



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 230 523 A3

4(51) C 05 G 3/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 05 G / 248 835 2 (22) 16.03.83 (45) 04.12.85

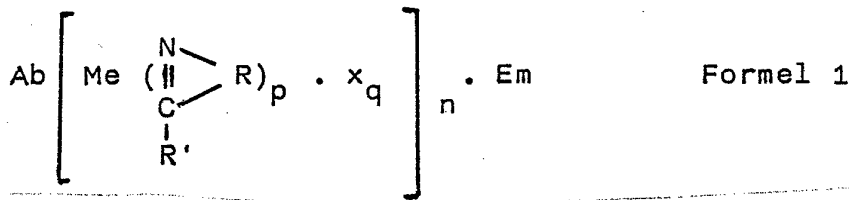
(71) VEB Kombinat Agrochemie Piesteritz, 4602 Wittenberg Lutherstadt-Piesteritz, Straße der Neuerer 126, DD
 (72) Böhland, Heinz, Prof. Dr.; Möckel, Klaus, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Berg, Irene; Backhaus, Evelyn, Dipl.-Chem.;
 Just, Manfred, Dr. sc.; Lang, Sieghard, Dr. Dipl.-Landw.; Michel, Hans-Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Hartbrich,
 Hans-Joachim, Dipl.-Landw.; Rudolf, Walter, Dipl.-Chem.; Thieme, Hermann, Dr. Dipl.-Chem.; Jasche, Klaus,
 Dr. Dipl.-Chem.; Oertel, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Jumar, Alfred, Dr. Dipl.-Chem.; Klepel, Manfred, Dr. Dipl.-
 Chem.; Kästner, Gerd, Dipl.-Chem., DD

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

(57) Die Erfindung betrifft neue Mittel zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff, insbesondere aus mineralischen und organischen Düngemitteln stammend, in Kulturböden. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, aufbauend auf bekannten nitrifizid wirkenden Substanzen Verbindungen zu finden, die hinsichtlich Aufwandmengen bzw. Flüchtigkeit bzw. Wasserlöslichkeit verbesserte Eigenschaften aufweisen. Es wurde gefunden, daß Mittel, die als Wirkstoff komplex-chemische Verbindungen vom Kationen-, Anionen-, Neutral- und Mehrkernkomplextyp enthalten, in denen unter anderem Verbindungen mit bereits nitrifizider Potenz (in z. B. 1,3 und/oder 5 Stellung substituierte Pyrazole) als Ligand fixiert wurden, neben einen Synergismus der nitrifiziden Hemmung noch Veränderungen im lipophilen Verhalten bewirken.

Erfindungsanspruch:

1. Mittel zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoff Verbindungen der allgemeinen Formel 1



enthalten, in denen

- x gleich oder verschieden sein kann und diverse ein- und mehrwertige anorganische bzw. organische Anionen wie Acetat, Nitrat, Sulfat, Halogenide, Thiocyanat, OH^- , BF_4^- , SiF_6^{2-} usw. mit $q = 0$ bis 6 verkörpert,
 - A im Falle von Anionenkomplexen das Gegenkation, vorzugsweise Alkali- und Erdalkalimetall, auch Ammonium oder Wasserstoff sein kann, wobei $b = 0$ bis 4 ist,
 - n gleich 1 bis 4 ist und bei Werten größer 1 Mehrkernkomplexe ausweist,
 - E verschiedene Lösungsmittel wie Wasser, niedere Alkohole der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n} + 1 \text{OH}$ mit $n = 1$ bis 5, Aceton u. a. m. mit $m = 0$ bis 12 charakterisiert,
 - Me diverse ein- und mehrwertige Metallkationen ausweist und vorzugsweise für Cu, Al, V, Cr, Ca, Mg, Mn, Zn, Ni, Co, Fe und Mo steht,
 - R unabhängig voneinander für die Atomgruppierungen $\text{Z}-\text{N}-\text{CH}=\text{CH}$ mit $\text{Z} = \text{H}$, CONH_2 oder CSNH_2 und R' für H, Methyl und wobei p Werte von 1 bis 8 annehmen kann.
2. Mittel zur Hemmung der Nitrifikation nach Punkt 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.
 3. Mittel zur Hemmung der Nitrifikation nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie vor, gleichzeitig mit oder nach der Düngerapplikation zur Anwendung kommen.
 4. Mittel zur Hemmung der Nitrifikation nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie gemeinsam mit anderen Agrochemikalien und/oder agrotechnischen Maßnahmen zur Anwendung kommen.
 5. Mittel zur Hemmung der Nitrifikation nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie mit einer Aufwandmenge von 0,1 bis 100 kg Wirkstoff/ha, vorzugsweise 0,5 bis 20 kg/ha appliziert werden.
 6. Mittel zur Hemmung der Nitrifikation nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie den Düngemitteln in Mengen von 0,1 bis 20 Gewichtsprozenten des Düngemittelstickstoffes, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gewichtsprozenten, beigelegt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

