objeto de continuas mejoras. No obstante, aparecen en el tratamiento de semillas una serie de problemas que no siempre se pueden solucionar de un modo satisfactorio. Por lo tanto, merece la pena desarrollar procedimientos de protección de las semillas y de las plantas en germinación que hagan innecesario el uso adicional de agentes fitoprotectores tras la siembra o una vez haya brotado la planta, o que por lo menos lo reduzcan sensiblemente. Además, merece la pena optimizar la cantidad de principio activo que se va a aplicar, de tal manera que las semillas y las plantas en germinación estén protegidas de la mejor manera posible contra el ataque de hongos patógenos, pero sin que el principio activo usado dañe la planta misma. De modo particular, los procedimientos para el tratamiento de semillas pueden incluir también plantas transgénicas con propiedades fungicidas intrínsecas, para conseguir una protección óptima de las semillas y de las plantas en germinación usando una cantidad mínima de agentes fitoprotectores.

50 La presente invención se refiere también, por lo tanto, a un procedimiento para proteger semillas y plantas en germinación contra el ataque de hongos fitopatógenos, en el que las semillas se tratan con un agente según la invención. La invención se refiere igualmente al uso de un agente según la invención para el tratamiento de semillas, para proteger a las mismas y a la planta en germinación frente a hongos fitopatógenos. Además, la invención se refiere a semillas que se han tratado con un agente según la invención para la protección frente a hongos fitopatógenos.

55 La lucha contra hongos fitopatógenos que dañan las plantas una vez han brotado, se realiza en primer lugar mediante el tratamiento del suelo y de las partes aéreas de las plantas con agentes fitoprotectores. Debido al proceso de reflexión abierto sobre el posible influjo de los agentes fitoprotectores sobre el medio ambiente y la salud de seres humanos y animales, se está realizando un gran esfuerzo para reducir la cantidad de aplicación de principios activos.

60 Una de las ventajas de la presente invención es que, debido a las propiedades sistémicas especiales del agente según la invención, el tratamiento de la semilla con estos agentes no solo protege a la semilla misma ante hongos

fitopatógenos, sino también a las plantas procedentes de la misma después del brote. De este modo, puede evitarse el tratamiento directo del cultivo en el momento de la siembra o poco después.

Asimismo, se considera una ventaja que los agentes y principios activos según la invención se puedan aplicar también, especialmente, a semillas transgénicas, ya que la planta que crece de estas semillas está en situación de expresar una proteína que actúa contra parásitos. Mediante el tratamiento de tales semillas con los agentes o principios activos según la invención, se pueden combatir determinados parásitos mediante la expresión de, por ejemplo, proteínas insecticidas. Sorprendentemente, se puede observar, a este respecto, un efecto sinérgico adicional que aumenta de modo suplementario la eficacia de la protección contra el ataque de parásitos.

Los agentes según la invención son apropiados para proteger las semillas de cualquier variedad de plantas que se usa en agricultura, en invernaderos, en bosques, en jardinería y en viticultura. En particular, se trata, a este respecto, de semillas de cereales (tales como trigo, cebada, centeno, triticale, mijo y avena), maíz, algodón, soja, arroz, patatas, girasoles, alubias, café, remolacha (por ejemplo, remolacha azucarera y remolacha forrajera), cacahuets, colza, amapolas, olivas, cocos, cacao, caña de azúcar, tabaco, hortalizas (tales como tomates, pepinos, cebollas y lechuga), césped y plantas ornamentales (véase también más adelante). Tiene una importancia particular el tratamiento de semillas de cereales (como trigo, cebada, centeno, triticale y avena), maíz y arroz.

Tal como se describe más adelante, el tratamiento de semillas transgénicas con los agentes o principios activos según la invención tiene también particular importancia. Esto se refiere a las semillas de plantas que contienen al menos un gen heterólogo que posibilita la expresión de un polipéptido o una proteína con propiedades insecticidas. El gen heterólogo en las semillas transgénicas puede proceder, por ejemplo, de microorganismos de las especies *Bacillus*, *Rhizobium*, *Pseudomonas*, *Serratia*, *Trichoderma*, *Clavibacter*, *Glomus* o *Gliocladium*. Este gen heterólogo procede preferentemente de *Bacillus sp.*, teniendo el producto de este gen una acción contra el piral del maíz y/o el gusano de la raíz del maíz occidental. De modo especialmente preferente, el gen heterólogo procede de *Bacillus thuringiensis*.

En el marco de la presente invención, el agente según la invención se aplica solo o en una formulación adecuada sobre las semillas. Preferentemente, las semillas se tratan en un estado que sea tan estable que no aparezcan daños en el tratamiento. En general, el tratamiento de las semillas se puede realizar en cualquier punto temporal entre la cosecha y la siembra. Habitualmente, se usan semillas que se han separado de la planta y liberado de mazorcas, cáscaras, tallos, vainas, pelusa o carne de fruta. Así, pueden usarse, por ejemplo, semillas cosechadas, lavadas y secadas hasta un porcentaje de humedad del 15 % en peso. Como alternativa, pueden usarse también semillas que se han tratado después del secado, por ejemplo, con agua, y después se han secado de nuevo.

En general, debe tenerse en cuenta en el tratamiento de la semilla que la cantidad del agente y/u otros aditivos según la invención que se aplica sobre la semilla se seleccione de modo que no perjudique la germinación de la semilla o no dañe las plantas que brotan de la misma. Esto hay que tenerlo en cuenta sobre todo en el caso de principios activos que en determinadas cantidades de aplicación puedan mostrar efectos fitotóxicos.

Los agentes según la invención pueden aplicarse directamente, es decir, sin contener componentes adicionales y sin diluirlos. Generalmente, se prefiere aplicar el agente en forma de una formulación adecuada sobre la semilla. Para el experto son conocidas las formulaciones y los procedimientos apropiados para el tratamiento de semillas y se describen, por ejemplo, en los siguientes documentos: US 4.272.417, US 4.245.432, US 4.808.430, US 5.876.739, US 2003/0176428 A1, WO 2002/080675, WO 2002/028186.

Los principios activos que se pueden usar según la invención pueden transformarse en las formulaciones de desinfectantes habituales, como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, espumas, lechadas u otros recubrimientos para semillas, así como en formulaciones de volumen ultrabajo.

Estas formulaciones se preparan de un modo conocido, mezclando los principios activos con los aditivos habituales como, por ejemplo, los diluyentes habituales, así como disolventes o agentes de dilución, colorantes, humectantes, dispersantes, emulsionantes, antiespumantes, conservantes, espesantes secundarios, adhesivos, giberelinas y también agua.

Como colorantes que pueden estar incluidos en las formulaciones de desinfectantes que se usan de acuerdo con la invención se consideran todos los colorantes habituales que se usan con fines de este tipo. A este respecto, se pueden usar tanto pigmentos poco solubles en agua como también colorantes solubles en agua. Como ejemplos se pueden mencionar los colorantes conocidos por la denominación rodamina B, C.I. pigmento rojo 112 y C.I. solvente rojo 1.

Como humectantes que pueden estar incluidos en las formulaciones de desinfectantes que se usan de acuerdo con la invención se consideran todas las sustancias que fomentan la humectación que se usan habitualmente para la formulación de sustancias activas agroquímicas. Se usan preferentemente sulfonatos de alquilnaftalenos, como sulfonato de diisopropilnaftaleno o de diisobutilnaftaleno.

Como dispersantes y/o emulsionantes que pueden estar incluidos en las formulaciones de desinfectantes que se usan de acuerdo con la invención se consideran todos los dispersantes no iónicos, aniónicos o catiónicos habituales que se usan para la formulación de sustancias activas agroquímicas. Se pueden usar preferentemente dispersantes no iónicos o aniónicos o mezclas de dispersantes no iónicos o aniónicos. Como dispersantes no iónicos apropiados son de mencionar especialmente polímeros de bloque de óxido de etileno y de óxido de propileno, alquilfenolpoliglicoléteres así como trisrilfenolpoliglicoléteres y sus derivados fosfatados o sulfatados. Dispersantes aniónicos apropiados son especialmente sulfonatos de lignina, sales de ácido poliacrílico y condensados de sulfonato de arilo-formaldehído.

Como antiespumantes pueden estar incluidos en las formulaciones de desinfectantes que se usan de acuerdo con la invención todas las sustancias antiespumantes habituales que se usan para la formulación de principios activos

agroquímicos. Se pueden usar preferentemente antiespumantes de silicona y estearato de magnesio.

Como conservantes pueden estar presentes en las formulaciones de desinfectantes que se usan de acuerdo con la invención todas las sustancias que pueden usarse para fines de este tipo en agentes agroquímicos. Se pueden mencionar, por ejemplo, diclorofeno y alcohol bencílico hemiformal.

5 Como espesantes secundarios que pueden estar incluidos en las formulaciones de desinfectantes que se usan de acuerdo con la invención se consideran todas las sustancias que pueden usarse para fines de este tipo en agentes agroquímicos. Preferentemente, se consideran los derivados de celulosa, derivados de ácido acrílico, xantano, arcillas modificadas y ácido silícico muy disperso.

10 Como adhesivos que pueden estar contenidos en formulaciones de desinfectantes que se usan según la invención, se consideran todos los aglutinantes que se usan habitualmente en desinfectantes. Se pueden mencionar preferentemente polivinilpirrolidona, acetato de polivinilo, alcohol de polivinilo y tilosa.

15 Como giberelinas que pueden estar incluidas en las formulaciones de desinfectantes que se usan según la invención, se consideran preferentemente las giberelinas A1, A3 (= ácido giberélico), A4 y A7; de modo especialmente preferente se usa el ácido giberélico. Las giberelinas son conocidas (véase "Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel", de R. Wegler, Volumen 2, editorial Springer, 1970, pág. 401-412).

Las formulaciones de desinfectantes que se usan según la invención pueden usarse directamente o tras dilución previa con agua para el tratamiento de semillas de diferentes especies, incluidas las semillas de plantas transgénicas. A este respecto, pueden presentarse efectos sinérgicos adicionales al actuar conjuntamente con las sustancias formadas por expresión.

20 Para el tratamiento de semillas con las formulaciones de desinfectantes que se pueden usar de acuerdo con la invención, o los preparados obtenidos añadiéndoles agua, se cuenta habitualmente con equipos de mezcla que se pueden usar para la desinfección. En particular, se procede a la desinfección disponiendo las semillas en un mezclador, al que se añade la cantidad deseada en cada caso de formulaciones de desinfectantes, como tales o tras dilución previa con agua, y se mezclan hasta que se consiga una distribución uniforme de la formulación sobre la semilla. Dado el caso, se continúa con un proceso de secado.

Los principios activos o agentes según la invención presentan una actividad microbicida fuerte y pueden usarse en fitoprotección y en protección de materiales para combatir microorganismos no deseados, como hongos y bacterias.

Los fungicidas pueden usarse para combatir plasmodioforomicetos, oomicetos, quitridiomicetos, zigomicetos, ascomicetos, basidiomicetos y deuteromicetos.

30 Los bactericidas pueden usarse en fitoprotección para combatir *Pseudomonadaceae*, *Rhizobiaceae*, *Enterobacteriaceae*, *Corynebacteriaceae* y *Streptomyetaceae*.

35 Los agentes fungicidas según la invención pueden usarse para combatir hongos fitopatógenos como tratamiento o protección. La invención se refiere por ello a un procedimiento de tratamiento o prevención para combatir hongos fitopatógenos mediante el uso de agentes o principios activos según la invención, que se aplican sobre las semillas, la planta o partes de las plantas, los frutos o sobre el suelo en el que crece la planta.

40 Los agentes según la invención para combatir hongos fitopatógenos en fitoprotección comprenden una cantidad eficaz, pero no fitotóxica, de principios activos según la invención. "Cantidad eficaz, pero no fitotóxica" significa una cantidad del agente según la invención, que es suficiente para combatir suficientemente la enfermedad fúngica de la planta o eliminarla completamente y que al mismo tiempo no provoca efectos secundarios de fitotoxicidad. Estas cantidades de aplicación pueden variar, en general, en un gran intervalo. Dependen de varios factores, por ejemplo, de los hongos que se van a combatir, de la planta, de las condiciones climáticas y de los ingredientes del agente según la invención.

45 El hecho de que los principios activos, en las concentraciones necesarias para combatir las enfermedades vegetales, sean bien tolerados por las plantas, permite un tratamiento de partes vegetales aéreas, del material de propagación de la planta, de la semilla y del suelo.

50 Según la invención, pueden tratarse todas las plantas y partes de plantas. Por plantas se entiende, a este respecto, todas las plantas y poblaciones de plantas, tales como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo (incluidas las plantas de cultivo de origen natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante procedimientos de cultivo y optimización convencionales o mediante procedimientos de biotecnología e ingeniería genética o combinaciones de estos procedimientos, incluidas las plantas transgénicas e incluidas las variedades de plantas que pueden estar o no protegidas por los derechos de obtentor. Por partes de plantas se entiende todas las partes y órganos de las plantas subterráneos y aéreos, tales como brote, hoja, flor y raíz, enumerando a modo de ejemplo hojas, agujas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutos y semillas, así como raíces, bulbos y rizomas. A las partes de las plantas, pertenecen también los productos cosechados, así como el material reproductivo vegetativo y generativo, por ejemplo, plantones, bulbos, rizomas, esquejes y semillas.

