

# PATENTSCHRIFT 123771

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 123 771 (45) 19.01.77 Int. Cl.<sup>2</sup> 2(51) C 05 C 13/00  
C 05 G 3/08  
(21) WP C 05 c / 169 727 (22) 23.03.73

---

(71) siehe (72)

(72) Böhland, Heinz, Prof. Dipl.-Chem.; Just, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.;  
Kästner, Gerd, Dipl.-Chem.; Klepel, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.;  
Lincke, Edgar, Dr. Dipl.-Landw.; Thieme, Hermann, Dr. Dipl.-Chem.;  
Waeschke, Holger, Dr.; Walter, Rudolf, Dipl.-Chem., DL

(73) siehe (72)

(74) VEB Fahlberg-List, HA Forschungsvorbereitung, Abt. Patente,  
3011 Magdeburg, Alt-Salbke 60-63

---

(54) Mittel zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation von  
Ammoniumstickstoff in Kulturböden

---

Die Erfindung betrifft Mittel zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff, insbesondere aus mineralischen und organischen Düngemitteln, in Kulturböden.

Ammoniumstickstoff unterliegt im Boden in relativ kurzer Zeit der mikrobiellen Umwandlung über die Zwischenstufe des Nitritstickstoffes zu Nitratstickstoff. Diese Nitrifikation wird maßgeblich von der Temperatur, der Bodenfeuchtigkeit, dem pH-Wert und der biologischen Aktivität des Bodens beeinflusst.

Nitratstickstoff wird im Gegensatz zum Ammoniumstickstoff nicht von den Sorptionsträgern des Bodens, Ton und Humus, sorbiert. Die Folge davon ist, daß Nitratstickstoff während des Winterhalbjahres und bei starken Niederschlägen bzw. intensiver Beregnung auch während des Sommerhalbjahres, vor allem auf leichteren Böden, der Auswaschung unterliegt.

Die Auswaschungsverluste können im jährlichen Durchschnitt bis zu 20 % des Düngemittelstickstoffes betragen. Der ausgewaschene Stickstoff geht nicht nur für die Ernährung der Kulturpflanzen verloren, sondern es kommt darüber hinaus zur Anreicherung von Nitratstickstoff im Grundwasser. Dies kann im Zusammenhang mit der Trinkwasserversorgung zu gesundheitlichen Schäden bei Mensch und Tier führen.

Neben den Auswaschungsverlusten treten jährlich beachtliche gasförmige Stickstoffverluste durch Denitrifikation des Nitratstickstoffes auf.

Durch eine Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation kann die Ausnutzung des Düngemittelstickstoffes entscheidend verbessert und somit der ökonomische Nutzen der Stickstoffdüngung erhöht werden.

Es ist bekannt, daß für diesen Zweck u. a. Allylalkohol, Dichlorpropen-Dichlorpropan oder Dicyandiamid verwendet werden können.

Darüber hinaus wurde bereits vorgeschlagen, 2-Chlor-6-trichlormethylpyridin, Halogen-p-benzochinone, Hydrochinon, Pentachlorphenol, Pentachlornitrobenzol, 2-Amino-4-chlor-6-methyl-pyrimidin und andere Verbindungen zur Hemmung der Nitrifikation einzusetzen. Diese Substanzen weisen jedoch ungünstige physikalisch-chemische Parameter, wie z. B. zu hohe Flüchtigkeit, ungenügende Wasserlöslichkeit und andere Mängel, wie z. B. zu geringe Wirksamkeit, zu hohe Toxizität oder aufwendige Herstellungsverfahren, auf, die einer ökonomischen Anwendung entgegenstehen.

Aufgabe der Erfindung ist es, Wirkstoffe zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff im Boden zur Verfügung zu stellen, welche die Nachteile der bekannten Substanzen nicht aufweisen.

Es wurde gefunden, daß 2-Amino-1,3,4-oxdiazole der allgemeinen Formel I,



in der R für ein Wasserstoffatom, einen gegebenenfalls durch Halogen, Alkoxy-, Amino-, Nitro- oder andere Gruppen substituierten Alkyl-, Aryl- oder Arylrest steht, oder deren Salze oder Koordinationsverbindungen mit

Metallsalzen, wie z. B.  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NCS})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NCS})_2$ , die Nitrifikation von Ammoniumstickstoff im Kulturboden hemmen.