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

Charakteristik bekannter Lösungen

Ammoniumstickstoff unterliegt im Boden einer relativ raschen mikrobiellen Umwandlung über Nitrit- zu Nitratstickstoff. Dieser Prozeß wird maßgeblich von der Temperatur, der Bodenfeuchtigkeit, dem pH-Wert und der biologischen Aktivität des Bodens beeinflusst. Die Umwandlung des Ammonium- und Nitratstickstoff ist mit einer Reihe von Nachteilen verbunden. So wird u. a. Nitrat nicht von den Sorptionsträgern des Bodens sorbiert. Die Folge davon ist, daß der Nitratstickstoff während des Winterhalbjahres sowie bei starken Niederschlägen bzw. intensiver Beregnung auch während der Sommermonate vor allem auf leichten Böden der Auswaschung unterliegt. Der so ausgewaschene Stickstoff geht nicht nur für die Ernährung der Kulturpflanzen verloren, wobei die Auswaschungsverluste jährlich bis zu 20% des Düngemittelstickstoffes betragen können, sondern es kommt darüber hinaus zu einer Anreicherung von Nitrat im Grundwasser.

Das kann im Zusammenhang mit der Trinkwasserversorgung zu gesundheitlichen Schäden bei Mensch und Tier führen. Neben den Auswaschungsverlusten treten jährlich erheblich gasförmige Stickstoffverluste durch Denitrifikation des Nitratstickstoffes auf.

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

Es ist bekannt, daß für diesen Zweck 2-Chlor-6-trichlor-methylpyridin (USP 3424754), 4-Amino-1,2,4-triazol (JA 71-94135 und JA 71-94136) und substituierte 1,3,4-Oxadiazole (JA 73-96353 und JA 73-01143) verwendet werden können. Diese Substanzen weisen jedoch Nachteile aus, wie z. B. ungenügende Wasserlöslichkeit, zu geringe Wirksamkeit, zu hohe Flüchtigkeit bzw. aufwendige Herstellungsverfahren, die einer ökonomischen Anwendung entgegenstehen. Ebenfalls bekannt ist, daß hierfür substituierte Pyrazole (USP 3494757, JA-47183, USP 3635696, DDR-WP 131 063 und DDR-WP 133088) eingesetzt werden können.

Des weiteren wurden an eine polymere Matrix gebundene Pyrazolderivate als Nitrifikationsinhibitoren vorgeschlagen, wobei allerdings die biologische Wirksamkeit erst nach erfolgter Abspaltung des Wirkstoffes von der Trägermatrix einsetzt (DD-WP 210025). Dabei ist die Synthese derartig trägerfixierter Nitrifikationsinhibitoren aufwendig und hat den Nachteil, daß die Wirkstofffreisetzung in Abhängigkeit von der Bodenart nicht gleichmäßig erfolgt. Weiterhin bekannt, aber mit anderem Einsatzgebiet sind komplexchemische Verbindungen mit Phosphorsäurephenylesterdiamid als Liganden (DD-WP 215075). Diese Verbindungen verkörpern gleichfalls gute Ureaseinhibitoren ähnlich des Liganden, jedoch konnte zwischenzeitlich ermittelt werden, daß der Ligand als solcher im wäßrigem Medium außerordentlich rasch gegen Wasser oder auch andere Moleküle ausgetauscht wird, wodurch der beabsichtigte Effekt der Stabilisierung des Wirkstoffes Phosphorsäurephenylesterdiamid gegenüber saurer und alkalischer Hydrolyse nicht ausreichend erzielt werden konnte, obwohl dennoch Verteilwirkungen gegenüber dem Phosphorsäurephenylesterdiamid und deren homologen Verbindungen zu

