



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 285 710 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

4(51) A 01 N 33/06
C 05 G 3/08

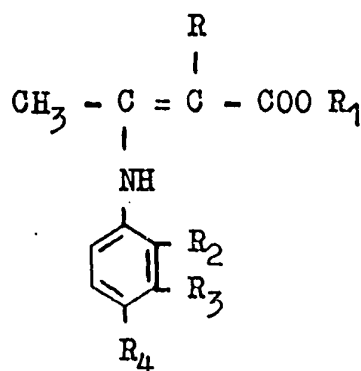
DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD A 01 N / 330 538 8	(22)	07.07.89	(44)	03.01.91
(71)	VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Bitterfeld, 4400, DD				
(72)	Hölzel, Horst, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Hartbrich, Hans-Joachim, Dipl.-Landw.; Kranz, Lisa, Dipl.-Chem.; Günther, Konrad, Dipl.-Landw.; Borgmann, Siegfried, Dipl.-Chem.; Luthardt, Horst, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Röthling, Tilo, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD				
(73)	VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Bitterfeld, 4400; VEB Kombinat Agrochemie Piesteritz, ZAF, Cunne'sdorf, Post Sehlis, 7101, DD				
(54)	Mittel zur Hemmung der Nitrifikation				

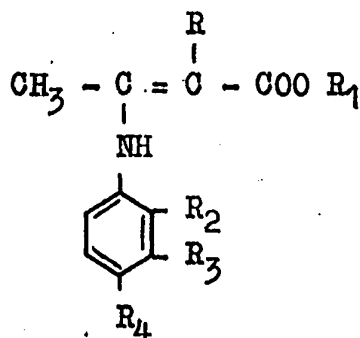
(55) Hemmung der Nitrifikation Ammoniumstickstoff in Kulturböden; α -Acyl- β -phenylamino-crotonsäureester
(57) Die erfindungsgemäßen Mittel können zur Hemmung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff in Kulturböden angewendet werden. Als Wirkstoff enthalten sie α -Acyl- β -phenylamino-crotonsäureester der allgemeinen Formel, in der

R = H, COCCl₃, COCH₂Cl, COCH₃ oder COC₆H₅,
R₁ = CH₃ oder C₂H₅ und
R₂, R₃, R₄, die gleich oder verschieden sein können,
= H, Chlor, Alkyl (C₁ bis C₃) oder Alkoxy (C₁ bis C₃)
bedeuten. Formel



Patentanspruch:

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



in der R = H, COCCl₃, COCH₂Cl, COCH₃ oder COC₆H₅, R₁ = CH₃ oder C₂H₅ und R₂, R₃ und R₄, die gleich oder verschieden sein können = H, Chlor, Alkyl (C₁ bis C₃) oder Alkoxy (C₁ bis C₃) bedeuten, enthalten.

Anwendungsgebiet der Erfindung

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

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Für die Hemmung der im Boden ablaufenden mikrobiellen Umwandlungsprozesse des Ammoniumstickstoffes in Nitratstickstoff werden in zunehmendem Maße Nitrifikationshemmstoffe eingesetzt.

Dadurch wird ein effektiver Stickstoffeinsatz gewährleistet, gleichzeitig einer Nitratanreicherung in der Pflanze und der Nitratauswaschung in das Grundwasser vorgebeugt. Die Ausnutzung des Düngemittelstickstoffs kann durch die Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation entscheidend verbessert und somit der ökonomische Nutzen der Stickstoffdüngung erhöht werden. Der Einsatz der bisher bekannten wirksamen Nitrifikationsinhibitoren erfolgt vorwiegend durch düngemittelunabhängige Applikation oder an feste Düngemittel gebunden gemeinsam mit diesen.

Nitrifikationshemmende Wirkungen sind von einer Reihe Pyridin-, Pyrimidin-, Triazol-, Thiadiazol- und Pyrazolderivaten bekannt (US-PS 3494757, US-PS 3635690; DD-PS 133088, DD-PS 229396; JP-PS 7247182, JP-PS 7247183).

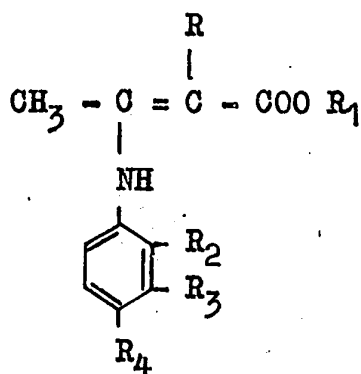
Bisher bekannte Nitrifikationshemmer weisen jedoch eine Reihe von Nachteilen auf, wie z. B. hohe Flüchtigkeit, leichte Auswaschbarkeit, zu schnelle hydrolytische Zersetzung zu inaktiven Spaltprodukten, zu hohe Toxizität und aufwendige Herstellungsverfahren, die einer ökonomischen Anwendung entgegenstehen. Aus der DD-PS 217206 sind β-Aminopropionitril-derivate und aus der DD-PS 217693 halogenierte Acetophenone als Nitrifikationshemmer bekannt. Der Nachteil dieser Verbindungen liegt in der hohen Toxizität sowie in der schlechten Anwendungs- und Umweltfreundlichkeit. Es ist ferner bekannt, daß 3,5-Dimethyl-tetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2-thion (Dazomet), Pentachlorphenol und Dichloralhydrat als Nitrifizid verwendet werden können (DD-PS 107664; JP-PS 2737/68). Diese Mittel weisen teilweise hohe Toxizität, hohe Flüchtigkeit und geringe Wirksamkeit auf.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, neue Mittel zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff im Boden zu entwickeln, die einfach herstellbar sind, eine gute Residualwirkung aufweisen und die Oberflächenapplikation gestatten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, solche Wirkstoffe aufzufinden, die geeignet sind, das Ziel der Erfindung zu erreichen. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Mittel zur Hemmung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff in Kulturböden neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoff Verbindungen der allgemeinen Formel



