



JOVS-SASOL-BIBLIOTEEK 0095472



11109968650122000019

DIE SINTESE EN OKSIDASIE  
van  
HOOGMOLEKULÊRE VERTAKTE-  
KETTING KOOLWATERSTOWWE

Deel II

Verhandeling voorgelê ter vervulling  
van die

vereistes vir die graad

MAGISTER SCIENTIAE

in die

DEPARTEMENT CHEMIE

FAKULTEIT NATUURWETENSKAPPE

aan die

UNIVERSITEIT VAN DIE  
ORANJE-VRYSTAAT

deur

FRANCOIS du ROUAN VOLSTEEDT

Promotor: Prof. C. v. d. M. Brink

Januarie 1968

ALHOEWESKEMPLAART AS ONDER  
GEEN OMSTANDIGHED E UIT DIE  
BIBLIOTEEK VERWYDER WORD NIE

Universiteit van die Oranje-Vrystaat  
BLOEMFONTEIN

19-4-1968 Vol

KLAS No.

No.

95472  
BIBLIOTEEK

## Inhoudsopgawe

Titelblad.

Inhoudsopgawe.

TEORETIESE GEDEELTE.

### Hoofstuk I

1. Die teorie van die outoksidasiereaksie 1.
  - (a) Die eerste reaksiefase 1.
    - (i) Inisiëring 2.
    - (ii) Reaksieverloop 3.
    - (iii) Reaksie-beëindiging 3.
    - (iv) Die aanvalsposisie 4.
  - (b) Die tweede reaksiefase 7.
    - (i) Vrye-radikaal ontbinding 7.
    - (ii) Suurgekataliseerde ontbinding 9.
    - (iii) Basisgekataliseerde ontbinding 9.
    - (iv) Metaalgekataliseerde ontbinding 9.
2. Die epoksidasie van olefiene 11.

### Hoofstuk II

- (a) Die outoksidasie van 16-metielhentria-  
kont-15-eeen
  - (i) Die outoksidasiereaksie 14.
  - (ii) Die isolasie van die oksidasie-  
produkte 14.
  - (iii) Chemiese en spektrofometriese  
identifikasie van die oksidasie-  
produkte 15.
- (b) Die epoksidasie van 16-metielhentria-  
kont-15-eeen
  - (i) Die epoksidasiereaksie 19.
  - (ii) Isolering van die produkte 19.
  - (iii) Identifikasie van die produkte 19.

### Hoofstuk III Massaspektrometrie

- (a) Teoretiese inleiding 20.
- (b) Die brekingspatroon van sintetiese  
produkte 24.
- (c) Massaspektrometriese ondersoek van die  
oksidasiëprodukte 33.
- (d) Massaspektrometriese ondersoek van die  
epoksidasiëprodukte 43.
- (e) Massaspektrometriese ondersoek van die  
glikol 44.

<u>Hoofstuk IV</u>	Bespreking van die oksidasiereaksies se reaksiemeganismes	
(a)	Die outoksidasiereaksie	46.
(b)	Die epoksidasiereaksie	49.
<u>Hoofstuk V</u>	Teoretiese aspekte van die praktiese werk	
1.	Sintese en strukturebewys van 16- metielhentriakont-15-een	
(a)	Sintese van 16-metielhentria- kont-15-een	51.
(b)	Bewys van struktuur	51.
2.	Sintese van die oksidasieprodukte	52.
(i)	Die sintese van 16-metielhen- triakontan-15-oon	52.
(ii)	Die sintese van 16-metiieldotria- kont-16-en-15-ol	54.
(iii)	Die sintese van 16-metielhentria- kont-15-en-14-ol	58.

EKSPERIMENTELE GEDEELTE.

<u>Hoofstuk VI</u>	Algemeen	62.
Deel I		
(a)	Sintese van 16-metielhentriakont- 15-een	63.
(b)	Bewys vir die koolwaterstof se struktuur	63.
(c)	Die outoksidasie van die kool- waterstof	
(i)	Die outoksidasiereaksie	64.
(ii)	Skeiding en isolering van die oksidasieprodukte	65.
(d)	Reaksies van die oksidasieprodukte	67.
Deel II		
	Die sintese van die oksidasiepro- dukte en analoë verbindings	
(a)	Die sintese van 16-metiel-15,16- epoksihentriakontaan	70.
(b)	Die sintese van 16-metielhentria- kontan-15-oon	71.
(c)	Die sintese van 16-metiieldotria- kont-16-en-15-ol	73.
(d)	Die sintese van 16-metielhentria- kont-16-en-14-ol	78.

Infrarooispektra

Massaspektra

Bibliografie

Samevatting

Dankbetuigings

## TEORETIESE GEDEELTE

### HOOFSTUK I

1.	Die teorie van die outoksidasiereaksie	1.
	(a) Die eerste reaksiefase	1.
	(i) Inisiering	2.
	(ii) Reaksieverloop	3.
	(iii) Reaksie-beëindiging	3.
	(iv) Die aanvalsposisie	4.
	(b) Die tweede reaksiefase	7.
	(i) Vrye-radikaal ontbinding	7.
	(ii) Suurgekataliseerde ontbinding	9.
	(iii) Basisgekataliseerde ontbinding	9.
	(iv) Metaalgekataliseerde ontbinding	9.
2.	Die epoksidasie van olefiene	11.

## 1. DIE TEORIE VAN DIE OUTOKSIDASIEREAKSIE.

Die term outoksidasie, soos gedefinieer deur Waters, <sup>(1)</sup> word gewoonlik gebruik vir stadige oksidasies wat teweeg gebring kan word deur molekulêre suurstof (bv. deur lug) by milde temperature, d.i. waar geen sigbare vlam of elektriese vonk betrokke by is nie. Dit is reeds lank bekend dat lig en 'n groot verskeidenheid katalisatore, veral oksides en verskeie peroksides, die outoksidasiereaksie kataliseer. Outoksidasie begin deur die daarstelling van 'n vrye-radikaal wat in staat is om direk met molekulêre suurstof te verbind.

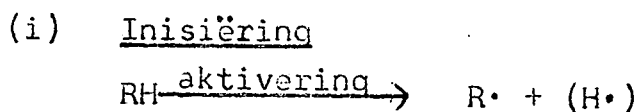
Die outoksidasie <sup>(2)</sup> van koolwaterstowwe in die vloeibare fase bestaan uit twee aparte, duidelike onderskeibare reaksies. Die eerste is 'n relatief eenvoudige vrye-radikaal kettingreaksie wat die vorming van hidroperoksides tot gevolg het, sommige waarvan so stabiel is dat die peroksied geïsoleer kan word. In die meeste gevalle egter is die hidroperoksides onstabiel en gaan dit oor in die tweede fase van die reaksie nl. die ontbinding van die hidroperoksied. Laasgenoemde bemoeilik outoksidasieprosesse aansienlik aangesien fragmente gevorm by die ontbinding van die peroksied, weer kan dien as uitgangstowwe vir verdere oksidatiewe aanval op die koolwaterstof of dit mag reageer met die radikale wat gevorm is gedurende die eerste fase en dus sodoende die effektiwiteit van die oksidasie teenwerk. Die ontbinding is ook afhanklik van die omgewingstoestande waarin dit geskied en daar bestaan voldoende bewyse dat dit beide volgens ioon- en radikaalmeganismes kan geskied.

### (a) Die eerste reaksiefase.

Dit is al duidelik bewys dat die aanval van

elementêre suurstof op 'n koolwaterstof 'n vrye-radikaal kettingreaksie is. Die nodige aktivering wat die aanval kan bewerkstellig kan bv. teweeg gebring word deur lig, hitte of metaalione.

Die eerste fase kan weer in drie fases ingedeel word:



Dit is die algemene uitdrukking vir reaksie-inisiëring. Aktivering by milde temperature a.g.v. die inwerking van 'n radikaal of molekule van hoë energie inhoud lewer, bv.  $\text{R}\cdot + \text{R}'\text{H}$  of  $\text{R}\cdot + \cdot\text{OOH}$  waar die inisieerder  $\text{R}'$  of  $\text{O}_2$ , respektiewelik, is.

Die inisiëringsfase word voorafgegaan deur 'n induksieperiode wat wissel van verbinding tot verbinding en ook baie van die persentasie suiwerheid van die verbinding afhanklik is. Teenwoordigheid van peroksied, bv., dra by dat die induksieperiode korter is. Waters<sup>(3)</sup> het aangetoon dat inhibeerders beskou moet word as vernietigers van die peroksied-radikaal  $\text{ROO}\cdot$  en nie van die hidroperoksied molekule  $\text{ROOH}$  nie.

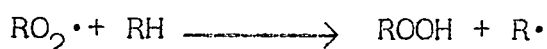
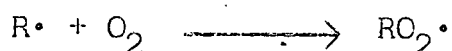
Die doeltreffendste katalisatore vir vloeistoffase outoksidasies is die oplosbare derivate van die oorgangselemente bv. die naftenate en stearate van Co, Mn, Cu en Fe. Die uitwerking<sup>(4)</sup> van die verskillende katalisatore word bepaal deur die invloed van die metaal in die metaal-organiese verbinding, die invloed van die organiese deel in die metaal-organiese verbinding en deur die katalitiese uitwerking van radikaal-vormende verbindings.

Die maksimum hoeveelheid oksidasie van sommige koolwaterstowwe word bepaal deur die partiële suurstofdruk, die koolwaterstof se konsentrasie en die katalisator se konsentrasie.

By koolwaterstowwe (4) is tentatief bepaal dat 'n afname in die partiële suurstofdampdruk na die helfte van die oorspronklike waarde nie die tempo van oksidasie beïnvloed nie. Verdere afname laat die oksidasie tempo egter ook daal. By die oksidasie van 2,5-dimetielheksaan word gevind dat die maksimum tempo van oksidasie eweredig is aan die koolwaterstof se konsentrasie. By 2-metielheptaan is dit weer eweredig aan die tweede mag van die koolwaterstof konsentrasie. Klein hoeveelhede katalisator word benodig vir 'n maksimum oksidasie tempo.

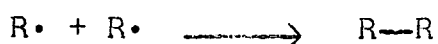
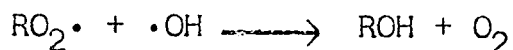
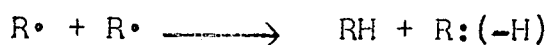
Die katalisator vervul 'n dubbele rol in die koolwaterstof se oksidasie nl. dié van inisiëring en dié van hidroperoksied-ontbinding. Deur gekataliseerde ontbinding van die hidroperoksied lewer die metaal katalisator radikale wat weer die koolwaterstof aanval. Dit is egter nie duidelik hoe die katalisator die induksieperiode verkort nie, maar dit is egter moontlik dat dit kan saamhang met die feit dat die metaal maklik 'n elektronverskuiwing kan ondergaan om sodoende 'n proton te onttrek en dus vrye-radikale te vorm alhoewel dit nie self een is nie.

(ii) Reaksieverloop.



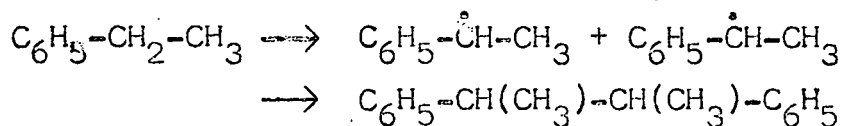
In 'n outoksidasië wat vlot verloop in 'n onveranderlike fase, kan gesien word dat die geoksideerde koolwaterstof sy eie inisiërders voortbring vir aanval op die koolwaterstof.

(iii) Reaksie-beëindiging



Gedurende die eerste stadium van die reaksie wil

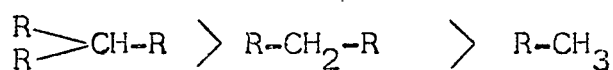
dit voorkom asof die hoof terminasiereaksie dié is van disproporsionering, terwyl in latere stadia die verwydering van  $RO_2^\bullet$  die hoofreaksie is. Dit word algemeen gevind dat 'n resonansgestabiliseerde radikaal meer van die dimeer  $R-R$  lewer as 'n meer aktiewe radikaal. So word bv. klein hoeveelhede 2,3-difenielbutaan gevorm tydens die oksidasie van etielbenseen:



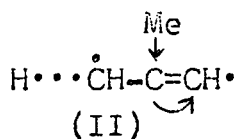
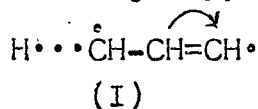
(iv) Die aanvalsposisie

Aangesien groot verskille bestaan tussen oksidasies by hoë en lae temperature en tussen dié in die gas- en vloeistoffases moet die toestande waarin oksidasies geskied noukeurig in ag geneem word.

In die gasfase by 200 - 205°C is gevind dat reguitketting paraffiene makliker oksideer as die ooreenkomstige vertakte koolwaterstowwe. By milde temperature en in die gasfase vind 'n stadiger dog meer selektiewe reaksie plaas. Walsh<sup>(5)</sup> het gevind dat 'n tersiêre C-H binding aangeval word voor 'n sekondêre C-H binding en lg. weer voor 'n primêre binding:



Farmer et al.<sup>(6)</sup> het gevind dat die manier van aanval by olefiene ooreenstem met dié wat gevind word by die peroksidase van versadigde koolwaterstowwe. Die proses word egter aansienlik begunstig by olefiene deur die inhirente neiging tot dissosiasie van waterstof, waarskynlik aangehelp deur elektroniese verplasing in die dubbelbindingsstelsel(I). Aanval word verder versnel as 'n induktiewe fungerende alkiel groep aan die etileniese koolstofatoom langs die metieleengroep (II) gekoppel is.

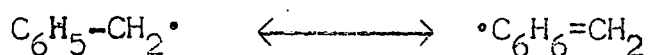




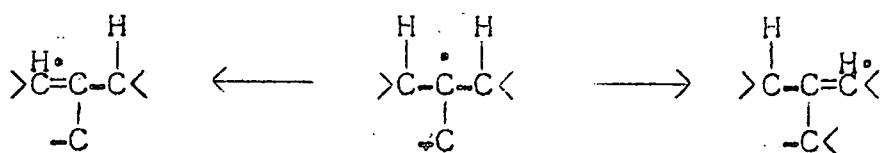
nodig om die mesomeriese radikaal (III) te vorm baie minder is as dié benodig vir die verwydering van 'n waterstofatoom van 'n CH<sub>2</sub>-groep in 'n versadigde paraffien ketting en effens minder as dié benodig om 'n R• radikaal aan 'n etileniese binding te sit.

Uit die basterformule (III) kan dit verwag word dat onsimmetriese olefiene 'n mengsel van isomeriese hidroperoksides sal lewer terwyl cis-olefiene kan isomeriseer om trans-hidroperoksides te lewer. Die groot vatbaarheid<sup>(1)</sup> van linoleate vir outoksidasië word toegeskryf aan die aanwesigheid van die groep -CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH- waarin vyf koolstofatome in 'n resonanssisteem betrokke kan wees.

Op 'n soortgelyke wyse word koolwaterstof kettings wat aan 'n aromatiëse kern vas is in die alfa posisie aangeval om gesubstitueerde bensiel-radikale te lewer waarin die onewe elektron kan verbaster met die elektrone van die benseenring:



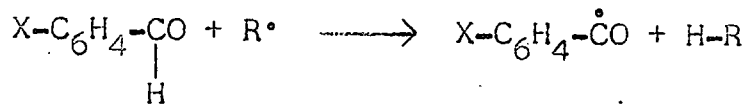
Resonansstabilisasië van die oorspronklike radikale verklaar ook die gemak van outoksidasië van aldehiede en eters, terwyl die reaktiwiteit van tersiëre C-H groepe, in bv. paraffiene, gewoonlik aan hiperkonjugasië toegeskryf word (V).



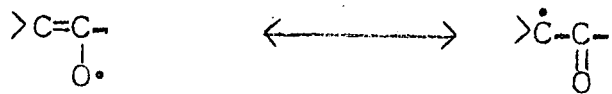
(V)

Polêre substituentë wat die verskuiwing van elektrone na die CHO-groepe begunstig, laat by bv. gesubstitueerde bensaldehydes die homolitiese verwydering van waterstof makliker verloop. Dus is die neiging van die radikaal R• om 'n verdere elektron te

verkry kenmerkend van die reaksie:



Alifatiese ketone kan geoutoksideer word via die resonansgestabiliseerde radikaal, maar die kettings is baie korter as in die geval vir aldehyd outoksidasië:



In teenstelling met eters word alkohole nie maklik geoutoksideer nie aangesien radikale  $\text{R}_2\overset{\bullet}{\text{C}}\text{-OH}$  die reaksie stop:

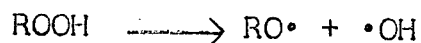


(b) Die tweede reaksiefase (7)

Die tweede fase van koolwaterstof outoksidasië behels die hidroperoksied se ontbinding. Die volgende moontlike reaksiemeganismes kan aangedui word:

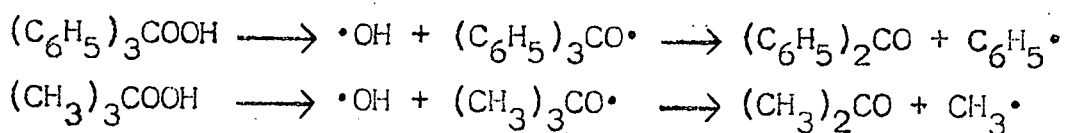
(i) Vrye-radikaal ontbinding

Hidroperoksides breek deur termiese splitsing om vrye radikale te lewer:



In die algemeen word gevind dat die hidroperoksied se termiese stabiliteit in ooreenstemming is met die gemak waarmee hulle gevorm word. Dus, tersiêre hidroperoksides is die stabielste gevolg deur die sekondêre en laastens die primêre hidroperoksied. Konjugasie met 'n dubbelbinding bevorder ook stabiliteit.

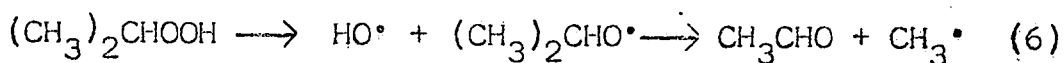
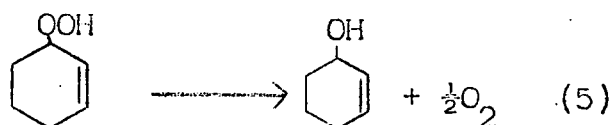
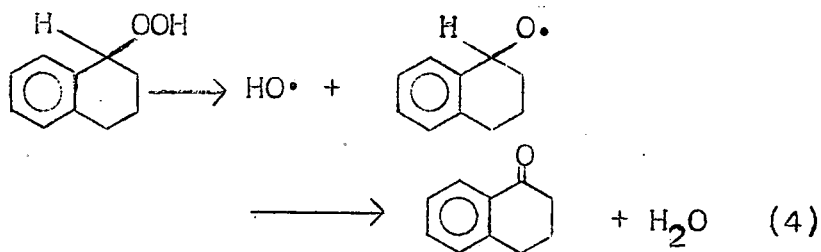
Termiese ontbinding van 'n tersiêre hidroperoksied kan teweeg gebring word deur breking van die O-O binding gevolg deur breking van die swakste C-C binding op die alfa koolstofatoom bv.



Verskeie ander weë kan egter gevolg word afhangen-

de van die reaksiekondisies.

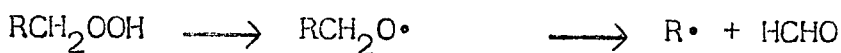
Afhangende van die eksperimentele kondisies kan die termiese ontbinding van die sekondêre hidroperoksied ook verskeie weë volg; die hoofproduk kan die ketoon, alkohol of 'n afbrekingsproduk wees wat ontstaan uit C-C aantrekking.



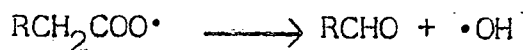
'n Oppervlakte vergemaklik die minder drastiese ontbinding aangesien, na breking van die O-O binding, die  $\cdot\text{OH}$  en  $\cdot\text{OR}$  radikale na genoeg aan mekaar bly om deur interaksie 'n ketoon en water te vorm (4).

In die gasfase is die  $\text{RO}\cdot$  en  $\cdot\text{OH}$  radikale ver verwyder en ontbind dus (6).

Minder direkte eksperimentele gegewens is beskikbaar oor die ontbinding van primêre hidroperoksides aangesien hulle onstabiliteit isolasie bemoeilik. Die ontbindingsmeganisme geskied waarskynlik volgens:



Die ontbinding van die peroksiradikaal mag ook geskied voor die radikaal 'n waterstofatoom verkry het:



Die alternatiewe ontbindingsreaksie n.a.v. die relatiewe C-C en C-H bandsterktes sou wees:



(ii) Suurgekataliseerde ontbinding

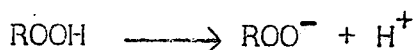
Dit kan as volg voorgestel word:



Die ontbindingsrigting word hier weereens grootliks bepaal deur omgewingsfaktore. In die kobalt gekataliseerde oksidasie van sikloheksaan in asynsuur word adipiensuur as hoofproduk verkry terwyl onder dieselfde maar suurvrye reaksiekondisies sikloheksanol en sikloheksanon verkry word. Dus vorder die outoksidatie tot by die sure as endprodukte in suurmedia.

(iii) Basisgekataliseerde ontbinding

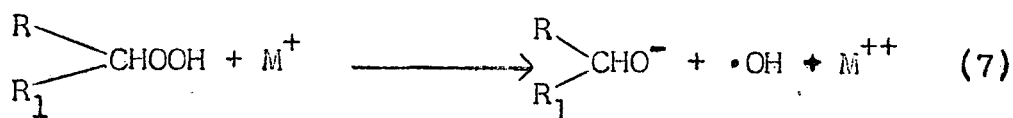
Soutvorming is al gebruik as 'n metode om die suiwer hidroperoksied te isoleer; dit kan egter net op die stabielste verbindings gebruik word en in koue oplossing. Dié tipe ontbinding berus hoofsaaklik op die feit dat die hidroperoksied 'n swak suur is en dat die vorming van 'n peroksied anioon die eerste stap is:

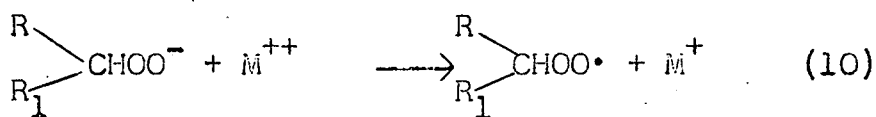
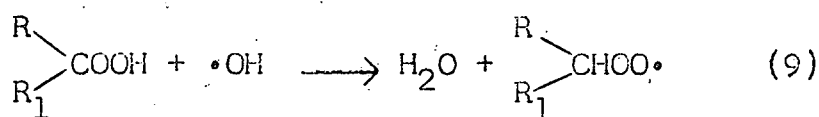
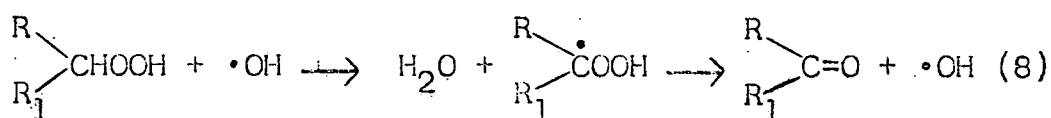


Ontbinding van die anioon in waterige medium lewer die alkohol.

(iv) Metaalgekataliseerde ontbinding

Metaalkatalisatore vervul 'n tweërlei rol by koolwaterstof outoksidatie nl. inisiëring en bevordering van die peroksied ontbinding. Anders as „inisiërende katalisatore” (vrye radikaal inisieërders) wat al uitgewerk mag wees voordat die reaksie verloop, neem die „sekondêre katalisatore” toe in aktiwiteit totdat 'n maksimum stabiele toestand bereik is bv.:

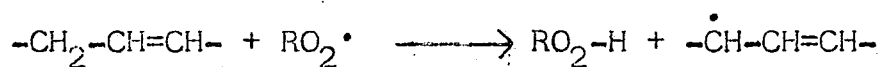




Vergelyking (7) stel die O-O bindingsbreking voor. 'n Ioon en 'n radikaal word gevorm en die metaal kation word geoksideer. Vergelykings (8) en (9) stel die twee alternatiewe aanvalle van die  $\cdot\text{OH}$  radikaal op die hidroperoksied voor. Vergelyking (10) stel die heropwekking van die gereduseerde metaalkation voor. Dit verklaar waarom slegs klein hoeveelhede katalisator benodig word.

Dit kan dus gestel word dat hidroperoksides  $\text{R-O-O-H}$  die inisiële reaksieprodukte van die meeste outoksidasies is en dat die katalise van outoksidasie toegeskryf kan word aan die homolitiese afbreek van peroksides. By homolitiese oksidasies word elektrone verwyder van organiese molekules deur aktiewe atome soos Cl, of deur aktiewe vrye radikale.

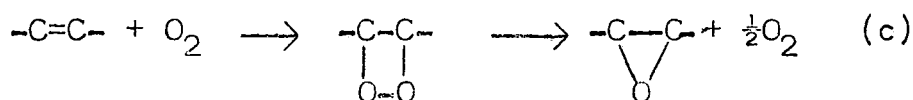
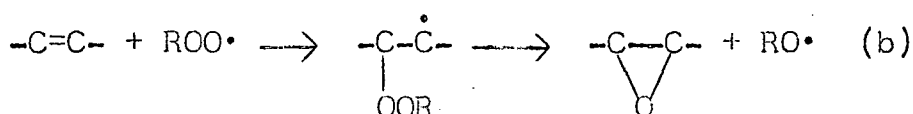
Die outoksidasie van olefiniese bestanddele bestaan daarin dat peroksiradikale  $\text{R-O-O}\cdot$  geneig is om waterstof van alliliese sisteme te verwyder omdat die vorming van 'n mesomeriese radikaal op die wyse gewoonlik minder aktiveringsenergie nodig het as radikaal addisie aan 'n dubbelbinding.



2. DIE EPOKSIDASIE VAN OLEFIENE (8)

Die oorsprong van epoksides in olefien outoksidasiëprodukte het belangrike implikasies op olefien oksidasie teorie. Die hoofprodukte in die oksidasie van olefiene is hidroperoksides, aldehiede, ketone en sure terwyl epoksides in klein hoeveelhede voorkom.

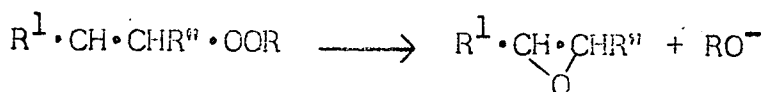
Verskeie meganismes is al voorgestel om epoksiedvorming by olefiene te probeer verklaar. Daar is o.a. voorgestel dat dubbelbindings reageer met (a) hidroperoksides of (b) peroksiradikale of (c) molekulêre suurstof om epoksides te lewer:



Farmer et al. (9) het die reaksie van hidroperoksides met olefiene (a) voorgestel, maar kon dit nie verklaar d.m.v. eksperimentele bewyse nie. Ook het hy die reaksie van die peroksiradikaal met die olefien (b) voorgestel, maar nie bewys nie. Meganisme (b) is al gebruik om die vorming van die epoksied in die oksidasie van 2,4,4-trimetiel-1-penteen te verklaar.