60 Los principios activos según la invención son adecuados por su buena tolerancia para las plantas, toxicidad aceptable para animales de sangre caliente y buena tolerancia por el medio ambiente para proteger plantas y órganos de plantas, aumentar el rendimiento de las cosechas, mejorar la calidad del producto cosechado. Pueden usarse preferentemente como agentes fitoprotectores. Son activos contra especies normalmente sensibles y resistentes y contra todos o cada uno de los diversos estadios de desarrollo.

Como plantas que pueden tratarse según la invención se pueden mencionar las siguientes: algodón, lino, vides, frutas, hortalizas, tales como *Rosaceae sp.* (por ejemplo, fruta de pepita, tal como manzanas y peras, pero también

fruta de hueso, tal como albaricoques, cerezas, almendras y melocotones y fruta roja como las fresas), *Ribesioideae sp.*, *Juglandaceae sp.*, *Betulaceae sp.*, *Anacardiaceae sp.*, *Fagaceae sp.*, *Moraceae sp.*, *Oleaceae sp.*, *Actinidaceae sp.*, *Lauraceae sp.*, *Musaceae sp.* (por ejemplo, árboles y plantaciones de plátanos), *Rubiaceae sp.* (por ejemplo, café), *Theaceae sp.*, *Sterculiaceae sp.*, *Rutaceae sp.* (por ejemplo, limones, naranjas y pomelo), *Solanaceae sp.* (por ejemplo, tomates), *Liliaceae sp.*, *Asteraceae sp.* (por ejemplo, lechuga), *Umbelliferae sp.*, *Cruciferae sp.*, *Chenopodiaceae sp.*, *Cucurbitaceae sp.* (por ejemplo, pepino), *Alliaceae sp.* (por ejemplo, puerro, cebollas), *Papilionaceae sp.* (por ejemplo, guisantes); plantas de cultivo de gran importancia, tales como *Gramineae sp.* (por ejemplo, maíz, césped, cereales tales como trigo, centeno, arroz, cebada, avena, mijo y triticale), *Poaceae sp.* (por ejemplo, caña de azúcar), *Asteraceae sp.* (por ejemplo, girasoles), *Brassicaceae sp.* (por ejemplo, col blanca, col roja, brócoli, coliflor, col de Bruselas, pak choi (acelga china), colinabo, rábano, así como colza, mostaza, rábano picante y berro), *Fabaceae sp.* (por ejemplo, alubias, guisantes), *Papilionaceae sp.* (por ejemplo, habas de soja), *Solanaceae sp.* (por ejemplo, patatas), *Chenopodiaceae sp.* (por ejemplo, remolacha azucarera, remolacha forrajera, acelga suiza, remolacha roja), plantas de cultivo y plantas ornamentales en jardín y bosque, y también, en cada caso, especies modificadas genéticamente de estas plantas.

Como ya se ha mencionado anteriormente, se pueden tratar de acuerdo con la invención todas las plantas y sus partes. En una forma de realización preferente, se pueden tratar especies y variedades de plantas de origen natural u obtenidas mediante procedimientos convencionales de cultivo biológico, como cruzamiento o fusión de protoplastos, así como sus partes. En una forma de realización preferente adicional, se tratan plantas transgénicas y variedades de plantas que se han obtenido mediante procedimientos de ingeniería genética, dado el caso en combinación con procedimientos convencionales (organismos modificados genéticamente), y sus partes. Las expresiones "partes" o "partes de plantas" o "partes de la planta" se han explicado anteriormente. De forma particularmente preferente, se tratan plantas según la invención de las variedades de plantas comerciales o que se encuentran en uso, respectivamente. Por variedades de plantas se entiende plantas con propiedades nuevas ("rasgos") que se han obtenido mediante cultivo convencional, mediante mutagénesis o usando técnicas de ADN recombinante. Estas pueden ser variedades, céspedes, biotipos y genotipos.

Los procedimientos de tratamiento según la invención pueden usarse para el tratamiento de organismos modificados genéticamente (OMG), por ejemplo, plantas o semillas. Las plantas modificadas genéticamente (o plantas transgénicas) son plantas en las que se ha integrado un gen heterólogo en el genoma de manera estable. El concepto "gen heterólogo" significa en esencia un gen que se ha preparado o ensamblado en el exterior de la planta y que mediante la introducción en el genoma del núcleo celular, en el genoma de los cloroplastos o en el genoma mitocondrial de la planta transformada confiere propiedades agronómicas nuevas o mejoradas o de otro tipo, que expresa la proteína o el polipéptido que interesa o que anula o reduce la actividad de otro gen presente en la planta o de otros genes presentes en la planta (por ejemplo, por medio de tecnología antisentido, tecnología de cosupresión o tecnología de ARNi [interferencia de ARN]). Un gen heterólogo presente en el genoma se denomina también transgén. Un transgén, definido a través de su presencia específica en el genoma de las plantas, se describe como un evento de transformación o transgénico.

Dependiendo de las especies o variedades de plantas, su ubicación y sus condiciones de crecimiento (suelos, clima, periodo de vegetación, alimentación), el tratamiento según la invención puede provocar efectos superaditivos ("sinérgicos"). Por lo tanto son posibles, por ejemplo, los efectos siguientes, que sobrepasan los efectos realmente esperados: reducción de las cantidades de aplicación y/o ampliación del espectro de actividad y/o aumento de la actividad de las sustancias activas y de las composiciones que pueden usarse de acuerdo con la invención, crecimiento mejorado de las plantas, mayor tolerancia frente a altas o bajas temperaturas, mayor tolerancia frente a la sequedad o al contenido de agua o sal del suelo, mayor rendimiento de floración, facilidad de recolección, aceleración de la maduración, mayor rendimiento de cosecha, frutos más grandes, mayor altura de la planta, hojas de un verde intenso, adelanto de la floración, mayor calidad y/o valor alimenticio del producto recolectado, mayor concentración de azúcar en los frutos, capacidad de almacenamiento y/o procesamiento del producto recolectado más favorables.

Para determinadas cantidades de aplicación los principios activos según la invención pueden ejercer una acción más potente sobre las plantas. Son apropiados, por ello, para la movilización de sistemas vegetales de defensa contra el ataque de hongos fitopatógenos no deseados y/o microorganismos y/o virus. Esto puede ser, dado el caso, uno de los motivos del aumento de la actividad de las combinaciones según la invención, por ejemplo, contra hongos. Sustancias que fortalecen las plantas (inductores de resistencia) puede significar en el presente contexto también tales sustancias o combinaciones de sustancias que tienen la capacidad de estimular el sistema defensivo de las plantas de tal manera que las plantas tratadas, cuando se inoculan hongos fitopatógenos no deseados, presentan un grado de resistencia considerable contra estos hongos fitopatógenos no deseados. Las sustancias de acuerdo con la invención pueden usarse, por ello, para la protección de plantas contra el ataque de los patógenos mencionados durante un determinado periodo tras el tratamiento. El periodo dentro del cual tiene efecto dicha protección se extiende generalmente de 1 a 10 días, preferentemente de 1 a 7 días, tras el tratamiento de las plantas con los principios activos.

Las plantas y variedades de plantas que se tratan preferentemente de acuerdo con la invención incluyen todas las plantas con material genético que confiere a estas plantas propiedades particularmente ventajosas y útiles (independientemente de que esto se haya logrado mediante cultivo y/o biotecnología).

Las plantas y variedades de plantas que se tratan también de modo preferente según la invención son resistentes contra uno o varios factores de estrés biótico, es decir, estas plantas presentan una defensa mejorada contra parásitos microbianos o animales, tales como nematodos, insectos, ácaros, hongos fitopatógenos, bacterias, virus y/o viroides.

Plantas y variedades de plantas que también pueden tratarse según la invención son las plantas que son resistentes a uno o varios factores de estrés abiótico. Las condiciones de estrés abiótico pueden incluir, por ejemplo, sequías, condiciones de frío y calor, estrés osmótico, inundación, aumento de la salinidad del suelo, exposición aumentada a

minerales, condiciones de ozono, condiciones de luz intensa, disponibilidad limitada de nutrientes nitrogenados, disponibilidad limitada de nutrientes fosforados o elusión de la sombra.

Plantas y variedades de plantas que también pueden tratarse según la invención son las plantas que se caracterizan por un aumento de las características de rendimiento de cosecha. Un aumento del rendimiento de la cosecha puede ser, en dichas plantas, el resultado de, por ejemplo, mejor fisiología de la planta, mejor crecimiento y mejor desarrollo, como un uso de agua eficaz, retención de agua eficaz, uso mejorado del nitrógeno, asimilación de carbono mejorada, fotosíntesis mejorada, eficacia de germinación mejorada y aceleración de la maduración. El rendimiento puede además verse afectado por una arquitectura de la planta mejorada (en condiciones de estrés o de no estrés), incluyendo floración temprana, control de la floración para la producción de semillas híbridas, fortaleza de la plántula, tamaño de la planta, número y separación de los internodios, crecimiento de las raíces, tamaño de las semillas, tamaño de los frutos, tamaño de las vainas, número de vainas o espigas, número de semillas por vaina o espiga, peso de las semillas, relleno aumentado de las semillas, reducción de la dispersión de semillas, reducción de roturas de las vainas, así como estabilidad. Otras características de rendimiento incluyen la composición de las semillas, tal como el contenido en hidratos de carbono, el contenido en proteínas, el contenido en aceite y la composición del aceite, valor nutricional, disminución de compuestos desfavorables para la nutrición, capacidad de almacenamiento y de procesamiento mejorada.

Las plantas que se pueden tratar según la invención son plantas híbridas, que ya expresan las características de heterosis o los efectos híbridos, lo que en general conduce a un incremento de rendimiento, fortaleza, salud y resistencia contra factores de estrés biótico y abiótico. Tales plantas se producen típicamente cruzando una línea parental endogámica estéril masculina (progenitor femenino) con otra línea parental endogámica fértil masculina (progenitor masculino). Las semillas híbridas se cosechan de forma típica de las plantas estériles masculinas y se venden a los reproductores. Las plantas estériles masculinas pueden producirse ocasionalmente (por ejemplo, el maíz) mediante despenechado (es decir, eliminación mecánica de los órganos reproductores o de las flores masculinas), pero, de modo más típico, la esterilidad masculina es el resultado de determinantes genéticos en el genoma de las plantas. En este caso, y especialmente cuando se trate de las semillas del producto deseado que se quiere cosechar a partir de las plantas híbridas, es útil, típicamente, asegurar que se restaura por completo la fertilidad masculina en las plantas híbridas, las cuales contienen determinantes genéticos responsables de la esterilidad masculina. Esto puede conseguirse asegurándose de que los progenitores masculinos poseen los genes de restauración de la fertilidad apropiados capaces de restaurar la fertilidad masculina en plantas híbridas que contienen los determinantes genéticos responsables de la esterilidad masculina. En el citoplasma pueden localizarse determinantes genéticos de esterilidad masculina. Se han descrito ejemplos de esterilidad masculina citoplasmática (CMS), por ejemplo, para especies de Brassica. Sin embargo, también pueden localizarse determinantes genéticos de esterilidad masculina en el genoma nuclear. También se pueden obtener plantas estériles masculinas con procedimientos de biotecnología vegetal, tales como ingeniería genética. En el documento WO 89/10396 se describe un modo particularmente favorable de obtención de plantas estériles masculinas, en el que, por ejemplo, se expresa selectivamente una ribonucleasa como una barnasa en las células del tapete en los estambres. La fertilidad puede restaurarse entonces mediante la expresión en las células del tapete de un inhibidor de la ribonucleasa tal como barstar.

Plantas o variedades de plantas (obtenidas por medio de procedimientos de biotecnología vegetal, como la ingeniería genética) que se pueden tratar de acuerdo con la invención son plantas tolerantes a herbicidas, es decir, plantas que se han hecho tolerantes a uno o varios herbicidas determinados. Tales plantas pueden obtenerse bien mediante transformación genética o bien mediante selección de plantas que contengan una mutación que confiera tolerancia a herbicidas.

