



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

200 635

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 20 10 77
(21) PV 6833-77

(51) Int. Cl.³ G 05 G 3/08

(40) Zveřejněno 31 01 80
(45) Vydáno 01 02 83

(75)

Autor vynálezu

KÄSTNER GERD, MAGDEBURG, LANG SIEGHARD dr., CUNNERSDORF, GROSS MANFRED dr.,
MAGDEBURG, HARTBRICH HANS-JOACHIM, HALLE, KLEPEL MANFRED dr., MAGDEBURG,
GEILHUFÉ ADELHEID, HALLE-NEUSTADT, JUMAR ALFRED dr., MAGDEBURG, WALTER RUDI,
HALLE-NEUSTADT, HELD PAUL dr., MAGDEBURG a ACKERMANN HEINZ dr. habil.,
BERKHOLZ-REHBRÜCKE (NDR)

(54)

Prostředky pro inhibici, popřípadě regulaci nitrifikace amonného
dusíku v kulturních půdách

1

Vynález se týká prostředků pro inhibici, popřípadě regulaci nitrifikace amonného dusíku, zejména z anorganických a organických hnojiv, v kulturních půdách.

Amonný dusík podléhá v půdě v poměrně krátké době mikrobiální přeměně přes mezistupeň dusitanového dusíku na dusičnanový dusík. Na tuto nitrifikaci má rozhodující vliv teplota, vlhkost půdy, hodnota pH a biologická aktivita půdy.

Na rozdíl od amonného dusíku není dusičnanový dusík absorbován sorbenty půdy - jílem a humusem. Důsledkem toho je, že se dusičnanový dusík během zimního pololetí a při silných srážkách, popřípadě intenzivním zaléváním též během letního období vymývá, především na lehkých půdách. Ztráty vymýváním mohou činit v ročním průměru až 20 % dusíku hnojiva. Vymytý dusík se nejen ztrácí pro výživu rostlin, nýbrž kromě toho dochází k obohacení spodní vody dusičnanovým dusíkem. To může vést v souvislosti se zásobováním pitnou vodou ke škodám na zdraví u člověka a zvířete.

Kromě ztrát vymýváním dochází ročně ke značným ztrátám plynného dusíku denitrifikací dusičnanového dusíku.

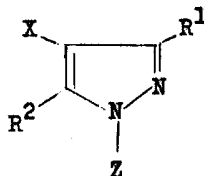
Inhibicí, popřípadě regulací nitrifikace lze využití dusíku hnojiv rozhodujícím způsobem zlepšit a tím zvýšit ekonomický prospěch dusíkatého hnojení.

200 835

Je známo, že pro tento účel lze použít mezi jiným allylalkohol, dichlorpropendichlorpropan nebo 3,5- dimethyltetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2-thion (Dazomet).

Kromě toho bylo již navrženo použít 2-chlor-6-trichlormethylpyridinu, halogen-p-benzochinonů, hydrochinonu, pentachlorfenolu, pentachlornitrobenzenu, 2-amino-4-chlor-6-methylpyrimidinu a jiných sloučenin pro inhibici nitrifikace. Uvedené látky však vykazují nedostatky, jako například příliš velkou těkavost, nedostatečnou rozpustnost ve vodě, příliš malou účinnost, příliš velkou toxicitu, nákladné způsoby výroby, jež se staví proti ekonomickému použití.

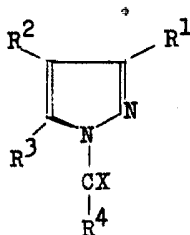
Dále bylo navrženo použít pyrazolů substituovaných halogenem, alifatickými uhlovodíkovými zbytky s 1 až 3 atomy uhlíku anebo nitroskupinami, jakož i pyrazolů obecného vzorce



kde R^1 a R^2 znamenají nezávisle na sobě atom vodíku nebo methylovou skupinu, X atom vodíku nebo halogenu a Z alkoxykarbonylovou, alkylmerkaptokarbonylovou a znamenají-li R^1 a R^2 vodík, dialkylkarbamoylovou nebo dialkylthiokarbamoylovou skupinu, pro inhibici nitrifikace. Působí však uspokojivě pouze v poměrně velkých koncentracích a nemají dostatečně dlouhodobý účinek.

Úkolem vynálezu je nalézt účinné látky pro inhibici, popřípadě regulaci nitrifikace amonného dusíku v půdě, jež nemají nedostatky známých látek.

Bylo zjištěno, že 1-acylpyrazoly obecného vzorce I,

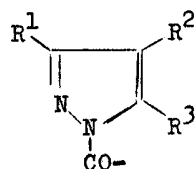


(I)

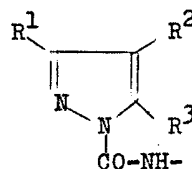
inhibují nitrifikaci amonného dusíku v půdě. Ve vzorci I znamenají nezávisle na sobě R^1 a R^3 atom vodíku, halogenu nebo popřípadě substituované alkylové zbytky s 1 až 10 atomy uhlíku nebo fenylové zbytky, R^3 atom vodíku, halogenu, popřípadě substituovaný methylový zbytek nebo nitroskupinu, nebo může R^1 nebo R^3 tvořit alkylenový můstek se 3 nebo 4 atomy uhlíku, R^4 značí popřípadě substituovaný alkylový zbytek s 1 až 16 atomy uhlíku, alkylenový zbytek s 2 až 5 atomy uhlíku, fenylový nebo pyridylový zbytek, popřípadě substituovanou alkoxylovou nebo alkylthioskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, arylthio nebo aryloxyskupinu, popřípadě alkylovými zbytky s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylovými zbytky se 3 až 4 atomy

uhlíku, cykloalkylovými zbytky s 5 až 6 atomy uhlíku anebo fenylovými nebo naftylovými zbytky substituovanou amino, sulfonovou, amidovou, piperidinovou, pyrrolidinovou nebo morfolinovou skupinu, popřípadě alkylovými zbytky s 1 až 3 atomy uhlíku anebo fenylovými zbytky substituovanou hydrazinovou, hydroxylaminovou, ureidovou nebo thioureidovou skupinu, a X atom kyslíku nebo síry, s podmínkou, že R^4 má shora uvedený význam kromě dialkylaminové skupiny, značí-li R^1 a R^3 atom vodíku, a že R^4 má shora uvedený význam kromě alkoxylové nebo alkylthioskupiny, značí-li R^1 anebo R^3 atom vodíku nebo methylovou skupinu a X atom kyslíku.

