



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 07 C 149/46
C 07 C 148/00
A 61 K 31/095
A 61 K 31/215

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪ 644 844

⑳ Gesuchsnummer: 6732/79

㉓ Inhaber:
Sandoz AG, Basel

㉒ Anmeldungsdatum: 19.07.1979

㉓ Priorität(en): 31.07.1978 US 929424

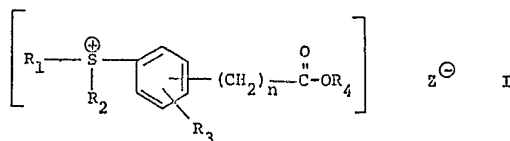
㉔ Patent erteilt: 31.08.1984

㉕ Patentschrift
veröffentlicht: 31.08.1984

㉗ Erfinder:
Faizulla Gulamhusein Kathawala, Mountain
Lakes/NJ (US)

⑤④ Carboxy(phenyl oder tolyl)-sulfoniumsalze, ihre Herstellung sowie pharmazeutische Zusammensetzungen die sie enthalten.

⑤⑦ Verbindungen der Formel



in der

R₁ = (C₈-C₂₄)Alkyl,

R₂ = (C₁-C₆)Alkyl oder nichtsubstituiertes oder substituiertes Phenyl,

R₃ = Wasserstoff, Halogen, (C₁-C₃)Alkyl oder Alkoxy,

R₄ = Wasserstoff, (C₁-C₆)Alkyl,

n = 0 oder 1 ist und

Z[⊖] = ein Anion bedeutet, das ein pharmazeutisch akzeptables nicht-giftiges Salz mit dem entsprechenden Kation bildet,

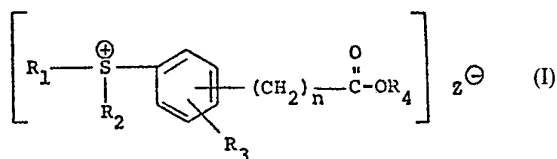
wobei R₂ Alkyl bedeutet, wenn R₄ = Wasserstoff ist.

Die Sulfoniumverbindungen werden erhalten, indem entsprechende Alkylthio- oder Phenylthio-phenylverbindungen mit Alkylhalogeniden in Anwesenheit eines Metallsalzes oder mit einem Trialkyloxoniumtetrafluorborat alkyliert werden, wonach das resultierende Anion nach Anionwechsellmethoden ersetzt werden kann.

Die Verbindungen sind wirksam gegen Fettsucht.

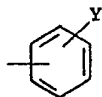
PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindung der Formel (I)



in der

R_1 (C_8 - C_{24})Alkyl ist,
 R_2 (C_1 - C_6)Alkyl ($=R'_2$) oder nichtsubstituiertes oder substituiertes Phenyl der Formel



ist, worin Y Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom, oder (C_{1-4})Alkyl oder Alkoxy bedeutet,

R_3 Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom, (C_{1-3})Alkyl oder Alkoxy,

R_4 Wasserstoff oder (C_{1-6})Alkyl ($=R'_4$) ist,
 n 0 oder 1 bedeutet, und

Z^{\ominus} ein Anion bedeutet, das ein pharmazeutisch akzeptables, nichtgiftiges Salz mit dem entsprechenden Kation bildet, wobei R_2 Alkyl bedeutet, wenn R_4 Wasserstoff ist.

2. Verbindung gemäss Anspruch 1, worin R_1 (C_{10-20})Alkyl ist.

3. Verbindung gemäss Anspruch 1, worin R_2 (C_{1-6})Alkyl oder nichtsubstituiertes Phenyl ist.

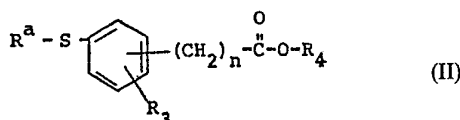
4. Verbindung gemäss Anspruch 1, worin R_3 Wasserstoff ist.