Die in einigen der genannten Patente empfohlenen Verbindungen 3(5)-Methylpyrazol bzw. 2-Chlor-6-trichlormethylpyridin erweisen sich zwar als gute Nitrifikationsinhibitoren, verfügen jedoch aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit über einige Nachteile. So muß ihre Anwendung entweder in unverhältnismäßig hohen Aufwandmengen erfolgen oder sie müssen in den Boden eingearbeitet werden, um eine gute Wirkung zu erzielen. Speziell diese Nachteile stehen einer breiten und einfachen Anwendung der genannten Wirkstoffe entgegen oder machen spezielle Technologien der Ausbringung erforderlich.

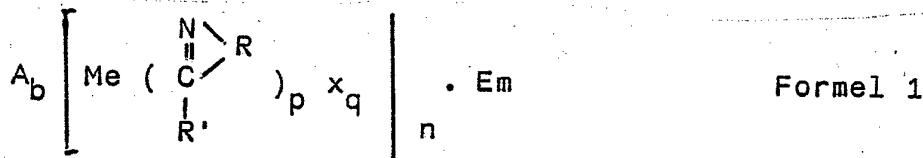
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Wirkstoffe zu entwickeln, die über einen höheren Wirkungsgrad und über eine bessere Dauerwirkung verfügen bzw. mit geringeren Aufwandmengen ebenfalls befriedigende Wirkungen erzielen.

Darstellung der erfinderischen Lösungen

Die Erfindung bezieht sich aus den genannten Gründen auf die Anwendung komplexchemischer Verbindungen mit nitrifikationshemmender Wirkung.

Es wurde gefunden, daß Mittel, die als Wirkstoff komplexchemische Verbindungen vom Kationen-, Anionen-, Neutral- und Mehrkernkomplextyp entsprechend Formel 1



enthalten, in denen

x gleich oder verschieden sein kann und diverse ein- oder mehrwertige anorganische bzw. organische Anionen wie zum Beispiel Acetat, Nitrat, Sulfat, Halogenid, Thiocyanat, OH⁻, BF₄⁻, SiF₆²⁻ usw. mit q = 0 bis 6 verkörpert,

A im Falle von Anionenkomplexen das Gegenkation, vorzugsweise Alkali- und Erdalkalimetall, auch Ammonium oder Wasserstoff sein kann, wobei b = 0 bis 4 ist,

n = 1 bis 4 ist und bei Werten größer 1 Mehrkernkomplexe ausweist,

E verschiedene Lösungsmittel wie Wasser, niedere Alkohole der allgemeinen Formel C_nH_{2n+1}OH mit n = 1 bis 5, Aceton u. a. m. mit m gleich 0 bis 12 charakterisiert,

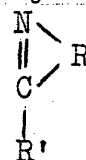
Me diverse ein- und mehrwertige Metallkationen ausweist und vorzugsweise für Cu, Al, V, Cr, Ca, Mn, Zn, Ni, Co, Mg, Fe und Mo steht,

R unabhängig voneinander für die Atomgruppierungen Z-N-CH=CH mit Z = H, CONH₂ oder CSNH₂ und

R' für H, Methyl steht, und

p dabei Werte von 1 bis 8 annehmen kann.

