

[2]benzothiéno[5,6-*g*]phtalazines, thiéno[3,4-*g*]phtalazines
et leurs analogues furanniques

Lucette Lepage (1) et Yves Lepage

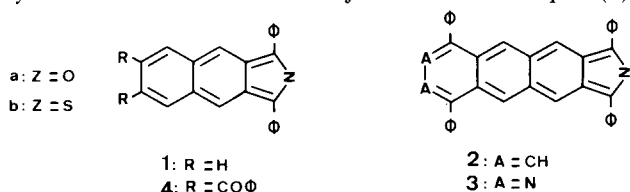
Laboratoire de Chimie Organique A, u.e.r. des Sciences, 123, rue Albert Thomas,
87060 Limoges Cedex, France

Reçu le 28 Avril 1977

De nouveaux systèmes polydiéniques sont décrits: deux [2]benzothiéno[5,6-*g*]phtalazines, analogues diazotés des anthra[2,3-*c*]thiophènes inconnus, une furo[3,4-*g*]phtalazine et une thiéno[3,4-*g*]phtalazine. Ces différents composés subissent la réaction de Diels et Alder. Des tétraza-2,3,8,9 naphtacènes ont été synthétisés pour la première fois. Les structures de ces composés ont été démontrées par des méthodes chimiques et spectrographiques.

J. Heterocyclic Chem., 15, 793 (1978)

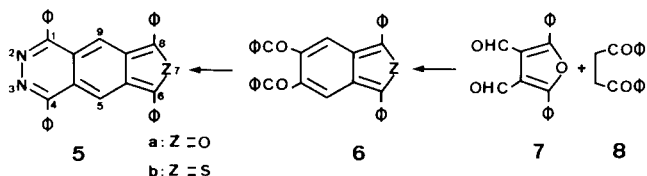
Cava et Van Meter (5) ont montré en 1962 que le diphenyl-1,3 naphto[2,3-*c*]furanne (1a) était très peu stable; aucun de ses dérivés n'a été préparé depuis. Ces auteurs ont isolé aussi, le diphenyl-1,3 naphto[2,3-*c*]thiophène (1b) beaucoup plus stable. On connaît maintenant quelques composés de cette série (6); ces systèmes font actuellement l'objet d'études théoriques (7).



Par contre, aucune synthèse de composés de type anthra[2,3-*c*]furanne 2a et anthra[2,3-*c*]thiophène 2b n'a été réalisée à ce jour, à notre connaissance. L'introduction de deux atomes d'azote dans de telles molécules semblant en accroître la stabilité (8), notre étude porte sur les analogues diazotés des composés 2a et 2b, à savoir les [2]benzothiéno[5,6-*g*]phtalazines telles que 3b, les [2]benzofuro[5,6-*g*]phtalazines telles que 3a, et sur leurs "benzologues inférieurs": la thiéno[3,4-*g*]phtalazine 5b et la furo[3,4-*g*]phtalazine 5a.

I. Furo[3,4-*g*]phtalazine 5a et thiéno[3,4-*g*]phtalazine 5b.

La furo[3,4-*g*]phtalazine 5a est obtenue par action de l'hydrazine sur la dicéto 6a, préparée selon la technique employée dans des cas voisins (9,10) par condensation en milieu alcalin du dibenzoyléthane 8 avec le dialdéhyde 7 (11). La réactivité de 6a vis à vis des philodienes, moindre que celle du diphenyl-1,3 isobenzofuranne, semble abaissée par la présence de substituants électroattracteurs.

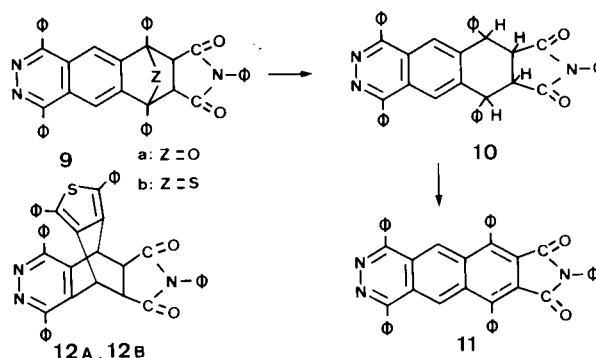


La furophthalazine 5a paraît avoir une réactivité comparable à celle du diphenyl-naphtho[2,3-*c*]furanne 1a (5). En solution, en présence de *N*-phénylmaléimide, elle conduit instantanément à un produit d'addition 9a, incolore, dont la bande d'absorption dans l'ultraviolet à 298 nm est compatible avec la structure proposée.

La thiéno[3,4-*g*]phtalazine 5b est, de même, préparée par action de l'hydrazine sur le dibenzoyl-5,6 benzo[*c*]thiophène 6b (4).

Les spectres uv-visibles des composés 5a et 5b sont voisins de ceux des naphtho[2,3-*c*]furanne 1a et naphtho[2,3-*c*]thiophène 1b. Un net effet bathochrome en milieu acide est constaté, effet déjà signalé par Etienne (12) dans le cas des azaanthracènes.

La thiéno[3,4-*g*]phtalazine 5b, peu réactive en solution avec les philodienes, réagit à 210° avec le *N*-phényl-maléimide et conduit à 3 produits d'addition 9b, 12A et 12B, dont la trop faible solubilité dans le chloroforme et le diméthylsulfoxyde ne nous a pas permis d'effectuer une étude rmn.



Traité par le nickel Raney, le composé 9b après hydrodésulfuration conduit au composé 10 qui après action du chloranile permet d'obtenir l'imide aromatique 11 dont le spectre uv-visible est conforme à la structure proposée.

D'autre part, une étude comparée des spectres d'absorption de ces trois composés d'addition 9b, 12A et 12B, montre que le maximum d'absorption du composé 9b (278 nm) présente un effet bathochrome par rapport à

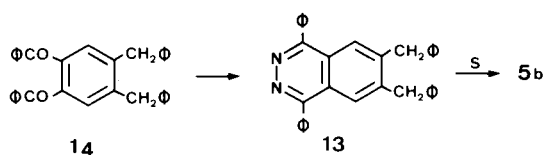
Tableau I

Spectres uv des produits d'addition de **5b** et du *N*-phénylmaleimide

	Rendement de la réaction. % relatif	Solvant	Spectre uv λ max nm (log ϵ)
9b	88%	Chlorure de méthylène Chlorure de méthylène + acide chlorhydrique	278 (4,3); inf. 300 (4,2) 300 (4,3)
12A	4%	Chlorure de méthylène Chlorure de méthylène + acide chlorhydrique	262 (4,5); inf. 300 (4,3) 280 (4,5)
12B	8%	Chlorure de méthylène Chlorure de méthylène + acide chlorhydrique	260 (4,5); inf. 300 (4,2) 280 (4,5)

ceux des deux autres isomères (260 nm) **12A** et **12B** qui seraient le résultat d'une addition sur les sommets 5 et 9 de la thiénoptalazine **5b**. Ces deux isomères ne diffèrent que par leur configuration *endo-exo*. Dans la réaction de Diels et Alder, les sommets du cycle thiophénique du composé **5b** sont donc plus réactifs que les sommets en méso.

