

Grażyna MAĆIK-NIEWIADOMY, Andrzej NIEWIADOMY

Wpływ podstawienia S-alkilowego w ugrupowaniu karboditiowym na aktywność grzybobójczą pochodnych kwasu sym-trihydroxybenzenokarboditiowego (TBCA)

The Effect of S-Alkyl Substitution in the Carbodithioic Group on the Fungicidal Activity of Sym-Trihydroxybenzenecarbodithioic Acid Derivatives (TBCA)

Poszukując bezmetalicznych związków w własnościach grzybobójczych otrzymano (12) szereg nie opisywanych w literaturze związków zawierających rodnikowo podstawione ugrupowania toksoforowe typu -C/S/S-.

Przyjęto, że wprowadzenie symetrycznie podstawionego grupami -OH elektroakceptorowego pierścienia aromatycznego w miejsce wykorzystanego powszechnie układu $R_1(R_2)NH$ - (15, 17) może zapewnić wielokierunkowe działanie związków i specyficzne uzależnione również od rodzaju ugrupowań S – estrowych wzmocnienie funkcji toksoforu.

Wielokierunkowe oddziaływanie otrzymanych związków wynikać może z potencjalnych własności grzybobójczych nieograniczanych sterycznie grup -OH polifenolu (1, 17) jak również udziału tego fragmentu w zwiększaniu komórkowej akumulacji rodzimej oksydazy indoliloctanowej w tkankach roślinnych (3, 6, 11, 16).

Grupę -C/S/S- wyjściowego do syntez pochodnych kwasu TBCA sym- alkilowano w celu zwiększenia gęstości elektronowej w układzie elektroakceptorowego anionu oraz neutralizacji trans – efektu ugrupowania -C/S/S- wzmacniającego własności kwasowe a więc fitotoksyczność ugrupowania -OH w położeniu para względem podstawnika (2, 5). Dla kolejnych pochodnych tego szeregu przewidywano zmiany aktywności fungicydalnej, wzrost własności hydrofobowych i lipofilowego charakteru cząsteczek a także związaną z tym większą możliwość specyficznej orientacji związków na granicznych powierzchniach fazy tłuszczowej i przenikania przez lipoproteidowe błony plazmatyczne.

Można przypuszczać, że obecność grup -OH we fragmencie rodnika związanego z ugrupowaniem -C/S/S- ułatwiać będzie zwilżalność związków wodą i zwiększać możliwość oddziaływań litycznych na łańcuchy N-acetylo-glikozoaminowe i polimery mannozowe ścian komórkowych grzybów oraz penetrację hydrofilowych warstw białkowych cytoplazmy (1).

METODYKA BADAŃ

Materiał badań stanowiły związki przedstawione w tabeli 1. Metodę spektroskopii w zakresie UV-Vis wykorzystano do określenia wpływu podstawienia rodnikowego na zmiany rozkładu gęstości elektronowej we fragmencie -C/S/S podstawionego anionu kwasu TBCA.

Tab. 1. Zmiany energii przejść elektronowych w układzie anionu TBCA wywołane podstawieniem ugrupowań estrowych (roztwory w etanolu), w nawiasach podano molowe współczynniki absorpcji
Changes in the energy of electron transitions in the TBCA-anion system produced by substitution of ester groups (ethanol solutions) – molar absorption coefficients given in parantheses