Die vorgeschlagenen Mittel haben den Vorteil, daß die Aufwandmenge erheblich gesenkt werden kann und die dabei gleichzeitig einer optimalen Anwendung bzw. Wirkung entgegenstehende hohe Flüchtigkeit einiger bereits als Nitrifikationsinhibitor bekannten Substanzen ausgeschaltet werden konnte, ohne daß die angestrebte positive Wirkung verloren geht. Diese außerordentlich gute Wirkung der erfindungsgemäßen Komplexe resultiert aus der überraschend großen Stabilität der betrachteten Koordinationsverbindungen. So konnte aus physikalisch-chemischen Messungen (EPR, magnetische Befunde, UV-VIS-, IR-Messungen, Ligandenaustauschuntersuchungen, nephelometrische Beobachtungen, thermische Behandlung usw.) für gelöste und feste Komplexe für einige ausgewählte Koordinationsverbindungen nachgewiesen werden, daß diese Stoffe auch in wäßriger Lösung über Tage und Wochen stabil sind, d. h. daß der Ligand



nicht unter Bildung

der entsprechenden Aquakomplexe ausgetauscht wird und somit die intakte Komplexverbindung den Nitrifikationsinhibitor verkörpert. Diese Stabilität der einzelnen Komplexspezies ist darüber hinaus in Abhängigkeit von der Art des Metallkations, des Lösungsmittels und des Anions gezielt in gewünschter Weise beeinflussbar und kann somit je nach praktischen Erfordernissen variiert werden.

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

Die erfindungsgemäßen Mittel können gemeinsam mit festen und flüssigen mineralischen oder organischen Düngemitteln, die Harnstoff und/oder Ammoniak und/oder Ammoniumstickstoff enthalten, angewandt werden. Sie können außerdem in Form eines festen oder flüssigen Konzentrates, z. B. in 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, 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 0,1 bis 100 kg Wirkstoff pro Hektar vorzugsweise 0,5 bis 20 kg pro Hektar ausgebracht. Verwendet man sie zusammen mit einem festen oder flüssigen Dünger, so können sie mit 0,1 bis 20 Gew.-% des Düngemittelstickstoffes angewandt werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel weisen gegenüber den bisher bekannten Substanzen eine Reihe von Vorteilen auf. Sie sind hinreichend wasserlöslich, nicht flüchtig, zeigen infolge ihrer Stabilität eine gute Dauerwirkung, darüber hinaus einen Spurenelementeffekt und wirken bereits bei niedrigen Konzentrationen, was einer Verminderung der Umweltbelastung gleichkommt.

Sie ermöglichen eine entscheidende Verbesserung der Ausnutzung des Düngemittelstickstoffes und erhöhen somit die Effektivität der Stickstoffdüngung.

Einige der auf ihre erfindungsgemäße Wirkung hin überprüften Substanzen einschließlich ihrer physikalischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt, wobei einzelne Vertreter bereits als chemische Verbindung bekannt sind (Reedijk, J., Rec. trav. chim. **89** (1979), 605-610; Agre, V. M. u. Mitarb., Koordinationaja chimija 1603 (1978).

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie einzuschränken. Die erfindungsgemäßen Mittel wurden als Harnstoff-Wirkstoffgemisch einem schwarzerdeähnlichen, sandigen Lehmboden zugesetzt und gleichmäßig vermischt.

Die Wirkstoffkonzentration lag je nach Versuchsanlage bei 1 und 2 ppm (auf Bodenmasse bezogen) bei einer Stickstoffgabe von 20 mg NH₄⁺-N/100g Boden. Nach Befeuchten des Bodens auf 50% der maximalen Wasserkapazität wurde bei 20°C inkubiert und der gebildete Nitrit- bzw. Nitratstickstoff je nach Versuchsdauer nach 14, 28, 42, 56 und 70 Tagen bestimmt. Als Kontrolle diente die gleiche Harnstoffgabe zum Boden wie in den Prüfvarianten.

Die Berechnung der Hemmwirkung in Prozent erfolgte nach der Beziehung

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

a = Nitrat- und Nitritgehalt der Kontrolle

b = Nitrat- und Nitritgehalt der Probe mit Wirkstoff

c = Nitrat- und Nitritgehalt des verwendeten Bodens

Beispiel 1

Entsprechend der eben beschriebenen Testmethodik wurde die prozentuale Hemmung der Nitrifikation bei einer Wirkstoffkonzentration von 1 ppm nach 14, 28, 42, 56 und 70 Tagen bestimmt.