Plantas tolerantes a herbicidas son por ejemplo, plantas tolerantes al glifosato, es decir, plantas que se han hecho tolerantes al herbicida glifosato o a sus sales. Por ejemplo, plantas tolerantes al glifosato pueden obtenerse mediante la transformación de la planta con un gen que codifica la enzima 5-enolpiruvilshikimato-3-fostatosintasa (EPSPS). Ejemplos de tales genes EPSPS son el gen *aroA* (mutante CT7) de la bacteria *Salmonella typhimurium*, el gen CP4 de la bacteria *Agrobacterium sp.*, los genes que codifican una EPSPS de la petunia, una EPSPS del tomate o una EPSPS de la eleusine. Puede tratarse también de una EPSPS mutada. Las plantas tolerantes al glifosato pueden obtenerse también expresando un gen que codifica la enzima oxidoreductasa. Las plantas tolerantes al glifosato pueden obtenerse también expresando un gen que codifica la enzima acetiltransferasa. Las plantas tolerantes al glifosato también pueden obtenerse seleccionando plantas que contienen mutaciones naturales de los genes mencionados anteriormente.

Otras plantas resistentes a herbicidas son, por ejemplo, plantas que se han hecho tolerantes a herbicidas que inhiben la enzima glutaminasintasa, tales como bialafos, fosfinitricina o glufosinato. Tales plantas pueden obtenerse expresando una enzima que desintoxique el herbicida o un mutante de la enzima glutaminasintasa resistente a la inhibición. Dicha enzima desintoxicante eficaz es, por ejemplo, una enzima que codifica la fosfinitricina acetiltransferasa (tal como la proteína bar o la proteína pat de especies de estreptomices). Se han descrito plantas que expresan una fosfinitricina acetiltransferasa exógena.

Otras plantas tolerantes a herbicidas son también las plantas que se han hecho tolerantes a herbicidas que inhiben la enzima hidroxifenilpiruvato dioxigenasa (HPPD). En el caso de las hidroxifenilpiruvato dioxigenasas se trata de enzimas que catalizan la reacción en la que el para-hidroxifenilpiruvato (HPP) se transforma en homogentisato. Se pueden transformar plantas tolerantes a inhibidores de HPPD con un gen que codifique una enzima HPPD resistente de origen natural o un gen que codifique una enzima HPPD mutada. También pueden obtenerse tolerancia frente a inhibidores de HPPD transformando plantas con genes que codifican ciertas enzimas que posibilitan la formación de homogentisato a pesar de la inhibición de la enzima nativa de HPPD por medio del inhibidor HPPD. La tolerancia de plantas a inhibidores HPPD también puede mejorarse transformando plantas que, adicionalmente a un gen que codifica una enzima tolerante al HPPD, tienen un gen que codifica una enzima preferato deshidrogenasa.

Otras plantas resistentes a herbicidas adicionales son plantas que se han hecho tolerantes a inhibidores de

acetolactato sintasa (ALS). Los inhibidores de la ALS conocidos incluyen, por ejemplo, sulfonilurea, imidazolinona, triazolopirimidina, pirimidiniloxi(tio)benzoato y/o herbicidas de sulfonilaminocarbonil-triazolinona. Se sabe que diferentes mutaciones en la enzima ALS (también conocida como ácido acetohidroxi sintasa, AHAS) confieren tolerancia frente a diversos herbicidas o grupos de herbicidas. En la publicación internacional WO 1996/033270 se describe la producción de plantas tolerantes a la sulfonilurea y de plantas tolerantes a la imidazolinona. En el documento WO 2007/024782, por ejemplo, se describen también otras plantas tolerantes a la sulfonilurea y a la imidazolinona.

Otras plantas tolerantes frente a imidazolinona y/o sulfonilurea pueden obtenerse mediante mutagénesis inducida, mediante selección en cultivos celulares en presencia de herbicidas o mediante cultivo de mutación.

Plantas o variedades de plantas (obtenidas por procedimientos de biotecnología vegetal, tales como la ingeniería genética), que pueden tratarse también según la invención, son las plantas transgénicas resistentes a los insectos, es decir, plantas que se han hecho resistentes al ataque de ciertos insectos diana. Tales plantas pueden obtenerse bien mediante transformación genética o bien mediante selección de plantas que contengan una mutación que confiera tal resistencia a los insectos.

El término "planta transgénica resistente a insectos" incluye, en el presente contexto, cualquier planta que contiene al menos un transgén que comprende una secuencia de codificación que codifique:

1) una proteína cristalina insecticida de *Bacillus thuringiensis* o una porción insecticida de la misma, tal como las proteínas cristalinas insecticidas que se enumeran en Internet en el sitio: [http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil\\_Crickmore/Bt/](http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil_Crickmore/Bt/) o porciones insecticidas de las mismas, por ejemplo, proteínas de las clases de proteínas Cry: Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry2Ab, Cry3Ae o bien Cry3Bb o porciones insecticidas de las mismas; o

2) una proteína cristalina de *Bacillus thuringiensis* o una porción de la misma, que tiene actividad insecticida en presencia de una segunda proteína cristalina diferente de *Bacillus thuringiensis* o una porción de la misma, como la toxina binaria que consta de las proteínas cristalinas Cy34 y Cy35; o

3) una proteína híbrida insecticida que comprende partes de dos proteínas cristalinas insecticidas diferentes de *Bacillus thuringiensis*, tal como un híbrido de la proteína de 1) anterior o un híbrido de la proteína de 2) anterior, por ejemplo, la proteína Cry1A.105, que se produce en el evento del maíz MON98034 (documento WO 2007/027777); o

4) una proteína de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1) a 3) anteriores en la que algunos aminoácidos, en particular de 1 a 10, han sido reemplazados por otro aminoácido, para obtener una mayor actividad insecticida frente a una especie de insectos diana y/o para ampliar el espectro de especies de insectos diana afectadas y/o debido a las modificaciones inducidas en el ADN codificante durante la clonación o la transformación, tales como la proteína Cry3Bb1 en los eventos del maíz MON863 o MON88017 o la proteína Cry3A en el evento del maíz MIR 604.

5) una proteína insecticida segregada por el *Bacillus thuringiensis* o el *Bacillus cereus* o una porción insecticida de la misma, tal como las proteínas insecticidas vegetativas (VIP), que se enumeran en Internet en el sitio: [http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil\\_Crickmore/Bt/vip.html](http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil_Crickmore/Bt/vip.html), por ejemplo, proteínas de la clase de proteínas VIP3Aa; o

6) una proteína segregada por el *Bacillus thuringiensis* o el *Bacillus cereus*, que en presencia de una segunda proteína segregada por el *Bacillus thuringiensis* o el *B. cereus* tiene actividad insecticida, como la toxina binaria compuesta por las proteínas VIP1A y VIP2A;

7) una proteína híbrida insecticida, que comprende partes de diferentes proteínas segregadas por el *Bacillus thuringiensis* o el *Bacillus cereus*, tales como un híbrido de la proteína de 1) anterior o un híbrido de la proteína de 2) anterior; u

8) una proteína según uno de los puntos 1) a 3) anteriores, en la que algunos aminoácidos, en particular de 1 a 10, han sido reemplazados por otro aminoácido, para obtener una mayor actividad insecticida frente a una especie de insectos diana y/o para ampliar el espectro de especies de insectos diana afectadas y/o debido a las modificaciones inducidas en el ADN codificante durante la clonación o la transformación (mientras todavía codifica una proteína insecticida), como la proteína Cry3A en el evento del algodón COT 102.

Naturalmente, las plantas transgénicas resistentes a insectos incluyen también, en el presente contexto, las plantas que comprenden una combinación de genes que codifican una proteína de algunas de las clases mencionadas anteriormente de 1 a 8. En una forma de realización, una planta resistente a insectos contiene más de un gen transgénico que codifica una proteína según cualquiera de las clases anteriormente de 1 a 8, para ampliar el espectro de especies de insectos diana o para retrasar el desarrollo de una resistencia de los insectos frente a las plantas, usando diversas proteínas que son insecticidas para las mismas especies de insectos diana, que presentan sin embargo un modo de acción diferente, como la unión en diferentes sitios de unión del receptor en el insecto.

Plantas o variedades de plantas (obtenidas por procedimientos de biotecnología vegetal, como la ingeniería genética) que también se pueden tratar según la invención son tolerantes frente a factores de estrés abiótico. Dichas plantas pueden obtenerse bien mediante transformación genética o bien mediante selección de plantas que contengan una mutación que confiera tal resistencia al estrés. Las plantas particularmente útiles con tolerancia al estrés incluyen las siguientes:

a. plantas que contienen un gen transgénico capaz de disminuir la expresión y/o la actividad del gen de la poli(ADP-ribosa) polimerasa (PARP) en las células vegetales o en las plantas;

b. plantas que contienen un gen transgénico que mejora la tolerancia al estrés, capaz de reducir la expresión y/o la actividad de genes de plantas o de células vegetales que codifican PARP;

c. plantas que contienen un gen transgénico que mejora la tolerancia al estrés que codifica una enzima funcional de plantas de la ruta de biosíntesis de salvamento de nicotinamida adenina dinucleótido, que incluye nicotinamidasas, nicotinato fosforribosiltransferasa, ácido nicotínico mononucleótido adeniltransferasa, nicotinamida adenina dinucleotidosintetasa o nicotinamida fosforribosiltransferasa.

Plantas o variedades de plantas (que se han obtenido por procedimientos de biotecnología vegetal, como la ingeniería genética) que también se pueden tratar según la invención presentan una cantidad, calidad y/o capacidad de almacenamiento del producto cosechado alterada y/o propiedades alteradas de determinados componentes del producto cosechado, tales como, por ejemplo:

- 5 1) plantas transgénicas que sintetizan un almidón modificado, el cual está modificado en sus características fisicoquímicas, en particular el contenido en amilosa o la relación amilosa/amilopectina, el grado de ramificación, la longitud media de las cadenas, la distribución de las cadenas laterales, el comportamiento de la viscosidad, la estabilidad del gel, el tamaño de grano de almidón y/o la morfología del grano de almidón, en comparación con el almidón sintetizado en células de plantas o en plantas de tipo silvestre, de tal manera que este almidón modificado es más adecuado para aplicaciones especiales;
- 10 2) plantas transgénicas que sintetizan polímeros de hidratos de carbono distintos al almidón o polímeros de hidratos de carbono distintos al almidón con propiedades alteradas en comparación con plantas de tipo silvestre sin modificación genética. Ejemplos son plantas que producen polifruktosa, en particular de los tipos inulina y levano, plantas que producen 1,4-alfa-glucano, plantas que producen 1,4-alfa-glucano 1,6-alfa ramificado y plantas que producen altermano;
- 15 3) plantas transgénicas que producen hialuronano.

Plantas o variedades de plantas (que pueden obtenerse por procedimientos de biotecnología vegetal, tales como la ingeniería genética) que también se pueden tratar según la invención son plantas tales como plantas de algodón con características de fibra alteradas. Dichas plantas pueden obtenerse bien mediante transformación genética o bien mediante selección de plantas que contengan una mutación que confiera tales características de fibra alteradas e incluyen:

- a) plantas tales como plantas de algodón que contienen una forma alterada de genes de celulasintasa,
- b) plantas tales como las plantas de algodón que contienen una forma alterada de los ácidos nucleicos homólogos rsw2 y rsw3;
- 25 c) plantas tales como plantas de algodón con una expresión aumentada de sacarosa-fosfato-sintasa;
- d) plantas tales como plantas de algodón con una expresión aumentada de sacarosa-sintasa;
- e) plantas tales como plantas de algodón en las que el momento de control de paso de plasmodesmos en base a la célula de fibra está alterado, por ejemplo, mediante regulación a la baja de 1,3-β-glucanasa selectiva de fibras;
- 30 f) plantas tales como plantas de algodón con fibras con reactividad alterada por ejemplo, mediante la expresión del gen de la N-acetilglucosamintransferasa, incluyendo nodC, y de los genes de la quitina sintasa.

Plantas o variedades de plantas (que pueden obtenerse por procedimientos de biotecnología vegetal tales como la ingeniería genética) que también se pueden tratar según la invención son plantas tales como colza o plantas de *Brassica* relacionadas con características modificadas de composición de aceite. Dichas plantas pueden obtenerse bien mediante transformación genética o bien mediante selección de plantas que contengan una mutación que confiera tales características de aceite alteradas e incluyen:

- a) plantas tales como plantas de colza que producen aceite con un alto contenido en ácido oleico;
- b) plantas tales como plantas de colza que producen aceite con un bajo contenido en ácido linoleico.
- 35 c) plantas tales como plantas de colza que producen aceite con un bajo contenido en ácidos grasos.

Plantas transgénicas particularmente útiles que se pueden tratar según la invención son plantas con uno o más genes que codifican una o varias toxinas y son las plantas transgénicas que se ofertan bajo los nombres comerciales siguientes: YIELD GARD® (por ejemplo, maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo, maíz), BiteGard® (por ejemplo, maíz), BT-Xtra® (por ejemplo, maíz), StarLink® (por ejemplo, maíz), Bollgard® (algodón), Nucotn® (algodón), Nucotn 33B® (algodón), NatureGard® (por ejemplo, maíz), Protecta® y NewLeaf® (patata). Ejemplos de plantas tolerantes a herbicidas que son de mencionar son variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja que se venden con los nombres comerciales siguientes: Roundup Ready® (tolerancia a glifosato, por ejemplo, maíz, algodón, habas de soja), Liberty Link® (tolerancia a fosfinotricina, por ejemplo, colza), IMI® (tolerancia a imidazolinonas) y SCS® (tolerancia a sulfonilureas), por ejemplo, maíz. Las plantas resistentes a herbicidas (plantas cultivadas de forma convencional para la tolerancia a herbicida) que pueden mencionarse incluyen las variedades que se venden con el nombre Clearfield® (por ejemplo, maíz).