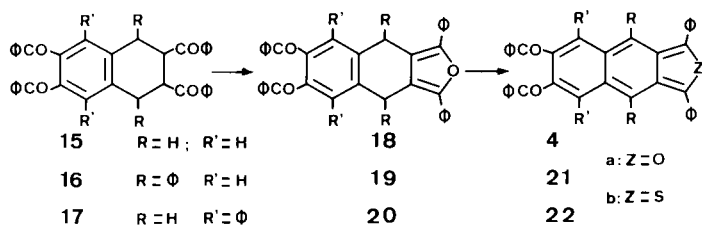
La stabilité de **5b** a permis d'effectuer sa synthèse par action du soufre sur la dibenzyl-6,7 diphenyl-1,4 phtalazine (**13**), obtenue par action de l'hydrazine sur le composé dibenzoylé **14** (4): méthode décrite pour la préparation des benzo[*c*]thiophènes (4).



II. Les [2]benzothieno[5,6-*g*]phtalazines et [2]benzofuro[5,6-*g*]phtalazines.

1) Synthèse des naphto[2,3-*c*]thiophènes et furannes **4**, **21** et **22**.

Les naphto[2,3-*c*]thiophènes dibenzoylés **4b**, **21b** et **22b** permettant d'accéder aux [2]benzothieno[5,6-*g*]phtalazines, sont obtenus par action du soufre à 270° sur les furannes **18**, **19** et **20**, eux-mêmes synthétisés par traitement, en milieu acide, des tétracétones **15**, **16** et **17**, récemment décrites (13).

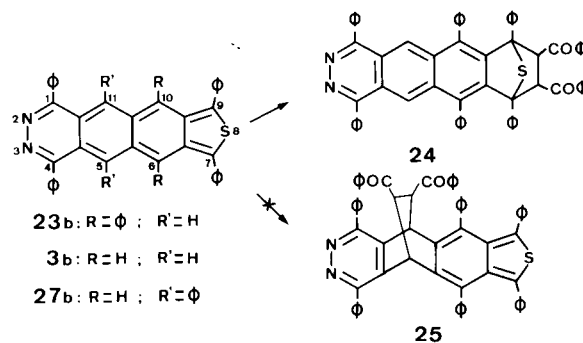


Une autre synthèse du composé **4b** a été faite dans notre laboratoire depuis ce travail (14) par condensation en milieu basique, du diformyl-5,6 diphenyl-1,3 [2]benzofuranne avec le dibenzoyl-1,2 éthane (**8**).

Le diphenyl-1,3 dibenzoyl-6,7 naphto[2,3-*c*]furanne (**4a**) a pu être isolé par déshydrogénation (à l'aide du chloranile) du dihydro-4,9 naphto[2,3-*c*]furanne **18**. Ce composé **4a** a une stabilité très voisine de celle de son analogue non benzoylé **1a** (5).

2) Synthèse des phtalazines **23b** et **3b**.

L'hexaphénylbenzothiénoptalazine **23b**, obtenue par action de l'hydrazine (en propanol) sur le naphto[2,3-*c*]thiophène dibenzoylé **21b**, est un composé vert, stable, pouvant être conservé à l'état cristallisé; ses solutions sont inchangées après quelques jours à l'obscurité et il supporte très bien la recristallisation, ainsi que la chromatographie sur couches minces.



Le dibenzoyldiphénylnaphto[2,3-*c*]thiophène **4b** en présence d'hydrazine conduit à un produit incolore **26**, très peu soluble et qui se dissocie partiellement en donnant des solutions vertes par ébullition dans la plupart des solvants usuels. Le spectre de masse indique une masse moléculaire de 540. Traité à 400° sous vide, il donne la [2]benzothieno[5,6-*g*]phtalazine **3b**. Ce produit incolore **26** pourrait être soit un polymère, soit un dimère ou

encore le résultat d'une réaction électrocyclique du type butadiène-cyclobutène. La solubilité pratiquement nulle de ce composé dans les solvants usuels ne permet pas d'en faire des études spectrales. Le composé vert **3b** présente un spectre uv-visible comparable à celui du produit hexaphénylé **23b**.

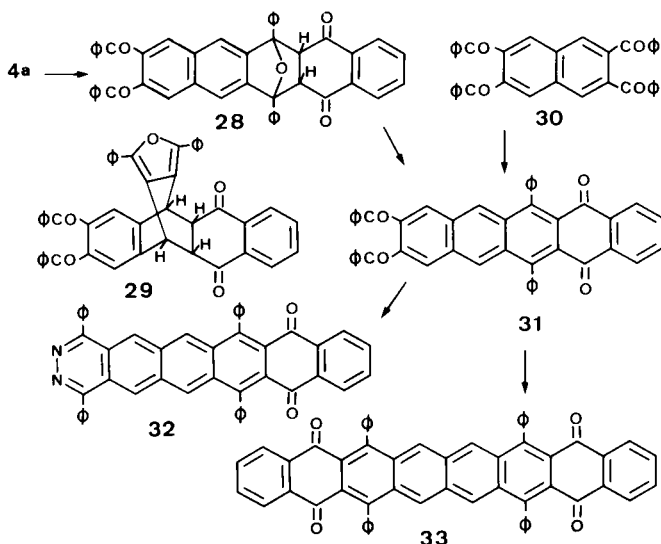
La [2]benzothiéno[5,6-g]phtalazine **27b** et la [2]-benzofuro[5,6-g]phtalazine **3a** n'ont pu être isolés par action de l'hydrazine sur les dicétones **22b** et **4a**.

3) Réactivité des composés précédents vis à vis de la réaction de Diels et Alder.

a. Réactivité des naphto[2,3-c]thiophènes et furanne.

Les naphto[2,3-c]thiophènes **4b**, **21b** et **22b** sont peu réactifs, et ne donnent pas de synthèse diénique, en solution à température ambiante, avec des philodiènes tels que l'acide acrylique ou le transdibenzoyléthylène.

Le naphto[2,3-c]furanne **4a** réagit instantanément, en solution, avec les philodiènes, ainsi, avec la naphtoquinone-1,4 (15), il conduit à deux isomères **28** et **29** incolores. La structure de ces isomères a pu être démontrée par leur différence de comportement vis à vis des acides. En effet, le composé **29** n'est pas modifié par l'acide bromhydrique, en milieu acétique; tandis que le composé **28**, dans les mêmes conditions, conduit à la quinone **31** qui a, d'autre part, pu être obtenue par condensation de la tétracétone **30** avec le dihydroxy-1,4 naphthalène, en milieu acide, suivant une méthode récente (16). Par ailleurs, la quinone **31** réagit elle-même avec le *p*-diphénol précédent pour donner l'octacénediquinone **33**; cette quinone **31** conduit avec l'hydrazine à la diazahexacénequinone **32**.



b. Réactivité de la phtalazine **23b**.

La [2]benzothiéno[5,6-g]phtalazine **23b** réagit lentement, en solution chloroformique, à température ambiante, avec le transdibenzoyléthylène et conduit à un produit

d'addition **24**, unique, jaune, dont la bande de grande longueur d'onde à 382 nm subit un déplacement bathochrome de 10 nm en milieu acide.