Die Resultate für einige erfindungsgemäße Mittel, die als Wirkstoff Koordinationsverbindungen verschiedener Metalle mit Pyrazolderivaten enthalten, sind in Tabelle 2 dargestellt.

Beispiel 2

In Tabelle 3 sind die Resultate für solche Mittel dargestellt, die als Wirkstoff Koordinationsverbindungen verschiedener Metalle mit 2-Chlor-6-trichlormethylpyridin enthalten.

Die Testmethodik entspricht der beschriebenen, wobei die Wirkstoffkonzentration 2 ppm betrug.

Beispiel 3

In Tabelle 4 sind die Resultate für solche Mittel dargestellt, die als Wirkstoff Koordinationsverbindungen verschiedener Metalle mit 4-Amino-1,2,4-triazol enthalten. Die Testmethodik entspricht der beschriebenen, wobei die Wirkstoffkonzentration 1 und 2 ppm betragen.

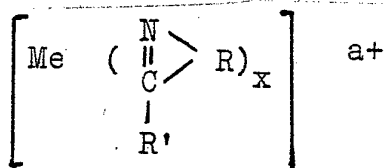
Die Testergebnisse in den Tabellen 2 bis 4 verdeutlichen, daß durch die komplex-chemisch fixierten Verbindungen gemäß Tabelle 2, die als Ligand substituierte Pyrazole enthalten, die Depotwirkung verstärkt wird.

Beispiel 4

Unter Verwendung des X-Band EPR-Spektrometers E4 (Firma Varian) wurden EPR-Spektren der Verbindung 27 bei verschiedenen Temperaturen (77 K, 296 K, 438 K) aufgenommen, wobei trotz mehrmaligen Erhitzens dieser Verbindung über den Schmelzpunkt und anschließender Vermessung, der erstarrten Schmelze keine spektralen Veränderungen im Bereich ggf. = 2 beobachtet werden konnten, was auf die Thermostabilität dieser Verbindungen schließen läßt.

Beispiel 5

Eine eindeutige Charakterisierung von Komplexen des Typs



wobei a = 2 und 3 und n = 2, 4 und 6 sein kann, ist auf der Grundlage des Ligandenfeldmodells aus optischen Spektrum und der daraus resultierenden Größen möglich (H. L. Schäfer u. G. Gliemann, Einführung in die Ligandenfeldtheorie, Leipzig 1967, Akad. Verlagsgesellschaft Geest und Portig). Unter Verwendung des Quotienten $\frac{D_q}{\beta}$, dessen Größe ein Maß für die Stabilität

bzw. Unveränderlichkeit von Komplexen ist, konnte nachgewiesen werden, daß die erfindungsgemäßen Koordinationsverbindungen in wäßrigem Medium nicht in die entsprechenden Aquakomplexe übergehen (E. Backhaus, Dissertation, PH Erfurt/Mühlhausen). Einige Ergebnisse hierzu sind in Tabelle 5 dargestellt.

Ein Vergleich der in Tabelle 5 dargestellten Werte für $\frac{D_q}{\beta}$ mit denen der entsprechende Aquakomplex ([Ni(H₂O)₆]²⁺ = 995;

[Co(H₂O)₆]²⁺ = 990) bzw. des D_q-Wertes für den korrespondierenden Aquakomplex des Kupfers ([Cu(H₂O)₆]²⁺ = 1260) belegt, daß in keinem Fall durch Ligandenaustausch die aus den erfindungsgemäßen Komplexen vorstellbaren Aquakomplexe entstanden sind. Das entspricht auch den aus EPR-spektroskopischen Messungen erhaltenen Befunden für die Substanzen 27, 29, 32 und weiteren in Tabelle 1 nicht aufgeführten Verbindungen. Ein ganz anderes Verhalten hierzu weisen analoge Komplexe des 2-Amino-1,3,4-oxdiazols (L) aus (Singh, Singh, J. inorg. nucl. Chem. **40** (1978), 919). Der für die Komplexe [Ni(L)₆]SO₄ und [Co(L)₆]SO₄ ermittelte Quotient $\frac{D_q}{\beta}$ von 0,96 × 10³ bzw. 1,16 × 10³ charakterisiert diese Koordinationsverbindungen bereits

im festen Zustand als wesentlich instabiler.

