



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

227341

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

A 01 N 57/10

(22) Přihlášeno 19 02 82

(21) (PV 1169-82)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 21 02 81
(P 31 06 475.2) Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 26 08 83

(45) Vydáno 15 03 86

(72) Autor vynálezu

KRÜGER BERND-WIELAND dr., RIEBEL HANS-JOCHIM dr., WUPPERTAL,
HAMMANN INGEBORG dr., KOELN, HOMER BERNHARD dr., LEVERKUSEN,
STENDEL WILHELM dr., WUPPERTAL (NSR)

(73) Majitel patentu

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

(54) Insekticidní a akaricidní prostředek a způsob výroby účinných látek

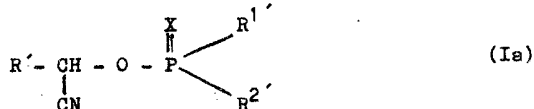
1

Předložený vynález se týká insekticidního a akaricidního prostředku, který obsahuje jako účinnou složku kyanhydrinestery fosforečné kyseliny. Dále se vynález týká způsobu výroby těchto kyanhydrinesterů fosforečné kyseliny a jejich použití jakožto účinných složek insekticidních a akaricidních prostředků.

Je již známo, že určité kyanhydrinestery fosforečné kyseliny, které jsou použitelné k potírání škůdců, se získají tím, že se uvádějí v reakci příslušné esterchloridy fosforečné kyseliny s kyanhydriny (s nitrily alfa-hydroxykarboxylové kyseliny) (srov. německé vykládací spisy č. 1 047 776 a 1 224 307). Při tomto postupu se však žádané sloučeniny získávají většinou jen v nízkých výtěžcích. Pesticidní účinek dosud známých kyanhydrinesterů fosforečné kyseliny je navíc neuspokojivý.

Dále je známo, že určité kyanhydrinestery fosforečné kyseliny lze vyrobit tím, že se in situ připraví v reakční směsi z karbonylderivátů a kyanidů alkalických kovů kyanhydriny a ty se bez meziizolace uvádějí v reakci s esterchloridy fosforečné kyseliny (srov. americký patentní spis 2 965 533). Tento způsob je však časově velmi náročný nebo/a ský-tá jen nepatrné výtěžky.

Nyní bylo zjištěno, že kyanhydrinestery fosforečné kyseliny obecného vzorce Ia



v němž

R' znamená vodík nebo popřípadě metoxyskupinu, metyltioskupinu nebo dimethylaminoskupinu substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 až 5 atomy uhlíku, popřípadě chlorem nebo/a metylovou skupinou, alkoxykarbo-nylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylové části nebo fenoxycarbo-nylovou skupinou substituovanou cykloalkylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, popřípadě chlorem nebo trifluormetoxyskupinou substituovanou fenylalkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku v alkyly, popřípadě chlorem, nitroskupinou, metylovou skupinou nebo trifluormetoxyskupinou nebo/a metylendioxykupinou substituovanou fenyllovou skupinu nebo tienylovou skupinu nebo pyridylovou skupinu,

R^1 znamená popřípadě fluorem nebo chlorem substituovanou alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkyltioskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

R^2 znamená popřípadě halogenem substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě etyltioskupinou substituovanou alkyltioskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, fenyllovou skupinu, popřípadě halogenem substituovanou fenoxyskupinu, benzyloxyskupinu nebo alkylaminoskupinu s 1 až 3 atomy uhlíku a

X znamená kyslík nebo síru,

mají vynikající insekticidní a akaricidní účinek.

Předmětem předloženého vynálezu je insekticidní a akaricidní prostředek, který se vyznačuje tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden kyanhydrinester fosforečné kyseliny obecného vzorce Ia.

Podle vynálezu se nové kyanhydrinestery fosforečné kyseliny obecného vzorce Ia vyrábějí tím, že se uvádějí v reakci chloridy fosforečné kyseliny obecného vzorce IIa



v němž

R^1 a R^2 mají shora uvedený význam a

X znamená kyslík nebo síru,

a aldehydy obecného vzorce IIIa



v němž

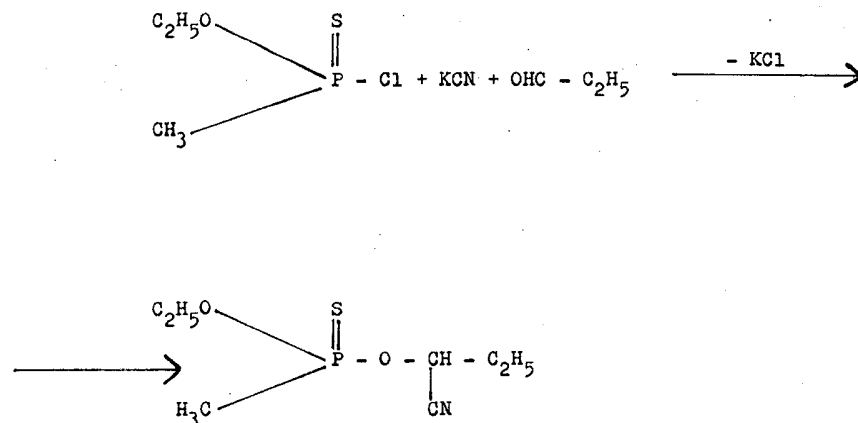
R' má shora uvedený význam,

v přítomnosti ekvimolárních množství kyanidů rozpustných ve vodě, v přítomnosti katalyzátoru, v přítomnosti vody a rozpouštědel z řady uhlovodíků, které nejsou mísitelné s vodou, při teplotách mezi 0 a 80 °C.

Halogen znamená, tam kde není uvedeno jinak, fluor, chlor, brom a jod, výhodně fluor, chlor a brom.