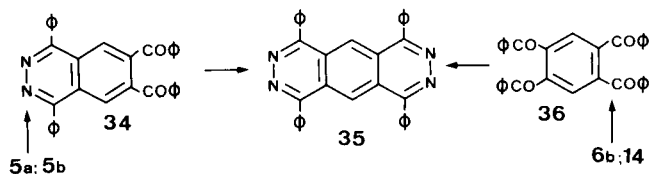
Ces faits excluent les autres hypothèses possibles de cycloaddition. En effet, si la synthèse diénique avait lieu sur les sommets 1,4 du composé **23b** (hypothèse d'ailleurs fort peu probable), le produit d'addition obtenu serait rouge puisque de type naphto[2,3-c]thiophénique. Une addition sur les sommets 6,10 conduirait à un produit incolore (comme la diphenylphtalazine et le diphenylthiophène). Seule une réaction sur les sommets 5,11 ou 7,9 serait compatible avec le maximum dans le visible à 382 nm; en effet, le composé **25** aurait un spectre visible proche de celui du tétraphénylbenzo[*c*]thiophène (396 nm) et le produit **24** aurait un spectre visible de tétraphényl-1,4,5,8 anthracène [calculé 390 nm (17)]. Mais le déplacement bathochrome en milieu acide de la bande de grande longueur d'onde n'est compatible qu'avec la structure **24**. en effet, les spectres des azaanthracènes présentent toujours un déplacement bathochrome en milieu acide (12), alors que les spectres des isobenzothiophènes demeurent inchangés. La trop faible solubilité de ce composé **24** dans les solvants tels que le chloroforme et même le diméthylsulfoxyde ne nous a pas permis d'en faire une étude rmn.

III. Demonstration de structures.

Les hétérocycles préparés précédemment constituant des systèmes nouveaux, nous avons effectué sur ces composés et les intermédiaires de synthèse, quelques réactions permettant de confirmer la structure proposée. Ces composés s'oxydent facilement en conduisant à des dicétones.

1. Oxydation de la thiéno[3,4-g]phtalazine **5b** et de la furo[3,4-g]phtalazine **5a**.

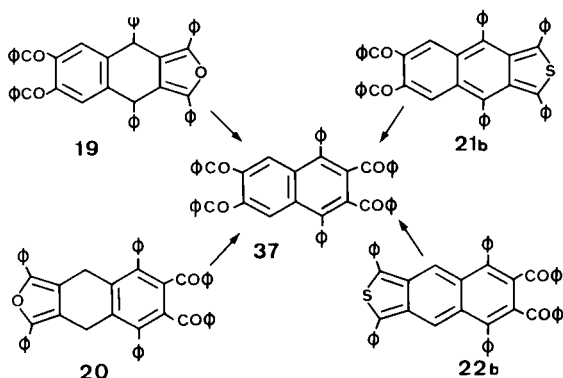
La thiéno[3,4-g]phtalazine **5b** et la furo[3,4-g]phtalazine **5a**, obtenues par deux voies totalement différentes, conduisent, après oxydation par l'acide nitrique, à la dibenzoylphtalazine **34**; celle-ci, par action de l'hydrazine donne bien le tétrazaanthracène **35** identifié avec un échantillon préparé selon la littérature à partir du tétrabenzoylbenzène **36** (18).



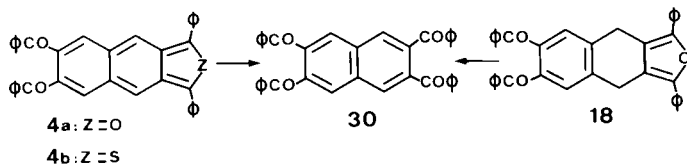
Ce composé **36**, synthétisé par oxydation par l'acide nitrique, du dibenzoylbenzo[*c*]thiophène **6b** est identique à deux échantillons préparés, l'un, suivant la technique de la littérature (18), et l'autre par oxydation chromique du dibenzoyldibenzoylbenzène **14** (4).

2. Oxydation des dibenzoylnaphto[2,3-c]thiophènes et furanne, et de la [2]benzothiétophtalazine **23b**.

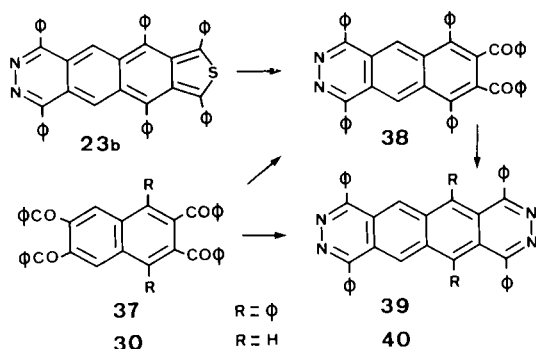
Les dibenzoylnaphto[2,3-c]thiophènes **21b** et **22b**, traités par l'acide nitrique, conduisent au même diphenyl-tétrabenzoylnaphtalène **37**, ce dernier a été, par ailleurs, identifié au composé obtenu par ouverture à l'aide du brome des composés furanniques **19** et **20**, méthode préconisée par Adams et Gold (19) pour la préparation d'un dérivé du dibenzoylbenzène.



De même, le dibenzoylnaphto[2,3-c]thiophène **4b** et le naphto[2,3-c]furanne **4a** sont oxydés en tétrabenzoylnaphtalène **30** obtenu aussi par action du brome sur le furanne **18**.



La benzothiétophtalazine **23b**, traitée par l'acide nitrique, conduit au dibenzoyldiazaanthracène **38** qui a, d'autre part, pu être préparé par action d'une mole d'hydrazine sur le diphenyl-tétrabenzoylnaphtalène **37**.



3. Accès aux phtalazino[6,7-g]phtalazines **39** et **40**.

Traités par l'hydrazine, le dibenzoyldiazaanthracène **38** et le tétrabenzoyldiphenyl-naphtalène **37** donnent le même composé dont l'analyse élémentaire et surtout le spectre de masse ($M^+ = 688$) permettent de penser qu'il s'agit bien du tétrazanaphtacène **39** bien que le spectre visible de ce composé soit différent de celui de l'hexaphényl-

Tableau II

Spectres uv-visibles des phtalazino[6,7-g]phtalazines **39** et **40**

	Solvant	λ max en nm (log ϵ)
39	Chlorure de méthylène	inf. 490 (3,89), 470 (4,03), inf. 450 (3,99), 404 (3,73), 293 (4,87)
	Chlorure de méthylène + acide chlorhydrique	524 (4,01), 495 (4,02), inf. 465 (3,83), 408 (3,93) 290 (4,82)
41	Benzène (17)	528 (4,04), 494 (4,03), 465, 438, 309 (5,13)
40	Chlorure de méthylène	inf. 462 (3,78), 441 (3,91), inf. 426 (3,85), 386 (3,64), 278 (4,97)
	Chlorure de méthylène + acide chlorhydrique	492 (4,00), 465 (4,02), 440 (3,83)

1,4,5,7,10,12 naphtacène **41** (17) (structure moins fine et fort effet hypsochrome). Toutefois, en milieu acide, son spectre visible est pratiquement superposable à celui de l'hydrocarbure correspondant **41** et la fluorescence caractéristique des naphtacènes apparaît. Les mêmes remarques peuvent être faites pour le tétrazanaphtacène **40** obtenu par action de l'hydrazine sur le tétrabenzoylnaphtalène **30**.

