

## STRUKTURA CHEMICZNA A AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNA FUNGICYDÓW TRIAZOLOWYCH

Jadwiga Gorska-Poczopko, Janina Ptaszkowska

Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa

Według Schwinna [19] właściwości grzybobójcze związków azolowych zaobserwowano w końcu lat sześćdziesiątych w grupie imidazoli i znalazły one zastosowanie w farmacji do zwalczania grzybic u ludzi i zwierząt.

W latach 1969-1979 firmy Bayer (RFN) i Janssen (Belgia) rozpoczęły produkcję sześciu substancji aktywnych z grupy imidazoli, używanych jako składniki leków przeciwgrzybiczych. W ochronie roślin znalazły później zastosowanie takie fungicydy z tej grupy, jak np. imazalil i prochloraz.

Zastąpienie pierścienia imidazolowego pierścieniem triazolowym z atomami azotu w pozycjach 1,2,4 doprowadziło do powstania nowej generacji fungicydów rolniczych, skutecznych zwłaszcza w zwalczaniu mączniaków prawdziwych, rdzy, grzybów głowniowych oraz parcha jabłoni i grusz. Pierwszym z tej listy był triadimefon, wprowadzony w 1973 r., następnie triadimenol (1977 r.), bitertanol (1978 r.) oraz diklobutrazol, etakonazol i propikonazol, wprowadzone w 1979 r. W ostatnich latach listę tę uzupełniły nowe związki - flutriafol, flutrimazol, flusilazol.

Fungicydy azolowe (zarówno triazole jak imidazole) zawdzięczają swoją aktywność grzybobójczą zdolności hamowania biosyntezy ergosterolu w komórkach grzybów. Pierwszym inhibitorem ergosterolu, który znalazł zastosowanie w rolnictwie jako fungicyd był dodemorf, związek z grupy pochodnych morfoliny, wprowadzony do handlu w 1967 r.

Obecnie ten mechanizm działania przypisuje się fungicydom z różnych grup chemicznych: pochodnym morfoliny, piperazyny, pirydyny, pirymidyny, imidazolu i triazolu. Ich wspólną cechą jest obecność w cząsteczce związku pierścienia z jednym, dwoma lub trzema atomami azotu.

Fungicydy - inhibitory biosyntezy ergosterolu - dzielą się według Kaars-Sijpestein [17] na dwie grupy: pierwszą stanowią pochodne morfoliny, drugą - pozo-

stałe z wymienionych poprzednio związków. Podział ten odpowiada sposobowi działania fungicydów na grzyby.

Ergosterol jest głównym związkiem sterolowym w komórkach grzybów, odgrywającym dużą rolę w budowie i funkcjach błony plazmatycznej. Powstaje on przez odmetylowanie lanosterolu, przebiegające w kilku etapach. Triazole hamują proces demetylacji. Niektóre z fungicydów triazolowych mogą zakłócać przemianę ergosterolu w substancje regulujące wzrost roślin. Następstwem zahamowania syntezy i przemian ergosterolu jest gromadzenie się kwasów tłuszczowych w komórkach grzybów.

Przyjmuje się, że związki azolowe (triazole i imidazole) hamują hydroksylację grupy metylowej przy C-14 serii lanosterolowej, podczas gdy morfoliny zakłócają redukcję podwójnego wiązania np. w pierścieniu sterolowym [3].

Duża skuteczność fungicydów triazolowych pozwoliła na znaczne obniżenie dawki substancji aktywnych stosowanych dla ochrony 1 ha powierzchni uprawnej. Podczas gdy fungicydy „konwencjonalne” (dwutiokarbaminiany, ftalimidy itp.) stosowano w dawkach 1-3 kg/ha, morfoliny (fenpropimorf, tridemorf) w dawce 0,56-0,75 kg/ha, prochloraz w dawce 0,45 kg/ha, to triazole stosuje się w dawkach mniejszych: bitertanol 0,125-0,25 kg/ha a propikonazol, triadimefon, etakonazol w dawkach 0,1-0,125 kg/ha [19], natomiast flutriafol i flusilazol stosowane są w dawkach jeszcze mniejszych.

