

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 149 665**
(21) Número de solicitud: 009702095
(51) Int. Cl.⁷: C07H 13/04
A01N 43/50

(12)

PATENTE DE INVENCION

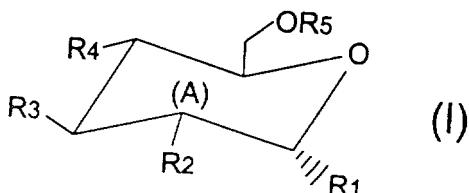
B1

(22) Fecha de presentación: **01.10.1997**
(43) Fecha de publicación de la solicitud: **01.11.2000**
Fecha de concesión: **03.04.2001**
(45) Fecha de anuncio de la concesión: **16.05.2001**
(45) Fecha de publicación del folleto de patente:
16.05.2001

(73) Titular/es: **COMERCIAL DISTRIBUIDORA
DE AGROCORRECTORES, S.L.**
Pol. Ind. El Serrallo, n^o 38
12100 El Grao, Castellón, ES
(72) Inventor/es: **Muñoz Coronado, Salvador;**
Miralles García, María del Carmen;
Flor Herrero, Víctor;
García Agustín, Pilar y
Lapeña Barrachina, Leonor
(74) Agente: **Ungría López, Javier**

(54) Título: **Glucósidos sustituídos, promotores del desarrollo productivo de las plantas, procedimiento para su preparación y aplicaciones.**

(57) Resumen:
Glucósidos sustituidos promotores del desarrollo productivo de las plantas, procedimiento para su preparación y aplicaciones.
El glucósido tiene la fórmula (I):



donde A representa un agrupamiento del tipo α -piranosa, β -piranosa, α -piranosa- β -furanosa o β -furanosa; R₂, R₃ y R₄ representan independientemente hidroxilo, acetilo y alcoxi; y R₁ y R₅ que tienen diferentes significados están asociados a fisionutrientes vegetales de tipo ácido carboxílico o de tipo nitrogeñado.

El procedimiento comprende la asociación de un glucósido correspondiente al esqueleto básico del compuesto (I) debidamente protegido, con dichos fisionutrientes.

El glucósido tiene su principal aplicación en el sector agrícola.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

ES 2 149 665 B1

DESCRIPCION

Glucosidos sustituidos promotores del desarrollo productivo de las plantas, procedimiento para su preparación y aplicaciones.

5 Campo técnico de la invención

La presente invención se encuadra dentro del sector agrícola y, en particular, de los productos destinados a aumentar la producción agrícola de los cultivares sin afectar negativamente al medioambiente.

10 Más específicamente, la presente invención proporciona unos nuevos glucósidos sustituidos los cuales pueden considerarse como un producto ecológico que corrige deficiencias y aumenta la producción vegetal de los campos de cultivo.

15 Estado de la técnica anterior a la invención

En una publicación del presente inventor [(1) Muñoz, C.S. 1980 (1978) Physiological alterations in com Zea mays L. using monoesters from some low weight organic acids. Graduate College ESAHE, Research Report. School Main Library] se muestra el hallazgo de dos grandes apartados que han constituido la base o fundamento de posteriores estudios que finalmente han desembocado en el desarrollo y consecución 20 de la presente invención. Dichos apartados son los siguientes:

1°.- El vegetal tratado utilizando monoésteres de ciertos ácidos orgánicos de bajo peso molecular retardó significativamente su proceso natural de senescencia al mantener durante un período mayor de tiempo la integridad de la clorofila y de las proteínas, prolongando la asimilación del carbono y la actividad 25 fotosintética, así como al reducir la acción del total de peroxidásas. El resultado inmediato se tradujo en una mayor biomasa vegetal y en un aumento del índice foliar (IF), así como en un mejor Uso Eficiente del Agua (UEA). Evidentemente, la parte más importante de este apartado fue, el encontrar y determinar la existencia de un proceso inducido significativamente inhibitorio de las enzimas: Clorofilas, Proteasas y TPOXasas como respuesta al tratamiento con los ácidos modificados que se ensayaron.

30 2°.- En las repeticiones del tratamiento hechas en campos a cielo abierto se encontró, durante la fase tardía del cultivo, una infestación de araña roja *Tetranichus telarium* con una magnitud significativamente inferior a la que se produjo en los cultivos de control no tratados, lo que sugiere a título especulativo que el tratamiento promueve de forma directa los ciclos del ácido sikímico y de la ruta fenil-propanoide.

35 El mismo inventor, en otra de sus publicaciones [(2) Muñoz, C.S. 1994 (1992) Non preference induced effect on SPWF Bemisia tabaci type B on cotton plants treated with polyhidrox carboxylic acids as Calcium and Potassium salts. NCC. Proceedings Beltwide Cotton Conferences. Vol. 2: 1231-1232] comprobó la hipótesis planteada anteriormente y determinó que a pesar de la enorme población de mosquitos en el año 1991, en los valles Imperial (California, USA) y Mexicali (Méjico), los tratamientos de los cultivos con los ácidos carboxílicos polihidroxilados o sus sales, estimularon y mantuvieron durante más tiempo la actividad del mecanismo natural de defensa de las plantas, inhibiendo la reproducción final de esta plaga, lo que dio como resultado un menor índice de ataque. Se evaluó también el daño 40 en las cápsulas abiertas, empleando índices relativos de la contaminación de la fibra, observándose una relación directamente proporcional entre la fibra dañada por la miclecilla excretada por el insecto y el desarrollo posterior de una combinación de hongos, denominada fumagina, con el número de insectos desarrollados en cada planta. Los daños totales observados fueron de tan solo un 5,8% en los cultivos tratados con dichos ácidos polihidroxilados, frente a un 64,3% en los cultivos de control no tratados. Con estos resultados y teniendo en cuenta que en ningún caso se aplicó insecticida alguno, puede concluirse 45 inequívocamente que el tratamiento del cultivo con dichos ácidos era la única causa por la cual el insecto no se establecía en las plantas tratadas. Esto es, el tratamiento provoca o induce unas modificaciones o alteraciones bioquímicas que hacen que el insecto prefiera las plantas no tratadas frente a las tratadas para desarrollarse.

50 55 Asimismo, el inventor ha encontrado un gran efecto sinérgico entre los ácidos polihidroxilados sin modificar y el abonado edáfico [(3) Muñoz, C. S. 1994 (1992) Nutrient uptake and plant physiology enhancement on cotton plants DP90 using dicarboxylic acids polyhydroxylades. NCC. Proceedings Beltwide Cotton Conferences. Vol 3: 1360-1363] y foliar [(4) Muñoz, C.S. 1995 Concentrated Polyhydroxy Carboxylic acids-TOG, Enhancer Power Novelty for Potassium Nitrate (KNO₃) Nutrient efficiency on Cotton. 60 Proceedings Beltwide Cotton Conferences. Vol. 2. 1350-1351] en cultivos de algodón, capaces de incrementar sustancialmente la potencial eficacia del fertilizado y los rendimientos de la cosecha.

Como antecedentes básicos para el desarrollo de la presente invención, cabe citar un trabajo de Trewava [(5) Trewava, A.J. 1982 Growth substance sensitivity. The limiting factor in plant development. *Physiologia Plantarum* 55: 60-72] en el que se establece que en el grupo de fitohormonas, el aspecto regulador de las mismas no es directo, sugiriendo la necesidad de que concurran las condiciones óptimas dentro del abanico de posibilidades que intervienen en el tratamiento de los cultivos con las mismas, para la obtención del efecto pretendido. Además, dicho efecto no siempre es correlacionable con la acción planeada y la respuesta obtenida, de forma similar a los resultados de las determinaciones de Armstrong [(6) Armstrong, D. et al 1976 Incorporation of cytokinin into tobacco transfer fibronucleic acid and ribonucleic acid preparations. *Plant Physiol* 57: 15-23] aduciendo la semejanza de los productos sintéticos con los nucleótidos endógenos, cuya semejanza da lugar a la confusión fisiológica en el vegetal. Además, existen otros condicionantes básicos que justifican la irregularidad de los resultados obtenidos en los tratamientos con fitohormonas, a saber, la concentración activa de la hormona, la compartimentalización, la falta de receptores celulares, la dependencia del medioambiente, las condiciones agronómicas aleatorias de las plantas en los extremos de superdesarrollo e infradesarrollo. Todos estos condicionantes afectan a los efectos esperados en el vegetal tratado, pudiendo incluso obtenerse resultados totalmente opuestos a los esperados.