Numer związku	Związek	Nazwa	Rodzaj przejścia elektronowego $\lambda_{\max}$ (nm)	
			spinowo-wzbronione $n \rightarrow \pi^*(R)$ w chromoforze - C/S/S-	spinowo-dozwolone $\Pi \rightarrow \Pi$ w podstawionym układzie sprzężonego chromoforu - C/S/S-
I	$C_6H_2(OH)_3CS_2H \cdot 2H_2O$	kwas 2, 4, 6-trihydroksybenzenokarboditiowy (TBD)	315(13400)	360 (16800)
II	$C_6H_2(OH)_3CS_2H \cdot 2H_2O$	2, 4, 6-trihydroksybenzenokarboditian-S-metylu	320(9400)	360 (11800)
III	$C_6H_2(OH)_3CS_2C_2H_5$	2, 4, 6-trihydroksybenzenokarboditian S-metylu	300(13700)	360 (10900)
IV	$C_6H_2(OH)_3CS_2CH(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$	2, 4, 6-trihydroksybenzenokarboditian-S-izopropylu	325(16500)	360 (19500)
V	$C_6H_2(OH)_3CS_2CH_2CHCH_2$	2, 4, 6-trihydroksybenzenokarboditian S-propenylu (alilu)	300 (9800)	365 (6400)
VI	$C_6H_2(OH)_3CS_2C_5H_{11} \cdot 2H_2O$	2, 4, 6-trihydroksybenzenokarboditian-S-pentylu (amylu)	340 (9800)	375 (zinterferowane)
VII	$[C_6H_2(OH)_3CS_2]_2(CH_2)_3 \cdot 3H_2O$	S,S' – trimetyleno (bis) 2, 4, 6-trihydroksybenzenokarboditian-	300 (33500)	360 (5000)
VIII	$[C_6H_2(OH)_3CS_2]_2(CH_2)_4 \cdot 3H_2O$	S,S' – tetrametyleno (bis) - 2, 4, 6-trihydroksybenzenokarboditian	330 (18500)	365 (6200)

Podatność hydrolityczną związków ustalono badając zmiany parametrów spektralnych w widmach elektronowych buforowanych (pH 1,8-13,0) roztworów poszczególnych związków w 20 % metanolu. Widma rejestrowano w odstępie 5, 10, 15 i 30 min. Roztwory alkalizowane 5 cm^3 0,5 i 1,0 M NaOH poddawano ocenie spektralnej po upływie 5 i 15 min.

W doświadczeniach, których celem było ustalenie oddziaływania *in vitro* izomolowych stężeń otrzymanych związków w stosunku do testowych grzybów oraz ocena dynamiki rozwoju w cyklu dziesięciodniowym, zastosowano metodę szalkową Thanassouloupoulosa (14).

Roztwory podstawowe poszczególnych związków w 5 % acetonie (stężenia 0,25 i 0,50 mM) wprowadzano w stosunku 1:3 do pożywki maltozowej, w skład której wchodziło 10 g ekstraktu Malto (firmy Difco) i 20 g agaru w rozcieńczeniu do 1000 cm³ wodą destylowaną.

Utrzymując temp. 40°C uzyskane mieszaniny rozlewano do szalek Petriego o średnicy 9 cm, a podłoże po zastygnięciu inokulowano krążkami agaru o średnicy 2 mm przerośniętego grzybnia odpowiedniego grzyba testowego.

Inokula pochodziły z dwutygodniowych kultur analizowanych grzybów, które wyrastały na pożywce maltozowej w temp. 23°C. Dla każdego związku o danym stężeniu, traktowanego jako obiekt i jednego rodzaju grzyba uwzględniano pięć powtórzeń uznając szalkę za powtórzenie. Obiekt kontrolny stanowiły grzyby wyrastające na szalkach z pożywką, bez badanych związków (tab. 2).

Zaszczepione szalki inkubowano przez siedem dni w temp. 23°C, przy czym po czterech dniach określano przyrost liniowy kolonii badanych gatunków grzybów, a następnie z uzyskanych wyników obliczono % zahamowania (P) według wzoru, który podają K o w a l i k i K r e c h n i a k:

$$P = \frac{S_K - S}{S_K} \cdot 100$$

gdzie: P – procent zahamowania

S_K – przyrost liniowy (średnica kolonii w kombinacji kontrolnej mm)

S – przyrost liniowy (średnica kolonii na szalce ze związkiem mm)

Po siedmiu dniach ponownie określano procent zahamowania a dla określenia rodzaju oddziaływań związków w stosunku do analizowanych gatunków grzybów odczczepiano z każdej kombinacji, jednakowej wielkości fragmenty kolonii i przenoszono na zestaloną na szalkach pożywkę maltozową. Po sześciu i dziesięciu dniach utrzymywania szalek w temperaturze 23°C określano sposób oddziaływania, na podstawie badania wzrostu lub zaniku wyszczepionej grzybni (tab. 3).