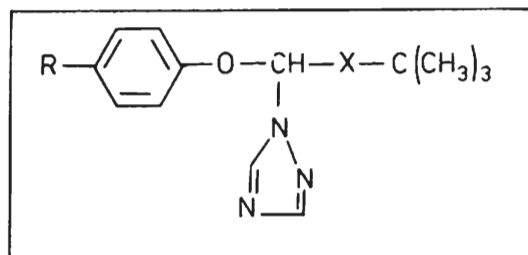
Pod względem struktury chemicznej związki z grupy triazoli, które znalazły zastosowanie jako fungicydy w rolnictwie, można by podzielić na kilka podgrup, a mianowicie:

- triadimefon i pochodne,
- diklobutrazol i pochodne,
- propikonazol i pochodne,
- flutriafol i pokrewne.

Zazwyczaj przy omawianiu fungicydów stosowanych w rolnictwie, pomija się zagadnienie izomerii optycznej związków, tak ważne np. w farmacji. Ponieważ większość triazoli zawiera w cząsteczce asymetryczne atomy węgla, a poszczególne stereoizomery różnią się skutecznością grzybobójczą, problem ten zostanie dokładnie omówiony przy poszczególnych podgrupach.


#### TRIADIMEFON I POCHODNE

Wzór ogólny tej podgrupy przedstawiony jest na rysunku 1. W podgrupie tej znajdują się fungicydy o szerokim zastosowaniu rolniczym: triadimefon (Bayleton), triadimenol (Baytan, Bayfidan) i bitertanol (Baycor). Według Gasztanyi i wsp. [12] metabolizm tych związków jest bardzo zbliżony do metabolizmu podobnych strukturalnie związków imidazolowych. Jak wykazały badania Buchenauera [4] i Voglera i wsp. [25] triadimefon w roślinach i glebie metabolizuje do triadimenolu. Podobna trans-



R = Cl, X = CO triadimefon  
BAYLETON

R = Cl, X = CH(OH) triadimenol  
BAYTAN, BAYFIDAN

R = , X = CH(OH) bitertanol  
BAYCOR

Rys. 1. Triadimefon i pochodne

formacja występuje w grzybach, przy czym według Gasztonyi i wsp. [11] ilość wytworzonego triadimenolu jest proporcjonalna do reakcji danego grzyba, co sugerowałoby (zdaniem tych autorów), że cząsteczka triadimefonu, sama w sobie mało fungitoksyczna, działa jako prekursor triadimenolu. Zostało to potwierdzone w badaniach na 29 gatunkach grzybów [12].

T a b e l a 1

Izomery optyczne triadimefonu i triadimenolu [7]

Związek	X	Forma izomeryczna	
		enancjomery	diastereoizomery
Triadimefon	-CO-	1R i 1S	-
Triadimenol I (forma A, treo)	-CH(OH)-	1R, 2S 1S, 2R	1R, 2S; 1S, 2R
Triadimenol II (forma B, erytro)	-CH(OH)-	1R, 2R 1S, 2S	1R, 2R; 1S, 2S

Przybliżona ocena skuteczności w stosunku do różnych grzybów:

1S, 2R  $\geq$  1R, 2R  $\approx$  1S, 2S  $>$  1R, 2S.

Triadimefon, który ma w cząsteczce jeden asymetryczny atom węgla, może występować w postaci dwóch izomerów optycznych R i S. Przy redukcji triadimefonu do triadimenolu, mającego dwa asymetryczne atomy węgla, ilość izomerów optycznych wzrasta do czterech, przy czym wyróżniamy dwie pary diastereoizomerów, a mianowicie 1R2S i 1S2R, które tworzą formę określaną jako triadimenol I - inaczej Forma A czyli threo, natomiast 1R2R i 1S2S tworzą triadimenol II, inaczej formę B czyli erytro [6] (tab. 1).

Ilość i skład izomeryczny triadimenolu, wydzielonego z triadimefonu jako produkt metabolizmu grzybów, zależy przede wszystkim od gatunku grzyba, ale wpływ

na proporcję poszczególnych izomerów może mieć również dawka i czas inkubacji i oczywiście proporcje izomerów w substancji wyjściowej.

Pod względem aktywności *in vitro* w stosunku do różnych gatunków grzybów przyjęło się uważać, że najaktywniejszy jest enancjomer 1S, 2R, znacznie mniej aktywne, zbliżone w działaniu enancjomery 1R2R i 1S2S, a najslabszy 1R2S.