Plantas transgénicas particularmente útiles que se pueden tratar de acuerdo con la invención son plantas que contienen eventos de transformación o una combinación de eventos de transformación y que se enumeran por ejemplo, en los archivos de distintas administraciones nacionales o regionales (véase por ejemplo, [http://gmoinfo.jrc.it/gmp\\_browser.aspx](http://gmoinfo.jrc.it/gmp_browser.aspx) y <http://www.agbios.com/dbase.php>).

En la protección de materiales, los principios activos o agentes según la invención pueden usarse, además, para la protección de materiales industriales contra el ataque y la destrucción por parte de microorganismos no deseados, tales como, por ejemplo, hongos e insectos.

Además se pueden usar los compuestos según la invención solos o en combinaciones con otros principios activos como antiincrustantes.

En el presente contexto, se entiende que materiales técnicos significa materiales carentes de vida preparados para su uso en tecnología. Por ejemplo, los materiales industriales que pueden protegerse por medio de los principios activos según la invención frente a la alteración o destrucción por parte de microbios pueden ser adhesivos, colas, papel, papel de empapelar y cartón, textiles, cuero, madera, pinturas y artículos plásticos, lubricantes refrigeradores y otros materiales susceptibles de ser atacados o destruidos por microorganismos. Dentro del ámbito de los materiales que pueden protegerse pueden mencionarse partes de plantas de producción y edificios, por ejemplo, circuitos de agua de refrigeración, sistemas de calefacción y refrigeración y unidades de aireación y aire acondicionado que pueden verse afectados de forma adversa por la multiplicación de microorganismos. Materiales industriales que se pueden mencionar para los fines de la presente invención son, preferentemente, adhesivos,

colas, papeles y cartones, cuero, madera, pinturas, lubricantes refrigeradores y fluidos intercambiadores de calor, y de modo especialmente preferente, madera. Los principios activos según la invención pueden impedir efectos negativos tales como pudrición, deterioro, coloración, decoloración o enmohecimiento. Además, se pueden usar los compuestos según la invención para proteger los objetos de la incrustación, en especial cascos de barcos, tamices, redes, edificios, instalaciones de atraque e instalaciones de señalización que están en contacto con agua marina o salobre.

El procedimiento según la invención para combatir hongos no deseados puede usarse también para proteger géneros de almacén. A este respecto, se entiende que "géneros de almacén" significa sustancias naturales de origen vegetal o animal o productos procesados a partir de los mismos, que son de origen natural y para los que se desea una protección a largo plazo. Pueden protegerse géneros de almacén de origen vegetal, tales como, por ejemplo, plantas o partes de plantas, tales como tallos, hojas, tubérculos, semillas, frutos, granos, recién cosechados o tras procesamiento mediante (pre)secado, humedecimiento, trituración, molienda, prensado o tostado. Los géneros de almacén incluyen también madera, no procesada, como madera para la construcción, barreras y postes eléctricos, o en forma de productos terminados, tales como muebles. Géneros de almacén de origen animal son, por ejemplo, pellejos, cuero, pieles y pelo. Los principios activos según la invención pueden prevenir efectos negativos tales como pudrición, deterioro, coloración, decoloración o enmohecimiento.

Pueden mencionarse a modo de ejemplo, pero no a modo de limitación, algunos patógenos de enfermedades fúngicas que pueden tratarse según la invención:

enfermedades provocadas por organismos patógenos de mildiú como por ejemplo, especies de *Blumeria*, como por ejemplo, *Blumeria graminis*; especies de *Podosphaera*, como por ejemplo, *Podosphaera leucotricha*, especies de *Sphaerotheca*, como por ejemplo, *Sphaerotheca fuliginea*; especies de *Uncinula*, como por ejemplo, *Uncinula necator*;

enfermedades provocadas por organismos patógenos de roya como por ejemplo, especies de *Gymnosporangium*, como por ejemplo, *Gymnosporangium sabinae*; especies de *Hemileia*, como por ejemplo, *Hemileia vastatrix*; especies de *Phakopsora*, como por ejemplo, *Phakopsora pachyrhizi* o *Phakopsora meibomia*; especies de *Puccinia*, como por ejemplo, *Puccinia recondita* o *Puccinia triticina*; especies de *Uromyces*, como por ejemplo, *Uromyces appendiculatus*;

enfermedades provocadas por organismos patógenos del grupo de los oomicetos como por ejemplo, especies de *Bremia*, como por ejemplo, *Bremia lactucae*; especies de *Peronospora*, como por ejemplo, *Peronospora pisi* o *P. brassicae*; especies de *Phytophthora*, como por ejemplo, *Phytophthora infestans*; especies de *Plasmopara*, como por ejemplo, *Plasmopara viticola*; especies de *Pseudoperonospora*, como por ejemplo, *Pseudoperonospora humuli* o *Pseudoperonospora cubensis*; especies de *Pythium*, como por ejemplo, *Pythium ultimum*;

enfermedades que causan manchas en las hojas o las marchitan, provocadas por, por ejemplo, especies de *Alternaria*, como por ejemplo, *Alternaria solani*; especies de *Cercospora*, como por ejemplo, *Cercospora beticola*; especies de *Cladosporium*, como por ejemplo, *Cladosporium cucumerinum*; especies de *Cochliobolus*, como por ejemplo, *Cochliobolus sativus* (forma de conidios: *Drechslera*, Sin: *Helminthosporium*); especies de *Colletotrichum*, como por ejemplo, *Colletotrichum lindemuthianum*; especies de *Cicloconium*, como por ejemplo, *Cicloconium oleaginum*; especies de Diaporthe, como por ejemplo, *Diaporthe citri*; especies de *Elsinoe*, como por ejemplo, *Elsinoe fawcettii*; especies de *Gloeosporium*, como por ejemplo, *Gloeosporium laeticolor*; especies de *Glomerella*, como por ejemplo, *Glomerella cingulata*; especies de *Guignardia*, como por ejemplo, *Guignardia bidwellii*; especies de *Leptosphaeria*, como por ejemplo, *Leptosphaeria maculans*; especies de *Magnaporthe*, como por ejemplo, *Magnaporthe grisea*; especies de *Microdochium*, como por ejemplo, *Microdochium nivale*;

especies de *Mycosphaerella*, como por ejemplo, *Mycosphaerella graminicola* y *Mycosphaerella fijiensis*; especies de *Phaeosphaeria*, como por ejemplo, *Phaeosphaeria nodorum*; especies de *Pyrenophora*, como por ejemplo, *Pyrenophora teres* o *Pyrenophora tritici repentis*; especies de *Ramularia*, como por ejemplo, *Ramularia collo-cygni*; especies de *Rhynchosporium*, como por ejemplo, *Rhynchosporium secalis*; especies de *Septoria*, como por ejemplo, *Septoria apii*; especies de *Typhula*, como por ejemplo, *Typhula incarnata*; especies de *Venturia*, como por ejemplo, *Venturia inaequalis*;

enfermedades de la raíz y el tallo, provocadas por, por ejemplo, especies de *Corticium*, como por ejemplo, *Corticium graminearum*; especies de *Fusarium*, como por ejemplo, *Fusarium oxysporum*; especies de *Gaeumannomyces*, como por ejemplo, *Gaeumannomyces graminis*; especies de *Rhizoctonia*, como por ejemplo, *Rhizoctonia solani*; especies de *Tapesia*, como por ejemplo, *Tapesia acuformis*; especies de *Thielaviopsis*, como por ejemplo, *Thielaviopsis basicola*;

enfermedades de espigas y panojas (incluyendo mazorcas de maíz), provocadas por, por ejemplo, especies de *Alternaria*, como por ejemplo, *Alternaria spp.*; especies de *Aspergillus*, como por ejemplo, *Aspergillus flavus*; especies de *Cladosporium*, como por ejemplo, *Cladosporium cladosporioides*; especies de *Claviceps*, como por ejemplo, *Claviceps purpurea*; especies de *Fusarium*, como por ejemplo, *Fusarium culmorum*; especies de *Gibberella*, como por ejemplo, *Gibberella zeae*; especies de *Monographella*, como por ejemplo, *Monographella nivalis*; especies de *Stagonospora*, como por ejemplo, *Stagonospora nodorum*;

enfermedades provocadas por hongos del carbón como por ejemplo, especies de *Sphacelotheca*, como por ejemplo, *Sphacelotheca reiliana*; especies de *Tilletia*, como por ejemplo, *Tilletia caries* o *T. controversa*; especies de *Urocystis*, como por ejemplo, *Urocystis occulta*; especies de *Ustilago*, como por ejemplo, *Ustilago nuda*, *U. nuda tritici*;

putrefacción de la fruta provocada por, por ejemplo, especies de *Aspergillus*, como por ejemplo, *Aspergillus flavus*; especies de *Botrytis*, como por ejemplo, *Botrytis cinerea*; especies de *Penicillium*, como por ejemplo, *Penicillium expansum* o *Penicillium purpurogenum*; especies de *Sclerotinia*, como por ejemplo, *Sclerotinia sclerotiorum*;

especies de *Verticillium*, como por ejemplo, *Verticillium albo-atrum*;

enfermedades que pudren y marchitan semillas y elementos relacionados con el suelo, así como enfermedades de la plántula, provocadas por, por ejemplo, especies de *Fusarium*, como por ejemplo, *Fusarium culmorum*; especies de *Phytophthora*, como por ejemplo, *Phytophthora cactorum*; especies de *Pythium*, como por ejemplo, *Pythium ultimum*; especies de *Rhizoctonia*, como por ejemplo, *Rhizoctonia solani*; especies de *Sclerotium*, como por ejemplo, *Sclerotium rolfsii*;

cáncer de las plantas, agallas y excrecencias nudosas, provocadas por, por ejemplo, especies de *Nectria*, como por ejemplo, *Nectria galligena*;  
 enfermedades que causan marchitamiento provocadas por, por ejemplo, especies de *Monilinia*, como por ejemplo, *Monilinia laxa*;  
 5 deformaciones de hojas, flores y frutos, provocadas por, por ejemplo, especies de *Taphrina*, como por ejemplo, *Taphrina deformans*;  
 enfermedades degenerativas de plantas leñosas, provocadas por, por ejemplo, especies de *Esca*, como por ejemplo, *Phaemoniella clamydospora* y *Phaeoacremonium aleophilum* y *Fomitiporia mediterranea*;  
 10 enfermedades de flores y semillas provocadas por, por ejemplo, especies de *Botrytis*, como por ejemplo, *Botrytis cinerea*;  
 enfermedades de tubérculos, provocadas por, por ejemplo, especies de *Rhizoctonia*, como por ejemplo, *Rhizoctonia solani*; especies de *Helminthosporium*, como por ejemplo, *Helminthosporium solani*;  
 enfermedades provocadas por organismos patógenos como por ejemplo, especies de *Xanthomonas*, como por ejemplo, *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*; especies de *Pseudomonas*, como por ejemplo, *Pseudomonas*  
 15 *syringae* pv. *lachrymans*; especies de *Erwinia*, como por ejemplo, *Erwinia amylovora*;

Pueden combatirse preferentemente las siguientes enfermedades del haba de soja:

enfermedades fúngicas en hojas, tallos, vainas y semillas, provocadas, por ejemplo, por mancha foliar por *alternaria* (*Alternaria sp. atrans tenuissima*), antracnosis (*Colletotrichum gloeosporoides dematium var. truncatum*), mancha marrón (*Septoria glycines*), mancha foliar y tizón por cercospora (*Cercospora kikuchii*), tizón foliar por *choanephora* (*Choanephora infundibulifera trispora* (sin.)), mancha foliar por *dactuliophora* (*Dactuliophora glycines*), mildiu veloso (*Peronospora manshurica*), tizón por *drechslera* (*Drechslera glycini*), mancha púrpura foliar (*Cercospora sojae*), mancha foliar por *leptosphaerulina* (*Leptosphaerulina trifolii*), mancha foliar por *phillosticta* (*Phillosticta sojaecola*), tizón del tallo y la vaina (*Phomopsis sojae*), mildiu pulverulento (*Microsphaera diffusa*), mancha foliar por *pyrenochaeta* (*Pyrenochaeta glycines*), tizón aéreo, foliar y radicular por *rhizoctonia* (*Rhizoctonia solani*), roya (*Phakopsora pachyrhizi*, *Phakopsora meibomiae*), sarna (*Sphaceloma glycines*), tizón foliar por *stemphiloium* (*Stemphiloium botryosum*), mancha anillada (*Corynespora cassiicola*).