Z wyjątkiem *Colletotrichum lindemuthianum* badania uwzględniały polifagi powszechnie występujące i porażające wiele roślin uprawnych jedno- i dwuliściennych jedno- i wieloletnich.

Kultury grzybów patogenicznych pochodziły z kolekcji grzybów Katedry Fitopatologii AR w Lublinie. Wyniki badań wykorzystano w celu określenia zależności między budową związków a ich aktywnością biologiczną, mając na uwadze izomolowe udziały ugrupowań toksoforowych w każdej kombinacji testu.

Wobec zmiennych udziałów wagowych związków w poszczególnych układach w celu porównania aktywności bezwzględnej i ustalenia wartości dawek toksycznych dla każdej kombinacji w zakresie stężeń związków 0,1-0,75 mM sporządzono krzywe zależności funkcyjnych zmian wartości P od stężenia związków i na tej podstawie wyznaczono przybliżone wartości ED_{50} i ED_{100} (tab. 4).

WYNIKI BADAŃ

Wyniki testów szalkowych przeprowadzonych dla oceny oddziaływań fungicydowych otrzymanych związków wskazują, że każdy z nich w istotny sposób ograniczał rozwój wszystkich pięciu grzybni wyszczepianych na pożywkach maltozowych (tab. 2). Największą wrażliwością na ich działanie wyróżniały się kolonie *Colletotrichum lindemuthianum* przy poziomie ED_{100} rzędu 80-150 mg/dm³ a średnie najwyższych dawek niezbędnych do zahamowania ich wzrostu rzędu 200 mg/dm³ wymagały kolonie *Fusarium culmorum* i *Rhizoctonia solani* (tab. 4).

Spośród badanych związków zastosowanych w stężeniu 0,25 mM największą skuteczność inhibicyjną przejawiały związki IV i VI (tab. 2), a procent zahamowania był zawarty w przedziale odpowiednio 52,2-81,2 oraz 66,7-81,5, przy czym w stosunku do *Colletotrichum lindemuthianum* własności fungicydalne wykazywał IV (tab. 3).

Tab. 2. Działanie badanych związków na testowane grzyby (n = 5)
Effect of the studied compounds on the tested fungi (n = 5)