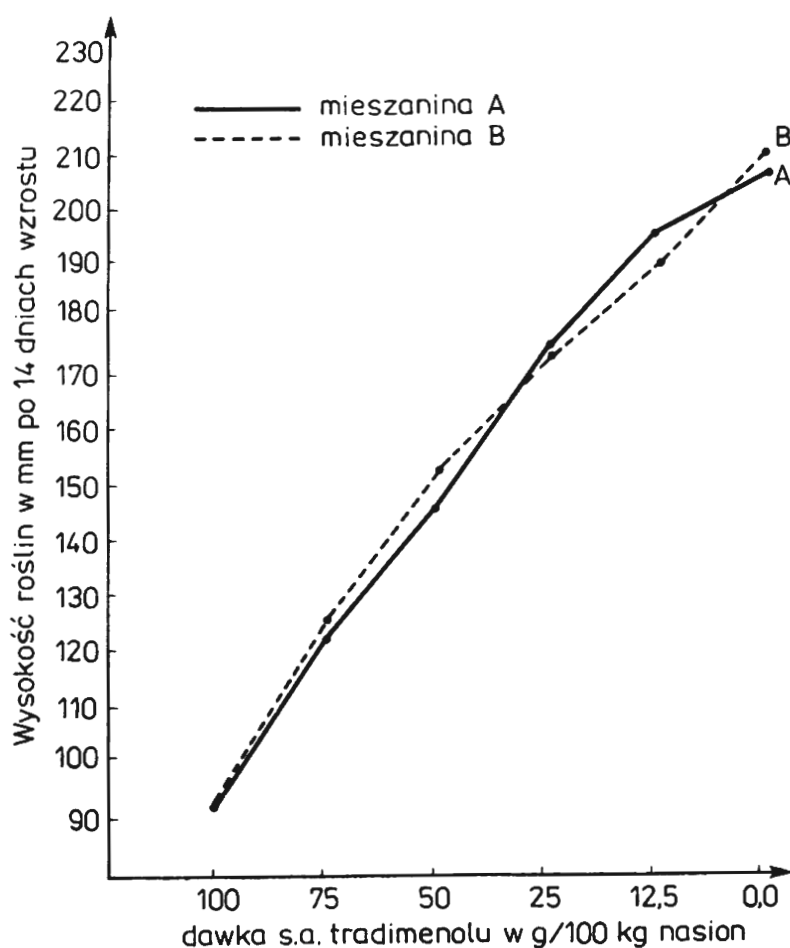
T a b e l a 2

Wrażliwość grzybów na triadimefon i enancjomery triadimenolu - *in vitro*  
(w najniższym stężeniu całkowicie hamującym,  $\mu\text{g/ml}$ ) [7]

Grzyb	Triadi- mefon	Triadimenol			
		1R, 2S	1S, 2R	1R, 2R	1S, 2S
Botrytis cinerea	100	100	25	100	100
Fusarium culmorum	100	100	100*	100	100
Cladosporium cucumerinum	10	50	2,5	10	100
Coriolus versicolor	5	2,5	0,25	25	25
Penicillium expansum	100	100	100	100	100

\*Śladowy wzrost grzybnia.

Nowsze badania [7] (tab. 2) wskazują, że poszczególne gatunki grzybów mogą znacznie różnić się wrażliwością w stosunku do poszczególnych enancjomerów triadimenolu, a także, że duży procent triadimenolu powstały z triadimefonu jako produkt metabolizmu niektórych grzybów np. *Fusarium culmorum*, *Botrytis cinerea*, wca-



Rys. 2. Wpływ triadimenolu stosowanego jako zaprawa nasienna na wzrost siewek pszenicy



T a b e l a 3

Porównanie aktywności grzybobójczej analogów okso- i hydroksy

Grzyb	Najniższe stężenie całkowicie hamujące (MIC) mg/l	
	oksobutrazol	diklobutrazol
<i>Alternaria solani</i>	>100	10*
<i>Botrytis fabae</i>	>100	10-100
<i>Cladosporium cucumerinum</i>	10*	10
<i>Cladosporium atramentarium</i>	>100	10-100
<i>Fusarium oxysporum</i>	>100	>100
<i>Nigrospora oryzae</i>	>100	10-100
<i>Pythium ultimum</i>	>100	>100
<i>Rhizoctonia solani</i>	>100	10-100

\*Zahamowanie częściowe.

