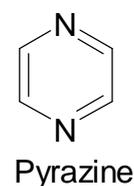
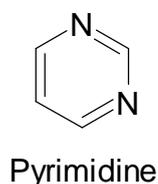
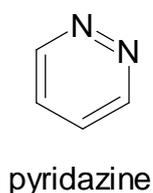
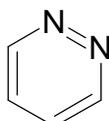


10. Hétérocycles à six membres avec deux hétéroatomes

Ces hétérocycles sont les suivants :



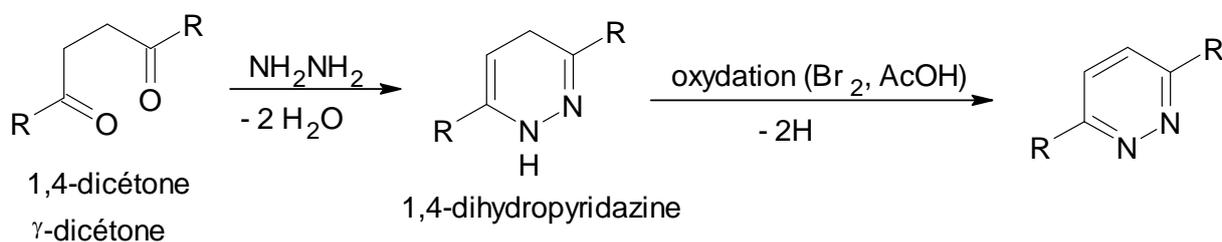
10. 1. Pyridazine



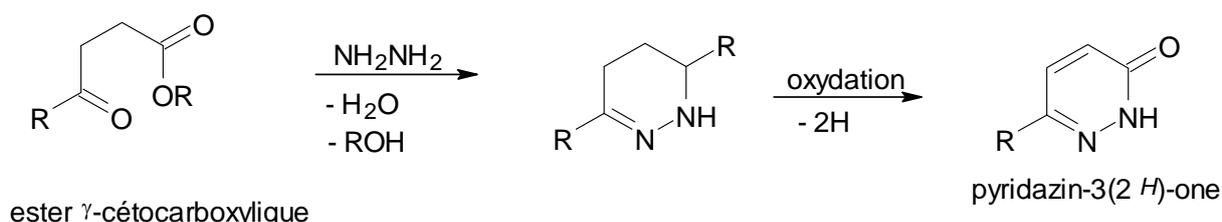
C'est un liquide incolore ; $t_{\text{éb}} = 208^{\circ}\text{C}$. Elle est soluble dans l'eau et les alcools et insoluble dans les hydrocarbures. Quelques dérivés de pyridazine ont une activité biologique et sont utilisés comme herbicides et insecticides.

Préparation

a)



b)