Numer związku	Rodzaj rodnika	Średnica koloni (mm)										P (procent zahamowania)									
		po czterech dniach hodowli					po siedmiu dniach hodowli					po czterech dniach hodowli					po siedmiu dniach hodowli				
Stężenie 0,25 mM																					
I	-H	12,0	4,8	20,5	21,2	3,6	31,4	18,2	60,8	33,9	3,6	72,1	60,0	62,7	69,8	84,2	70,2	71,6	32,4	62,3	77,4
II	-CH ₃ · H ₂ O	26,9	20,6	44,0	22,3	3,0	38,3	36,4	46,3	43,0	13,4	36,9	41,2	44,3	56,7	76,0	35,2	43,1	48,6	47,7	48,4
III	-C ₂ H ₅	19,4	16,8	20,3	17,0	3,7	39,9	32,0	70,0	27,0	6,3	59,7	44,6	74,3	73,8	68,3	55,6	49,9	33,3	67,0	75,7
IV	-CH(CH ₃) ₂ · H ₂ O	14,3	12,7	12,4	6,7	3,1	23,2	21,6	43,0	16,9	5,1	70,1	63,8	84,6	89,0	75,8	64,4	66,2	52,2	81,2	80,2
V	-CH ₂ CHCH ₂	18,2	15,8	8,0	23,7	3,8	39,9	31,5	56,0	44,1	8,4	61,3	54,3	69,7	70,5	69,2	55,7	50,8	44,5	62,1	67,8
VI	-C ₅ H ₁₁ · 2H ₂ O	9,1	15,1	25,0	20,2	3,7	30,0	11,8	27,3	19,9	6,9	81,2	85,7	68,3	66,8	70,2	66,7	81,5	69,7	67,2	73,3
VII	-(CH ₂) ₃ · 3H ₂ O	15,0	16,9	41,3	10,0	2,4	32,1	35,4	53,9	28,8	4,5	68,8	51,4	47,7	83,6	86,0	64,4	46,2	40,2	66,7	82,5
VIII	-(CH ₂) ₄ · 3H ₂ O	17,3	9,7	41,4	10,3	2,5	36,5	20,2	28,5	24,9	5,5	64,1	71,2	85,7	80,0	79,9	59,6	68,4	68,3	72,3	78,9
Średnica koloni w kombinacji kontrolnej		48,0	35,0	79,0	52,0	13,0	90,0	64,0	90,0	90,0	26,0										
grzyby		F. c.	F. ox.	R. S.	S. s.	C. l.	F. c.	F. ox	R. S.	S. s.	C. l.	F. c.	F. ox.	R. S.	S. s.	C. l.	F. c.	F. ox.	R. S.	S. s.	C. l.
Stężenie 0,50 mM																					
I	-H	7,9	0	6,2	10,3	0	9,1	4,8	7,3	21,9	0	83,2	10,0	91,9	72,2	100	89,8	93,7	93,4	84,6	100
II	-CH ₃ · H ₂ O	4,8	3,7	13,2	6,9	0	17,7	4,5	3,2	9,9	12,1	92,3	90,8	89,3	92,3	100	80,2	92,7	86,2	88,9	86,6
III	-C ₂ H ₅	0	2,8	0	0	0	0	12,3	9,6	0	0	100	93,3	100	100	100	100	80,4	89,3	100	100
IV	-CH(CH ₃) ₂ · H ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0,5	0	0	100	100	100	100	100	100	100	99,6	100	100
V	-CH ₂ CHCH ₂	2,2	0-	0	0	0	3,8	0	0	6,5	7,1	96,4	100	100	100	100	84,7	100	100	92,8	92,1
VI	-C ₅ H ₁₁ · 2H ₂ O	0	0	0	0	0	19,4	8,2	0	5,7	0	100	100	100	100	100	78,4	86,7	100	93,7	100
VII	-(CH ₂) ₃ · 3H ₂ O	0	0	0	0	0	24,6	4,8	3,1	14,3	0	100	100	100	100	100	72,6	92,2	74,3	84,1	100
VIII	-(CH ₂) ₄ · 3H ₂ O	0	0	0	0	0	14,8	15,9	6,6	6,8	0	100	100	100	100	100	83,5	74,3	92,7	82,4	100
Średnica koloni w kombinacji kontrolnej		62,0	41,0	87,0	65,0	18,0	90,0	63,0	90,0	90,0	28,0										
grzyby		F. c.	F. ox.	R. S.	S. s.	C. l.	F. c.	F. ox	R. S.	S. s.	C. l.	F. c.	F. ox.	R. S.	S. s.	C. l.	F. c.	F. ox.	R. S.	S. s.	C. l.

Objaśnienia: F. c. – *Fusarium culmorum*, F. ox. – *Fusarium oxysporum*, R. s. – *Rhizoctonia solani*, S. s. – *Sclerotinia sclerotiorum*, C. l. – *Colletotrichum lindemuthianum*

W stężeniu 0,5 mM związek IV całkowicie hamował wzrost wszystkich kolonii z wyjątkiem *Rhizoctonia solani*, które po upływie siedmiu dni wykazywały jednakże bardzo nieznaczne przyrosty liniowe przy średnim poziomie wartości P rzędu 99,6 %. Działanie inhibicyjne związku VI w stężeniu 0,5 mM było równie skuteczne, bowiem w ciągu czterech dni hodowli nie obserwowano przyrostów liniowych żadnej z testowanych kolonii.

Tab. 3. Sposób oddziaływania badanych związków w stosunku do kolonii grzybów
Mode of effect of the studied compounds upon colonies of fungi

Numer związku	Rodzaj rodnika	Stężenie molowe (mM) związku									
		0,25	0,50	0,25	0,50	0,25	0,50	0,25	0,50	0,25	0,50
		<i>Fusarium culmorum</i>	<i>Fusarium oxysporum</i>	<i>Sclerotinia sclerotiorum</i>	<i>Colletotrichum lindemuthianum</i>	<i>Rhizoctonia solani</i>					
I	-H	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-
II	CH ₃ · H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-
III	C ₂ H ₅	-	-	-	-	-	+	+	+	-	-
IV	CH(CH ₃) ₂ · H ₂ O	-	+	-	+	-	-	-	+	-	-
V	CH ₂ CHCH ₂	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+
VI	C ₃ H ₁₁ · 2H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+
VII	(CH ₂) ₃ · 3H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-
VIII	(CH ₂) ₄ · 3H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-