[13] wysunęli hipotezę o ważności grupy OH dla skuteczności grzybobójczej związków azolowych. Podobne wyniki uzyskali Baldwin i wsp. [2] w stosunku do *Puccinia recondita* i *Ustilago maydis*. Pochodne diklobutrazolu, podobnie jak pochodne triadimefonu, występują w różnych postaciach izomerycznych [10]. Związana jest z tym ich różna aktywność w stosunku do poszczególnych grzybów bądź zdolność regulowania wzrostu roślin wyższych.

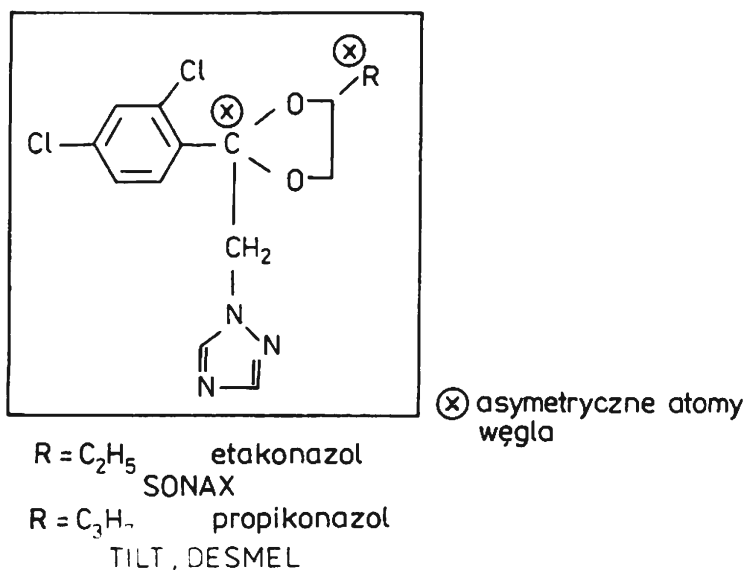
Zależności takie w odniesieniu do paklobutrazolu przedstawił w swej pracy Sugavanam [21]. Z przebadanych przez niego izomerów optycznych paklobutrazolu niektóre odznaczały się wysoką aktywnością grzybobójczą w stosunku do mączniaka i rdzy zbóż i jednocześnie regulowały wzrost siewek jabłoni, inne odznaczały się wyłącznie działaniem grzybobójczym, bądź zdolnością regulowania wzrostu roślin, a były też zupełnie nieaktywne w obu kierunkach.

Zatwierdzona przez ISO nazwa zwyczajowa diklobutrazol (substancja aktywna preparatu Vigil) odnosi się sensu stricto do konfiguracji diastereo-izomerów 2R, 3R; 2S, 3S (treo), ale w sensie szerszym stosowana bywa często do określania i innych stereoizomerów bądź ich mieszanin, które odpowiadają wzorowi projekcyjnemu tego związku [10]. W badaniach Baldwina i wsp. [2] w stosunku do *Puccinia recondita* i *Ustilago maydis* najaktywniejszy był izomer 2R, 3R. Aktywność grzybobójcza poszczególnych izomerów była proporcjonalna do stopnia zahamowania demetylacji steroli w badaniach na drożdżach.

Diklobutrazol *in vivo* działając na mączniaka zbóż nie hamuje infekcji pszenicy. Zarodniki kiełkują normalnie, grzyb wnika do komórki rośliny, ale następczy wzrost i formowanie się haustorii wtórnych jest zahamowane. Po czterech dniach grzybnia obumiera [2].

## PROPIKONAZOL I POCHODNE

Rysunek 4 przedstawia podgrupę pochodnych propikonazolu, z której praktyczne zastosowanie w rolnictwie znalazły głównie dwa fungicydy: etakonazol (preparat



Rys. 4. Propikonazol i pochodne

Sonax) i propikonazol (preparaty Tilt, Desmel). Skuteczność grzybobójcza tej grupy zdaje się wiązać przede wszystkim z podstawnikiem R - alkilem.

Jak wykazały badania Heeres [14] dobrą skuteczność w stosunku do mączniaków prawdziwych i rdzy wykazuje szereg związków z podgrupy propikonazolu, skuteczność ta jednak wyraźnie zwiększa się, gdy liczba atomów węgla w łańcuchu alkilowym zbliża się do 2-3, a znacznie słabnie przy 7-8 (tab. 4).