Alkylové, alkenylové, fenylové a pyridylové zbytky R^4 mohou být substituovány nejméně jednou atomy halogenu, kyanovými, karboxylovými, alkylkrabonylovými zbytky, nitro, hydroxy, trifluormethylovými, alkoxylovými, aryloxy, arylthio, alkylthio, alkylsulfonylovými skupinami, popřípadě alkylovými anebo fenylovými zbytky substituovanými aminoskupinami, alkylovými nebo arylovými zbytky, jakož i zbytky obecných vzorců II a III,



(II)



(III)

příčemž R^1 , R^2 a R^3 mají shora uvedený význam a halogen znamená chlor, brom nebo jod.

Sloučeniny podle vynálezu jsou částečně známy, popřípadě je lze vyrobit podle poměrně jednoduchých, známých syntéz. Sloučeniny seřazené v tabulce 1 byly například vyrobeny:

- a) acylací příslušných pyrazolů chloridy nebo anhydridy karboxylových kyselin;
- b) reakcí β -dikarboxylových sloučenin, jejich acetalů, jakož i hydroxymethylenketonů s hydrazidy karboxylových kyselin, semikarbazidy nebo thiosemikarbazidy;
- c) reakcí příslušných pyrazolů s isokyanáty, isothiokyanáty nebo chloridy alofanových kyselin;
- d) reakcí příslušných pyrazolů s fosgenem a následnou reakcí s amoniakem nebo aminy.

Prostředky podle vynálezu obsahují účinné látky obecného vzorce I ve směsi s tuhými nebo kapalnými anorganickými nebo organickými hnojivy, obsahujícími močovinu anebo amoniak anebo amoniakální dusík, anebo s tuhým nebo kapalným nosičem v hmotnostním poměru 0,1 až 50 % hmot., zejména 1 až 10 % hmot., vztaženo na dusík hnojiva. Mohou se použít ve formě tuhého nebo kapalného koncentrátu, například ve vodě, nebo ve formě granulátu.

Prostředky podle vynálezu lze aplikovat též v kombinaci s jinými agrochemikáliemi, jako například herbicidy a insekticidy a prostředky ke zlepšení půdy, jakož i v kombinaci s jinými agrotechnickými opatřeními.

200 835

Nové prostředky se rozptylují krátce rozprášením hnojiv, současně s ním nebo krátce po něm v dávce od 0,05 až 200 kg účinné látky na hektar, zejména 0,25 až 40 kg/ha. Použijí-li se společně s tuhým nebo kapalným hnojivem, lze je aplikovat v množství 0,1 až 10 hmotnostních procent, vztaženo na dusík v hnojivu.

Sloučeniny podle vynálezu mají oproti dosud známým látkám řadu výhod. Jsou dostatečně rozpustné ve vodě, nejsou těkavé a mají dobrý dlouhodobý účinek. Prostředky podle vynálezu mají dobrý účinek již v malých koncentracích a umožňují podstatné zlepšení využití dusíku hnojiva a tím zvyšují efektivnost dusíkatého hnojení.

Následující příklady slouží k objasnění vynálezu bez omezení rozsahu jeho aplikace.

Příklad 1

Byly připraveny homogenní směsi síranu amonného a prostředků podle vynálezu, popřípadě porovnávacích látek, přičemž činil podíl těchto sloučenin 4 hmotnostní %, vztaženo na obsah dusíku v hnojivu.

Tyto směsi byly vpraveny rovnoměrně v dávce 4 mg N vždy do 10 g písčité jílovité půdy podobné černozemi a ovlhčeny na 50 % maximální vodní kapacity. Pro kontrolu bylo použito stejné množství neošetřeného síranu amonného. Takto ošetřené půdy byly inkubovány 14 dní při 20 °C. Po inkubační době bylo provedeno stanovení dusitanového a dusičnanového dusíku. Jako kritérium účinnosti sloučenin podle vynálezu byla uvedena inhibice nitrifikace v procentech. Přitom byla vztažena množství vzniklého dusitanu a dusičnanu vzorků s přídavkem účinné látky na kontrolní vzorek.

výpočet byl proveden podle následujícího vzorce:

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

- a = obsah dusitanu a dusičnanu vzorku se síranem amonným bez účinné látky,
- b = obsah dusitanu a dusičnanu vzorku se síranem amonným a účinnou látkou,
- c = obsah dusitanu a dusičnanu použité půdy.

Výsledky vyplývají z tabulky 2.

Příklad 2

Příprava zkušebních směsí s prostředky podle vynálezu, popřípadě s porovnávacími látkami a síranem amonným byla provedena jako v příkladu 1.

Použitá koncentrace účinné látky činila 1, 2 a 3 hmotnostní %, vztaženo na dusík hnojiva. Vzorky byly inkubovány 14 dnů při 20 °C. Vyhodnocení bylo provedeno jako v příkladu 1 a výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Příklad 3

Pro výzkum doby účinku byly připraveny směsi z prostředků podle vynálezu, popřípadě srovnávacích látek a síranu amonného. Násada vzorků byla provedena, jak popsáno v příkladu 1.

Koncentrace účinné látky přitom činila 1, 2, a 3 hmotnostní %, vztaženo na dusík hnojiva. Vzorky byly inkubovány 28, 42, 56, 70 a 84 dní při 20 °C. Vyhodnocení bylo provedeno, jak popsáno v příkladu 1. Výsledky vyplývají z tabulky 4.

Příklad 4

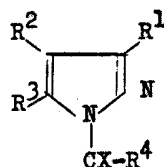
Prostředky podle vynálezu se rovnoměrně smísí ve formě vodného alkoholického roztoku v koncentraci 1 ppm účinné látky (vztaženo na hmotu půdy) s písčitou jílovitou půdou, podobnou černozemi, s 20 mg N (jako močovina) na 100 g půdy. Po ovlhčení na 50 % maximální vodní kapacity byla půda inkubována při 20 °C a stanoven dusitanový, popřípadě dusičnanový dusík. Jako kontrola byla použita směs 100 g půdy se stejným množstvím močoviny a alkoholů jako u zkušebních členů. Odebírání vzorků bylo upraveno podle inhibice sloučenin proměnlivě.