in der

R = H, COCCl₃, COCH₂Cl, COCH₃ oder CCC₆H₅

R₁ = CH₃ oder C₂H₅

R₂, R₃, R₄, die gleich oder verschieden sein können = H, Chlor, Alkyl (C₁ bis C₃) oder Alkoxy (C₁ bis C₃)

bedeuten, enthalten.

Die Herstellung der als Wirkstoffe eingesetzten α-Acyl-β-phenyl-amino-crotonsäureester erfolgt in bekannter Weise durch Umsetzung von Anilinderivaten mit Acetessigestern und anschließende Acylierung mit Carbonsäurehalogeniden oder Carbonsäureanhydriden in aromatischen Lösungsmitteln bei Anwesenheit eines Säureacceptors, vorzugsweise von Pyridin (Renary, B. 42 3919).

Die erfindungsgemäßen Mittel können in Form eines festen oder flüssigen Konzentrates allein oder im Gemisch mit festen und/oder flüssigen mineralischen oder organischen Düngemitteln, die Harnstoff und/oder Ammoniak und/oder Ammoniumstickstoff enthalten, zur Anwendung kommen.

Die Aufwandmengen liegen zwischen 0,5 bis 200 kg/ha, vorzugsweise zwischen 1,0 bis 60 kg/ha.

Appliziert man die erfindungsgemäßen Mittel gemeinsam mit einem ammoniumhaltigen Düngemittel so werden sie in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% des Düngemittelstickstoffs zugegeben.

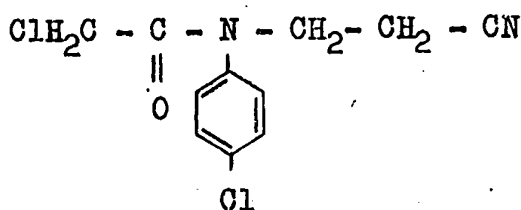
Ausführungsbeispiele

Die Beispiele sollen die Hemmung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff bei Anwendung der erfindungsgemäßen Mittel näher erläutern. Die erfindungsgemäßen Mittel wurden als Harnstoff-Wirkstoff-Gemisch einem schwarzerdeähnlichen sandigen Lehm Boden zugesetzt und mit ihm gleichmäßig vermischt. Die Konzentration betrug 16 ppm (bezogen auf die Bodenmasse) 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 Harnstoffzugabe zum Boden wie in den Prüfvarianten.

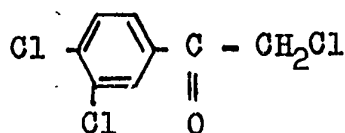
Als Vergleichssubstanzen wurden gewählt:

Dazomet

Dichloralharstoff



gemäß DD-PS 217 206
(Wirkstoff Nr. 14 in Tabelle)



gemäß DD-PS 217 693
(Wirkstoff Nr. 15 in Tabelle)

Die Berechnung der Hemmwirkung in Prozent erfolgte nach der Formel

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

a = Nitrit- und Nitratgehalt der Kontrolle

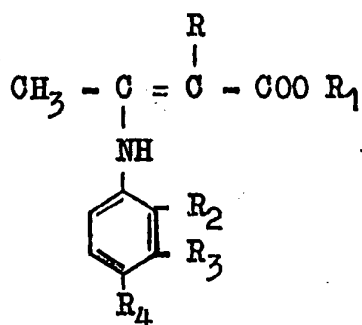
b = Nitrit- und Nitratgehalt der Proben mit Wirkstoff

c = Nitrit- und Nitratgehalt des verwendeten Bodens

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle:

Hemmung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff durch die erfindungsgemäßen Mittel im Vergleich zu bekannten Nitriziden.
Die Substituentenangaben beziehen sich auf die allgemeine Formel



Verbindung	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	% Hemmung
1	H	C ₂ H ₅	Cl	H	H	100
2	-COCCl ₃	C ₂ H ₅	Cl	H	H	85
3	-COCH ₂ Cl	C ₂ H ₅	Cl	H	H	60
4	H	C ₂ H ₅	H	H	Cl	55
5	-COCH ₃	C ₂ H ₅	H	H	Cl	60
6	H	C ₂ H ₅	H	Cl	H	61
7	H	C ₂ H ₅	H	H	Cl	70
8	-COC ₆ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	H	H	70
9	-COCCl ₃	C ₂ H ₅	H	H	Cl	60
10	-COCCl ₃	C ₂ H ₅	OCH ₃	H	H	100
11	H	CH ₃	H	H	H	98
12	-COCH ₂ Cl	CH ₃	H	H	H	100
13	-COCH ₂ Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	96
Dazomet						18
Dichloral-						
harnstoff						31
14						11
15						21

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Hemmung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff durch die erfindungsgemäßen Mittel in Relation zu den Vergleichsprodukten wesentlich besser ist. Dabei ragen die Verbindungen 1, 10, 11, 12 und 13 besonders hervor.