Swift en Dollear (10) (11) het gevind dat 'n ekwivalente molekulêre mengsel van oliesuur en metielhidroperoksido-oleaat (by 90°C onder stikstof) 'n produk bevat het wat uit 16% epoksi-sure bestaan het. Meganisme (b) is as verklaring gebruik nl. dat so 'n manier van epoksiedvorming die addisie van RO<sub>2</sub>-radikale (derivate van die alkeniel hidroperoksiede) aan die onge-reageerde olefien R<sup>1</sup>CH:CHR" om R<sup>1</sup>·CH·CHR"·OOR radikale

te vorm, behels. Radikale van hierdie tipe is voorgestel as die voorgangers van epoksiede.

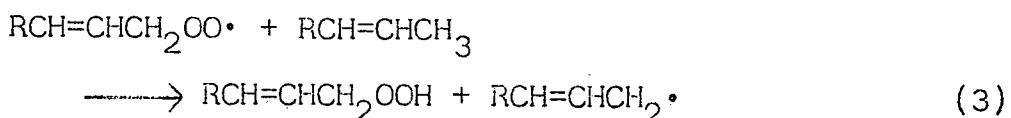


Dit is waarskynlik dat 'n reeks reaksies langs dié weg 'n veel laer epoksied opbrengs lewer.

Reaksie (c), dié van molekulêre suurstof met die dubbelbinding, vorm deel van die eerste teorieë van outoksidasie.

In die algemene meganismes van olefienuksidasies word dit eenparig aangeneem dat die vroeë stadia van outoksidasie slegs die hidroperoksides lewer deur die stappe:

daarstelling van alkiel of peralkoksi-radikale. (1)



Epoksides behoort te ontstaan deur 'n sekondêre reaksie soos in (1), dog, daar is geen voldoende bewys hiervan vir olefiene nie.

As die meganisme van hidroperoksied epoksidasie die ontbinding van hidroperoksied na peroksiradikale ( $2\text{ROOH} \longrightarrow \text{ROO}^\cdot + \text{RO}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$ ) behels, sou dit onbelangrik wees gedurende outoksidasies aangesien die primêre bron van sulke radikale die reaksie van alkiel radikale met suurstof is. Teenwoordige bewyse dui egter aan dat hidroperoksied epoksidasie molekulêr is en dat vrye radikale of radikaalkettings nie daarby betrokke is nie.

Brill<sup>(8)</sup> het duidelik bewys dat die nie-katalitiese reaksie van hidroperoksides met olefiene epoksides kan lewer. Dog, oksidasie deur hidroperoksides is nie vinnig genoeg om verantwoordelik te wees vir die epoksiede gevorm tydens olefienuksidasie nie.



## HOOFSTUK II

- (a) Die outoksidasie van 16-metielhen-  
triakont-15-eeen
  - (i) Die outoksidasiereaksie 14.
  - (ii) Die isolasie van die oksidasie-  
produkte 14.
  - (iii) Chemiese en spektrofometriese  
identifikasie van die oksidasie-  
produkte 15.
- (b) Die epoksidasie van 16-metielhen-  
triakont-15-eeen
  - (i) Die epoksidasiereaksie 19.
  - (ii) Isolering van die produkte 19.
  - (iii) Identifikasie van die produkte 19.

(a) DIE OUTOKSIDASIE VAN 16 - METIELHENTRIAKONT-  
15 - EEN

(i) Die outoksidasiereaksie

Die outoksidasies is op 'n waterbad (90 - 96°C) gedoen met molekulêre suurstof en kobaltstearaat as katalisator. Die verloop van die reaksie is met dunlaagchromatografie en infrarooispektroskopie gevolg. Prominente absorpsies in die gebiede 980, 1,700 en 3,400  $\text{cm}^{-1}$  het gedui op die vorming van alkohole en ketone wat versadig en onversadig kan wees.

Daar is gevind dat die reaksie feitlik onmiddellik begin loop, m.a.w. dat die induksieperiode baie kort is. Al die oksidasies is binne 20 uur onderbreek om te verhoed dat die primêre produkte wat van groter belang is vir meganistiese doeleindes as die sekondêre produkte, na lg. weggeoksideer word. Geen oksidasie is toegelaat om volledig te verloop nie.

Met behulp van dunlaagchromatografie kon geen verband vasgestel word tussen die relatiewe hoeveelheid van die verskillende produkte van die verskillende oksidasies nie.

(ii) Die isolasie van die oksidasieprodukte

Die oksidasieprodukte is op geaktiveerde alumina geskei met heksaan, benseen en asetoon as elueermiddels. Ongereageerde koolwaterstof is terug verkry met heksaan. Benseen het sewe produkte geëlueer terwyl asetoon die meer polêre produkte uitgebring het.

Proefnemings wat gedoen is het aan die lig gebring dat geaktiveerde alumina 'n mate van ontbinding by sekere van die oksidasieprodukte tot gevolg het. Gevolglik is silikagel wat nie hierdie effek getoon het nie, as adsorbent in verdere skeidings gebruik.

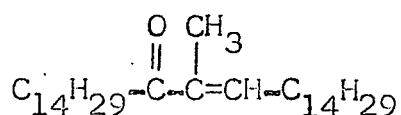
Slegs die sewe produkte van die benseenfraksie is ondersoek. D.m.v. kolom- en dunlaagchromatografie is al sewe suiwer geïsoleer.

(iii) Chemiese en spektrofometriese identifikasie van die oksidasieprodukte

Verbinding A

Die verbinding is voorlopig geïdentifiseer as 'n  $\alpha, \beta$ -onversadigde ketoon vanweë absorpsies in die infrarooi gebiede  $1,610 \text{ cm.}^{-1}$  (onversadigheid),  $1,660 \text{ cm.}^{-1}$  (C=O strekkings vibrasies),  $1,470 \text{ cm.}^{-1}$  (C-H deformatsie vibrasies) en  $2,900 \text{ cm.}^{-1}$  (C-H strekkings vibrasies) (Plaat 1).

Die volgende struktuur is voorgestel:



16-metielhentriakont-16-en-15-oon.

Die verbinding is verder chemies as volg ondersoek.

(a) Reduksie Reduksie van A met  $\text{LiAlH}_4$  het 'n onversadigde alkohol gelewer, vasgestel vanweë infrarooi-absorpsies by  $900-940 \text{ cm.}^{-1}$  (onversadigheid) en  $3,400 \text{ cm.}^{-1}$  (-OH).

(b) Hidrerings Hidrerings van A met 10% Pd/C by kamertemperatuur en druk het 'n versadigde ketoon gelewer. Infrarooiabsorpsies is by  $1,480 \text{ cm.}^{-1}$  (C-H deformatsie vibrasies),  $1,700 \text{ cm.}^{-1}$  (C=O strekkings vibrasies) en  $2,900 \text{ cm.}^{-1}$  (C-H strekkings vibrasies) verkry. (Plaat 2).

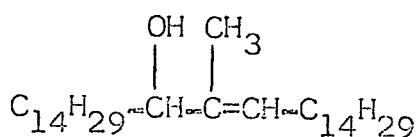
Chemies word dus bevestig dat die verbinding A 'n onversadigde ketoon is.

Verbinding B

Voorlopige bewyse het daarop gedui dat dit 'n onversadigde alkohol is. Infrarooiabsorpsies is in die volgende gebiede getoon:  $900 \text{ cm.}^{-1}$  (onversadig-

heid), 1,080, 1,100 en 3,400  $\text{cm}^{-1}$  (-OH) en 2,900  $\text{cm}^{-1}$  (C-H strekkings vibrasies). (Plaat 3).

Die volgende struktuur is voorgestel:



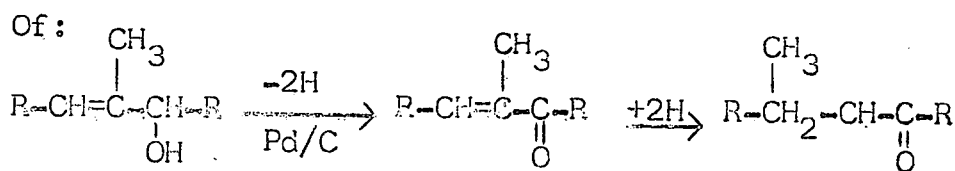
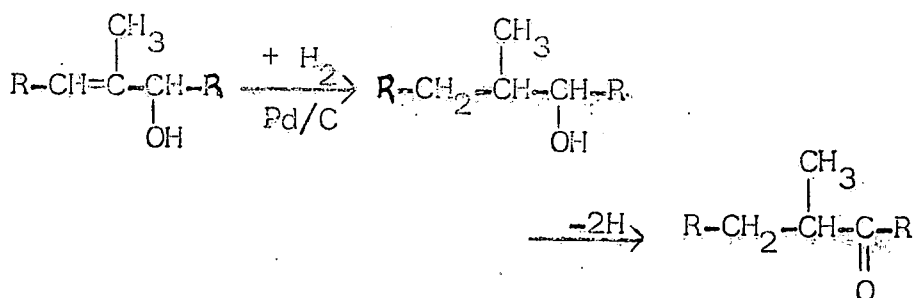
16-metielhentriakont-16-en-15-ol.

Die verbinding B is chemies as volg verder ondersoek.

(a) Asetilering Asetilering met asynsuuranhidried en piridien het 'n asetaat gelewer wat sterk absorpsies in die volgende infrarooi gebiede getoon het: 920  $\text{cm}^{-1}$  (onversadigheid), 1,260 en 1,470  $\text{cm}^{-1}$  (C-O strekkings vibrasies) en 1,720  $\text{cm}^{-1}$  (C=O strekkings vibrasies). (Plaat 4).

(b) Hidreering Hidreering by kamertemperatuur en druk met 10% Pd/C het 'n buitengewone reaksie gelewer aangesien benewens die verwagte versadigde alkohol ook 'n versadigde ketoon verkry is. Die twee produkte het sterk hoofabsorpsies by 3,400 en 1,700  $\text{cm}^{-1}$  onderskeidelik getoon. (Plate 5 en 6 respektiewelik).

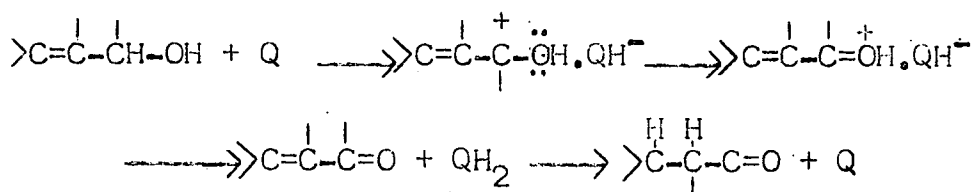
'n Moontlike reaksiemeganisme kan as volg voorgestel word:



(c) Oksidasie (14) As oksideermiddel is die hoog-potensiële kinoon, tetrachloro-o-kinoon gebruik.

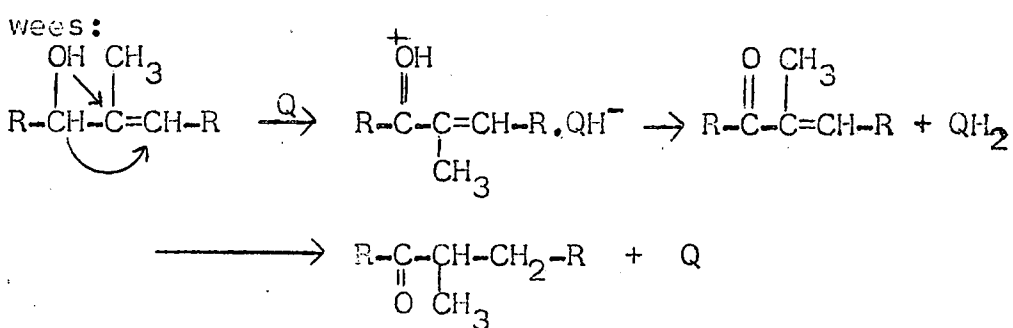
Lg. word algemeen gebruik vir die oksidasie van onversadigde alkohole.

Van 'n teoretiese sienswyse kan dit voorgestel word (afgelei uit die produkte wat verkry is) dat die waterstofoordrag in twee stappe geskied: stadige onttrekking van 'n hidried anioon van die C-H binding van die donor om 'n resonansgestabiliseerde oksonium ioon en 'n kinol anioon te lewer, gevolg deur vinnige onttrekking van 'n proton van die O-H binding:



'n Selektiewe, milde oksidasie by kamertemperatuur van stof B met tetrachloro-o-kinoon het 'n versadigde- en 'n  $\alpha, \beta$ -onversadigde ketoon (plaat 7) gelewer, vasgestel vanweë infrarooiabsorpsies by 1,700, 1,680 en 950  $\text{cm}^{-1}$

Die volgende kan 'n moontlike reaksiemeganisme

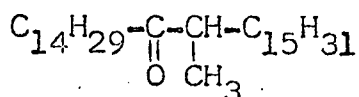


Die reaksies dui dus op 'n onversadigde alkohol.

### Verbinding C

Infrarooiabsorpsies in die gebiede 1,700  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  strekkings vibrasies), 1,470  $\text{cm}^{-1}$  (C-H deformatsie vibrasies) en 2,900  $\text{cm}^{-1}$  (C-H strekkings vibrasies) het daarop gedui dat dit 'n versadigde ketoon is. (Plaat 8).

'n Moontlike struktuur is die volgende:



16-metielhentriakontan-15-oon.

Reduksie Reduksie met  $\text{LiAlH}_4$  het die versadigde alkohol gelewer, afgelei van infrarooiabsorpsies by  $1,070$  en  $3,400 \text{ cm.}^{-1}$  ( $-\text{OH}$ ) (Plaat 9).

Die reaksie dui dus op 'n versadigde ketoon.

Verbinding D

Die verbinding het aanvanklik keto-alkohol absorpsies ( $1,700$  en  $3400 \text{ cm.}^{-1}$ ) getoon wat egter met verloop van tyd verdwyn het. (Plaat 10).

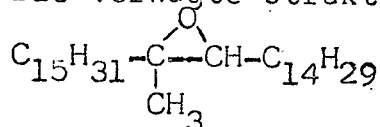
'n Poging om die verbinding te reduseer met  $\text{LiAlH}_4$  het misluk.

Verbinding E

Die verbinding is blykbaar 'n epoksied alhoewel geen duidelike epoksied absorpsies verkry kon word nie. (Plaat 11). Geen alkohol of karboniel absorpsies is gevind nie en sy Rf-waarde was te laag vir 'n koolwaterstof.

Die produk is nie verder chemies ondersoek nie, maar wel sinteties bewys.

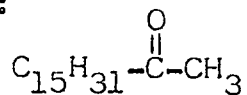
Die verwagte struktuur is:



16-metiel-15,16-epoksihentriakontaan.

Verbinding F

Sterk absorpsie (plaat 12) by  $1,700 \text{ cm.}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  strekkings vibrasies) het die vermoede laat ontstaan dat dit 'n versadigde ketoon is met 'n moontlike struktuur:



Heptadekan-2-oon.

Verbinding G

Sterk absorpsies by  $1,620$  en  $1,680 \text{ cm.}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  strekkings vibrasies) het op 'n  $\alpha, \beta$ -onversadigde ketoon gedui. (Plaat 13).

Reduksie Chemiese ondersoek via  $\text{LiAlH}_4$  reduksie het die onversadigde alkohol (absorpsies by 910 en  $1,100 \text{ cm.}^{-1}$ ) gelewer wat die hidroksiegroep aandui. (Plaat 14).

Die reaksie dui dus daarop dat die verbinding G 'n ketoon is.

(b) DIE EPOKSIDASIE VAN 16-METIELHENTRIAKONT-15-EEN

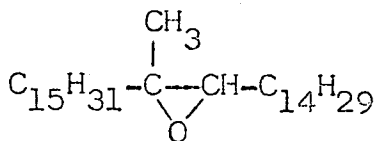
(i) Die epoksidasiereaksie (15) Die reaksie is met ongeveer 55% perasynsuur onder milde reflux gedoen. Die reaksieverloop is chromatografies gevolg en na ongeveer 5 uur gestop.

(ii) Die isolering van die produkte Die ongereageerde koolwaterstof is met hekasaan vanaf geaktiveerde silikagel geëlueer terwyl die twee hoofprodukte met benseen geëlueer is.

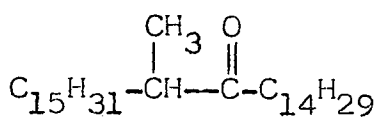
(iii) Identifikasie van die produkte Die hoofproduk het absorpsie getoon by  $900 \text{ cm.}^{-1}$  (C-O strekkings vibrasies) wat op 'n trans-epoksied gedui het. (Plaat 15).

Die neweproduk is voorlopig as 'n versadigde ketoon geïdentifiseer vanweë sterk absorpsie by  $1,700 \text{ cm.}^{-1}$  (Plaat 16).

Die volgende strukture is verwag:



16-metiel-15,16-epoksihentriakontaan.



16-metielhentriakontan-15-oon.

### HOOFSTUK III

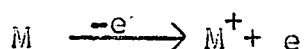
#### Massaspektrometrie

- |  |     |
|--|-----|
| (a) Teoretiese inleiding                                       | 20. |
| (b) Die brekingspatroon van sintetiese produkte                | 24. |
| (c) Massaspektrometriese ondersoek van die oksidasieprodukte   | 33. |
| (d) Massaspektrometriese ondersoek van die epoksidasiëprodukte | 43. |
| (e) Massaspektrometriese ondersoek van die glikol              | 44. |

(a) TEORETIESE INLEIDING (16) (17)

In massaspektrometrie word die organiese molekule in 'n massaspektrometer gebombardeer met 'n elektrone-straal sodat die molekule breek; die brokstukke word hoofsaaklik verkry as positiewe ioonfragmente en die spektrum is dus 'n weergawe van hierdie positiewe ioonfragmente en hul relatiewe hoeveelheid. Die skei- ding van die verskillende positiewe ioonfragmente ge- skied op die basis van hulle massa/lading verhouding alhoewel hul meestal slegs 'n enkele lading dra.

M.b.v. 'n elektronestraal van genoegsame energie ontstaan uit die molekule 'n moederioon. In werklikheid is een elektron uit die molekule ver- wyder en dra die residu nou 'n positiewe lading.



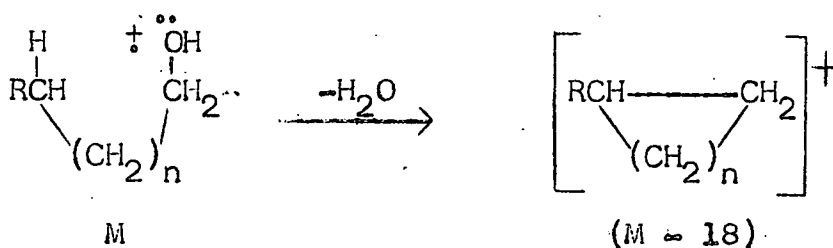
Die massa van die moederioon is gelyk aan die eksakte numeriese molekulêre gewig van die verbinding waarvan die massaspektrum gedoen word.

Die fragmentasie patroon van 'n aantal tipes alifatiese verbindings

(i) Olefiene 'n Dubbelbinding stabiliseer gewoonlik die ioon en alliliese splyting is gewoonlik verantwoordelik vir die basispiek.

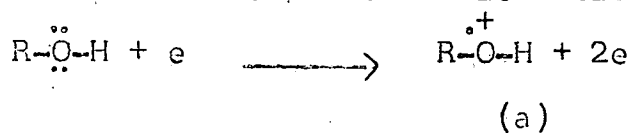
(ii) Alkohole Die moederioon piek van alkohole is gewoonlik klein vanweë die neiging om water te ver- loor sodat die (M-18) piek dikwels vir die massa- piek aangesien word.

Die meganisme van wateronttrekking kan as volg voorgestel word:

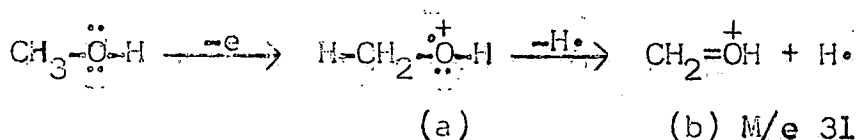


Die binding  $\beta$  tot die suurstofatoom word verkieslik gesplyt sodat primêre, sekondêre en tersiêre alkoholole dikwels pieke by 31 ( $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ ), 45 ( $\text{HO}\cdot\overset{+}{\text{C}}\text{HCH}_3$ ) en 59 ( $\text{HO}\cdot\overset{+}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ ) respektiewelik toon. Splyting van die grootste groep word begunstig indien meer as een C-C binding  $\beta$  tot die suurstof voorkom.

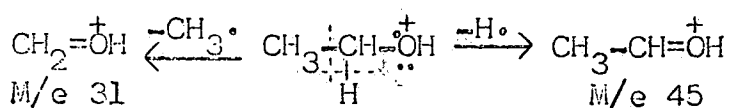
Die eerste stap by elektronbombardering van alkoholole is die verskuiwing van een van die nie-gebinde suurstof elektrone om die kation (a) te lewer:



Laasgenoemde, waar  $\text{R} \equiv \text{CH}_3$ , ontbind weer verder via  $\alpha$ -klowing om die stabiele oksonium ion (b) te lewer:



By etanol lewer die verlies van 'n waterstof of metielradikaal die oksonium ion:



Die grootste substituent word die maklikste afgesplyt.

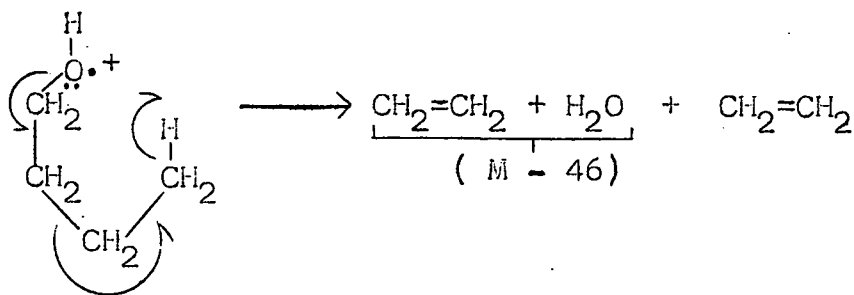
As die  $\alpha$ -koolstofatoom swaarder gelaai word, kry ons 'n fragmentasiepatroon waar die swaarste substituent afgesplyt word. Dit lei tot  $\alpha$ -breking.

By primêre en sekondêre alkoholole vind benewens

$\alpha$ -splyting ook  $\beta$ ,  $\gamma$ - en  $\delta$ -breking plaas, lg. twee word egter min gevind. Splytings kan ook dikwels gepaard gaan met die verlies of oordrag van waterstof-atome. So kan bv. by  $\alpha$ -breking 'n  $\beta$ -waterstof-atoom oorgedra word en by  $\beta$ -breking 'n  $\delta$ -waterstof-atoom.

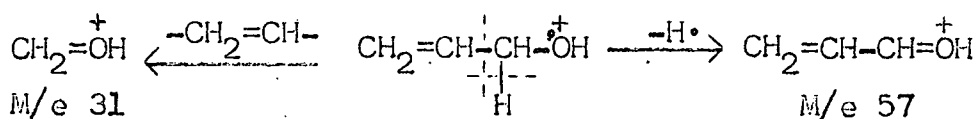
Wateruitsplitsing gaan dikwels gepaard met

etileenuitsplitsing wat pieke ( $M - 46$ ), ( $M - (H_2O) - (CH_2=CH_2)$ ), lewer.



Metastabiele pieke word nie algemeen gevind nie en dui gewoonlik op wateronttrekking aan.

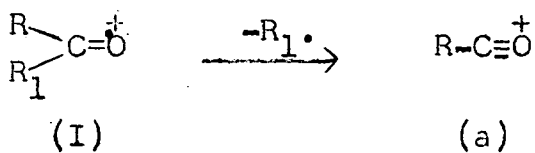
By onversadigde alkohole bly die fragmentasie patroon grootliks dieselfde vanweë die dubbelbinding se stabiliteit:

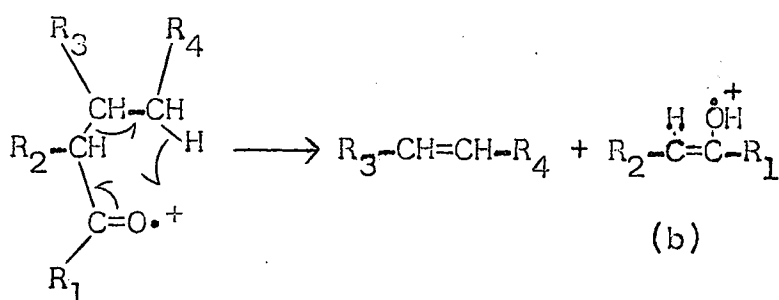


Die  $M/e$  31 piek se intensiteit is die grootste.

$\alpha$ -Breking by hoogmolekulêre onversadigde alkohole is egter algemeen. Die hoofpieke is karakteristiek 14 ( $CH_2$ ) eenhede uitmekaar. Die langketting alkohole se ione word in toenemende hoeveelheid gevind, veral by vertakte alkohole, en hul lewer die sekondêre en tersiêre karboniumione.

(iii) Ketone Die oorheersende ioon in karboniele is (I) (wat ontstaan deur die breking van die binding tussen die  $C=O$  groep en 'n  $\alpha$ -koolstofatoom). Die lading bly op die suurstof wat deur 'n driedubbele binding stabiliseer (a).



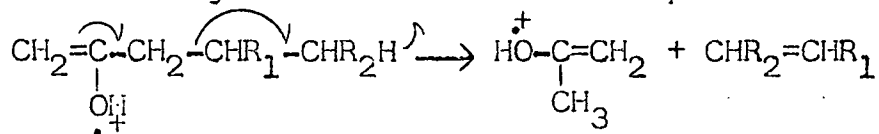


(II)

Ioon (II) kan opbreek deur breking tussen die  $\alpha$ - en  $\beta$ -koolstofatome ( $\beta$ -breking) as migrasie van die  $\gamma$ -waterstof na die suurstof moontlik is wat dan 'n olefien en 'n gelaaide enol (b) lewer. Die belangrikste brekings by ketone is dus  $\alpha$ - en  $\beta$ -brekings.