Enfermedades fúngicas en raíces y la base del tallo, provocadas, por ejemplo, por podredumbre radicular negra (*Calonectria crotalariae*), podredumbre carbonosa (*Macrophomina phaseolina*), tizón o marchitado por *fusarium*, podredumbre radicular, y de las vainas y del cuello (*Fusarium oxisporum*, *Fusarium orthoceras*, *Fusarium semitectum*, *Fusarium equiseti*), podredumbre radicular por *mycoleptodiscus* (*Mycoleptodiscus terrestris*), neocosmospora (*Neocosmospora vasinfecta*), tizón de la vaina y del tallo (*Diaporthe phaseolorum*), cancro del tallo (*Diaporthe phaseolorum var. caulivora*), podredumbre por *phythofothora* (*Phytophthora megasperma*), podredumbre marrón del tallo (*Phialophora gregata*), podredumbre por *pythium* (*Pythium aphanidermatum*, *Pythium irregulare*, *Pythium debaryanum*, *Pythium myriotilum*, *Pythium ultimum*), podredumbre radicular por *rhizoctonia*, podredumbre blanda del tallo y caída de plántulas (*Rhizoctonia solani*), podredumbre blanda del tallo por *sclerotinia* (*Sclerotinia sclerotiorum*), tizón meridional por *sclerotinia* (*Sclerotinia rolfsii*), podredumbre radicular por *thielaviopsis* (*Thielaviopsis basicola*).

Como microorganismos que pueden degradar o alterar los materiales industriales son de mencionar bacterias, hongos, levaduras, algas y mixomicetos. Los principios activos según la invención actúan preferentemente contra hongos, en particular mohos, hongos que decoloran la madera, hongos que destruyen la madera (basidiomicetos) y contra mixomicetos y algas. Se pueden mencionar, por ejemplo, microorganismos de los géneros siguientes: *Alternaria*, tal como *Alternaria tenuis*; *Aspergillus*, tal como *Aspergillus niger*; *Chaetomium*, tal como *Chaetomium globosum*; *Coniophora*, tal como *Coniophora puetana*; *Lentinus*, tal como *Lentinus tigrinus*; *Penicillium*, tal como *Penicillium glaucum*; *Polyporus*, tal como *Polyporus versicolor*; *Aureobasidium*, tal como *Aureobasidium pullulans*; *Sclerophoma*, tal como *Sclerophoma pityophila*; *Trichoderma*, tal como *Trichoderma viride*; *Escherichia*, tal como *Escherichia coli*; *Pseudomonas*, tal como *Pseudomonas aeruginosa*; *Staphylococcus*, tal como *Staphylococcus aureus*.

Además, los principios activos según la invención presentan también una actividad antimicótica muy buena. Presentan un espectro de actividad antimicótico muy amplio, especialmente contra dermatofitos y blastomicetos, mohos y hongos bifásicos (por ejemplo, contra las especies de *Candida* como *Candida albicans*, *Candida glabrata*) así como *Epidermophyton floccosum*, especies de *Aspergillus* como *Aspergillus niger* y *Aspergillus fumigatus*, especies de *Trichophyton* como *Trichophyton mentagrophytes*, especies de *Microsporon* como *Microsporon canis* y *audouinii*. La enumeración de estos hongos no representa de ningún modo una limitación del espectro micótico abarcado; solo tiene carácter explicativo.

Los principios activos según la invención pueden usarse, por ello, tanto en aplicaciones medicinales como también en aplicaciones no medicinales.

En la uso de los principios activos según la invención como fungicidas pueden variar las cantidades de aplicación, así como los modos de aplicación, en un gran intervalo. Las cantidades de aplicación de los principios activos según la invención son

- para el tratamiento de partes de las plantas, por ejemplo, de hojas: de 0,1 a 10 000 g/ha, preferentemente de 10 a 1000 g/ha, de modo especialmente preferente de 50 a 300 g/ha (en caso de aplicación por vertido o goteo puede incluso reducirse la cantidad de aplicación, sobre todo cuando se usa un sustrato inerte como lana mineral o perlita);
- para el tratamiento de semillas: de 2 a 200 g por cada 100 kg de semillas, preferentemente de 3 a 150 g por cada 100 kg de semillas, de modo especialmente preferente de 2,5 a 25 g por cada 100 kg semillas, de modo muy especialmente preferente de 2,5 a 12,5 g por cada 100 kg de semillas;
- para el tratamiento de suelos: de 0,1 a 10 000 g/ha, preferentemente de 1 a 5000 g/ha.

Estas cantidades de aplicación se mencionan solo como ejemplo y no como limitación en el sentido de la invención.

Los principios activos o agentes según la invención pueden también usarse en plantas dentro de un determinado periodo de tiempo tras el tratamiento para protegerlas contra el ataque de los patógenos mencionados. El periodo dentro del cual se proporciona protección se extiende en general de 1 a 28 días, preferentemente de 1 a 14 días, de modo especialmente preferente de 1 a 10 días, de modo muy especialmente preferente de 1 a 7 días, tras el tratamiento de la planta con los principios activos o de hasta 200 días tras el tratamiento de semillas.

Además, se puede reducir mediante el tratamiento según la invención el contenido en micotoxinas en productos cosechados y en los alimentos de consumo humano y animal fabricados a partir de los mismos. Particularmente, pero no de forma excluyente, se pueden mencionar, a este respecto, las siguientes micotoxinas: desoxinivalenol (DON), nivalenol, 15-Ac-DON, 3-Ac-DON, toxina T2 y HT2, fumonisina, zearalenona, moniliformina, fusarina, diacetoxiscirpenol (DAS), beauvericina, enniatina, fusaroproliferina, fusarenol, ochratoxina, patulina, ergolina y aflatoxina, que pueden ser producidas, por ejemplo, por los hongos siguientes: *Fusarium spec.*, como *Fusarium acuminatum*, *F. avenaceum*, *F. crookwellense*, *F. culmorum*, *F. graminearum* (*Gibberella zeae*), *F. equiseti*, *F. fujikoroii*, *F. musarum*, *F. oxysporum*, *F. proliferatum*, *F. poae*, *F. pseudograminearum*, *F. sambucinum*, *F. scirpi*, *F. semitectum*, *F. solani*, *F. sporotrichoides*, *F. langsethiae*, *F. subglutinans*, *F. tricinctum*, *F. verticillioides*, entre otras, así como por *Aspergillus spec.*, *Penicillium spec.*, *Claviceps purpurea*, *Stachybotrys spec.* entre otras

Dado el caso, los compuestos de acuerdo con la invención pueden, a determinadas concentraciones o cantidades de aplicación, usarse también como herbicidas, protectores, reguladores del crecimiento o agentes para mejorar las propiedades de la planta, o como microbicidas, por ejemplo, como fungicidas, antimicóticos, bactericidas, viricidas (incluidos agentes contra viroides) o como agentes contra MLO (organismos similares a microplasma) y RLO (organismos similares a rickettsia). Dado el caso, también pueden usarse como intermedios o precursores para la síntesis de otros principios activos.

Los principios activos según la invención intervienen en el metabolismo de las plantas y, por lo tanto, también pueden usarse como reguladores del crecimiento.

Los reguladores del crecimiento pueden ejercer efectos de distinto tipo sobre las plantas. Los efectos de las sustancias dependen esencialmente del punto temporal de la aplicación con relación al estadio de desarrollo de la planta, así como de las cantidades de principio activo aplicado sobre las plantas o sus alrededores y del tipo de aplicación. En cada caso, los reguladores del crecimiento deben influir sobre las plantas de cultivo de un modo determinado deseado.

Las sustancias reguladoras del crecimiento pueden, por ejemplo, usarse para inhibir el crecimiento vegetativo de las plantas. Una inhibición del crecimiento de este tipo es, entre otras cosas, en el caso de hierbas de interés económico, pues con ello puede reducirse la frecuencia de corte de hierba en jardines ornamentales, parques e instalaciones deportivas, en cunetas, en aeropuertos o en plantaciones frutícolas. También es importante la inhibición del crecimiento de plantas herbáceas y leñosas en cunetas y en las cercanías de línea de conducción o líneas de transmisión a larga distancia o, de modo muy general, en zonas en las que no se desea un crecimiento de las plantas.

También es importante la aplicación de reguladores del crecimiento para impedir el crecimiento longitudinal de cereales. Con ello se reduce o se elimina completamente el riesgo de que las plantas se doblen ("encamado") antes de la cosecha. Además, los reguladores del crecimiento pueden provocar en cereales un reforzamiento de la caña, que también contrarresta el encamado. La aplicación de reguladores del crecimiento para acortar la caña o reforzar la caña permite la aplicación de cantidades más elevadas de fertilizantes, para aumentar el rendimiento de cosecha, sin que exista el riesgo de que los cereales se encamen.

Una inhibición del crecimiento vegetativo posibilita en muchas plantas de cultivo un cultivo más denso, de modo que se logran unos beneficios mayores con relación a la superficie del suelo. Una ventaja de las plantas más pequeñas obtenidas es también que el cultivo puede tratarse y cosecharse de un modo más sencillo.

Una inhibición del crecimiento vegetativo de las plantas también puede dar como resultados aumentos del rendimiento de cosecha porque los nutrientes y asimilados en masas favorecen en mayor medida la formación de flores y frutos que de las partes vegetativas de la planta.

Con reguladores del crecimiento también puede obtenerse frecuentemente un fomento del crecimiento vegetativo. Esto es de gran utilidad si se cosechan partes vegetativas de las plantas. No obstante, un fomento del crecimiento vegetativo también puede dar como resultado simultáneamente un fomento del crecimiento generativo, ya que se forman más asimilados, de tal modo que se obtienen más frutos o frutos más grandes.

Los aumentos en el rendimiento de cosecha, en algunos casos, pueden lograrse mediante una intervención en el metabolismo de las plantas, sin que se hagan visibles modificaciones en el crecimiento vegetativo. Además, con reguladores del crecimiento, puede lograrse una modificación en la composición de las plantas, lo que a su vez puede provocar una mejora en la calidad del producto cosechado. De este modo, es posible, por ejemplo, aumentar el contenido de azúcar en remolachas azucareras, caña de azúcar, piñas, así como en cítricos o aumentar el contenido de proteínas en soja o en cereales. También es posible, por ejemplo, impedir la degradación de ingredientes deseados, tales como, por ejemplo, azúcar en remolachas azucareras o caña de azúcar, con reguladores del crecimiento antes o después de la cosecha. Además, se puede influir positivamente en la producción o en el flujo de salida de ingredientes secundarios de las plantas. Como ejemplo se puede mencionar la estimulación del flujo de látex de árboles de caucho.

Con el influjo de reguladores del crecimiento se puede provocar la formación de frutos partenocápicos. Además, pueden influir en el sexo de las flores. También puede lograrse la esterilidad del polen, lo que tiene una gran importancia en el cultivo y producción de semillas híbridas.

Mediante el uso de reguladores del crecimiento se puede controlar la ramificación de las plantas. Por una parte se puede promover el desarrollo de ramas laterales mediante rotura de la dominancia apical, lo que puede ser muy deseable, en particular, en el cultivo de plantas ornamentales, también junto con una inhibición del crecimiento. No obstante, por otra parte, también es posible inhibir el crecimiento de ramas laterales. Existe un gran interés por este efecto, por ejemplo, en el cultivo de tabaco o en la plantación de tomates.

Con la influencia de reguladores del crecimiento se puede controlar la perdurabilidad de las hojas de las plantas, de tal modo que se puede lograr un deshoje de las plantas en un punto temporal deseado. Una defoliación de este tipo tiene una gran importancia en la recolección mecánica de algodón, pero también en otros cultivos tales como, por ejemplo, en viticultura, para facilitar la cosecha de interés. También puede efectuarse una defoliación de las plantas para reducir la transpiración de las plantas antes del trasplante.

También puede controlarse con reguladores del crecimiento la caída de los frutos. Por una parte, puede impedirse la caída de frutos antes de tiempo. No obstante, por otra parte, también puede promoverse la caída de los frutos o incluso la caída de las flores en al medida deseada ("poda"), para romper la alternancia. Por alternancia se entiende la particularidad de algunas especies de frutos de producir de forma endógena rendimientos de cosecha muy diferentes de un año a otro. Finalmente, es posible con reguladores del crecimiento reducir en el momento de la cosecha las fuerzas que promueven el desprendimiento de los frutos, para posibilitar una recolección mecánica o para facilitar una recolección manual.

Además, con reguladores del crecimiento puede acelerarse o retrasarse la maduración del producto de cosecha antes o después de la recolección. Esto es especialmente ventajoso, ya que debido a ello, se puede provocar un ajuste óptimo con las necesidades del mercado. Además, los reguladores del crecimiento pueden mejorar, en algunos casos, la coloración de los frutos. Además, con reguladores del crecimiento también pueden lograrse concentraciones temporales de la maduración. Con ello, pueden lograrse las condiciones para que, por ejemplo, en tabaco, tomates o café, puede efectuarse una recolección mecánica o manual completa en una fase de trabajo.