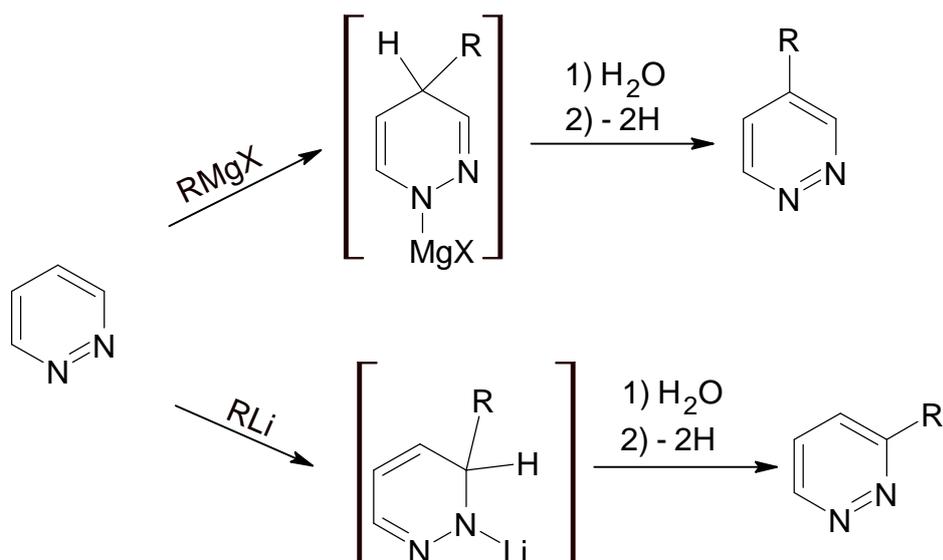
Propriétés chimiques

Substitution électrophile

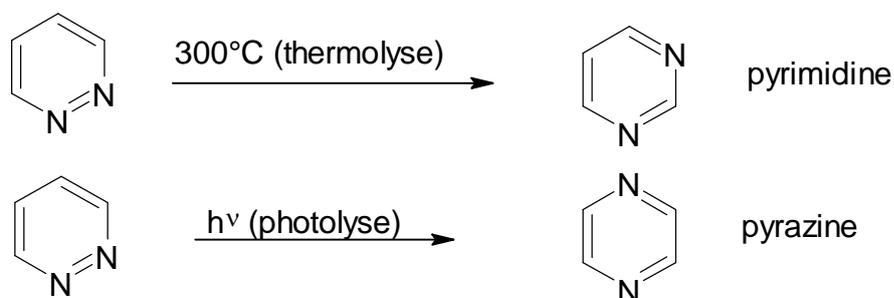
La présence d'un 2^e atome d'azote désactive encore plus l'hétérocycle. Les substitutions électrophiles sont difficiles à réaliser même en présence de groupement activants.

Substitutions nucléophiles

Les réactions avec les nucléophiles sont possibles et ont lieu à la position 4 avec le réactif de Grignard ou à la position 3 avec les alkylolithium.

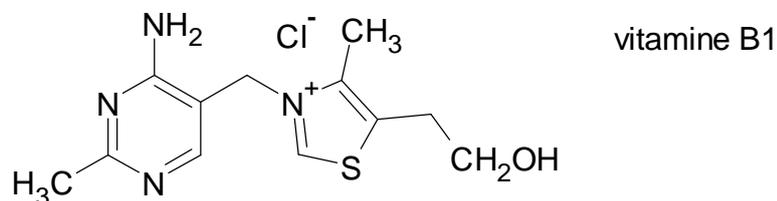


Transformations thermiques et photochimiques

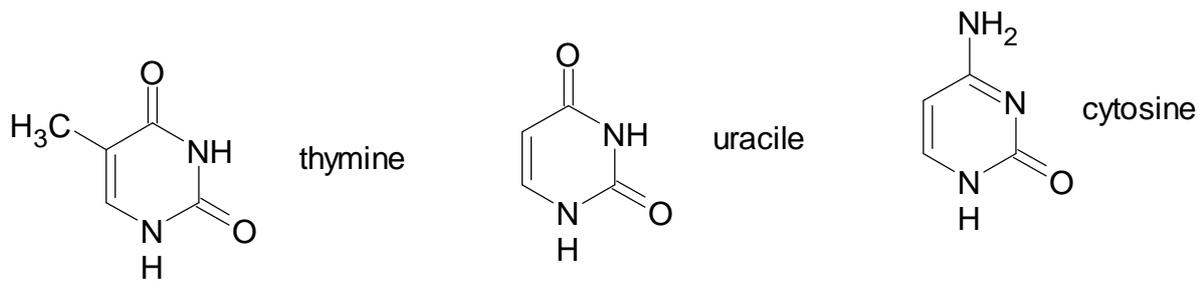


10. 2. Pyrimidine

C'est une substance solide $t_f = 22,5^\circ C$ et $t_{éb} = 124^\circ C$. Elle soluble dans l'eau. De nombreux composés naturels dérivent de la pyrimidine. Par exemple la vitamine B1, qui se rencontre dans la membrane des grains de riz et de nombreuses sortes de céréales, est un dérivé de pyrimidine.