Ces 2 phtalazino[6,7-g]phtalazines **39** et **40** sont les premiers membres d'une nouvelle série hétérocyclique. La présence de 4 atomes symétriques d'azote dans la molécule perturbe le spectre visible; notons que le tétraza-2,3,6,7 anthracène présente le même phénomène (**20**) que nos tétrazanaphtacènes **39** et **40**.

En conclusion, nous avons isolé les premiers composés de structure voisine de celle des anthra[2,3-c]thiophènes, à savoir deux dérivés diaza-7,8 anthra[2,3-c]thiophéniques **3b** et **23b**.

Le composé hexaphénylé **23b** est stable, alors que son analogue tétraphénylé **3b** est très réactif et conduit à un polymère facilement dissociable à la chaleur, ce qui montre l'influence stabilisante très importante des groupements phényles en position 6 et 10 sur ces composés.

D'autre part, l'étude du comportement du composé hexaphénylé **23b** avec les philodienes a montré que ce diène n'est pas très réactif et que l'attaque a bien lieu sur les sommets du cycle thiophénique.

Au cours de ce travail, nous avons également été amenés à synthétiser deux tétraza-2,3,8,9 naphtacènes dont l'étude spectrale méritera une extension.

PARTIE EXPERIMENTALE (21)

(avec la collaboration technique de Mme. M. Casteignau)

Diphényl-1,3 dibenzoyl-5,6 isobenzofuranne (**6a**).

La solution de 2 g de dialdéhyde furannique **7** (11) et de 1,8 g de dibenzoyléthane **8** (22) dans 40 ml de pipéridine et 40 gouttes d'hydroxyde de tétraméthylammonium est chauffée à l'ébullition pendant 15 heures. Après refroidissement, lavage successivement à l'eau, l'acide chlorhydrique, à l'eau, au méthanol et à l'éther, on obtient 2 g de cristaux jaunes, Rdt = 58%, F inst. = 266° (xylène); uv-visible (chlorure de méthylène) λ max en nm (log ϵ): 265 (4,53), 280 (4,57), 330 (4,12), 385 (4,05), 440 (4,02); ir: ν (C=O) à 1655 et 1670 cm^{-1} .

Anal. Calculé pour $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{O}_3$: C, 85,33; H, 4,63. Trouvé: C, 85,30; H, 4,75.

Technique générale de traitement par l'hydrazine des ortho-dicétones **6a**, **6b**, **14**, **21b**, **30**, **31**, **34**, **37**.

La solution saturée de dicétoone additionnée d'hydrazine hydratée (98%) (excès d'environ 20% sur la quantité stoechiométrique) est chauffée au reflux. Après refroidissement, les cristaux essorés sont lavés à l'eau chaude puis au méthanol.

Tétraphényl-1,4,6,8 furo[3,4-*g*]phtalazine (**5a**).

A l'obscurité, 0,6 g de dibenzoylisobenzofuranne **6a** sont traités par quelques gouttes d'hydrazine dans 150 ml de propanol pendant 3 heures. Fines aiguilles violettes, Rdt = 98%, F inst. = 304° (xylène); uv-visible (chlorure de méthylène) λ max en nm (log ϵ): 240 (4,52), 293 (4,55), 357 (4,21), 552 (3,95).

Anal. Calculé pour $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$: C, 86,05; H, 4,67; N, 5,90. Trouvé: C, 86,12; H, 4,84; N, 6,36.

N-Phénylépoxy-6,9 tétraphényl-1,4,6,9 tétrahydro-6,7,8,9 benzo[*g*]phtalazine dicarboximide-7,8 (**9a**).

La solution de 0,4 g ($8,5 \cdot 10^{-4}$ mole) de furophthalazine **5a** et 0,15 g ($8,7 \cdot 10^{-4}$ mole) de *N*-phénylmaléimide dans 15 ml de chloroforme est laissée à l'obscurité jusqu'à décoloration (quelques minutes), le chloroforme est évaporé. Après lavage à l'éther, on obtient 0,54 g de cristaux incolores, **9**, F inst. = 304° déc. (xylène); uv (chlorure de méthylène) λ max en nm (log ϵ): 298 (4,09); ir: ν (C=O) à 1715 et 1780 cm^{-1} .

Anal. Calculé pour $\text{C}_{44}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_3$: C, 81,59; H, 4,51; N, 6,49. Trouvé: C, 81,59; H, 4,54; N, 6,22.

Diphényl-1,4 dibenzyl-6,7 phtalazine (**13**).

La solution méthanolique du composé dibenzoylé **14** est traitée par l'hydrazine pendant 1/2 heure. Cristaux incolores, Rdt = 87%, F inst. = 233° (benzène); uv (chlorure de méthylène) λ max en nm (log ϵ): 302 (4,0).

Anal. Calculé pour $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_2$: C, 88,28; H, 5,67; N, 6,06. Trouvé: C, 88,56; H, 5,81; N, 6,13.

Tétraphényl-1,4,6,8 thiéno[3,4-*g*]phtalazine (**5b**).

1) A partir du dibenzoylbenzo[*c*]thiophène **6b**.

La solution de 0,95 g de dibenzoylbenzo[*c*]thiophène **6b** dans 100 ml de propanol est traitée par quelques gouttes d'hydrazine, à l'abri de la lumière pendant 2 heures 30 minutes, fines aiguilles rouges (xylène), Rdt = 92%, F inst. = 319° (subl.); uv-visible (chloroforme) λ max en nm (log ϵ): 297 (4,7), 527 (4,0); (chloroforme + acide chlorhydrique): 300 (4,5), 333 (4,5), 606 (3,8).

Anal. Calculé pour $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}$: C, 83,24; H, 4,52; N, 5,71; S, 6,52. Trouvé: C, 83,07; H, 4,62; N, 5,94; S, 6,50.

2) A partir de la diphényl-1,4 dibenzyl-6,7 phtalazine (**13**).

Le mélange de 50 mg de dibenzylphtalazine **13** et de 15 mg de soufre est chauffé à 270° pendant 10 minutes. Après lavage au sulfure de carbone puis à l'éther, 30 mg de cristaux rouges

identiques au composé **5b** sont obtenus, Rdt = 56%, F inst. = 319°.

Produits d'addition de **5b** avec le *N*-phénylmaléimide.

N-Phénylépithio-6,9 tétraphényl-1,4,6,9 tétrahydro-6,7,8,9 benzo[*g*]phtalazine dicarboximide-7,8 (**9b**).

Le mélange de 2 g ($4,1 \cdot 10^{-3}$ mole) de thiéno[3,4-*g*]phtalazine **5b** et 1,1 g ($6,1 \cdot 10^{-3}$ mole) de *N*-phénylmaléimide est chauffé à 200-210° jusqu'à décoloration (environ trois minutes). Les cristaux incolores sont lavés par un mélange d'éther et d'acétone et essorés. On obtient 2,27 g d'un produit d'addition qui recristallise du diméthylformamide, Rdt = 84%, F inst. = 362° déc.; ir: ν (C=O) à 1715 et 1780 cm^{-1} .

Anal. Calculé pour $\text{C}_{44}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$: C, 79,62; H, 4,41; N, 6,33; S, 4,82. Trouvé: C, 79,43; H, 4,57; N, 6,40; S, 4,53.