Además, usando reguladores del crecimiento puede influirse en la dormancia de semillas y brotes de las plantas, de tal modo que las plantas, por ejemplo, piña o plantas ornamentales en jardinería, broten o echen hojas o flores en un punto temporal en el que normalmente no muestran ninguna disposición a ello. Un retraso del momento de foliar de brotes o del momento de brotar de semillas usando reguladores del crecimiento puede ser deseable en regiones con riesgo de heladas, para evitar daños por heladas tardías.

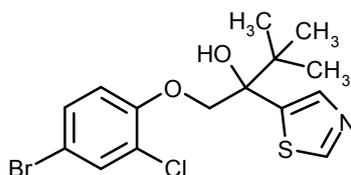
Finalmente, con reguladores del crecimiento puede inducirse una resistencia de las plantas frente a heladas, sequedad o alto contenido en sales del suelo. Con ello, se posibilita el cultivo de plantas en regiones que normalmente no son adecuadas para ello.

Las plantas mencionadas pueden tratarse de modo especialmente ventajoso según la invención con los compuestos de la fórmula general (I) o con los agentes según la invención. Los intervalos preferentes indicados anteriormente para los principios activos o agentes también son aplicables al tratamiento de estas plantas. El tratamiento de plantas con los compuestos o agentes indicados especialmente en el presente texto es particularmente destacado.

La invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes. Sin embargo, la invención no está limitada a los ejemplos.

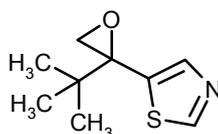
### Ejemplos de preparación

#### Preparación del compuesto n.º 2 (Procedimiento C)

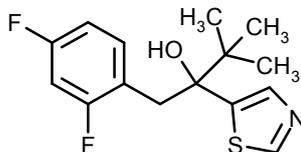


A 0,62 g (3,0 mmol) de 4-bromo-2-clorofenol disuelto en 10 ml de N,N-dimetilformamida se añadieron a temperatura ambiente en atmósfera de argón 0,12 g (60 %, 3,0 mmol) de hidruro de sodio y la mezcla de reacción se agitó durante 1 h a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 0,50 g (2,7 mmol) de 5-(2-terc-butiloxiran-2-il)-1,3-tiazol y la mezcla de reacción se agitó durante 12 h a 100 °C. Después de enfriar a temperatura ambiente, el disolvente se retiró a presión reducida y el residuo se añadió a una solución acuosa saturada de cloruro de sodio y se añadió acetato de etilo. La fase orgánica se separó, se secó sobre sulfato de sodio, se filtró y se concentró. El producto bruto se purificó a continuación por cromatografía de columna (ciclohexano/acetato de etilo 3:1). Se obtuvieron 0,24 g (23 %) del producto deseado.

#### Preparación de 5-(2-terc-butiloxiran-2-il)-1,3-tiazol



La preparación se realiza de forma análoga al procedimiento descrito en el documento EP-A 0 409 418.

Preparación del compuesto n.º 31 (Procedimiento A)

5 A 0,30 g (1,8 mmol) de 2,2-dimetil-1-(1,3-tiazol-5-il)propan-1-ona disueltos en 10 ml de dietil éter se añadieron a  $-10$  °C en atmósfera de argón 21 ml (0,25 M en dietil éter, 5,3 mmol) de bromuro de 2,4-difluorobencilmagnesio y la mezcla de reacción se calentó a temperatura ambiente. A continuación, se agitó la mezcla de reacción durante 12 h a temperatura ambiente. Después de la adición de solución acuosa saturada de cloruro de amonio, se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con acetato de etilo. Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron. El producto bruto se purificó a continuación por cromatografía de columna (ciclohexano/acetato de etilo 5:1). Se obtuvieron 0,20 g (39 %) del producto deseado.

10

Tabla 1

N.º	X	Y	m	n	R	R'	A	Datos físicos
1	S	O	0	0	tBu	H:	2-Fluoro-4-yodofenilo	RMN de <sup>1</sup> H: δ (400 MHz, DMSO-d6) = 0,98 (s, 9H), 4,25 (d, J = 10 Hz, 1H), 4,40 (d, J = 10 Hz, 1H), 5,75 (s, 1H), 7,07 (m, 1H), 7,47 (m, 1H), 7,57 (m, 1H), 7,76 (s, 1H), 8,93 (s, 1H) ppm;
2	S	O	0	0	tBu	H:	4-Bromo-2-clorofenilo	RMN de <sup>1</sup> H: δ (400 MHz, DMSO-d6) = 0,97 (s, 9H), 4,25 (d, J = 10 Hz, 1H), 4,38 (d, J = 10 Hz, 1H), 5,69 (s, 1H), 7,17 (d, J = 9 Hz, 1H), 7,48 (dd, J = 9 Hz, 2H), 7,63 (d, J = 2 Hz, 1H), 7,81 (s, 1H), 8,92 (s, 1H) ppm;
3	S	O	0	0	tBu	H:	4-Bromo-2-fluorofenilo	RMN de <sup>1</sup> H: δ (400 MHz, DMSO-d6) = 0,98 (s, 9H), 4,26 (d, J = 10 Hz, 1H), 4,41 (d, J = 10 Hz, 1H), 5,73 (s, 1H), 7,22 (m, 1H), 7,31 (m, 1H), 7,47 (m, 1H), 7,76 (s, 1H), 8,92 (s, 1H) ppm;
4	S	O	0	0	tBu	H:	4-Cloro-2-(metilsulfanil)fenilo	RMN de <sup>1</sup> H: δ (400 MHz, DMSO-d6) = 1,00 (s, 9H), 2,34 (s, 3H), 4,18 (d, J = 10 Hz, 1H), 4,37 (d, J = 10 Hz, 1H), 5,60 (s, 1H), 7,01 (d, J = 2 Hz, 1H), 7,08 (m, 1H), 7,14 (m, 1H), 7,86 (s, 1H), 8,92 (s, 1H) ppm;
5	S	O	0	0	tBu	H:	2-Cloro-4-yodofenilo	logP 4,14 <sup>est</sup> ; [M+H] <sup>+</sup> = 438
6	S	O	0	0	iPr	H:	4-Bromo-2-fluorofenilo	RMN de <sup>1</sup> H: δ (400 MHz, DMSO-d6) = 0,81 (d, 3H), 0,90 (d, 3H), 2,27 (septeto, 1H), 4,15 (d, 1H), 4,22 (d, 1H), 5,80 (s, 1H), 7,18 (t, 1H), 7,29-7,35 (m, 1H), 7,51 (dd, 1H), 7,78 (s, 1H), 8,95 (s, 1H) ppm;
7	S	O	0	0	MCP	H:	3,5-Dibromofenilo	logP 4,03 <sup>est</sup> ; [M+H] <sup>+</sup> = 434
8	S	O	0	0	iPr	H:	4-Bromo-2-clorofenilo	RMN de <sup>1</sup> H: δ (400 MHz, DMSO-d6) = 0,81 (d, 3H), 0,91 (d, 3H), 2,36 (septeto, 1H), 4,13 (d, 1H), 4,19 (d, 1H), 5,80 (s, 1H), 7,13 (d, 1H), 7,47 (dd, 1H), 7,66 (d, 1H), 7,82 (s, 1H), 8,94 (s, 1H) ppm;
9	S	O	0	0	iPr	H:	4-Cloro-2-(metilsulfanil)fenilo	RMN de <sup>1</sup> H: δ (400 MHz, DMSO-d6) = 0,80 (d, 3H), 0,91 (d, 3H), 2,38 (septeto, 1H), 2,41 (s, 3H), 4,05 (d, 1H), 4,13 (d, 1H), 5,75 (s, 1H), 6,94 (d, 1H), 7,08-7,13 (m, 2H), 7,85 (s, 1H), 8,93 (s, 1H) ppm;
10	S	O	0	0	MCP	H:	4-Yodo-2-metilfenilo	logP 3,88 <sup>est</sup> ; [M+H] <sup>+</sup> = 416
11	S	O	0	0	MCP	H:	4-Bromo-3-clorofenilo	RMN de <sup>1</sup> H: δ (400 MHz, DMSO-d6) = 0,1-0,18 (m, 1H), 0,28-0,38 (m, 1H), 0,85-0,95 (m, 1H), 0,95 (s, 3H), 0,95-1,03 (m, 1H), 4,28 (d, 1H), 4,49 (d, 1H), 5,70 (s, 1H), 6,96 (dd, 1H), 7,35 (d, 1H), 7,64 (d, 1H), 7,85 (s, 1H), 8,98 (s, 1H) ppm

(continuación)

N.º	X	Y	m	n	R	R1	A	Datos físicos
12	S	O	0	0	MCP	H:	4-Bromo-3-fluorofenilo	logP 3,30 <sup>est</sup> ; [M+H] <sup>+</sup> = 372, 374
13	S	O	0	0	MCP	H:	4-Bromo-3-(trifluorometil)fenilo	logP 3,70 <sup>est</sup> ; [M+H] <sup>+</sup> = 422, 424
14	S	O	0	0	tBu	H:	2-Metoxi-4-(trifluorometoxi)fenilo	logP 3,70 <sup>est</sup> ; [M+H] <sup>+</sup> = 392
15	S	O	0	0	MCP	H:	4-Yodo-3-nitrofenilo	logP 3,11 <sup>est</sup> ; [M+H] <sup>+</sup> = 447
16	S	O	0	0	tBu	H:	3-Fluoro-4-[(trifluorometil)sulfanil]-fenilo	logP 3,96 <sup>est</sup> ; [M+H] <sup>+</sup> = 396
17	S	O	0	0	tBu	H:	3-Metil-4-(metilsulfonil)fenilo	logP 2,21 <sup>est</sup> ; [M+H] <sup>+</sup> = 370
18	S	O	0	0	tBu	H:	3-Metil-4-(metilsulfinil)fenilo	logP 1,90 <sup>est</sup> ; [M+H] <sup>+</sup> = 354
19	S	O	0	0	tBu	H:	2-Metil-4-[(trifluorometil)sulfonil]-fenilo	logP 3,63 <sup>est</sup> ; [M+H] <sup>+</sup> = 424
20	S	O	0	0	tBu	H:	2-Metoxi-4-[(trifluorometil)sulfonil]-fenilo	logP 3,37 <sup>est</sup> ; [M+H] <sup>+</sup> = 440
21	S	O	0	0	tBu	H:	3-Cloro-4-[(trifluorometil)sulfanil]-fenilo	logP 4,31 <sup>est</sup> ; [M+H] <sup>+</sup> = 412
22	S	O	0	0	tBu	H:	3-Metil-4-[(trifluorometil)sulfanil]-fenilo	logP 4,35 <sup>est</sup> ; [M+H] <sup>+</sup> = 392
23	S	O	0	0	tBu	H:	2-Metil-4-[(trifluorometil)sulfanil]-fenilo	logP 4,43 <sup>est</sup> ; [M+H] <sup>+</sup> = 392
24	S	O	0	0	tBu	H:	3-Cloro-4-(trifluorometoxi)fenilo	logP 4,02 <sup>est</sup> ; [M+H] <sup>+</sup> = 396
25	S	O	0	0	tBu	H:	4-Cloro-2-metilfenilo	logP 3,77 <sup>est</sup> ; [M+H] <sup>+</sup> = 326,
26	S	O	0	0	tBu	H:	4-Cloro-2-fluorofenilo	logP 3,37 <sup>est</sup> ; [M+H] <sup>+</sup> = 330,
27	S	O	0	0	tBu	H:	4-Cloro-3-metilfenilo	logP 3,74 <sup>est</sup> ; [M+H] <sup>+</sup> = 326
28	S	O	0	0	tBu	H:	3-Metil-4-(metilsulfanil)fenilo	logP 3,63 <sup>est</sup> ; [M+H] <sup>+</sup> = 338
29	S	O	0	0	tBu	H:	2-Cloro-4-(trifluorometoxi)fenilo	logP 4,10 <sup>est</sup> ; [M+H] <sup>+</sup> = 396
30	S	O	0	0	tBu	H:	3-Clorobifenil-4-ilo	RMN de <sup>1</sup> H: δ (400 MHz, DMSO-d6) = 1,04 (s, 9H), 4,29 (d, J = 10 Hz, 1H), 4,43 (d, J = 10 Hz, 1H), 5,73 (s, 1H), 7,27 (d, J = 9 Hz, 1H), 7,34 (m, 1H), 7,44 (m, 2H), 7,61 (m, 3H), 7,71 (d, J = 2 Hz, 1H), 7,87 (s, 1H), 8,94 (s, 1H) ppm;

(continuación)

N.º	X	Y	m	n	R	R1	A	Datos físicos
31	S	-	0	0	tBu	H:	2,4-Difluorofenilo	logP 3,04 <sup>ej</sup> ; [M+H] <sup>+</sup> = 298
32	S	O	0	0	MCP	H:	4-Bromo-2-fluorofenilo	logP 3,32 <sup>ej</sup> ; [M+H] <sup>+</sup> = 372, 374
33	S	O	0	0	tBu	H:	2,4-Diclorofenilo	logP 3,84 <sup>ej</sup>
34	S	O	0	0	tBu	H:	2,4-Difluorofenilo	logP 2,98 <sup>ej</sup>
35	S	O	0	0	MCP	H:	4-Bromo-2-metoxifenilo	logP 3,26 <sup>ej</sup>
36	S	O	0	0	MCP	H:	4-Bromo-3-metoxifenilo	logP 3,16 <sup>ej</sup>
37	S	O	0	0	tBu	H:	4-Cloro-2-(trifluorometil)fenilo	logP 3,96 <sup>ej</sup>
38	S	O	0	0	TFCP	H:	2-Fluoro-4-yodofenilo	
39	S	O	0	0	tBu	H:	3,4-Diclorofenilo	logP 3,72 <sup>ej</sup>
40	S	O	0	0	TFCP	H:	4-Bromo-2-metilfenilo	
41	S	O	0	0	tBu	H:	3-Bromo-4-(trifluorometoxi)fenilo	logP 4,12 <sup>ej</sup>
42	S	O	0	0	tBu	H:	2-Metil-4-(trifluorometoxi)fenilo	logP 4,12 <sup>ej</sup>
43	S	-	0	1	CCP	Cl	2,4-Diclorofenilo	

/Pr = isopropilo, tBu = terc-butilo, DFMP = 1,3-difluoro-2-metilpropan-2-ilo, CCP = 1-clorociclopropilo, FCP = 1-fluorociclopropilo, MCP = 1-metilciclopropilo, TFCP = 1-(trifluorometil)ciclopropilo, CCP = 1-clorociclopropilo.