Związki z tej podgrupy mają po dwa asymetryczne atomy węgla a zatem mogą występować w różnych formach stereoizometrycznych. Vogel i wsp. [24] opisali syntezę i działanie grzybobójcze czterech stereoizomerów etakonazolu. Badania przeprowadzono w szklarni na następujących kombinacjach (patogen-roślina): *Erysiphe graminis* na jęczmieniu, *Cercospora arachidicola* na orzeszkach ziemnych, *Puccinia recondita* na pszenicy. Izomery znacznie różniły się skutecznością: w odniesieniu do grzybów *Cercospora arachidicola* i *Puccinia recondita* najskuteczniejszy był izomer 2S, 4R(cis); izomery 2R, 4S(cis) i 2R, 4S(trans) odznaczały się średnią skutecznością - najslabszy był 2R, 4R(trans). Pierwszy z wymienionych był około 100 razy aktywniejszy od ostatniego. Mieszanina izomerów określana ogólnie jako etakonazol była niemal tak skuteczna jak najskuteczniejszy z izomerów. W odniesieniu do *Erysiphe graminis* na jęczmieniu różnice skuteczności były znacznie mniej wyraźne, najslabszą skuteczność wykazywał izomer 2R, 4S(trans).

Pochodne propikonazolu, podobnie jak inne triazole, wykazują *in vitro* znacznie większą aktywność w hamowaniu wzrostu grzybnii niż w hamowaniu kiełkowania zarodników grzybów [20] (tab. 5). Najsilniejsze działanie *in vivo* na mączniaka prawdziwego przypada na okres formowania wtórnych haustorii (tab. 6), podobnie jak u przedstawicieli grup poprzednich.

T a b e l a 4

Skuteczność grzybobójcza związków z podgrupy propikonazolu w zwalczaniu patogenów roślin przez opryskiwanie, (mg/l)

R	Erysiphe cichoracearum				Erysiphe graminis			Uromyces appendiculatus			
	250	100	10	1	100	10	1	250	100	10	1
-H	0	0	0	1	1	3	3	0	0	2	-
-CH <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	1	1	0	0	2	-
-CH=CH <sub>2</sub>	0	0	0	2	0	1	3	0	1	3	-
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> (etakonazol)	0	0	0	1	0	1	2	0	0	1	3
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> (propikonazol)	0	0	0	1	0	2	2	0	0	0	3
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	0	0	2	2	1	2	3	0	0	1	3
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	0	0	0	3	1	3	-	0	0	0	3
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	0	0	0	1	0	1	3	0	0	0	-
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -CH <sub>3</sub>	-	2	2	-	2	3	3	1	0	1	-
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH <sub>3</sub>	0	1	3	3	0	1	2	3	-	-	-

Wg skali od: 0 - bardzo skuteczny, likwidacja porażenia, do: 3 - nieskuteczny, porażenie jak w kontroli.

T a b e l a 5

Aktywność in vitro etakonazolu w hamowaniu wzrostu grzybni i kiełkowania zarodników w testach na pożywce agarowej [20], (ppm)

Gatunki grzybów	EC <sub>50</sub> dla hamowania wzrostu grzybni*	EC <sub>50</sub> dla hamowania kiełkowania zarodników	Stężenie działające grzybobójczo
Botrytis cinerea	4	>100	>100
Cladosporium cucumerinum	0,01	>100	10
Helminthosporium gramineum	0,4	>100	100
Penicillium digitatum	0,04	0,3	100
Verticillium alboatrum	0,02	>100	1
Venturia inaequalis	0,01	90	10

\* EC<sub>50</sub> stężenie substancji aktywnej, wyrażone w ppm, hamujące w 50% przyrost liniowy grzybni lub ilość kiełkujących zarodników w porównaniu z kombinacją kontrolną.



T a b e l a 6

Wartość  $EC_{50}$  dla hamowania różnych stadiów rozwoju *Erysiphe graminis* przez pro-pikonazol na roślinach jęczmienia w szklarni [20]