Nové kyanhydrinestery fosforečné kyseliny obecného vzorce Ia se vyznačují vysokou účinností vůči živočišným škůdcům, zejména vysokou insekticidní a akaricidní účinností. Mohou se používat také v synergických směsích s dalšími pesticidy. Zčásti vykazují tyto sloučeniny také fungicidní účinek zejména proti houbě *Pyricularia oryzae* v rýži. S překva-

Použije-li se při postupu podle vynálezu jako výchozích látek například O-etyléster-chloridu metentionofosfonové kyseliny, propionaldehydu a kyanidu draselného, pak lze reakci těchto sloučenin znázornit následujícím reakčním schématem:



Chloridy fosforečné kyseliny, které se používají jako výchozí látky při postupu podle vynálezu, jsou definovány obecným vzorcem IIa. V tomto vzorci znamenají symboly X, R¹ a R² zbytky, které jsou uvedeny shora při definování odpovídajících zbytků ve vzorci Ia.

Jako příklady sloučenin obecného vzorce IIa lze uvést:

O-metylesterchlorid,
O-etylersterchlorid,
O-n-propylesterchlorid a
O-isopropylesterchlorid metan-, etan-, propan- a
benzenfosfonové kyseliny, jakož i odpovídající tionoanalogy;

O,O-dimetyldiesterchlorid,
O,O-dietyldiesterchlorid,
O,O-di-n-propyldiesterchlorid,
O-metyl-O-etyldiesterchlorid,
O-metyl-O-n-propyldiesterchlorid,
O-metyl-O-isopropyldiesterchlorid,
O-etyl-O-n-propyldiesterchlorid a
O-etyl-O-isopropyldiesterchlorid fosforečné kyseliny, jakož i odpovídající tionocena-

logy, dále

O,S-dimetyldiesterchlorid,
O,S-dietyldiesterchlorid,
O,S-di-n-propyldiesterchlorid,
O,S-diisopropyldiesterchlorid,
O-metyl-S-etyldiesterchlorid,
O-metyl-S-n-propyldiesterchlorid,
O-metyl-S-isopropyldiesterchlorid,
O-etyl-S-metyldiesterchlorid,
O-etyl-S-n-propyldiesterchlorid,
O-etyl-S-isopropyldiesterchlorid,

O-n-propyl-S-metyldiesterchlorid,
 O-n-propyl-S-etyldiesterchlorid,
 O-n-propyl-S-isopropyldiesterchlorid,
 O-isopropyl-S-metyldiesterchlorid,
 O-isopropyl-S-etyldiesterchlorid,
 O-isopropyl-S-n-propyldiesterchlorid tiolfosforečné kyseliny, jakož i odpovídající tioanalogy, dále

O-metyléster-N-metylamidchlorid,
 O-metyléster-N-etylamidchlorid,
 O-metyléster-N-n-propylamidchlorid,
 O-metyléster-N-isopropylamidchlorid,
 O-etyléster-N-metylamidchlorid,
 O-etyléster-N-etylamidchlorid,
 O-etyléster-N-n-propylamidchlorid,
 O-etyléster-N-isopropylamidchlorid,
 O-propylester-N-metylamidchlorid,
 O-n-propylester-N-metylamidchlorid,
 O-n-propylester-N-etylamidchlorid,
 O-n-propylester-N-n-propylamidchlorid,
 O-n-propylester-N-isopropylamidchlorid,
 O-isopropylester-N-metylamidchlorid,
 O-isopropylester-N-etylamidchlorid,
 O-isopropylester-N-n-propylamidchlorid,
 O-isopropyl-N-isopropylamidchlorid fosforečné kyseliny a odpovídající tioanalogy, dále

S-n-propyl-N-isopropylesteramidchlorid tionotiofosforečné kyseliny,
 O-etyl-S-benzylchlorid tionotiofosforečné kyseliny,
 S-sek.butylesterchlorid etantiofosfonové kyseliny,
 S-n-propylesterchlorid metantiofosfonové kyseliny,
 S-n-propylesterchlorid chlormetantiofosfonové kyseliny,
 O-etyl-O-(4-chlorfenyl)diesterchlorid tionofosforečné kyseliny,
 O-(2,2,2-trifluoretyl)esterchlorid metantiofosfonové kyseliny a
 O-(2,2,2-trifluoretyl)-S-n-propyldiesterchlorid tionotiofosforečné kyseliny.

Sloučeniny obecného vzorce IIa jsou známé nebo/a se mohou vyrábět o sobě známými metodami (srov. Methoden der organischen Chemie, Houben-Weyl-Müller, 4. vyd., sv. 12/1 (1963), str. 415 až 420 a str. 560 až 563, sv. 12/2 (1964), str. 274 až 292 a str. 607 až 618; Thieme-Verlag, Stuttgart).

Aldehydy, které se dále používají jako výchozí látky, jsou definovány vzorcem IIIa. V tomto vzorci znamená symbol R' ty zbytky, které jsou uvedeny shora při definování R' ve vzorci Ia.

Jako příklady sloučenin vzorce IIIa lze uvést: formaldehyd, acetaldehyd, propionaldehyd, butyraldehyd, isobutyraldehyd, valeraldehyd, isovaleraldehyd, sek.valeraldehyd, kapronaldehyd, isokapronaldehyd, sek.kapronaldehyd, pivalaldehyd, akrolein, krotonaldehyd, metoxyacetaldehyd, metyltioacetaldehyd, cyklohexan-2-ylaldehyd, benzaldehyd, 4-chlorbenzaldehyd, 4-methylbenzaldehyd, 3,4-metylendioxybenzaldehyd, 4,5-metylendioxy-2-nitrobenzaldehyd, fenylacetaldehyd, alfa-fenylpropionaldehyd, tiofen-2-ylaldehyd, tiofen-3-ylaldehyd, pyridin-2-ylaldehyd a pyridin-3-ylaldehyd.

Výchozí sloučeniny vzorce IIIa jsou známé.

Ve vodě rozpustnými kyanidy, které se mohou používat při postupu podle vynálezu, jsou například kyanidy alkalických kovů, jako kyanid sodný a kyanid draselný, kyanid sodný se používá výhodně.

Jako rozpouštědla, která nejsou mísitelná s vodou, se při postupu podle vynálezu používají výhodně přímé nebo rozvětvené alkyly nebo cykloalkany s 5 až 10 atomy uhlíku, jako například n-pentan, n-hexan, n-heptan, n-oktan, n-nonan, n-dekan, 2-methylpentan, 3-methylpentan, 2-methylhexan, 2,2,4-trimethylpentan, cyklohexan, metylcyklohexan, nebo také metylbenzeny, jako například toluen, nebo xyleny, jakož i směsi těchto uhlovodíků.