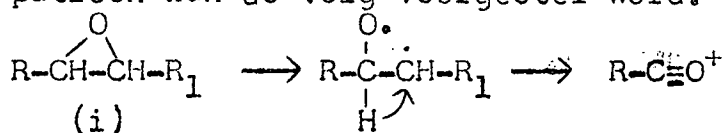
$\alpha$ -Breking Waar  $\alpha$ -breking by aldehyede die belangrikste is, is  $\beta$ -breking by ketone oorwegend a.g.v. die groter stabiliteit van ioon  $R-C\equiv O^+$  relatief tot  $H-C\equiv O^+$ . By  $\alpha$ -breking by ketone word die verlies van die grootste alkielgroep begunstig en die breking geskied sodanig dat die lading by die alkielgroep bly.

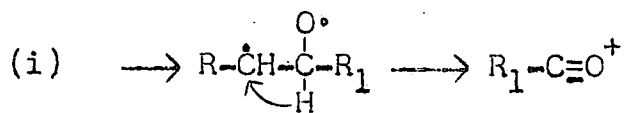
$\beta$ -Breking As 'n ketting van drie of meer koolstofatome aan die  $C=O$  groep vas is, vind  $\beta$ -splyting met die oordrag van die  $\gamma$ -waterstof plaas:



By 4-metielhept-6-en-3-oon word geen ioon deur  $\beta$ -breking gevorm en  $\gamma$ -waterstofoordrag nie, alhoewel die gewone klowing  $\alpha$  aan die karbonielgroep plaasvind. Die enigste  $\gamma$ -waterstofatoom beskikbaar is vas aan 'n dubbelbinding wat die kondisies ongunstig maak.

(iv) Epoksides Die epoksides se brekingspatroon kan as volg voorgestel word:





$\alpha$ -Breking is dus oorwegend.

(b) DIE BREKINGSPATROON VAN SINTETIESE PRODUKTE

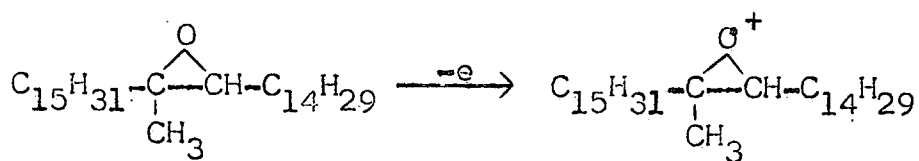
Die brekingspatroon van die volgende sintetiese stowwe kan as handleiding vir dié van die oksidasie produkte dien en vir lg. se reaksieprodukte.

Die brekingspatrone geskied in die algemeen ooreenkomstig aan die literatuur. Alhoewel 'n dubbelbinding gewoonlik 'n stabiliserende effek op alifatiese alkohole en ketone het, is in die algemeen gevind dat by die olefiniese hoogmolekulêre alkohole en ketone  $\alpha$ -brekings m.b.t. die dubbelbinding algemeen is.

Alle brekings word m.b.t. die hetero-atoom aangegee tensy anders vermeld.

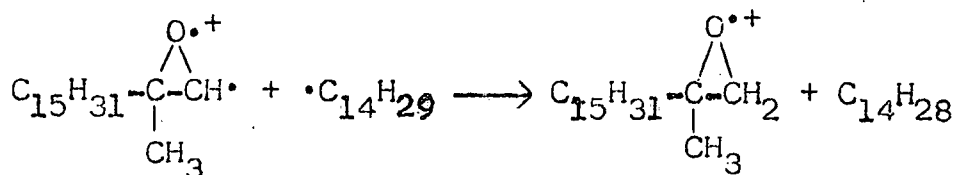
(i) 16-Metiel-15,16-epoksihentriakontaan

(Plaat 1)



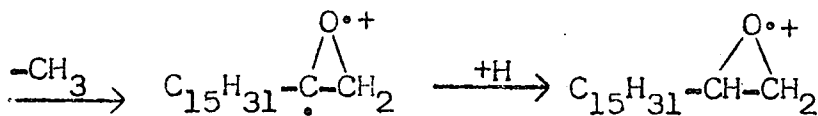
M/e 464 (17%)

$\alpha$ -Brekings:



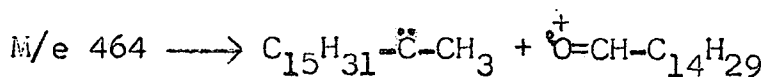
M/e 267 (8%)

M/e 268 (8%)

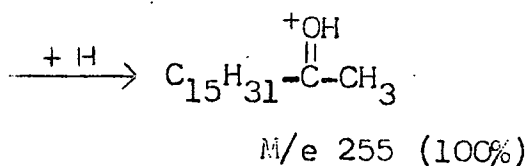
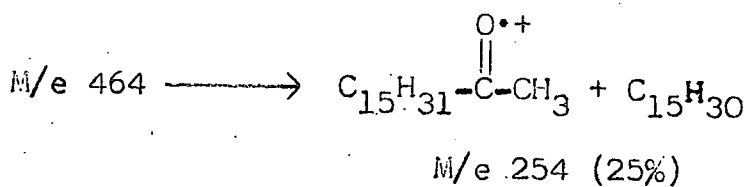
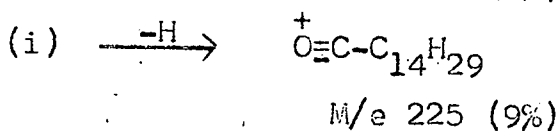
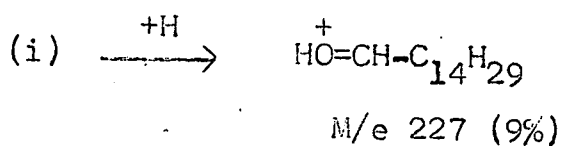


M/e 253 (30%)

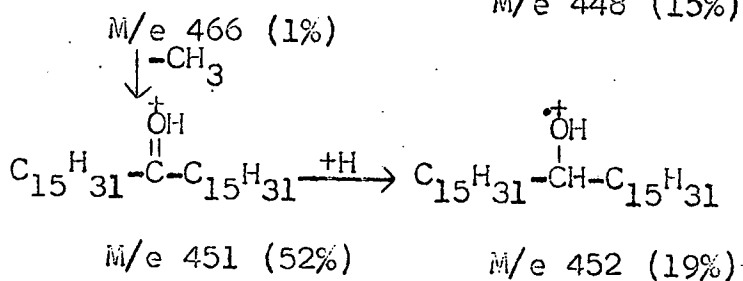
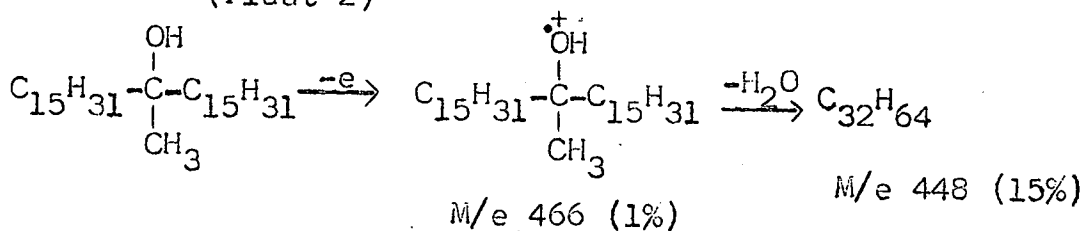
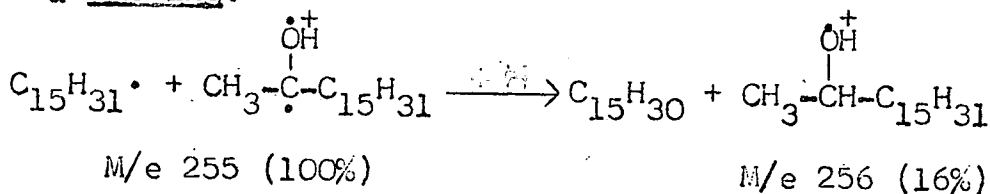
M/e 254 (25%)



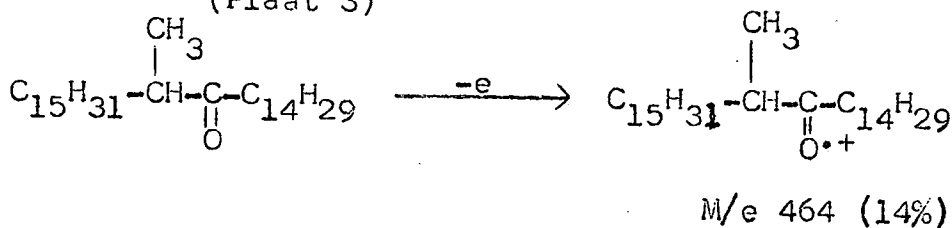
(i)

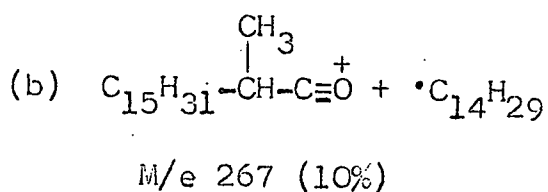
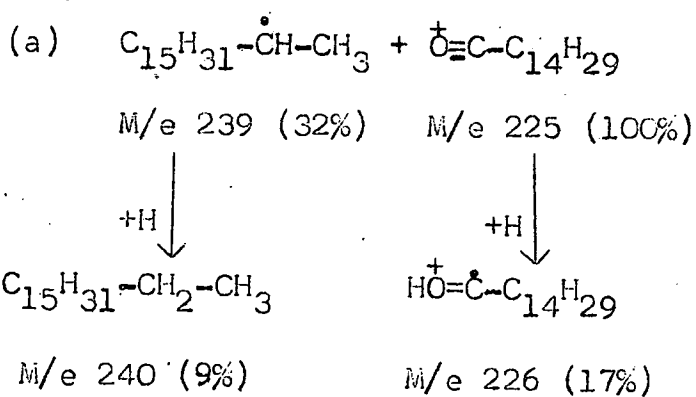
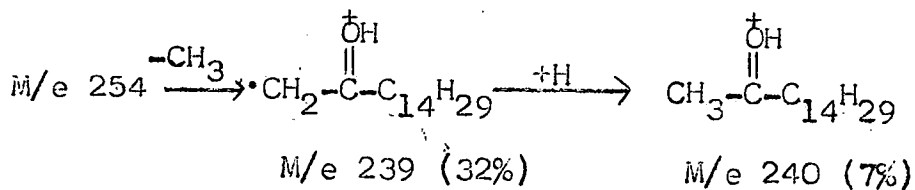
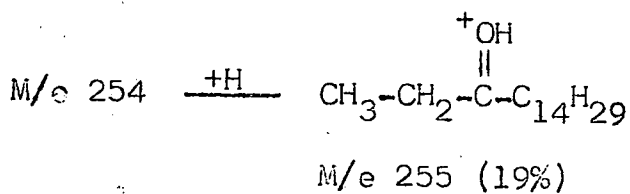
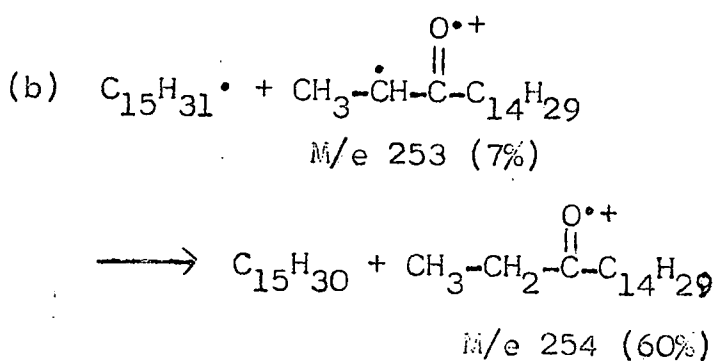
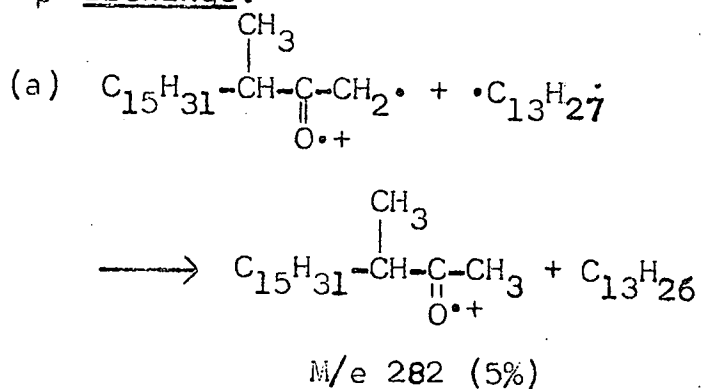
(ii) 16-Metielhentriakontan-16-ol

(Plaat 2)

α-Breking:(iii) 16-Metielhentriakontan-15-oon

(Plaat 3)



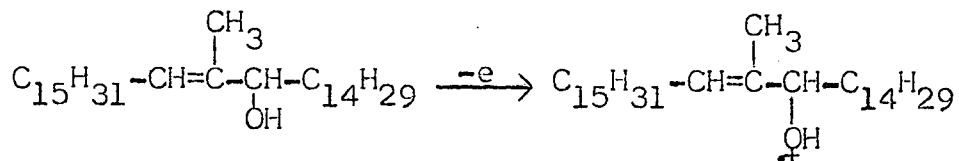
$\alpha$ -Brekinings: $\beta$ -Brekinings:

Dit volg dus hieruit dat die  $\alpha$ - of  $\beta$ -splyting altyd voorkeur gee aan die afsplyting van die grootste

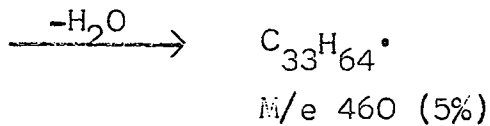
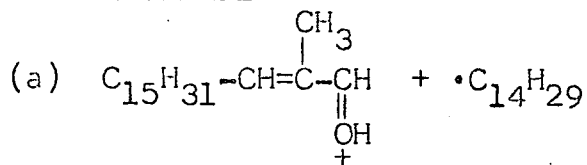
alkiel radikaal.

(iv) 16-Metiöldotriakont-16-en-15-ol

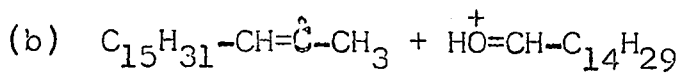
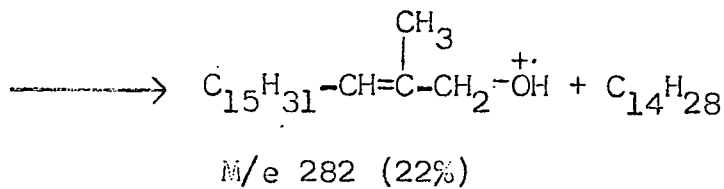
(Plaat 4)



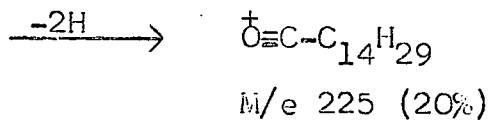
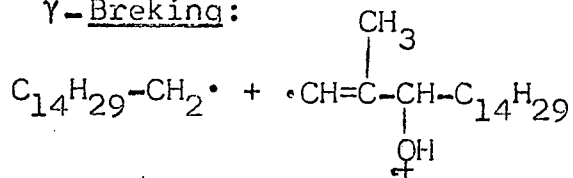
M/e 478 (17%)

α-Breking;

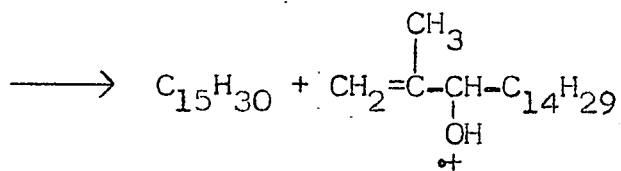
M/e 281 (100%)



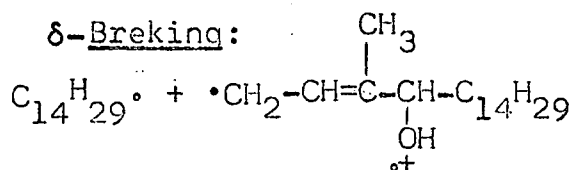
M/e 227 (8%)

γ-Breking:

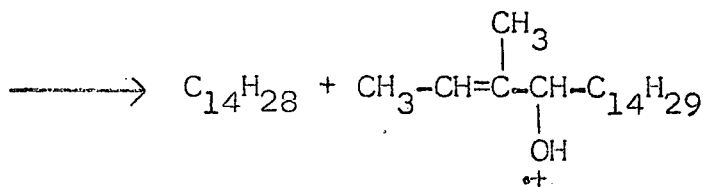
M/e 267 (65%)



M/e 268 (17%)



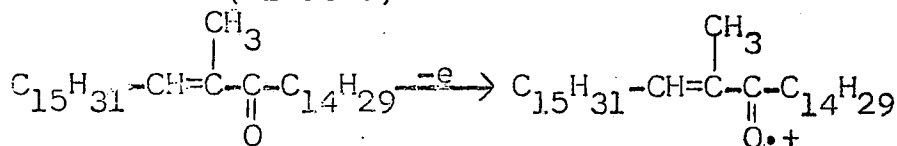
m/e 281 (100%)



M/e 282 (22%)

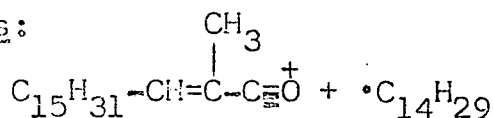
(v) 16-Metieldotriakont-16-en-15-oon

(Plaat 5)

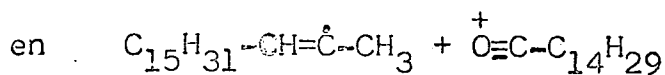


M/e 476 (8%)

$\alpha$ -Breking:

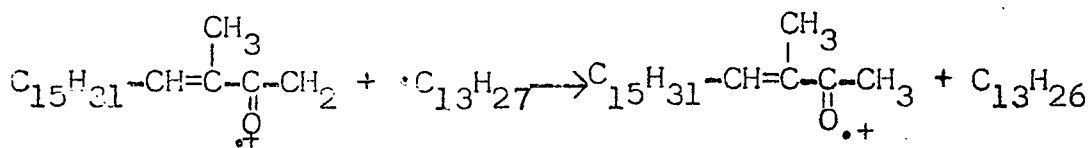


M/e 279 (20%)

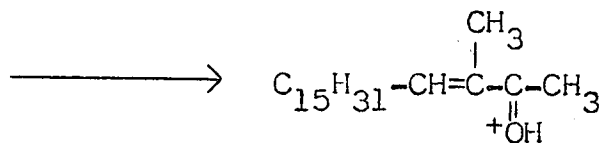


M/e 225 (6%)

$\beta$ -Breking:

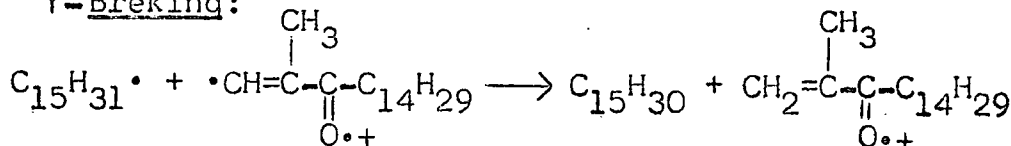


M/e 294 (27%)



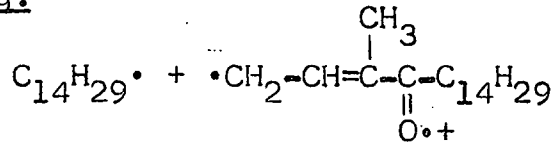
M/e 295 (8%)

$\gamma$ -Breking:



M/e 265 (100%)

M/e 266 (21%)

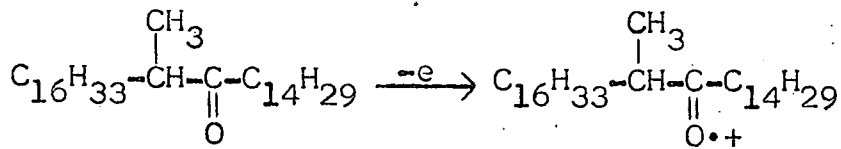
$\delta$ -Breking:

M/e 279 (20%)

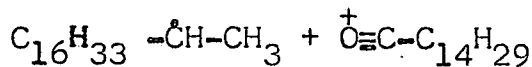
By  $\alpha, \beta$ -onversadigde ketone met die vertakking aan die dubbelbinding, is  $\gamma$ -breking dus die enigste prominente fragmentasie.

(vi) 16-Metioldotriakontan-15-oon

(Plaat 6)

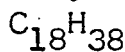


M/e 478 (10%)

 $\alpha$ -Breking:

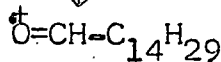
M/e 225 (100%)

+H

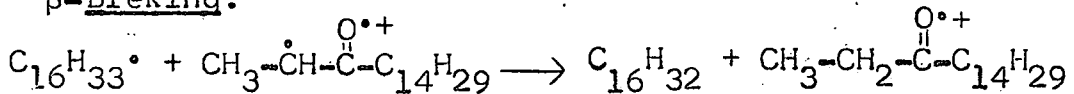


M/e 254 (63%)

+H

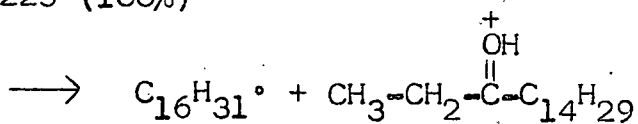


M/e 226 (18%)

 $\beta$ -Breking:

M/e 225 (100%)

M/e 254 (63%)



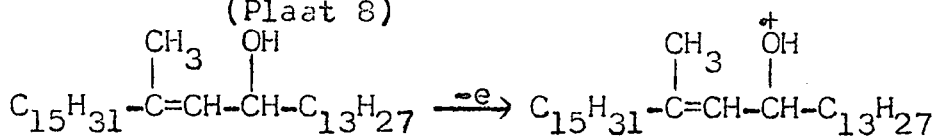
M/e 255 (12%)

M/e 225 wat as 100% wys mag dus van twee totaal verskillende fragmentasies wees en dit is dus moeilik om  $\alpha$ - of  $\beta$ -breking voorkeur te gee. Dieselfde geld vir M/e 254. Slegs akkurate massabepaling sal die beslissing gee.



(viii) 16-Metielhentriakont-15-en-14-ol

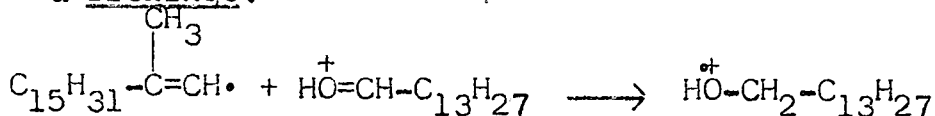
(Plaat 8)



M/e 464 (1%)

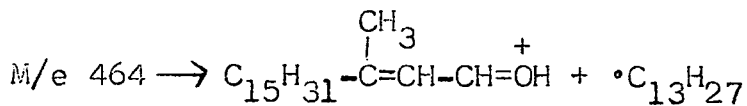


M/e 446 (1%)

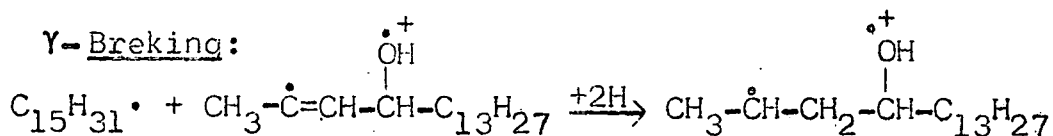
α-Breking:

M/e 213 (100%)

M/e 214 (15%)

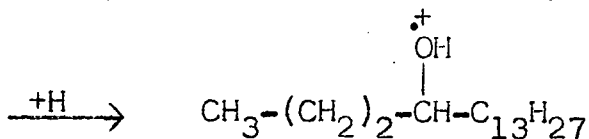


M/e 281 (17%)

γ-Breking:

M/e 253 (16%)

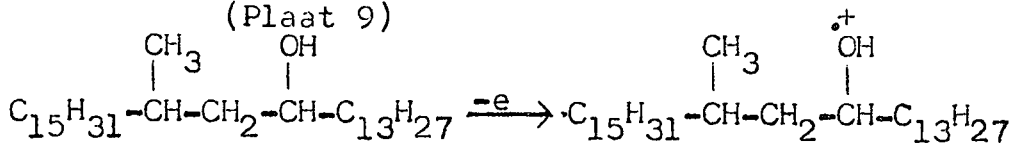
M/e 255 (96%)



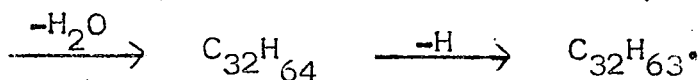
M/e 256 (15%)

(ix) 16-Metielhentriakontan-14-ol

(Plaat 9)

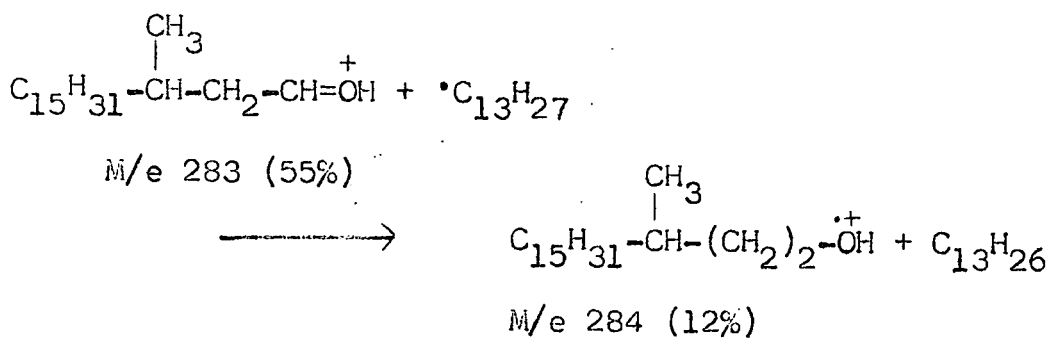
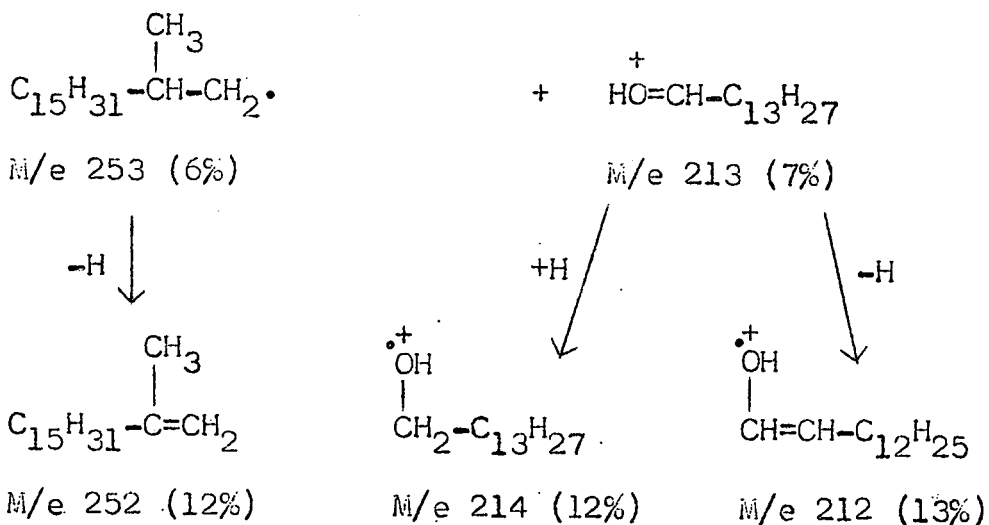
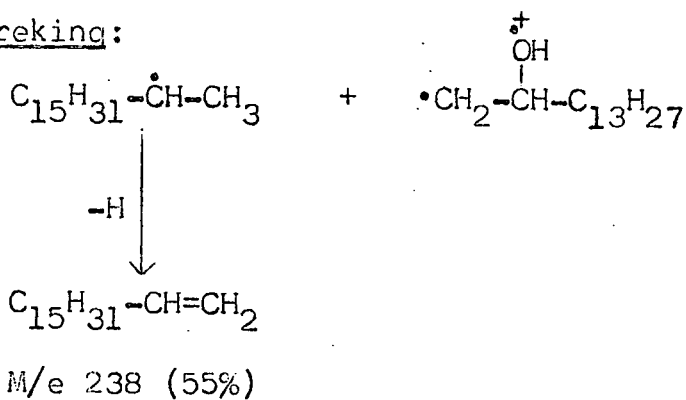


