

# N-Substituierte Benzo[*b*]thiophen-3-acetamide und 3-( $\beta$ -Aminoäthyl)-benzo[*b*]thiophene

Von

F. Sauter, L. Golser und P. Stütz

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 19. Juni 1967)

Die Synthese der Titelverbindungen erfolgte über die Benzo[*b*]thiophen-3-essigsäure, deren Chlorid mit Diäthylamin und N-Methylpiperazin zu den entsprechenden N-substituierten Benzo[*b*]thiophen-3-acetamiden reagierte; diese wurden mit  $\text{LiAlH}_4$  zu tertiären Aminen reduziert.

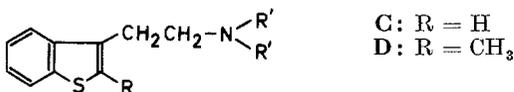
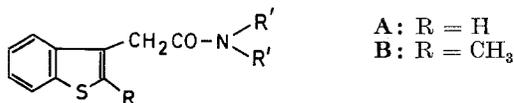
Die Synthese der homologen 2-Methylverbindungen ging vom 2-Methyl-3-acetyl-benzo[*b*]thiophen aus: Haloformreaktion gab 2-Methyl-benzo[*b*]thiophen-3-carbonsäure; *Wolff*-Umlagerung des entsprechenden Diazomethylketons in Gegenwart von sekundären Aminen lieferte verschiedene N-substituierte 2-Methyl-benzo[*b*]thiophen-3-acetamide, von denen drei mit  $\text{LiAlH}_4$  zu tertiären Aminen reduziert wurden.

The title substances were synthesized using benzo[*b*]thiophene-3-acetic acid as an intermediate, the acid chloride of which reacted with diethylamine and N-methylpiperazine to give the corresponding N-substituted benzo[*b*]thiophene-3-acetamides; these were reduced by  $\text{LiAlH}_4$  to tertiary amines.

The synthesis of the homologous 2-methyl compounds started from 2-methyl-3-acetyl-benzo[*b*]thiophene: haloform reaction gave 2-methyl-benzo[*b*]thiophene-3-carboxylic acid; *Wolff*-rearrangement of the corresponding diazomethyl ketone in the presence of secondary amines yielded various N-substituted 2-methyl-benzo[*b*]thiophene-3-acetamides; three of them were reduced by  $\text{LiAlH}_4$  to tertiary amines.

Die nachstehenden allgemeinen Formeln zeigen die von uns im Rahmen der vorliegenden Arbeit angestrebten und dargestellten Verbindungstypen, d. h. die Titelverbindungen (allgem. Formeln **A** und **C**) sowie deren 2-Methylhomologe (allgem. Formeln **B** und **D**).

$R' = \text{CH}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5$ , bzw.  $\text{N} \begin{matrix} \swarrow R' \\ \searrow R' \end{matrix}$  die Gruppierung — stellt einen einfachen basischen, heterocyclischen Rest dar (z. B. Morpholin, N-Methylpiperazin etc.).



Die Darstellung dieser Substanzen ging dabei stets vom vorgegebenen Grundkörper, dem Benzo[*b*]thiophen, aus; d. h. die weiter zu substituierenden Zwischenprodukte wurden nicht wie in unserer ersten Arbeit über Benzo[*b*]thiophen-Derivate<sup>1</sup> durch Ringschlußreaktionen erhalten.

Die Substitutionen erfolgten auf zwei verschiedenen Wegen:

### 1. Verbindungen der Formeln A und C

Chlormethylierung von Benzo[*b*]thiophen<sup>2, 3</sup> gab 3-Chlormethylbenzo[*b*]thiophen, aus dem durch Umsetzen mit NaCN nach<sup>3</sup> und Verseifen des so erhaltenen Benzo[*b*]thiophen-3-acetonitrils die gewünschte Benzo[*b*]thiophen-3-essigsäure erhalten wurde. Unter Verwendung der im exper. Teil angegebenen Bedingungen konnte die Ausbeute gegenüber den Angaben der Literatur beträchtlich gesteigert werden. Chlorierung dieser Säure mit  $\text{SOCl}_2$  und Umsetzen des rohen Säurechlorides mit sekundären Aminen lieferte die entsprechend N-substituierten Benzo[*b*]thiophen-3-acetamide (allgem. Formel A), welche mit  $\text{LiAlH}_4$  zu den tertiären Aminen (allgem. Formel C) reduziert wurden.