+ oddziaływanie fungicydalne, – oddziaływanie fungistatyczne

W siedmiodniowym okresie wzrostu związek ograniczał rozwój kolonii *Rhizoctonia solani* i *Colletotrichum lindemuthianum*, a w przypadku pozostałych kombinacji procent zahamowania był również wysoki i wynosił 78,4-93,7.

Spośród pozostałych związków III charakteryzuje porównywalnie szeroki zakres działania inhibicyjnego w stosunku do prawie wszystkich badanych patogenów. Podobne własności wykazuje V z kolei najbardziej aktywny w stosunku do grzybów *Fusarium oxysporum* i *Rhizoctonia solani*, który jednakże podobnie jak III wykazywał oddziaływania fungicydalne jedynie w stosunku do niektórych spośród wykorzystanych w testach grzybów.

Najniższą aktywność w omawianym szeregu estrów monoalkilowych charakteryzuje II (pochodne typu S,S' – bis estrów wykazują znacznie mniejszą aktywność), bowiem przy stężeniu 0,25 mM w pierwszych czterech dniach wzrostu kultur procent zahamowania utrzymywał się w przedziale od 28,9 w przypadku kolonii *Fusarium culmorum* do 76,0 w kombinacji z *Colletotrichum lindemuthianum*. Natomiast po upływie siedmiu dni wartości te były już znacznie mniejsze i wynosiły odpowiednio 35,2-48,4 % a średnica kolonii wzrastających w środowisku tego związku była często większa od połowy średnicy w kombinacji kontrolnej (tab. 2). Przy zwiększeniu stężenia tego związku w pożywce we wszystkich przypadkach obserwowano proporcjonalny wzrost wartości P, aż do wielkości granicznych, rzędu 80,2-92,7. Jednakże zróżnicowane i relatywnie dość wysokie były dawki ED₁₀₀ (tab. 4) w przypadkach poszczególnych kolonii, a związek wykazywał jedynie własności fungistatyczne (tab. 3).

Tab. 4. Przybliżone wartości dawek toksycznych ED_x mg/dm³ dla testowanych grzybów wyznaczone metodą graficzną z krzywych ED
 Approximate values of toxic doses ED_x mg/dm³ for the tested fungi determined using a graphic curve - based ED method

Numer związku	Rodzaj rodnika	<i>Fusarium oxysporum</i>		<i>Fusarium culmorum</i>		<i>Colletotrichum lindemuthianum</i>		<i>Sclerotinia sclerotiorum</i>		<i>Rhizoctonia solani</i>	
		ED ₅₀	ED ₁₀₀	ED ₅₀	ED ₁₀₀	ED ₅₀	ED ₁₀₀	ED ₅₀	ED ₁₀₀	ED ₅₀	ED ₁₀₀
I	-H	70	100	90	120	70	100	80	120	80	130
II	CH ₃ · H ₂ O	70	130	80	160	70	90	80	110	90	130
III	C ₂ H ₅	80	140	70	110	60	100	70	100	80	110
IV	CH(CH ₃) ₂ · H ₂ O	60	110	80	100	70	90	70	100	70	110
V	CH ₂ CHCH ₂	70	110	80	120	60	90	80	110	70	150
VI	C ₅ H ₁₁ · 2H ₂ O	60	90	80	110	70	100	70	110	70	100
VII	(CH ₂) ₃ · 3H ₂ O	120	210	120	180	90	140	110	160	150	210
VIII	(CH ₂) ₄ · 3H ₂ O	100	200	120	190	110	150	120	160	110	170

Tab. 5. Trwałość hydrolityczna analizowanych roztworów mono- alkilowych estrów TBCA mierzona liczbą dni do zmiany parametrów spektralnych w widmach elektronowych (UV – Vis) związków
 Hydrolytic stability of alkylized solutions of mono – alkyl TBCA esters measured by the number of days before a change in spectral parameters in electron spectra (UV - Vis)

