

## Basisch substituierte 5,6-Dimethoxy- und 4,5,6-Trimethoxy-benzo[*b*]thiophene

Von

F. Sauter, G. Sengstschmid und P. Stütz

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien  
A-1060 Wien, Getreidemarkt 9

(Eingegangen am 9. Juli 1968)

N-substituierte  $\beta$ -{5,6-Dimethoxy-benzo[*b*]thienyl-(3)}-äthylamine,  $\beta$ -{4,5,6-Trimethoxy-benzo[*b*]thienyl-(3)}-äthylamine und  $\gamma$ -{5,6-Dimethoxy-benzo[*b*]thienyl-(3)}-propylamine wurden mittels  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion der entsprechenden von uns schon früher synthetisierten Säureamide hergestellt.

N-substituted  $\beta$ -{5,6-dimethoxy-benzo[*b*]thienyl-(3)}-ethylamines,  $\beta$ -{4,5,6-trimethoxy-benzo[*b*]thienyl-(3)}-ethylamines and  $\gamma$ -{5,6-dimethoxy-benzo[*b*]thienyl-(3)}-propylamines were prepared by  $\text{LiAlH}_4$  reduction of the corresponding amides previously synthesized by us.

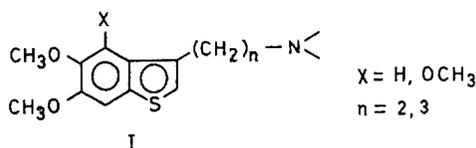
In Fortsetzung unserer Arbeiten über Benzo[*b*]thiophen-Derivate<sup>1</sup> wurden methoxysubstituierte Benzo[*b*]thiophene mit einem basischen Substituenten in 3-Stellung dargestellt. Verbindungen, die diesem allgemein formulierten Typ zuzurechnen sind, wurden zwar schon sowohl aus unserem Arbeitskreis<sup>2</sup> wie auch von anderen Autoren (z. B.<sup>3, 4</sup>) beschrieben, doch interessierten uns in der vorliegenden Arbeit im Gegensatz zu den genannten Publikationen 5,6-Dimethoxy- und 4,5,6-Trimethoxy-benzo[*b*]thiophen-Derivate der allgemeinen Formel I.

<sup>1</sup> Letzte Veröffentlichung über Benzo[*b*]thiophen-Derivate aus unserem Arbeitskreis: F. Sauter und L. Golser, Mh. Chem. **99**, 2395 (1968).

<sup>2</sup> F. Sauter und F. Ecker, Mh. Chem. **99**, 610 (1968).

<sup>3</sup> US. Pat. 3 070 606; Brit. Pat. 855 115; Chem. Abstr. **55**, 12423e (1961).

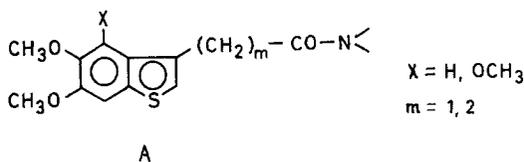
<sup>4</sup> R. D. Schuetz und R. L. Titus, J. Heterocycl. Chem. **4**, 465 (1967).



(wobei der basische Rest  $\text{—N}<$  entweder  $\text{—N(CH}_3)_2$  bzw.  $\text{—N(C}_2\text{H}_5)_2$  oder aber einen heterocyclischen Rest, z. B. abgeleitet von einem N'-substituierten Piperazin, bedeutet).

Eine Substanz, die den Verbindungen der allgemeinen Formel I sehr nahekommt, nämlich das am N unsubstituierte 3-( $\beta$ -Aminoäthyl)-5,6-dimethoxy-benzo[b]thiophen, haben wir schon früher hergestellt<sup>5</sup>.

Die Darstellung aller Verbindungen dieses Typs erfolgte durch Reduktion der entsprechenden {5,6-Dimethoxy- und {4,5,6-Trimethoxy-benzo[b]thienyl-(3)}-acylamine der allgemeinen Formel A,



deren Synthese schon früher von uns beschrieben worden war<sup>6</sup>, mittels  $\text{LiAlH}_4$ , zumeist in *THF* bzw. *THF*-Äther-Mischungen als Lösungsmittel.

Die von uns dargestellten Verbindungen der allgemeinen Formel I sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

### Experimenteller Teil

Die  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktionen der Säureamide der allgemeinen Formel A zu den tertiären Aminen der allgemeinen Formel I erfolgten entsprechend der nachstehenden allgemeinen Vorschrift:

0,06 Mol  $\text{LiAlH}_4$  wurden in absol. *THF* bzw. Äther gerührt, eine Lösung von 0,02 Mol Säureamid (A) in absol. *THF* bzw. Äther bei Raumtemp. rasch zusetztropft und das meist gelb bis grünlich gefärbte Reaktionsgemisch unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit möglichst wenig Wasser zersetzt, filtriert und der Niederschlag mit Äther gewaschen. Die

<sup>5</sup> F. Sauter und P. Stütz, Mh. Chem. **98**, 1962 (1967).

<sup>6</sup> F. Sauter, G. Sengstschmid und P. Stütz, Mh. Chem. **99**, 1515 (1968).