Existe, por tanto, la necesidad de productos capaces de inducir en las plantas superiores modificaciones morfológicas y bioquímicas que maximicen los rendimientos de los campos de cultivo y que, además sean fácilmente biodegradables para evitar contaminaciones medioambientales indeseables.

De este modo, el solicitante ha encaminado sus esfuerzos investigadores en la búsqueda de un producto no fitotóxico capaz de inducir en las plantas superiores modificaciones morfológicas y bioquímicas que maximicen los rendimientos de sus cultivos mediante la optimización de determinados estadios fisiológicos de la planta; y que al mismo tiempo, dicho producto se ajuste al concepto de control ecológico definido por Salisbury [(7) Salisbury, F.B. 1992 *Ensayo 25-2 Fisiología Vegetal* 4^a Edición Salisbury y Ross pp 622-624].

Además, dicho producto debe ser fácil de manejar y proporcionar resultados o efectos, medidos como respuesta del vegetal, al menos similares o superiores a los de los ácidos orgánicos de bajo peso molecular (ya comentados anteriormente), o a los de las hormonas y reguladores del crecimiento de carácter endógeno, pero con una estructura química diferente a la de tales compuestos o sus equivalentes sintéticos.

Dicho producto debe ser estable en sus efectos y resultados tras su empleo, sin presentar los picos y valles característicos de los compuestos sintéticos de aplicación exógena.

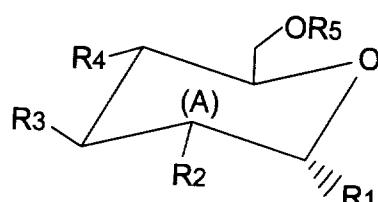
Finalmente, dicho producto debe ser un promotor seguro y eficaz de cambios benéficos y acumulativos en las plantas tratadas con el mismo, a diferencia de lo que ocurre con los tratamientos exógenos con reguladores del crecimiento y productos hormonales sintéticos (citoquininas, giberelinas, auxinas, ácido abscísico, etc) utilizados en el sector agrícola actual.

Estos y otros objetos se han conseguido con un nuevo producto de tipo glucósido sustituido, el cual ha permitido la consecución de la presente invención, descrita con todo detalle en los siguientes apartados de esta memoria.

45 Descripción detallada de la invención

La presente invención, tal y como se indica en su enunciado, se refiere a ciertos glucósidos sustituidos promotores del desarrollo productivo de las plantas, al procedimiento para la preparación de los mismos y a sus aplicaciones.

Los glucósidos sustituidos de la presente invención pueden representarse por la siguiente fórmula (I):



en la cual los diferentes símbolos tienen los siguientes significados:

· (A) representa indistintamente un agrupamiento seleccionado entre una α -piranosa, una β -piranosa, una α -piranosa- β -furanosa y una β -ramnosa;

5 · R₂, R₃ y R₄ representan indistintamente un grupo hidroxilo (-OH), acetilo (-OAc) o alcoxi [-OR, donde R está seleccionado indistintamente entre metilo (-CH₃) y etilo (-CH₂CH₃)];

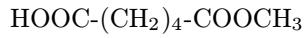
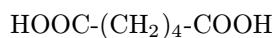
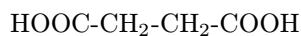
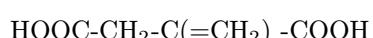
10 · R₅ representa indistintamente un grupo seleccionado entre los siguientes:

10 · -CO-(CH₂)_n (OH)_m, donde n representa un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 5 y m representa un número de grupos hidroxilo comprendido entre 0 y 5 dependiendo del valor de n;

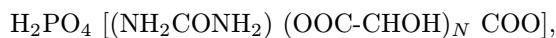
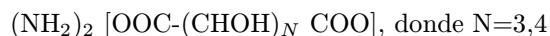
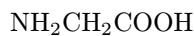
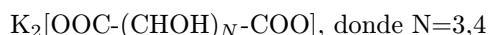
15 · -CO-(CH₂)_n (OH)_m -COOH, donde n representa un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 4 y m representa un número de grupos hidroxilo comprendido entre 0 y 4 dependiendo del valor de n;

20 · -CO-(CH₂)_n (OH)_m -COOR, donde n representa un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 5, m representa un número de grupos hidroxilo comprendido entre 0 y 4 dependiendo del valor de n, y R representa indistintamente un grupo metilo o etilo;

pudiendo estar, dicho grupo R₅, o bien asociado mediante enlace covalente, iónico u otro modo de interacción complejante con uno o más ácidos carboxílicos orgánicos de bajo peso molecular seleccionado entre los siguientes:



o una sal agrícolamente aceptable de los mismos; o bien complejado con un fisionutriente seleccionado del grupo formado por:



55 · R₁ representa indistintamente un radical de un compuesto capaz de promover transferencias por transaminación y de promover reacciones metabólicas (por ejemplo, equilibrio de cargas, mantenimiento de formas cíclicas nitrogenadas, formación de nucleótidos para la integridad celular y para la emigración de las reservas nutricionales metabólicas) que comprende preferentemente, pero no exclusivamente, un grupo amino libre, entre los que pueden mencionarse, como más preferidos, radicales de los siguientes compuestos:

· alquil (C₁₋₆) amino

- furanil (N-alquilamino)
- 1,3-diaminopropano
- 5 · alantoína
- ácido alantoico
- bases púricas: adenina y guanina
- 10 · bases pirimidínicas: timina y uracilo

Conforme a lo anteriormente expuesto, puede observarse que la molécula constitutiva del producto de la invención está formada por tres elementos constituyentes esenciales, los cuales además de ser biodegradables, experimentan en la planta transformaciones catabólicas produciéndose nutrientes que se depositan basipetalmente, principalmente en la raíz, como reservas metabólicas para aumentar la actividad de la planta a lo largo del tiempo.

Dichos elementos constituyentes son, como puede deducirse de las definiciones para la fórmula I, dadas anteriormente, un glucósido, un ácido orgánico de bajo peso molecular y un producto nitrogenado.

Estos tres elementos proceden generalmente de fuentes naturales de las que se obtienen por procesos de extracción natural.

Así, por ejemplo, el glucósido puede obtenerse a partir del azúcar de la remolacha, que por sí sola representa la elección preferida, sirviendo además como fuente de origen para otros glucósidos a través de un proceso de inversión enzimática.

Por su parte, el ácido orgánico de bajo peso molecular puede provenir, por ejemplo, bien de un proceso de pre-depuración del alpechin con el microorganismo *Aspergillus niger* en el fermentador de burbuja, o bien de un proceso de transformación de las sales orgánicas que se encuentran en abundancia en los nódulos de las plantas leguminosas.

Finalmente, el producto nitrogenado procede generalmente del aprovechamiento industrial del residuo cascarilla de arroz, mediante oxidación de la xilosa para obtener un furfurilo y mediante cualquier otra ruta de extracción para obtener sales amínicas o sus derivados, extraídos directamente de los nódulos de las raíces de las leguminosas.

La molécula de la invención así definida es una molécula orgánica ecológica que corrige deficiencias y aumenta la producción vegetal. En efecto, el empleo de este producto en agricultura moderna en una secuencia racional y en determinados momentos de la fenología del vegetal que se deseé modificar, promueve una mejoría sustancial en la productividad de las cosechas, disminuyendo la intensidad de los factores limitantes. Simultáneamente, contribuye significativamente a conservar el medioambiente dentro del concepto ecológico para el sostenimiento de la vida, destacando mejores parámetros de calidad final en los frutos debido a las alteraciones o modificaciones inducidas.