### 2. Verbindungen der Formeln B und D

Oxydativer Abbau von 2-Methyl-3-acetyl-benzo[*b*]thiophen<sup>4</sup> mit Natriumhypobromit lieferte in sehr guter Ausbeute 2-Methyl-benzo[*b*]thiophen-3-carbonsäure, welche mit der von Gaertner<sup>5</sup> durch Grignard-Reaktion erhaltenen identisch war. Überführung dieser Carbonsäure mit

<sup>1</sup> F. Sauter und P. Stütz, Mh. Chem. **98**, 1962 (1967).

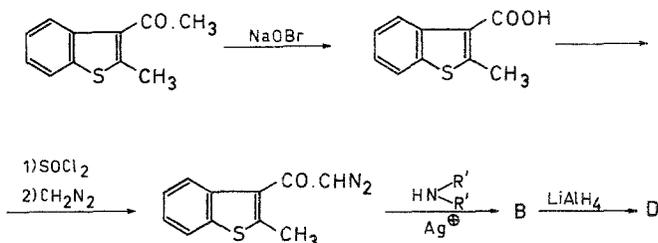
<sup>2</sup> S. Avakian, J. Moss und G. J. Martin, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3075 (1948).

<sup>3</sup> F. F. Blicke und D. G. Sheets, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3768 (1948).

<sup>4</sup> F. Sauter und L. Golser, Mh. Chem. **98**, 2039 (1967).

<sup>5</sup> R. Gaertner, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 766 (1952).

$\text{SOCl}_2$  in das Säurechlorid sowie dessen Umsetzung mit Diazomethan gab 2-Methylbenzo[b]thiophen-3-diazomethylketon (7). Aus diesem konnten die Säureamide der allgem. Formel **B** durch *Wolff*-Umlagerung erhalten werden.  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion der letzteren ergab die tertiären Amine der allgem. Formel **D**.



Die Verwirklichung des nur scheinbar naheliegenden Gedankens, auch die Verbindungen der allgem. Formeln **A** und **C** durch Direktacetylierung von Benzo[b]thiophen, Haloform-Reaktion usw. darstellen zu wollen, stößt wegen der mühevollen und verlustreichen Trennung der bei der Friedel-Crafts-Reaktion auftretenden isomeren Acetylverbindungen auf gewisse Schwierigkeiten<sup>6, 4</sup>.

Die *Wolff*-Umlagerung des 2-Methyl-benzo[b]thiophen-3-diazomethylketons (7) in Gegenwart der entsprechenden sekundären Amine erfolgte in allen Fällen durch  $\text{Ag}^+$ -Katalyse; in einem Fall (Verbdg. **12**) wurde zusätzlich noch eine weitere Reaktion ohne Katalysator durch Photolyse durchgeführt<sup>7</sup>.

### Experimenteller Teil

#### *Benzo[b]thiophen-3-essigsäure*

20,0 g Benzo[b]thiophen-3-acetonitril wurden in 250 ml Äthanol und 75 ml ca. 2*n*-KOH 25 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach starkem Einengen der Lsg. wurde mit Wasser verdünnt, eine Trübung durch Ausäthern entfernt, und mit konz. HCl angesäuert. Die sich ölig abscheidende Substanz kristallisierte im Eisschrank: 16,8 g, Schmp. 106—108°.

#### *N-[(Benzo[b]thiophen-3)-acetyl]-diäthylamin (1)*

9,05 g Benzo[b]thiophen-3-essigsäure wurden mit 20 ml  $\text{SOCl}_2$  2 Stdn. bei Raumtemp. reagieren gelassen. Nach Eindampfen der Lsg. wurde in 100 ml absol. Benzol aufgenommen und diese Lsg. mit 10 g Diäthylamin portionenweise unter Schütteln versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stdn. bei Raum-

<sup>6</sup> R. Royer, P. Demerseman und A. Cheutin, Bull. Soc. chim. France **1961**, 1534.

<sup>7</sup> Wir danken Herrn E. Homma aus unserem Arbeitskreis für die Ausführung dieser Reaktionen.

temp. stehengelassen, der Niederschlag anschließend abgesaugt und das Filtrat nach Ausschütteln mit ca. 2*n*-HCl, Waschen mit Wasser und Trocknen im Vak. eingedampft. 11,0 g öliges Rückstand; nach Kugelrohrdest. bei 120 bis 125° (Luftbadtemp.) und 10<sup>-3</sup> Torr 9,0 g **1** als farbloses Öl, das zu Kristallen erstarrte (Schmp. 43—44°).

