

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,2,4-ТРИАЗИНОВ

Миронович Л.М., Проможенков В.К., Минаев Л.И.**
(*Научно-исследовательский институт химических средств
защиты растений, г.Москва)

Среди производных ас-триазинов обнаружены соединения с различным физиологическим действием, в том числе и ингибирующим действием на рост растений [1]. Наиболее известны препараты зенкор и метамитрон, которые являются 4-аминозамещенными 1,2,4-триазином и ингибируют рост растений, что позволяет широко применять их в качестве селективных гербицидов [2]. Гербицидные свойства присущи многим 4-замещенным 1,2,4-триазином. Однако ингибирующее действие соединений, содержащих в положении 4 триазинового кольца заместители, отличающиеся от аминогруппы, изучено относительно мало. Поэтому целесообразно изучение гербицидного действия новых 4-замещенных 1,2,4-триазинов для проведения сравнительного анализа биологического действия соединений триазинового ряда.

Для этого были взяты наиболее известный промышленный препарат зенкор (1;4-амино-3-метилтио-6-трет-бутил-1,2,4-триазин-5-он) и вновь синтезированные производные 4-(N,N-диметилкарбамоил)-1,2,4-триазин-5/4H/-онов: 4,5-дигидро-4(N,N-диметилкарбамоил)-3-метилтио-5-оксо-6-фенил-1,2,4-триазин(2); 4,5-дигидро-4(N,N-диметилкарбамоил)-3-тиоксо-5-оксо-6-трет-бутил-1,2,4-триазин(3); 4,5-дигидро-4(N,N-диметилкарбамоил)-3-метилтио-5-оксо-6-трет-бутил-1,2,4-триазин(4); 4,5-дигидро-4(N,N-диметилкарбамоил)-3-аллилтио-5-оксо-6-трет-бутил-1,2,4-триазин(5) и 4,5-дигидро-4(N,N-диметилкарбамоил)-3-бензилтио-5-оксо-6-трет-бутил-1,2,4-триазин(6).

Синтез соединений осуществляли конденсацией тиосемикарбазида с триметилпировиноградной(фенилглиоксильной) кислотой в водной щелочи при кипячении с последующим ацилированием промежуточного 1,2,4-триазина N,N-диметилкарбамоилбромидом в диметилформамиде [3]. Алкилирование по тиоксогруппе проводили иодистым метилом (хлористым аллилом, хлористым бензилом) в водно-метанольном растворе щелочи (1:1) при комнатной температуре. Строение синтезированных веществ установлено по совокупности данных элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии.

Гербицидная активность соединений определялась на растениях, выращенных в тепличных условиях на дерново-подзолистой почве. Тест-растениями служили: просо, овес, редис, табак, горчица, горох, пшеница. Повторность опыта 2-кратная при дозе внесения 5 кг/га д.в. в почву одновременно с посевом тест-культур и опрыскиванием растений в фазу 2-3 листьев. Учет эффективности действия препаратов проводили по 5-бальной шкале через 15 дней после обработки.

Выяснилось, что все соединения, имеющие в положении 6 третбутильный радикал, проявляют гербицидную активность при обработке в вегетацию. Так, соединение 4 показало активность на овсе 5 баллов, горохе - 3 балла, редисе - 5 баллов, и, кроме того, при дождливой обработке 4 балла на редисе. Соединение 8 - 2, 2, 1 балл соответственно, а соединения 5 и 6 - 5 и 2 балла на редисе; соединение 2 - 2 и 2 балла на горчице и горохе. Причем все испытанные соединения, имеющие в положении 6 фенильный заместитель, ингибирующего действия не проявили, поэтому в данной работе не рассматриваются. Известно [4], что увеличение объема алкильного заместителя при сере

(положение 3 кольца) существенно снижает практически все виды пестицидной активности. Для алкилзамещенных 1,2,4-триазинов также наблюдается снижение гербицидной активности в ряду: соединение 4 > соединение 5 > соединение 6 > соединение 3 при прочих одинаковых заместителях в триазиновом кольце, причем если при сере нет алкильного заместителя (HS), то правило соблюдается.

Поэтому для дальнейшего изучения ингибирующего действия ас-триазинов было выбрано соединение 4, которое является очень близким структурным аналогом зенкора. При изучении на различных тест-объектах в тепличных условиях (табл.1) соединение 4 проявляет избирательность к овсу и гороху по сравнению с эталонами прометрином и аминной солью 2, 4-Д. Из табл.1 видно, что при дозе внесения 1,0 кг/га д.в. соединение 4 полностью подавляет щирицу запрокинутую, ромашку непахучую, горчицу полевую, марь белую, а в дозе 5 кг/га д.в. - и гречишку развесистую, щавель кислый. Таким образом, соединение 4 можно применять для борьбы с двудольными однолетними сорняками, а также сорняками, устойчивыми к производным 2,4-Д.