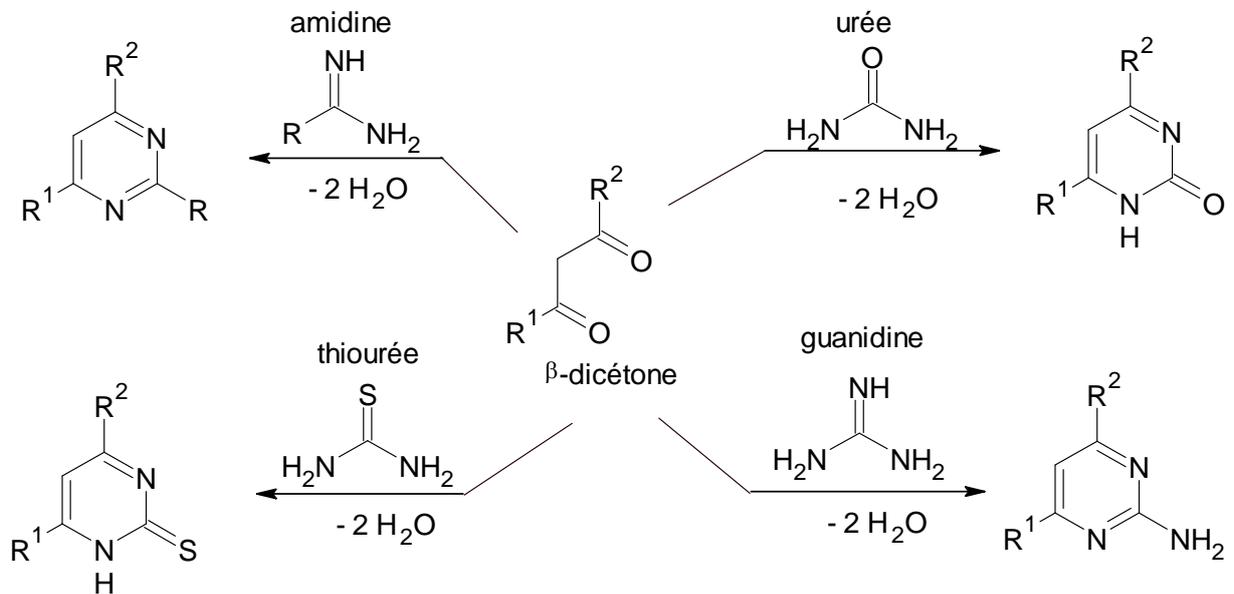


Des dérivés importants de la pyrimidine, qui sont la thymine, l'uracile et la cytosine, font partie de la structure des acides nucléiques (ADN et ARN) (Acides DésoxyriboNucléiques et Acides RiboNucléiques)



