



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 05 G / 270 427 3

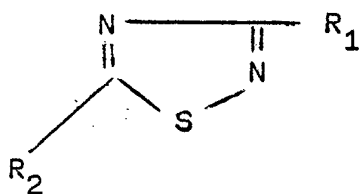
(22) 07.12.84

(44) 06.11.85

(71) VEB Agrochemie Piesteritz, 4602 Wittenberg-Piesteritz, Straße der Neuerer 126, DD
 (72) Hartbrich, Hans-Joachim, Dipl.-Landw.; Hoh, Georg, Dipl.-Landw.; Walter, Rudolf, Dipl.-Chem.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Steinke, Walter, Dr. Dipl.-Chem.; Thust, Ulf, Dr. Dipl.-Chem.; Werner, Rolf-Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Walek, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Fieseler, Christine, Dipl.-Biol.; Pallas, Manfred, Dr. Dipl.-Chem., DD

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

(57) Die Erfindung betrifft Mittel zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff in Kulturböden, die als Wirkstoffe 3,5-disubstituierte 1,2,4-Thiadiazole der allgemeinen Formel



enthalten und die eine bessere Ausnutzung des mineralischen und organischen Düngemittelstickstoffs im Boden bewirken.

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

Anwendungsgebiet der Erfindung

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

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Ammoniumstickstoff unterliegt im Boden in relativ kurzer Zeit der mikrobiellen Umwandlung über die Zwischenstufe des Nitritstickstoffs 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 Düngemittelstickstoffs betragen.

Der ausgewaschene Stickstoff geht nicht nur für die Er-

nährung 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 erhebliche gasförmige Stickstoffverluste durch Denitrifikation des Nitratstickstoffs auf. Durch eine Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation mittels Chemikalien kann die Ausnutzung des Düngemittelstickstoffs entscheidend verbessert und somit der ökonomische Nutzen der Stickstoffdüngung erhöht werden.

Es ist bereits bekannt, daß für diese Zwecke u.a. Dichloralharbstoff, 3,5-Dimethyltetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2-thion(Dazomet), 2-Chlor-6-trichlormethylpyridin, Pentachlorphenol, 2-Amino-4-chlor-6-methylpyrimidin und andere Verbindungen verwendet werden können.

Weiterhin sind einige Thiadiazole als Nitrifikationsinhibitoren bekannt (Jap.-PS 69-5827, 73-10177, 73-07054, 72-04964, 71-00247, 69-10131, 72-24389).

Diese Verbindungen zur Hemmung der Nitrifikation weisen jedoch Nachteile auf, wie z.B. zu geringe Wirksamkeit, zu hohe Toxizität, aufwendige Herstellungsverfahren bzw. zu hohe Flüchtigkeit, die einer ökonomischen Anwendung entgegenstehen.

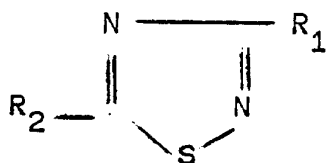
Eine zu hohe Flüchtigkeit der Wirkstoffe schränkt die Anwendungsverfahren sehr stark ein und läßt nur Einbringung in den Boden zu.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Wirkstoffe zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff im Boden zur Verfügung zu stellen, die diese Nachteile nicht ausweisen, eine ausreichende Residualwirkung besitzen und alle Applikationsverfahren, insbesondere die Oberflächenapplikation, zulassen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß 3,5-disubstituierte 1,2,4-Thiadiazole der allgemeinen Formel I entwickelt wurden, die die Nitrifikation von Ammoniumstickstoff in Kulturböden hemmen.



In dieser Formel steht R₁ für Chlor, die Aminogruppe, die gegebenenfalls auch durch Alkylcarbonyl oder Alkoxy-carbonylreste substituiert sein kann, für Alkyl- oder Alkenylthiogruppen und R₂ für eine Mercapto- oder für Alkylthiogruppen, die gegebenenfalls Halogen, Carbonylgruppen oder Arylreste enthalten oder für Alkyl- oder Aralkylsulfonylgruppen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nach literaturbekannten Verfahren hergestellt werden, sind aber größtenteils in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Sie sind zum Beispiel darstellbar durch Cyclisierung von Kaliumalkyl-cyanimidodithiocarbonaten mit Sulfurylchlorid (Verb. 1) bzw. anschließende Oxydation (Verb. 5 und 6), mit Chloramin (Verb. 2) bzw. anschließende Acylierung (Verb. 4 und 21), durch sukzessive Alkylierung von Salzen des 3,5-Dimercapto-1,2,4-thiadiazols (Verb. 3 und 18-20) und durch Umsetzung des 3-Chlor-1,2,4-thiadiazol-5-sul-fenylchlorids mit ungesättigten Verbindungen (Verb. 8,9,11) bzw. Ketonen (Verb. 7,10,12,14-17).

