



DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD C 05 G / 243 029 7	06. 09. 82	11. 12. 85	11. 11. 93

(30) Unionspriorität:

—

(72) Erfinder: Thieme, Hermann, Dipl.-Chem. Dr., 16515 Wittenberg, DE; Voigt, Ulrich, Dipl.-Chem., 06869 Coswig, DE; Hartbrich, Hans-Joachim, Dipl.-Landw., Halle, DE; Siegling, Stephanie Kristina, Dipl.-Chem. Dr., 06237 Leuna, DE; Walter, Rudolf, Dipl.-Chem., Halle-Neustadt, DE; Michel, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem. Dr., 04107 Leipzig, DE

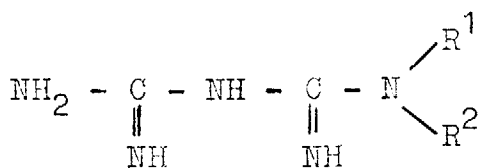
(73) Patentinhaber: Stickstoffwerke AG Wittenberg—Piesteritz, Dessauer Str. 126, 16515 Wittenberg, DE

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

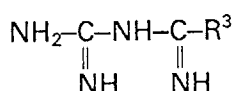
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
133 088

Patentanspruch:

1. Mittel zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Wirkstoff substituierte Biguanide der allgemeinen Formel I



in der R¹ für Alkyl-, Aryl-, Acyl-, Arylsulfonyl-, R² für H oder R¹ ggf. gleich oder verschieden, oder Wirkstoffe der allgemeinen Formel II



in der R³ für pyrrolazologe Heterozyklen steht und/oder deren Salze neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen enthalten.

2. Mittel zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie gemeinsam mit festen oder flüssigen mineralischen oder organischen Düngemitteln, die Harnstoff und/oder Ammoniak und/oder Ammoniumstickstoff enthalten, angewendet werden können.
3. Mittel zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie in Kombination mit anderen Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln sowie Bodenverbesserungsmitteln und/oder Agrochemikalien zur Anwendung gebracht werden können.
4. Mittel zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie kurz vor, gleichzeitig mit oder kurz nach Ausbringung der Düngemittel mit einer Aufwandmenge von 0,1 bis 200 kg Wirkstoff/ha, vorzugsweise 1 bis 60 kg/ha ausgebracht werden.
5. Mittel zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie zusammen mit einem festen oder flüssigen Dünger mit 2 bis 20 Gew.-% des Düngemittelstickstoffs angewendet werden können.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Verhinderung bzw. Regelung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff, insbesondere aus mineralischen und organischen Düngemitteln, in Kulturböden.

Charakteristik der bekannten Lösungen

Ammoniumstickstoff unterliegt im Boden in relativ kurzer Zeit der mikrobiellen Umwandlung über die Zwischenstufe des Nitritstickstoffes zu Nitratstickstoff.

Dieser Nitrifikationsprozeß 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 leichten 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 Bodenwasser.

Dies kann im Zusammenhang mit der Trinkwasserversorgung zu gesundheitlichen Schäden bei Mensch und Tier führen. Neben den Auswaschungsverlusten treten jährlich erhebliche 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 bereits bekannt, daß für diese Zwecke u. a. Dichloralarnstoff (JA 2737/68), 3,5-Dimethyltetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2-thion (DD 107644), 2-Chlor-6-trichlormethylpyridin (US 3.424.754), Pentachlorphenol (JA 72-33905), 2-Amino-4-Chlor-6-methylpyrimidin (JA 21 210/65 und JA 22 204/68) und andere Verbindungen verwendet werden können. Diese Verbindungen zur Hemmung der Nitrifikation weisen jedoch Nachteile auf, wie z. B. zu hohe Toxizität, aufwendige Herstellungsverfahren bzw. zu hohe Flüchtigkeit oder zum Teil auch zu geringe Wirksamkeit, die einer ökonomischen Anwendung entgegenstehen. Eine zu hohe Flüchtigkeit der Wirkstoffe schränkt die Anwendungsverfahren sehr stark ein und läßt nur Einbringung in den Boden zu.

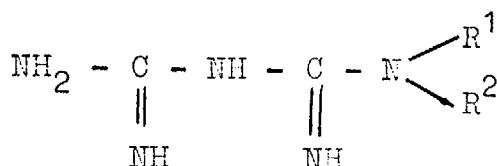
Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, Wirkstoffe zur Verfügung zu stellen, die die Inhibierung bzw. Regelung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff im Boden bewirken und die Nachteile der bekannten Substanzen nicht aufweisen.

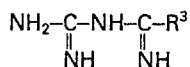
Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, Verbindungen zu finden, die hinsichtlich Toxizität, Flüchtigkeit und Aufwandmenge gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Eigenschaften aufweisen.

Es wurde gefunden, daß Biguanide der allgemeinen Formel I



und deren Salze sowie Guanylamidine der allgemeinen Formel II



und deren Salze die Nitrifikation von Ammoniumstickstoff in Kulturmedien hemmen. Hierbei steht in den allgemeinen Formeln für

R¹ = Alkyl-, Aryl-, Acyl-, Arylsulfonyl- und

R² = H- oder R¹ ggf. gleich oder verschieden und

R³ = pyrrolazologe Heterozyklen.