5. Verbindung gemäss Anspruch 1, worin der Carboxyrest und das Sulfoniumion in ortho- oder para-Stellung zueinander an den Phenylring gebunden sind.

6. Verbindung gemäss Anspruch 1, worin R_4 (C_{1-6})Alkyl ist.

7. ([o-Carbäthoxy]phenyl)-(n-propyl)(n-octadecyl)sulfoniumtetrafluorborat als Verbindung nach Anspruch 1.

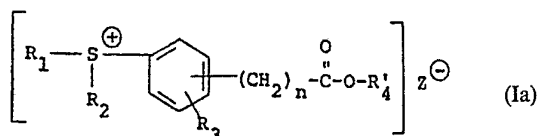
8. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel (II)



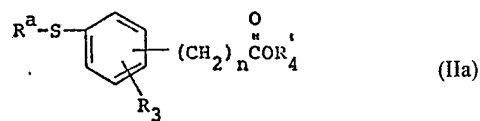
in der

R^a entweder R_1 oder R_2 ist und R_3 , R_4 und n die in Anspruch 1 erwähnten Bedeutungen haben,
 mit einem Alkylierungsmittel umgesetzt wird, das einen Alkylrest R_1 überträgt, wenn R^a gleich R_2 ist, oder einen in Anspruch 1 definierten Alkylrest R'_2 überträgt, wenn R^a gleich R_1 ist und die Umsetzung in Anwesenheit eines Anion Z^{\ominus} liefernden Metallsalzes stattfindet, wobei Z^{\ominus} die in Anspruch 1 erwähnte Bedeutung hat und, wenn erwünscht, das Anion Z^{\ominus} der erhaltenen Verbindung der Formel (I) durch ein anderes Anion Z^{\ominus} ersetzt wird, durch Umsetzung mit einer Säure oder einem Salz, das das einzuführende Anion enthält.

9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel (Ia)



hergestellt wird, in der R'_4 die in Anspruch 1 erwähnte Bedeutung hat, indem eine Verbindung der Formel (IIa)



in der n, R_3 und R'_4 die in Anspruch 1 erwähnten Bedeutungen haben, und R^a entweder R_1 oder R_2 ist, mit einem Alkylhalogenid der Formel (IIIa)

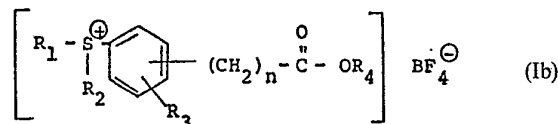


in der X Brom oder Jod ist, und R^b entweder R_1 bedeutet, wenn $R^a = R_2$ ist, oder R'_2 darstellt, wenn $R^a = R_1$ ist, in Anwesenheit eines Salzes der Formel (IV)

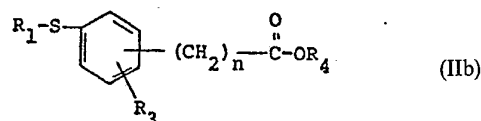


umgesetzt wird, worin Z die in Anspruch 1 erwähnte Bedeutung von Z^{\ominus} hat, und M ein Metall ist, das mit X ein Salz MX bildet.

10. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel (Ib)



hergestellt wird, indem eine alkylthioaromatische Säure bzw. ein entsprechender Ester der Formel (IIb)



in der R_1 , R_3 , R_4 und n die in Anspruch erwähnten Bedeutungen haben,
 mit einem Trialkyloxoniumtetrafluorborat der Formel (IIIb)



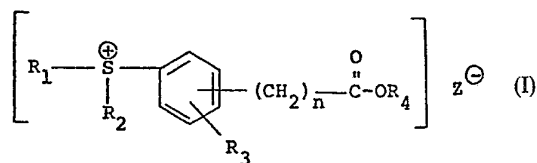
in der R'_2 die in Anspruch 1 erwähnte Bedeutung hat, umgesetzt wird.

11. Pharmazeutische Zusammensetzung, eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7 enthaltend, mit einem pharmazeutisch akzeptablen Verbindungsmittel oder Träger vermischt.

12. Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Verwendung als Wirkstoff gegen Fettsucht für die Herstellung von Arzneimitteln.

Die Erfindung betrifft Carboxy(phenyl oder tolyl)sulfoniumsalze, ihre Herstellung sowie pharmazeutische Zusammensetzungen, die sie enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel I



in der

R_1 (C_8 - C_{24})Alkyl ist,
 R_2 (C_1 - C_6)Alkyl (= R'_2) oder nichtsubstituiertes oder substituiertes Phenyl der Formel



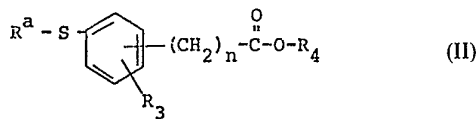
ist, worin Y Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom, oder (C_{1-4})Alkyl oder Alkoxy bedeutet,

R_3 Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom, (C_{1-3})Alkyl oder Alkoxy,

R_4 Wasserstoff oder (C_{1-6})Alkyl (= R'_4) ist,
 n 0 oder 1 bedeutet, und

Z^\ominus ein Anion bedeutet, das ein pharmazeutisch akzeptables, nichtgiftiges Salz mit dem entsprechenden Kation bildet, wobei R_2 Alkyl bedeutet, wenn R_4 Wasserstoff ist.

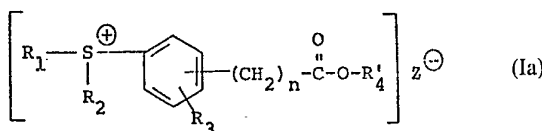
Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel II



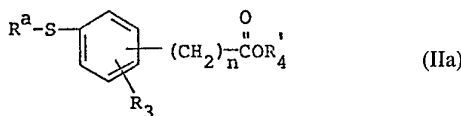
in der R^a entweder R_1 oder R_2 ist und R_3 , R_4 und n die oben erwähnten Bedeutungen haben, mit einem Alkylierungsmittel umgesetzt wird, das einen Alkylrest R_1 überträgt, wenn $R^a = R_2$ ist, oder einen oben definierten Alkylrest R'_2 überträgt, wenn $R^a = R_1$ ist, und die Umsetzung in Anwesenheit eines Anion Z^\ominus liefernden Metallsalzes stattfindet, wobei Z^\ominus die oben erwähnte Bedeutung hat und, wenn erwünscht, das Anion Z^\ominus der erhaltenen Verbindung der Formel I in ein anderes Anion Z^\ominus übergeführt wird, durch Umsetzung mit einer Säure oder einem Salz, das das einzuführende Anion enthält.

Gegenstand der Erfindung ist besonders ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass

a) eine Verbindung der Formel Ia



hergestellt wird, in der R'_4 die oben erwähnte Bedeutung hat, indem eine Verbindung der Formel IIa



in der n und R'_4 die oben erwähnten Bedeutungen haben, und R^a entweder R_1 oder R_2 ist, mit einem Alkylhalogenid der Formel IIIa

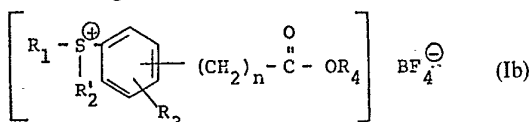


in der X Brom oder Jod ist, und R^b entweder R_1 bedeutet, wenn $R^a = R_2$ ist, oder R'_2 darstellt, wenn $R^a = R_1$ ist, in Anwesenheit eines Salzes der Formel IV

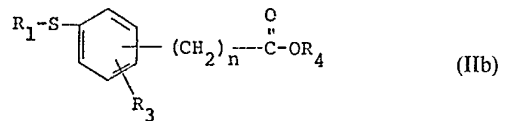


umgesetzt wird, worin Z die oben erwähnte Bedeutung von Z^\ominus hat und M ein Metall ist, das mit X ein Salz MX bildet, oder