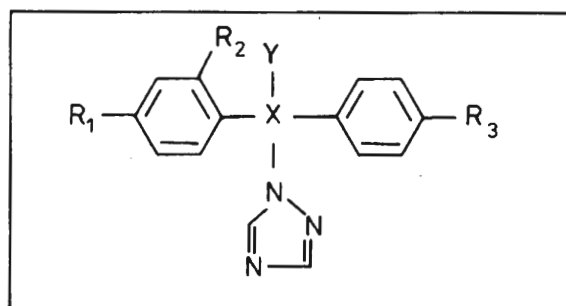
Stadium infekcji	Wartości $EC_{50}$ w ppb*		
	działanie ochronne (24 godz.)	działanie kuratywne (24 + 48 godz.)	działanie kuratywne (66 godz.)
Kiełkowanie zarodników	300 000	-	-
Tworzenie apesorii	300 000	-	-
Tworzenie pierwotnych haustorii	200 000**	-	-
Tworzenie haustorii wtórnych	10	<1	+1
Rozwój choroby	100	<1	+1

\*Stężenia podano w substancji aktywnej cieczy,

\*\*Haustoria częściowo zdeformowane przy 2,5 ppm.

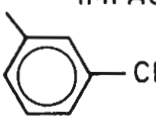
### FLUTRIAFOL I POKREWNE

W podgrupie tej ujęto triazole, które strukturą swoją nawiązują bądź do pirymidyn, jak flutriafol (preparat Impact), który przypomina fenarimol, bądź do imidazoli, jak fluotrimazol (preparat Persulon) podobny do klotrimazolu (rys. 5).

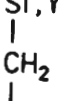


X=C, Y=OH,  $R_1=H$ ,  $R_2=R_3=F$   
flutriafol

IMPACT

X=C, Y= ,  $R_1, R_2, R_3=H$   
fluotrimazol

PERSULON

X=Si, Y=CH<sub>3</sub>,  $R_1, R_3=F$ ,  $R_2=H$   
  
DPX H 6573  
flusilazol  
PUNCH 40 EC

Rys. 5. Inne fungicydy triazolowe

Szczególnie ciekawy jest flusilazol (preparat Punch), w którego cząsteczce centralny atom węgla zastąpiony jest atomem krzemu, połączony z pierścieniem triazolowym przez grupę CH<sub>2</sub>.

O ile pirymidyny (fenarimol, nuarimol) są związkami trwałymi, to wymienione wyżej pokrewne im budową związki azolowe (w tym flutriafol) łatwiej się rozpadają.

Wieneke i wsp. [23] badając metabolizm fluotrimazolu w roślinach i w glebie stwierdzili, że głównym metabolitem był alkohol 3-(trifluorometylo)tritylowy. Transformacja była energiczniejsza w glebie, w której rosły pomidory i pszenica, niż w glebie, w której rósł jęczmień. W glebie bez roślin rozkład związku był minimalny.

Flusilazol, jeden z ostatnio wprowadzonych fungicydów - inhibitorów ergosterolu, wg Forta i wsp. [8] odznacza się dużą aktywnością i energicznym działaniem systemicznym. Po zastosowaniu jest on szybko wchłaniany przez rośliny, wywierając działanie zarówno ochronne, jak i kuratywne.

#### ZMNIEJSZANIE SIĘ WRAŻLIWOŚCI GRZYBÓW NA TRIAZOLE

Według opinii z wczesnych lat osiemdziesiątych [9] niebezpieczeństwo szybkiego uodpornienia się grzybów na związki - inhibitory biosyntezy ergosterolu w ogóle, a triazole w szczególności, wydawało się niezbyt groźne. Jakkolwiek w warunkach laboratoryjnych względnie łatwo uzyskiwano mutanty poszczególnych gatunków grzybów o dość wysokim stopniu odporności, to zazwyczaj cechowały się one obniżoną żywotnością. Zarodniki szczepów odpornych kiełkowały słabiej niż wrażliwych, grzybnia rozrastała się wolniej, sporulacja zanikała lub była osłabiona.

Z uwagi na to, iż obniżona żywotność grzybów wiąże się zazwyczaj z obniżoną patogenicznością, wytwarzanie się odporności na tego typu fungicydy w warunkach polowych wydawało się mało prawdopodobne. Rozważano natomiast możliwości większego lub mniejszego uodpornienia się grzybów na poszczególne stereoizomery i udowodniono, że zjawisko takie zachodzi [10].

Wkrótce stwierdzono również [22], że uodpornienie się grzybów na jeden związek - inhibitor syntezy ergosterolu, pociąga za sobą uodpornienie się na inne związki o tym samym mechanizmie działania, czyli że występuje zjawisko odporności krzyżowej. Stopień uodpornienia się był jednak nieco różny w zależności od grupy chemicznej związku. Szczepy *Penicillium italicum* odporne na fenarimol (pochodna pirymidynometanolu) wykazywały prawie taką samą odporność w stosunku do bitertanolu (triazol), nieco mniejszą w stosunku do etakonazolu (triazol), a najmniejszą w stosunku do imazalilu (imidazol) i niemal brak odporności w stosunku do fenpropimorfu (morfolina).