Besonders geeignet als Wirkstoffe für Mittel zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff in Kulturböden sind 2-Amino-1,3,4-oxdiazole der allgemeinen Formel I, in der R für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht, sowie deren Koordinationsverbindungen mit Metallsalzen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nach bekannten Syntheseverfahren hergestellt werden, z. B. durch Umsetzung der entsprechenden Carbonsäurehydrazide mit Halogencyan und anschließende Cyclisierung oder durch Oxidation von Semicarbazonen mit Halogen, Bleitetraacetat oder elektrochemische Methoden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können im Gemisch mit oder gemeinsam mit festen oder flüssigen mineralischen oder organischen Düngemitteln, die Harnstoff und/oder Ammoniak und/oder Ammoniumstickstoff enthalten, angewendet werden. Sie können außerdem in Form eines festen oder flüssigen Konzentrates, z. B. im Wasser, oder im Gemisch mit einem festen, vermahlenden oder granulierten Trägerstoff zur Anwendung kommen.

Die erfindungsgemäßen Mittel können auch in Kombination mit anderen Agrochemikalien, wie z. B. Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln und Bodenverbesserungsmitteln, sowie in Kombination mit anderen agrotechnischen Maßnahmen appliziert werden.

Die neuen Mittel werden zweckmäßig kurz vor, gleichzeitig mit oder kurz nach der Ausbringung der Düngemittel mit einer Aufwandmenge von 0,05 bis 200 kg Wirkstoff/ha, vorzugsweise 0,25 bis 40 kg/ha ausgebracht. Verwendet man sie zusammen mit einem festen oder flüssigen Dünger, so können sie mit 0,1 bis 50, vorzugsweise jedoch mit 0,5 bis 10 Gewichtsprozent des Düngemittelstickstoffes angewendet werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen gegenüber den bisher bekannten Substanzen eine Reihe von Vorteilen auf. Sie sind hinreichend wasserlöslich, nicht flüchtig und zeigen infolge ihrer Stabilität eine gute Dauerwirkung. Die erfindungsgemäßen Mittel sind schon in niedrigen Konzentrationen gut wirksam und ermöglichen eine entscheidende Verbesserung der Ausnutzung des Düngemittelstickstoffes und erhöhen somit die Effektivität der Stickstoffdüngung.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne deren Anwendungsbereich einzuschränken.

#### Beispiel 1

Es wurden homogene Mischungen von Ammonsulfat und den in Tabelle 1 aufgeführten 2-Amino-1,3,4-oxdiazolen hergestellt, wobei der Anteil dieser Verbindungen 4 Gewichtsprozent des Düngemittelstickstoffs ausmachte. Diese Mischungen wurden in einer Aufwandmenge von 4 mg N in jeweils 10 g eines schwarzerdeähnlichen sandigen Lehmbodens gleichmäßig eingebracht und auf 50 % der maximalen Wasserkapazität eingestellt. Zur Kontrolle wurde die gleiche Menge unbehandelten Ammonsulfats eingesetzt. Der so behandelte Boden wurde 14 Tage bei 20°C bebrütet. Nach der Inkubationszeit erfolgte

die Bestimmung des gebildeten Nitrit- und Nitratstickstoffs. Als Kriterium für die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen wurde die Hemmung der Nitrifikation in Prozent angegeben. Dabei wurden die gebildeten Nitrit- und Nitratmengen der Proben mit Wirkstoffzusatz zur Kontrolle in Beziehung gesetzt. Die Berechnung erfolgte nach folgender Formel:

$$\frac{a - b}{a - c} \cdot 100 = \% \text{ Hemmung}$$

a = Nitrit- und Nitratgehalt der Probe mit Ammonsulfat ohne Wirkstoff

b = Nitrit- und Nitratgehalt der Probe mit Ammonsulfat und Wirkstoff

c = Nitrit- und Nitratgehalt des eingesetzten Bodens

Die Ergebnisse gehen aus der Tabelle 1 hervor.

#### Beispiel 2

Die Herstellung der Testmischungen aus den in Tabelle 2 aufgeführten 2-Amino-1,3,4-oxdiazolen, deren Schwermetallkomplexe bzw. der Vergleichssubstanzen und Ammonsulfat sowie der Probenansatz erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Dabei betrug die Wirkstoffkonzentration 1, 2, 3 und 4 Gewichtsprozent des Düngemittelstickstoffs. Die Proben wurden 14 Tage bei 20°C bebrütet.