Beispiel 6

Von den Verbindungen 2, 20, 21, 29, 32, 33, 35, 44 und 45 wurde jeweils eine $5,0 \times 10^{-3}$ molare wäßrige Lösung hergestellt und diese über 79 Tage stehen gelassen. In keinem der Fälle konnten irgendwelche Trübungs-, noch Fällungseffekte oder Farbänderungen beobachtet werden, die auf einsetzende Solvolyse und des damit verbundenen Ausfalls des entsprechenden Metallhydroxids hingedeutet hätten. Vielmehr ergab die anschließende Isolation der Komplexe aus diesen wäßrigen Lösungen die Identität mit den Ausgangsverbindungen, die allein schon durch den Schmelzpunkt belegt werden konnte.

Setzt man die Befunde aus den Beispielen 4, 5 und 6 in Relation zur gleichfalls bestimmten Langzeithemmwirkung (Tab. 2-4) gegenüber ablaufenden Nitrifikationsprozessen, so läßt dies den Schluß zu, daß eine hohe Komplexstabilität der erfindungsgemäßen Verbindungen die außerordentlich gute biologische Effizienz erst bedingt.

Biologische Untersuchungen an 2-Amino-1,2,4-oxadiazol-Komplexen bestätigen diese Aussage eindrucksvoll, wenn man die von Singh und Singh noch dazu an Festkörpern erhaltenen Parameter hierzu in Relation setzt. Durch den außerordentlich raschen Austauschprozeß des nitrifizid gleichfalls wirksamen Liganden geht der Nitrifikationshemmeffekt stark zurück, woraus sich gleichfalls logisch die beschriebenen Wirkungsvorteile der erfindungsgemäßen Mittel erklären lassen. Darüber hinaus nachgewiesene Me-Me-Austauschwechselwirkungen in diesen Komplexen weisen möglicherweise darauf hin, daß diese Verbindungen gegebenenfalls auch in ähnlicher Art und Weise mit Metalloenzyme kooperieren können, ohne andere Effekte damit auszuschließen.