Die erfindungsgemäßen Mittel 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. 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 und Bodenverbesserungsmitteln 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 0,2 bis 200 kg Wirkstoff/ha, vorzugsweise 0,5 bis 60 kg/ha ausgebracht.

Verwendet man sie zusammen mit einem festen oder flüssigen Dünger, so können sie mit 0,1 bis 50 Gew.-% des Düngemittelstickstoffs angewendet werden.

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

Ausführungsbeispiele

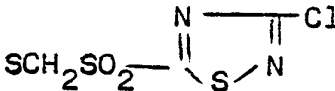
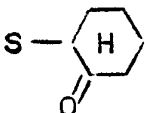
Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne diese einzuschränken.

Beispiel 1

Die folgenden in Tabelle 1 angeführten 3,5-disubstituierten 1,2,4-Thiadiazole wurden synthetisiert und mit den üblichen analytischen Methoden charakterisiert.

Tabelle 1

Wirkstoff-Nr.	R ₁	R ₂	Physikalische Konstanten
1	Cl	SCH ₃	Fp 54-56 °C
2	NH ₂	SCH ₃	Fp 158-159 °C
3	SCH ₃	SH	Fp 153-155 °C
4	NHCOCH ₂ Cl	SCH ₃	Fp 145-146 °C

Wirkstoff-Nr.	R ₁	R ₂	Physikalische Konstanten
5	Cl	SO ₂ CH ₃	Fp 82-84 °C
6	Cl	SO ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	Fp 126-128 °C
7	Cl	SCH ₂ COCH ₃	Öl
8	Cl	SCH ₂ ClCHCN	Öl
9	Cl	SCH ₂ =CClCH ₂ Cl	Öl
10	Cl	SCH(CH ₃)COCH ₃	Öl
11	Cl	SCH ₂ CH ₂ Cl	Kp ₁ 115 °C
12	Cl	SCH(COCH ₃)CH(CH ₃) ₂	Öl
13	Cl		Fp 150-152 °C
14	Cl		Öl
15	Cl	SCH ₂ COC ₆ H ₅	Öl
16	Cl	SCH(C ₆ H ₅)COCH ₃	Öl
17	Cl	SCH(C ₆ H ₅)COCH ₂ CH ₃	Öl
18	SCH ₂ -CH=CH ₂	SH	Fp 102-106 °C
19	SCH ₂ -CH=CH ₂	SCH ₃	Öl
20	SCH ₂ -CH=CH ₂	SC ₂ H ₅	Kp 125-29 °C
21	NHCOOCH ₃	SCH ₃	Fp 117-119 °C

Beispiel 2

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 Harnstoffangabe 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

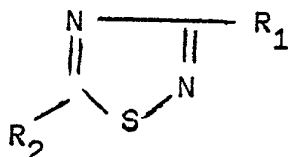
Hemmung der Nitrifikation in Prozent nach 28 Tagen
Inkubation

<u>Wirkstoff-Nr.</u>	<u>% Hemmung</u>
1	81
2	75
3	74
4	64
5	99
6	74
7	87
8	84
9	84
10	76
11	68
12	64
13	95
14	100
15	96
16	83
17	92
18	77
19	79
20	61
21	74

<u>Wirkstoff-Nr.</u>	<u>% Hemmung</u>
3,5-Dimethyltetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2-thion (Dazomet)	18
Dichloralharstoff	31

Erfindungsanspruch

1. Mittel zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff in Kulturböden gekennzeichnet dadurch, daß sie als Wirkstoffe eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel,



- in der R₁ für Chlor, die Aminogruppe, die gegebenenfalls auch durch Alkylcarbonyl- oder Alkoxycarbonylreste substituiert sein kann, für Alkyl- oder Alkenylthiogruppen und R₂ für eine Mercapto- oder für Alkylthiogruppen, die gegebenenfalls Halogen, Carbonylgruppen oder Aryl- bzw. Hetarylreste enthalten oder für Aryl- oder Hetarylthiogruppen sowie Alkyl- oder Aralkylsulfonylgruppen steht, enthalten.
2. Mittel zur Hemmung der Nitrifikation nach Punkt 1 dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Wirkstoffe der allgemeinen Formel allein oder gemeinsam mit festen oder flüssigen mineralischen oder organischen Düngemitteln, die Harnstoff und/oder Ammoniak und/oder Ammoniumstickstoff enthalten oder freisetzen, 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 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß sie gemeinsam mit anderen Agrochemikalien und/oder agrotechnischen Maßnahmen zur Anwendung kommen.
 4. Mittel zur Hemmung der Nitrifikation nach Punkt 1 dadurch gekennzeichnet, daß sie vor, gleichzeitig mit

oder nach der Düngerapplikation zur Anwendung kommen.

5. Mittel zur Hemmung der Nitrifikation nach Punkt 1 dadurch gekennzeichnet, daß sie in einer Aufwandmenge von 0,2 bis 200 kg Wirkstoff/ha, vorzugsweise 0,5 bis 60 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 50 Gewichtsprozenten des Düngemittelstickstoffs beigefügt werden.