Podobną zależność, ale już stwierdzoną w warunkach polowych, zaobserwował Buchenauer i wsp. [5] na izolatach mączniaka zbóż pobranych z plantacji jęczmienia. Z wyników podanych w tabeli 7, wyraźnie widać dość wysoki (od 3 do 7) współczynnik uodpornienia się mączniaka zbóż na fungicydy - inhibitory demetylacji steroli: triazole, imidazole, pochodne pirymidynometanolu. Natomiast praktycznie od-

T a b e l a 7

Współczynnik odporności różnych fungicydów na niektóre izolaty mączniaka zbóż (z jęczmienia), wyrażony jako iloraz wartości  $EC_{50}$  izolatu odpornego do izolatu wrażliwego [16]

Grupa fungicydów	Fungicyd	Współczynnik odporności izolatów			
		G 5	G 9	G 19	G 22
Triazole	triadimefon	5	4	6	4
"	triadimenol	4	3	5	5
"	propikonazol	3	4	3	3
"	diklobutrazol	3	4	5	3
Butylo-aminopirymidyny	nuarimol	5	4	6	4
Imidazole	prochloraz	4	6	7	6
Morfoliny	fenpropimorf	0,9	1,1	1,0	0,9
"	tridemorf	0,9	1,0	1,0	1,0
Fenilo-pirymidyno-metanole	etyrimol	0,7	0,8	0,7	0,8
Związki fosforoorganiczne	pyrazofos	1,2	1,1	1,1	1,0

porność nie występowała w stosunku do morfolin i związków fosforoorganicznych, a do etyrymolu (pochodnej butylopirymidyny) obserwowano zwiększenie wrażliwości w porównaniu ze szczepami tzw. dzikimi - nieuodpornionymi.

Pomimo optymistycznych pierwotnie przewidywań odporność polowa na fungicydy - inhibitory syntezy steroli (w tej liczbie również triazole) zdaje się rozszerzać [15, 16].

#### WNIOSKI

1. Triazole są jedną z najbardziej aktywnych grup fungicydów - inhibitorów biosyntezy ergosterolu. Charakteryzują się obecnością pięciocząłowego pierścienia, zawierającego atomy azotu w pozycjach 1, 2, 4. Ich głównym mechanizmem działania grzybobójczego jest hamowanie demetylacji lanosterolu.

2. Aktywność grzybobójcza pochodnych triadimefonu i diklobutrazolu wydaje się być związana z obecnością grupy OH, natomiast pochodnych propikonazolu z ilością atomów węgla w łańcuchu alkilowym.

3. Większość fungicydów z grupy triazoli zawiera w cząsteczce 1 lub 2 asymetryczne atomy węgla, z czym wiąże się występowanie różnych stereoizomerów tych związków. Różne stereoizomery tego samego związku mogą mieć różną aktywność biologiczną w stosunku do poszczególnych grzybów.

4. Fungicydy triazolowe dzięki specyficznemu i raczej wąskiemu mechanizmowi działania mogą powodować uodpornianie się grzybów, w tym zwłaszcza mączniaków praw-

dziwych. Mimo słabszej żywotności szczepów uodpornionych, zjawisko to występuje w warunkach naturalnych i rozszerza się.

5. Występuje zjawisko odporności krzyżowej między fungicydami z grupy triazoli, imidazoli i pochodnych fenylopirydyminometanolu. Nie obejmuje ono pochodnych morfoliny i mączniakobójczych związków fosforoorganicznych. Uodpornione na triazole izolaty mączniaka zbóż miały nieco zwiększoną wrażliwość na etyrimol.