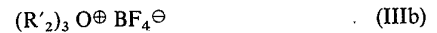
b) eine Verbindung der Formel Ib



hergestellt wird, in der R_1 , R'_2 , R_3 , n und R_4 die oben erwähnten Bedeutungen haben, indem eine alkylthioaromatische Säure der Formel IIb



in der R_1 , R_3 , R_4 und n die oben erwähnten Bedeutungen haben, mit einem Trialkyloxoniumtetrafluorborat der Formel IIIb



in der R'_2 die oben erwähnte Bedeutung hat, umgesetzt wird und, wenn erwünscht, das Anion Z^\ominus der erhaltenen Verbindung der Formel I in ein anderes Anion Z^\ominus übergeführt wird, durch Umsetzung mit einer Säure oder einem Salz, das das einzuführende Anion enthält.

Das Alkylierungsverfahren der Erfindung, besonders das Verfahren a, wird vorzugsweise bei normalen Temperaturen unter wasserfreien Bedingungen, z.B. zwischen 15 und 40° C, und in einem inerten Lösungsmittel, z.B. Nitromethan oder Toluol, ausgeführt. Dazu werden die Ausgangsverbindungen, besonders die Verbindungen IIa und IIIa, im Lösungsmittel vermischt und das Salz, z.B. der Formel IV, unter Vorsichtsmassnahmen, wie z.B. Lichtschutz, daran zugefügt. Die Umsetzung wird vorzugsweise ebenfalls in einer inerten Atmosphäre, z.B. trockenem Stickstoff, ausgeführt. Vorzugsweise wird in den meisten Fällen ein Überschuss des Alkylierungsmittels, besonders des Alkylhalogenids der Formel IIIa, verwendet, damit die Ausbeute der gewünschten Produkte erhöht wird. Das Metall im zu verwendenden Salz, z.B. der Formel IV, wird so gewählt, dass das entstehende Salz, z.B. MX, im Medium entweder unlöslich oder relativ schwer löslich ist, verglichen mit dem ursprünglich verwendeten Salz, z.B. der Formel IV. Beispiele von Salzen MZ sind Edelmetallsalze, in denen Silber ein bevorzugtes Metall ist, oder auch Quecksilber. Typische Anionen Z^\ominus , die solche Salze bilden, sind das Tetrafluorborat-, das Trifluormethylsulfonat- und das Perchloratanion. Andere Anionen, die durch Z dargestellt werden können, sind die Alkyl- und Phenylsulfonate, z.B. das Methan-, das Phenyl- und das Paratoluolsulfonatanion. Beispiele von bevorzugten Salzen der Formel IV sind Silbertrifluormethylsulfonat und besonders Silbertetrafluorborat. Das sich bildende Salz MX wird nach bekannten Methoden abgetrennt und das gewünschte Produkt wird aus der Lösungsmittelphase ebenfalls durch Anwendung von konventionellen Methoden gewonnen. Wenn eine Verbindung Ia, worin R_2 eine andere Bedeutung als Alkyl hat, gewünscht wird, wird von einer Verbindung IIIa ausgegangen, worin R^a eine andere Bedeutung als Alkyl hat, und eine Verbindung IIIa verwendet, worin R^b die Bedeutung R_1 hat.

Verfahren b wird vorzugsweise in einem inerten Lösungsmittel, besonders Methylendichlorid, bei normalen Temperaturen, besonders bei Zimmertemperatur, ausgeführt. Wenn äquivalente Mengen IIIb eingesetzt werden, werden entsprechende Verbindungen Ib erhalten, in denen R_4 Wasserstoff bedeutet. Mit einem Überschuss der Verbindung IIIb werden entsprechende Verbindungen Ib erhalten, in denen R_4 die Bedeutung R'_4 hat.

Zur Auswechslung der Anionen Z^\ominus in den gebildeten Produkten werden konventionelle Methoden angewendet. So kann z.B. eine Verbindung der Formel I'



in eine Verbindung der Formel I''



übergeführt werden, in der n, R_1 , R_2 , R_3 und R_4 die oben erwähnten Bedeutungen haben, K der kationische Teil der Verbindung I ist und Z^\ominus_a und Z^\ominus_b verschiedene Anionen Z^\ominus bedeuten.