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NOS. Ber. C 67,98, H 6,93, N 5,66.  
Gef. C 67,88, H 6,91, N 5,80.

### 3-(β-Diäthylaminoäthyl)-benzo[b]thiophen (2)

8,8 g **1** in 60 ml absol. Äther wurden bei Raumtemp. unter Rühren zu 4,5 g LiAlH<sub>4</sub> in 150 ml absol. Äther innerhalb von 1 Stde. zugetropft. Nach 2 Stdn. Rühren bei Rückflußtemp. wurde der LiAlH<sub>4</sub>-Überschuß zersetzt, mit HCl angesäuert, die Ätherphase mehrfach mit ca. 2*n*-HCl ausgeschüttelt und die vereinigten wäßrigen Lösungen nach Versetzen mit einem Überschuß Weinsäure alkalisch gemacht. Ausäthern, Trocknen und Eindampfen der Ätherlsg. ergab 7,8 g Rohprodukt von **2** als hellgelbes Öl.

*Hydrochlorid*: Durch Einleiten von HCl-Gas in die Ätherlsg. der Base; nach Umkrist. aus CHCl<sub>3</sub>—*n*-Hexan farblose Kristalle, Schmp. 175—176°.

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NS · HCl. Ber. Cl 13,14. Gef. Cl 13,30.

*Bromäthylat*: 3,0 g **2** wurden 48 Stdn. in 10 ml C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br bei Raumtemp. reagieren gelassen. Einengen der Lsg. und Fällern mit absol. Benzol gab das quartäre Ammoniumsalz; nach Umkrist. aus Isopropylalkohol—Äther Schmp. 171—173°.

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>NSBr. Ber. C 56,13, H 7,07, Br 23,34.  
Gef. C 55,96, H 7,20, Br 23,21.

### *N*-Methyl-*N'*-(benzo[b]thiophen-3)-acetyl]-piperazin (3)

2,35 g Benzo[b]thiophen-3-essigsäure wurden mit 5 ml SOCl<sub>2</sub> 15 Min. bei Raumtemp. reagieren gelassen. Das nach Eindampfen der Lsg. zurückbleibende braune Öl wurde in 20 ml absol. Benzol aufgenommen und diese Lsg. mit 4,5 g *N*-Methylpiperazin in 5 ml absol. Benzol versetzt. Nach 1 Stde. Stehen bei Raumtemp. wurde der ausgefallene weiße Niederschlag abgesaugt und die Benzollsg. mit verd. HCl mehrfach extrahiert. Alkalischemachen der vereinigten und durch Ausäthern gereinigten wäßr. Lösungen gab 2,75 g **3** als bräunliches, zu Kristallen erstarrendes Öl (Schmp. 112—114°).

*Maleinat*: Durch Vereinigen der Acetonlösungen von **3** und von Maleinsäure; farblose Kristalle. Schmp. 165—166° (im zugeschm. Röhrchen).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>OS · C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 58,45, H 5,68. Gef. C 58,50, H 5,73.

### 3-[β-(*N'*-Methylpiperazin-*N*)-äthyl]-benzo[b]thiophen (4)

5,7 g **3** wurden mittels Soxhlet-Extraktion innerhalb von 2 Tagen zu 2,5 g LiAlH<sub>4</sub> in 200 ml absol. Äther (bei Rückflußtemp. gerührt) zugesetzt. Nach Zersetzen des LiAlH<sub>4</sub>-Überschusses mit Äthanol wurde mit ca. 2*n*-HCl erschöpfend extrahiert, die vereinigten Extrakte mit 15 g Weinsäure versetzt und die mit KOH freigesetzte Base ausgeäthert. Trocknen über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Eindampfen der Ätherlsg. ergab 5,0 g Rohprodukt von **4** als gelbliches Öl.

**4** destillierte im Kugelrohr bei 120° (Luftbadtemp.) und 10<sup>-3</sup> Torr als farbloses Öl.

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 69,19, H 7,74, N 10,76, S 12,31.  
Gef. C 69,30, H 7,69, N 10,86, S 12,26.

*Dimaleinat*: Durch Versetzen der Äthanollsg. der Base mit einem kleinen Überschuß Maleinsäure; nach Umkrist. aus Aceton farblose Kristalle. Schmp. 191—192°.

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S · 2 C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 56,09, H 5,73, N 5,69.  
Gef. C 56,38, H 5,72, N 5,55.