M/e 466 (1%)

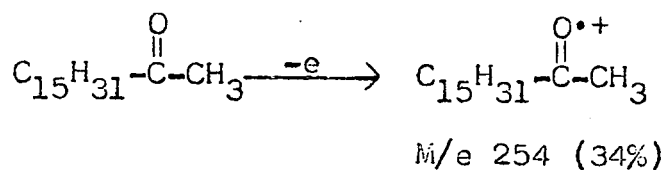
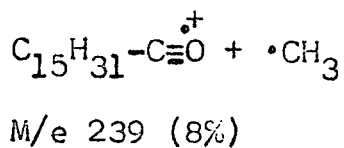


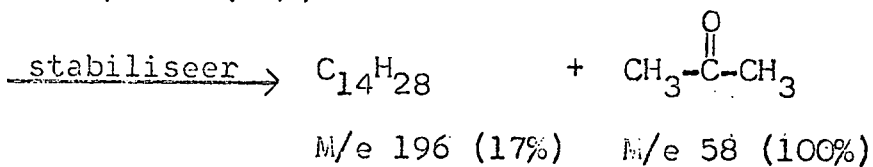
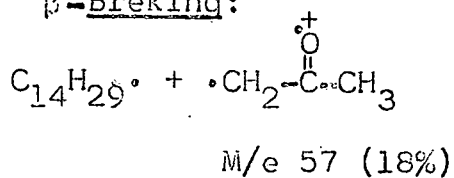
M/e 448 (7%)

M/e 447 (100%)

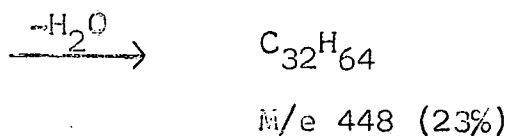
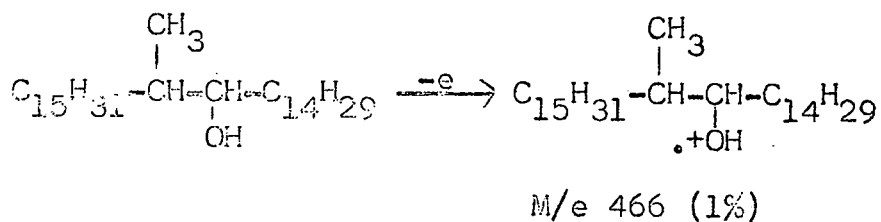
$\alpha$ -Breking: $\beta$ -Breking:(x) Heptadekan-2-oon

(Plaat 10)

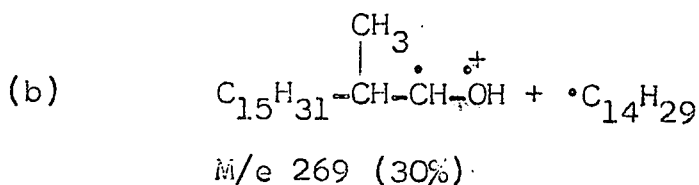
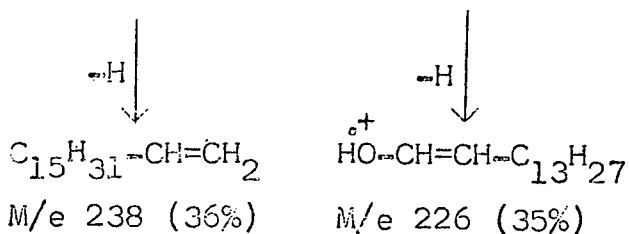
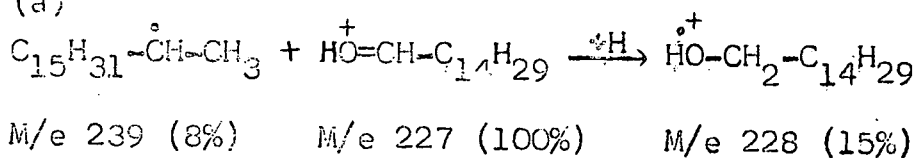
 $\alpha$ -Breking:

$\beta$ -Breking:(xi) 16-Metielhentriakontan-15-ol

(Plaat 11)

 $\alpha$ -Breking:

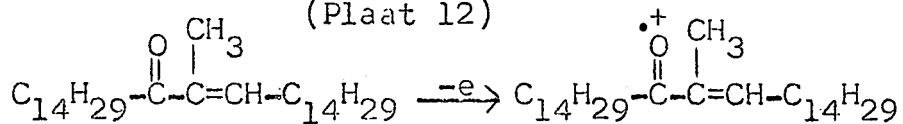
(a)

(c) MASSASPEKTROMETRIESE ONDERSOEK VAN DIE  
OXSIDASIEPRODUKTE

Die massaspektrometriese gegewens van die oksidasieprodukte en hulle reaksieprodukte kan met dié van die sintetiese produkte vergelyk word en hul struktuur kan dus sodoende vasgestel word.

Verbinding A 16-Metielhentriakont-16-en-15-oon

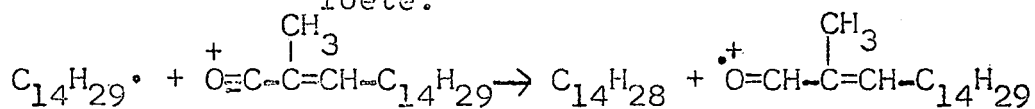
(Plaat 12)



M/e 462 (24%)

α-Breking: Die mees prominente fragmentasie

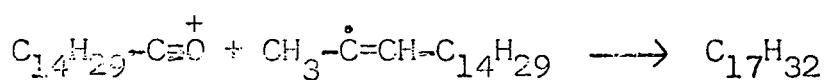
roete:



M/e 265 (100%)

M/e 266 (31%)

Minder belangrike roete:

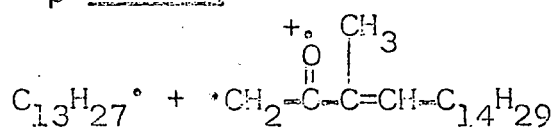


M/e 225 (6%)

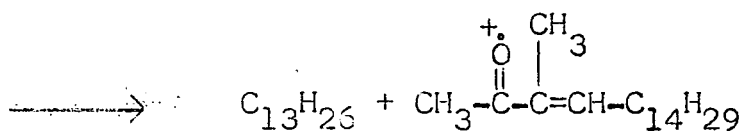
M/e 237 (6%)

M/e 236 (6%)

β-Breking:

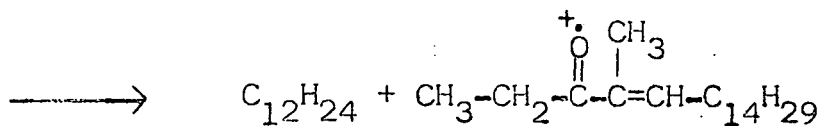
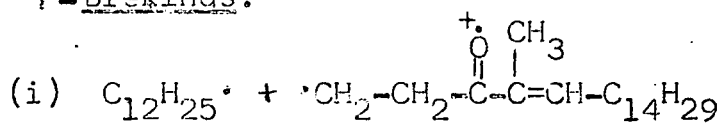


M/e 279 (42%)

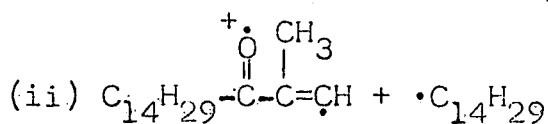


M/e 280 (34%)

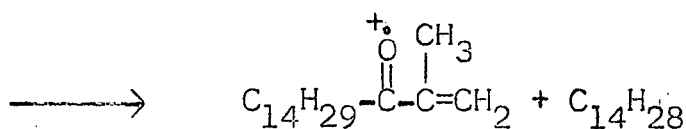
γ-Breking:



M/e 294 (16%)



M/e 265 (100%)

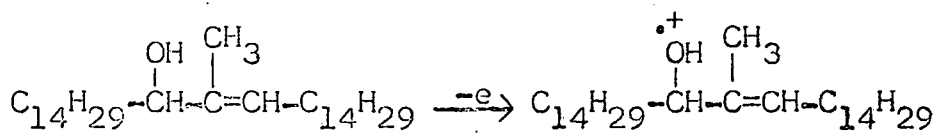


M/e 266 (31%)

Fragmentasie (ii) gee dieselfde brokstuk M/e 265 as dié verkry met  $\alpha$ -breking, maar dit is afkomstig van twee isomere fragmente. Die twee brekings kan dus albei plaasvind en verklaar die hoë % voorkoms of slegs een mag dominant wees.

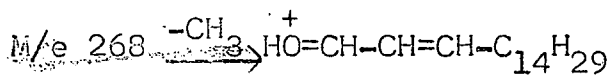
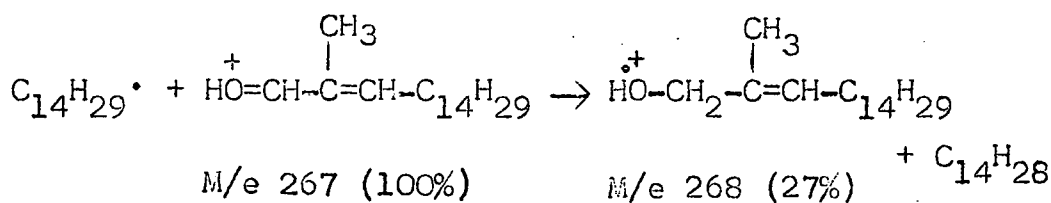
Die massaspektrometriese gegewens is dus in ooreenstemming met dié van die voorgestelde struktuur sodat dit as korrek aanvaar kan word. Die brekingspatroon stem grootliks ooreen met dié van sintetiese 16-metiöldotriakont-16-en-15-oon (plaat 5) asook met dié verkry uit die oksidasie van verbinding B. (Plaat 17).

Die reduksieproduk van verbinding A, 16-Metielhen-triakont-16-en-15-ol (Plaat 13)

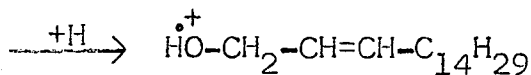


M/e 464 (19%)

$\alpha$ -Brekings:

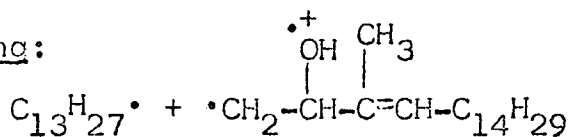


M/e 253 (26%)



M/e 254 (10%)

$\beta$ -Breking:

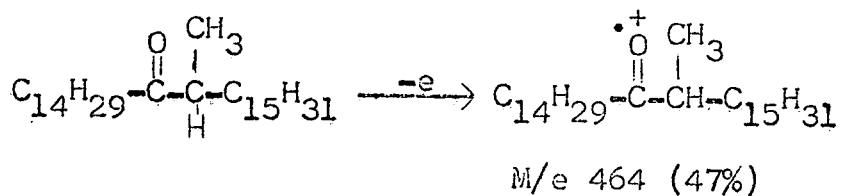


M/e 281 (12%)

Die brekingspatroon stem grootliks ooreen met dié van sintetiese 16-metiöldotriakont-16-en-15-ol (plaat 4) asook het die van oksidasieproduk B

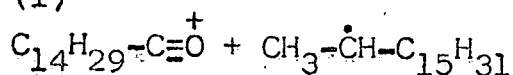
(plaat 15) en die reduksie van verbinding G  
(plaat 24).

Die hidreringsproduk van A, 16-Metielhentriakontan-  
15-on (Plaat 14)

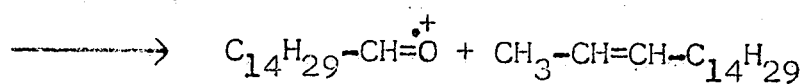


$\alpha$ -Brekings:

(i)

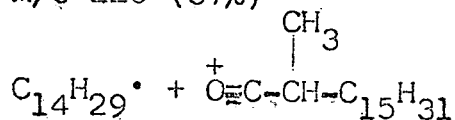


M/e 225 (100%)



M/e 226 (37%)

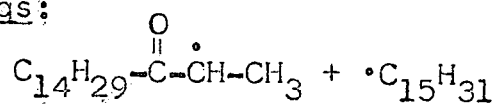
(ii)



M/e 267 (60%)

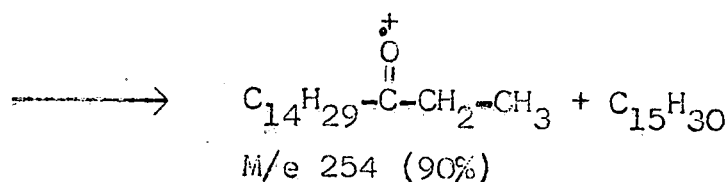
$\beta$ -Brekings:

(i)

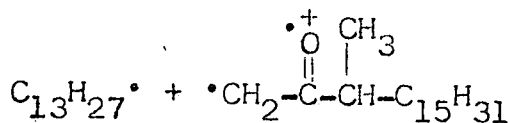


M/e 253 (72%)

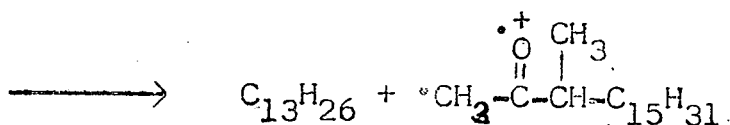
M/e 211 (30%)



(ii)



M/e 281 (80%)

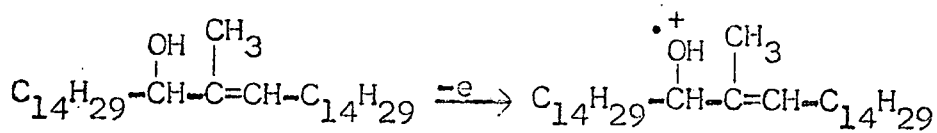


M/e 282 (27%)

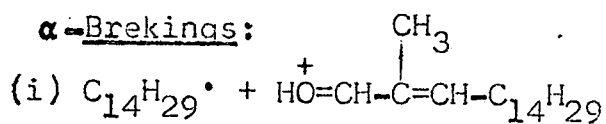
Hierdie brekingspatroon kom ooreen met dié van die sintetiese produk verkry uit die epoksied (plaat 3) asook met die versadigde ketoon verkry uit verbinding B se oksidasie (plaat 18) sowel as met die oksidasie-  
produk C (plaat 19).

Verbinding B 16-Metielhentriakont-16-en-15-ol

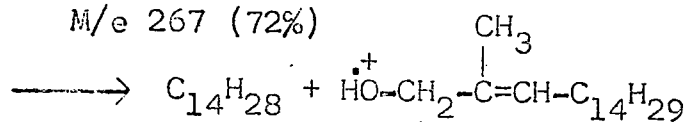
(Plaat 15)



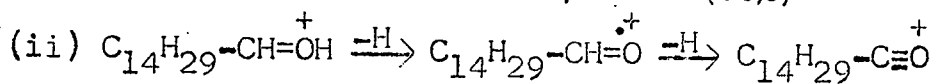
M/e 264 (24%)

 $\alpha$ -Breking:

M/e 267 (72%)

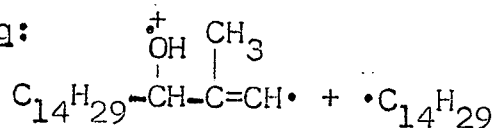


M/e 268 (55%)

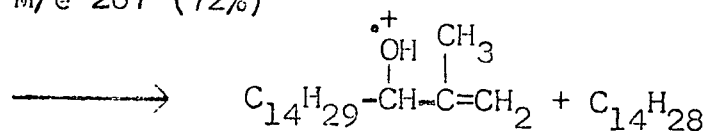


M/e 226 (11%) M/e 225 (57%)

$\beta$ -Breking lewer geen besondere bydra tot die fragmentasiepatroon nie, soos reeds voorheen ook gevind.

 $\gamma$ -Breking:

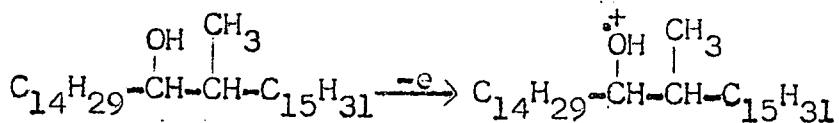
M/e 267 (72%)



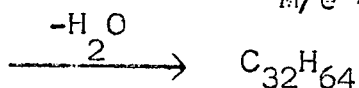
M/e 268 (55%)

Die massaspektrometriese gegewens stem ooreen met die voorgestelde struktuur sodat dit as korrek beskou kan word. Die brekingpatroon stem in 'n groot mate ooreen met dié verkry by 16-metioldotriakont-16-en-15-ol (plaat 4) asook met dié van die onversadigde alkohol verkry uit die reduksie van verbinding A (plaat 13). Dit stem ook met verbinding G se reduksieprodukt ooreen (plaat 24).

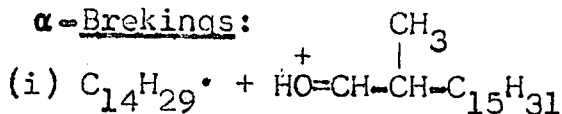
Hidrerings van die onversadigde alkohol B het 'n versadigde ketoon (waarvan die brekingpatroon nie opgeklaar kon word nie; M/e 227, 257 (100%)) en 'n versadigde alkohol gelewer:

16-Metielhentriakontan-15-ol (Plaat 16)

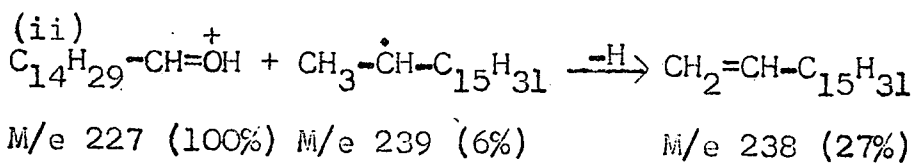
M/e 466 (1%)



M/e 448 (4%)

 $\alpha$ -Brekings:

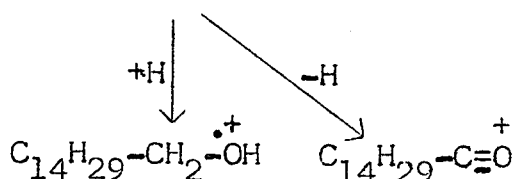
M/e 269 (26%)



M/e 227 (100%)

M/e 239 (6%)

M/e 238 (27%)

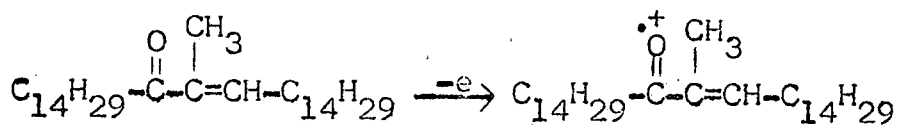


M/e 228 (16%)

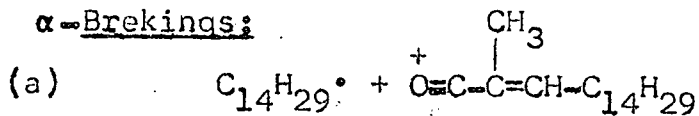
M/e 226 (25%)

Hierdie brekingspatroon stem goed ooreen met dié van 16-metioldotriakontan-15-ol (plaat 7) asook met dié van die versadigde alkohol verkry uit C se reduksie (plaat 20).

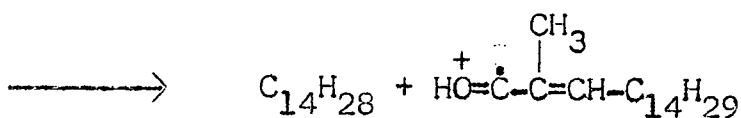
Oksidasie van verbinding B het die (i) onversadigde en (ii) versadigde ketone gelewer:

(i) 16-Metielhentriakont-16-en-15-oon (Plaat 17)

M/e 462 (100%)

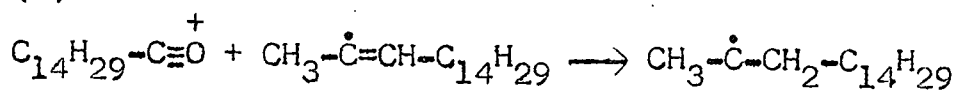
 $\alpha$ -Brekings:

M/e 265 (40%)



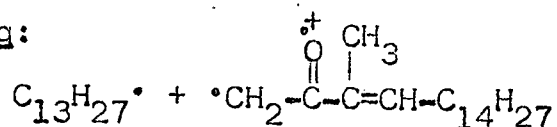
M/e 266 (12%)

(b)



M/e 225 (22%)

M/e 238 (10%)

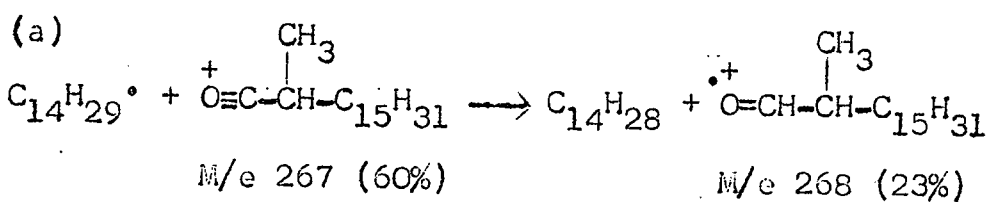
 $\beta$ -Breking:

M/e 279 (14%)

Hierdie brekingspatroon stem ooreen met die van die oksidasieproduk A (plaat 12). Ook is daar 'n ooreenstemming met die brekingspatroon van 16-metieldotriakont-16-en-15-oon (plaat 5).

(ii) 16-Metielhentriakontan-15-oon (Plaat 18)

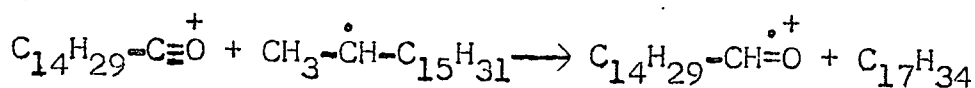
M/e 464 (19%)

 $\alpha$ -Breking:

M/e 267 (60%)

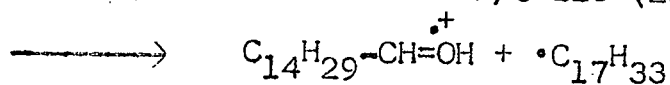
M/e 268 (23%)

(b)



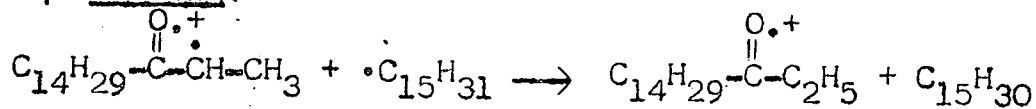
M/e 225 (62%)

M/e 226 (28%)



M/e 227 (100%)

Lg. brokstuk is dieselfde hoofbrokstuk verkry uit 16-metielhentriakontan-15-ol deur  $\alpha$ -breking (plaat 16).

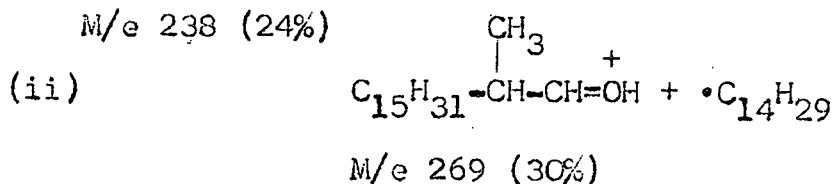
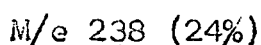
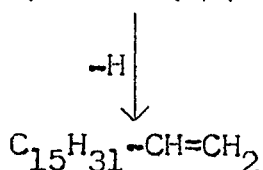
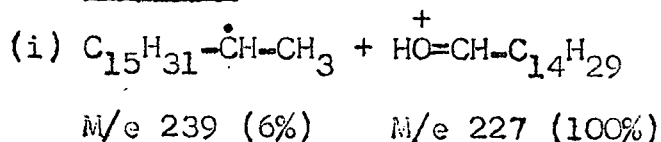
 $\beta$ -Breking:

M/e 253 (5%)

M/e 254 (52%)

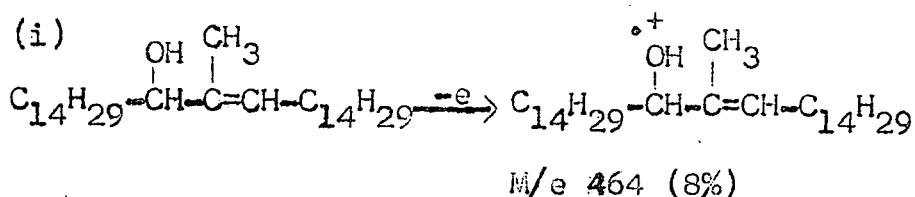
Die brekingspatroon kom goed ooreen met die hidreringsproduk van oksidasieproduk A (plaat 14).