Jako katalyzátory se při postupu podle vynálezu používají výhodně sloučeniny, které obvykle slouží při reakcích ve dvoufázových systémech sestávajících z vody a z organických rozpouštědel, která nejsou mísitelná s vodou, k fázovému přenosu reagujících složek. Jako takové nutno uvést především tetraalkyl- a trialkylaralkylemoniové soli výhodně s 1 až 10, zejména s 1 až 8 atomy uhlíku v každé z alkylových skupin, výhodně s fenylem jako arylovou složkou aralkylových skupin a výhodně s 1 až 4, zejména s 1 nebo 2 atomy uhlíku v alkylové části aralkylových skupin.

Přitom přicházejí v úvahu především halogenidy, jako chloridy, bromidy a jodidy, výhodně chloridy a bromidy. Jako příklady lze uvést tetrabutylamoniumbromid, benzyl-triethylamoniumchlorid a metyltrioktylamoniumchlorid.

Reakční teplota se při postupu podle vynálezu udržuje mezi 0 až 80 °C, výhodně mezi 0 a 30 °C. Postup se výhodně provádí při atmosférickém tlaku.

Na 1 mol chloridu fosforečné kyseliny vzorce IIa se používá obecně mezi 0,8 a 1,2 mol, výhodně mezi 0,9 a 1,1 mol aldehydu vzorce IIIa, dále mezi 1,0 a 1,5 mol, výhodně 1,1 až 1,3 mol kyanidu a mezi 0,001 a 0,05 mol, výhodně 0,01 až 0,03 mol, výhodně 0,01 až 0,03 mol katalyzátoru.

Při výhodném provedení postupu podle vynálezu se výchozí látky vzorců IIa a IIIa, jakož i katalyzátor rozpustí v rozpouštědle, které není mísitelné s vodou, a k tomuto roztoku se pomalu přidá vodný roztok kyanidu, přičemž se popřípadě nejdříve vnějším chlazením udržuje reakční teplota v rozmezí od asi 0 do 10 °C. Kompletní reakční směs se potom bez chlazení míchá až do ukončení reakce.

Za účelem zpracování reakční směsi se tato směs popřípadě zředí dalším rozpouštědlem, které není mísitelné s vodou, organická fáze se oddělí, promyje se vodou, vysuší se a zfiltruje se. Filtrát se potom destilací za sníženého tlaku zbaví rozpouštědla, přičemž se ve formě olejovitého zbytku získá surový produkt. K jeho charakterizování slouží index lomu.

Nové účinné látky mají dobrou snášitelnost pro rostliny a příznivou toxicitu pro teplokrevné, a hodí se k hubení škůdců, zejména hmyzu, svluškovitých v zemědělství, lesním hospodářství, při ochraně zásob a materiálů, jakož i v oblasti hygieny. Zmíněné látky jsou účinné proti normálně citlivým i rezistentním druhům, jakož i proti všem, nebo jen jednotlivým vývojovým stadiím škůdců. K výše zmíněným škůdcům patří:

z řádu stejnonožců (Isopoda), například

stínka zední (*Oniscus asellus*),
svínka obecná (*Armadillidium vulgare*),
stínka obecná (*Porcellio scaber*);

z třídy mnohonožek (Diplopoda), například

mnohonožka slepá (*Blaniulus guttulatus*);

z třídy stonožek (Chilopoda), například

zemivka (*Geophilus carpophagus*),
strašník (*Scutigera spec.*);

- z třídy stonožek (Symphyla), například
Scutigera immaculata;
- z řádu šupinušek (Thysanura), například
rybenka domácí (*Lepisma saccharina*);
- z řádu chvostoskoků (Collembola), například
larvěnka obecná (*Onychiurus armatus*);
- z řádu rovnokřídých (Orthoptera), například
šváb obecný (*Blatta orientalis*),
šváb americký (*Periplaneta americana*),
Leucophaea maderae,
rus domácí (*Blattella germanica*),
cvrček domácí (*Acheta domesticus*),
krtonožka (*Gryllotalpa spec.*),
saranče stěhovavá (*Locusta migratoria migratorioides*),
Melanoplus differentialis,
saranče pustinná (*Schistocerca gregaria*);
- z řádu škvorů (Dermaptera), například
škvor obecný (*Forficula auricularia*);
- z řádu všekazů (Isoptera), například
všekaz (*Reticulitermes spec.*);
- z řádu vší (Anoplura), například
mšička (*Phylloxera vastatrix*),
dutilka (*Pemphigus spec.*),
veš šatní (*Pediculus humanus corporis*),
Haematopinus spec.,
Linognathus spec.;
- z řádu všenek (Mallophaga), například
všenka (*Trichodectes spec.*),
Damelinea spec.;
- z řádu třásnokřídých (Thysanoptera), například
třásněnka hnědonohá (*Hercinothrips femoralis*),
třásněnka zahradní (*Thrips tabaci*);
- z řádu ploštic (Heteroptera), například
kněžice (*Eurygaster spec.*),
Dysdercus intermedius,
sítěnka řepná (*Piesma quadrata*),
štěnice domácí (*Cimex lectularius*),
Rhodnius prolixus,
Triatoma spec.;

z řádu stejnokřídlých (Homoptera), například

molice zelná (*Aleurodes brassicae*),
Bemisia tabaci,
 molice skleníková (*Trialeurodes vaporariorum*),
 mšice bavlníková (*Aphis gossypii*),
 mšice zelná (*Brevicoryne brassicae*),
 mšice rybízová (*Cryptomyzus ribis*),
 mšice maková (*Doralis fabae*),
 mšice jabloňová (*Doralis pomi*),
 vlnatka krvavá (*Eriosoma lanigerum*),
 mšice (*Hyalopterus arundinis*),
Macrosiphum avenae,
Myzus spec.,
 mšice chmelová (*Phorodon humuli*),
 mšice střemchová (*Rhopalosiphum padi*),
 pidikřísek (*Empoasca spec.*),
 křísek (*Euscelis bilobatus*),
Nephotettix cincticeps,
Lecanium corni,
 puklice (*Saissetia oleae*),
Laodelphax striatellus,
Nilaparvata lugens,
Aonidiella aurantii,
 štítěnka břechťanová (*Aspidiotus hederae*),
 červec (*Pseudococcus spec.*),
 mera (*Psylla spec.*);

z řádu motýlů (Lepidoptera), například:

Pectinophora gossypiella,
 píďalka tmavoskvrnáč (*Bupalus pinarius*),
Cheimatobia brumata,
 klíněnka jabloňová (*Lithocolletis blancardella*),
 mol jabloňový (*Hyponomeuta padella*),
 předivka polní (*Plutella maculipennis*),
 bourovec prsténčitý (*Malacosoma neustria*),
 bekyně pižmová (*Euproctis chysorrhoeae*),
 bekyně (*Lymantria spec.*),
Bucculatrix thurberiella,
 listovníček (*Phyllocnistis citrella*),
 osenice (*Agrotis spec.*),
 osenice (*Euxoa spec.*),
Feltia spec.,
Earias insulana,
 šedavka (*Heliothis spec.*),
 blýskavka červivcová (*Lophygma exigua*),
 můra zelná (*Mamestra brassicae*),
 můra sosnoka (*Penolis flammea*),
Prodenia litura,
Spodoptera spec.,
Trichoplusia ni,
Carpocapsa pomonella,
 bělásek (*Pieris spec.*),
Chilo spec.,
 zavíječ kukuřičný (*Pyrausta nubilalis*),
 mol moučný (*Ephestia kuehniella*),

zavíječ voskový (*Galleria mellonella*),
obaleč (*Cacoecia podana*),
Cepus reticulana,
Choristoneura fumiferana,
Glysis ambiguella,
Homona magnanima,
obaleč dubový (*Tortrix viridana*);

z řádu brouků (*Coleoptera*), například

červotoč proužkovaný (*Anobium punctatum*),
korovník (*Rhizopertha dominica*),
Bruchidius obtectus,
zrnokaz (*Acanthoscelides obtectus*),
tesářík krovový (*Hylotrupes bajulus*),
bázlivec olšový (*Agelastica alni*),
mandelinka bremborová (*Leptinotarsa decemlineata*),
mandelinka řeřišnicová (*Phaedon cochleariae*),
Diabrotica spec.,
dřepčík olejkový (*Psylliodes chrysocephala*),
Epilachna varivestis,
meločlenec (*Atomaria spec.*),
lesák skladištní (*Oryzaephilus surinamensis*)
květopas (*Anthonomus spec.*),
pilous (*Sitophilus spec.*),
lelokonosec rýhovaný (*Otiorrhynchus sulcatus*),
Cosmopolites sordidus,
krytonosec šesulový (*Geuthorrhynchus assimilis*),
Hypera postica,
kožojed (*Dermestes spec.*),
Trogoderma spec.,
rušník (*Anthrenus spec.*),
kožojed (*Attagenus spec.*),
hrbohlav (*Lyctus spec.*),
blýskáček řepkový (*Meligethes aeneus*),
vrtavec (*Ptinus spec.*),
vrtavec plstnatý (*Niptus hololeucus*),
Gibbium psyllioides,
potemník (*Tribolium spec.*),
potemník moučný (*Tenebrio molitor*),
kovařík (*Agriotes spec.*),
Conoderus spec.,
chroust obecný (*Melolontha melolontha*),
chroustek letní (*Amphimallon solstitialis*),
Gastelytra zealandica;

z řádu blanokřídlých (*Hymenoptera*), například

hřebenule (*Diprion spec.*),
pilatka (*Hoplocampa spec.*),
mravenec (*Lasius spec.*),
Monomorium pharaonis,
sršeň (*Vespa spec.*),

z řádu dvoukřídlých (Diptera), například

komár (*Aedes spec.*),
anofeles (*Anopheles spec.*),
komár (*Culex spec.*),
octomilka obecná (*Drosophila melanogaster*),
moucha (*Musca spec.*),
slunilka (*Fannia spec.*),
bzučivka obecná (*Calliphora erythrocephala*),
bzučivka (*Lucilia spec.*),
Chrysomyia spec.,
Cuterebra spec.,
střeček (*Gastrophilus spec.*),
Hyppobosca spec.,
bodalka (*Stomoxys spec.*),
střeček (*Oestrus spec.*),
střeček (*Hypoderma spec.*),
ovád (*Tabanus spec.*),
Tannia spec.,
muchnice zahradní (*Bibio hortulanus*),
bzunka ječná (*Oscinella frit*),
Phorbia spec.,
květilka řepná (*Pegomya hyoscyami*),
vrtule obecná (*Ceratitis capitata*),
Dacus oleae,
tiplice bahenní (*Tipula paludosa*);

z řádu Siphonaptera, například

blecha morová (*Xenopsylla cheopis*),
blecha (*Ceratophyllus spec.*);

z řádu Arachnida, například

Scorpio maurus,
snovačka (*Latrodectus mactans*);

z řádu roztoců (Acarina), například

zákožka svrabová (*Acarus siro*),
klíšťák (*Argas spec.*),
Ornithodoros spec.,
čmelík kuří (*Dermanyssus gallinae*),
vlnovník rybízový (*Eriophyes ribis*),
Phyllocoptura oleivora,
klíšť (*Boophilus spec.*),
piják (*Rhipicephalus spec.*),
piják (*Amblyomma spec.*),
Hyalomma spec.,
klíště (*Ixodes spec.*),
prašivka (*Psoroptes spec.*),
strupovka (*Chorioptes spec.*),
Sarcoptes spec.,
roztocík (*Tarsonemus spec.*),
sviluška rybízová (*Bryobia praetiosa*),
sviluška (*Panonychus spec.*),
sviluška (*Tetranychus spec.*).

Nové účinné látky se mohou převádět na obvyklé prostředky, jako jsou roztoky, emulze, suspenze, prášky, pěny, pasty, granuláty, aerosoly, přírodní a syntetické látky impregnované účinnými látkami, malé částice obalené polymerními látkami a obalovací hmoty pro osivo, dále na prostředky se zápalnými přísadami, jako jsou kouřové patrony, kouřové dózy, kouřové spirály apod., jakož i na prostředky ve formě koncentrátů účinné látky pro rozptýl mlhou za studena nebo za tepla.