#### 2-Methyl-benzo[b]thiophen-3-carbonsäure (5)

Aus 12,7 g Br<sub>2</sub> und 31,6 g NaOH in 160 ml H<sub>2</sub>O wurde eine NaOBr-Lsg. bereitet, die bei 7—9° tropfenweise mit einer Lsg. von 15,0 g 2-Methyl-3-acetyl-benzo[b]thiophen in 50 ml Dioxan unter Rühren versetzt wurde, wobei sich das Reaktionsgemisch allmählich bis auf 35° erwärmte. Nach weiteren 1½ Stdn. Rühren bei Raumtemp. wurde die Bromoformschicht abgetrennt und die wäßr. Lsg. mit einer Lsg. von 7,9 g NaHSO<sub>3</sub> in 50 ml Wasser versetzt. Beim Ansäuern mit konz. HCl bildete sich ein dichter, weißer Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde: 14,0 g Rohprodukt (Schmp. 186—190°); nach Umkrist. aus Äthanol farblose Kristalle. Schmp. 188—190°.

#### 2-Methyl-benzo[b]thiophen-3-carbonsäurechlorid (6)

14,0 g **5** wurden mit 30 g SOCl<sub>2</sub> 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der durch Eindampfen zurückbleibende bräunliche, kristalline Rückstand wurde durch Kugelrohrdest. bei 120—135° (Luftbadtemp.) und 10<sup>-3</sup> Torr gereinigt: 12,9 g farblose Kristalle (**6**). Schmp. 70—74°.

**6** kann auch<sup>7</sup> durch Umkrist. aus Petroläther (*PÄ*) gereinigt werden: farblose Kristalle. Schmp. 74—76°.

#### 2-Methyl-benzo[b]thiophen-3-diazomethylketon (7)

Eine aus 61,5 g Nitrosomethylharnstoff und 450 g 40proz. KOH in 600 ml Äther bereitete CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Lsg. wurde bei 0—3° tropfenweise mit einer Lsg. von 43,5 g **6** in 200 ml Dioxan unter Rühren versetzt. Nach 4 Stdn. Stehen bei Raumtemp. (Abscheidung von gelben Kristallen) wurde unter vermind. Druck auf ca. 100 ml eingengt. Beim Stehen im Kühlschrank kristallisierten 36,0 g gelbe Nadeln, Zersp. 102—106°.

#### Variation des Verfahrens nach<sup>7</sup>

Eine aus 10,0 g Nitrosomethylharnstoff und 100 ml 40proz. KOH in 200 ml Äther bereitete CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Lsg. wurde bei 0° unter Rühren innerhalb von 30 Min. tropfenweise mit einer Lsg. von 7,0 g **6** in 200 ml absol. Äther versetzt. Nach 4 Stdn. Rühren bei Raumtemp. wurde die Lsg. unter vermind. Druck stark eingengt. Beim Stehen im Kühlschrank fielen 5,9 g hellgelbe Kristalle aus. Schmp. 102—104°.

#### N-[(2-Methyl-benzo[b]thiophen-3)-acetyl]-dimethylamin (8)

Eine Lsg. von 7,0 g **7** und 7,6 g Dimethylamin in 170 ml Dioxan wurde innerhalb von 30 Min. bei allmählich ansteigender Temp. (22—45°) unter

Rühren tropfenweise mit 13 ml 10proz.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. versetzt und bis zum Ende der Gasentwicklung (ca. 30 Min.) bei  $45^\circ$  gerührt. Anschließend wurde noch weitere 30 Min. auf ca.  $60\text{--}70^\circ$  erhitzt, nach dem Erkalten filtriert, das Filtrat auf ca. 30 ml eingengt und in 100 ml Äther aufgenommen. Die über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknete Lsg. wurde eingedampft. Kugelrohrdest. bei  $145\text{--}160^\circ$  (Luftbadtemp.) und  $10^{-3}$  Torr gab **8** als kristallisierendes Destillat; nach Umkrist. aus Benzol— $P\check{A}$  (1:1) farblose Kristalle. Schmp.  $109\text{--}110..$

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NOS}$ . Ber. C 66,92, H 6,48, N 6,00.  
Gef. C 67,11, H 6,56, N 6,11.

*N*-[2-Methyl-benzo[b]thiophen-3)-acetyl]-diäthylamin (**9**)

Ansatz: 6,0 g **7**, 10,1 g Diäthylamin und 2 ml Wasser in 120 ml Dioxan; Zusatz von 10 ml 10proz.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg.

Reaktion und Aufarbeitung wie bei Verbdg. **8**.

Rohprodukt: 7,4 g bräunliches Öl.