Por otra parte, es importante también destacar la estimulación y activación, o realce significativo, del sistema natural de defensa bioquímica para las plantas contra microorganismos patógenos, insectos y ácaros fitofágos, así como la expresión directa del poder intrínseco del producto de la invención por sí, como inhibidor del establecimiento y barrera contra el desarrollo de poblaciones dañinas de algunos hongos en follaje y frutos en pre- y post-cosecha, tales como *Botrytis Rhizopus* y *Penicillium*, sin excluir otros microorganismos que eventualmente disparan su magnitud poblacional, incluyéndose en particular dentro de este último caso, algunas bacterias fitofágas.

Es decir, la molécula de la invención, a diferencia de los reguladores del crecimiento convencionales y, especialmente de aquéllos que actúan como inhibidores, presenta una actividad transitoria y específica para incrementar la biomasa vegetal por una suma de alteraciones, entre ellas, inducir en las plantas un efecto antitranspirante durante el desarrollo vegetativo hasta la formación del fruto, retardar el proceso de senescencia, aumentar el Índice Foliar (IF) fotosintéticamente activo, producir una mejor calidad de la biomasa vegetal creada, e influir directamente en una mejor expresión de post-cosecha. Por ello, a diferencia de las hormonas vegetales sintéticas en cuanto a modo de acción y formas estructurales, es perfectamente posible medir y reproducir los resultados de los ensayos obtenidos con el producto de la invención. Además, el buen desarrollo vegetativo y de producción logrado con el producto de la invención,

contribuye a guardar el equilibrio hormonal intrínseco de la planta tratada, y muy especialmente promueve y activa la expresión metabólica fundamental de las fitohormonas endógenas, según el momento crítico de selección fenológica.

5 La anterior combinación de efectos fitosanitarios contribuye extraordinariamente a disminuir las cargas agresivas contra el medioambiente. El producto de la invención es un producto biodegradable, en modo alguno contaminante, dado que se transforma rápidamente en otros compuestos útiles por y para la misma planta; es decir, sin posibilidad alguna de crear residuos no deseables, lo cual justifica la afirmación de que se trata de un producto seguro para el medioambiente.

10 10 El compuesto de fórmula (I) posee, por lo tanto, propiedades bioquímicas per se sobre las plantas y, muy especialmente, de carácter inductor de transformaciones o alteraciones fisiológicas útiles e interesantes en el sector agrícola.

15 15 Estas propiedades son variadas y diferenciadas según el tipo de efecto o cambio buscado, especialmente en las fases primarias del desarrollo vegetativo, donde se incrementa significativamente la biomasa vegetal al sumar las alteraciones correspondientes para una mayor actividad fotosintética, y a la conservación mayoritaria de la actividad fisiológica, al reducir la acción del mecanismo inductor de la senescencia, además por detención del proceso inductor de la madurez fisiológica, promovido especialmente por los 20 20 restos asociados a los grupos en R₁ y en OR₅ que se integran en el compuesto final. Todo ello sin olvidar la influencia promotora sobre el mecanismo de defensa natural de la planta, ya comentado.

De acuerdo con la presente invención, los grupos hidroxilo libres del glucósido de fórmula (I), en concreto los que corresponden al azúcar (o primer elemento constitutivo de la molécula) están preferentemente acetilados por vía enzimática conforme a los principios o fundamentos tecnológicos y sus respectivas modificaciones citados en la bibliografía experimental y de soporte [(8) Hennen, J.W. et al 1988. Lipase-selective Acylation and Deacylation of Furanose and Pyranose derivatives. *J. Org. Chem.* 53: 4939-4945; y (9) Jacob, Herzig et al 1986 Simple method for O-deacyl of polyacylated sugars *J.Org. Chem.* 51: 727-730] incluyendo además un trabajo del propio inventor relacionado con la acilación enzimática de la glucosa [(10) Muñoz, C.S. 1996 et al Glucose enzymatic acylation as a fungistatic power molecule. *Conf. Int'l Asia 97 Manila Phil., y Agrícola Vergel, Año XV 180: 702-704].*

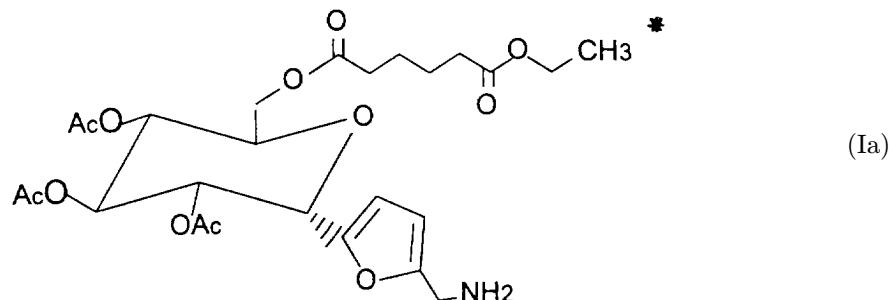
La eficacia del potencial fungostático se basa en la disposición o colocación controlada de los grupos R₂, R₃ y R₄ en los carbonos correspondientes, según Waage y col. 1985, citado por Hedin en [(11) Hedin, A. P. et al 1988. Effects of bioregulators on Flavonoids, Insect resistance, and yield of seed cotton. *J. Agric. Food Chem.* 36: 1055-1061].

Los resultados obtenidos con esta disposición controlada de dichos grupos, sobrepasan con mucho el nivel esperado en la inhibición significativa de Botrytis (10) y de Rhizopus [(12) Herrero, A. ALTEC COOPERATIVA. 1995. Ensayos en Manzano 0291 y en Melocotón 0292 utilizando modificaciones de los 40 40 productos Carboxystem (Amecsystem) Lerida. España].

El segundo elemento constitutivo del compuesto de fórmula (I) de la invención y que corresponde al radical OR₅, incorpora los ácidos carboxílicos orgánicos de bajo peso molecular citados anteriormente, 45 que han sido estudiados por el inventor, donde alguno de ellos con ciertos niveles de efectos constantes han sido ya utilizados como alterantes fisiológicos per se, según el efecto o alteración buscada. De hecho, en la tecnología derivada de la presente invención se separan dos grandes fases biológicas, dependiendo de los efectos logrados, a saber: en la primera, se consigue un aumento de la biomasa vegetal mediante la ampliación de la actividad fotosintética relacionada con la inhibición simultánea de los enzimas que 50 disparan el mecanismo de la senescencia normal o prematura, particularmente en las plantas que sufren cualquier efecto estresante de diversa intensidad. Para la segunda de dichas fases se hace uso del tercer elemento constitutivo del compuesto de fórmula (I) de la invención que corresponde al radical R₁ e incorpora los compuestos nitrogenados citados anteriormente, el cual es capaz de mimetizar o imitar en cierta medida algunas acciones o efectos de ciertas citokininas, en especial de aquélla que induce la migración 55 de nutrientes de reserva, en particular los almacenados en el follaje.