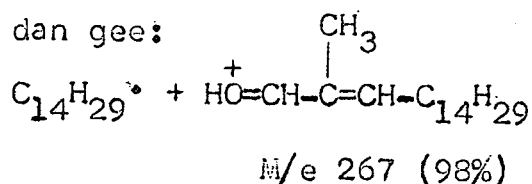
$\alpha$ -Brekings:

Dié brekingspatroon is soortgelyk aan dié van die versadigde alkohol verkry uit B se hidrering (plaat 16) en dié van 16-metiëldotriakontan-15-ol (plaat 7).

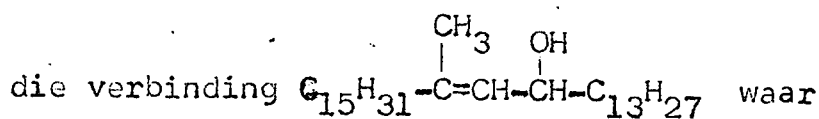
Verbinding D (Plaat 21) Die struktuur kan opgeklaar word deur die brekingspatrone wat deur (i) 16-metielhentriakont-16-en-15-ol en (ii) 16-metielhentriakont-15-en-14-ol gegee word sodat die verbinding nie suiwer is nie en heelwaarskynlik 'n mengsel is van:



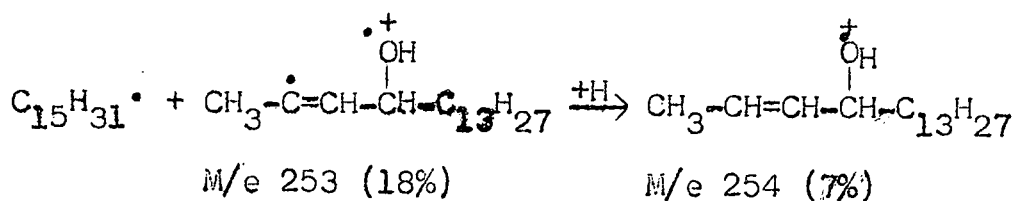
Waar  $\alpha$ -breking dan gee:

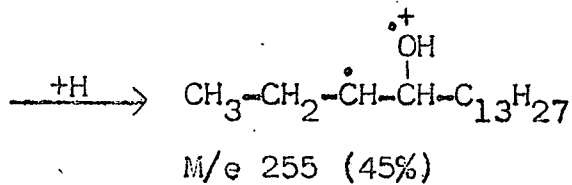


en (ii)



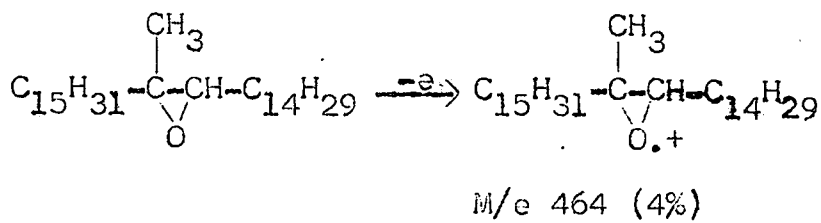
$\gamma$ -breking dan gee:



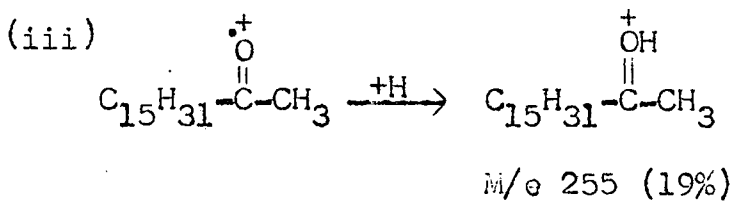
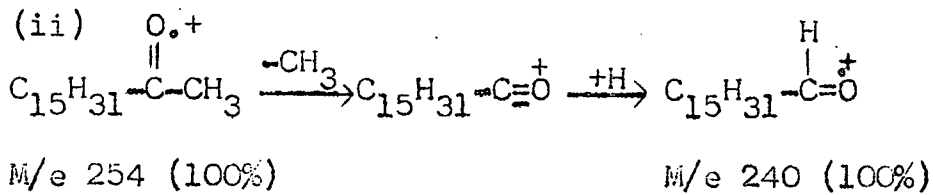
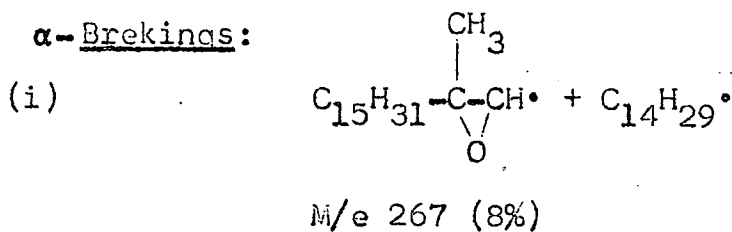


Dié brekingspatrone kan met dié van 16-metiel-hentriakont-15-en-14-ol (plaat 8) en 16-metiel-hentriakont-16-en-15-ol (plaat 15) vergelyk word.

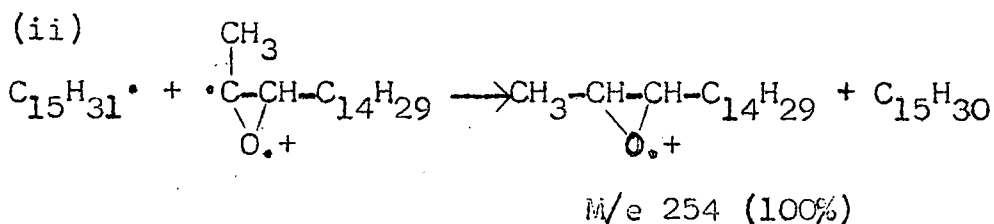
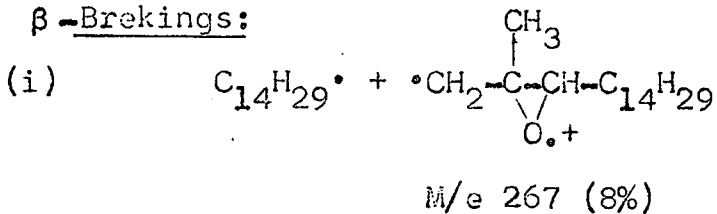
Verbinding E    16-Metiel-15,16-epoksihentriakontaan  
(Plaat 22)



α-Brekings:



β-Brekings:

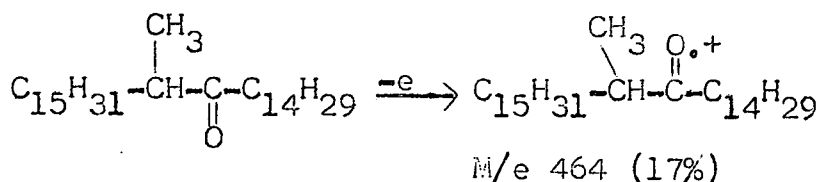


Lg. het presies dieselfde M/e as α (ii) en dus is daar geen regverdiging vir 'n β-breking nie.

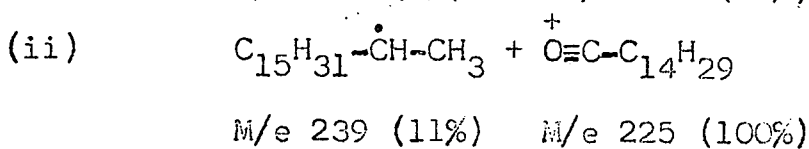
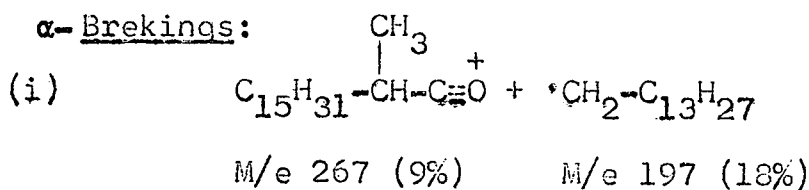


produk bespreek (plate 1 en 22 onderskeidelik).

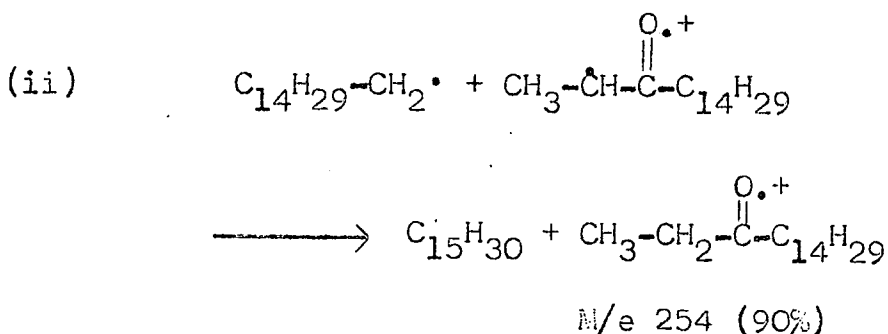
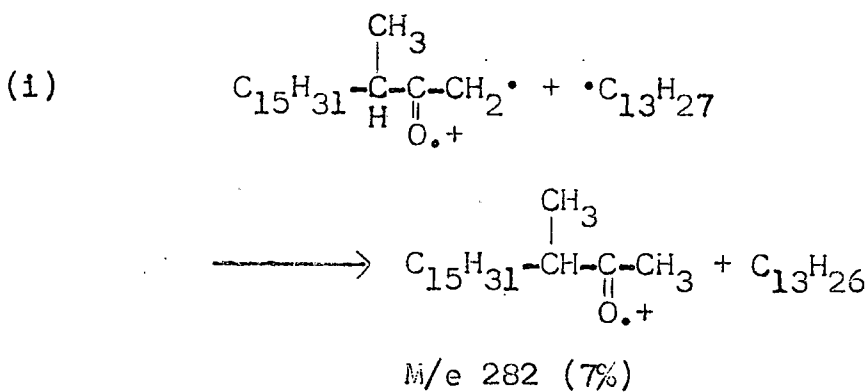
Dat die tweede produk uit die epoksidasie 16-metiel-hentriakontan-15-oon was, is as volg bewys (Plaat 25).



$\alpha$ -Brekinings:



$\beta$ -Brekinings:



Dié brekiningspatroon stem met dié van die sintetiese produk ooreen (plaat 3).

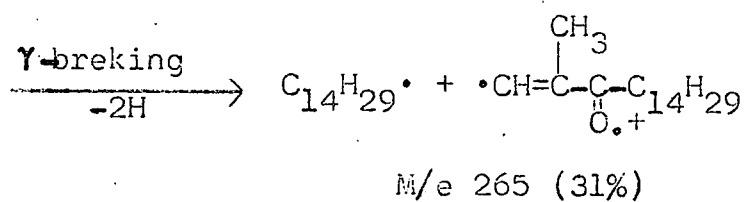
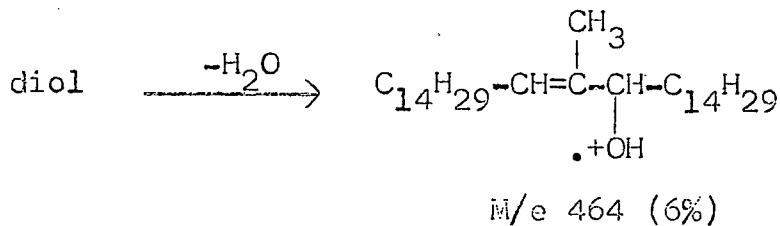
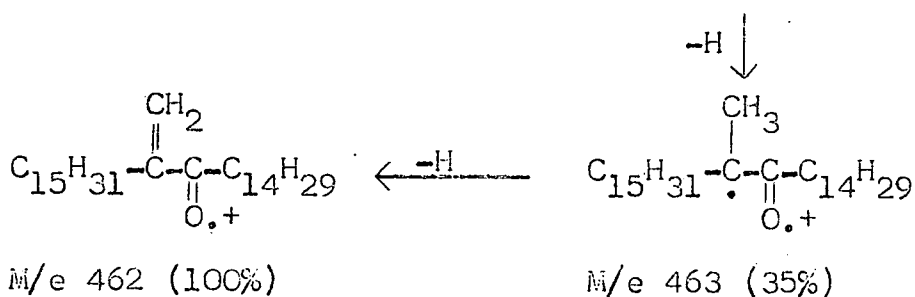
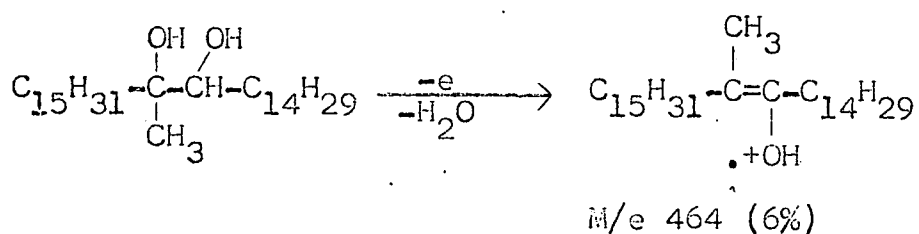
Die reduksie van bg. het dieselfde brekiningspatroon gelewer as dié van die sintetiese produk (plaat 11).

(e) MASSASPEKTROMETRIESE ONDERSOEK VAN DIE GLIKOL VERKRY DEUR HIDROKSILERING VAN DIE UITGANGSKOOLWATERSTOF

Om die identiteit van die sintetiese uitgangs-

koolwaterstof vas te stel is gevind dat massaspek-  
troskopie van die olefien nie veel hulp bied nie,  
maar wel die glikol waarin dit omgesit kan word.

Behandelling van die koolwaterstof met  $\text{OsO}_4$   
het 'n glikol gelewer, 16-metielhentriakontan-  
15,16-diol wat die volgende brekingspatroon getoon  
het (plaat 26):



Die uitgangskoolwaterstof se struktuur kan dus  
as juis aanvaar word.

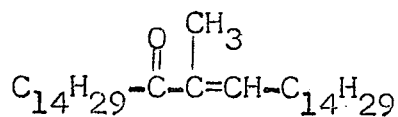
## HOOFSTUK IV

Bespreking van die oksidasie-reaksies  
se reaksiemeganismes

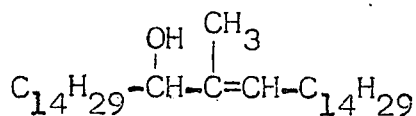
- (a) Die outoksidasiereaksie 46.
- (b) Die epoksidasiereaksie 49.

BESPREKING VAN DIE OKSIDASIEREAKSIËS SEREAKSIEMEGANISMES(a) Outoksidasië (2)

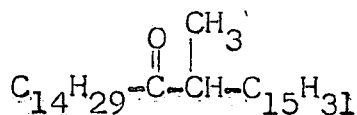
Soos reeds aangetoon is die volgende verbindings uit die outoksidasië reaksiemengsel geïsoleer.

Verbinding A

16-Metielhentriakont-16-en-15-oon

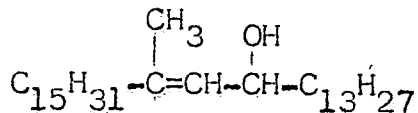
Verbinding B

16-Metielhentriakont-16-en-15-ol

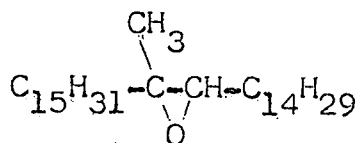
Verbinding C

16-Metielhentriakontan-15-oon

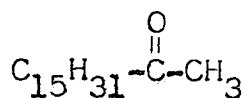
Verbinding D Mengsel van verbinding B en:



16-Metielhentriakont-15-en-14-ol

Verbinding E

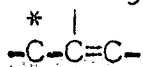
16-Metiel-15,16-epoksihentriakontaan

Verbinding F

Heptadekan-2-oon

Verbinding G Die verbinding kan dieselfde as A wees alhoewel dit fisies verskil.

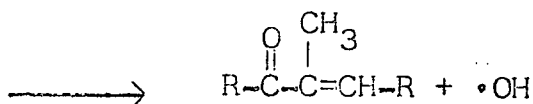
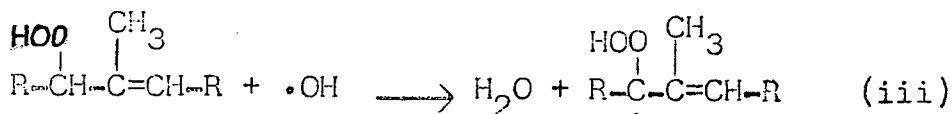
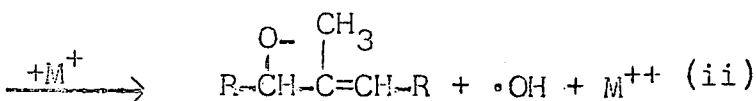
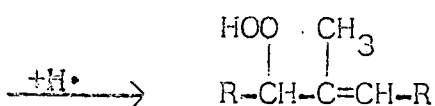
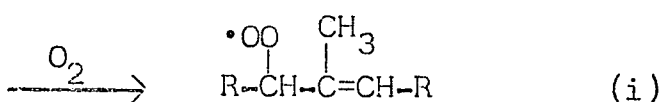
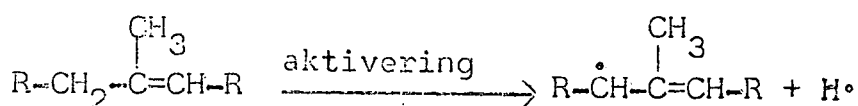
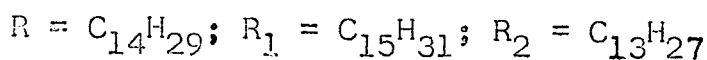
Soos reeds aangedui in hoofstuk I is die hoofaanvalsposisie van molekulêre suurstof op 'n sisteem met die volgende konfigurasie die aangeduide posisie:



Die vorming van die suurstofhoudende oksidasie-

produkte kan verklaar word deur die ontbinding van die hidroperoksides. Aangesien tydens die oksidasies 'n metaal katalisator gebruik is, kan die ontbinding as metaalgekataliseerd beskou word.

Verbinding A Die reaksiemeganisme kan as volg voorgestel word:

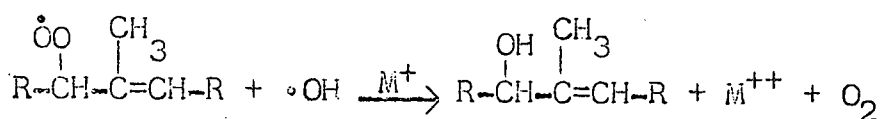


$\alpha, \beta$ -onversadigde ketoon.

Vergelyking (i) stel die aanval van molekulêre suurstof op die geaktiveerde radikaal voor. Vergelyking (ii) stel die breking van die O-O binding voor asook die vorming van 'n ioon en radikaal en oksidasie van die metaalioon, terwyl vergelyking (iii) die aanval van die  $\cdot\text{OH}$ -radikaal op die hidroperoksied voorstel.

Verbinding B Die vorming van die onversadigde alkohol word as volg verklaar:

Uit (i)



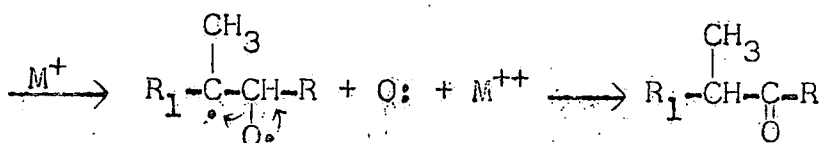
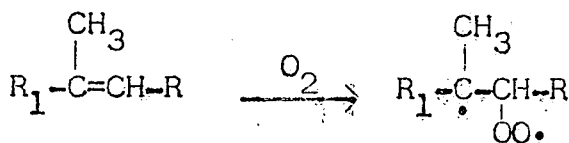
onversadigde alkohol.

Die alkohol word gevorm terwyl die metaalioon

geoksideer word en molekule suurstof vrygestel word.

Verbinding C Die vorming van die versadigde ketoon kan op twee maniere verklaar word:

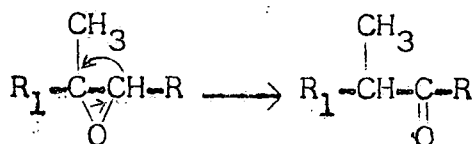
(i) Aanval op die dubbelbinding:



versadigde ketoon.

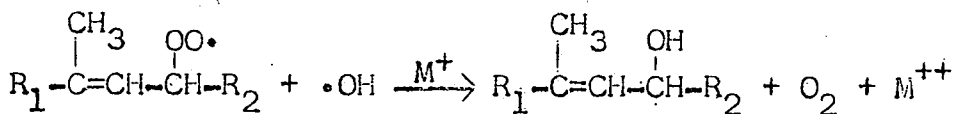
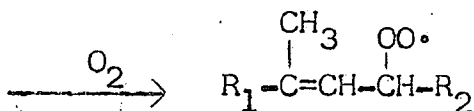
Die versadigde ketoon word dus gevorm deur stabilisering deur waterstofmigrasie.

(ii) Vorming uit die epoksied:

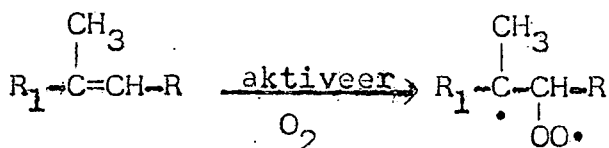


Hierdie reaksiemeganisme is miskien die aanneemlikste.

Verbinding D Die reaksiemeganisme van komponent I is reeds aangedui by die vorming van verbinding B. Komponent 2 kan as volg ontstaan deur aanval op koolstofatoom no. 14.



Verbinding E Epoksiedvorming via outoksidasie mag moontlik as volg geskied:







## HOOFSTUK V

Teoretiese aspekte van die praktiese werk

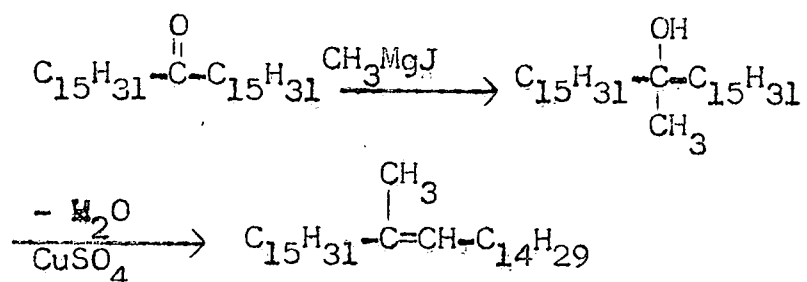
- I Sintese en struktuurbewys van  
16-metielhentriakont-15-~~een~~
  - (a) Sintese van 16-metielhentria-  
kont-15-~~een~~ 51.
  - (b) Bewys van struktuur 51.
- II Sintese van die oksidasieprodukte
  - (i) Die sintese van 16-metielhentria-  
kontan-15-~~oon~~ 52.
  - (ii) Die sintese van 16-metiieldotria-  
kont-16-en-15-~~ol~~ 54.
  - (iii) Die sintese van 16-metielhentria-  
kont-15-en-14-~~ol~~ 58.

TEORETIESE ASPEKTE VAN DIE PRAKTIESE WERK

I Die sintese en struktuurbewys van 16-Metielhentriakont-15-een

(a) Sintese van 16-Metielhentriakont-15-een

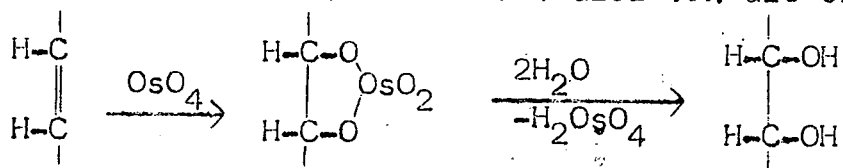
Die koolwaterstof is berei via die Grignard<sup>(18)</sup> reaksie deur metieljodied op palmitoon te laat inwerk. Die gevormde tersiêre alkohol, 16-metielhentriakontan-16-ol se struktuur is massaspektrometries bewys (plaat 2). Wateronttrekking met watervrye  $\text{CuSO}_4$ <sup>(19)</sup> het die olefiën gelewer.



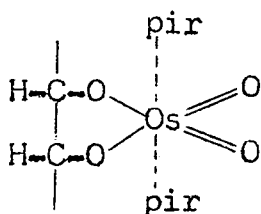
(b) Bewys van struktuur

Die struktuur is bewys deur die koolwaterstof te hidroksileer met  $\text{OsO}_4$ .<sup>(20)(21)</sup>

As olefiene by gewone temperatuur met  $\text{OsO}_4$  in droë eter behandel word, vorm hulle addisie-komplekse wat gewoonlik kwantitatief gepresipiteer kan word. Die ester kompleks kan ontbind word na osmiumsuur, 'n ander osmium derivaat of die diol van die olefiën.



Waar bg. reaksie tot vier dae kan duur, kan die byvoeging van 'n tersiêre basis bv. piridien, die reaksie aansienlik versnel deur kompleksvorming.

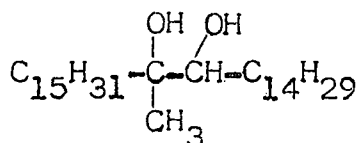


Die komplekse kan o.a. ontbind word deur 'n



alkaliese oplossing van mannitol. (22)

Hidroksilering van die uitgangskoolwaterstof  
het die volgende diol gelewer:



16-metielhentriakontan-15,16-diol.

Die struktuur is massaspektrometrie vasgestel  
(plaat 26).

Die infrarooispektrum, (plaat 25), het die  
volgende absorpsies getoon:  $3,400 \text{ cm.}^{-1}$  (-OH vibra-  
sies),  $1,190 \text{ cm.}^{-1}$  (tersiêre alkohol: C-O strekkings-  
en O-H deformatsie vibrasies),  $1,080$  en  $1,000 \text{ cm.}^{-1}$   
(sekondêre alkohol: C-O strekkings- en O-H defor-  
masie vibrasies).

## II Die sintese van die oksidasieprodukte

(i) Die sintese van 16-Metielhentriakontan-15-oon  
uit die epoksied, 16-metiel-15,16-epoksihen-  
triakontaan

(a) Die sintese van die epoksied (15)

Die epoksied is gesintetiseer deur die  
uitgangskoolwaterstof met perasynsuur te behandel.  
Die struktuur is massaspektrometrie bewys (plaat 1).  
Die versadigde ketoon, 16-metielhentriakontan -15-oon,  
wat as neweproduk geïsoleer is, is as volg gesinte-  
tiseer:

(b) Reduksie van die epoksied

Die gesuiwerde epoksied is met  $\text{LiAlH}_4$   
gereduseer om 'n tersiêre- en 'n sekondêre alkohol te  
lewer. Die Rf-waardes was so na aan mekaar dat skei-  
ding d.m.v. chromatografie onprakties sou gewees het.