Kugelrohrdest. bei  $130\text{--}142^\circ$  (Luftbadtemp.) und  $10^{-3}$  Torr lieferte 6,2 g gelbliches, kristallisierendes Öl; nach Umkrist. aus Benzol— $P\check{A}$  (1:1) farblose Kristalle. Schmp.  $73\text{--}74,5^\circ$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NOS}$ . Ber. C 68,93, H 7,33, N 5,36.  
Gef. C 69,12, H 7,35, N 5,29.

2-Methyl-benzo[b]thiophen-3-essigsäure (**10**)

0,4 g **9** und 0,8 g KOH wurden 36 Stdn. in wäbr. Äthanol unter Rückfluß erhitzt. Durch Verdünnen mit Wasser und Zusatz von konz. HCl wurde **10** als gelbliche, flockige Substanz ausgefällt; nach Umkrist. aus Benzol— $P\check{A}$  farblose Kristalle. Schmp.  $162\text{--}164^\circ$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ . Ber. C 64,06, H 4,89. Gef. C 64,23, H 4,86.

*N*-[2-Methyl-benzo[b]thiophen-3)-acetyl]-pyrrolidin (**11**)

Reaktion und Aufarbeitung wie bei Verb. **8**.

Ansatz: 5,9 g **7** und 10,0 g Pyrrolidin in 100 ml Dioxan; Zusatz von 15 ml 10proz.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. bei einer von  $45^\circ$  langsam auf  $55^\circ$  gesteigerten Reaktionstemp.

Rohprodukt: 7,0 g gelbliches, kristallisierendes Öl (Schmp.  $103\text{--}110^\circ$ ); nach Umkrist. aus Benzol— $P\check{A}$  (1:3) farblose Kristalle.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NOS}$ . Ber. C 69,46, H 6,61, N 5,40.  
Gef. C 69,23, H 6,56, N 5,33.

*N*-[2-Methyl-benzo[b]thiophen-3)-acetyl]-piperidin (**12**)

Reaktion und Aufarbeitung wie bei Verb. **8**.

Ansatz: 10,0 g **7** und 19,7 g Piperidin in 150 ml Dioxan; Zusatz von 13 ml 10proz.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. bei einer von  $40^\circ$  langsam auf  $60^\circ$  gesteigerten Reaktionstemp. Reinigung der Ätherlsg. des Rohproduktes von **12** durch Ausschütteln mit verd. HCl.

Rohprodukt: 11,7 g gelblicher, kristalliner Rückstand; Kugelrohrdest. bei  $165\text{--}180^\circ$  (Luftbadtemp.) und  $10^{-3}$  Torr lieferte ein zu gelblichen Kri-

stallen erstarrendes Öl; nach Umkrist. aus Benzol—*P*Ä (2:3) farblose Kristalle (**12**), Schmp. 101—103°.

$C_{16}H_{19}NOS$  Ber. C 70,29, H 7,01, N 5,12.  
Gef. C 70,34, H 7,10, N 5,30.

*Variation der Methode nach<sup>7</sup>*

5,9 g **7** wurden in 250 ml Piperidin gelöst und 6 Stdn. mit einer UV-Tauchlampe bei ca. 90° bestrahlt.

Eindampfen der Lsg. unter vermind. Druck ergab 6,5 g gelbes, beim Stehen kristallin erstarrendes Öl; nach Umkrist. aus Benzol—*P*Ä farblose Kristalle. Schmp. 100—102°.

*N*-[(2-Methyl-benzo[b]thiophen-3)-acetyl]-morpholin (**13**)

Reaktion und Aufarbeitung wie bei Verb. **8**.

Ansatz: 7,0 g **7** und 14,1 g Morpholin in 100 ml Dioxan; Zusatz von 15 ml 10proz.  $AgNO_3$ -Lsg.

Rohprodukt: 7,6 g gelbl. Kristalle. Schmp. 126—134°; nach Umkrist. aus Aceton farblose Kristalle, Schmp. 137—138°.

$C_{15}H_{17}NO_2S$  Ber. C 65,43, H 6,22, N 5,09.  
Gef. C 65,67, H 6,13, N 4,93.