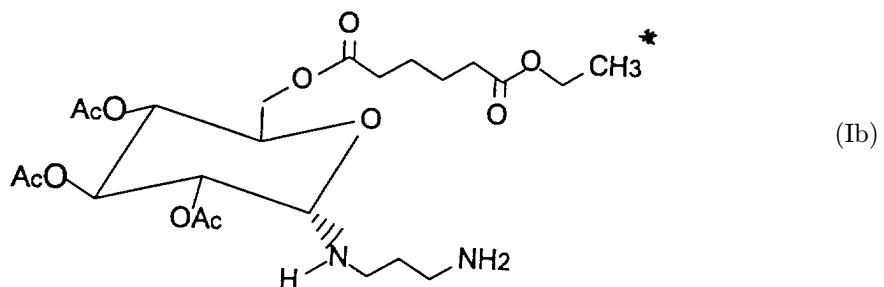
Entre los compuestos particularmente preferidos de la invención pueden citarse los siguientes tres compuestos, sin que ello suponga en absoluto ninguna limitación del alcance de la invención, derivados de la fórmula (I):

60 . Hexanodioato de 6- α-piranosil [(2,3,4-acetil)-1-(furanosil-4-metanoamina] y etilo de fórmula (Ia):



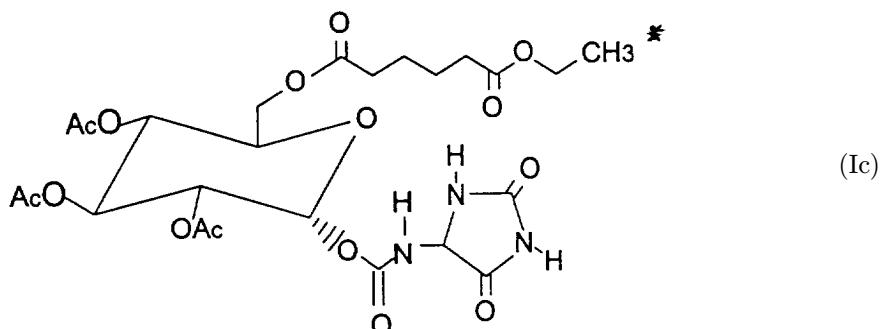
y sus derivados agrícolamente aceptables;

15 . Hexanodioato de 6- α -piranosil[(2,3,4-acetyl)-1-{1,3-diaminopropileno}] y etilo de fórmula (Ib):



30 y sus derivados agrícolamente aceptables;

. Hexanodioato de 6- α -piranosil[(2,3,4-acetyl)-1-alantoato] y etilo de fórmula (Ic):



y sus derivados agrícolamente aceptables;

50 donde se representa con (*) la zona de la molécula donde pueden estar asociados los compuestos carboxílicos indicados anteriormente para el radical -OR₅. La asociación con estos grupos ofrece una mayor capacidad de quelatación para su estabilidad en diferentes pHs del agua, básicamente en medio alcalino, siendo especialmente preferido el compuesto de fórmula (Ic) que lleva asociados dichos compuestos carboxílicos en la posición del (*) por ser una molécula altamente reactiva y muy eficaz en la inducción de las respuestas biológicas abarcadas por la presente invención.

55

El producto de la invención tal y como se ha definido en lo que antecede, promueve en las plantas tratadas un mejor desarrollo productivo, basado en el aumento significativo de la síntesis de azúcares por una mejor expresión fotosintética, un notable aumento de la actividad metabólica al retardar la ontogenia de la senescencia por inhibición directa de las enzimas degradantes de la clorofila (clorofilas) y de las proteínas (proteasas), así como el retardo de la expresión total de la actividad de las enzimas peroxidases totales.

Además, el producto de la invención se caracteriza por su alta capacidad inductora de respuestas, incluyendo entre ellas, la inducción del mecanismo natural de defensa bioquímica de las plantas de acuerdo con las determinaciones descritas en las referencias bibliográficas [(2) y (13) Medina M. Dolores, S.C. Muñoz, V. Flors, M. Pilar G, L. Lapeña 1997. Diferenciación bioquímica preliminar del Sistema Fitosanitario Inducido (SFI) en algodonero tratado con Amecfol-Ca y Amecfol-K], y en la comunicación de Gardea y col. (investigador del CIAD Hermosillo, Méjico, comunicación personal proxima a publicarse) empleando un carboxilato de calcio, constituyendo todas ellas comprobaciones fundamentales del importante logro de acción ecológica conseguido con la molécula de la invención.

Concretando, pues, todo lo expuesto anteriormente, el compuesto de la invención presenta las siguientes propiedades y/o efectos sobre las plantas cultivadas:

· Efecto reductor de ciertos factores limitantes de la producción agrícola.

El producto de la presente invención definido por la fórmula (I) reduce algunos factores limitantes de la producción agrícola, tales como diversas clases de factores estresantes (por ejemplo, enfermedades causadas por hongos, bacterias y virus, presión fisiológica por poblaciones dañinas de insectos o de ácaros fitófagos, presiones por salinidad inadecuada del suelo, por períodos de sequía, por fisiopatías, etc) al conseguir (1°) aumentar la eficacia nutricional de los macro- y microfertilizantes, (2°) aumentar, por inducción, un mecanismo metabólico más eficiente de las plantas, (3°) al promover una activación de la síntesis de azúcares dirigida a una mayor productividad, (4°) al promover y aumentar el mecanismo natural de defensa reduciendo con ello los daños ejercidos por agentes bióticos y abióticos externos, contribuyendo por lo tanto significativamente al “Sostenimiento de la vida dentro del Sistema Ecológico Controlado”.

· Efecto promotor de una mayor biomasa vegetal

El producto de la presente invención definido por la fórmula (I), a diferencia de otros productos sintéticos, tales como reguladores del crecimiento y fitohormonas, es capaz de promover de forma consistente alteraciones fisiológicas temporales que al sumarse entre ellas por la aplicación secuencial del producto promueven una mayor biomasa vegetal, expresada como rendimiento o producción. Dichas alteraciones fisiológicas básicas inducidas de forma consistente son las siguientes:

- Acción antitranspirante: por medio de esta acción se reduce significativamente la pérdida de agua durante el desarrollo vegetativo de la planta. Este parámetro se mide por la siguiente fórmula:

$$Tr = g H_2O/m^2 \cdot s$$

donde Tr: representa la transpiración

- Acción activadora de la fotosíntesis: por medio de esta acción se aumenta significativamente la fijación del CO₂ en la planta durante su desarrollo vegetativo. Este parámetro se mide por la siguiente fórmula:

$$A = mg CO_2/m^3 \cdot s$$

donde A representa la activación fotosintética

- Acción mejoradora del uso eficiente del agua: El uso eficiente del agua (UEA) viene definido por el cociente A/Tr, donde A y Tr son los definidos anteriormente, y proporciona el valor de fotosintatos producidos, lo que está estrechamente relacionado con la biomasa vegetal que sostiene una mayor fijación y desarrollo óptimo de los frutos.

- Acción inhibidora de enzimas degradantes: esta es una de las acciones más importantes producidas por el compuesto de la invención, consistente en alterar las actividades degradantes de las enzimas vegetales responsables del proceso de senescencia de la planta, a saber, clorofilas, proteasas y peroxidases totales. Por tanto, al retardar el proceso de senescencia por inhibición de dichas enzimas, se prolonga el período de actividad metabólica dando lugar a una mayor productividad de la planta.

· Efecto sinérgico favorecedor del mejor desarrollo de la planta

El compuesto de fórmula (I) de la presente invención manifiesta un destacado efecto sinérgico derivado de la asociación del compuesto nitrogenado extraído de los nódulos de las leguminosas asociado al C-6

del glucósido y el ácido orgánico carboxílico asociado al grupo OR₅ en el C-1 de dicho glucósido, que hace que dicho compuesto de fórmula (I) actúe por sí mismo inhibiendo las enzimas degradantes de los vegetales.

5 · *Efecto fisionutriente*

El compuesto de fórmula (I) de la presente invención, como ya se ha venido exponiendo a lo largo de esta memoria, lleva asociados fisionutrientes en forma enlazada o quelatada, asociados a sus grupos R₁ y R₅, los cuales son muy eficaces para corregir diversas carencias vegetales, entre las que cabe destacar 10 la nutrición cálcica del fruto y del follaje, que permite reducir sensiblemente los desarreglos fisiológicos (fisiopatías) provocados por la deficiencia de calcio en las plantas cultivadas.