Le filtrat précédent est chromatographié sur couche mince (plaques de gel de silice fluorescent: Merck HF 254 + 366, type 60, épaisseur 1 mm), par éluions successives du chloroforme. La première fraction qui fond à 373° déc. est l'isomère **12A**, Rdt = 3%. Ne se dissocie pas en 5 mn à 310°; ir: ν (C=O) à 1712 et 1775 cm^{-1} .

Anal. Calculé pour $\text{C}_{44}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$: C, 79,62; H, 4,41; N, 6,33; S, 4,82. Trouvé: C, 79,69; H, 4,62; N, 6,52; S, 4,58.

La deuxième fraction qui fond à 265° est l'isomère **12B**, Rdt = 7%; ir: ν (C=O) à 1715 et 1780 cm^{-1} .

Anal. Calculé pour $\text{C}_{44}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$: C, 79,62; H, 4,41; N, 6,33; S, 4,82. Trouvé: C, 79,28; H, 4,47; N, 6,46; S, 4,50.

N-Phényltétraphényl-1,4,6,9 tétrahydro-6,7,8,9 benzo[*g*]phtalazine dicarboximide-7,8 (**10**).

La solution de 0,8 g de composé d'addition **9b** dans 300 ml de tétrahydrofuranne additionnée de nickel Raney fraîchement préparé (**24**) est agitée, à l'ébullition, pendant 48 heures. La solution filtrée est évaporée puis reprise à l'acétone qui après évaporation lente permet d'isoler 0,4 g de cristaux incolores de **10**,

Rdt = 50%, F inst. = 330° (acétone); ir: ν (C=O) à 1720 et 1790 cm^{-1} ; uv (chlorure de méthylène) λ max en nm (log ϵ): 234 (4,77), 301 (4,12).

Anal. Calculé pour $\text{C}_{44}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2$: C, 83,39; H, 4,93; N, 6,63. Trouvé: C, 84,04; H, 5,07; N, 6,67.

N-Phényltétraphényl-1,4,6,9 benzo[*g*]phtalazine dicarboximide-7,8 (**11**).

La solution de 0,3 g ($0,5 \cdot 10^{-3}$ mole) du composé **10** et 0,24 g (10^{-3} mole) de chloranile dans 10 ml de xylène est chauffée à l'ébullition pendant 1 heure 30 minutes. Après refroidissement, les cristaux jaunes de **11** (0,28 g) sont essorés, Rdt \approx 95%, F inst. = 370° (sub.) (xylène); ir: ν (C=O) à 1725 et 1775 cm^{-1} ; uv-visible (chlorure de méthylène) λ max en nm (log ϵ): 260 (4,66), 295 (4,59), 383 (4,03), 399 (4,03).

Anal. Calculé pour $\text{C}_{44}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$: C, 83,92; H, 4,32; N, 6,67. Trouvé: C, 83,46; H, 4,59; N, 6,35.

Dibenzoyl-6,7 diphényl-1,3 dihydro-4,9 naphtho[2,3-*c*]furanne (**18**).

La solution de 10 g de tétracétoone **15** dans un mélange de 1 l d'acide acétique et 200 ml d'acide chlorhydrique est chauffée à reflux pendant une heure. Après refroidissement, on essore 8,5 g d'aiguilles incolores de **18**, Rdt = 88%, F inst. = 291° (dioxanne); uv (chlorure de méthylène) λ max en nm (log ϵ): 333 (4,42); ir: ν (C=O) à 1660 et 1680 cm^{-1} .

Anal. Calculé pour $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{O}_3$: C, 86,01; H, 4,94. Trouvé: C, 85,71; H, 4,91.

Dibenzoyl-6,7 tétraphényl-1,3,4,9 dihydro-4,9 naphto[2,3-*c*]-furanne (**19**).

La tétracétone **16** traitée comme le composé **15** conduit après un chauffage à reflux de 4 heures au furanne **19**, Rdt = 80%, F inst. = 299° (dioxanne); uv (chlorure de méthylène) λ max en nm (log ϵ): 327 nm (4,40); ir: ν (C=O) à 1660 et 1680 cm^{-1} .

Anal. Calculé pour $\text{C}_{50}\text{H}_{34}\text{O}_3$: C, 87,95; H, 5,02. Trouvé: C, 87,50; H, 4,92.

Dibenzoyl-6,7 tétraphényl-1,3,5,8 dihydro-4,9 naphto[2,3-*c*]-furanne (**20**).

La tétracétone **17** après traitement identique à celui de la cétone **15** conduit au furanne **20**, Rdt = 95%, F inst. = 274° (dioxanne); uv (chlorure de méthylène) λ max en nm (log ϵ): 336 (4,4); ir: ν (C=O) à 1650 et 1670 cm^{-1} .

Anal. Calculé pour $\text{C}_{50}\text{H}_{34}\text{O}_3$: C, 87,95; H, 5,02. Trouvé: C, 87,93; H, 5,10.

Dibenzoyl-6,7 diphenyl-1,3 naphto[2,3-*c*] thiophène (**4b**).

Le mélange de 2 g de dihydronaphto[2,3-*c*]furanne **18** et de 0,5 g de soufre est chauffé à 270° à l'abri de la lumière pendant dix minutes. Après extraction au chloroforme chaud et évaporation du solvant, le produit est purifié par élution au benzène sur une colonne de gel de silice 40 Merck (0,063 - 0,2 mm). Les cristaux violets sont lavés à l'éther, Rdt = 60%, F inst. = 248° (xylène); uv-vis (chlorure de méthylène) (23) λ max en nm (log ϵ): 258 (4,67), 290 (4,56), 325 (4,72), 424 (3,87), 536 (3,91); ir: ν (C=O) à 1655 et 1675 cm^{-1} .

Anal. Calculé pour $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}$: C, 83,80; H, 4,44; S, 5,87. Trouvé: C, 84,04; H, 4,46; S, 5,81.

Dibenzoyl-6,7 tétraphényl-1,3,4,9 naphto[2,3-*c*] thiophène (**21b**).

Le mélange de 2 g de furanne **19** et de 0,5 g de soufre est chauffé à l'obscurité à 270° pendant 30 minutes. Après extraction au benzène chaud, évaporation du solvant et lavage à l'éther, on essore 0,73 g de cristaux violets, Rdt = 35%, F inst. = 318° (benzène); uv-visible (chlorure de méthylène) (23) λ max en nm (log ϵ): 258 (4,72), 328 (4,61), 426 (3,87), 534 (3,94); ir: ν (C=O) à 1640 et 1660 cm^{-1} .

Anal. Calculé pour $\text{C}_{50}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{S}$: C, 86,18; H, 4,63; S, 4,59. Trouvé: C, 86,17; H, 4,90; S, 4,46.

Dibenzoyl-6,7 tétraphényl-1,3,5,8 naphto[2,3-*c*] thiophène (**22b**).

Le mélange de 1,5 g de furanne **20** et de 0,36 g de soufre est chauffé à 260° pendant 10 minutes. Après extraction au chloroforme chaud, évaporation et lavage à l'éther, on obtient 1,35 g de cristaux violets, Rdt = 87%, F inst. = 318° (xylène); uv-visible (chlorure de méthylène) (23) λ max en nm (log ϵ): 245 (4,66), 263 (4,66), 299 (4,73), inf. 390 (3,77), 544 (4,03); ir: ν (C=O) à 1670 cm^{-1} .