Die Verbindungen I'' können besonders dadurch hergestellt

werden, indem eine Verbindung I' in einem polaren Lösungsmittel mit einer Säure der Formel V

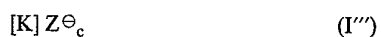


in der $\text{Z}^{\ominus}_{\text{b}}$ die oben erwähnte Bedeutung hat, bei Temperaturen von etwa 55-120° C, besonders zwischen 65 und 100° C, erhitzt wird. Die Säure V wird vorzugsweise als Überschuss zugegeben und die gewünschte Verbindung I'' wird vom nicht umgesetzten Ausgangsprodukt getrennt, indem man die verschiedenen Löslichkeitseigenschaften ausnutzt.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I' sind solche, in denen $\text{Z}^{\ominus}_{\text{a}}$ das Tetrafluorborat ist. Das polare Lösungsmittel kann Wasser und eine genügende Menge eines wasserlöslichen organischen Lösungsmittels enthalten, damit das gebildete System die Ausgangsverbindung der Formel I' lösen kann. Beispiele solcher organischer Lösungsmittel sind die niedrigen Alkanole, z.B. Methanol, Propanol und vorzugsweise Äthanol, und Dimethylacetamid und Dimethylformamid.

Der erste Schritt zur Isolierung der gewünschten Verbindung I'' kann durch Anwendung bekannter Verfahren ausgeführt werden, die die verschiedenen Löslichkeitseigenschaften des gewünschten Produktes und die der nicht umgesetzten Ausgangsprodukte ausnutzen. So kann die Isolierung in bestimmten Fällen rasch stattfinden, z.B. durch einfache Erniedrigung der Temperatur nach der Umsetzung, wodurch das gewünschte Produkt auskristallisiert, dabei von der reduzierten Löslichkeit im polaren Lösungsmittel Gebrauch machend. In anderen Fällen kann das Reaktionsgemisch konzentriert werden, wonach es einem Lösungsmittel zugegeben wird, aus dem entweder das gewünschte Produkt oder das ungewünschte Ausgangsmaterial selektiv auskristallisiert. Auch kann das Reaktionsgemisch nach bekannten Standardmethoden chromatographiert werden oder einem Anionwechsel mit Harzen unterworfen werden.

Eine andere sehr bequem ausführbare Anionwechselmethode besteht darin, dass man eine Verbindung der Formel I'''



in eine Verbindung der Formel I''V



transformiert, indem man sie mit einer Verbindung der Formel VI



in einem polaren Lösungsmittel umsetzt. K hat dabei die oben erwähnte Bedeutung, M_0 ist ein Metallkation und $\text{Z}^{\ominus}_{\text{c}}$ und $\text{Z}^{\ominus}_{\text{d}}$ sind verschiedene Anione Z^{\ominus} . M_0 , $\text{Z}^{\ominus}_{\text{c}}$ und $\text{Z}^{\ominus}_{\text{d}}$ werden so gewählt, dass das Salz $\text{M}_0 \text{Z}^{\ominus}_{\text{c}}$ im Lösungsmittel weniger löslich ist als die Verbindung der Formel I''V und die Verbindung VI besser löslich ist als das zu bildende Salz $\text{M}_0 \text{Z}^{\ominus}_{\text{d}}$.

Dieses Verfahren wird vorzugsweise in einer wässrigen Lösung bei Temperaturen von 50-120° C, besonders zwischen 80 und 100° C, und vorzugsweise mit einem Überschuss der Verbindung der Formel VI ausgeführt. Dabei wird ein wasserenthaltendes organisches Lösungsmittel verwendet, ähnlich zusammengesetzt wie das oben erwähnte, das Äthanol enthält, was gewöhnlich als organische Komponente in solchen Lösungsmittelsystemen bevorzugt wird.