Por tanto, dependiendo de los fisionutrientes asociados al compuesto de fórmula (I) de la invención, éste puede utilizarse como fuente de calcio, boro, potasio, etc. Entre ellos, cabe destacar aquellos 15 compuestos capaces de aportar potasio, que realza significativamente la estequiometría del ácido málico, principal contribuyente de la eficacia de la raíz para absorber nutrientes y agua, lo que ayuda especialmente a la captación del calcio (entre otros minerales) disponible en el suelo, influyendo así a mejorar apreciablemente la nutrición o fisiología del calcio al corregir su carencia. Además, la rápida entrada del 20 ión potásico en el tejido vegetal, aumenta el pH del citoplasma hasta un valor de 8, al cual la enzima Rubisco tiene una mayor actividad y fija 2 a 3 veces más la cantidad de CO₂.

Otro aspecto también muy importante de la acción de fisionutrientes, es el correspondiente a la terminación o finalización de la maduración fisiológica y la mejora de los parámetros de calidad de los frutos horto y frutícolas, lo cual crea una mejor base para un mejor comportamiento de post-cosecha y extiende 25 sensiblemente la vida de almacenamiento en los anaqueles.

· *Efecto fitosanitario inductor del mecanismo de defensa de la planta*

Se ha podido comprobar en tratamientos en campo que las plantas cultivadas sometidas a tratamientos secuenciales con el producto de la invención, han desarrollado un grado de eficacia superior en 30 la expresión del mecanismo bioquímico natural de defensa, disminuyendo sensiblemente los ataques por los agentes externos tales como hongos, bacterias, insectos, ácaros fitófagos, y además este hecho se ha ratificado con determinaciones bioquímicas efectuadas en diversos muestreos de tejidos vegetales tratados con el producto de la invención, en los cuales se detectó un alto grado de actividad de la enzima 35 fenilamonio-liasa, que es precisamente la enzima desencadenante de todo el proceso de defensa natural de la planta, y que además se ha encontrado presente a concentraciones superiores a las de los testigos no tratados.

La presente invención abarca también el uso del compuesto de fórmula (I) en preparados agronómicos, 40 en los que entran a formar parte en cantidades controladas mezclado con excipientes y diluyentes adecuados, acompañados o no de otros macro- y micro-nutrientes pre-metabolizados, para que ejerzan su acción como reactivos fisiológicos y como fisionutrientes, presentados en preparaciones líquidas o sólidas.

Asimismo, la presente invención abarca el procedimiento para la preparación de los compuestos de la 45 invención. Dicho procedimiento abarca dos protocolos sintéticos alternativos sin excluirse otros similares obvios para cualquier experto en el campo a la vista de las enseñanzas expuestas en la presente memoria.

· *Protocolo de procedimiento 1*

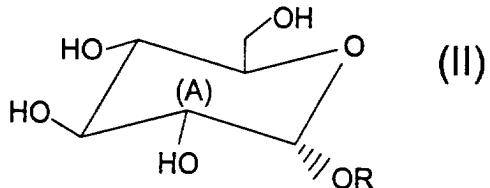
50 Este procedimiento se dirige a la preparación de los compuestos de fórmula (I) en los que:

- (A) representa una α-piranosa,
- R₂, R₃ y R₄ representan un grupo acetilo (OAc),
- 55 - R₅ representa indistintamente un grupo seleccionado entre los siguientes:
-CO-(CH₂)_n (OH)_m, o
-CO-(CH₂)_n (OH)_m -COOR

en los que n,m y R tienen los significados dados anteriormente;

y comprende las siguientes fases operativas:

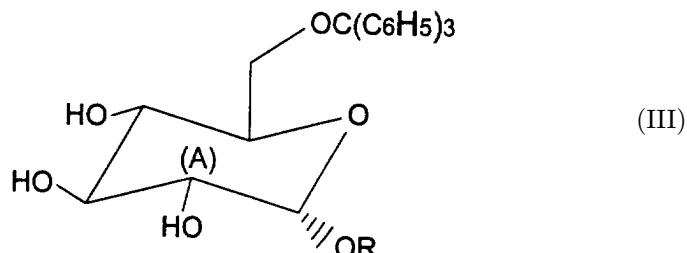
- a) hacer reaccionar un compuesto de fórmula (II):



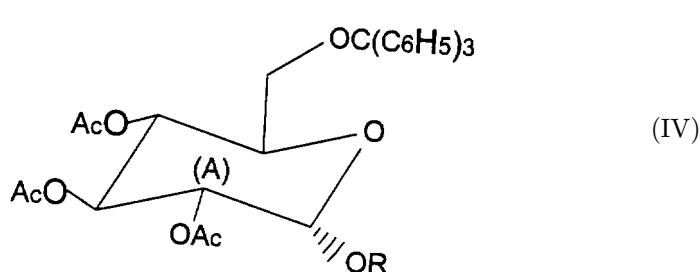
- 15 donde (A) es una α -piranosa, y

Res metilo

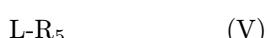
con cloruro de tritilo, en presencia de un disolvente (por ejemplo, dimetilformamida) para proteger el grupo hidroxilo del radical $-\text{CH}_2\text{OH}$ situado sobre el C-6 de la fórmula (II), produciendo un compuesto de fórmula (III):



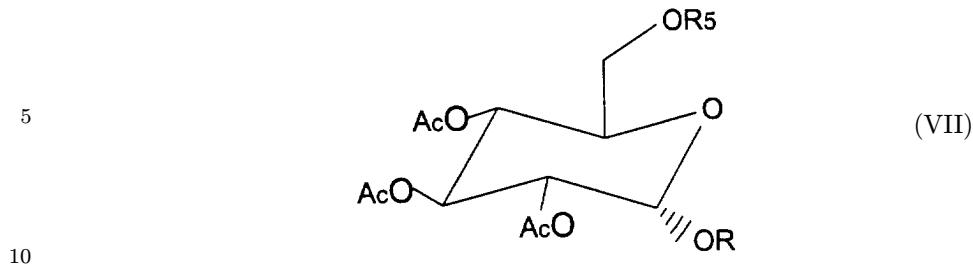
- 35 b) hacer reaccionar la α -piranosa trilitada de fórmula (III) así obtenida, con anhídrido acético (normalmente, la reacción se lleva a cabo en la cantidad mínima de piridina como disolvente para el compuesto (III) y empleando un exceso de anhídrido acético como reactivo), para acetilar los 3 grupos hidroxilos libres, produciendo un compuesto de fórmula:



- 50 c) desproteger el grupo hidroxilo situado sobre C-6 del anillo y hacer reaccionar el compuesto desprotegido con un compuesto de fórmula

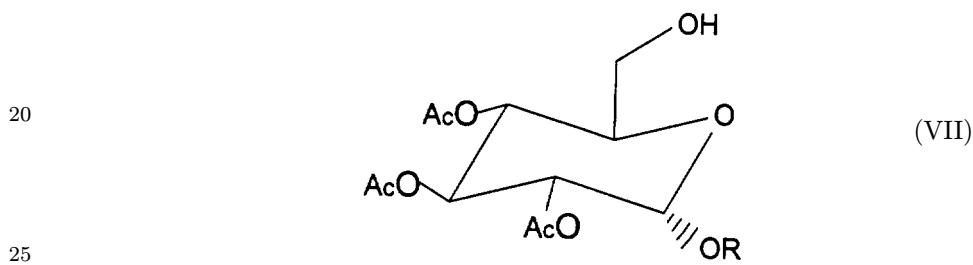


- 55 donde R_5 tiene el significado dado anteriormente y L es un buen grupo saliente (normalmente, la eliminación del grupo tritilo se lleva a cabo en medio ácido por ejemplo ácido trifluoracético/anhidrido trifluoracético, en presencia de un disolvente adecuado, por ejemplo, diclorometano, y en presencia de un captador de ácido como por ejemplo trietilamina; por su parte, la reacción del compuesto desprotegido de fórmula (VII):
60



donde R tiene el significado dado anteriormente, se lleva a cabo, generalmente en presencia de diciclohexilcarbodiimida (DCC), con la cantidad estequiométrica necesaria de L-R₅ y en presencia de una cantidad catalíticamente efectiva de dimetil-aminopiridina (DMAP), para producir un compuesto de fórmula (VII)