Die Auswertung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben, die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

#### Beispiel 3

Zur Untersuchung der Wirkungsdauer der erfindungsgemäßen Mittel wurden Testmischungen aus 2-Amino-1,3,4-oxdiazol und Ammonsulfat hergestellt. Der Probenansatz erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Dabei betrug die Wirkstoffkonzentration 1, 2 und 3 Gewichtsprozent des Düngemittelstickstoffs.

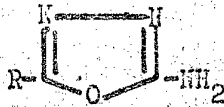
Die Proben wurden 14, 28, 42, 56, 70 und 84 Tage bei 20°C bebrütet.

Die Auswertung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben; die Ergebnisse sind aus Tabelle 3 zu ersehen.

Patentansprüche:

1. Mittel zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff in Kulturböden, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Wirkstoff mindestens ein 2-Amino-1,3,4-oxdiazol der allgemeinen Formel I,

(I)



- in der R für ein Wasserstoffatom, einen gegebenenfalls durch Halogen, Alkoxy-, Amino-, Nitro- oder andere Gruppen substituierten Alkyl-, Aralkyl- oder Arylrest steht, oder deren Salze oder Koordinationsverbindungen mit Metallsalzen, wie z. B.  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NCS})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NCS})_2$ , enthalten.
2. Mittel zur Hemmung der Nitrifikation nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht, sowie deren Koordinationsverbindungen mit Metallsalzen.
  3. Mittel zur Hemmung der Nitrifikation nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirkstoffe im Gemisch mit oder gemeinsam mit festen oder flüssigen mineralischen oder organischen Düngemitteln, die Harnstoff und/oder Ammoniak und/oder Ammoniumstickstoff enthalten, in Form eines festen oder flüssigen Konzentrates oder im Gemisch mit einem festen, vermahlenden oder granulierten Trägerstoff zur Anwendung kommen.



4. Mittel zur Hemmung der Nitrifikation nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie vor, gleichzeitig mit oder nach der Düngerapplikation zur Anwendung kommen.
5. Mittel zur Hemmung der Nitrifikation nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Kombination mit anderen Agrochemikalien und/oder agrotechnischen Maßnahmen zur Anwendung kommen.
6. Mittel zur Hemmung der Nitrifikation nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einer Aufwandmenge von 0,05 bis 200 kg Wirkstoff/ha, vorzugsweise 0,25 bis 40 kg/ha appliziert werden.
7. Mittel zur Hemmung der Nitrifikation nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie den Düngemitteln beigelegt in Mengen von 0,1 bis 50, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gewichtsprozenten des Düngemittelstickstoffs appliziert werden.

Tabelle 1 Hemmung der Nitrifikation in Prozent nach  
14 Tagen Inkubationszeit bei 20°C

Wirkstoff	4 % Wirkstoffkonzentration, bezogen auf N
2-Amino-1,3,4-oxdiazol	100
2-Amino-5-äthyl-1,3,4-oxdiazol	65
2-Amino-5-benzyl-1,3,4-oxdiazol	45
2-Amino-5-(4-chlor-phenyl)-1,3,4-oxdiazol	25
2-Amino-5-isopropyl-1,3,4-oxdiazol	21

Tabelle 2 Hemmung der Nitrifikation in Prozent nach  
14 Tagen Inkubationszeit bei 20°C

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration, bezogen auf N			
	1 %	2 %	3 %	4 %
2-Amino-1,3,4-oxdiazol	86	95	98	100
CuCl <sub>2</sub> · 2 x 2-Amino-1,3,4-oxdiazol	28	100	100	100
CuSO <sub>4</sub> · 4 x 2-Amino-5-methyl-1,3,4-oxdiazol	88	83	100	100
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 x 2-Amino-5-äthyl-1,3,4-oxdiazol	33	48	66	79
Hydrochinon (bekannt)	12	37	48	64
2-Amino-4-chlor-6-methyl-pyrimidin (bekannt)	84	99	99	99

Tabelle 3 Hemmung der Nitrifikation in Prozent nach  
verschiedener Inkubationszeit bei 20°C

Wirkstoff	Wirkst.-Konzentr. bezogen auf N	Inkubationszeit in Tagen					
		14	28	42	56	70	84
2-Amino-1,3,4-oxdiazol	1 %	86	86	58	26	15	8
	2 %	95	94	93	78	75	67
	3 %	98	97	98	88	88	86