Eine beispielhafte bevorzugte Verfahrensweise besteht darin, dass von einer Verbindung I''', in der $\text{Z}^{\ominus}_{\text{c}}$ das Tetrafluorboratanion ist, und von einem Salz, in dem M_0 Kalium bedeutet, ausgegangen wird und das unlösliche Kaliumtetrafluorborat gebildet wird, was vom Reaktionsgemisch durch seine Unlöslichkeit im wässrigen organischen Lösungsmittelsystem abgetrennt werden kann. Dabei bleibt die gewünschte Verbindung I im Lösungsmittelsystem gelöst und kann davon und von allen darin enthaltenen anderen Umsetzungsprodukten und Ausgangsmaterialien in bekannter Weise isoliert werden. Auch können andere bekannte Anionwechselverfahren verwendet werden, wie solche mit Harzen, speziell wenn sie eine bequeme Methode darstellen, die die gewünschten Produkte von den Umsetzungsprodukten und den Ausgangsmaterialien in den oben

beschriebenen Verfahren trennt. Die Harze sind bekannt. Wenn man den ersten Schritt zur Isolierung der gewünschten Produkte nach einem Ionwechselverfahren, wie das z.B. nach dem Verfahren durch Chromatographie ausgeführt wird, vornimmt, können dazu die Dünnschicht- oder die Säulenchromatographie angewendet werden. Typische chromatographische Mittel für solchen Gebrauch sind bekannt, z.B. Silicagel.

Die letzte Reinigungsstufe der gewünschten Verbindungen der Formel I nach dem Anionwechselverfahren kann mit konventionellen Techniken, wie Kristallisation, Präzipitation und Vakuumdestillation, ausgeführt werden.

Die Ausgangsprodukte und die Reagenzien, die nach den oben beschriebenen Umsetzungen verwendet werden, z.B. die Verbindungen IIa, IIb, IIIa, IIIb, IV und V sind entweder bekannt oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel I besitzen pharmakologische Aktivität in Tieren und können als Wirkstoffe gegen Fettsucht für die Herstellung von Arzneimitteln verwendet werden. Sie erschweren in Säugetieren den Übergang von Glukose ins Blut.

Für die Bekämpfung der Fettsucht beträgt eine angemessene tägliche Dosis 60-3000 mg, zweckdienlich in Teilmengen von 15 bis 1500 mg, zwei- bis viermal täglich, oder in verzögerter Abgabeform verabreicht.

Die Verbindungen der Formel I können mit konventionellen pharmazeutisch verträglichen Verdünnungsmitteln oder Trägern und gegebenenfalls mit anderen Hilfsmitteln vermischt und vorzugsweise oral, z.B. in Form von Tabletten oder Kapseln, verabreicht werden.

Bevorzugte Bedeutungen der Gruppe R_1 - R_4 sind die folgenden:
 $\text{R}_1 = (\text{C}_{10}$ - C_{20})Alkyl, besonders (C_{12} - C_{18})Alkyl,
 $\text{R}_2 =$ Alkyl oder nichtsubstituiertes Phenyl, besonders Alkyl,
 $\text{R}_3 =$ Wasserstoff,

der Carboxylrest und das Sulfoniumion sind in ortho- oder in para-Stellung zueinander an den Phenylring gebunden,

$\text{R}_4 =$ Alkyl, besonders Äthyl, und
 $n = 0$.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, in welchen die bevorzugten Bedeutungen, die oben erwähnt werden, kombiniert sind.

Bevorzugte Salze sind z.B. das Tetrafluorborat, Perchlorat, Methan-, Phenyl- und p-Toluolsulfonat.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind ([o-Carbäthoxy]phenyl)(n-propyl)(n-octadecyl)sulfoniumtetrafluorborat; ([o-Carbäthoxy]phenyl)(n-propyl)(n-octadecyl)sulfonium-p-toluolsulfonat, und (p-[α-Carbäthoxy]toluyl)(n-tetradecyl)(phenyl)sulfoniumtetrafluorborat.