Stężenie molowe NaOH	Rodnik, liczba dni				
	-CH ₃ · H ₂ O	-C ₂ H ₅	-CH(CH ₃) ₂ · H ₂ O	-CH ₂ CHCH ₂	C ₅ H ₁₁ · 2H ₂ O
0,5	6	4	2	2	1
1,0	4	3	1	2	1

Stwierdzono, że działanie badanych związków niezależnie od zastosowanych stężeń, najbardziej odporne były kolonie *Sclerotinia sclerotiorum* i *Fusarium culmorum*, które po czterech dniach hodowli przeważnie zwiększały przyrosty liniowe, mimo że tolerancja tych fitopatogenów wobec poszczególnych związków i stężeń była dość zróżnicowana.

Otrzymane wyniki wskazują, że w celu pełnego ograniczenia rozwoju uwzględnianych w badaniach grzybów, pożądane było zwiększenie stężenia związków II, III, IV i VI.

DYSKUSJA

Wyniki badań spektroskopowych (tab. 1) potwierdzają, że podstawienie rodnikowe w grupie -C/S/S- kwasu TBCA powoduje zmiany stanów elektronowych w ugrupowaniu tokoforowym i związanym rodniku aromatycznym.

Na podstawie otrzymanych rezultatów oraz przyjętego dla związków z ugrupowaniem -C/S/S- mechanizmu oddziaływań fungicydalnych można uznać, że w zależności od rodzaju podstawienia rodnikowego zmianom ulegać będzie rozkład gęstości elektronowej w układzie -C/S/SR (mono) i -C/S/S R S/S/C- (struktur mostkowych metyleno bis S,S' -

– estrów) i charakter oddziaływań związków względem kwasu 6,8 - dition oktanowego (6,8 DO), uczestniczącego w komórkowych przemianach energetycznych (7, 10).

Uwzględniając, że 6,8 -DO związany z dehydrogenazą α -ketaglutaranową pełni funkcje akceptora wodoru uwalnianego w procesie utleniania pirogronianu acetylokoenzymu A i α -ketoglutaranu zmienne oddziaływania inhibicyjne związków zawierających podobnie jak 6,8 -DO ugrupowania -C/S/- powiązać można przede wszystkim ze zróżnicowaną zdolnością ograniczania tego procesu (13, 15).

Konkurencyjne w stosunku do wewnętrznych enzymów pochodne TBCA mogą więc tworzyć z grupami -SH zredukowanego kwasu nikotynamido 6,8 -DO, jego dehydrogenazy oraz innych enzymów merkaptanowych złożone mostki wiązań wodorowych i nieczynne w przemianach energetycznych złożone układy wielosiarczków (10). Zmiany aktywności fungicydowej w szeregu estrów TBCA można więc uzasadniać przede wszystkim rosnącą w szeregu homologicznym podatnością hydrolityczną (tab. 5) i zróżnicowaną zdolnością uwalniania działaniem esterazy tiolowej rozszczepionego anionu kwasu a także zwiększeniem protonoakceptorowych własności czynnych toksoforowo grup -C/S/S-.

Wydaje się, że komórkowe odtwarzanie anionowej formy kwasu TBCA, uczestniczącej w tworzeniu labilnych kompleksów z kwasem 2,8 - DO, zakłócającej metabolizm węglowodanów (4) i działanie dehydrogenazy glikozo-6-fosforanowej i fosforo-glikonianowej (8) jest najpełniejsze w przypadku łatwo penetrujących błony lipoproteidowe estrów IV, V, VI, a więc związków ulegających w największym stopniu hydrolizie również w alkalizowanych roztworach wodnych (tab. 5). Aktywność grzybobójcza badanych związków jest niższa niż fungicydów stosowanych obecnie. Uzyskane wyniki i spostrzeżenia pozwalają ustalić przyszłe kierunki dalszych syntez w tej grupie pochodnych.