Tyto prostředky se připravují známým způsobem, například smísením účinné látky s plnidly, tedy kapalnými rozpouštědly, zkapalněnými plyny nacházejícími se pod tlakem nebo/a pevnými nosnými látkami, popřípadě za použití povrchově aktivních činidel, tedy emulgátorů nebo/a dispergátorů nebo/a zpěňovacích činidel.

V případě použití vody jako plnidla je možno jako pomocná rozpouštědla používat například také organická rozpouštědla. Jako kapalná rozpouštědla přicházejí v podstatě v úvahu: aromáty, jako xylén, toluén nebo alkylnaftaleny, chlorované aromáty nebo chlorované alifatické uhlovodíky, jako chlorbenzeny, chloretyleny nebo metylenchlorid, alifatické uhlovodíky, jako cyklohexan nebo parafinické uhlovodíky, například ropné frakce, alkoholy, jako butanol nebo glykol, jakož i jejich étery a estery, dále ketony, jako aceton, metyletylketon, metylisobutylketon, nebo cyklohexanon, silně polární rozpouštědla, jako dimetylformamid a dimetylsulfoxid, jakož i voda.

Zkapalněnými plynými plnidly nebo nosnými látkami se míní takové kapaliny, které jsou za normální teploty a atmosférického tlaku plyné, například aerosolové propelanty, jako halogenované uhlovodíky, jakož i butan, propan, dusík a oxid uhlíčitý. Jako pevné nosné látky přicházejí v úvahu: přírodní kamenné moučky, jako kaoliny, alúminy, mastek, křída, křemen, attapulgit, montmorillonit, nebo křemelina, a syntetické kamenné moučky, jako vysoce disperzní kyselina křemičitá, oxid hlinitý a křemičitany.

Jako pevné nosné látky pro přípravu granulátů přicházejí v úvahu drcené a frakcionované přírodní kamenné materiály, jako vápenec, mramor, pemza, sepiolit a dolomit, jakož i syntetické granuláty z anorganických a organických mouček a granuláty z organického materiálu, jako z pilin, skořápek kokosových ořechů, kukuřičných palic a tabákových stonků.

Jako emulgátory nebo/a zpěňovací činidla přicházejí v úvahu neionogenní a anionické emulgátory, jako polyoxyetylenestery mastných kyselin, polyoxyetylenétery mastných alkoholů, například alkylarylpolyglykolétery, alkylsulfonáty, alkylsulfáty, arylsulfonáty a hydrolyzáty bílkovin, a jako dispergátory, například lignin, sulfitové odpadní louhy a metylcelulóza.

Prostředky podle vynálezu mohou obsahovat adheziva, jako karboxymethylcelulózu, přírodní a syntetické práškové, zrnité nebo latexovité polymery, jako arabskou gumu, polyvinylalkohol a polyvinylacetát.

Dále mohou tyto prostředky obsahovat barviva, jako anorganické pigmenty, například oxid železitý, oxid titaničitý a ferrokyanidovou modř, a organická barviva, jako alizarinová barviva a kovová azoftalocyaninová barviva, jakož i stopové prvky, například soli železa, manganu, boru, mědi, kobaltu, molybdenu a zinku.

Koncentráty obsahují obecně mezi 0,1 až 95 % hmotnostními účinné látky, s výhodou pak mezi 0,5 až 90 % hmotnostními účinné látky.

Účinné látky podle vynálezu se mohou používat ve formě obchodních preparátů, jakož i v aplikačních formách připravených z těchto preparátů ve směsi s dalšími účinnými látkami, jako jsou insekticidy, návnady, sterilizační prostředky, akaricidy, nematocidy, fungicidy, látky regulující růst nebo herbicidy.

K insekticidům náleží například estery fosforečné kyseliny, estery karboxylové kyseliny, chlorované uhlovodíky, fenylmočoviny, látky produkované mikroorganismy apod.

Účinné látky podle vynálezu se mohou dále používat ve formě preparátů obvyklých na trhu jakož i v aplikačních formách připravených z těchto preparátů ve směsi se synergicky účinnými látkami. Synergicky účinnými látkami jsou takové sloučeniny, které zvyšují účinek účinných látek, aniž by přidávaná synergicky účinná látka musela být sama aktivní.

Obsah účinných látek v aplikačních formách připravovaných z preparátů obvyklých na trhu může kolísat v širokých mezích. Koncentrace účinné látky v aplikačních formách může činit od 0,000 000 1 až do 100 % hmotnostních účinné látky, výhodně se však pohybuje mezi 0,000 1 a 1 % hmotnostním.

Aplikace se provádí obvyklým způsobem, který je přizpůsoben aplikačním formám.

Při používání proti škůdcům v oblasti hygieny a proti skladištním škůdcům se účinné látky vyznačují vynikajícím reziduálním účinkem na dřevě a hlině jakož i dobrou stabilitou na vápenných podkladech.

Účinné látky podle vynálezu jsou vhodné také k boji proti ektoparazitům a endoparazitům při držení zvířete a při pěstování dobytka, přičemž se potíráním škůdců mohou dosáhnout lepší výsledky, jako například vyšší doživosti, zvýšené hmotnosti, delší životnosti atd.

Aplikace účinných látek podle vynálezu ve veterinárním sektoru se provádí známým způsobem, jako orálně, například ve formě tablet, kapslí, nápojů, granulátů, dermálně například ve formě koupelí k ponožování, postřiků, nálevů (pour-on a spot-on) a pudrováním, jakož i parenterálně, například ve formě injekcí.

Jako již bylo uvedeno převyšují nové účinné látky získané podle vynálezu ve svém účinku známé účinné látky.

Účinnost účinných látek podle vynálezu je ilustrována následujícími příklady. Jako srovnávací sloučeniny se ve všech případech používá již známého 0,0-dietyl-0-(1-kyanetyl)-esteru ditiiofosforečné kyseliny.