15



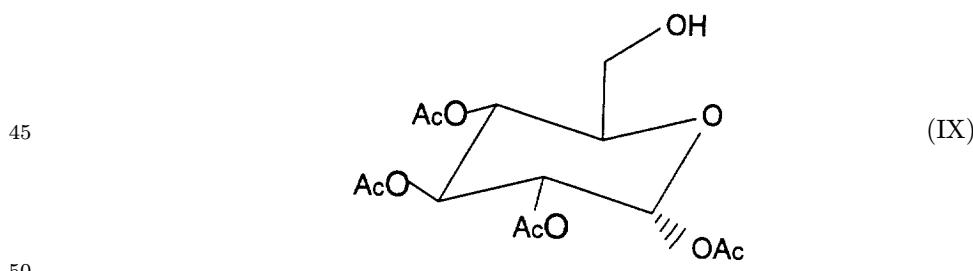
30 d) finalmente, se hace reaccionar el compuesto (VII) con un compuesto aminado correspondiente al radical R₁, para sustituir el grupo -OR sobre el C-1 del anillo por el grupo R₁; esta reacción se lleva a cabo normalmente disolviendo el compuesto de fórmula (VII) en diclorometano y adicionando el compuesto aminado correspondiente al radical R₁, en presencia de un ácido de Lewis como por ejemplo cloruro de cinc, obteniéndose el compuesto deseado.

· *Protocolo de procedimiento 2*

35 Este procedimiento se dirige a la preparación de una piranosa de la fórmula (I), dada anteriormente, y comprende las siguientes fases operativas:

- a) hacer reaccionar un compuesto poliacetilado de fórmula estructural (IX):

40

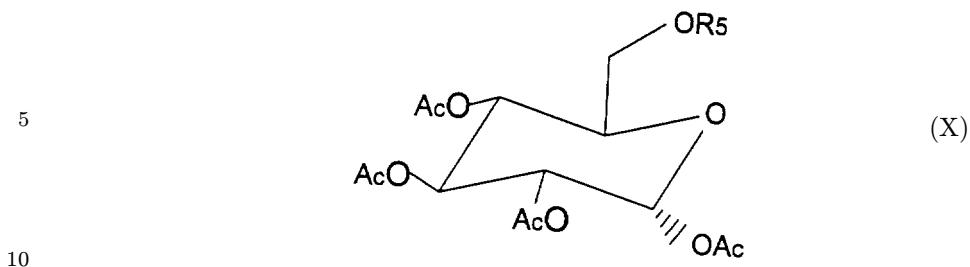


con un compuesto de fórmula (V):



55 donde R₅ es el definido anteriormente y L es un buen grupo saliente, para obtener un compuesto de fórmula (X):

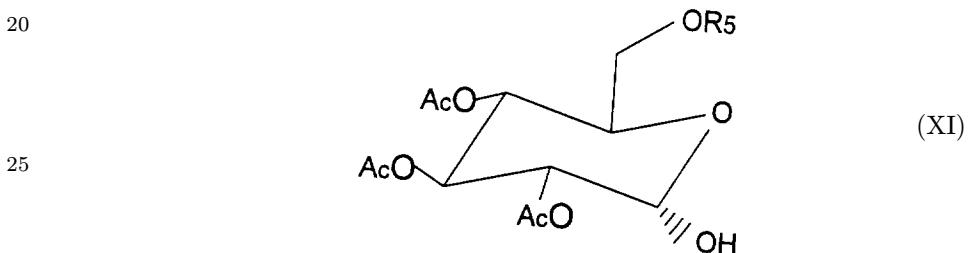
60



llevándose a cabo esta reacción, normalmente en diclorometano seco como disolvente, en presencia de la cantidad adecuada de DCC, con la cantidad estequiométrica precisa de compuesto (V) y una cantidad catalíticamente eficaz de DMAP;

15

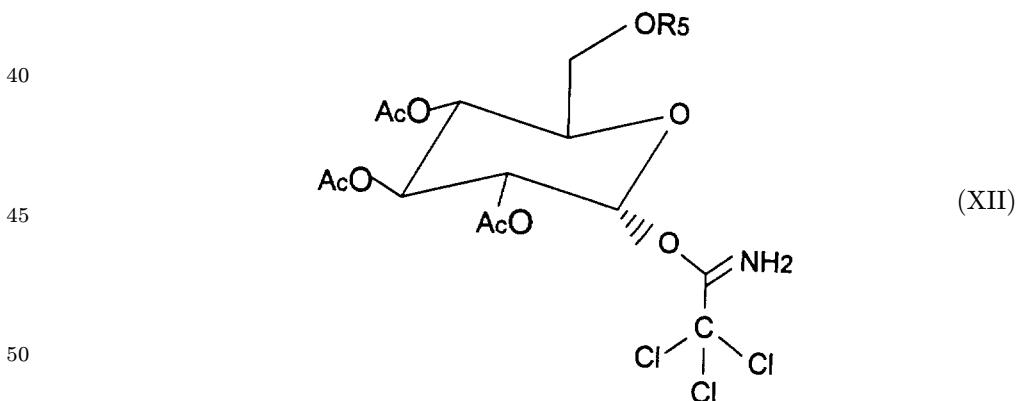
b) eliminar el grupo protector del hidroxilo en posición C-1 del anillo, para obtener el compuesto de fórmula (XI):



30 efectuándose esta reacción normalmente haciendo reaccionar el producto de fármula (X) con acetato de hidrazina, en dimetilformamida seco como disolvente a una temperatura suave durante el tiempo necesario para completar la reacción;

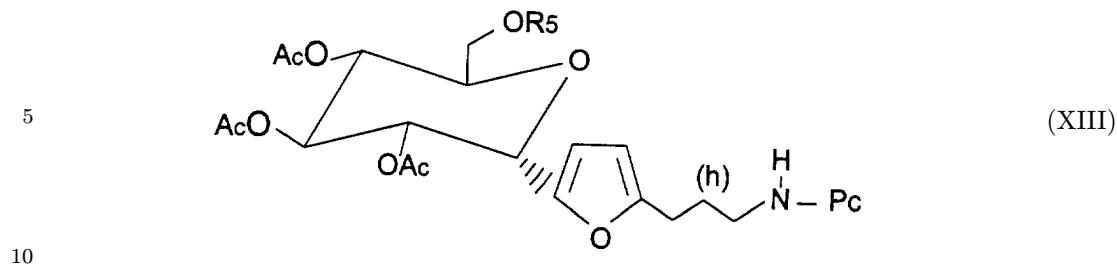
35

c) hacer reaccionar el producto de fórmula (XI) así obtenido con hidruro de sodio y tricloroacetonitrilo a temperatura ambiente durante el tiempo suficiente para obtener el compuesto de fórmula (XII):



55 d) hacer reaccionar el compuesto de fórmula (XII) así obtenido con una furanil (n-alquilamina) con su nitrógeno protegido con el grupo CbzCl (carbobenciloglicoluro) o por el grupo BoC2O (anhídrido de diterbutildicarbonato) en presencia de un ácido de Lewis (por ejemplo, Cl2Zn) como catalizador y en presencia de tamices moleculares para captar el agua producida en la reacción), en un disolvente tal como diclorometano seco, para obtener un compuesto de fórmula (XIII):

60



donde n es el número de átomos de carbono del grupo alquilo de la furanil (n-alquilamina) y Pr es el grupo protector CbzCl o BoC₂O;

15 En cualquiera de los protocolos expuestos anteriormente la incorporación del fisionutriente nitrogenado al radical R₅, se lleva a cabo haciendo reaccionar un resto carboxilo del citado fisionutriente con el resto OR₅, para asociar ambos radicales por enlace covalente, iónico o cualquier otro tipo de asociación complejante.