Die folgenden Beispiele illustrieren die Erfindung. Alle Temperaturen sind in Celsiusgraden und die Zimmertemperatur ist eine Temperatur zwischen 20 und 30° C.

Beispiel 1

([o-Carbäthoxy]phenyl)(n-propyl)(n-octadecyl)sulfoniumtetrafluorborat (Methode a)

An eine Lösung von 11,0 g 2-(n-Octadecylthio)benzoesäureäthylester und 4,25 g n-Propyljodid in 50 ml Methylendichlorid und 200 ml Nitromethan wird 4,9 g Silbertetrafluorborat zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird unter Lichtschutz während 16 h bei Zimmertemperatur gerührt und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum trockengedampft. Der Rückstand wird in Chloroform gelöst und über Silicagel mit Chloroform, das zunehmende Mengen Äthanol enthält, chromatographiert. Die gewünschten Fraktionen werden gesammelt und im Vakuum trockengedampft. Der Rückstand liefert nach Kristallisation aus Äthanol die Titelverbindung, Smp. 56-58° C.

Beispiel 2

([p-Carbäthoxymethyl]phenyl)(n-tetradecyl)(phenyl)sulfoniumtetrafluorborat

Gemäss dem Verfahren des Beispiels 1 wird mit 8,2 g 4-(Phenyl-

thio)phenyllessigsäureäthylester und 9,7 g N-Tetradecyljodid in 100 ml Nitromethan als Lösungsmittel unter Zufügung von 5,8 g Silbertetrafluorborat aus dem Reaktionsgemisch die Titelverbindung, Smp. 36-38° C, gewonnen.

Beispiel 3

Gemäss dem Verfahren des Beispiels 1 werden mit entsprechenden Ausgangsverbindungen, die in äquivalenten Mengen verwendet werden, die folgenden Verbindungen hergestellt:

- a) ([2-Carbäthoxy-5-methyl]phenyl)(n-propyl)(n-octadecyl)sulfoniumtetrafluorborat;
- b) ([2-Carbäthoxy-6-methyl]phenyl)(n-propyl)(n-octadecyl)sulfoniumtetrafluorborat;
- c) ([2-Carbäthoxy-4-chlor]phenyl)(n-propyl)(n-octadecyl)sulfoniumtetrafluorborat;
- d) ([2-Carbäthoxy-5-chlor]phenyl)(n-propyl)(n-octadecyl)sulfoniumtetrafluorborat;
- e) ([4-Carbäthoxy-2-methoxy]phenyl)(n-propyl)(n-octadecyl)sulfoniumtetrafluorborat;
- f) ([2-Carbäthoxy-6-methoxy]phenyl)(n-propyl)(n-octadecyl)sulfoniumtetrafluorborat;
- g) ([o-Carbäthoxy]phenyl)(n-propyl)(n-octadecyl)sulfoniumtetrafluorborat;
- h) ([o-Carbäthoxy]phenyl)(n-propyl)(n-octadecyl)sulfoniumtetrafluorborat;
- i) ([o-Carbäthoxy]phenyl)(methyl)(n-octadecyl)sulfoniumtetrafluorborat, und
- j) ([o-Carbäthoxy]phenyl)(isopropyl)(n-octadecyl)sulfoniumtetrafluorborat, Smp. 50-52° C.

Beispiel 4

Gemäss dem Verfahren des Beispiels 2 werden unter Verwendung von entsprechenden Ausgangsverbindungen die folgenden Verbindungen erhalten:

- a) ([3-Chlor-4-carbäthoxymethyl]phenyl)(n-tetradecyl)(phenyl)sulfoniumtetrafluorborat;
- b) ([4-Carbäthoxymethyl-3-methyl]phenyl)(n-tetradecyl)(phenyl)sulfoniumtetrafluorborat;
- c) ([4-Carbäthoxymethyl-3-methoxy]phenyl)(n-tetradecyl)(phenyl)sulfoniumtetrafluorborat;
- d) ([4-Carbäthoxymethyl-3-methyl]phenyl)(n-tetradecyl)(phenyl)sulfoniumtetrafluorborat;
- e) (p-[α-Carbäthoxy]toluyl)(n-dodecyl)(phenyl)sulfoniumtetrafluorborat, und
- f) (p-[α-Carbäthoxy]toluyl)(n-octadecyl)(phenyl)sulfoniumtetrafluorborat.