2-Methyl-3-[β-(morpholin-N)-äthyl]-benzo[b]thiophen (**14**)

Zu 2,5 g bei Raumtemp. in 150 ml absol. Äther gerührtem  $LiAlH_4$  wurde eine Lsg. von 5,3 g **13** in 70 ml absol. Dioxan tropfenweise zugesetzt und das Reaktionsgemisch 3 Stdn. bei Rückflußtemp. gerührt. Der  $LiAlH_4$ -Überschuß wurde mit Äthanol, Wasser und verd. HCl zersetzt, die organ. Phase mehrfach mit verd. HCl extrahiert, die vereinigten wäbr. Lösungen mit ca. 20 g Weinsäure versetzt und alkalisch gemacht. Die freigesetzte Base wurde ausgeäthert, die Ätherlsg. über  $K_2CO_3$  getrocknet und eingedampft; der ölige Rückstand wurde im Kugelrohr bei 120—130° (Luftbadtemp.) und  $10^{-3}$  Torr destilliert: 4,4 g **14** als farbloses Öl.

$C_{15}H_{19}NOS$  Ber. C 68,93, H 7,33, N 5,36.  
Gef. C 68,95, H 7,43, N 5,47.

*N*-Methyl-*N'*-[(2-methyl-benzo[b]thiophen-3)-acetyl]-piperazin (**15**)

Reaktion wie bei Verb. **8**.

Ansatz: 7,0 g **7** und 16,2 g *N*-Methylpiperazin in 100 ml Dioxan; Zusatz von 12 ml 10proz.  $AgNO_3$ -Lsg. Aufarbeitung durch Extraktion von **15** aus der Ätherlsg., Reinigung des sauren Extraktes durch Ausäthern und Filtrieren und anschließendes Alkalisieren mit NaOH; das sich zuerst als milchige Trübung abscheidende **15** kristallisierte zu 7,3 g bräunlichen Kristallen; nach Umkrist. aus *P*Ä farblose Kristalle. Schmp. 106—107°.

$C_{16}H_{20}N_2OS$  Ber. C 66,63, H 6,99, N 9,71.  
Gef. C 66,60, H 6,88, N 9,70.

2-Methyl-3-[β-(*N*-methylpiperazin-*N'*)-äthyl]-benzo[b]thiophen (**16**)

Reaktion und Aufarbeitung wie bei Verb. **14**.

Ansatz: 1,5 g  $LiAlH_4$  in 100 ml absol. Äther; Zusatz von 3,1 g **15** in 50 ml absol. Dioxan.

Rohprodukt: 2,8 g gelbliches Öl; nach Kugelrohrdest. bei 120—130° (Luftbadtemp.) und 10<sup>-3</sup> Torr farbloses Öl.

*Dimaleinat*: Durch Versetzen der Äthanollsg. von 2,1 g **16** mit einer konz. Äthanollsg. von 2,5 g Maleinsäure weißer Niederschlag; nach Umkrist. aus Alkohol—Dioxan (3:1) 3,7 g farblose Kristalle, Zersp. 211—213°.

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S · 2 C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 56,90, H 5,97, N 5,53.

Gef. C 57,01, H 5,91, N 5,48.

*N-Benzyl-N'-[(2-methyl-benzo[b]thiophen-3)-acetyl]-piperazin (17)*

Reaktion und Aufarbeitung wie bei Verb. **8**.

Ansatz: 5,1 g **7** und 10,1 g N-Benzylpiperazin in 100 ml Dioxan; Zusatz von 10 ml 10proz. AgNO<sub>3</sub>-Lsg.

Nach Umkrist. des festen Rohproduktes aus Benzol—P<sub>A</sub> 5,8 g farblose Kristalle. Schmp. 107—108°.

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>OS. Ber. C 72,49, H 6,64, N 7,69.

Gef. C 72,45, H 6,71, N 7,75.

*2-Methyl-3-[β-(N-benzylpiperazin-N')-äthyl]-benzo[b]thiophen (18)*

Reaktion und Aufarbeitung wie bei Verb. **14**.

Ansatz: 2,4 g LiAlH<sub>4</sub> in 150 ml absol. Äther; Zusatz von 5,0 g **17** in 30 ml absol. Dioxan.

Das gelbliche, ölige Rohprodukt wurde im Kugelrohr bei 190—200° (Luftbadtemp.) und 10<sup>-3</sup> Torr destilliert: 4,3 g farbloses Öl.

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 75,39, H 7,48, N 7,99.

Gef. C 75,45, H 7,33, N 7,93.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *J. Zak* im Mikroanalytischen Laboratorium des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Wien ausgeführt.

Alle Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden nach *Kofler* bestimmt und sind unkorrigiert.

Dem Institutsvorstand, Herrn o. Prof. Dr. *O. Hromatka*, danken wir für die Überlassung des Arbeitsgebietes.