Préparation

Méthode standard de Pinner



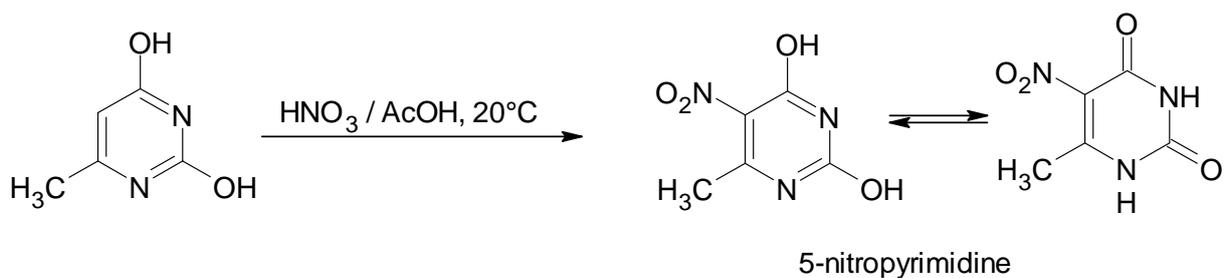
Propriétés chimiques

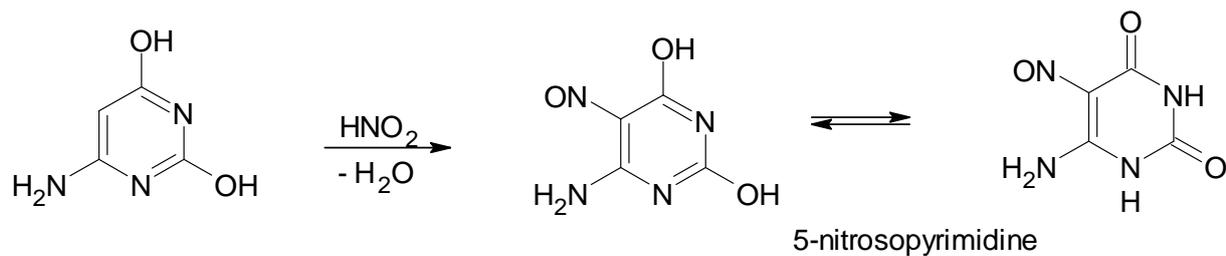
Substitution électrophile

La pyrimidine est un hétérocycle aromatique désactivé. Les substitutions électrophiles sur la pyrimidine non substituée n'ont pas été observées.

Mais les substituants donneurs d'électrons permettent les substitutions électrophiles.

Exemple :

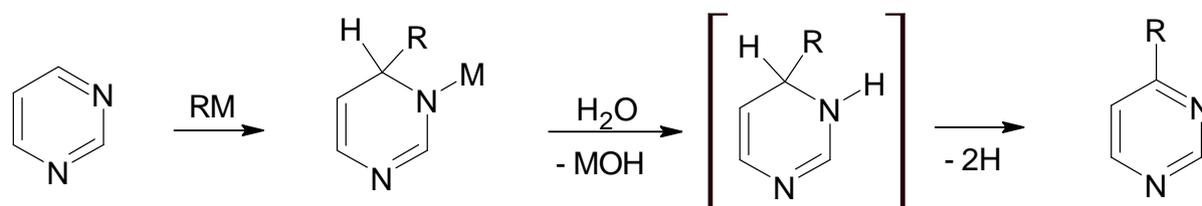




Substitution nucléophile

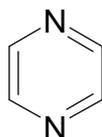
Les attaques nucléophiles ont lieu aux positions 2,4 et 6

Exemple :



M = Li ou MgCl (réaction de Ziegler et avec le réactif de Grignard)

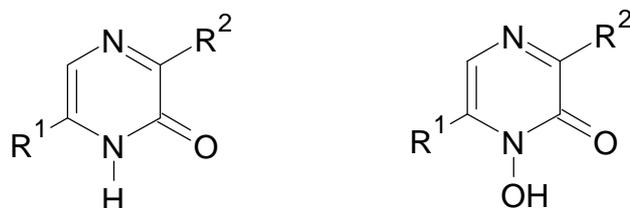
10.3. Pyrazine



C'est une substance solide $t_f = 57^\circ\text{C}$ et $t_{éb} = 116^\circ\text{C}$. Les alkylpyrazines simples sont des composés incolores et solubles dans l'eau.