La medición de logP se realizó de acuerdo con la Directiva EEC 79/831 Anexo V.A8 por HPLC (cromatografía líquida de alta resolución) en columnas de fase inversa (C 18) usando los procedimientos siguientes:

[a] La determinación con CL-EM se llevó a cabo en el intervalo ácido a pH de 2,7 usando ácido fórmico acuoso al 0,1 % y acetonitrilo (contiene ácido fórmico al 0,1 %) como eluyentes; gradiente lineal desde acetonitrilo al 10 % hasta acetonitrilo al 95 %.

#### Otros datos de RMN de ejemplos seleccionados

Los datos de RMN de  $^1\text{H}$  de los ejemplos seleccionados posteriores se indican en forma de listados de picos de RMN de  $^1\text{H}$ . Para cada pico de señal se indica primeramente el valor de  $\delta$  en ppm y después la intensidad de señal en paréntesis separados por un espacio en blanco. Los valores de  $\delta$  – pares de números de intensidad de señal de los distintos picos de señal se indican separados unos de otros por punto y coma. Por lo tanto, el listado de picos de un ejemplo tiene la forma:

$\delta_1$  (Intensidad<sub>1</sub>);  $\delta_2$  (Intensidad<sub>2</sub>);.....; $\delta_i$  (Intensidad<sub>i</sub>);.....;  $\delta_n$  (Intensidad<sub>n</sub>)

El disolvente en el que se ha recogido el espectro de RMN se indica con corchetes detrás del número del ejemplo y antes del listado de picos de RMN. Una descripción detallada de la representación de datos de RMN en forma de listados de picos puede deducirse de "Citation of NMR Peaklist Data within Patent Applications" (véase Research Disclosure Database Number 564025, 2011, 16 de marzo de 2011 oder <http://www.rdelectronic.co.uk/rd/free/RD564025.pdf>).

Ejemplo 33 [DMSO- $D_6$ ]	8,9252 (1,70); 7,8174 (1,99); 7,5363 (1,28); 7,5299 (1,35); 7,3763 (0,66); 7,3698 (0,61); 7,3541 (0,91); 7,3476 (0,85); 7,2447 (1,41); 7,2224 (1,01); 5,7075 (2,38); 4,4053 (0,78); 4,3804 (1,08); 4,2752 (1,06); 4,2503 (0,77); 3,3076 (15,73); 2,5109 (2,04); 2,5066 (3,68); 2,5022 (4,70); 2,4978 (3,29); 2,4935 (1,59); 1,0097 (16,00); 0,9766 (0,32); -0,0002 (0,55)
Ejemplo 34 [DMSO- $D_6$ ]	8,9306 (1,68); 7,7749 (1,98); 7,7738 (1,88); 7,2648 (0,56); 7,2549 (0,60); 7,2413 (0,68); 7,2360 (0,69); 7,2296 (0,52); 7,2170 (0,39); 7,2146 (0,39); 7,2067 (0,32); 6,9955 (0,36); 6,9931 (0,39); 5,7292 (2,49); 4,4182 (0,81); 4,3934 (1,05); 4,2526 (1,04); 4,2278 (0,80); 3,3064 (20,14); 2,5101 (2,51); 2,5059 (4,55); 2,5014 (5,86); 2,4971 (4,15); 2,4928 (2,04); 2,0856 (0,98); 0,9834 (16,00)
Ejemplo 35 [DMSO- $D_6$ ]	8,8319 (0,91); 8,8306 (0,83); 7,7553 (1,08); 7,7539 (0,98); 7,0090 (0,61); 7,0042 (0,65); 6,9249 (0,70); 6,9199 (0,72); 6,9139 (1,00); 5,4730 (0,53); 4,2354 (0,44); 4,2106 (0,56); 4,0778 (0,55); 4,0530 (0,43); 3,6439 (3,78); 3,1747 (16,00); 2,3756 (1,80); 2,3714 (3,19); 2,3669 (4,02); 2,3626 (2,79); 2,3583 (1,34); 1,2644 (2,79); 0,8283 (2,72)
Ejemplo 38 [DMSO- $D_6$ ]	9,0525 (1,82); 9,0512 (1,78); 7,9899 (1,92); 7,6233 (0,67); 7,6182 (0,70); 7,5966 (0,67); 7,5915 (0,71); 7,5079 (0,42); 7,5043 (0,52); 7,4865 (0,48); 7,4828 (0,58); 7,4782 (0,42); 7,1953 (0,57); 7,1732 (1,01); 7,1511 (0,51); 6,4388 (2,18); 4,5935 (0,42); 4,5675 (1,05); 4,5406 (0,99); 4,5145 (0,37); 3,3034 (161,71); 2,8902 (0,40); 2,7307 (0,34); 2,6690 (0,34); 2,5391 (0,82); 2,5088 (19,00); 2,5044 (34,29); 2,5000 (43,96); 2,4956 (30,41); 2,4912 (14,67); 1,9867 (0,64); 1,4345 (0,36); 1,3984 (16,00); 1,1749 (0,41); 1,0343 (0,40); 1,0215 (0,36); 1,0176 (0,36); 0,9072 (0,35); 0,9023 (0,35); 0,8941 (0,33); 0,8901 (0,40); -0,0002 (2,98)
Ejemplo 39 [DMSO- $D_6$ ]	8,9293 (1,66); 8,9252 (1,50); 7,7499 (2,01); 7,7460 (1,81); 7,4968 (1,06); 7,4912 (1,04); 7,4745 (1,14); 7,4689 (1,09); 7,2936 (1,19); 7,2878 (1,73); 7,2812 (1,10); 6,9625 (0,67); 6,9567 (0,95); 6,9498 (0,63); 6,9402 (0,64); 6,9343 (0,87); 6,9274 (0,54); 5,7478 (2,18); 5,7423 (2,10); 4,4855 (0,85); 4,4811 (0,79); 4,4606 (1,02); 4,4563 (0,92); 4,2260 (1,00); 4,2216 (0,93); 4,2012 (0,86); 4,1966 (0,78); 3,3176 (23,07); 3,3121 (23,19); 2,5070 (8,01); 2,5028 (7,25); 1,4032 (6,86); 1,3977 (6,63); 0,9815 (16,00); 0,9767 (15,10); 0,0056 (0,33); -0,0002 (0,34)
Ejemplo 40 [DMSO- $D_6$ ]	9,0508 (0,67); 8,0110 (0,71); 7,3414 (0,77); 7,3223 (0,35); 6,3728 (0,86); 5,7461 (16,00); 3,4276 (0,38); 3,3103 (878,85); 3,2874 (8,38); 3,1792 (0,41); 2,6738 (0,79); 2,6694 (1,06); 2,6650 (0,82); 2,5393 (2,27); 2,5090 (57,98); 2,5048 (103,51); 2,5004 (131,54); 2,4960 (92,07); 2,4918 (44,88); 2,3315 (0,71); 2,3270 (0,91); 2,3223 (0,65); 2,1489 (1,89); -0,0002 (20,21); -0,0084 (0,67)
Ejemplo 41 [DMSO- $D_6$ ]	8,9346 (1,09); 7,7564 (1,50); 7,4376 (1,43); 7,4302 (1,65); 7,4267 (0,74); 7,4233 (0,68); 7,4037 (0,67); 7,4006 (0,68); 7,0487 (0,80); 7,0413 (0,77); 7,0260 (0,72); 7,0185 (0,71); 5,7665 (1,41); 4,5124 (0,83); 4,4875 (0,98); 4,2367 (0,96); 4,2117 (0,84); 3,3287 (8,45); 2,5106 (4,28); 2,5065 (8,31); 2,5022 (11,54); 2,4980 (8,03); 2,4938 (4,03); 0,9767 (16,00); -0,0002 (3,34)

(continuación)

Ejemplo 42 [DMSO-D <sub>6</sub> ] 8,9289 (1,63); 7,7418 (1,67); 7,1351 (0,39); 7,1130 (1,59); 7,0806 (1,15); 7,0598 (0,62); 5,7043 (2,43); 4,3361 (0,60); 4,3111 (1,15); 4,2759 (1,17); 4,2515 (0,63); 3,3230 (186,57); 3,3183 (185,48); 3,2963 (2,14); 2,6791 (0,65); 2,6748 (1,23); 2,6699 (1,77); 2,6658 (1,28); 2,5403 (2,60); 2,5233 (2,96); 2,5052 (190,70); 2,5011 (256,80); 2,4975 (177,76); 2,4670 (0,52); 2,3370 (0,65); 2,3324 (1,32); 2,3277 (1,67); 2,3232 (1,28); 1,9428 (5,19); 1,3353 (0,32); 1,2981 (0,34); 1,2589 (0,48); 1,2435 (0,53); 1,2354 (0,74); 1,0053 (16,00); 0,9754 (0,47); 0,9552 (0,33); 0,9115 (0,42); 0,8852 (1,24); 0,8412 (0,85); 0,1457 (0,33); 0,0080 (2,35); -0,0002 (85,85); -0,0085 (2,63); -0,1498 (0,38)
Ejemplo 43 [DMSO-D <sub>6</sub> ] 7,6729 (0,36); 7,6694 (0,37); 7,5753 (0,40); 7,5616 (2,54); 7,5578 (4,26); 7,5434 (2,41); 7,4583 (3,60); 7,4418 (0,57); 7,4379 (0,32); 7,4032 (1,47); 7,3995 (1,41); 7,3893 (1,26); 7,3856 (1,21); 6,7796 (0,55); 5,9223 (0,32); 5,9136 (0,35); 5,3362 (0,34); 5,2956 (3,46); 5,1833 (0,33); 5,1144 (0,36); 4,0600 (0,54); 4,0517 (0,54); 3,4593 (1,60); 3,4360 (1,76); 3,4159 (1,33); 3,3910 (1,46); 3,3496 (50,10); 3,0106 (1,61); 2,9872 (1,44); 2,8750 (1,35); 2,8500 (1,25); 2,5251 (0,35); 2,5220 (0,44); 2,5189 (0,51); 2,5098 (9,60); 2,5070 (19,67); 2,5041 (26,50); 2,5011 (19,54); 2,4983 (9,39); 1,3967 (16,00); 1,3859 (0,69); 1,2709 (0,42); 1,2679 (0,40); 0,9610 (0,38); 0,9586 (0,41); 0,9525 (0,66); 0,9433 (0,66); 0,9408 (0,75); 0,9323 (0,64); 0,9171 (0,60); 0,9087 (0,71); 0,9066 (0,75); 0,8977 (0,72); 0,8911 (0,36); 0,8886 (0,42); 0,8798 (0,36); 0,7468 (0,40); 0,7374 (0,51); 0,7356 (0,52); 0,7284 (0,79); 0,7196 (0,67); 0,7178 (0,70); 0,7092 (0,46); 0,6315 (0,49); 0,6233 (0,60); 0,6205 (0,61); 0,6141 (0,61); 0,6124 (0,65); 0,6056 (0,45); 0,6026 (0,48); 0,5938 (0,33); -0,0002 (1,48)

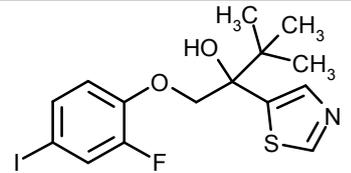
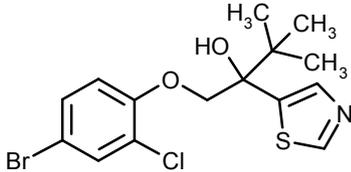
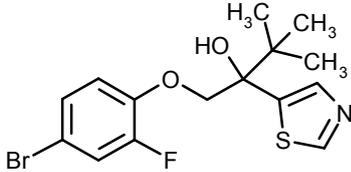
**Ejemplos de aplicación****Ejemplo A: Ensayo de *Blumeria graminis* (cebada) / de protección**

- 5            Disolvente: 49    partes en peso de N,N-dimetilacetamida  
               Emulsionante:    1    parte en peso de alquilarilpoliglicol éter

10           Para elaborar un preparado de principios activos conveniente, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada. Para examinar la actividad protectora, se pulverizan plantas jóvenes con la preparación de principio activo a la cantidad de aplicación mencionada. Después de secar el recubrimiento de pulverizado, las plantas se espolvorean con esporas de *Blumeria graminis f.sp. hordei*. Las plantas se sitúan en un invernadero a una temperatura de aproximadamente 18 °C y a una humedad relativa del aire del 80 %, para favorecer el desarrollo de pústulas de mildiu. La evaluación se lleva a cabo 7 días después de la inoculación. A este respecto, un 0 % significa una eficacia que corresponde a la del control, mientras que una eficacia del 100 % significa que no se observa ninguna infección.