#### LITERATURA

1. Anderson N. H., Branch S. K., Loeffler R. S. T., Mann B. E., Nowell J. W., Walker P. E.: Pestic. Sci., 1984, 15, 310-316.
2. Baldwin B. C., Wiggins T. E.: Tag. Ber. Akad. Landwirtsch. Wiss. DDR, 1984, 222, 133-143.
3. Berg D., Kraemer W., Regel E., Buechel K. H., Holmwood G.: Proc. 1984, Brit. Crop Prot. Conf., 1984, 887-892.
4. Buchenauer H.: Pflanzenschutz. Nachr. 1976, 29, 267.
5. Buchenauer H., Budde K., Hellwald K. H., Taube E., Kirchner R.: Proc. 1984 Brit. Crop Prot. Conf., 1984, 483-488.
6. Deas A. H. B., Clark T., Carter G. A.: Pestic. Sci., 1984, P.I + P.II, 63-77.
7. Deas A. H. B., Clifford D. R., Carter G. A.: Proc. 1984 Brit. Crop Prot. Conf., 1984, 905-910.
8. Fort T. M., Moberg W. K.: Proc. 1984 Brit. Crop Prot. Conf., 1984, 413-419.
9. Fuchs A., de Waard M. A.: Centre of Agricultural Publishing, Wageningen, 1982, 71-86.
10. Fuchs A., de Vries F. W.: Pestic. Sci., 1984, 15, 90-96.
11. Gasztonyi M., Josepovits G.: Pestic. Sci., 1979, 10, 57-65.
12. Gasztonyi M., Josepovits G.: Pestic. Sci., 1984, 15, 48-55.
13. Gasztonyi M., Josepovits G.: Proc. 1984 Brit. Crop Prot. Conf., 1984, 899-904.
14. Heeres J.: Pestic. Sci., 1984, 15, 267-279.
15. Holomon D. W., Butters J., Clark J.: Proc. 1984 Brit. Crop Prot. Conf., 1984, 477-482.
16. Hunter T., Brent K. I., Carter G. A.: Proc. 1984 Brit. Crop Prot. Conf., 1984, 471-476.
17. Kaars-Sijpestein A.: Centre of Agricultural Publishing, Wageningen, 1982, 32-45.
18. Ptaszkowska J., Gorska-Poczopko J.: Organika - Prace Naukowe IPO (w druku).
19. Schwinn F. J.: Pestic. Sci., 1984, 15, 40-47.
20. Staub T., Dahmen H.: Tag. Ber. Akad. Landwirtsch. Wiss., DDR, 1984, 222, 75-83.
21. Sugavanam B.: Pestic. Sci., 1984, 15, 296-302.
22. Waard M. A. de: Tag. Ber. Akad. Landwirtsch. Wiss. DDR, 1984, 222, 85-88.
23. Wieneke J., Steffens W.: Z. Pflanzenkrankheiten, Pflanzenschutz, 1981, 88, 358-399.
24. Vogel C., Staub T., Sturm E.: 5th International Congress Pesticide Chemistry Main Topic IIB-4, IUPAC, Kyoto, Japonia, 1982.
25. Vogler K., Bayer A. G.: Leverkusen Inst. Bericht., 1976, RA, 272.

Я. Горска-Почопко, Я. Пташковска

#### ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТРИАЗОЛОВЫХ ФУНГИЦИДОВ

#### Р е з ю м е

Обсуждается - главным образом на основании литературы - зависимость между химической структурой и биологической активностью соединений из группы триазолов применяемых в качестве фунгицидов в

сельском хозяйстве. По мере возможности учитывали различия в активности изомеров отдельных соединений. Соединения были разделены в рабочей порядке на четыре подгруппы: производные триадимефона, диклобутразола, пропиконазола, флутриафоль и сродственные соединения. В указанных подгруппах пытались оценить влияние заместителей на биологическую активность, особенно фунгицидную. Обсуждаются мнения касающиеся возможности иммунизации грибов к фунгицидам триазоловой группы в лабораторных и полевых условиях.

J. Gorska-Poczopko, J. Ptaszkowska

## CHEMICAL STRUCTURE VERSUS BIOLOGICAL ACTIVITY OF TRIAZOLIC FUNGICIDES

### S u m m a r y

The relationship between the chemical structure and biological activity of preparations of the triazolic group applied in agriculture as fungicides is discussed mainly basing on the literature data. Differences in the activity of isomeres of particular compounds were taken, as far as possible, into consideration. The compounds were divided in the working scale into four subgroups: derivatives of triadimephon, of diclobutrazole, of propiconazole, flutriazol and homologous subgroups. One tried to estimate in these subgroups the effect of substitutes on biological, and particularly fungicidal activity. Opinions concerning possibility of immunization of fungi against triazolic fungicides under laboratory and field conditions are considered.