Anal. Calculé pour $\text{C}_{50}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{S}$: C, 86,18; H, 4,63; S, 4,59. Trouvé: C, 86,22; H, 4,70; S, 4,60.

Hexaphényl-1,4,6,7,9,10 [2]benzothieno[5,6-*g*]phtalazine (**23b**). Synthèse.

A l'obscurité, 125 ml de propanol contenant 0,6 g de naphto[2,3-*c*]thiophène **21b** et quelques gouttes d'hydrazine sont chauffés à reflux pendant 3 heures, Rdt = 50%, F inst. = 388° (xylène); uv-visible (chlorure de méthylène) λ max en nm (log ϵ): 270 (4,46), 322 (4,91), 394 (3,79), inf. 630 (3,82), 664 (3,92); masse: M^+ = 692.

Anal. Calculé pour $\text{C}_{50}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{S}$: C, 86,68; H, 4,66; N, 4,04; S, 4,62. Trouvé: C, 86,80; H, 4,74; N, 4,15; S, 4,37.

Synthèse diénique avec le transdibenzoyléthylène: obtention de

la dibenzoyl-8,9 épithio-7,10 hexaphényl-1,4,6,7,10,11 tétrahydro-7,8,9,10 naphto[2,3-*g*]phtalazine (**24**).

La solution de 0,1 g ($1,45 \cdot 10^{-4}$ mole) de diène **23b** et de 0,07 g ($2,9 \cdot 10^{-4}$ mole) de transdibenzoyléthylène dans 25 ml de chloroforme est conservée à l'obscurité jusqu'à disparition de la coloration verte et obtention d'une solution jaune pâle (environ 1 semaine). Après évaporation du solvant et lavage à l'éther, 0,12 g de cristaux jaunes à fluorescence verte sont essorés, recristallisés dans le *N,N*-diméthylformamide, Rdt = 90%, F inst. = 363° déc.; uv-visible (23) (chlorure de méthylène) λ max en nm (log ϵ): 248 (4,71), 382 (3,87); ir: ν (C=O) à 1675 cm^{-1} .

Anal. Calculé pour $\text{C}_{66}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$: C, 85,32; H, 4,77; N, 3,01; S, 3,44. Trouvé: C, 85,20; H, 4,84; N, 3,23; S, 3,73. Tétraphényl-1,4,7,9 [2]benzothieno[5,6-*g*]phtalazine (**3b**).

La solution de 0,75 g de naphto[2,3-*c*]thiophène **4b** dans 140 ml de propanol est chauffée à l'ébullition, en présence d'hydrazine, pendant 6 heures 30 minutes. Après refroidissement, les cristaux incolores **26** (0,56 g) sont essorés, lavés à l'eau chaude et au méthanol, puis sublimés par petites portions à 400° sous 5 mm de mercure, sur une paroi froide; cristaux verts **3b**, F inst. = 265°; uv-visible (chlorure de méthylène) λ max en nm (log ϵ): 274 (4,66), 322 (4,94), 398 (3,79), 656 (3,73).

Anal. Calculé pour $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}$: C, 84,42; H, 4,48; N, 5,18; S, 5,92. Trouvé: C, 84,11; H, 4,55; N, 4,85; S, 5,92.

Diphényl-1,3 dibenzoyl-6,7 naphto[2,3-*c*]furanne (**4a**).

La solution de 0,7 g ($1,3 \cdot 10^{-3}$ mole) de dihydronaphto[2,3-*c*]furanne **18** et 0,35 g ($1,4 \cdot 10^{-3}$ mole) de chloranile dans 12 ml de xylène est chauffée pendant 1 heure à reflux à l'obscurité, puis est refroidie rapidement, les cristaux violets sont essorés, lavés successivement à la potasse, à l'eau et au méthanol. On obtient 0,59 g de naphto[2,3-*c*]furanne **4a** qui s'altère à la recristallisation, Rdt = 84%, F inst. = 287°; uv-visible (23) (chlorure de méthylène) λ max en nm (log ϵ): 240 (4,62), inf. 285 (4,47), 297 (4,56), 312 (4,47), inf. 370 (4,06), 430 (3,77), 572 (3,76); ir: ν (C=O) à 1650 et 1670 cm^{-1} .

Anal. Calculé pour $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{O}_3$: C, 86,34; H, 4,58. Trouvé: C, 85,69; H, 4,70.

Produits d'addition de **4a** avec la naphtoquinone.

Dibenzoyl-2,3 diphenyl-14,16 tétrahydro-5,5a,11a,12 furannaphtacène-5,12(3',4')dione-6,11 (**29**).

Une solution chloroformique de 1 g ($1,9 \cdot 10^{-3}$ mole) de naphto[2,3-*c*]furanne **4a** et 0,3 g ($1,9 \cdot 10^{-3}$ mole) de naphtoquinone laissée à l'obscurité quelques minutes, est décolorée; le solvant est évaporé, les cristaux (1,06 g) lavés à l'éther. Une chromatographie sur couche mince effectuée sur plaques de gel de silice fluorescent (Merck HF 254 + 366, type 60, épaisseur 1 mm), après plusieurs éluions au benzène, a permis de séparer deux isomères; de la première fraction, on isole 0,2 g de l'isomère **29** recristallisé dans le benzène, F inst. = 293° déc.; uv (chlorure de méthylène) λ max en nm (log ϵ): 245 (4,76), 332 (4,56); ir: ν (C=O) à 1660 et 1680 cm^{-1} .

Anal. Calculé pour $\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{O}_5$: C, 83,95; H, 4,41. Trouvé: C, 83,50; H, 4,87.

Dibenzoyl-9,10 diphenyl-6,13 tétrahydro-5a,6,13,13a époxy-6,13 pentacène dione-5,14 (**28**).

La deuxième fraction contient l'isomère **28**: 0,43 g recristallisé dans le xylène, F inst. = 273° déc.; uv (chlorure de méthylène) λ max en nm (log ϵ): 263 (4,86), 347 (3,63); ir: ν (C=O) à 1660 et 1675 cm^{-1} .

Anal. Calculé pour $\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{O}_5$: C, 83,95; H, 4,41. Trouvé: C, 84,10; H, 4,42.

Dibenzoyl-9,10 diphényl-6,13 pentacènedione-5,14 (**31**).

A partir des produits d'addition **28** + **29**.

On chauffe pendant 15 heures, à 100°, 1,48 g de composé d'addition brut **28** + **29** (non séparés par CCM) dans un mélange de 70 ml d'acide acétique et 24 ml d'acide bromhydrique à 48%; les cristaux formés sont chromatographiés sur colonne de gel de silice 40 Merck (0,063 - 0,2 mm) avec élution au benzène. De la première fraction, incolore, on recueille 0,35 g de produit d'addition **29** inchangé. De la deuxième fraction, jaune, on obtient 0,8 g de quinone **31** purifiés par CCM (élution au chloroforme), F inst. = 372° (*N,N*-diméthylformamide); uv-visible (23) (chlorure de méthylène) λ max en nm (log ϵ): 255 (4,71), 316 (4,85), 425 (4,08), 445 (4,08); ir: ν (C=O) à 1655, 1670 et 1685 cm^{-1} .