Таблица 1

*Действие соединения 4 на биотесты
(гибель биотестов в % к контролю)*

Биотест	Обработка биотестов в период вегетации, кг/га				
	прометрин, 1,0	2,4-ДА 1,0	соединение 4 в дозе:		
			1,0	2,0	5,0
Овес	75	0	0	0	0
Горох	85	86	0	0	10
Свекла	100	90	100	100	100
Щавель кислый	85	80	82	89	100
Торица полевая	87	30	80	91	100
Гречишка развесистая	80	45	80	90	100
Щирица запрокинутая	100	100	100	100	100
Ромашка непахучая	100	35	100	100	100
Горчица полевая	75	89	100	100	100
Марь белая	100	100	100	100	100

При проведении полевых испытаний соединений 4 и 1 на дугво-черноземной почве в посевах картофеля (сорт Розовый из Милет) оказалось, что применение соединения 4 неэффективно при дождевом внесении. При послеваходовом внесении при нормах расхода 0,4-0,6 кг/га д.в. обрабатывали картофель (высота 15-20 см) и сорные растения (фаза 2-6 листьев), ингибирование массы достигало 52 и 57% по сравнению с зенкором (34 и 72% соответственно). Урожай был несколько выше, особенно при дозе внесения 0,6 кг/га д.в. Данные об эффективности препаратов представлены в табл. 2. Учет технической

эффективности проводили по методике [5]. Как видно из табл. 2, гибель двудольных сорных растений достигала 61 и 82 шт/м² и превышала зенкор (эталон). Причем для соединения 4 более выражено "противодвудольное", чем "противозлаковое" действие.

Как указывалось выше, соединения 4 и 1 являются структурными аналогами. Единственное отличие: аминогруппа в положении 4 триазинового кольца соединения 1 заменена на остаток N,N-диметилкарбамоила. Замещенная карбамоильная группа широко встречается в структуре многих гербицидов ряда мочевины [2]: арезина, метазина и других. Считается, что она является структурным элементом, увеличивающим пестицидную активность. С другой стороны, среди ас-триазинов найдено много пестицидов, свойства которых обусловлены именно их структурой. Поэтому соединение 4 включает в себя структурные элементы двух классов гербицидов: ас-триазинов и мочевины, что, в конечном счете, должно приводить к усилению гербицидных свойств по сравнению с аналогом-зенкором. Это и наблюдается в результате испытаний (табл. 2). Механизм действия препаратов типа зенкора в общем изучен и состоит в ингибировании фотосинтеза в организме растений. Механизм действия замещенных мочевины также заключается в торможении реакции Хилла. По-видимому, наличие в молекуле различных ингибиторов фотосинтеза увеличивает его гербицидную активность.

Таблица 2

Эффективность соединений на картофеле при послевсходовом применении.

Соединение	Норма расхода кг/га д.в.	% гибели сорных растений	в том числе			Ингибирование массы, %
			злаки	двудольные	щирца обыкн.	
Контроль, б.п. *	-	-	3,6	2,3	1,3	82**
Соединение 1	0,4	32	32	32	9	34
(зенкор, эталон)	0,6	43	11	60	100	72
Соединение 4	0,4	18	0	61	77	52
	0,6	56	23	82	93	57

* На контроле приведена численность сорных растений, шт/кв.м.
 ** Дана масса сорных растений, г/кв.м.

Сравнение гербицидной активности соединений 2-6 показало, что активность существенно зависит от величины заместителя в положении 3 кольца и характера заместителя в положении 6 кольца. Увеличение размера заместителя в положении 3 кольца вызывает снижение гербицидной активности. Оптимальный заместитель в положении 6 кольца - трет-бутил. Найденные закономерности могут быть с успехом

использованы для направленного поиска новых гербицидов в ряду 4 замещенных 1,2,4-триазинов.

SUMMARY

4,5-Dihydro-4(N,N-dimethylcarbamoyl)-1,2,4-triazines were obtained in the reaction of 1,2,4-triazine-3-thio-5-ones with N,N-dimethylcarbamoyl bromide. The alkylderivates of these compounds show high degree of herbicidally activity. The 3-methylthioderivate has best activity.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миронович Л.М., Промоненков В.К. 1,2,4-Триазины//Итоги науки и техн. ВИНТИ.Сер.Органическая химия.-1990.Т.22.-С.3-267.
2. Мельников Н.Н.,Новожилов К.В.,Белан С.Р.,Пылова Т.Н. Справочник по пестицидам.-М.:Химия,1986,362с.
3. Миронович Л.М., Промоненков В.К.//Химия гетероцикл.соед.-1989,№7. - С.969-971.
4. Мельников Н.Н., Васкаков Ю.Л. Химия гербицидов и регуляторов роста растений.-М.:Химия,1962,723с.
5. Методические рекомендации по испытаниям препаратов на гербицидную активность: ВНИИХСЭР, НИИТЭХИМ, Черкаassy, 1984, 26с.

Поступила в редколлегию 27 сентября 1994 г.