Tabelle 1

Nr. der Verbindung	A	b	Me	R	R'	p	x	q	E _m	Smp.
1	—	—	Ni	Z-N-CH=CH	CH ₃	2	Cl	2	—	155(Z)
2	—	—	Zn	Z-N-CH=CH	CH ₃	4	Cl	2	—	125
3	—	—	Zn	Z-N-CH=CH	CH ₃	4	Br	2	—	87
4	—	—	Zn	Z-N-CH=CH	CH ₃	4	SO ₄	1	—	180(Z)
5	—	—	Co	Z-N-CH=CH	CH ₃	4	SO ₄	1	—	360
6	—	—	Co	Z-N-CH=CH	CH ₃	4	Cl	2	—	140
7	—	—	Co	Z-N-CH=CH	CH ₃	4	Br	2	—	149
8	—	—	Ni	Z-N-CH=CH	CH ₃	4	SO ₄	1	—	360
9	—	—	Ni	Z-N-CH=CH	CH ₃	4	CH ₃ COO	2	—	360
10	—	—	Ni	Z-N-CH=CH	CH ₃	4	Br	2	—	194
11	—	—	Ni	Z-N-CH=CH	CH ₃	6	BF ₄	2	—	164
12	—	—	Zn	Z-N-CH=CH	CH ₃	2	SO ₄	1	2H ₂ O	260
13	—	—	Zn	Z-N-CH=CH	CH ₃	3	SO ₄	1	H ₂ O	260
14	—	—	Zn	Z-N-CH=CH	CH ₃	1	SO ₄	1	3H ₂ O	110-12
15	—	—	Zn	Z-N-CH=CH	CH ₃	2	NCS	2	—	105-08
16	NH ₄	1	Zn	Z-N-CH=CH	CH ₃	1	NCS	3	H ₂ O	104-06
17	NH ₄	1	Zn	Z-N-CH=CH	CH ₃	2	NCS	3	H ₂ O	98-100
18	NH ₄	1	Zn	Z-N-CH=CH	CH ₃	3	NCS	3	H ₂ O	128-30
19	NH ₄	2	Zn	Z-N-CH=CH	CH ₃	1	NCS	4	H ₂ O	104-06
20	NH ₄	2	Zn	Z-N-CH=CH	CH ₃	2	NCS	4	H ₂ O	114-15
21	—	—	Mn	Z-N-CH=CH	CH ₃	2	SO ₄	1	2H ₂ O	260
22	—	—	Mn	Z-N-CH=CH	CH ₃	3	SO ₄	1	H ₂ O	260
23	H	2	Zn	Z-N-CH=CH	CH ₃	1	Cl	2	2H ₂ O	83(Z)
24	—	—	Mn	Z-N-CH=CH	CH ₃	1	Cl	2	2H ₂ O	83(7)
25	—	—	Mn	Z-N-CH=CH	CH ₃	2	Cl	2	H ₂ O	128-30
26	—	—	Mn	Z-N-CH=CH	CH ₃	3	Cl	2	H ₂ O	127
27	—	—	Mn	Z-N-CH=CH	CH ₃	4	Cl	2	2H ₂ O	127-30(Z)
28	—	—	Cu	Z-N-CH=CH	CH ₃	2	SO ₂	1	H ₂ O	192-95
29	—	—	Cu	Z-N-CH=CH	CH ₃	4	SO ₄	1	H ₂ O	195-97
30	—	—	Cu	Z-N-CH=CH	CH ₃	1	Cl	2	3H ₂ O	180-82
31	—	—	Cu	Z-N-CH=CH	CH ₃	2	Cl	2	2H ₂ O	180-83
32	—	—	Cu	Z-N-CH=CH	CH ₃	4	Cl	2	H ₂ O	146-48
33	—	—	Cu	Z-N-CH=CH	CH ₃	4	Cl	2	2H ₂ O	146-48(U) _i 176
34	—	—	Mg	Z-N-CH=CH	CH ₃	2	SO ₄	1	H ₂ O	75(Z)
35	—	—	Mg	Z-N-CH=CH	CH ₃	2	SO ₄	1	—	260
36	—	—	Co	Z-N-CH=CH	CH ₃	4	CH ₃ COO	2	—	173
37	—	—	Co	Z-N-CH=CH	CH ₃	2	F	2	—	125
38	—	—	Co	Z-N-CH=CH	CH ₃	4	SiF ₆	1	—	87
39	—	—	Ni	Z-N-CH=CH	CH ₃	6	J	2	—	180(Z)
40	—	—	V	Z-N-CH=CH	CH ₃	6	Cl	9	—	—
41	—	—	Ni	Z-N-CH=CH	CH ₃	4	SiF ₆	1	—	260
42	—	—	Ni	Z-N-CH=CH	CH ₃	4	J	2	—	152
43	—	—	Co	Z-N-CH=CH	CH ₃	6	BF ₄	2	—	123
44	—	—	Fe	Z-N-CH=CH	CH ₃	3	Cl	3	—	152
45	—	—	Mg	Z-N-CH=CH	CH ₃	6	Br	2	—	85
46	—	—	Ni	Z-N-CH=CH	CH ₃	4	SiF ₆	1	—	360
47	—	—	Ca	Z-N-CH=CH	CH ₃	1	Cl	2	5H ₂ O	25
48	—	—	Ca	Z-N-CH=CH	CH ₃	2	Cl	2	3H ₂ O	28