Po logaritmické transformaci stanovených obsahů dusíku, jakož i inkubační doby ve dnech byly vypočteny naměřené hodnoty pomocí lineární regrese.

Hodnoty t_{50} uvedené v tabulce 5 představují dobu ve dnech, po které bylo nitrifikováno 50 % přidaného dusíku hnojiva.

Tabulka 1

1-acylpyrazoly



Poř. čís.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	b.t./b.v. (mm) °C
1	H	H	H	CH ₃	0	150-2 (760)
2	CH ₃	H	H	CH ₃	0	68-71 (17)
3	CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	0	77-9 (18)
4	CH ₃	Cl	H	CH ₃	0	77-9 (10)
5	CH ₃	Br	H	CH ₃	0	83-5 (10)
6	H	CH ₃	H	CH ₃	0	66-8 (12)
7	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	94 (15)
8	CH ₃	H	H	CH(CH ₃) ₂	0	56-8 (8)
9	CH ₃	H	H	(CH ₂) ₁₄ CH ₃	0	42-4
10	CH ₃	H	CH ₃	(CH ₂) ₁₄ CH ₃	0	35-6
11	CH ₃	H	H	CH(C ₆ H ₅) ₂	0	92-4

200 835

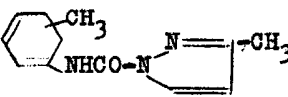
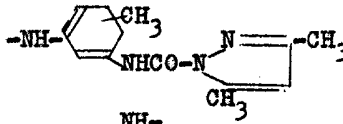
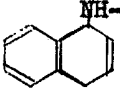
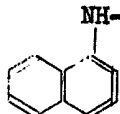
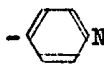
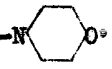
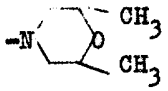
12	CH ₃	H	H	CH ₂ Cl	0	39-42
13	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂ Cl	0	74-5
14	CH ₃	H	H	CCl ₃	0	88-90 (9)
15	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂ CN	0	114-9
16	CH ₃	H	H	CHBrCH ₃	0	80-2 (7)
17	CH ₃	H	H	(CH ₂) ₂ Cl	0	116-8 (12)
18	CH ₃	H	H	(CH ₂) ₂ COOH	0	77-83
19	CH ₃	H	H	(CH ₂) ₂ COOC ₂ H ₅	0	112-4 (0,6)
20	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂ OC ₆ H ₃ Cl ₂ -(2,4)	0	133-6
21	CH ₃	H	H	(CH ₂) ₂ SC ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	0	150-5 (0,15)
22	CH ₃	H	H	CH=CH-C ₆ H ₅	0	80,5 -4,5
23	CH ₃	H	H	(CH ₂) ₃ COOH	0	86-91
24	CH ₃	H	H	(CH ₂) ₃ CO-N 	0	78-80
25	CH ₃	H	H	(CH ₂) ₄ CO-N 	0	147-53
26	CH ₃	H	H	(CH ₂) ₄ CO-N 	0	117-21
27	CH ₃	H	H	(CH ₂) ₈ CO-N 	0	77-9
28	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	0	76-8 (8)
29	n-C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	0	89-91 (14)
30	n-C ₄ H ₉	H	H	CH ₃	0	106-8 (23)
31	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	CH ₃	0	83-5
32	C ₆ H ₅ CH ₂	H	H	CH ₃	0	130 (5)
33	C ₆ H ₄ Cl-(4)	H	H	CH ₃	0	71-4
34	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	0	107-9 (0,35)
35	CH ₃	Cl	H	C ₆ H ₅	0	125-9 (0,4)
36	CH ₃	Br	H	C ₆ H ₅	0	57-60
37	CH ₃	H	CH ₃	C ₆ H ₅	0	107 (2,5)
38	CH ₃	H	H	C ₆ H ₄ CH ₃ -(2)	0	113-4 (0,45)
39	CH ₃	H	CH ₃	NHC ₆ H ₄ CH ₃ -(3)	0	44-6
40	CH ₃	CH ₃	H	NHC ₆ H ₄ CH ₃ -(3)	0	86-9
41	CH ₃	H	H	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	0	114-5 (0,9)
42	CH ₃	H	H	C ₆ H ₄ Cl-(2)	0	111-4 (0,07)
43	CH ₃	H	H	C ₆ H ₄ Cl-(3)	0	107-12 (0,1)
44	CH ₃	H	H	C ₆ H ₄ Cl-(4)	0	104-13 (0,1)
45	CH ₃	Br	H	C ₆ H ₄ Cl-(4)	0	99-101
46	CH ₃	H	H	C ₆ H ₄ Br-(4)	0	70-6
47	CH ₃	H	H	C ₆ H ₄ Br-(3)	0	126 (0,2)
48	CH ₃	H	CH ₃	C ₆ H ₄ Br-(3)	0	50-2
49	CH ₃	H	H	C ₆ H ₄ J-(2)	0	130-5