P ř í k l a d A

Test na blýskavku (*Laphygma frugiperda*)

rozpouštědlo: 3 díly hmotnostní acetonu

emulgátor: 1 díl hmotnostní alkylarylpolyglykoléteru

K získání vhodného účinného prostředku se smísí 1 díl hmotnostní účinné látky s uvedeným množstvím rozpouštědla a s uvedeným množstvím emulgátoru a koncentrát se zředí vodou na požadovanou koncentraci.

Listy kapusty (*Brassica oleracea*) se ošetří ponořením do účinného prostředku požadované koncentrace. Potom se obsadí housenkami blýskavky (*Laphygma frugiperda*) dokud jsou listy ještě vlhké.

Po požadované době se určí mortalita v %. Přitom znamená 100 % stav, kdy byly všechny housenky usmrceny. 0 % znamená stav, kdy žádná z housenek nebyla usmrcena.

Při tomto testu vykazovala po 3 dnech srovnávací sloučenina při koncentraci účinné látky 0,1 % stupeň mortality 0 %, zatímco za stejných podmínek vykazovaly například sloučeniny z příkladů provedení č. 1, 2, 7, 8, 11, 12, 14, 15, 17, 18, 24, 25, 26, 28, 29, 32, 34, 36, 38, 41, 42 a 43 stupeň mortality 100 %.

P ř í k l a d B

Test na resistantní kmen svilušky snovací (*Tetranychus urticae*)

rozpouštědlo: 3 díly hmotnostní acetonu

emulgátor: 1 díl hmotnostní alkylarylpolyglykoléteri

K získání vhodného účinného prostředku se smísí 1 díl hmotnostní účinné látky s uvedeným množstvím rozpouštědla a s uvedeným množstvím emulgátoru a koncentrát se zředí vodou na požadovanou koncentraci.

Rostliny fazolu (*Phaseolus vulgaris*), které jsou silně napadeny všemi vývojovými stádii svilušky snovací (*Tetranychus urticae*), se ošetří ponořením do účinného přípravku žádané koncentrace.

Po požadovaném čase se určí mortalita v %. Přitom znamená 100 % stav, kdy byly všechny svilušky usmrceny, 0 % znamená stav, kdy žádná sviluška nebyla usmrcena.

Při tomto testu vykazovala po 2 dnech srovnávací sloučenina při koncentraci účinné látky 0,1 % mortalitu 0 %, zatímco za stejných podmínek vykazovaly například následující sloučeniny z příkladů provedení č. 1, 11, 12, 14, 17, 18, 24, 25, 26, 32, 34, 36, 38 a 43 mortalitu 100 %.

P ř í k l a d C

Test mezní koncentrace - půdní hmyz

Pokusný hmyz: larvy květilky (*Phorbia antiqua*) - v půdě

rozpouštědlo: 3 díly hmotnostní acetonu

emulgátor: 1 díl hmotnostní alkylarylpolyglykoléteri

K získání vhodného účinného přípravku se smísí 1 díl hmotnostní účinné látky s uvedeným množstvím rozpouštědla, přidá se uvedené množství emulgátoru a koncentrát se zředí vodou na požadovanou koncentraci.

Účinný přípravek se důkladně promísí s půdou. Přitom nehraje koncentrace účinné látky v přípravku prakticky žádnou roli, rozhodující je pouze množství účinné látky na jednotku objemu půdy, které se udává v ppm (= mg/litr). Ošetřená půda se naplní do květináčů a květináče se ponechají stát při teplotě místnosti.

Po 24 hodinách se do takto ošetřené půdy umístí exempláře pokusného hmyzu a po dalších 2 až 7 dnech se určí stupeň účinku účinné látky spočítáním mrtvých a živých exemplářů pokusného hmyzu a stav se vyjádří v %. Účinek je 100%, když jsou všechny exempláře pokusného hmyzu usmrceny, a 0%, když žije stejný počet exemplářů pokusného hmyzu jako v případě neošetřené kontroly.

Při tomto testu vykazuje srovnávací sloučenina při koncentraci účinné látky 5 ppm 0% mortalitu, zatímco sloučeniny z příkladů provedení č. 1, 17, 18, 29, 32, 34, 36, 38 a 43 vykazují 100% mortalitu.

P ř í k l a d D

Test s parazitujícími larvami bzučivky

rozpouštědlo: 35 dílů hmotnostních etylénpolyglykolmonometyléteri
 emulgátor: 35 dílů hmotnostních nonylfenolpolyglykoléteri

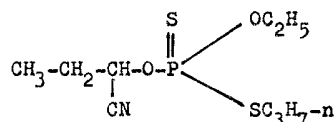
K získání vhodného účinného přípravku se smísí 30 dílů hmotnostních příslušné aktivní látky s uvedeným množstvím rozpouštědla, které obsahuje shora uvedený podíl emulgátoru a takto získaný koncentrát se zředí vodou na požadovanou koncentraci.

Asi 20 larev bzučivky (*Lucilia cuprina*) se přenesou do zkumavky obsahující asi 2 ml koňské svaloviny. Na toto koňské maso bylo aplikováno 9,5 ml účinného přípravku. Po 24 hodinách se určí stupeň mortality v %. Přitom znamená 100 % stav, kdy byly usmrceny všechny larvy, 0 % znamená stav, kdy žádná z larev nebyla usmrcena.

Při tomto testu vykazují při koncentraci účinné látky 100 ppm například sloučeniny z příkladů provedení 1, 14, 17, 18, 19, 29, 32, 34, 36, 37 a 43 100% mortalitu.

Postup podle vynálezu objasňují následující příklady provedení:

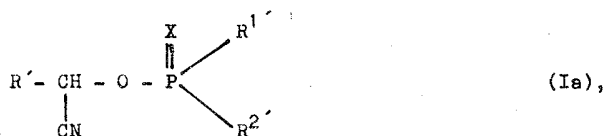
P ř í k l a d 1



11,6 g (0,2 mol) propanalu, 43,7 g (0,2 mol) 0-etyl-S-propyldiesterchloridu ditiiofosforečné kyseliny a 1,2 g tetrabutylamoniumbromidu se předloží v 300 ml hexanu a při vnitřní teplotě mezi 0 a 10 °C se přikape roztok 11,2 g (0,23 mol) kyanidu sodného ve 20 ml vody za silného míchání. Po ukončení tohoto přídavku se reakční teplota pomalu zvýší na 20 °C a reakční směs se dále míchá až do ukončení reakce.