Die erfindungsgemäßen Mittel lassen sich relativ einfach nach bekannten Syntheseverfahren herstellen. Die in der Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen wurden beispielsweise hergestellt durch

- Schmelzreaktion der entsprechenden Alkylamine oder Arylamine bzw. Azoliumsalze mit Dicyandiamid
- Umsetzen von substituierten Cyanamiden mit Guanidin.

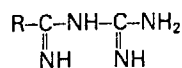
Die vorgeschlagenen Mittel können gemeinsam mit festen oder flüssigen mineralischen oder organischen Düngemitteln, die Harnstoff und/oder Ammoniumstickstoff enthalten, angewendet werden. Sie können außerdem in Form eines festen oder flüssigen Konzentrates, z. B. in Wasser, oder im Gemisch mit einem festen,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

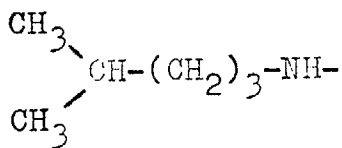
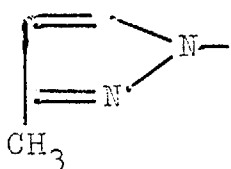
Die erfindungsgemäßen Mittel können auch in Kombination mit anderen Agrochemikalien, wie z. B. Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel und Bodenverbesserungsmittel, sowie in Kombination mit anderen agrotechnischen Maßnahmen appliziert werden. Die neuen Mittel werden zweckmäßig kurz vor, gleichzeitig mit oder kurz nach Ausbringung der Düngemittel mit einer Aufwandmenge von 0,1 bis 200 kg Wirkstoff/ha, vorzugsweise 1 bis 60 kg/ha, ausgebracht.

Verwendet man sie zusammen mit einem festen oder flüssigen Dünger, so können sie mit 2 bis 20 Gew.-% des Düngemittelstickstoffs angewendet werden.

Sie ermöglichen eine entscheidende Verbesserung der Ausnutzung des Düngemittelstickstoffes und erhöhen somit die Effektivität der Stickstoffdüngung. Folgende Verbindungen wurden getestet und bringen eine positive Hemmwirkung:

Tabelle 1



	R	Säure	F _p
1	 -NH-	H ₂ SO ₄	235-240
2	CH ₃ -NH-	HCl	186-199
3	CH ₃ -N(CH ₃)-	HCl	237-251
4	C ₂ H ₅ -NH-	HCl	225-232
5	C ₂ H ₅ -N(CH ₃)-C ₂ H ₅	HCl	198-205
6	 -NH-	HCl	208-209
7	Cl-  -NH-	HCl	190-193
8		HCl	95-100

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Die erfindungsgemäßen Mittel wurden als Harnstoff-Wirkstoffgemisch einem schwarzerdeähnlichen sandigen Lehm Boden zugesetzt und gleichmäßig vermischt. Die Konzentration beträgt 16 ppm (auf Bodenmasse bezogen) bei einer Stickstoffgabe von 20 mg N/100 g Boden. Nach Befeuchten des Bodens auf 50% der maximalen Wasserkapazität wurde bei 20°C 28 Tage inkubiert und danach der gebildete Nitrat- bzw. Nitritstickstoff bestimmt.

Als Kontrolle diente die gleiche Harnstoffgabe zum Boden wie in den Prüfvarianten.

Die Berechnung der Hemmwirkung in Prozent erfolgte nach:

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

a = Nitrit- und Nitratgehalt der Kontrolle

b = Nitrit- und Nitratgehalt der Proben mit Wirkstoff

c = Nitrit- und Nitratgehalt des verwendeten Bodens

Die Ergebnisse gehen aus Tabelle 2 hervor.

Tabelle 2 Hemmung der Nitrifikation in Prozent nach 28 Tagen Inkubationszeit

Wirkstoff	% Hemmung
1-Cyclohexylbiguanidinsulfat	85
1-Methylbiguanidinhydrochlorid	82
3(5)-Methylpyrazol-1-yl-N-guanylamidinhydrochlorid	85
1-Ethylbiguanidinhydrochlorid	15
1-(p-Chlorphenyl)biguanidinhydrochlorid	15
Dichloralharnstoff	31
3,5-Dimethyltetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2-thion(Dazomet)	18

Beispiel 2

Der Versuchsansatz und die Auswertung erfolgten, wie im Beispiel 1 beschrieben, wobei die Wirkstoffkonzentrationen 8, 16 und 32 ppm betrugen.

Die Probenahmen erfolgten zwischen 28 und 98 Tagen Inkubation in einem Abstand von 14 Tagen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

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

Wirkstoff	Wirkstoff- konz. ppm	% Hemmung nach Tagen Inkubationszeit					
		28	42	56	70	84	98
1-Cyclohexylbiguanid- dinsulfat	8	65	61	39	17	17	0
	16	85	85	70	56	50	26
	32	90	90	82	76	70	54
1-Methylbiguanidin- hydrochlorid	8	68	63	39	15	15	0
	16	82	82	70	50	37	20
	32	89	90	82	70	67	54
Cyanguanidin	8	37	32	28	15	8	0
	16	61	56	44	39	15	0
	32	72	68	64	41	20	0