50	CH ₃	H	H	C ₆ H ₄ J-(2)	0	52-5
51	-(CH ₂) ₃ -	H		C ₆ H ₄ Cl-(4)	0	80-87
52	H	H	H	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	0	120-2
53	CH ₃	H	H	C ₆ H ₄ NO ₂ -(2)	0	114-8
54	CH ₃	H	H	C ₆ H ₄ NO ₂ -(3)	0	112-4
55	CH ₃	H	H	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	0	103-4,5
56	CH ₃	CH ₃	H	C ₆ H ₄ NO-(4)	0	122-4
57	CH ₃	Cl	H	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	0	145-8
58	CH ₃	Br	H	C ₆ H ₄ NO ₂ -(2)	0	198-200
59	CH ₃	Br	H	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	0	167-9
60	CH ₃	H	CH ₃	C ₆ H ₄ NO ₂ -(2)	0	107-9
61	CH ₃	H	CH ₃	C ₆ H ₄ NO ₂ -(3)	0	116-9
62	CH ₃	H	CH ₃	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	0	117-20
63	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	0	134,5-6
64	-(CH ₂) ₃ -	H		C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	0	117-8
65	-(CH ₂) ₄ -	H		C ₆ H ₄ NO ₂ -(3)	0	118-9
66	H	-(CH ₂) ₄ -		C ₆ H ₄ NO ₂ -(3)	0	140-2
67	-(CH ₂) ₄ -	H		C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	0	93-9
68	C ₂ H ₅	CH ₃	H	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	0	80-3
69	n-C ₃ H ₇	H	H	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	0	45-7
70	1-C ₄ H ₉	H	H	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	0	43-6
71	terc.C ₄ H ₉	H	H	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	0	122-6
72	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	0	146-9
73	C ₆ H ₅ -CH ₂	H	H	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	0	179-82
74	CH ₃	H	CH ₃	C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ -(2,5)	0	184-9
75	CH ₃	H	H	C ₆ H ₃ Br-(4)-NO ₂ -(3)	0	106-8
76	CH ₃	H	H	C ₆ H ₃ J-(2)-NO ₂ -(3)	0	152-5
77	CH ₃	H	H	C ₆ H ₂ J-(4)-(CH ₃) ₂ -(2,5)	0	72-4
78	CH ₃	H	H	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(3)	0	126-30 (0,1)
79	CH ₃	H	H	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)	0	39-41
80	CH ₃	H	CH ₃	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)	0	48,5-9,5
81	CH ₃	H	H	C ₆ H ₄ OOCH ₃ -(2)	0	olej
82	H	H	H	C ₆ H ₄ CN-(4)	0	134-5
83	CH ₃	H	H	C ₆ H ₄ CN-(4)	0	112-4
84	CH ₃	H	CH ₃	C ₆ H ₄ CN-(4)	0	91,5-93
85	CH ₃	H	H	C ₆ H ₄ SO ₂ CH ₃ -(4)	0	116-7
86	CH ₃	H	CH ₃	C ₆ H ₄ SO ₂ CH ₃ -(4)	0	148-51
87	CH ₃	H	CH ₃	C ₆ H ₄ OH-(4)	0	110-5
88	CH ₃	H	H	C ₆ H ₄ NH ₂ -(2)	0	145-6
89	CH ₃	H	H	C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ -(2)	0	80-2
90	CH ₃	H	CH ₃	C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ -(2)	0	107-10

91	CH ₃	H	H		0	127-9,5
92	CH ₃	H	CH ₃		0	104,5 -07
93	CH ₃	H	H		0	159-61,5
94	CH ₃	H	H	SC ₆ H ₅	0	72,5-75
95	CH ₃	H	H	OC ₆ H ₅	0	116-8 (0,075)
96	CH ₃	H	H	OC ₆ H ₃ Cl ₂ -(2,4)	0	102,5-3,5
97	CH ₃	H	H	OC ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	0	133,5-5,5
98	H	H	H	NH ₂	0	140-1
99	CH ₃	H	H	NH ₂	0	127-9
100	H	H	CH ₃	NH ₂	0	116-8
101	CH ₃	H	CH ₃	NH ₂	0	112
102	CH ₃	CH ₃	H	NH ₂	0	160
103	CH ₃	CH ₃	CH ₃	NH ₂	0	139-42
104	CH ₃	Cl	H	NH ₂	0	142-44
105	CH ₃	Br	H	NH ₂	0	150-2
106	CH ₃	Br	CH ₃	NH ₂	0	143-6
107	C ₂ H ₅	H	H	NH ₂	0	78-9,5
108	-(CH ₂) ₄ -		H	NH ₂	0	179-81,5
109	CH ₃	H	H	NHCH ₃	0	94-7(9)
110	CH ₃	H	H	NHCH ₃	S	69-71
111	CH ₃	CH ₃	H	NHCH ₃	0	103-5
112	CH ₃	CH ₃	H	NHCH ₃	S	65-6
113	CH ₃	H	CH ₃	NHCH ₃	0	67-70
114	CH ₃	CH ₃	CH ₃	NHCH ₃	0	79-83
115	CH ₃	Cl	H	NHCH ₃	0	52-6
116	CH ₃	Cl	H	NHCH ₃	S	76-9
117	CH ₃	Br	H	NHCH ₃	0	59-63
118	CH ₃	Br	H	NHCH ₃	S	86-88,5
119	CH ₃	NO ₂	H	NHCH ₃	0	94-6
120	CH ₃	H	H	N(CH ₃) ₂	0	110-4(1)
121	CH ₃	CH ₃	H	N(CH ₃) ₂	0	90-1 (0,3)
122	CH ₃	H	CH ₃	N(CH ₃) ₂	0	62-5 (0,2)
123	CH ₃	Br	H	N(CH ₃) ₂	0	78-90 (0,3)
124	CH ₃	H	H	N(C ₂ H ₅) ₂	0	70-4 (0,4)
125	CH ₃	H	H	N(C ₃ H ₇ -n) ₂	0	86-8 (0,4)
126	CH ₃	H	H	NCH ₃ (C ₂ H ₄ CN)	0	120-2 (0,2)
127	CH ₃	H	H	N(C ₂ H ₄ CN) ₂	0	101-4
128	CH ₃	H	H	N(CH ₃)-CONHCH ₃	0	51-55
129	CH ₃	H	H	N(CH ₃)-CONHC ₆ H ₅	0	101-3