(c) Asetilering

Skeiding van die twee alkohole is deur  
asetilering probeer bewerkstellig. Daar is van die

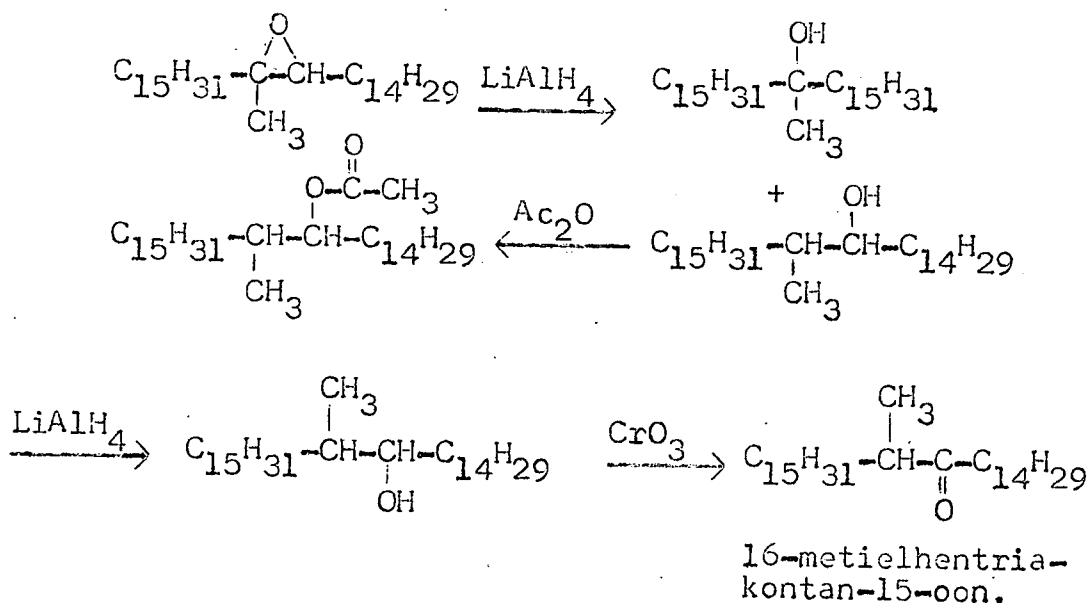
standpunt uitgegaan dat tersiêre alkohole nie maklik asetileer nie. Daar is egter gevind dat die tersiêre alkohol ook in 'n baie klein mate geasetileer het. D.m.v. kolomchromatografie is die mengsel van asetate van die tersiêre alkohol geskei.

(d) Reduksie van asetate

Reduksie van die mengsel van twee asetate het weer die twee alkohole gelever; die tersiêre alkohol het egter in 'n baie klein hoeveelheid voorgekom.

(e) Oksidasie met chroomsuur (23)

Die mengsel van twee alkohol is met  $\text{CrO}_3$  geoksideer. Slegs die sekondêre alkohol het geoksideer en 'n redelike verskil in  $R_f$ -waardes van die produkte het skeiding moontlik gemaak.



Die ketoon se struktuur is massaspektrometries bewys (plaat 3).

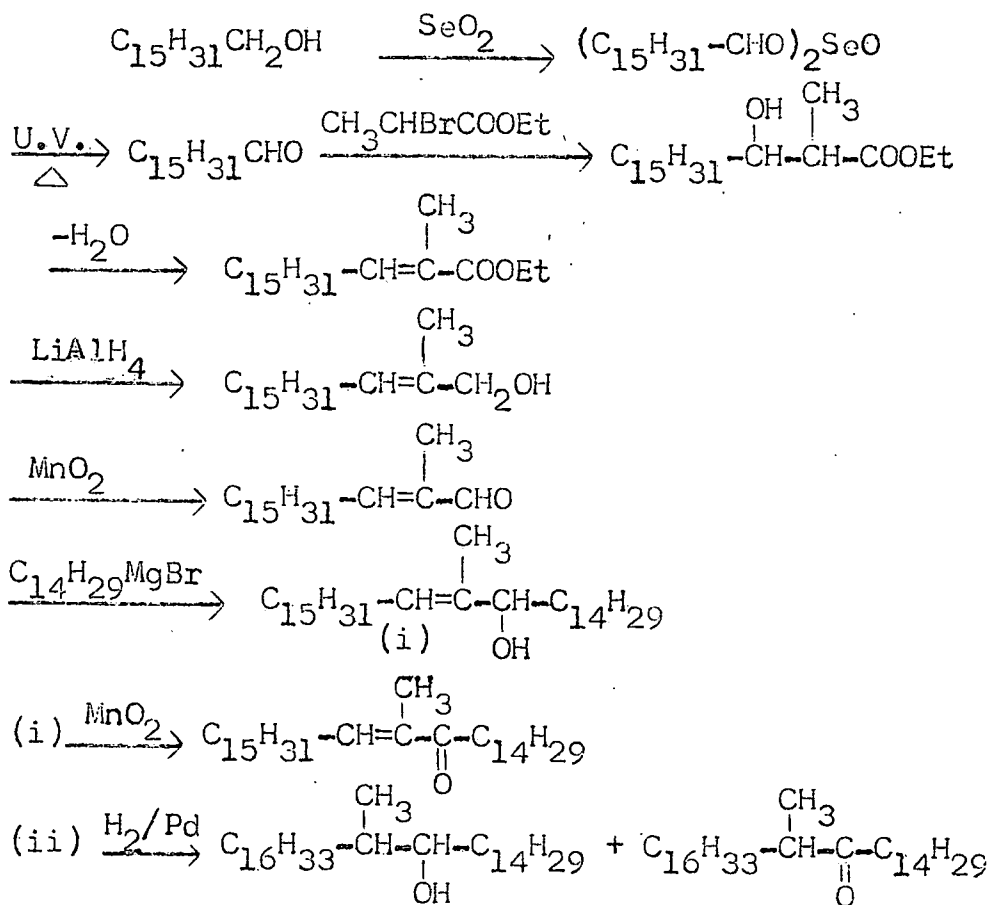
Die reduksie van die epoksied het die tersiêre alkohol as hoofproduk gelever (ca. 80%).

Indien die mengsel van die twee alkohole direk met  $\text{CrO}_3$  geoksideer was, kon 'n skeiding miskien verkry word aangesien slegs die sekondêre alkohol behoort te oksideer.

(ii) Die sintese van 16-Metieldotriakont-16-en-15-ol

Uit die oksidasie van die uitgangskoolwaterstof, 16-metielhentriakont-15-een, is die onversadigde alkohol, 16-metielhentriakont-16-en-15-ol verkry. Aangesien die uitgangstof vir die verbinding, nl.  $C_{14}H_{29}COOH$ , baie duur is, is besluit om die analoë bg. verbinding te berei.

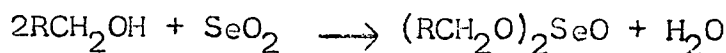
Skematies kan die sintese as volg voorgestel word:

(a) Bereiding van diheksadekiel-seleniësuurester en heksadekanal (24)

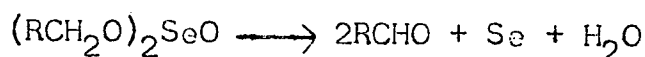
Verwarming van versadigde langketting alkohole in oormaat met  $SeO_2$  lewer die suurester van seleniësuur:



Met 'n molare verhouding van 2:1 kry ons egter die neutrale seleniësuurester met die vrystelling van water:



Distillering van lg. ester onder verminderde druk en die katalitiese invloed van U.V.-lig, lewer die langketting aldehied met die vrystelling van water en Se-metaal:



Die ester van diheksadekiel-seleniumsuur is berei deur  $\text{SeO}_2$  in setielalkohol by  $100^\circ\text{C}$  op te los; die reaksie is voltooi as al die  $\text{SeO}_2$  in die alkohol opgelos het.

Heksadekanal is verkry deur die seleniumsuur-diheksadesielester onder verminderde druk en U.V.-bestraling te verhit. Na verwydering van die water is die aldehied onder verminderde druk oorgedistilleer.

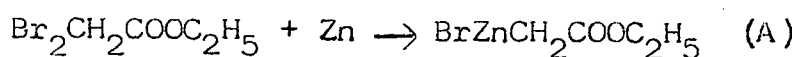
Die infrarooi spektrum (plaat 17) van die aldehied het absorpsies getoon by  $1,710 \text{ cm.}^{-1}$  (C=O strekkings vibrasies) en  $2,900 \text{ cm.}^{-1}$  (C-H strekkings vibrasies).

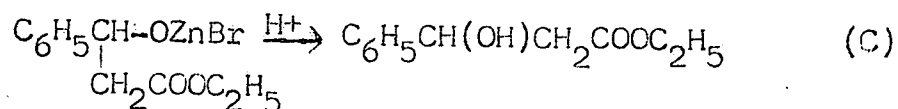
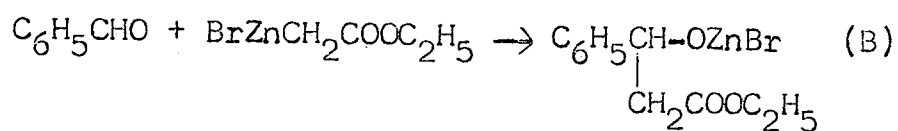
(b) Die Reformatsky reaksie <sup>(25)</sup>

Die reaksie bestaan uit die reaksie tussen 'n ester van 'n  $\alpha$ -halogeensuur met 'n aldehied, 'n ketoon of 'n ander ester i.t.v. sink. E.v., as 'n mengsel van etiel-bromoasetaat en bensaldehyd met Zn verhit word, reageer lg. met die etielbromoasetaat om 'n reagens A soortgelyk aan 'n Grignard reagens te lewer wat aan die bensaldehyd addeer netsoos 'n Grignard reagens sou gedoen het (B).

By aansuring lewer die gevormde kompleks  $\beta$ -feniel-

$\beta$ -hidroksi-propionaat (C). Reaksie A kan nie uitgevoer word as Mg i.p.v. Zn gebruik word nie aangesien die Grignard reagens by vorming direk met die ester sal reageer.





Die  $\beta$ -hidroksie ester van heksadekanal is berei vanaf etiel- $\alpha$ -bromo-propionaat met Zn in droë eter en benseen. Die ester en aldehid is stadig by die Zn gevoeg terwyl geroer en liggies gerefluks is.

Na ontbinding van die kompleks is die ester op onaktiewe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gesuiwer aangesien beide aktiewe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en silikagel ontbinding van die ester veroorsaak het.

'n Infrarooi spektrum (plaat 18) van die ester het die volgende sterk absorpsies getoon:  $3,500 \text{ cm.}^{-1}$  ( $-\text{OH}$  absorpsie)  $1,710 \text{ cm.}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  strekkings vibrasies)  $1,190 \text{ cm.}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}$  strekkings vibrasies)  $2,900 \text{ cm.}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{H}$  strekkings vibrasies) en  $1,480 \text{ cm.}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{H}$  deformatsie vibrasies).

(c) Wateronttrekking met  $\text{POCl}_3$  (25)

Die versadigde  $\beta$ -hidroksie-etielester is gehidrogeneer met  $\text{POCl}_3$  en piridien (in die verhouding 1:3). Opwerking van die reaksiemengsel het die  $\alpha,\beta$ -onversadigde etielester gelewer.

Infrarooispektroskopie (plaat 19) het die volgende sterk absorpsies getoon:  $1,640 \text{ cm.}^{-1}$  (onversadigde ketoon),  $1,700 \text{ cm.}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  strekkings vibrasies),  $1,160 \text{ cm.}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}$  strekkings vibrasies),  $2,900 \text{ cm.}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{H}$  strekkings vibrasies) en  $1,480 \text{ cm.}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{H}$  deformatsie vibrasies).

(d) Reduksie met  $\text{LiAlH}_4$

Reduksie van die onversadigde etielester met  $\text{LiAlH}_4$  het die primêre alkohol gelewer. Infrarooispektroskopie (plaat 20) het die volgende sterk absorpsies getoon:  $3,400 \text{ cm.}^{-1}$  ( $-\text{OH}$  absorpsie),

1,000  $\text{cm.}^{-1}$  (primêre -OH), 900  $\text{cm.}^{-1}$  (swak absorpsie van onversadigheid), 2,900  $\text{cm.}^{-1}$  (C-H strekkings vibrasies) en 1,480  $\text{cm.}^{-1}$  (C-H deformasie vibrasies):

(e) Oksidasie met  $\text{MnO}_2$  (26)(27)

Die onversadigde alkohol is geoksideer met aktiewe  $\text{MnO}_2$  deur die mengsel in chloroform te refluks. Veertig gram  $\text{MnO}_2$  is per gram alkohol gebruik.

Infrarooispektroskopie (plaat 21) het 'n sterk absorpsieband by 1,670  $\text{cm.}^{-1}$  getoon wat die kenmerkende C=O strekkings vibrasie van 'n  $\alpha, \beta$ -onversadigde aldehied aandui.

(f) Grignard reaksie

Die onversadigde aldehied is met oormaat Grignard reagens in droë eter gerefluks. Opwerking van die reaksie en suiwing van die produk het die onversadigde alkohol, 16-metioldotriakont-16-en-15-ol gelewer, die struktuur waarvan massaspektrometrie (plaat 4) bewys is.

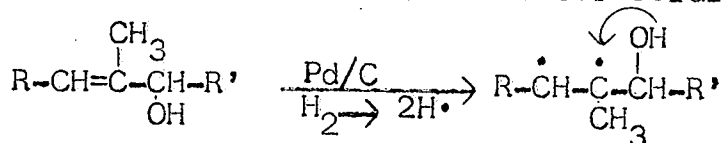
Oksidasie van die onversadigde alkohol het die onversadigde ketoon, 16-metioldotriakont-16-en-15-oon, gelewer wat massaspektrometrie bewys is (plaat 5).

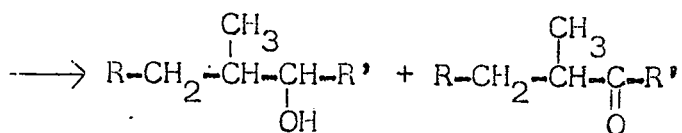
(g) Hidrerings met 10% Pd/C

Twee produkte nl. 'n versadigde ketoon, 16-metioldotriakontan-15-oon, en 'n versadigde alkohol, 16-metioldotriakontan-15-ol, is verkry. Beide se strukture is massaspektrometrie (plate 6 en 7) opgeklaar.

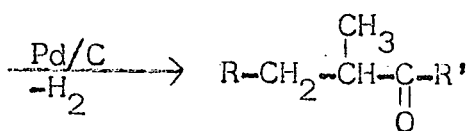
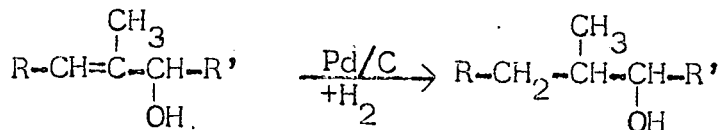
Die vorming van die ketoon kan deur twee moontlike meganismes geskied:

(i) Intramolekulêre waterstof oordrag:





(ii) Waterstofonttrekking van die alkohol:



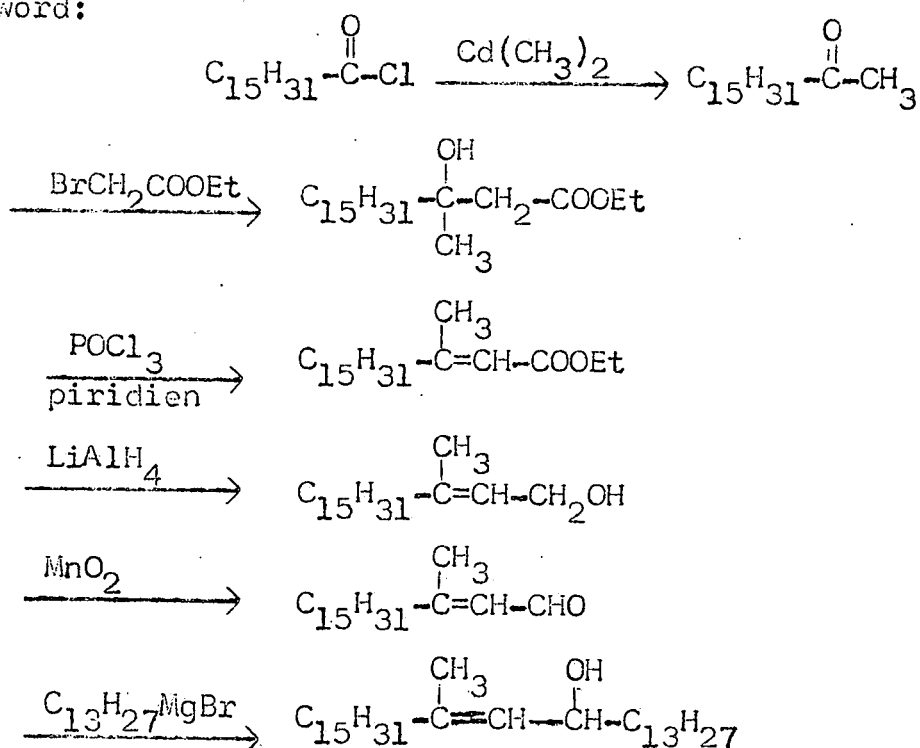
Indien lg. die geval is, verklaar dit waarom die reaksie slegs gedeeltelik en nie volledig verloop nie. Die verhouding van die versadigde alkohol tot versadigde ketoon is 3:1.

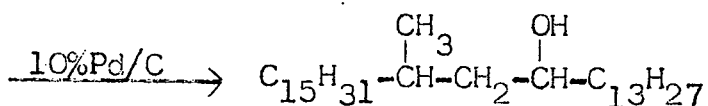
Hidrerings by 96°C met 10% Pd/C sonder H<sub>2</sub> het glad nie verloop nie.

(iii) Die sintese van 16-Metielhentriakont-15-en-14-ol

Hierdie verbinding is ook analoog aan die onversadigde alkohol (verbinding B) wat uit die oksidasie geïsoleer is.

Skematies kan die sintese as volg voorgestel word:





Behalwe vir die bereiding van heptadekan-2-oon via die Casonreaksie is die sintese ooreenkomstig aan dié van 16-metiöldotriakont-16-en-15-ol.

(a) Die Cason reaksie (28)(29)

In wese bestaan die Cason reaksie uit die sintese van ketone uit suurchlorides met behulp van kadmium dialkiele.

Die sintese berus op die daarstelling van 'n Grignard reagens wat met 'n kadmium sout reageer om sodoende die kadmium dialkiel-verbinding te vorm. Inwerking van lg. op 'n suurchloried lewer die ketoon. Die beste resultate word verkry deur met kadmium dimetiel te reageer.

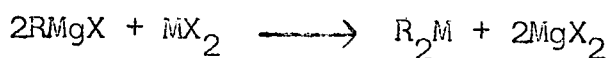
Die sintese van ketone uit suurchlorides kan as volg voorgestel word:



Slegs die organiese verbindings van Zn, Cd en Mg is nuttig gevind by sulke sinteses.

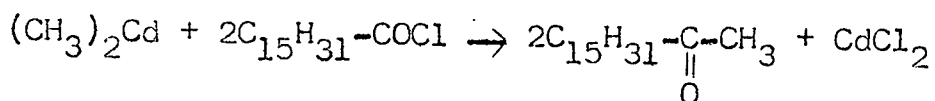
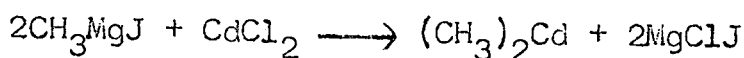
Die bereiding van organo-metaalverbindings

Die bereiding van organo-kadmiumverbindings vind stadiger plaas as die sinkverbindings of ander metaal-organiese verbindings van laer reaktiwiteit as die Grignard reagens en word gewoonlik berei deur dit by 'n kokende eter-oplossing van die Grignard reagens te voeg.



Die volgende reaksies toon skematies hoe heptadekan-2-oon berei is:





'n Grignard reagens is uit metieljodied en magnesium berei in droë eter waarby watervrye  $\text{CdCl}_2$  gevoeg is. Na vorming van die organo-metaalverbinding is die suurchloried bygedrup.

Die gesuiwerde ketoon het die volgende infrarooi-absorpsies getoon:  $1,700 \text{ cm.}^{-1}$  (C=O strekkings vibrasies),  $2,900 \text{ cm.}^{-1}$  (C-H strekkings vibrasies) en  $1,470 \text{ cm.}^{-1}$  (C-H deformasie vibrasies). (Plaat 22).

Die produk is massaspektrometrie (plaat 10) bewys.

(b) Die Reformatsky reaksie (25)

Die reaksie het probleme opgelewer aangesien die verkreë  $\beta$ -hidroksie-etielester weereens geneig was om op aktiewe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en silikagel te ontbind. Skeiding en suiwering is egter bewerkstellig met onaktiewe  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Die infrarooispektrum van die ester het die volgende absorpsies getoon:  $3,500 \text{ cm.}^{-1}$  (-OH absorpsie),  $1,320 \text{ cm.}^{-1}$  (tersiêre -OH),  $1,700 \text{ cm.}^{-1}$  (C=O strekkings vibrasies),  $1,190 \text{ cm.}^{-1}$  (C-O strekkings vibrasies),  $2,900 \text{ cm.}^{-1}$  (C-H strekkings vibrasies) en  $1,470 \text{ cm.}^{-1}$  (C-H deformasie vibrasies) (Plaat 23).

(c) Wateronttrekking met  $\text{POCl}_3$  (25)

Wateronttrekking met  $\text{POCl}_3$  en piridien het die onversadigde ester gelever. (Infrarooispektrum: plaat 19). Reduksie van die ester met  $\text{LiAlH}_4$  op die gebruikelike wyse het gelei tot die onversadigde primêre alkohol (infrarooispektrum: plaat 20) wat op sy beurt weer met  $\text{MnO}_2$  (26)(27) na die aldehied geok-

sideer is. (Infrarooispektrum: plaat 21).

(d) Die Grignard reaksie

Die Grignard reaksie het die verwagte onversadigde alkohol, 16-metielhentriakont-15-en-14-ol, gelewer. Die struktuur is massaspektrometries (plaat 8) vasgestel.

Hidrerings van lg. het die versadigde alkohol, 16-metielhentriakontan-14-ol, gelewer. (Massaspektrum: plaat 9). Die versadigde alkohol se infrarooispektrum (plaat 24) het die volgende absorpsies getoon:  $3,300 \text{ cm.}^{-1}$  (-OH absorpsie),  $1,070 \text{ cm.}^{-1}$  en  $1,110 \text{ cm.}^{-1}$  (sekondêre alkohol).

## EKSPERIMENTELE GEDEELTE

### HOOFSTUK VI

Algemeen	62.
Deel I	
(a) Sintese van 16-metielhentriakont- 15-een	63.
(b) Bewys vir die koolwaterstof se struktuur	63.
(c) Die outoksidasië van die kool- waterstof	64.
(i) Die outoksidasiëreaksië	64.
(ii) Skeiding en isolering van die oksidasiëprodukte	65.
(d) Reaksië van die oksidasiëprodukte	67.
Deel II	
Die sintese van die oksidasiëprodukte en analoë verbindings	
(a) Die sintese van 16-metiel-15,16- epoksihentriakontaan	70.
(b) Die sintese van 16-metielhentria- kontan-15-oon	71.
(c) Die sintese van 16-metiëldotria- kont-16-en-15-ol	73.
(d) Die sintese van 16-metielhentria- kont-16-en-14-ol	78.

Algemeen

Tensy anders vermeld is alle smeltpunte ongekorrigeerd en op 'n standaard termometer gelees. Infra-rooiabsorpsiespektra is opgeneem in suiwer, droë vaste kaliumbromied of suiwer chloroform met 'n Unicam SP 200 spektrofotometer. Geaktiveerde alumina, verwys na Riedel-de-Heen „Alumina für Chromatographie“, is gewas met 2N soutsuur, daarna neutraal gewas met water, gedroog en by 220°C vir 24 uur geaktiveer. Silikagel (Kieselgel 0.05 - 0.02 mm. für die chromatographie) is met waterige asynsuur gewas, daarna suurvry gewas met water en gedroog. Die silikagel is vir 48 uur by 150°C geaktiveer voor gebruik. Dunlaag chromatografie is gedoen met silikagel „G“ plate (0.30 mm.) wat by 115°C vir 30 minute geaktiveer is. Die plate is ontwikkel met chloro-sulfoonsuur en ysasynsuur (1 deel tot 3 dele) waarna dit met 'n vlam gebrand is. Die massaspektra is gedoen deur Dr. S.H. Eggers en die analyses deur Mnr. Kunz, beide van die Nasionale Chemiese Navorsingslaboratorium, W.N.N.R., Pretoria.

DEEL I(a) Sintese van die uitgangskoolwaterstof,  
16-Metielhentriakont-15-ee

'n Grignard reagens is berei uit 23.1 g. metieljodied en 5.6 g. Mg deur liggies te reflux in 50 ml. droë eter. Na byvoeging van 10 g. palmitoon is die reaksiemengsel vir 4 uur onder terugvloei gekook. Die Grignard reagens is ontbind deur die versigtige byvoeging van ys by die afgekoelde mengsel. Die mengsel is met n-heksaan gekstraheer en die ekstrak is oor natriumsulfaat (watervry) gedroog. Chromatografering van die produk op aktiewe silikagel as adsorbent het 16-metielhentriakontan-16-ol suiwer gelewer.

Opbrengs : 56 g. (80%)

Smeltpunt: 30-31°C.

Massaspektrum: Plaat 2.

Bg. produk is gesmelt en oormaat watervrye kopersulfaat (20 g.) is bygevoeg. Die mengsel is op 'n kous by 130°C vir 30 min. verhit. 'n Blou kleur het ontwikkel wat later bruin geword het. Die kopersulfaat is affiltreer en die koolwaterstof is suiwer verkry deur chromatografering op aktiewe alumina met n-heksaan.

Smeltpunt: 26°C

Opbrengs: 50 g. (95%)

Sover vasgestel kon word, is die verbinding onbekend.

(b) Bewys vir die koolwaterstof se struktuur<sup>(20)(21)</sup>

16-Metielhentriakont-15-ee (500 mg.), OsO<sub>4</sub> (270 mg.) en piridien (15 ml.) is gemeng in 50 ml. droë eter by 0°C. Die mengsel het feitlik onmiddellik bruin kristalle gevorm wat na 'n halfuur affil-

treer en met eter gewas is.

Dié koolwaterstof-osmiumtetroksied-piridien-kompleks (2.5 g.) is geskud met mannitol (4 g.) in 70 ml. 10% waterige KOH-oplossing totdat dit opgelos het. Na 12 uur is dit met metileenchloried geëkstraheer. Na verwydering van die oplosmiddel is die cis-diol oorgedistilleer by verminderde druk (160-180°C/25 mm.)