20 Normalmente, esta reacción se lleva a cabo siguiendo el protocolo de E.P. Yufera [(14) Primo, Yufera E. 1962 Use of industrial rice sub products. XVII. Research Magazine pp 40-46, Valencia. España] con lo que se obtiene el compuesto de la invención de fórmula (I), apto para su aplicación al suelo o al follaje en función del fisionutriente incorporado.

25 Modos de realización de la invención

Seguidamente se describen brevemente los resultados de los ensayos experimentales efectuados con los productos de la invención de fórmula (I) definidos en el apartado anterior y que constituyen el soporte técnico experimental de la misma.

30 Siguiendo el método de Muñoz y Kneid (1) se utilizaron tres ácidos orgánicos de bajo peso molecular para formar el grupo OR₅ (conforme al apartado de elaboración y preparación de artículos, expuesto en dicho protocolo) y se comprobó como los correspondientes productos de la invención lograron retardar el inicio del proceso de senescencia en plantas de maíz, consiguiendo mantener durante más tiempo la actividad fotosintética y un metabolismo superior que en las plantas de control no tratadas. Se observaron adicionalmente diferencias significativas entre los diferentes tratamientos aplicados, lo que permitió establecer una pauta para seleccionar el inductor más eficaz. La evaluación fisiológica se efectúa en base a la influencia directa en el proceso de inhibición de los siguientes factores biológicos; a saber, las enzimas clorofila, proteasas y peroxidasa totales, que marcan la ontogenia de la senescencia de las plantas, fueron reducidas significativamente en su actividad, al tiempo que se redujo la transpiración hasta el momento de la floración del vegetal ensayado. Con ello, fue superior el factor de uso eficiente del agua de acuerdo con la ecuación dada anteriormente que proporciona la cantidad de CO₂ que se fija, dividida por la cantidad de vapor de agua transpirada, cuyo cociente expresa la magnitud de fotosintatos-biomasa vegetal.

45 Estos datos relativos a la actividad biológica de los compuestos de la invención, confirma determinados trabajos previos y aislados, publicados por algunos investigadores integrantes de la escuela Rusa, que marcaron el inicio de la moderna agricultura con la utilización de ácidos dicarboxílicos previamente modificados, tales como los siguientes:

50 (15) Alexieva, V. 1987. Thesis, Sofia, Bulgaria;

(16) Alexieva, V., V. Karanov E. 1987 (a) Growth retarding activity. Comp. Rend. Acad. Bulg. Sci. 40: 85-88;

55 (17) Comp. Rend. Acad. Bulg. Sci. 40: 87-90. 1987;

(18) Georgiev, G. Karanov E. 1989, IFR-13 a biological active substance for improving quality and productivity of soybean. In: Proc. of Inter. Conf. on Chemistry and Biotechnology, Sofia 5: 356-360;

60 (19) Effect of some mono and disubstituted ester of succinic acid on the water relations of maize and barley seedlings. In. Proc. Of Inter youth Sym plant Metabolism Regulation 5: 7-21; 1991;

- (20) Vassileva, V., Dimitrova A. 1990. Effect of MEIA on some photosynthetic parameters in two cultivars of soybean plants. In: Proc X Nat. Conf. Fiziol na Rast Sofia 8: 256-259;
- (21) Velichkov, D. et al 1989 Effects of some aliphatic dicarboxylic acid esters on soybean Glycine max M. photosynthesis and transpiration Fiziol na Rast. Sofia 15: 21-26;

Por su parte, el grupo de Biotecnología del departamento de Ciencias Experimentales de la UJI-Castellón, bajo la dirección del propio inventor de la presente solicitud comprobó inequívocamente el mismo bloque de actividades inducidas y explicadas anteriormente, cuyos resultados se indican en las 10 publicaciones (1) y (13), así como en los ensayos efectuados con el producto de la invención en algodonero [(22) Victor, Flors, Muñoz C.S. L. Lapeña, Pilar G.A. Miralles, M.C. 1997. I. Determinación en laboratorio de la actividad enzimática precursora de la senescencia de las plantas UBCE/UJI]; tomate de consumo fresco [(23) Victor, Flors, Muñoz, C.S. L. Lapeña, Pilar, G.A. Miralles, M.C. 1997. Determinación de efectos de la molécula AMEC en tomate *Lycopersicum sculentum* L. Comprobación de la 15 actividad de las enzimas Chlase a y b, Proteases, y Tperoxidases UBCE/UJI Castellón, España] y en pimiento [(24) Victor, Flors, Muñoz, C.S.L. Lapeña, Pilar, G.A. Miralles, M.C. 1997. Determinación de efectos de la molécula AMEC en pimiento *Capsicum annum* L. Comprobación de la actividad de las enzimas Chlase a y b, Proteases, y Tperoxidases UBCE/UJI Castellón, España].

20 En estos dos últimos trabajos, con respecto al concepto SFI, se han obtenido respuestas consistentes muy alentadoras en trabajos de demostración semi comerciales, empleando el compuesto de la invención asociado a un carboxilato de calcio o de potasio, con aplicaciones en forma secuenciada [(25) Eduardo Fernández/Universidad Almería 1996. Informe sobre Amecsystem en pimiento; (26) 1997: Fertilización con Amecsystem en calabacín cv. Storr's Green. Informe Técnico elaborado para Codigro, S.L.; (12); 25 (27) Les Borges Agroquímics R&D 1994,95, y 96 Campañas. Determinación de efectos en campo sobre manzana G.D. con el uso de productos modificados de Carboxystem (Amecsystem) en los parámetros de calidad. Lerida. España; y (28) Les Borges Agroquímics R&D 1996. Determinación de efectos Amecsystem en manzana contra Bitter pit. aumento de azúcar y comportamiento en frigoríficos] y experimentales, en estos últimos; concretamente en algodonero (13) se logró determinar con una diferencia 30 altamente significativa la presencia de la enzima fenilamonialasa (PAL) la cual inicia la actividad del ciclo fenilpropanoide donde se forman los compuestos anti-microorganismos patógenos e inhibidores del establecimiento y el desarrollo de algunos insectos, por el mecanismo natural de defensa de las plantas según se explica en dos grandes revisiones de una gran cantidad de trabajos sobre esta investigación, recopiladas por Dixon en 1980 [(29) Dixon R.A. et al 1980 A Review on phytoalexins: Enzymology and Mol. 35 Biol. Vol 1: 1-136] y Jurgen en 1986 (9) y Hedin en 1988 (11), posteriormente sugerida por el inventor en 1992 (2) y comprobada bioquímicamente por el grupo de trabajo de la UJI-Castellón, siguiendo la metodología dada por el inventor y publicada en su "determinación en laboratorio" como complemento final de su investigación en (13).

40 Además se incluye dentro de la presente solicitud el control de ácaros fitófagos que sistemáticamente se ha observado, en los trabajos experimentales realizados a partir del estudio (1) y en parcelas de demostración.

La respuesta del glucósido modificado de la invención, para actuar como un inhibidor del desarrollo de ciertos hongos, particularmente *Botrytis*, *Penicillium* y *Rhyzopus* en pre- y post-cosecha, se comprueban 45 en los trabajos de Muñoz (10) y Herrero (12), además, por una larga serie de diversos trabajos recomendados por el inventor y ejecutados por diferentes organismos [(25) y (26) por la Universidad de Almería y en trabajos de I+D [(27) y (28)].

50 Finalmente, también se ha estudiado la respuesta inducida por el grupo R₁ de los compuestos de la invención, en calabacín *Cucurbita pepo* L. [(30) Muñoz, C.S., José, M.P. 1996 Evaluación de efectos en *Cucurbita pepo* L. con deficiencia inducida de potasio y tratamientos de Amec 1 (GluAc-R-Amina) y Amec 2 (GluAc-R-Diaminopropane) (sin publicar)] y ratificado en un segundo experimento [(31) Muñoz, C.S., José M.P., 1996. Evaluación de efectos en flores de Rosal, Geranios y Claveles en productividad 55 biomasa vegetal total con tratamientos de la molécula Amec con diferentes compuestos terminales en R₁ (sin publicar)] utilizando tres opciones diferentes del grupo R₁.