130	CH ₃	H	H	NH-CH ₂ CH=CH ₂	S	88-91 (15)
131	CH ₃	H	H	NH-CH ₂ CH=CH ₂	O	80-2 (0,3)
132	CH ₃	H	H	NH-C ₆ H ₁₁ -cykl.	O	54,5-7,5
133	CH ₃	H	H	NH-C ₆ H ₁₁ -cykl.	S	52-4
134	CH ₃	H	CH ₃	NH-C ₆ H ₁₁ -cykl.	O	65-6
135	CH ₃	H	H	NHC ₆ H ₅	O	73-6
136	CH ₃	H	H	NHC ₆ H ₅	S	77-9,5
137	CH ₃	CH ₃	H	NH.C ₆ H ₅	O	110-2
138	CH ₃	CH ₃	H	NHC ₆ H ₅	S	99-101
139	CH ₃	H	CH ₃	NHC ₆ H ₅	O	64-6
140	CH ₃	CH ₃	CH ₃	NHC ₆ H ₅	O	139-42
141	CH ₃	Cl	H	NHC ₆ H ₅	O	94-4
142	CH ₃	Cl	H	NHC ₆ H ₅	S	98-100
143	CH ₃	Br	H	NHC ₆ H ₅	S	97-9
144	CH ₃	NO ₂	H	NHC ₆ H ₅	O	143-6
145	CH ₃	Cl	CH ₃	NHC ₆ H ₅	O	88-90
146	CH ₃	Br	CH ₃	NHC ₆ H ₅	O	88-91
147	C ₂ H ₅	H	H	NHC ₆ H ₅	O	34,5-6
148	C ₂ H ₅	CH ₃	H	NHC ₆ H ₅	S	olej
149	-(CH ₂) ₄ -		H	NHC ₆ H ₅	S	72-6
150	CH ₃	H	H	NHC ₆ H ₄ CH ₃ -(3)	O	70-2
151	CH ₃	H	H	NHC ₆ H ₄ C ₂ H ₅ -(2)	O	103-6 (0,4)
152	CH ₃	H	H	NHC ₆ H ₄ CF ₃ -(3)	O	90-3,5
153	CH ₃	H	H	NHC ₆ H ₄ Cl-(3)	O	91-4
154	CH ₃	H	H	NHC ₆ H ₄ Cl-(4)	O	125-7
155	CH ₃	CH ₃	H	NHC ₆ H ₄ Cl-(3)	O	107-10
156	CH ₃	CH ₃	H	NHC ₆ H ₄ Cl-(4)	O	114-7
157	CH ₃	H	CH ₃	NHC ₆ H ₄ Cl-(4)	O	114-5
158	CH ₃	CH ₃	CH ₃	NHC ₆ H ₄ Cl-(4)	O	113-5
159	CH ₃	Cl	H	NHC ₆ H ₄ Cl-(4)	O	116-9
160	CH ₃	Br	H	NHC ₆ H ₄ Cl-(4)	O	121-4
161	CH ₃	NO ₂	H	NHC ₆ H ₄ Cl-(4)	O	154-7
162	CH ₃	Br	CH ₃	NHC ₆ H ₄ Cl-(4)	O	118-21
163	CH ₃	H	H	NHC ₆ H ₃ Cl ₂ -(3,4)	O	133-5
164	CH ₃	CH ₃	H	NHC ₆ H ₃ Cl ₂ -(3,4)	O	146,5-48
165	CH ₃	H	CH ₃	NHC ₆ H ₃ Cl ₂ -(3,4)	O	161-63
166	CH ₃	Br	H	NHC ₆ H ₃ Cl ₂ -(3,4)	O	170-2
167	CH ₃	H	H	NHC ₆ H ₄ NO ₂ -(2)	O	131-3
168	CH ₃	H	CH ₃	NHC ₆ H ₄ NO ₂ -(2)	O	139-41,5
169	CH ₃	Br	H	NHC ₆ H ₄ NO ₂ -(2)	O	161-64
170	CH ₃	H	H	NHC ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	O	205-7

200 835

171	CH ₃	Cl	H	NHC ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	0	209-11
172	CH ₃	Cl	H	NHC ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)	0	94-6
173	CH ₃	H	H	NH 	0	140-55
174	CH ₃	H	CH	-NH- 		
175	CH ₃	H	H		0	95-6
176	CH ₃	H	H		0	95-6
177	CH ₃	H	H	- 	0	85-6
178	CH ₃	H	CH ₃	- 	0	86-7
179	CH ₃	H	H	-N 	0	104 (0,2)
180	CH ₃	H	H	-N 	0	117-9 (0,6)
181	CH ₃	H	H	-N 	0	136 (0,2)
182	H	H	H	NHNHC ₆ H ₅	0	145
183	H	H	H	NHN(CH ₃) ₂	0	50-7
184	C ₆ H ₅	H	H	CH ₃	0	57-61
185	C ₆ H ₅	H	H	NH ₂	0	133,5 - 37
186	C ₆ H ₅	CH ₃	H	NH ₂	0	118 - 22
187	C ₆ H ₅	H	H	NHCH ₃	0	107-11
188	C ₆ H ₅	H	H	N(CH ₃) ₂	0	140 - 1 (0,15)
189	C ₆ H ₅	CH ₃	H	N(CH ₃) ₂	0	142 - 4
190	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	H	H	N(CH ₃) ₂	0	100,5 - 3,5
191	C ₆ H ₄ Cl-(4)	H	H	NH ₂	0	146 - 50
192	C ₆ H ₄ Cl-(4)	H	H	NHCH ₃	0	118 - 9,5
193	C ₆ H ₄ Cl-(4)	H	H	NHCH ₃	S	105 - 10
194	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	H	H	C ₆ H ₄ NO ₂ -(3)	0	127 - 9
195	C ₆ H ₄ Cl-(4)	H	H	C ₆ H ₄ NO ₂ -(3)	0	120 - 3
196	C ₆ H ₄ Br-(4)	H	H	C ₆ H ₄ NO ₂ -(2)	0	162 - 4
197	C ₆ H ₄ Br-(4)	H	H	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	0	185 - 7
198	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)	H	H	C ₆ H ₄ NO ₂ -(3)	0	121 - 3
199	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	H	H	O-C ₆ H ₃ Cl ₂ -(3,4)	0	126 - 30
200	C ₆ H ₄ Cl-(4)	H	H	OC ₂ H ₅	0	80 - 3