Beispiel 5

([o-Carbäthoxy]phenyl)(n-propyl)(n-octadecyl)sulfonium-p-toluolsulfonat

An eine Lösung von 5,0 g ([o-Carbäthoxy]phenyl)(n-propyl)(n-octadecyl)sulfoniumtetrafluorborat in 20 ml Äthanol wird 20,0 g Kaliumtosylat zugefügt, das in einem Gemisch von 200 ml Äthanol

und 10 ml Wasser gelöst ist. Das Reaktionsgemisch wird unter heftigem Rühren während 2 h bei 80-90° gehalten. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und filtriert, und das Filtrat wird unter Vakuum trockengeampft. Der Rückstand wird in Methylendichlorid aufgenommen, die organische Phase wird verschiedene Male mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum trockengeampft. Der Rückstand wird dreimal über Silicagel chromatographiert, wobei Methylendichlorid und zunehmende Mengen Methanol verwendet werden, und liefert die Titelverbindung, Smp. 65-67° C.

Beispiel 6

Gemäss dem Verfahren des Beispiels 5 werden, wenn dabei entsprechende Ausgangsverbindungen in nahezu äquivalenten Mengen verwendet werden, die folgenden Verbindungen enthalten:

- a) ([o-Carbäthoxy]phenyl)(n-propyl)(n-octadecyl)sulfoniumbromid, und
- b) ([o-Carbäthoxy]phenyl)(n-propyl)(n-octadecyl)sulfoniumtrifluormethylsulfonat.

Beispiel 7

([o-Carbäthoxy]phenyl)(äthyl)(n-octadecyl)sulfoniumtetrafluorborat (Methode b)

An eine Suspension von 2,0 g 2-(n-Octadecylthio)benzoesäure in 150 ml Methylendichlorid wird ein Überschuss von frisch hergestelltem Triäthylxoniumtetrafluorborat zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird während 48 h bei Zimmertemperatur gerührt. Die Methylendichloridschicht wird sorgfältig mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum trockengeampft. Der rohe Rückstand wird über Silicagel chromatographiert, wobei zunächst mit Methylendichlorid und nachher mit Methylendichlorid, das zunehmende Mengen Methanol enthält, eluiert wird. Die gewünschten Fraktionen werden gesammelt und im Vakuum trockengeampft und liefern die Titelverbindung.

Beispiel 8

([o-Carboxyäthoxy]phenyl)(n-propyl)(n-octadecyl)sulfoniumtetrafluorborat (Methode a)

150 g n-Octadecyläthylthiosalicylat, 105 ml n-Propyljodid und 3,0 l Toluol werden in einer Stickstoffatmosphäre in ein Gefäss gebracht, das ein Rührer enthält, und gerührt, bis alles gelöst ist. Unter Rühren wird auf einmal 75 g Silbertetrafluorborat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann 22 h in einer Stickstoffatmosphäre und unter Lichtschutz gerührt. Das entstandene Gemisch wird durch Filtrieren von festen Bestandteilen befreit, die mit 250 ml Toluol gewaschen werden. Das Filtrat und die Waschflüssigkeit werden kombiniert und bei 45° und 20 mmHg trockengeampft. Der Rückstand wird in 1,5 l Diäthyläther gelöst und die Lösung während 18 h bei 5° gerührt. Die Titelverbindung präzipitiert als ein weisser Feststoff (bei niedrigeren Temperaturen präzipitiert ebenfalls nichtumgesetztes Ausgangsmaterial). Der Feststoff wird mit 200 ml kaltem Diäthyläther gewaschen, bei 25° und 10 mmHg getrocknet und liefert die gereinigte Titelverbindung, Smp. 60-63° C.