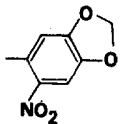
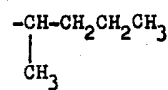
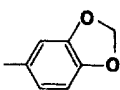
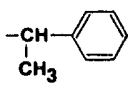
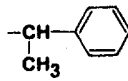
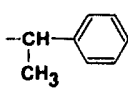
Potom se vodná fáze oddělí, organická fáze se dvakrát promyje vždy 100 ml vody a vysuší se síranem sodným. Po odpaření rozpouštědla ve vakuu vodní vývěvy a po oddestilování málo těkavých složek při 50 °C/300 Pa se ve formě olejovitého zbytku získá 50,5 g (95 % teorie) 0-etyl-0-(1-kyanpropyl)-S-propylesteru ditiiofosforečné kyseliny o indexu lomu $n_D^{20} = 1,5120$.

Analogickým způsobem jako je popsán shora se mohou vyrobit sloučeniny obecného vzorce Ia

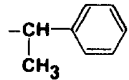
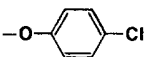
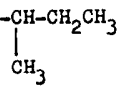
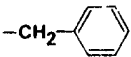


které jsou uvedeny v následující tabulce:

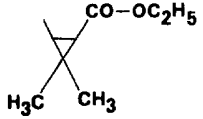
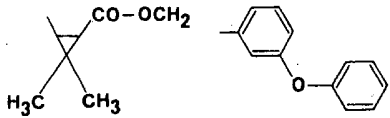
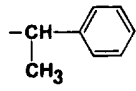
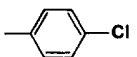
T a b u l k a .

Príklad číslo	R'	R ^{1'}	R ^{2'}	X	index lomů (n _D ²⁰)
2	-CH ₂ -SCH ₃	-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,533 6
3	-C ₃ H ₇ -iso	-SC ₃ H ₇ -n	-NH-C ₃ H ₇ -iso	S	1,516 0
4		-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,576 2
6	-C ₃ H ₇ -iso	-OCH ₂ CF ₃	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,479 9
7		-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,495 0
8	-CH ₂ OCH ₃	-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,510 9
9		-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,548 0
10	-C ₃ H ₇ -iso	-OC ₂ H ₅	-SCH ₂ - 	S	1,541 2
11		-S-CH-CH ₂ CH ₃ CH ₃	-C ₂ H ₅	S	1,549 6
12		-SC ₃ H ₇ -n	-CH ₃	S	1,558 3
13		-SC ₃ H ₇ -n	-CH ₂ Cl	S	1,561 8

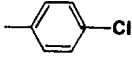
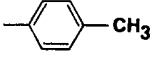
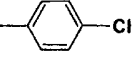
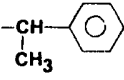
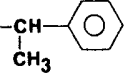
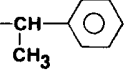
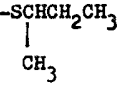
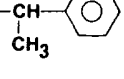
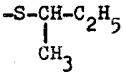
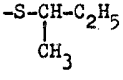
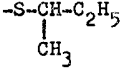
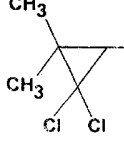
Pokrečování tabulky

Příklad číslo	R'	R ^{1'}	R ^{2'}	X	index lomu (n _D ²⁰)
14		-C ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	O	1,515 5
15		-C ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,513 5
16	-C ₃ H ₇ -iso	-OC ₂ H ₅		S	1,521 5
17		-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,497 7
18	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,495 0
19	-(CH ₂) ₃ -CH ₃	-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,494 4
20	-(CH ₂) ₉ -CH ₃	-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,489 0
21		-OC ₂ H ₅	-SC ₂ H ₇ -n	S	1,540 2
22		-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,534 0
23	-CH=CH ₂	-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,533 7
24		-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,564 3
25	-C(CH ₃) ₃	-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,501 8

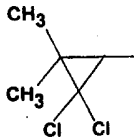
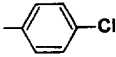
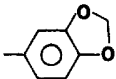
Pokračování tabulky

Příklad číslo	R'	R ^{1'}	R ^{2'}	X	index lomu (n _D ²⁰)
26		-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,500 3
27		-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,548 3
28	H	-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,510 1
29	-CH ₃	-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,504 0
30		-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,566 5
31		-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,551 5
32	-C ₃ H ₇ -iso	-SC ₃ H ₇ -n	-CH ₃	S	1,518 0
34	-C ₃ H ₇ -iso	-S-CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₃	-C ₂ H ₅	S	1,515 0
35	-C ₃ H ₇ -iso	-OC ₂ H ₅	-NH-C ₃ H ₇ -iso	S	1,456 7
36	-C ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,503 5
37	-CH=CH-CH ₃	-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,529 0
38		-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,541 0
40		-OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	S	1,543 1

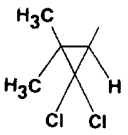
Pokračování tabulky

Příklad číslo	R'	R ¹ '	R ² '	X	index lomu (n _D ²⁰)
41		-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,555 9
42		-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,543 6
43	-C ₃ H ₇ -iso	-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,499 0
44		-OCH ₂ CF ₃	-CH ₃	S	1,519 5
45		-SCH ₃	-N(CH ₃) ₂	S	1,545 3
46		-SC ₃ H ₇ -n	-SCH ₂ CH ₂ SC ₂ H ₅	S	1,572 0
47		-OC ₂ H ₅		S	1,550 0
48		-OC ₂ H ₅	-SCH ₂ CH ₂ SC ₂ H ₅	S	1,564 0
49	-CH ₃		-C ₂ H ₅	S	1,522 6
50	-C ₂ H ₅		-C ₂ H ₅	S	1,517 0
51	-CH=CH-CH ₃		-C ₂ H ₅	S	1,525 0
53		-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	O	1,470 3