201	CH ₃	Br	Br	NHC ₆ H ₅	0	110 - 12
202	CH ₃	Br	Br	NHC ₆ H ₄ Cl-(4)	0	145 - 48
203	CH ₃	J	H	NHC ₆ H ₅	0	128 - 30
204	CH ₃	J	H	NHC ₆ H ₄ Cl-(4)	0	129 - 30,5
205	CH ₃	J	CH	NH-C ₆ H ₅	0	93 - 96
206	CH ₃	J	CH ₃	NHC ₆ H ₄ Cl-(4)	0	128 - 30
207	n-C ₅ H ₁₀	H	H	N(CH ₃) ₂	0	108 - 12 (0,7)
208	n-C ₅ H ₁₁	H	H	NHC ₆ H ₅	0	41 - 2
209	n-C ₅ H ₁₁	H	H	NHC ₆ H ₄ Cl-(4)	0	49 - 50,5
210	n-C ₉ H ₁₉	H	H	CH ₃	0	123 - 6 (2)
211	n-C ₉ H ₁₉	H	H	C ₆ H ₅	0	176 - 8 (3)
212	n-C ₁₀ H ₂₁	H	H	C ₆ H ₅	0	190 - 5 (0,01)
213	CH ₃	H	CH ₃	(CH ₂ =CH ₂) ₂ CH ₃	0	75 - 77
214	CH ₃	H	H	NH ₂ NHC ₆ H ₅	0	158 - 61
215	CH ₃	H	H	N(CH ₃) ₂	S	102 - 4 (0,6)
216	CH ₃	H	CH ₃	N(CH ₃) ₂	S	56 - 8
217	C ₂ H ₅	H	H	N(CH ₃) ₂	S	102 - 5 (4)

Tabulka 2

Inhibice nitrifikace v procentech po 14 dnech inkubační doby při 20 °C

Sloučenina

4% koncentrace účinné látky

(Poř. číslo podle tab. 1)

vztaheno na N

2	92 %
3	85 %
4	75 %
5	82 %
7	85 %
8	72 %
12	86 %
15	100 %
16	92 %
17	86 %
18	100 %
22	100 %
28	84 %

200 835

32	86 %
34	95 %
35	89 %
41	86 %
42	91 %
43	100 %
44	100 %
45	74 %
48	87 %
50	92 %
51	64 %
52	100 %
53	92 %
54	96 %
55	96 %
57	86 %
58	77 %
59	98 %
61	91 %
62	85 %
68	100 %
69	89 %
77	70 %
79	100 %
80	100 %
81	80 %
82	78 %
83	86 %
84	83 %
89	86 %
91	86 %
92	85 %
94	100 %
95	100 %
96	93 %
97	100 %
102	100 %
110	95 %
121	80 %
128	83 %
130	79 %

136	96 %
150	89 %
151	97 %
152	100 %
153	86 %
154	100 %
163	98 %
177	86 %
193	100 %
199	60 %
chinhydron (známý)	70 %
Dazomet (známý)	96 %
3-methyl-4-brompyrazol (známý)	75 %

Tabulka 3

Inhibice nitrifikace v procentech po 14 dnech inkubační doby při 20 °C v závislosti na koncentraci účinné látky

Sloučenina (poř. číslo podle tab. 1)	Koncentrace účinné látky vztaženo na N		
	1 %	2 %	3 %
2	83	96	96
4	70	66	78
34	100	98	100
35	58	87	90
43	96	95	99
44	100	100	100
45	65	70	72
53	96	96	98
54	98	98	98
55	98	98	98
57	87	87	87
58	100	100	100
59	100	100	100
94	100	100	100
95	100	100	100
97	93	96	98
136	86	86	86
150	99	100	99
151	100	100	100
152	98	100	100

200 835

153	96	98	96
154	100	98	100
163	98	98	100
199	29	51	48
Chinhydron (známý)	11	13	56
Dazomet (známý)	70	85	92

Tabulka 4

Inhibice nitrifikace v % při 20 °C v závislosti na inkubační době

Sloučenina (poř. číslo podle tab. 1)	Koncentrace účinné látky vztažena na N	Inkubační doba dnů				
		28	42	56	70	84
34	1	90	85	80	43	28
	2	93	82	81	45	30
	3	93	90	81	45	34
44	1	89	85	77	49	34
	2	90	85	85	57	35
	3	92	90	85	85	59
53	1	86	93	93	49	45
	2	84	90	92	72	68
	3	86	96	89	86	69
54	1	90	80	84	84	64
	2	91	85	85	87	60
	3	90	88	88	87	78
55	1	87	81	84	70	52
	2	86	89	86	70	61
	3	91	91	93	70	69
95	1	96	82	81	65	60
	2	100	87	90	91	89
	3	100	87	94	96	96
151	1	97	92	73	64	46
	2	95	92	72	69	47
	3	95	94	76	71	52
152	1	92	93	75	58	41
	2	96	95	81	64	42
	3	97	95	78	73	50
154	1	95	92	78	54	46
	2	93	95	81	55	53
	3	97	96	87	64	57

163	1	98	82	89	72	57
	2	98	84	93	96	91
	3	100	86	94	98	92

Tabulka 5Hodnoty t_{50}

Sloučenina

(Poř. číslo podle tab. 1)

 t_{50}

55	29,6
99	40,8
102	41,9
110	39,6
112	34,8
120	34,8
128	32,4
130	36,0
135	27,6
136	35,1
150	29,8
151	29,7
152	24,4
153	33,0
163	27,3
167	25,7
173	35,8
179	30,7
močovina	8,1
2-chlor-6-trichlormethylpyridin (N-Serve, známý)	18,3

Příklad 5

Účinek 1-(p-nitrobenzoyl)-3-methylpyrazolu (sloučeniny čís. 55) na půdní mikroorganismy
za přirozených povětrnostních a pěstitelských podmínek

Varianta ošetření

Skupina mikroorganismů

	Bakterie	Houby	Nitrifikanty
bez N, bez inhibitoru	100	100	100
bez N, 6 kg účinné látky / ha	110	156	96

200 835

80 kg N/ha, bez inhibitoru	111	206	103
80 kg N/ha, 4 % nitrifcidu jako inhibitoru	161	192	98

Charakter půdy:	železitá písčitá půda
Druh půdy:	S 4 D 25/24
Druh plodiny:	oves (Romulus)
Hnojení:	80 kg N/ha jako močovina na podzim (21. 10.)
	40 kg N/ha jako močovina jako letní hnojení (8. 6.)