Opbrengs : 450 mg. (90%)

Smeltpunt: 39°C.

Infrarooispektrum:Plaat 25.

Massaspéktrum : Plaat 26.

Sover vasgestel kon word is die verbinding onbekend.

(c) Die outoksidasie van die koolwaterstof

(i) Die outoksidasiereaksie

Die outoksidasiereaksies is almal op 'n waterbad (90-96°C) uitgevoer terwyl suurstof deur die gesmelte koolwaterstof geborrel het. Kobaltstearaat is as katalisator gebruik.

Vyf oksidasies van verskillende tydsduurtes en met verskillende hoeveelhede katalisator is uitgevoer. Die eksperimentele gegewens word in die volgende tabel aangegee:

Eksp. No.	Uitgangstof	Katalis Co-steeraat	Tydsduur	Temp.	Hoev. Uitgang- stof herwin	Produkte	% Om- setting
a	5 g.	100 mg.	6 uur	90°C	1.44 g.	3.20 g.	71%
		200 mg.	2 uur	90°C			
b	10 g.	200 mg.	2 uur	96°C	2.22 g.	12.71 g.	78%
		400 mg.	18 uur	96°C			
c	15 g.	300 mg.	6 uur	94°C	7.56 g.	16.52 g.	42%
		600 mg.	12 uur	94°C			
d	11 g.	220 mg.	8 uur	90°C	7.43 g.	5.60 g.	30%
		440 mg.	8 uur	90°C			
e	7 g.	140 mg.	6 uur	96°C	2.46 g.	6.77 g.	65%
		280 mg.	3 uur	96°C			

(ii) Skeiding en isolering van die oksidasieprodukte

In al die oksidasies is die uitgangstof van die produkte geskei deur eluering met n-heksaan vanaf aktiewe alumina. Die oksidasieprodukte is met asetoon geëluëer. Daar is egter gevind dat sommige van die verbindings ontbind op aktiewe alumina. Die probleem is egter omseil deur silikagel as adsorbent in verdere skeidings te gebruik.

D.m.v. chromatografering op aktiewe silikagel (met benseen as eluermiddel) en dunlaagskeidings (met benseen as loopmiddel) is sewe verbindings suiwer verkry uit <sup>die</sup> oksidasie se reaksiemengsel. In al die skeidings is die silikagel in die verhouding 1:100 gebruik. Benseen het redelike goeie skeidings gelewer in teenstelling met n-heksaan-benseen mengsels wat oorvleueling veroorsaak het.

Slegs die produkte wat met benseen van silikagel afgeëluëer is, is ondersoek.

Die volgende verbindings is uit die mengsel van oksidasieprodukte geïsoleer.

Verbinding A 16-Metielhentriakont-16-en-15-oon

Opbrengs :	433 mg.
Smeltpunt:	29-30°C.
Infrarooispektrum:	Plaat 1.
Massaspektrum:	Plaat 12.

Verbinding B 16-Metielhentriakont-16-en-15-ol

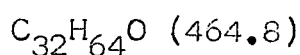
Opbrengs:	1.3265 g.
Smeltpunt:	38-39°C.
Infrarooispektrum:	Plaat 3.
Massaspektrum:	Plaat 15.

Verbinding C 16-Metielhentriakontan-15-oon

Opbrengs : 0.4695 g.  
 Smeltpunt : 28-29°C.  
 Infrarooispektrum : Plaat 8.  
 Massaspektrum : Plaat 19.

Verbinding D 16-Metielhentriakont-15-en-14-ol  
 en 16-metielhentriakont-16-en-15-ol

Opbrengs : 0.4073 g.  
 Smeltpunt : 20°C.  
 Infrarooispektrum : Plaat 10.  
 Massaspektrum : Plaat 21.

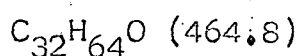


. Bereken : C: 82.68%; H: 13.89%

Gevind : C: 82.07%; H: 13.76%

Verbinding E 16-Metiel-15,16-epoksihentriakontaan

Opbrengs : 0.1290 g.  
 Smeltpunt : 20°C.  
 Infrarooispektrum: Plaat 11.  
 Massaspektrum : Plaat 22.

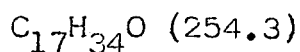


Bereken : C: 82.68%; H: 13.89%

Gevind : C: 82.53%; H: 13.87%

Verbinding F Heptadekan-2-oon

Opbrengs : 12 mg.  
 Smeltpunt: 38-40°C.  
 Infrarooispektrum: Plaat 12.  
 Massaspektrum : Plaat 23.



Bereken : C: 80.22%; H: 13.29%

Gevind : C: 80.06%; H: 13.35%

Verbinding G Onbekend

Opbrengs : 58 mg.  
 Smeltpunt: 39°C.  
 Infrarooispektrum: Plaat 13.

(d) Reaksies van die oksidasieprodukte(i) Op verbinding A(a) Reduksie na 16-metielhentriakont-16-en-15-ol

50 mg. Stof is in 50 ml. droë tetrahydrofuraan opgelos. Na byvoeging van 20 mg.  $\text{LiAlH}_4$  is vir 'n uur op 'n waterbad onder terugvloei gekook. Die reaksie is gestop deur die byvoeging van water-versadigde etielasetaat. 50 ml. 2N soutsuur is na die afdamping van die etielasetaat bygevoeg. Die produk is met n-heksaan geëkstraheer, die heksaan-ekstrak is met 10% natriumbikarbonaat-oplossing en water gewas en oor watervrye natriumsulfaat gedroog. Die produk is uit asetoon geherkristalliseer.

Opbrengs : 15 mg. (30.2%)

Smeltpunt:  $20^\circ\text{C}$ .

Massaspektrum : Plaat 13.

(b) Hidreering na 16-Metielhentriakontan-15-oon

50 mg. Stof is in 15 ml. etielasetaat opgelos en met 10% Pd/C by kamertemperatuur en druk hidreer. Nadat die Pd/C affiltreer is, is die produk uit asetoon gekristalliseer.

Opbrengs : 45 mg. (91%)

Smeltpunt:  $29-31^\circ\text{C}$

Infrarooispektrum: Plaat 2.

Massaspektrum : Plaat 14.

(ii) Op verbinding B(a) Asetilering

70 mg. Stof is vir 40 min. op 'n waterbad ( $94^\circ\text{C}$ ) en vir 'n verdere 9 uur by kamertemperatuur met asynsuuranhidried (12 ml.) en piridien (12 ml.) asetileer. Die oormaat asynsuuranhidried is met water ontbind en die produk is met n-heksaan geëkstraheer. Die piridien is met 2N soutsuur geneutraliseer waar-

na die heksaane-ekstrak met 10% natriumkarbonaat-oplossing suurvry gewas is en karbonaatvry met water. Die ekstrak is oor watervrye natriumsulfaat gedroog.

'n Kleurlose olie is as produk verkry.

Opbrengs : 67 mg. (96%)

Infrarooispektrum: Plaat 4.

(b) Hidrerings

100 mg. Stof is in 15 ml. etielasetaat opgelos en met 10% Pd/C by kamertemperatuur en druk hidreer. Twee produkte wat albei hoër op dunlaag geloop het as die uitgangstof, is gevorm. Hul is gesuiwer deur chromatografering op aktiewe silikagel met 50% benseen-heksaan en suiwer benseen as elueermiddels.

Produk I 16-Metielhentriakontan-15-oon

Opbrengs : 30 mg. (30%)

Smeltpunt: 37-38°C.

Infrarooispektrum: Plaat 6.

Produk II 16-Metielhentriakontan-15-ol

Opbrengs : 28 mg. (27.7%)

Smeltpunt: 61-62°C.

Infrarooispektrum: Plaat 5.

Massaspektrum : Plaat 16.

(c) Oksidasie met tetrachloro-o-kinoon

Die oksidasie is uitgevoer in 'n 0.2M oplossing van die alkohol en oksideermiddel. 0.4628 g. Van die stof is in 5 ml. droë chloroform opgelos. Hierby is 0.25 g. tetrachloro-o-kinoon (effens oormaat) gevoeg en die mengsel is in die donker vir 24 uur by kamertemperatuur gelaat. Twee produkte is gevorm wat suiwer verkry is deur chromatografering op silikagel met benseen en chloroform as elueer-

middels.

Produk I 16-Metielhentriakont-16-en-15-oon

Opbrengs : 107 mg. (26%)  
 Smeltpunt: 48-49°C  
 Infrarooispektrum: Plaat 7.  
 Massaspektrum : Plaat 17.

Produk II 16-Metielhentrakontan-15-oon

Opbrengs : 10 mg. (8%)  
 Smeltpunt: 31°C.  
 Massaspektrum : Plaat 18.

(iii) Op verbinding C

100 mg. Stof is, soos voorheen beskrywe, met  $\text{LiAlH}_4$  in 15 ml. tetrahydrofuraan gereduseer en die produk uit aseton geherkristalliseer.

Opbrengs : 66 mg. (65.7%)  
 Smeltpunt: 53-55°C.  
 Infrarooispektrum: Plaat 9.  
 Massaspektrum : Plaat 20

(iv) Op verbinding G

50 mg. Stof is, soos voorheen beskrywe, met  $\text{LiAlH}_4$  in 15 ml. droë tetrahydrofuraan gereduseer en die produk uit aseton geherkristalliseer.

Opbrengs : 10 mg. (19.8%)  
 Smeltpunt: 20°C.  
 Infrarooispektrum: Plaat 14.  
 Massaspektrum : Plaat 24.

DEEL IIDie sintese van die oksidasieprodukte en analoë  
verbindings(a) Die sintese van 16-Metiel-15,16-epoksihen-  
triakontaan

Die epoksidasiereaksie<sup>(15)</sup> is gedoen met ongeveer 55% perasynsuur.

(i) Bereiding van perasynsuur

Die perasynsuur is berei deur 10 ml. waterstofperoksied oor 'n tydperk van 90 min. by 45 g. asynsuuranhidried by 40°C te drup terwyl goed geroer is. Na byvoeging van die peroksied is die reaksiemengsel oornag by 40°C geroer.

(ii) Oksidasie met perasynsuur

300 mg. Koolwaterstof is by oormaat perasynsuur gevoeg. Droë tetrahydrofuraan is hierby gevoeg totdat 'n homogene mengsel verkry is. Die mengsel is vir drie dae by kamertemperatuur geroer terwyl die reaksieverloop met dunlaagplate gevolg is. Die produkte is met n-heksaan geëkstraheer, die ekstrak is suurvry gewas met 10% natriumbikarbonaat-oplossing en oor watervrye natriumsulfaat gedroog. Die produkte is gesuiwer en geskei deur chromatografering op silikagel met benseen as elueermiddel. Die volgende produkte is verkry:

Produk I 16-Metielhentriakontan-15-oon

Opbrengs : 50 mg. (18.5%)

Smeltpunt: 28-29°C.

Infrarooispektrum: Plaat 16.

Massaspektrum : Plaat 25.

Produk II 16-Metiel-15,16-epoksihentriakontaan

Opbrengs : 150 mg. (55.5%)

Smeltpunt: 20°C.

Infrarooispektrum: Plaat 15.

Massaspektrum: Plaat 1.

Reduksie van produk I met  $\text{LiAlH}_4$  soos voorheen beskrywe, het 16-metielhentriakontan-15-ol gelewer.

Smeltpunt :  $53^\circ\text{C}$ .

Massaspektrum : Plaat 11.

(b) Die sintese van 16-Metielhentriakontan-15-oon uit 16-metiel-15,16-epoksihentriakontaan

(i) Reduksie met  $\text{LiAlH}_4$

2.25 g. Van die epoksied is in 50 ml. droë tetrahidrofuraan opgelos. 500 mg.  $\text{LiAlH}_4$  is bygevoeg en die mengsel is vir twee uur op 'n waterbad gerefluks. Waterversadigde etielasetaat is bygevoeg en die oplosmiddel is afgedamp. 2N Soutsuur is bygevoeg waarna die produkte met n-heksaan geëkstraheer is. Die twee gevormde sekondêre en tersiêre alkohol se Rf-waardes was so na aanmekaar dat skeiding d.m.v. chromatografie onprakties sou gewees het.

(ii) Asetilering

Die mengsel (2 g.) is vervolgens in 20 ml. asynsuuranhidried en piridien (1:1) opgelos, vir 1 uur op 'n waterbad gerefluks en daarna vir 'n verdere 8 uur by kamertemperatuur geasetileer. Na ontbinding van die asynsuuranhidried met water, is die produkte met n-heksaan geëkstraheer. Die heksaanekstrak is met 2N soutsuur, 10% natriumbikarbonaatoplossing en water uitgeskud en oor watervrye natriumsulfaat gedroog.

Dunlaagchromatografie met benseen as loopmiddel, het drie duidelike kolle getoon: twee met hoë Rf-waardes (die asetate) wat aangetoon het dat die tersiêre alkohol ook in 'n geringe mate ( $\pm 5\%$ ) geasetileer het, en die tersiêre alkohol met 'n lae Rf-waarde.

Van die twee asetate is deur chromatografering op silikagel, met 25% benseen-heksaan as elueermiddel, 150 mg. skoon verkry wat aantoon dat reduksie van die epoksied onder bg. omstandighede grootliks die tersiêre alkohol lewer.

Die tersiêre alkohol is gesuiwer deur eluering met benseen.

Opbrengs : 1.7 g. (76%)

Smeltpunt: 30-31°C.

Massaspektrum : Plaat 2.

(iii) Reduksie met  $\text{LiAlH}_4$

Reduksie (soos voorheen) van die mengsel van twee asetate het weer die twee alkohole (100 mg.) gelewer alhoewel die tersiêre alkohol nou in 'n baie kleiner hoeveelheid aanwesig was.

(iv) Oksidasie met  $\text{CrO}_3$  (20)

Die chroomsuurreagens is berei deur 7 g.  $\text{CrO}_3$  in 13 ml. gedistilleerde water op te los. 7 ml. Ysasin is bygevoeg en 'n minimum hoeveelheid water om die neergeslane soute op te los. Die mengsel van twee alkohole is in aseton opgelos en die reagens is versigtig by die oplossing gedrup totdat 'n permanente groen-bruin kleur verkry is.

Oormaat n-heksaan is bygevoeg, die mengsel is met 10% natriumbikarbonaat-oplossing en water uitgeskud en oor watervrye natriumsulfaat gedroog.

Dunlaagchromatografie het getoon dat die tersiêre alkohol nie geoksideer het nie.

Die ketoon is gesuiwer op silikagel met 25% benseen-heksaan.

Opbrengs : 12 mg. (4% m.b.t. epoksied).

Smeltpunt : 47-49°C.

Massaspektrum : Plaat 3.

Reduksie van die ketoon het dieselfde resultate gelewer as die reduksie uitgevoer op die versadigde ketoon geïsoleer uit die epoksidasie reaksie.

(c) Die sintese van 16-Metioldotriakont-16-en-15-ol

(i) Bereiding van etiel  $\alpha$ -bromopropionaat

In die opstelling van die apparaat is voorsiening gemaak vir die ontwikkeling van swaweldioksied.

70 ml. Tionielchloried is onder terugvloei tot die kookpunt verhit. 60 ml. Propionsuur is oor 'n tydperk van 'n uur bygevoeg terwyl liggies gerefluks is. Nadat vir 'n verdere  $\frac{1}{2}$  uur gerefluks is, is die mengsel afgekoel en 250 mg. rooi fosfor is bygevoeg. 50 ml. Droë broom is oor 'n tydperk van 5 uur by die propionielchloried gevoeg terwyl liggies gekook is. Na byvoeging is vir 'n verdere 5 uur gerefluks. Die ru produk is oor 'n tydperk van 2 uur by 150 ml. etanol gevoeg terwyl geroer is. Die reaksie is voltooi na 'n verdere 4 uur verhitting op 'n waterbad. Die ester is in 250 ml. water filtreer, geskei, met 10% natriumbikarbonaat-oplossing en water gewas en gedroog. Die ester is by 69-70°C/25 mm. oorgedistilleer. Opbrengs : 110 g.

(ii) Bereiding van diheksadekiel-seleniumsuurester<sup>(24)</sup>

6.34 g. Setielalkohol en 1.3 g. seleniumdioksied is vir 20 min., terwyl goed geroer en 'n warm stroom lug deurgestuur is, by 100°C verhit. Na oplossing van die seleniumdioksied was die reaksie voltooi. Die gevormde ester is nie gesuiwer nie, maar direk vir die volgende stap gebruik.

(iii) Bereiding van heksadekanal<sup>(24)</sup>

8.8 g. Ru seleniumsuurdiheksadekielester

is in 'n tweenekfles by 15 mm. vir 50 min. by 177°C verhit terwyl die gesmelte stof met U.V.-lig bestraal is. Nadat die water verwyder is, is die mengsel onder verminderde druk gedistilleer. Na suiwering op geaktiveerde silikagel is 1.5 g. (d.i. 40%) aldehid skoon verkry.

Infrarooispektrum :                      Plaat 17.

(iv) Die Reformatsky reaksie (25)

Die reaksie is in watervrye medium gedoen.

1.5 g. Heksadekanal en 1.2 g. etiel- $\alpha$ -bromopropionaat is in 'n droë mengsel van 30 ml. benseen en 8 ml. eter opgelos. Die mengsel is stadig oor 'n tydperk van 'n uur by 600 mg. sinkkorrels wat vooraf by 100°C vir 2 uur gedroog is, gedrup terwyl daar liggies gerefluks en geroer is. Na byvoeging is die mengsel vir 'n verdere uur gerefluks.

Die mengsel is in 'n ys-sout mengsel afgekoel en die reaksie is gestop deur die byvoeging van 40 ml. 10% swawelsuur. Om emulsifisering by ekstrahering te voorkom is 100 ml. n-heksaan bygevoeg. Die mengsel is met 10% natriumbikarbonaat-oplossing suurvry gewas en daarna met water. Na droging oor watervrye natriumsulfaat is die ester op onaktiewe alumina gechromatografeer. Eluering met 25% heksaan-benseen het die  $\beta$ -hidroksie-etielester as 'n suiwer liggeel olie uitgebring.

Opbrengs :                      1.2 g. (60%)

Infrarooispektrum : Plaat 18.

(v) Wateronttrekking met  $\text{POCl}_3$  (25)(30)

1.2 g. Van die  $\beta$ -hidroksie-etielester is in 'n mengsel van 4 ml. fosforoksichloried en 12 ml. piridien opgelos en vir 'n uur op 'n waterbad (95°C) verhit. Die reaksiemengsel het effens verkleur a.g.v.

polimerisasie. Die reaksiemengsel is afgekoel in ys en fyn stukkie ys is versigtig bygevoeg. Die mengsel is met n-heksaan geëkstraheer. Die piridien is geneutraliseer deur die heksaane-kstrak met 2N soutsuur uit te skud. Die ekstrak is met 10% natriumbikarbonaat-oplossing suurvry gewas en daarna met water. Na droging oor watervrye natriumsulfaat is die produk op silikagel gechromatografeer. Eluering met chloroform het die suiwer  $\alpha$ ,  $\beta$ -onversadigde ester as 'n kleurlose olie gelewer.

Opbrengs : 0.9 g. (80%).

Infrarooispektrum: Plaat 19.

(vi) Reduksie met  $\text{LiAlH}_4$

Die  $\alpha$ ,  $\beta$ -onversadigde etielester is in 15 ml. droë eter opgelos en tot 0°C afgekoel. Die mengsel is geroer.  $\text{LiAlH}_4$  (1.3 mol. + 20% oormaat) is in eter gesuspendeer en stadig by die koue eter-oplossing gedrup sodat die temperatuur konstant gebly het. Die mengsel is vir 'n verdere uur geroer waarna waterversadigde etielasetaat bygevoeg is om die  $\text{LiAlH}_4$  te vernietig. Na afdamping van die etielasetaat is 2N soutsuur bygevoeg en die produk is met n-heksaan geëkstraheer. Die heksaane-kstrak is suurvry gewas met 10% natriumbikarbonaat-oplossing en daarna met water. Na droging van die ekstrak oor watervrye natriumsulfaat is die produk op silikagel gechromatografeer. Chloroform het die  $\alpha$ ,  $\beta$ -onversadigde alkohol as 'n laagsmeltende vaste stof geëluëer.

Opbrengs : 0.7 g. (80%).

Infrarooispektrum: Plaat 20.

(vii) Oksidasie met  $\text{MnO}_2$  <sup>(26)(27)</sup>

Die bereiding van aktiewe  $\text{MnO}_2$

'n oplossing van mangaansulfaat (tetra-

hidraat, 1,100 g.) in 1,500 ml. water en 'n oplossing van natriumhidroksied (40%, 1,170 ml.) is gelyktydig oor 'n tydperk van 1 uur by 'n warm, geroerde oplossing van kaliumpermangenaat (960 g. in 6 L. water) gevoeg. Na byvoeging is vir 'n verdere uur geroer. Die mangaandioksied is op 'n suigfles affiltreer en met water gewas totdat die waswater kleurloos was. Die vaste stof is in 'n oond (100-120°C) gedroog en daarna fyngemaal. Voor gebruik is die mangaandioksied op 'n vlam vir 10 min. sterk verhit.

#### Oksidasie

Die  $\alpha, \beta$ -onversadigde alkohol is in 50 ml. chloroform opgelos; hierby is 28 g. aktiewe mangaandioksied gevoeg en die suspensie is vir 3 uur onder terugvloei gerefluks terwyl goed geroer is. Na afkoeling is die mangaandioksied ontbind deur 'n versadigde oplossing van natriumbisulfiat (150 g.) in water by die reaksiemengsel te voeg en goed te skud. Die grys gevormde neerslag is op 'n suigfles affiltreer en die waterige laag is van die chloroformlaag geskei. Die waterlaag is goed met chloroform geëkstraheer en met die ander chloroform laag gekombineer. Die gekombineerde chloroformeekstrakte is goed met water gewas en oor natriumsulfaat gedroog. Chromatografering op aktiewe silikagel met chloroform as elueermiddel het die  $\alpha, \beta$ -onversadigde aldehid as 'n kleurlose, laagsmeltende vastestof gelever.

Opbrengs : 0.5 g. (70.1%)

Infrarooispektrum: Plaat 21.

#### (viii) Die Grignard reaksie

'n Grignard reagens is berei deur 1.6 g. tetradekielbromied en 0.14 g. magnesiumkrulle in

20 ml. droë eter te reflux totdat die grootste gedeelte van die magnesium opgelos het (ongeveer 2 uur). Die  $\alpha, \beta$ -onversadigde aldehyd (0.5 g. opgelos in 5 ml. eter) is hierby gevoeg en die verloop van die reaksie is op dunlaag gevolg.

Na 1½ uur is die reaksie gestop deur die byvoeging van koue water en 2N soutsuur.

Die produk is met *n*-heksaan geëkstraheer wat suurvry gewas is met 10% natriumbikarbonaat-oplossing en daarna weer met water gewas is. Die ekstrak is oor watervrye natriumsulfaat gedroog en op silikagel gechromatografeer. Die onversadigde alkohol, 16-metioldotriakont-16-en-15-ol, is met benseen geelueer.

Opbrengs : 0.46 g. (50%)

Smeltpunt : 44°C.

Massaspektrum : Plaat 4.

Twee reaksies is op lg. onversadigde alkohol uitgevoer nl.:

(a) Oksidasie met  $MnO_2$

100 mg. Van die alkohol is met 4 g. mangaandioksied, soos voorheen beskrywe, geoksideer. Die onversadigde ketoon, 16-metioldotriakont-16-en-15-oon, is as produk verkry.

Opbrengs : 70 mg. (71%)

Smeltpunt: 42°C.

Massaspektrum : Plaat 5.

(b) Hidrerings met 10% Pd/C

300 mg. Van die alkohol is in 20 ml. etielasetaat opgelos en met 10% Pd/C by kamertemperatuur en druk hidreer. Na affiltrering van die Pd/C het chromatografering op aktiewe silikagel met benseen as elueermiddel twee produkte suiwer geëluereer.

Produk I 16-Metiöldotriakontan-15-oon

Opbrengs :	60 mg. (20%)
Smeltpunt:	38°C.
Massaspektrum :	Plaat 6.

Produk II 16-Metiöldotriakontan-15-ol

Opbrengs :	210 mg. (70%)
Smeltpunt:	62°C.
Massaspektrum :	Plaat 7.

(d) Die sintese van 16-Metielhentriakont-16-en-14-ol

Soos die vorige sintese is hierdie sintese ook die sintese van 'n analoë verbinding aan die onversadigde alkohol wat uit die oksidasieprodukte geïsoleer is. Ook is die eksperimentele prosedure grootliks dieselfde as die vorige sintese.

(i) Die Cason sintese (28)(29)(a) Sintese van die Grignard reagens

'n Grignard reagens is berei deur 5.4 g. metieljodied, opgelos in 20 ml. droë eter, by 3.6 g. magnesiumkrulle te voeg. Die mengsel is geroer en liggies gerefluks. Nog metieljodied is bygevoeg tot al die magnesium opgelos het.

(b) Sintese van metaal-organiese verbinding

Die oplossing wat die Grignard reagens bevat is tot 0°C afgekoel en 14.7 g. kadmiumchloried (wat vooraf vir 4 uur by 120°C verhit is) gesuspendeer in 20 ml. eter, is hierby gedrup. Na byvoeging is die mengsel vir 'n verdere uur geroer en liggies gerefluks.

(c) Sintese van die ketoon

32.7 g. Van die suurchloried,  $C_{15}H_{31}-COCl$ , (palmitoölchloried) opgelos in 10 ml. droë eter is by die warm, geroerde oplossing van die metaal-kompleks gevoeg; na byvoeging is die mengsel vir 'n verdere uur gerefluks.

Die metaal-organiese kompleks is gebreek deur die byvoeging van 100 ml. 10% swawelsuur. n-Heksaan is bygevoeg om die vorming van emulsies te voorkom. Die heksaanekstrak is met 10% natriumbikarbonaat-oplossing suurvry gewas en daarna met water. Na droging oor watervrye natriumsulfaat is die ketoon suiwer verkry deur chromatografering op silikagel. Chloroform is as elueermiddel gebruik.

Opbrengs : 20.89 g. (70%)

Smeltpunt: 20°C.

Infrarooispektrum: Plaat 22.

Massaspektrum : Plaat 10.

(ii) Die Reformatsky reaksie (25)

Die reaksie is soos in die vorige sintese met 20.9 g. heptadekan-2-oon, 18 g.  $\alpha$ -bromopropionaat en 9 g. sink gedoen. Die gevormde  $\beta$ -hidroksie-etielester is weereens gesuiwer deur chromatografering op onaktiewe alumina. 50% Benseenheksaan het die ester, 'n kleurlose olie, geelueer.

Opbrengs : 17 g. (61%)

Infrarooispektrum: Plaat 23.