PIŚMIENNICTWO

1. Borecki Z.: Fungicydy stosowane w ochronie roślin. PWN, Warszawa 1984.
2. Bubicz M., Maćki-Barańska G., Niewiadomy A.: Widma NMR, elektronowe i oscylacyjne kwasu 2,4,6-trójhidroksydwtiobenzoowego (TDTB) oraz jego własności spektralne w aspekcie wykorzystania w analizie spektrofotometrycznej. Chem. 28, 1983.
3. Crafts A.: The Chemistry and Mode of Action of Herbicides, Wiley (Interscience), Nowy Jork 1971.
4. Davies N. H., Sexton W. A.: Chemical Constitution and Fungistatic Action of Organic Sulphur Compounds. Biochem. J., 40, 1966.
5. Gordon S. A., Moss R. A.: The Activity of S-/Carboxymethyl /Dithiocarbamate as an Auxin. Physiol. Plantarum 11.6. Gaspar T., Bastin H., Leyh C.: IAA – Oxidase Activity, DOPA – Oxidations and Inactivation of DOPA as IAA – Oxidase Inhibition in Lens Roots Extracts. Bull. Soc. Roy. Sci., Liege 33, 1964.
6. Van Der Kerk G. J. M., Klöpping H. L.: Investigations on Organic Fungicides. Further Considerations Regarding the Relations between Chemical Structure and Antifungal Action of Dithiocarbamate and Bis-Dithiocarbamate Derivatives. Rec. Trav. Chim., 71, 1962.
7. Klöpping H. L., Van Der Kerk G. J. M.: Organic Fungicides. Chemical Constitution and Fungistatic Activity of Dithiocarbamates, Thiuram Sulfides and Structurally Related Compounds. Rec. Trav. Chim. 70, 1967.
8. Kowalik R., Krechniak R.: Szczegółowa metodyka biologicznych laboratoryjnych badań środków chemicznych. Mat. do met. biolog. oceny środków ochr. roślin, IOR, Poznań 1961.
9. Lyr H.: Biochemical Mechanisms of Fungi for Toxicification and Detoxification of Fungicides. In Tagungs-vericht Akad. Landwirtschaftswiss DDR, 1984.

11. Mercier I., Reefelder E.: A Method for Screening Phytoplane Antagonists to Sclerotinia Sclerotiorum on Lettuce. *Phytopathology* 74, 1984.
12. Niewiadomy A.: Otrzymywanie S-alkilowych estrów kwasu 2,4,6-trihydroksydytibenzoowego TBTB. *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska sec. A/A* vol. XXXIX/XL, 1984/1985.
13. Owens R. G.: Studies on the Nature of Fungicidal Action. Effect of Fungicides on Polyphenol Oxidase in Vitro. *Contribs. of the Boyce Thompson Inst.*, 17, 1969.
14. Thanassouloupoulos C. C., Giannopolitis C. N., Vitosos T. G.: Evaluation of Sensitiveness and Development of Resistance of *Fusarium Oxysporum* f. sp. *Lycopersici* to Benomyl *Phytopathol. Zeitsch.*, 70, 1971.
15. Thorn G. P., Ludwig P. A.: *The Dithiocarbamates and Related Compounds*. Elsevier Publishing Company. Amsterdam 1971.
16. Veldster H.: On Form and Function of Plant Growth Substances in the Chemistry and Mode of Action of Plant Growth Substances R. L. Wain and F. Wightman, Butterworth Scientific. London 1976.
17. White-Stewens R.: *Pestycydy w środowisku*. PWRiL, Warszawa 1977.

SUMMARY

In laboratory tests fungicidal activity of the $(RCS_2)_n(R_1)_m$ - type compounds was determined using as test fungi commonly found polyphages that affect numerous cultivated plants. It was demonstrated that in a series of compounds with a radical $R - (HO)_3 C_6H_2 -$ and for $R_1 = -CH_3, -C_2H_5, -CH(CH_3)_2, -CH_2CHCH_2, n - C_5H_{11}$, fungicidal activity is dependent on the alkalinity of the alkyl radical, on the hydrophobic properties and lipophilic character of particles, and on hydrolytic susceptibility of the compounds.

Values of toxic ED_{50} and ED_{100} were determined and attempts were made to establish the mode of action of the tested compounds upon the colonies of index fungi.

Przyjęto 29 01 1993