Odběr vzorků půdy po sklizni

6 kg/ha aktivní látky byly podporovány zejména houby. Dusíkaté hnojení močovinou zde mělo značně vyšší účinek než nitrifcid.

U varianty močovina a nitrifcid bylo pozorováno daleko větší podporování bakterií, zatímco u hub nedošlo k další podpoře.

Příklad 6

Účinek 1-(p-nitrobenzoyl)-3-methylpyrazolu (sloučenina čís. 55) na výnos při podzimním hnojení

Varianta ošetření	Výnos v sušině
bez N, bez inhibitoru	74
120 kg N/ha jaro	100 (57,7 dt/ha)
120 kg N/ha podzim	91
120 kg N/ha podzim, 2 % nitrifcidu jako inhibitoru	99
120 kg N/ha podzim, 4 % nitrifcidu jako inhibitoru	110

Charakter půdy:	naplavená černozem
Druh půdy:	L 2 lō 86/81
Druh plodiny:	brambory (Amsel)
Hnojení:	N jako močovina podzimní termín: 3. 11.
	jarní termín: 5. 5.
Pokusný rok:	1976/77 40 kg P/ha jako superfosfát
	120 kg K/ha jako draslo (50)

Použitím nitrifcidu čís. 55 v podzimním dusíkatém hnojení mohl být výnos jarního hnojení dosažen popřípadě překonán, zatímco při neupravené močovinně došlo k výnosu menšímu o 9 %.

Příklad 7

Snížení vymývání dusičnanu pomocí 1-(p-nitrobenzoyl)-3-methylpyrazolu (sloučenina čís. 55) a 2-chlor-6-trichlormethylpyridinu (N-Serve) v pokusech v nádobách za přirozených povětrnostních podmínek

Forma N	Nitrifikoid	kg skt.látky/ha	poměrné vymytí dusičnanu	
			písečný jíl	jílov. písek
bez N	-	-	57	64
NaNO ₃	-	-	98	105
močovina	-	-	100	100
močovina	N-Serve	2	63	71
močovina	N-Serve	4	66	52
močovina	N-Serve	6	58	52
močovina	čís. 55	2	72	61
močovina	čís. 55	4	70	61
močovina	čís. 55	6	54	55

Nasazení pokusu: říjen
 Simulované vymytí: březen
 Dusíkaté hnojení: 0,5 g N/nádoba (7 kg půdy)

Použitím inhibitorů nitrifikace bylo možno snížit ztráty vymytím o 28 až 48 %. Dosáhly částečně hodnot nehnojených půd.

Příklad 8

Vliv nitrifikoidů 1-(p-nitrobenzoyl)-3-methylpyrazolu (sloučeniny čís. 55) a 2-chlor-6-trichlormethylpyridinu na výnos různých kulturních rostlin v pokusu v nádobách

Forma N	Nitrifikoid ⁽¹⁾ konc. ppm	Relativní výnosy				
		řepka	slunečnice	kukuřice	mrkev	jílek
bez N	0	55	72	48	84	55
NaNO ₃	0	126	107	85	103	99
močovina	0	100	100	100	100	100
močovina	2(2)	94	103	100	111	105
močovina	4(2)	99	95	105	110	108
močovina	8(2)	99	99	99	106	110
močovina	16(2)	109	101	93	96	111
močovina	2(3)	103	102	102	100	106
močovina	4(3)	96	92	98	88	105
močovina	8(3)	85	34	97	30	107
močovina	16(3)	97	15	106	3	111

200 835

- (1) Koncentrace vztažená na hmotu půdy
 (2) 1-(p-nitrobenzoyl)-3-methylpyrazol (čís. 55)
 (3) 2-chlor-6-trichlormethylpyridin (N-Serve)

Dusíkaté hnojení: 0,8 gN/nádobu (7 kg půdy)

Ztráty dusíku denitrifikací lze na základě způsobu provedení pokusů téměř vyloučit, takže ovlivnění výnosů spočívá na přednostní amoniové výživě, popřípadě na účincích, jež jsou specifické pro látku.

Příklad 9

Vliv nitroficidů 1-(p-nitrobenzoyl)-3-methylpyrazolu (sloučeniny čísl. 55) a 2-chlor-6-trichlormethylpyridinu na klíčení a raný vývoj různých kulturních rostlin

Kultura	Kritický rozsah koncentrace (1) v ppm			
	Klíčení		Ranný vývoj	
	čís. 55	N-Serve	čís. 55	N-Serve
<u>Gramineae</u>				
oves (Romulus)	8	8	8	8
ječmen (Elgena)	8	8	8	8
pšenice (Hatri)	16	32	32	3
žito (Petka)	8	8	8	8
kukuřice	32	32	32	32
<u>Crucifera</u>				
hořčice (Castor)	8	4	16	8
krmná řepka (Akela)	16	8	16	4
ředkvička (Certus)	16	16	32	32
<u>Umbellifera</u>				
mrkev (Rote Riesen)	8	4	32	4
petržel (Gärtner-stolz)	8	8	32	16
celer (Frigga)	16	16	32	32
<u>Solanacea</u>				
rajčata (Dominatos)	8	8	32	16
tabák (Canella)	32	32	32	16
<u>Chenopodiacea</u>				
cukrovka (Dominatos)	8	8	32	16
spenát (Matador)	8	8	32	8

Composita

salát (Dua)	8	8	32	16
slunečnice	8	4	32	4

(1) Vyšší koncentrace vedou k negativním vlivům, jež se mohou při dalším vývoji ztratit (například u Gramineí) nebo zesílit (například u mrkve, slunečnice u N-Serve).

- Počet pokusných rostlin: 20
- Počet opakování: 5
- Druh půdy: písčité (700 g půdy vysušené na vzduchu na misku)
- Hnojení: jednotné 1 g Wopilu/1 kg půdy
- Složení Wopilu: 15 % N, 15 % P₂O₅, 24 % K₂O
- stopové prvky: Fe, Mn, B, Cu, Zn, Co, Mg, Mo
- Aplikace nitroficidu: před výsevem

Za kritické je třeba považovat hodnoty pro N-Serve u slunečnice a mrkve, zatímco pro sloučeninu čís. 55 nelze očekávat u žádné ze zkoumaných kultur, v koncentracích používaných v praxi, negativní vliv na výnos v důsledku fyto toxických účinků.