Anal. Calculé pour $\text{C}_{48}\text{H}_{28}\text{O}_4$: C, 86,21; H, 4,22. Trouvé: C, 85,90; H, 4,34.

Par condensation de la tétracétone **30** avec le dihydroxy-1,4 naphthalène.

La solution de 0,1 g ($1,9 \cdot 10^{-4}$ mole) de tétracétone **30** et 0,040 g ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mole) de naphthohydroquinone dans 25 ml de chloroforme additionnée de 0,2 g d'acide paratoluène sulfonique est chauffée à reflux pendant 5 heures 30 minutes, puis refroidie et lavée à l'eau. Après évaporation du chloroforme, les cristaux jaunes lavés à l'éther et à l'acétate d'éthyle (0,08 g) sont identiques au composé **31** obtenu par la méthode précédente, Rdt = 65%, F inst. = 372°.

Tétraphényl-6,9,16,19 octacènetétrone-5,10,15,20 (**33**).

La solution de 0,2 g ($3,7 \cdot 10^{-4}$ mole) de tétracétone **30** et 0,2 g ($1,2 \cdot 10^{-3}$ mole) de naphthohydroquinone dans 50 ml de chloroforme additionnée de 0,4 g d'acide paratoluène sulfonique est laissée à l'ébullition pendant cinq jours en ajoutant tous les jours un peu de naphthohydroquinone. Après lavage à l'eau, le chloroforme est évaporé. Les cristaux rouges (0,13 g) lavés à l'acétate d'éthyle et au chloroforme sont recristallisés dans le nitrobenzène puis sublimés sous vide, Rdt = 45%, F > 500°; uv-visible (nitrobenzène) λ max en nm: 498; 522; inf. 550; ir: ν (C=O) à 1675 cm^{-1} .

Anal. Calculé pour $\text{C}_{58}\text{H}_{32}\text{O}_4$: C, 87,86; H, 4,07. Trouvé: C, 87,44; H, 4,07.

Tétraphényl-1,4,7,14 naphtacéno[2,3-*g*]phtalazinedione-8,13 (**32**).

La solution de 0,35 g de quinone dicétonique **31** dans 50 ml de propanol et 30 ml de dioxane additionnée d'hydrazine, est chauffée 2 heures à reflux, le solvant est évaporé au dixième de son volume. Cristaux rouges (0,11 g), recristallisés dans le diméthylformamide, Rdt = 30%, F inst. = 468° sub.; uv-visible (23) (chlorure de méthylène) λ max en nm (log ϵ): 253 (4,58), 293 (4,89), 340 (4,59), inf. 430, 451 (4,09), 475 (4,07), 506 (3,74); ir: ν (C=O) à 1680 cm^{-1} .

Anal. Calculé pour $\text{C}_{48}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$: C, 86,72; H, 4,24; N, 4,21. Trouvé: C, 86,89; H, 4,31; N, 4,34.

Technique d'oxydation par l'acide nitrique des composés **4a**, **4b**, **5a**, **5b**, **6b**, **21b**, **22b** et **23b**.

On ajoute 0,1 g du composé à oxyder à un mélange d'acide nitrique ($d = 1,38$) et d'acide acétique (5 ml pour 5 ml). Après décoloration, la solution est versée sur l'eau. Le précipité essoré est extrait au chloroforme; la solution lavée à l'acétate de soude puis à l'eau, est concentrée, les cristaux obtenus sont lavés à l'éther.

Diphényl-1,4 dibenzoyl-6,7 phtalazine (**34**).

Les composés **5a** et **5b** traités par l'acide nitrique comme précédemment décrit, pendant une minute à température ambiante, conduisent à la phtalazine **34**, Rdt = 80%, F inst. = 261° (benzène); ir ν (C=O) à 1660 et 1675 cm^{-1} .

Anal. Calculé pour $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$: C, 83,24; H, 4,52; N, 5,71. Trouvé: C, 83,02; H, 4,35; N, 5,88.

Tétrabenzoyl-1,2,4,5 benzène (**36**).

Par oxydation du dibenzoyl-1,2 dibenzyl-4,5 benzène (**14**).

Un mélange constitué de 2 g de dicétone **14** ajoutés à une solution de 2 g d'anhydride chromique dans quelques gouttes d'eau et 175 ml d'acide acétique est chauffé pendant 2 heures à 80° puis versé sur l'eau. Le précipité essoré est lavé à l'eau puis recristallisé dans l'acide acétique. On obtient 1,38 g de cristaux incolores de **36**, Rdt = 67%, F inst. = 261°; litt. (18) F = 259-261°.

Par oxydation par l'acide nitrique du benzo[*c*]thiophène **6b**.

Le thiophène **6b** traité pendant 5 minutes à 90° suivant la technique précédemment décrite, conduit avec un rendement de 98% au tétrabenzoylbenzène **36**, F inst. = 261°.

La tétrabenzoylbenzène **36** obtenu par ces deux voies a été identifié à un échantillon authentique préparé selon (18).

Tétrabenzoyl-2,3,6,7 naphthalène (**30**).

Le naphto[2,3-*c*]thiophène **4b** et le naphto[2,3-*c*]furanne **4a**, après une oxydation par l'acide nitrique de 5 minutes à température ambiante conduisent avec un rendement de 98% au composé **30**. Cristaux incolores, F inst. = 309° sub.; uv (chlorure de méthylène) (23) λ max en nm (log ϵ): 267 (4,91), 345 (3,68), inf. 356 (3,66); ir: ν (C=O) à 1660, 1665 et 1675 cm^{-1} .

Anal. Calculé pour $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{O}_4$: C, 83,80; H, 4,44. Trouvé: C, 83,50; H, 4,39.

Diphényl-1,4 tétrabenzoyl-2,3,6,7 naphthalène (**37**).

Les naphto[2,3-*c*]thiophènes **21b** et **22b** traités par l'acide nitrique pendant 5 minutes à température ambiante conduisent au composé **37**, cristaux incolores, Rdt = 80%, F inst. = 280°

(benzène, cyclohexane); ir: ν (C=O) à 1650 et 1670 cm^{-1} .

Anal. Calculé pour $\text{C}_{50}\text{H}_{32}\text{O}_4$: C, 86,18; H, 4,63. Trouvé: C, 86,40; H, 4,60.

Dibenzoyl-7,8 tétraphényl-1,4,6,9 benzo[*g*]phtalazine (**38**).

Le thiophène **23b** après traitement habituel par l'acide nitrique conduit après une minute à température ambiante à des cristaux jaunes de **38**, Rdt = 85%, F inst. = 322° (xylène); uv (chlorure de méthylène) λ max en nm (log ϵ): 271 (4,78), inf. 375 (3,97), 383 (3,98); ir: ν (C=O) à 1655 et 1685 cm^{-1} .

Anal. Calculé pour $\text{C}_{50}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$: C, 86,68; H, 4,66; N, 4,04. Trouvé: C, 86,31; H, 4,85; N, 3,89.

Action du brome sur les composés furanniques **18**, **19** et **20**.