Los principales efectos inducidos por este grupo R₁ se refieren al ahorro de uno o dos pasos en el proceso de reducción del nitrógeno por parte de la planta, al suministrársele formas elaboradas del mismo, tales como amidas, ureidas, etc., y al incremento de la actividad de la enzima nitrato reductasa (NR) con el aporte de un sustrato dependiente con restos nitrato que permanecen en el fisionutriente al formarse el carboxilato y que no se eliminan totalmente en los procesos de filtrado.

Por otra parte, lo más importante de la acción fisiológica del grupo R₁ en condiciones bioquímicas normales, es el incentivar la actividad integral de la enzima (NR) en la misma medida que lo hacen las citokininas naturales de la planta (endógenas) [(32) Gzik, A. Gunther, G. 1984. Efectos de cytokininas sobre la enzima Nitrato Reductase. Biochem. Physiol. Pflanz. 179: 295-301; (33) Hanisch, ten Cate, Breteler H. 1982. Effect on plant growth regulators on nitrate utilization by roots N-depleted dwarf bean can be induced by cytokinins or alike compounds. J. Exp. Bot. 33: 37-46] lo cual se logra por la activación del compuesto de la presente invención empleado.

10 Además, utilizando otro de los compuestos de la presente invención, el que deriva del 1,3-diaminopropano, se promueve también el fenómeno de la inhibición de la actividad de la enzima proteasa, de la degradación de la clorofila, así como de la formación de etileno, de acuerdo con la determinación del Shih [(34) Shih, L. et al 1982. Effect of exogenous 1,3-Diamino propane and spermidine on senescence of oat leaves. I Inhibition of protease activity, ethylene production and chlorophyll loss as related to polyamine content. Plant Physiol. 70: 1592-1596] y corroborada por el presente inventor en calabacín (30) y particularmente en la extensión de la vida en post-cosecha de flores, con el experimento desarrollado en (31), ratificado dichos efectos totales en los trabajos del grupo IDAI/UBCE/UJI en los invernaderos del Campus Universitario [(22) y (23)] consiguiéndose una mejor apariencia de los frutos después de la cosecha.

20

25

30

35

40

45

50

55

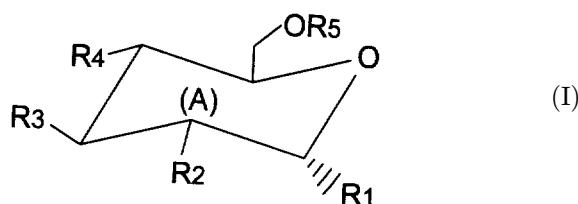
60

REIVINDICACIONES

1. Glucósidos sustituidos, promotores del desarrollo productivo de las plantas, **caracterizado** porque tienen la siguiente fórmula (I):

5

10



15 en la cual los diferentes símbolos tienen los siguientes significados:

- (A) representa indistintamente un agrupamiento seleccionado entre una α -piranosa, una β -piranosa, una α -piranosa- β -furanosa y una β -ramnosa;

20

- R₂, R₃ y R₄ representan indistintamente un grupo hidroxilo (-OH), acetilo (-OAc) o alcoxi [-OR, donde R está seleccionado indistintamente entre metilo (-CH₃) y etilo (-CH₂CH₃)];

25

- R₅ representa indistintamente un grupo seleccionado entre los siguientes:

30

- -CO-(CH₂)_n (OH)_m, donde n representa un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 5 y m representa un número de grupos hidroxilo comprendido entre 0 y 5 dependiendo del valor de n;

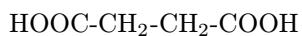
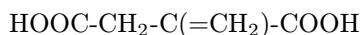
35

- -CO-(CH₂)_n (OH)_m -COOH, donde n representa un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 4 y m representa un número de grupos hidroxilo comprendido entre 0 y 4 dependiendo del valor de n;

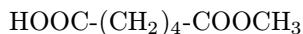
- -CO-(CH₂)_n (OH)_m -COOR, donde n representa un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 5, m representa un número de grupos hidroxilo comprendido entre 0 y 4 dependiendo del valor de n, y R representa indistintamente un grupo metilo o etilo;

40

pudiendo estar, dicho grupo R₅, o bien asociado mediante enlace covalente, iónico u otro modo de interacción complejante con uno o más ácidos carboxílicos orgánicos de bajo peso molecular seleccionado entre los siguientes:



45

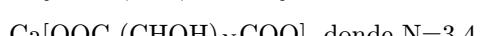


50

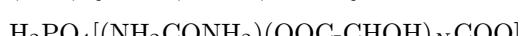
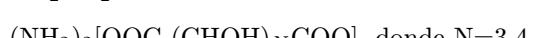
o una sal agrícola aceptable de los mismos; o bien complejado con un fisionutriente seleccionado del grupo formado por:



55



60



donde N=3,4

Zn[OOC(CHOH)_NCOO], donde N=3,4

Co[OOC(CHOH)_NCOO], donde N=3,4

5

· R₁ representa indistintamente un radical de un compuesto capaz de promover transferencias por transaminación y de promover reacciones metabólicas seleccionado entre:

10 · alquil (C₁₋₆) amino

· furanil (N-alquilamino)

· 1,3-diaminopropano

15 · alantoína

· ácido alantoico

· bases púricas: adenina y guanina

20 · bases pirimidínicas: timina y uracilo

25 2. Procedimiento para la preparación de un glucósido de fórmula (I) tal y como se ha definido en la reivindicación 1 anterior, **caracterizado** porque comprende la asociación en cualquier orden de un glucósido correspondiente al esqueleto básico de dicho compuesto de fórmula (I), con sus grupos hidroxilo adecuadamente protegidos, con un ácido carboxílico orgánico de bajo peso molecular conforme a las definiciones del grupo R₅ dadas anteriormente y/o con un fisionutriente nitrogenado correspondiente a las definiciones dadas para el radical R₁ anteriormente.

30 3. Uso de los glucósidos de fórmula (I) definidos en la reivindicación 1, en la fabricación de preparados agronómicos destinados a promover el desarrollo productivo de las plantas.

4. Uso de los glucósidos de fórmula (I) definidos en la reivindicación 1, en la fabricación de preparados agronómicos destinados a promover las defensas naturales de la planta contra organismos patógenos, seleccionados entre insectos, ácaros, hongos y bacterias.

35

40

45

50

55

60



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

(11) ES 2 149 665

(21) N.º solicitud: 009702095

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 01.10.1997

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) Int. Cl.⁷: C07H 13/04, A01N 43/50

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 4591379 A (KOVACS et al.) 27.05.1986, todo el documento.	1-4
A	US 5260281 A (PITTARELLI et al.) 09.11.1993, todo el documento.	1-4
A	JP 55-024148 A (SHIONOGI & CO, LTD) 21.02.1980 (resumen) [en línea] (recuperado el 25.09.2000). Recuperado de: BASE DE DATOS EPO PAJ	
A	TADASHI, A et al. Biologically active clerodane-type diterpene glycosides from the root-stalks of dicranopteris pedata. Phytochemistry, 1997, Vol. 46, N° 5, páginas 839-844, todo el documento.	1-4
A	FREAR, D.S. Pesticide conjugates-glycosides. Bound and Conjugated Pesticide Residues, 1975, Vol. 29, páginas 35-54.	1-4

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

O: referido a divulgación no escrita

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

A: refleja el estado de la técnica

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n°:

Fecha de realización del informe 25.09.2000	Examinador H. Aylagas Cancio	Página 1/1
--	---------------------------------	---------------