15           En este ensayo, los compuestos según la invención siguientes muestran, a una concentración de principio activo de 500 ppm, una eficacia del 70 % o superior.

Tabla A: Ensayo de *Blumeria graminis* (cebada) / de protección

Nº.	Principio activo	Cantidad de aplicación (ppm)	Eficacia (%)
1		500	100
2		500	100
3		500	100

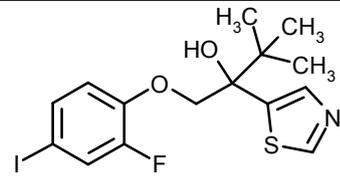
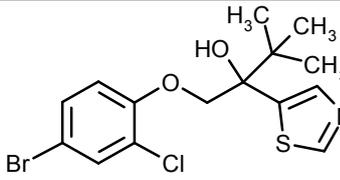
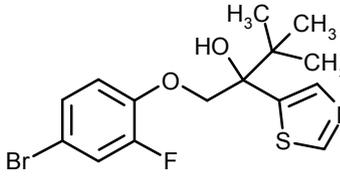
**Ejemplo B: Ensayo de *Leptosphaeria nodorum* (trigo) / de protección**

Disolvente: 49 partes en peso de N,N-dimetilacetamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol éter

5 Para elaborar un preparado de principios activos conveniente, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada. Para examinar la actividad protectora, se pulverizan plantas jóvenes con la preparación de principio activo a la cantidad de aplicación mencionada. Tras secarse la capa de pulverizado, las plantas se pulverizan con esporas con una suspensión de esporas de *Leptosphaeria nodorum*. Las plantas se mantienen durante 48 horas a 20 °C y a una humedad relativa del 100 % en una cabina de incubación. Las plantas se sitúan en un invernadero a una temperatura de aproximadamente 22 °C y a una humedad relativa del aire del 80 %. La evaluación se lleva a cabo 8 días después de la inoculación. A este respecto, un 0 % significa una eficacia que corresponde a la del control, mientras que una eficacia del 100 % significa que no se observa ninguna infección. En este ensayo, los compuestos según la invención siguientes muestran, a una concentración de principio activo de 500 ppm, una eficacia del 70 % o superior.

15 Tabla B: Ensayo de *Leptosphaeria nodorum* (trigo) / de protección

Nº	Principio activo	Cantidad de aplicación (ppm)	Eficacia (%)
1		500	100
2		500	92
3		500	100

**Ejemplo C Ensayo de *Puccinia triticina* (trigo) / de protección**

Disolvente: 49 partes en peso de N,N-dimetilacetamida

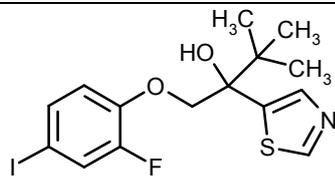
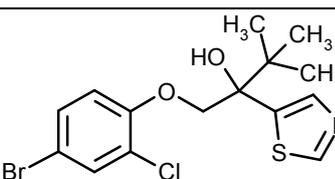
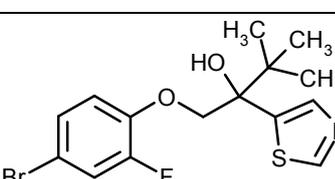
Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol éter

20 Para elaborar un preparado de principios activos conveniente, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada. Para examinar la actividad protectora, se pulverizan plantas jóvenes con la preparación de principio activo a la cantidad de aplicación mencionada. Tras secarse la capa de pulverizado, las plantas se pulverizan con esporas con una suspensión de esporas de *Puccinia triticina*. Las plantas se mantienen durante 48 horas a 20 °C y a una humedad relativa del 100 % en una cabina de incubación. Las plantas se sitúan en un invernadero a una temperatura de aproximadamente 20 °C y a una humedad relativa del aire del 80 %. La evaluación se lleva a cabo 8 días después de la inoculación. A este respecto, un 0 % significa una eficacia que corresponde a la del control, mientras que una eficacia del 100 % significa que no se observa ninguna infección. En este ensayo, los compuestos según la invención siguientes muestran, a una concentración de principio activo de 500 ppm, una eficacia del 70 % o superior.

25

30

Tabla C: Ensayo de *Puccinia triticina* (trigo) / de protección

Nº.	Principio activo	Cantidad de aplicación (ppm)	Eficacia (%)
1		500	100
2		500	95
3		500	100

**Ejemplo D Ensayo de *Uromyces* (alubia) / de protección**

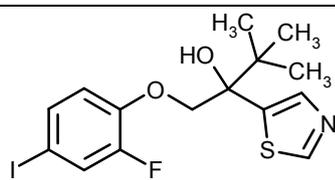
5 Disolvente: 24,5 partes en peso de acetona  
24,5 partes en peso de dimetilacetamida

Emulsionante: 1 parte en peso de éter de alquilarilpoliglicol éter

10 Para elaborar un preparado de principios activos conveniente, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada. Para examinar la actividad protectora, se pulverizan plantas jóvenes con la cantidad de aplicación indicada de la preparación de principios activos. Tras secarse la capa de pulverizado, se inoculan las plantas con una suspensión acuosa de esporas de organismos patógenos de la roya de la alubia *Uromyces appendiculatus* y se mantienen durante 1 día a aproximadamente 20 °C y el 100 % de humedad relativa en una cabina de incubación. Las plantas se sitúan después en un invernadero a 21 °C y a una humedad relativa de aproximadamente el 90 %. La evaluación se lleva a cabo 10 días después de la inoculación. A este respecto, un 0 % significa una eficacia que corresponde a la del control, mientras que una eficacia del 100 % significa que no se observa ninguna infección. En este ensayo, los compuestos según la invención siguientes muestran, a una concentración de principio activo de 100 ppm, una

15 eficacia del 70 % o superior.

Tabla D: Ensayo de *Uromyces* (alubia) / de protección

Nº.	Principio activo	Cantidad de aplicación (ppm)	Eficacia (%)
1		100	100

**20 Ejemplo E: Ensayo de *Venturia* (manzana) / de protección**

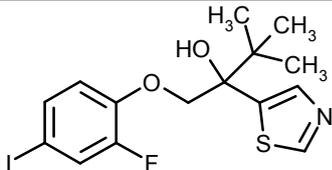
Disolvente: 24,5 partes en peso de acetona  
24,5 partes en peso de dimetilacetamida

Emulsionante: 1 parte en peso de éter de alquilarilpoliglicol éter

25 Para elaborar un preparado de principios activos conveniente, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada.

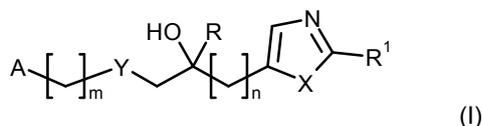
5 Para examinar la actividad protectora, se pulverizan plantas jóvenes con la cantidad de aplicación indicada de la preparación de principios activos. Tras secarse la capa de pulverizado, se inoculan las plantas con una suspensión acuosa de conidios de organismos patógenos de la costra de la manzana *Venturia inaequalis* y se mantienen durante 1 día a aproximadamente 20 °C y el 100 % de humedad relativa en una cabina de incubación. Las plantas se sitúan después en un invernadero a 21 °C y a una humedad relativa de aproximadamente el 90 %. La evaluación se lleva a cabo 10 días después de la inoculación. A este respecto, un 0 % significa una eficacia que corresponde a la del control, mientras que una eficacia del 100 % significa que no se observa ninguna infección. En este ensayo, los compuestos según la invención siguientes muestran, a una concentración de principio activo de 100 ppm, una eficacia del 70 % o superior.

10 Tabla E: Ensayo de *Venturia* (manzana) / de protección

Nº.	Principio activo	Cantidad de aplicación (ppm)	Eficacia (%)
1		100	97

## REIVINDICACIONES

1. Derivados de alcohol heterocíclicos de la fórmula (I)



en la que

- 5 X representa O o S,  
 Y representa O, -CH<sub>2</sub>- o un enlace directo,  
 M representa 0 o 1,  
 N representa 0 o 1,  
 R representa terc-butilo, isopropilo, 1-clorciclopropilo, 1-fluorciclopropilo, 1-metilciclopropilo, 1-metoxiciclopropilo,  
 10 1-metilciclopentilo, 1-trifluormetilciclopropilo, (3E)-4-clor-2-metilbut-3-en-2-ilo, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
 R<sup>1</sup> representa hidrógeno, SH, alquiltio, alcoxi, halógeno, haloalquilo, haloalquiltio, haloalcoxi, ciano, nitro o  
 Si(alquilo)<sub>3</sub>,  
 A representa en cada caso fenilo bisustituído con Z, siendo ambos sustituyentes Z iguales o diferentes,  
 Z representa flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, CH(=NOMe), ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo,  
 15 metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-, i-, s- o t-butilo, trifluorometilo, triclorometilo, difluorometilo, diclorometilo,  
 difluoroclorometilo, metoxi, trifluorometoxi, difluorometoxi, metiltio, trifluorometiltio, o difluorometiltio,

así como sus sales agroquímicamente activas.

2. Derivados de alcohol heterocíclicos de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que

- 20 X representa O o S,  
 Y representa O, -CH<sub>2</sub>- o un enlace directo,  
 M representa 0 o 1,  
 N representa 0 o 1,  
 R representa terc-butilo, isopropilo, 1-clorciclopropilo, 1-fluorciclopropilo, 1-metilciclopropilo, 1-metoxiciclopropilo,  
 25 1-metilciclopentilo, 1-trifluormetilciclopropilo, (3E)-4-clor-2-metilbut-3-en-2-ilo, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
 R<sup>1</sup> representa hidrógeno, SH, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o halógeno,  
 A representa en cada caso fenilo bisustituído con Z, siendo ambos sustituyentes Z iguales o diferentes,  
 Z representa flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, CH(=NOMe), ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo,  
 30 metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-, i-, s- o t-butilo, trifluorometilo, triclorometilo, difluorometilo, diclorometilo,  
 difluoroclorometilo, metoxi, trifluorometoxi, difluorometoxi, metiltio, trifluorometiltio, o difluorometiltio.

3. Procedimiento para combatir hongos perjudiciales fitopatógenos, **caracterizado porque** se aplican derivados de alcohol heterocíclicos de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 sobre los hongos fitopatógenos y/o su hábitat.

4. Agente para combatir hongos perjudiciales fitopatógenos, **caracterizado por** un contenido de al menos un derivado de alcohol heterocíclico de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, además de diluyentes y/o sustancias tensioactivas

5. Agente de acuerdo con la reivindicación 4 que contiene al menos otro principio activo seleccionado del grupo de los insecticidas, atrayentes, esterilizantes, bactericidas, acaricidas, nematocidas, fungicidas, reguladores del crecimiento, herbicidas, fertilizantes, protectores selectivos o productos semioquímicos.

6. Uso de derivados de alcohol heterocíclicos de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 para combatir hongos perjudiciales fitopatógenos.

7. Uso de derivados de alcohol heterocíclicos de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 como reguladores del crecimiento vegetal.

8. Procedimiento para la preparación de agentes para combatir hongos perjudiciales fitopatógenos, **caracterizado porque** se mezclan derivados de alcohol heterocíclicos de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 con diluyentes y/o sustancias tensioactivas.

9. Uso de derivados de alcohol heterocíclicos de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 para el tratamiento de plantas transgénicas.

10. Uso de derivados de alcohol heterocíclicos de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 para el tratamiento de semillas así como de semillas de plantas transgénicas.

50