Nr. der Verbindung	A	b	Me	R	R'	p	x	q	E _m	Smp.
49	—	—	Ca	Z-N-CH=CH	CH ₃	4	Cl	2	—	136(Z)
50	—	—	(Ca,Mg)	Z-N-CH=CH	CH ₃	4	Cl	4	3H ₂ O	—
51	H	1	Ca	Z-N-CH=CH	CH ₃	1	Cl	3	4H ₂ O	178–80
52	H	2	Cu	Z-N-CH=CH	CH ₃	2	Cl	4	—	183–85
53	H	1	Cu	Z-N-CH=CH	CH ₃	1	Cl	3	H ₂ O	—
54	—	—	(KMg)	Z-N-CH=CH	CH ₃	4	Cl	3	—	—
55	—	—	Mg	Z-N-CH=CH	CH ₃	2	NO ₃	2	—	65–68
56	—	—	Mg	CH=CH-CH=C-CCl ₃	Cl	2	SO ₄	1	2MeOH	110(Z)
57	—	—	Mg	CH=CH-CH=C-CCl ₃	Cl	4	NCS	2	—	145(Z)
58	NH ₄	1	Zn	CH=CH-CH=C-CCl ₃	Cl	1	NCS	3	—	130(Z)
59	K	2	Zn	CH=CH-CH=C-CCl ₃	Cl	2	NCS	4	—	150(Z)
60	—	—	Cu	CH=CH-CH=C-CCl ₃	Cl	4	SO ₄	1	MeOH	150(Z)
61	—	—	Mn	CH=CH-CH=C-CCl ₃	Cl	2	Cl	2	—	65(Z)
62	—	—	Fe	CH=CH-CH=C-CCl ₃	Cl	4	Cl	3	2MeOH	52–55
63	—	—	Fe	N=CH-N-NH ₂	H	6	Cl	3	—	360
64	—	—	Fe ₂	N=CH-N-NH ₂	H	12	SO ₄	3	—	360
65	—	—	Ni	N=CH-N-NH ₂	H	6	Cl	2	—	360
66	—	—	Co	N=CH-N-NH ₂	H	6	Cl	2	—	360
67	—	—	Ni	N=CH-N-NH ₂	H	4	SO ₄	1	—	260
68	—	—	Co	N=CH-N-NH ₂	H	4	SO ₄	1	—	260

In Tabelle 1 steht in den Verbindungen 1–54Z für H, bei Verbindung 55 für CONH₂.

Tabelle 2

Verbindung	Hemmung in % bis zu den Tagen				
	14	28	42	56	70
2	100	94	100	76	71
4	100	82	100	71	72
5	99	75	100	80	75
6	100	99	100	84	78
9	100	81	100	81	80
11	99	100	100	68	65
13	94	93	92	88	79
20	100	93	96	86	78
21	100	93	100	78	79
32	100	93	100	55	51
34	100	94	100	84	71
35	100	100	100	87	82
36	83	90	84	77	75
37	84	93	84	77	76
38	82	90	84	78	75
39	82	92	85	80	77
41	100	100	100	94	76
42	100	100	80	81	58
43	100	100	97	81	42
44	100	100	80	73	58
1-Benzoyl-3-methylpyrazol	95	90	85	80	43

Tabelle 3

Verbindung	Hemmung in % bis zu den Tagen				
	14	28	42	56	70
60	100	20	0	0	0
61	86	35	22	3	0
62	86	36	37	16	0
2-Chlor-6-trichlor-methylpyridin	87	25	10	0	0

Tabelle 4

Verbindung	Aufwand ppm	Hemmung in % bis zu den Tagen				
		14	28	42	56	70
63	1	62	15	10	0	0
	2	87	39	15	2	0
64	1	79	28	12	0	0
	2	84	77	50	32	4
65	1	65	17	5	0	0
	2	83	40	17	4	0
66	1	63	17	0	0	0
	2	86	53	34	7	0
4-Amino-1,2,4-triazol × HCl	1	57	9	0	0	0
	2	91	56	18	3	0

Tabelle 5

Ermittelte Stabilitätskriterien aus UV-VIS-Messungen nach 28 Tagen in wäßriger Lösung

Me = Ni²⁺Me²⁺ = CoMe²⁺ = Cu

Verbindung	$\frac{D_q}{\beta} \times 10^3$	Verbindung	$\frac{D_q}{\beta} \times 10^3$	Verbindung	D_q/cm^{-1}
8	1,14	5	1,35	29	1448
9	1,10	6	1,44	32	1464
10	1,15	43	1,38		
39	1,15	36	1,37		
42	1,12				