A 1 g de furanne **18**, **19** ou **20**, et 1 g d'acétate de soude sont ajoutés 25 ml d'acide acétique (300 ml dans le cas de **18**). Après dissolution à chaud du furanne, puis refroidissement, on ajoute lentement 2,35 ml (2,6 ml dans le cas de **18**) d'une solution de brome dans l'acide acétique (1,8 ml pour 23 ml). Après un chauffage à reflux de 10 mn, la solution est versée sur l'eau, les cristaux sont essorés, lavés à l'eau puis au méthanol. Les composés **30** et **37** obtenus sont identiques à ceux isolés par oxydation des naphto[2,3-*c*]thiophènes.

Tétraphényl-1,4,6,9 pyridazino[4,5-*g*]phtalazine (**35**).

Une solution méthanolique de dibenzoylphtalazine **34** ad-

ditionnée d'hydrazine est portée à ébullition pendant 15 minutes, cristaux jaunes, Rdt quantitatif, F inst. = 428°; F litt. (18) = 410°; uv (chloroforme) λ max en nm (log ϵ): 375 (4,0).

Ce tétrazaanthracène **35** a été identifié à un échantillon authentique préparé à partir de tétrabenzoylbenzène **36** selon (18).

Dibenzoyl-7,8 tétraphényl-1,4,6,9 benzo[*g*]phtalazine (**38**).

La solution de 0,4 g de tétrabenzoylnaphtalène **37** dans le mélange de 200 ml de méthanol, 25 ml de dioxane et 2,87 ml d'une solution d'hydrazine dans le méthanol (1 ml pour 100 ml), est chauffée 20 heures à reflux. Après refroidissement et addition de 15 ml d'eau, les 0,25 g de fines aiguilles formées sont essorées, lavés à l'eau chaude et au méthanol. Ils sont identiques au composé **38** obtenu par oxydation du thiophène **23b**, Rdt = 63%.

Hexaphényl-1,4,5,7,10,12 phtalazino[6,7-*g*]phtalazine (**39**).

A partir du diphenyl-1,4 tétrabenzoyl-2,3,6,7 naphtalène (**37**).

La solution de 2,5 g de tétrabenzoylnaphtalène **37** dans 130 ml de dioxane additionnée de quelques gouttes d'hydrazine est chauffée à reflux pendant 5 heures, puis versée sur l'eau, cristaux oranges, Rdt = 98%, F inst. = 365° (xylène); spectre de masse: $M^+ = 688$.

Anal. Calculé pour $C_{50}H_{32}N_4$: C, 87,18; H, 4,68; N, 8,13. Trouvé: C, 86,73; H, 4,95; N, 8,37.

A partir de la dibenzoyl-7,8 tétraphényl-1,4,6,9 benzo[*g*]phtalazine (**38**).

Le composé **38** traité par l'hydrazine comme ci-dessus conduit au composé identique **39**, Rdt = 98%.

Tétraphényl-1,4,7,10 phtalazino[6,7-*g*]phtalazine (**40**).

La solution de 0,29 g de tétrabenzoylnaphtalène **30** dans 50 ml de méthanol, est traitée par l'hydrazine comme précédemment décrit, cristaux oranges **40**, Rdt = 93%, F inst. = 443° sub.; (diméthylformamide); spectre de masse: $M^+ = 536$.

Anal. Calculé pour $C_{38}H_{24}N_4$: C, 85,05; H, 4,51; N, 10,44. Trouvé: C, 85,97; H, 4,62; N, 10,38.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

(1) Ce travail constitue une partie de la thèse de Doctorat d'Etat de Sciences Physiques de Lucette Lepage, soutenue à Limoges, le 10 Décembre 1976. Il a fait l'objet de trois notes à l'Académie des Sciences (2) (3) (4).

(2) L. Lepage et Y. Lepage, *C. R. Acad. Sci., Serie C*, **282**, 555 (1976).

(3) L. Lepage et Y. Lepage, *ibid.*, **280**, 897 (1975).

(4) L. Lepage et Y. Lepage, *ibid.*, **278**, 541 (1974).

(5a) M. P. Cava et J. P. Van Meter, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2008 (1962); (b) M. P. Cava et J. P. Van Meter, *J. Org. Chem.*, **34**, 538 (1969).

(6a) M. P. Cava, M. V. Lakshminantham et M. Behforouz, *ibid.*, **39**, 206 (1974); (b) K. T. Potts et D. McKeough, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4268 (1974).

(7) A. Julg et R. Sabbah, *C. R. Acad. Sci., Serie C*, **285**, 421 (1977).

(8) D. W. H. Mac Dowell, A. T. Jeffries, M. B. Meyers, *J. Org. Chem.*, **36**, 1416 (1971).

(9) R. Kreher et G. Vogt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **9**, 955 (1970).

(10) B. Serpaud et Y. Lepage, *Bull. Soc. Chim. France*, 539 (1977).

(11) A. Verine et Y. Lepage, *ibid.*, **3**, 1154 (1973).

(12) A. Etienne, *Ann. Chim.*, **1**, 91, (1946).

(13) L. Lepage et Y. Lepage, *C. R. Acad. Sci., Serie C*, **280**, 847 (1975).

(14) D. Villessot et Y. Lepage, *Tetrahedron Letters*, **17**, 1495 (1977).

(15) La naphthoquinone nous a été fournie par M. Gangneux, Directeur de la Société de Produits Chimiques Ugine Kuhlmann, que nous sommes heureux de remercier ici.

(16) M. Peyrot et Y. Lepage, *Bull. Soc. Chim. France*, **9-10**, 2856 (1973).

(17) Y. Lepage, *ibid.*, 1141 (1963).

(18) E. Profft, G. Drechsler, H. Oberender, *Wiss. Z. Tech. Hochsch. Chem. Leuna Merseburg*, **2**, 259 (1959-1960).

(19) R. Adams et M. H. Gold, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 56 (1940).

(20) N. Soyer, *Bull. Soc. Chim. France*, **5-6**, 914 (1976).

(21) Les points de fusion instantanés ont été déterminés au bloc chauffant de Kofler ou de Maquenne. Les identifications de produit ont toujours été faites par trois méthodes différentes: pas de dépression à l'épreuve du point de fusion du mélange, spectres ir et uv-visible identiques. Les spectres ir et uv ont été respectivement enregistrés avec un spectrographe Perkin Elmer 337 (bromure de potassium) et 137 uv. Les spectres de masse ont été relevés et interprétés au Centre de Spectroscopie Organique de Paris VI. Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service de Microanalyse du C.N.R.S. ou par M. Dorme et ses collaborateurs ou par M. Léger (Laboratoires R. Bellon) que nous remercions bien vivement.

(22) J. B. Conant et H. B. Cutter, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 2654 (1922).

(23) Quelques chiffres parus dans la note préliminaire (2) ont été légèrement rectifiés après vérification avec un spectrographe Beckman Acta M VI.

(24a) R. Mozingo, *Org. Synth. Coll.*, Vol. 3, 181 (1955); (b) G. R. Pettit, E. E. Van Tamelen, in "Organic Reactions", Vol. 12, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1962, p. 356.

English Summary.

Derivatives of new polydienic systems have been isolated. Two [2]benzothienophthalazines, nitrogenous analogues of unknown anthra[2,3-*c*]thiophens are described. A furo[3,4-*g*]phtalazine and a thieno[3,4-*g*]phtalazine are isolated. These different compounds react with philodienes. The first tetraza-2,3,8,9-naphthacenes have been synthesized. Structures of these compounds are proved by chemical and spectrographical methods.