Tabelle 1

Nr.	<i>n</i>	X	Name
1	2	H	β-(5,6-Dimethoxy-benzo[b]thienyl-(3))-äthyl-dimethylamin
2	2	H	β-(5,6-Dimethoxy-benzo[b]thienyl-(3))-äthyl-diäthylamin
3	2	OCH <sub>3</sub>	β-(4,5,6-Trimethoxy-benzo[b]thienyl-(3))-äthyl-diäthylamin
4	3	H	γ-(5,6-Dimethoxy-benzo[b]thienyl-(3))-propyl-diäthylamin
5	2	H	N-{β-[5,6-Dimethoxy-benzo[b]thienyl-(3)]-äthyl}-piperidin
6	2	H	N-{β-[5,6-Dimethoxy-benzo[b]thienyl-(3)]-äthyl}-N'-methyl-piperazin
7	3	H	N-{γ-[5,6-Dimethoxy-benzo[b]thienyl-(3)]-propyl}-N'-methyl-piperazin
8	2	H	N-{β-[5,6-Dimethoxy-benzo[b]thienyl-(3)]-äthyl}-N'-(o-methoxyphenyl)-piperazin
9	2	OCH <sub>3</sub>	N-{β-[4,5,6-Trimethoxy-benzo[b]thienyl-(3)]-äthyl}-N'-(o-methoxyphenyl)-piperazin

Tabelle 2. Reaktionen zu den Verbindungen der allg. Formel I

Verb.	g Säureamid d. allg. Formel A, in . . . ml Lösgm.	LiAlH <sub>4</sub> g	ml Lösungsmittel	Reaktionsdauer	Ausb., g
1	5,4/80 THF	2,3	250 THF	2 Stdn. Rückfluß	4,6
2	1,9/30 THF	0,6	50 THF	2 Stdn. Rückfluß	1,2
3	3,8/50 Äther 10 THF	1,2	200 Äther	3 Stdn. Rückfluß	2,8
4	4,9/50 THF	1,7	150 THF	2 Stdn. Rückfluß	3,3
5	5,8/50 THF	1,9	200 THF	30 Min. Rückfluß 2 Stdn. Raumtemp.	4,0
6	5,8/50 THF	2,3	150 THF	1 Stde. Rückfluß	4,0
7	3,5/50 THF	1,1	80 THF	2 Stdn. Rückfluß	1,5
8	4,8/50 THF	1,6	150 THF	2 Stdn. Rückfluß	3,5
9	4,8*	1,1	200 THF	3 Stdn. Rückfluß	4,6

\* Als fein gepulverte Festsubstanz portionsweise zugesetzt.

Tabelle 3. Charakterisierung der Basen der allgemeinen Formel I

Verb. bzw. Salz	Base	Sdp. (Luftbadtemp.) bei 10-3 Torr	Schmp., °C	Aussehen	Formel	Mikroanalysen
1	Base Maleinat	160—170° —	— 152—156*	gelbl. Öl farbl. Nadeln	$C_{14}H_{19}NO_2S \cdot C_4H_4O_4$	Ber. C 56,68, H 6,08, N 3,67 Gef. C 56,62, H 5,92, N 3,77
2	Base Maleinat	135—145° —	— 78—80**	farbl. Öl farbl. Nadeln	$C_{16}H_{23}NO_2S \cdot C_4H_4O_4$	Ber. C 58,66, H 6,65 Gef. C 58,52, H 6,66
3	Base	140—145°	—	farbl. Öl	$C_{17}H_{25}NO_3S$	Ber. C 63,13, H 7,79, N 4,33 Gef. C 62,99, H 7,70, N 4,54
4	Base	140—150°	—	farbl. Öl	$C_{17}H_{25}NO_2S$	Ber. C 66,41, H 8,20 Gef. C 66,25, H 8,24
	Maleinat	—	125—126**	farbl. Nadeln	$C_{17}H_{25}NO_2S \cdot C_4H_4O_4$	Ber. C 59,55, H 6,90, N 3,31 Gef. C 59,43, H 7,06, N 3,43
	Bromäthylat	—	Zers. ab 205**	farbl. Stäbchen	$C_{17}H_{25}NO_2S \cdot C_2H_5Br$	Ber. C 54,80, H 7,26 Gef. C 54,90, H 7,42
5	Base	150—160°	59—64	farbl. Kristalle		
6	Base	170—180°	57—62	farbl. Kristalle	$C_{17}H_{24}N_2O_2S$	Ber. C 63,72, H 7,55 Gef. C 63,76, H 7,61
7	Dimaleinat Base Dimaleinat	— 165—175° —	193—195* — 187—188*	farbl. Kristalle farbl. Öl farbl. Plättchen	$C_{18}H_{26}N_2O_2S \cdot 2C_4H_4O_4$	Ber. C 55,11, H 6,05, N 4,94 Gef. C 54,88, H 6,08, N 4,81
8	Base	—	122—123*	farbl. Stäbchen	$C_{23}H_{33}N_2O_3S$	Ber. C 66,96, H 8,84, N 6,79 Gef. C 66,91, H 8,97, N 6,95
9	Base	220—230°	105—107*	gelbl. Kristalle	$C_{24}H_{30}N_2O_4S$	Ber. C 65,13, H 6,83 Gef. C 65,01, H 6,68

\* aus Äthanol

\*\* aus Äthanol unter Zusatz von Äther

vereinigten Filtrate wurden über  $K_2CO_3$  getrocknet und eingedampft, das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

Die experimentellen Daten für die einzelnen Verbindungen sind in den nachstehenden Tabellen enthalten.

Sämtliche Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *J. Zak* im Mikroanalytischen Laboratorium des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Wien ausgeführt. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden nach *Kofler* bestimmt. Dem Institutsvorstand, Herrn o. Prof. Dr. *O. Hromatka*, danken wir für die Überlassung des Arbeitsgebietes.