Příklad 10

Vedlejší účinky 1-(p-nitrobenzoyl)-3-methylpyrazolu (sloučenina čís. 55) a 2-chlor-6-tri-chlormethylpyridinu (N-Serve) na půdní mikroorganismy v čisté kultuře

Organismy	N-Serve	Čís. 55
<u>Bakterie</u>		
Azotobacter chroococcum	109	108
Pseudomonas Spec.	93	100
Bac.cereus var. mycoides	106	103
Rhizobium leguminosarum	105	100
Populace bakterií	108	111
<u>Houby</u>		
Aspergillus niger	113	105
Fusarium Spec.	96	72
Trichoderma viride	113	110
Penicillium glaucum	107	103
Mucor mucedo	100	109
Populace hub	113	105

200 835

Příslušná data u růstu bez inhibitoru byla položena rovna 100 %. Naměřené hodnoty u bakterií: hustota kolonií po 48 hodinách, inkubace při 25 °C.

Naměřené hodnoty u hub: Sušina mycelia po 7 dnech, inkubace při 25 °C

Koncentrace inhibitoru: 8 ppm

Zdroj dusíku: 300 mg N/l živného roztoku ve formě síranu amonného

Ve většině případů bylo možno pozorovat mírné podpoření populace organismů.

Příklad 11

Účinek 1-(p-nitrobenzoyl)-3-methylpyrazolu (sloučenina čís. 55) a 2-chlor-6-trichlormethylpyridinu (N-Serve) na půdní organismy v přirozené půdě biotypu

Organismy	N-Serve		Čís. 55	
	8 ppm	40 ppm	8 ppm	40 ppm
veškeré bakterie	108	120	105	106
proteolytické bakterie	122	140	113	129
celulolytické bakterie	104	106	106	100
nitrifikanty	97	62	83	47
veškeré houby	109	150	113	150
penicillia	112	138	114	163
mucoracea	105	105	74	105
fusaria	75	128	90	33

Dávka dusíku odpovídala 200 kg N/ha ve formě síranu amonného.

Inkubační doba: 7 dní při 25 °C

Též u půdy biotypu bylo možno pozorovat podpoření růstu populace organismů. Bylo u 40 ppm výraznější než u 8 ppm.

K silnému úbytku fusarií došlo pouze při 40 ppm sloučeniny čís. 55. U koncentrací používaných v praxi (1 až 6 kg aktivní látky/ha) však nelze očekávat ani zde negativní vliv.

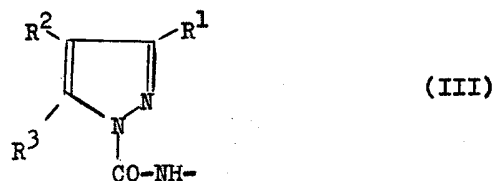
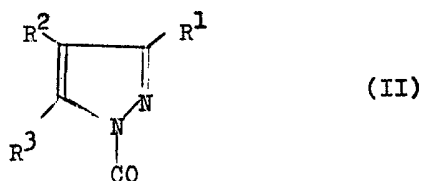
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Prostředky pro inhibici, popřípadě regulaci nitrifikace amonného dusíku v kulturních půdách, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahují nejméně jeden 1-acylpyrazol obecného vzorce I,



kde znamenají R^1 a R^3 nezávisle na sobě atom vodíku, halogenu nebo popřípadě substituované alkylové zbytky s 1 až 10 atomy uhlíku nebo fenylové zbytky, R^3 atom vodíku, halogenu, popřípadě substituovaný methylový zbytek nebo nitroskupinu, nebo může R^1 nebo R^3 tvořit alkylenový můstek se 3 nebo 4 atomy uhlíku, R^4 značí popřípadě substituovaný alkylový zbytek s 1 až 16 atomy uhlíku, fenylový nebo pyridylový zbytek, alkylenový zbytek s 2 až 5 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou alkoxylovou nebo alkylthioskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, arylthio nebo aryloxyskupinu, popřípadě alkylovými zbytky s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylenovými zbytky se 3 až 4 atomy uhlíku, cykloalkylovými zbytky s 5 až 6 atomy uhlíku anebo fenylovými nebo naftylevými zbytky substituovanou amino, sulfonovou, amidovou, piperidinovou, pyrrolidinovou nebo morfolinovou skupinu, popřípadě alkylovými zbytky s 1 až 3 atomy uhlíku anebo fenylovými zbytky substituovanou hydrazinovou, hydroxylaminovou, ureidovou nebo thioureidovou skupinu, a X atom kyslíku nebo síry, s podmínkou, že R^4 má shora uvedený význam kromě dialkylaminové skupiny, značí-li R^1 a R^3 atom vodíku, a že R^4 má shora uvedený význam kromě alkoxylové nebo alkylthioskupiny, značí-li R^1 anebo R^3 atom vodíku nebo methylovou skupinu a X atom kyslíku.

2. Prostředky podle bodu 1, vyznačené tím, že alkylové, alkenylové, fenylové a pyridylové zbytky R^4 mohou být substituovány nejméně jednou atomy halogenu, kyanovými, karboxylovými, alkoxykarbonylovými zbytky, nitro, hydroxy, trifluormethylovými, alkoxylovými, aryloxy, alkythio, arylthio, alkylsulfonovými skupinami, popřípadě alkylovými anebo fenylovými zbytky substituovanými aminoskupinami, alkylovými nebo arylovými zbytky se shora uvedeným počtem atomů uhlíku, jakož i zbytky obecných vzorců II a III,



příčemž R^1 , R^2 a R^3 mají shora uvedený význam a halogen znamená chlor, brom nebo jod.

3. Prostředky podle bodu 1, vyznačené tím, že obsahují účinné látky ve směsi s tuhými

200 835

nebo kapalnými anorganickými nebo organickými hnojivy, obsahujícími močovinu anebo amoniak anebo amoniakální dusík, anebo s tuhým nebo kapalným nosičem v hmotnostním poměru 0,1 až 50 % hmotnostních, zejména 1 až 10 % hmotnostních, vztaženo na dusík hnojiva.