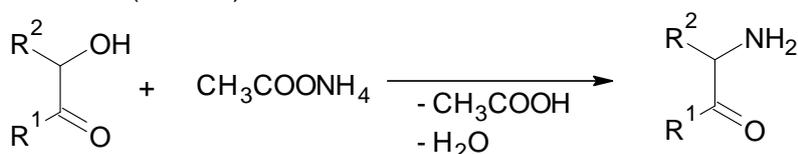
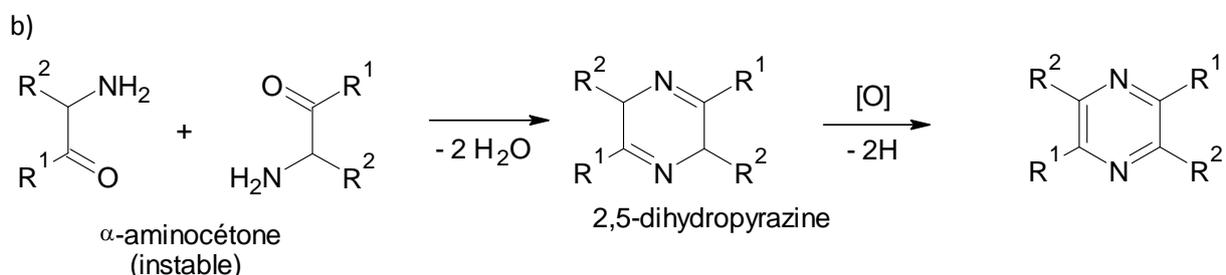
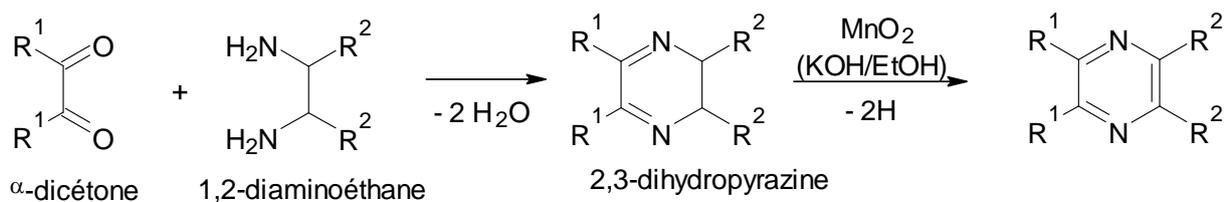
La pyrazine est moins basique que la pyridazine et la pyrimidine.

Une série de pyrazin-2(1H)-one et 1-hydroxypyrazin-2(1H)-one ont une activité antibiotique.



Préparation

a)

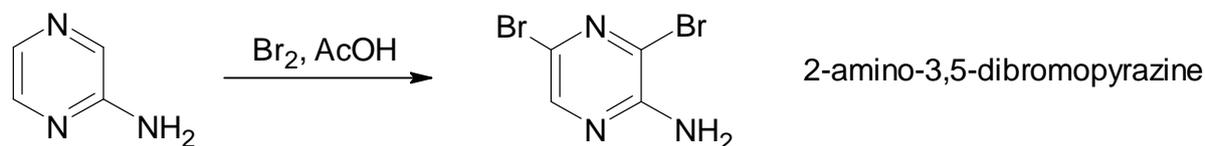


Propriétés chimiques

Substitution électrophile

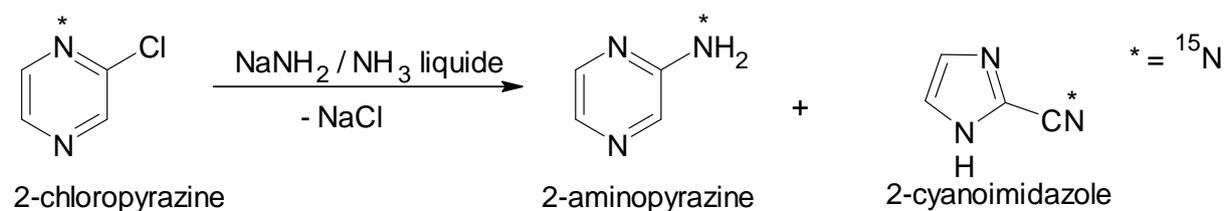
La pyrazine comme les deux précédents diazines est un hétérocycle aromatique désactivé. Les substitutions électrophiles sur la pyrazine non substituée sont très difficiles et donnent des rendements très faibles. Mais les substituants donneurs comme le groupe amino activent l'hétérocycle et orientent les substitutions aux positions *ortho* et *para*.

Exemple :



Substitution nucléophile

La pyrazine vis à vis des nucléophiles est plus réactive que la pyridine mais la réaction de Tchitchibabine (amination) ne se déroule pas. Elle a lieu à partir de 2-halogéno-pyrazine par substitution de l'halogène suivant un mécanisme complexe addition /élimination.



Mais