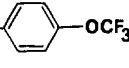
Pokračování tabulky

Příklad číslo	R	R ¹	R ²	X	index lomů (n _D ²⁰)
54		-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	S	1,510 3
56	-C(CH ₃) ₃	-S-CH-C ₂ H ₅ CH ₃	-C ₂ H ₅	S	1,513 0
57		-S-CH-C ₂ H ₅ CH ₃	-C ₂ H ₅	S	1,521 8
58		-S-CH-C ₂ H ₅ CH ₃	-C ₂ H ₅	S	1,564 3
59	-C ₃ H ₇ -n	-S-CH-C ₂ H ₅ CH ₃	-C ₂ H ₅	S	1,508 3
60	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	-S-CH-C ₂ H ₅ CH ₃	-C ₂ H ₅	S	1,504 0
61	-(CH ₂) ₃ -CH ₃	-S-CH-C ₂ H ₅ CH ₃	-C ₂ H ₅	S	1,503 5
62	-CH ₂ -OCH ₃	-S-CH-C ₂ H ₅ CH ₃	-C ₂ H ₅	S	1,526 0
63		-S-CH-C ₂ H ₅ CH ₃	-C ₂ H ₅	S	1,566 8
64	-CH ₃	-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	O	1,460 0
65	-C ₃ H ₇ -i	-OC ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	O	1,456 5
66	-C ₃ H ₇ -i	-S-CH-C ₂ H ₅ CH ₃	-C ₂ H ₅	O	1,480 5
67	-C ₃ H ₇ -i	-SC ₃ H ₇ -n	-C ₂ H ₅	S	1,508 8

Pokračování tabulky

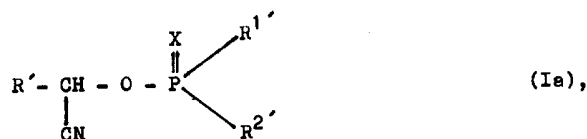
Příklad číslo	R'	R ¹ '	R ² '	X	index lomu (n _D ²⁰)
68	-H	$\begin{array}{c} \text{-S-CH-C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-C ₂ H ₅	S	1,535 2
69	-C ₃ H ₇ -i	-S-C ₃ H ₇ -i	-C ₂ H ₅	S	1,506 9
70	-C ₃ H ₇ -i	$\begin{array}{c} \text{-S-CH-C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		S	1,597 0
71	-C ₃ H ₇ -i	$\begin{array}{c} \text{-S-CH-C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-CH ₃	S	1,507 8
72	-C ₃ H ₇ -i	-S-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	S	1,510 2
73	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ 	$\begin{array}{c} \text{-S-CH-C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃	S	1,546 0
74	 -OCF ₃	$\begin{array}{c} \text{-S-CH-C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C ₂ H ₅	S	1,509 7
75		$\begin{array}{c} \text{-S-CH-C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C ₂ H ₅	S	1,518 2
76	 -OCF ₃	C ₂ H ₅ O	S-C ₃ H ₇ -n	S	1,508 2
77	 -OCF ₃	C ₂ H ₅ O	SC ₃ H ₇ -n	O	1,472 0
78	CH ₂ -N(CH ₃) ₂	$\begin{array}{c} \text{S-CH-C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C ₂ H ₅	S	1,539 7
79	CH ₂ -N(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅ O	SC ₃ H ₇ -n	S	1,544 3

Pokračování tabulky

Příklad číslo	R'	R ¹	R ²	X	index lomu (n _D ²⁰)
80	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{S}-\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C ₂ H ₅	S	1,505 3
81	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 	C ₂ H ₅ O	SC ₃ H ₇ -n	S	
82	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 	C ₂ H ₅ O	SC ₃ H ₇ -n	S	

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

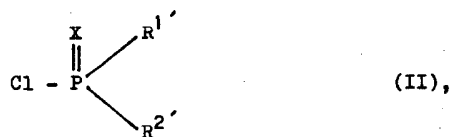
1. Insekticidní a akaricidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden kyselinový ester fosforečné kyseliny obecného vzorce Ia



v němž

- R' znamená vodík nebo popřípadě metoxyskupinu, metylthioskupinu nebo dimethylaminoskupinu substituovanou alkylovou skupinou s 1 až 10 atomy uhlíku, alkenylovou skupinou se 2 až 5 atomy uhlíku, popřípadě chlorem nebo/e metylovou skupinou, alkoxykarbo-nylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylové části nebo fenoxymetyloxykarbo-nylovou skupinou substituovanou cykloalkylovou skupinou se 3 až 6 atomy uhlíku, popř. chlorem nebo trifluormetoxyskupinou substituovanou fenylalkylovou skupinou s 1 až 2 atomy uhlíku v alkylové části, popřípadě chlorem, nitroskupinou, metylovou skupinou nebo trifluormetoxyskupinou nebo/e metyldioxykupinou substituovanou fenylovou skupinou nebo tienylovou skupinou nebo pyridylovou skupinou,
- R¹ znamená popřípadě fluorem nebo chlorem substituovanou alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkylthioskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
- R² znamená popřípadě halogenem substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě ethylthioskupinou substituovanou alkylthioskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, fenylou skupinou, popřípadě halogenem substituovanou fenoxyskupinu, benzyloxykupinu nebo alkylamino skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, a
- X znamená kyslík nebo síru.

2. Způsob výroby účinné složky podle bodu 1, obecného vzorce Ia, vyznačující se tím, že se nechají reagovat chloridy fosforečné kyseliny obecného vzorce IIa



v němž

R^1 a R^2 mají význam uvedený v bodě 1 a

X znamená kyslík nebo síru,

a aldehydy obecného vzorce IIIa



v němž

R' má význam uvedený v bodě 1,

v přítomnosti ekvimolárních množství kyslidů rozpustných ve vodě, v přítomnosti katalyzátoru, v přítomnosti vody a rozpouštědla nemísitelného s vodou ze skupiny uhlovodíků při teplotách mezi 0 a 80 °C.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že se jako katalyzátorů používá tetraalkyl- a trialkylfenylalkylamoniových solí, ve kterých alkylové zbytky obsahují 1 až 10 atomů uhlíku a alkylová část fenylalkylového zbytku obsahuje 1 až 4 atomy uhlíku.