(iii) Wateronttrekking met  $\text{POCl}_3$  (25)(30)

Dehidrogenering (soos voorheen beskrywe) met  $\text{POCl}_3$  en piridien van die  $\beta$ -hidroksie-ester (17 g.) het die onversadigde etielester deur chromatografering op silikagel (met chloroform as elueermiddel) as 'n kleurlose olie suiwer gelewet.

Opbrengs : 13.4 g. (76.4%)

Infrarooispektrum: Plaat 19.

(iv) Reduksie met  $\text{LiAlH}_4$

5 g. Van die  $\alpha, \beta$ -onversadigde etielester is soos voorheen met  $\text{LiAlH}_4$  by 0°C gereduseer om die

primêre alkohol te lewer. Die alkohol is suiwer verkry deur chromatografering op aktiewe silikagel met chloroform as elueermiddel. Die produk was 'n kleurlose olie.

Opbrengs : 3.2 g. (51%)

Infrarooispektrum: Plaat 20.

(v) Oksidasie met MnO<sub>2</sub> (26)(27)

Die oksidasie is soos voorheen uitgevoer op 3.2 g. alkohol met 128 g. mangaandioksied. Die gevormde  $\alpha, \beta$ -onversadigde aldehyd is gesuiwer op silikagel met chloroform as elueermiddel. Die produk was 'n laagsmeltende vaste stof.

Opbrengs : 0.7 g. (21.9%)

Infrarooispektrum: Plaat 21.

(vi) Die Grignard reaksie

Soos voorheen is 'n Grignard reagens berei uit 2.1 g. tridekielbromied en 0.2 g. magnesium. Die  $\alpha, \beta$ -onversadigde aldehyd (0.7 g.) is hierby gevoeg. Opwerking van die reaksie en skeiding van die produk op silikagel met benseen as elueermiddel het die  $\alpha, \beta$ -onversadigde alkohol, 16-metielhentriakont-15-en-14-ol, gelewer.

Opbrengs : 370 mg. (31%)

Smeltpunt: 20°C.

Massaspektrum : Plaat 8.

(vii) Hidrerings met 10% Pd/C

Hidrerings van die onversadigde alkohol (300 mg.) met 10% Pd/C het die versadigde alkohol, 16-metielhentriakontan-14-ol, gelewer.

Opbrengs : 250 mg. (83%)

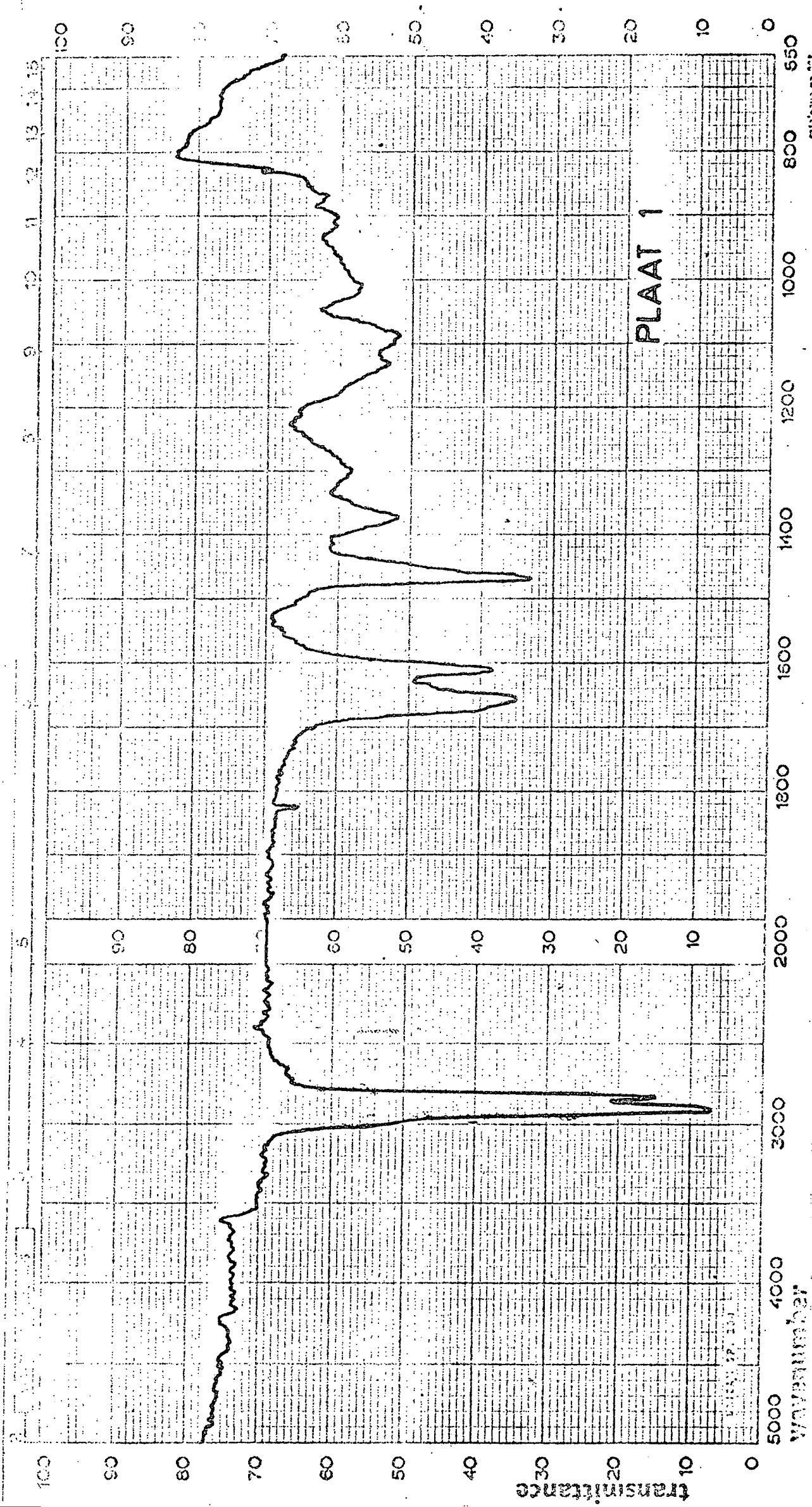
Smeltpunt: 37°C.

Infrarooispektrum: Plaat 24.

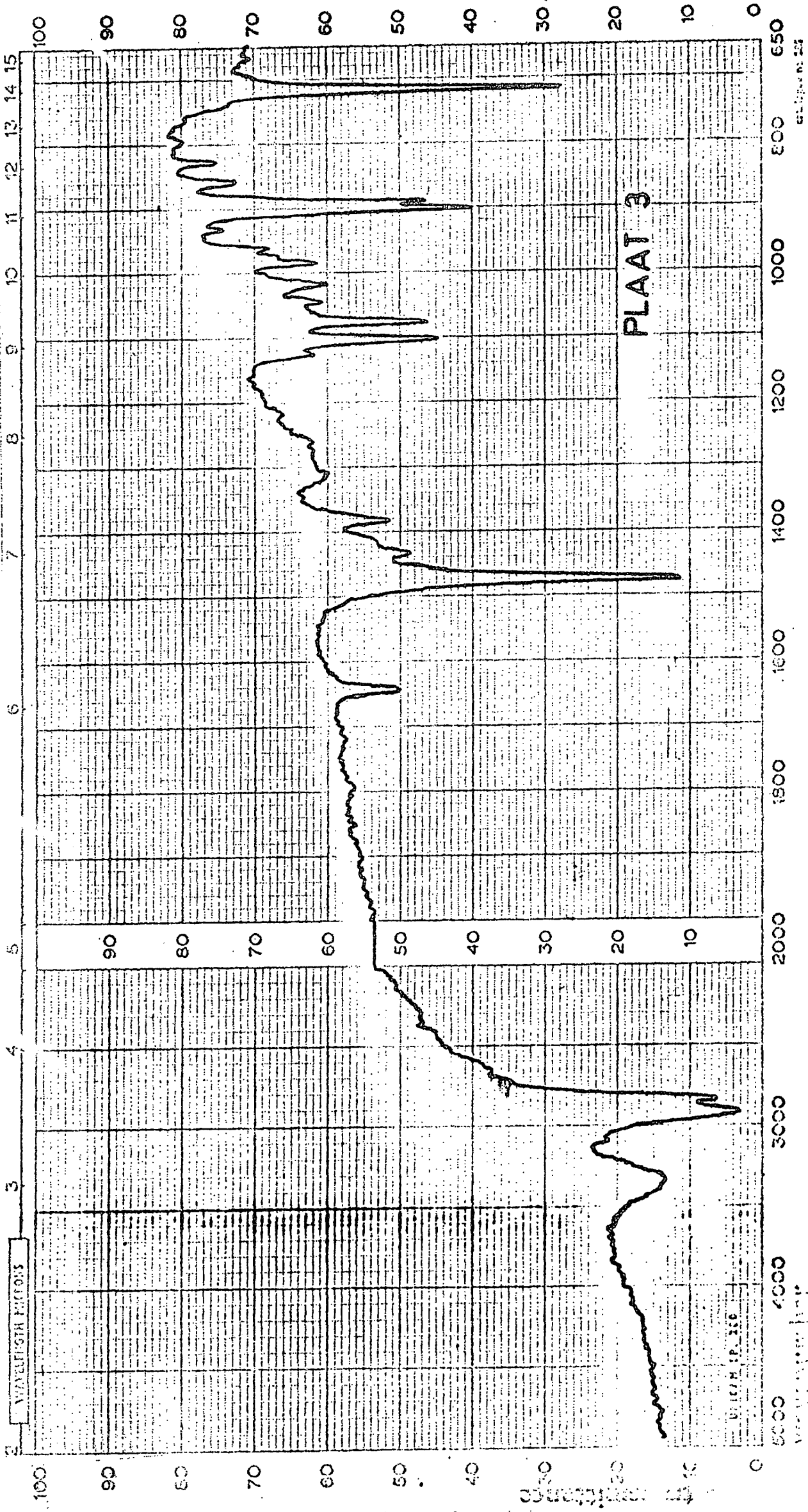
Massaspektrum : Plaat 9.

PLAAT.NAAM.

- 1 16-Metielhentriakont-16-en-15-oon.
- 2 16-Metielhentriakontan-15-oon.
- 3 16-Metielhentriakont-16-en-15-ol.
- 4 15-Asetoksi-16-metielhentriakont-16-eeen.
- 5 16-Metielhentriakontan-15-ol.
- 6 16-Metielhentriakontan-15-oon.
- 7 16-Metielhentriakont-16-en-15-oon.
- 8 16-Metielhentriakontan-15-oon.
- 9 16-Metielhentriakontan-15-ol.
- 10 16-Metielhentriakont-15-en-14-ol, gemeng  
met B.
- 11 16-Metiel-15,16-epoksihentriakontaan.
- 12 Heptadekan-2-oon.
- 13 16-Metielhentriakont-16-en-15-oon.
- 14 16-Metielhentriakont-16-en-15-ol.
- 15 16-Metiel-15,16-epoksihentriakontaan.
- 16 16-Metielhentriakontan-15-oon.
- 17  $\alpha,\beta$ -Onversadigde aldehyd.
- 18  $\beta$ -Hidroksie-etieslester.
- 19  $\alpha,\beta$ -Onversadigde etieslester.
- 20  $\alpha,\beta$ -Onversadigde alkohol.
- 21  $\alpha,\beta$ -Onversadigde aldehyd.
- 22 Heptadekan-2-oon.
- 23  $\beta$ -Hidroksie-etieslester.
- 24 16-Metielhentriakontan-14-ol.
- 25 16-Metielhentriakontan-15,16-diol.







WAVENUMBER (CM⁻¹)

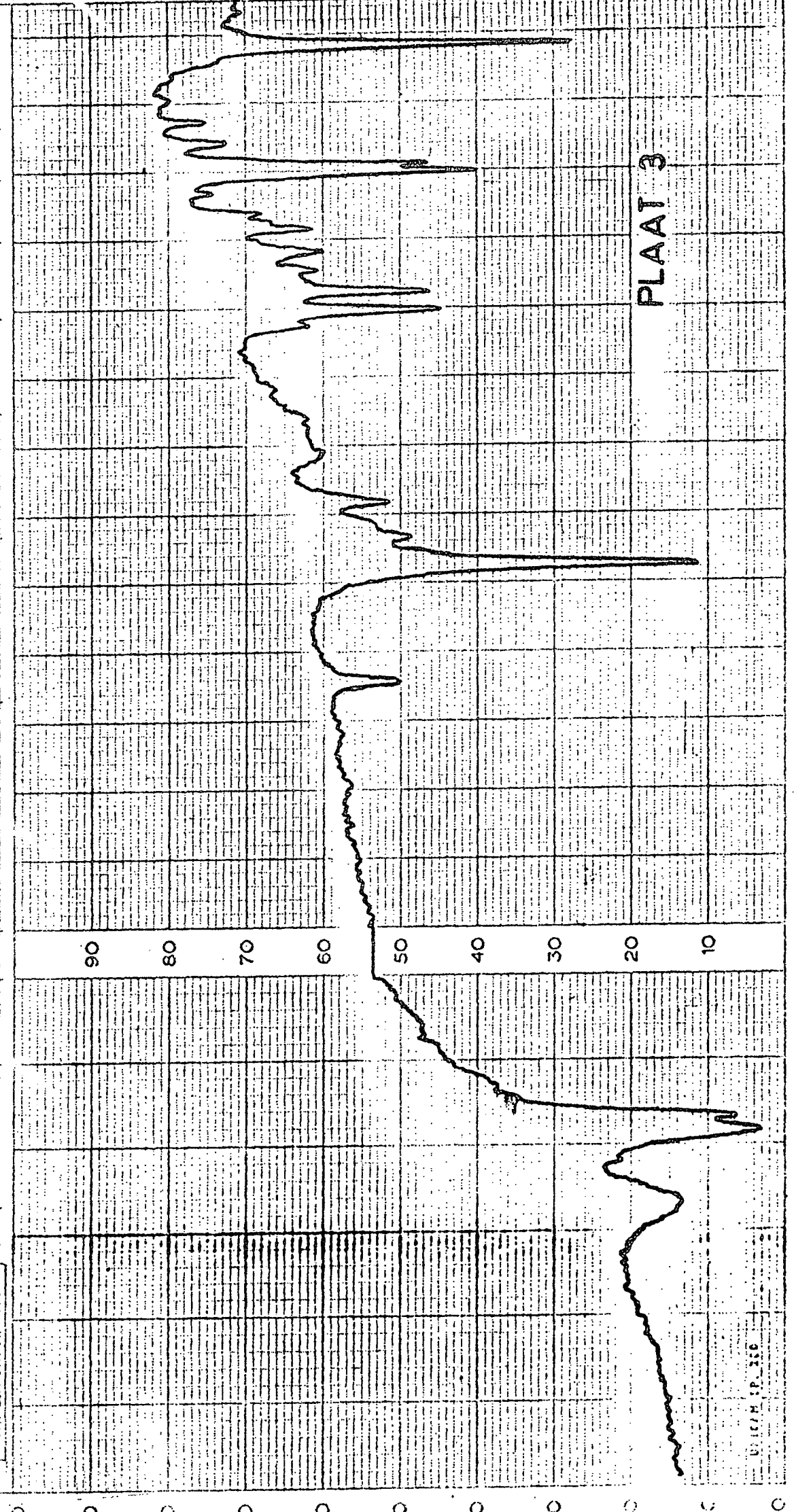
PLAAT 3

0.1074 g. 3.16

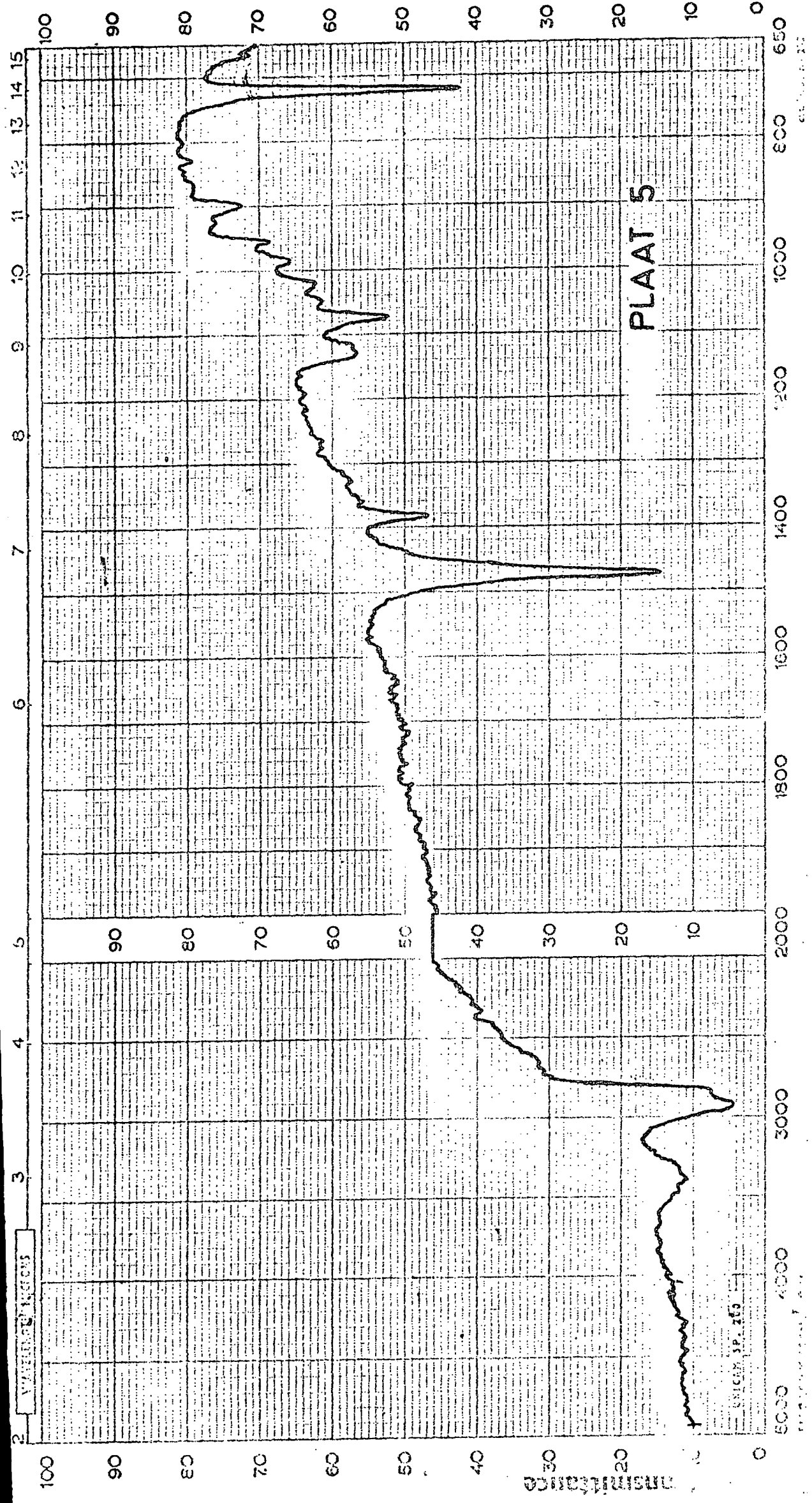
WAVENUMBER (CM⁻¹)

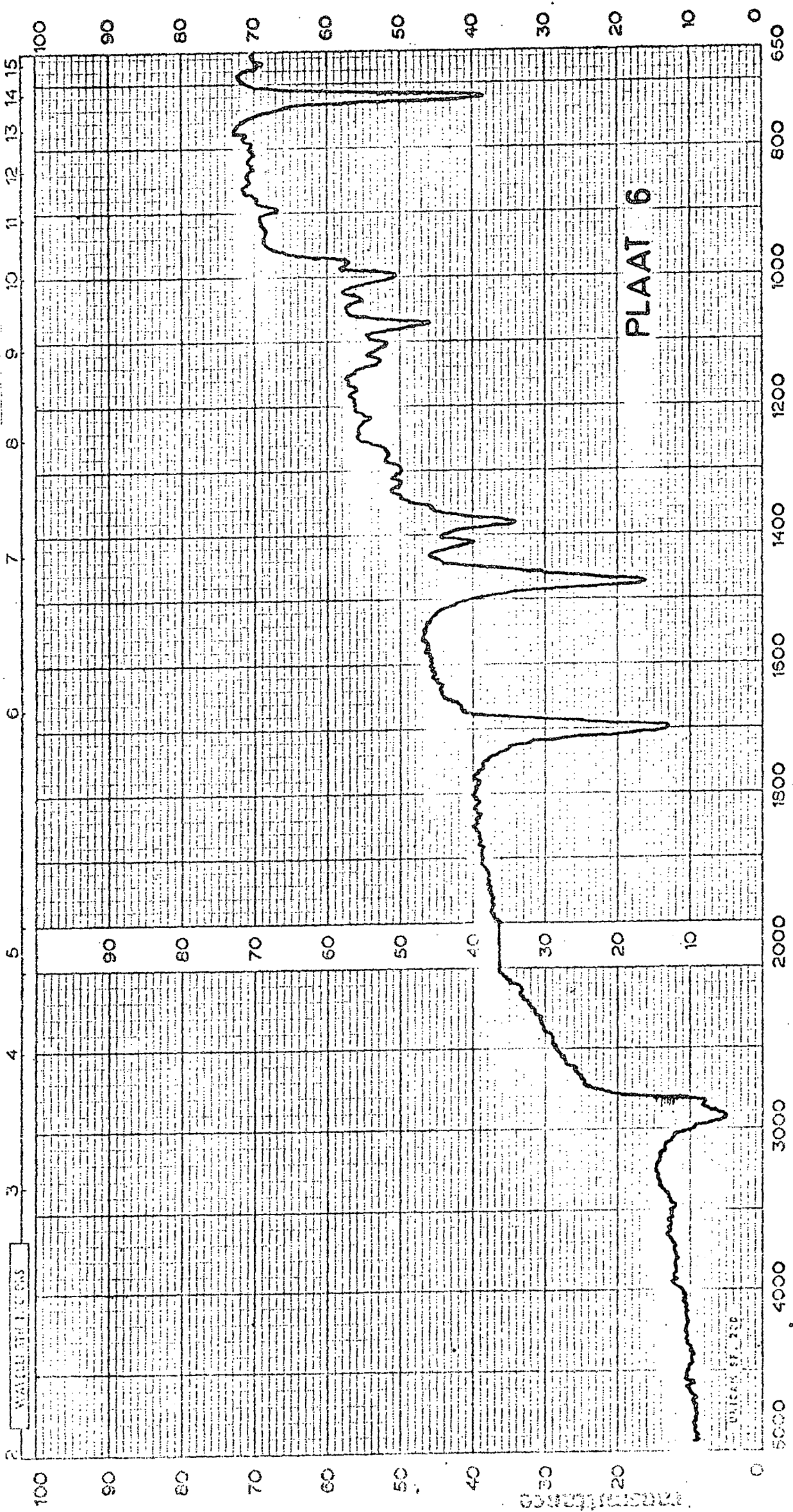
5000 4000 3000 2000 1500 1000 650

100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0







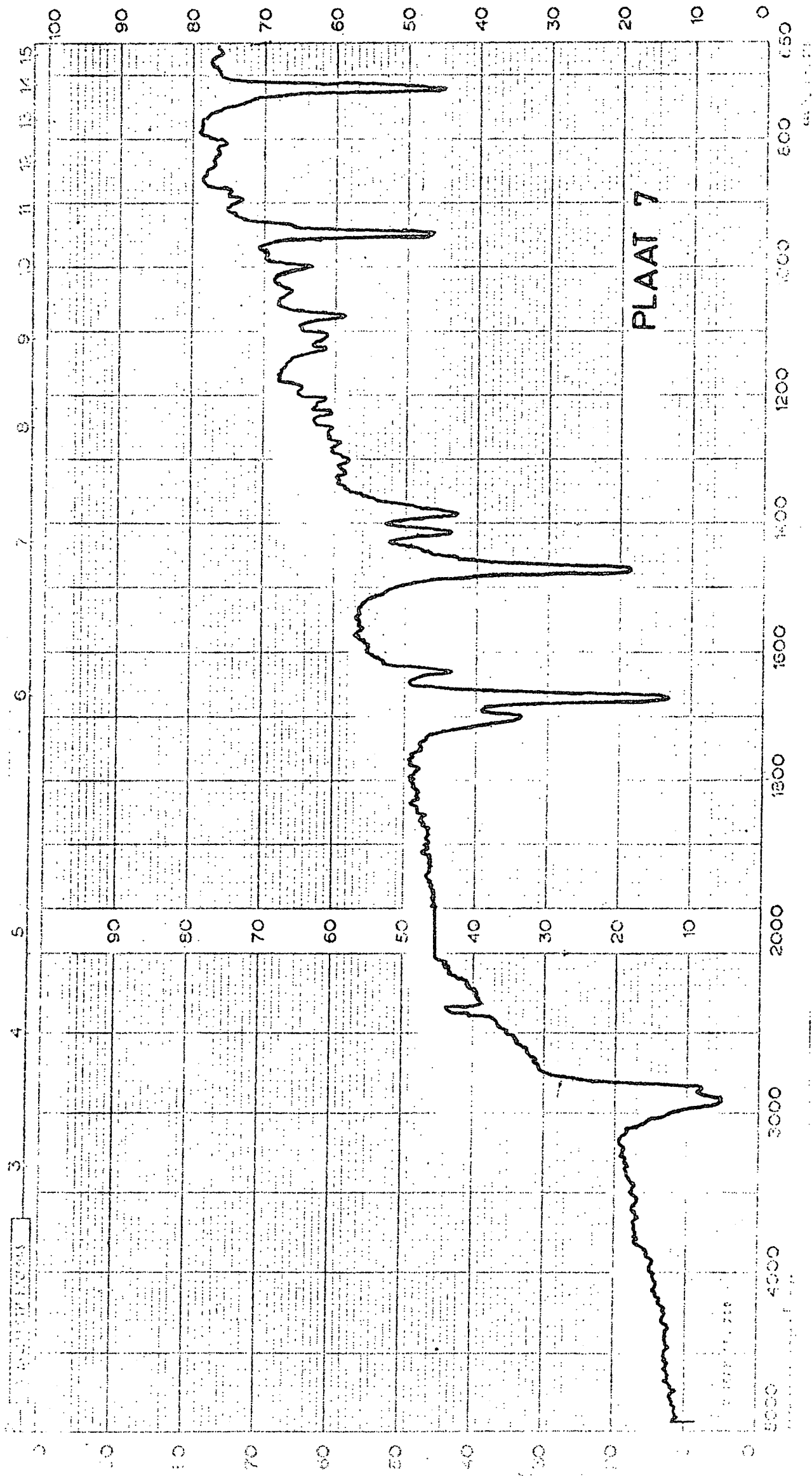


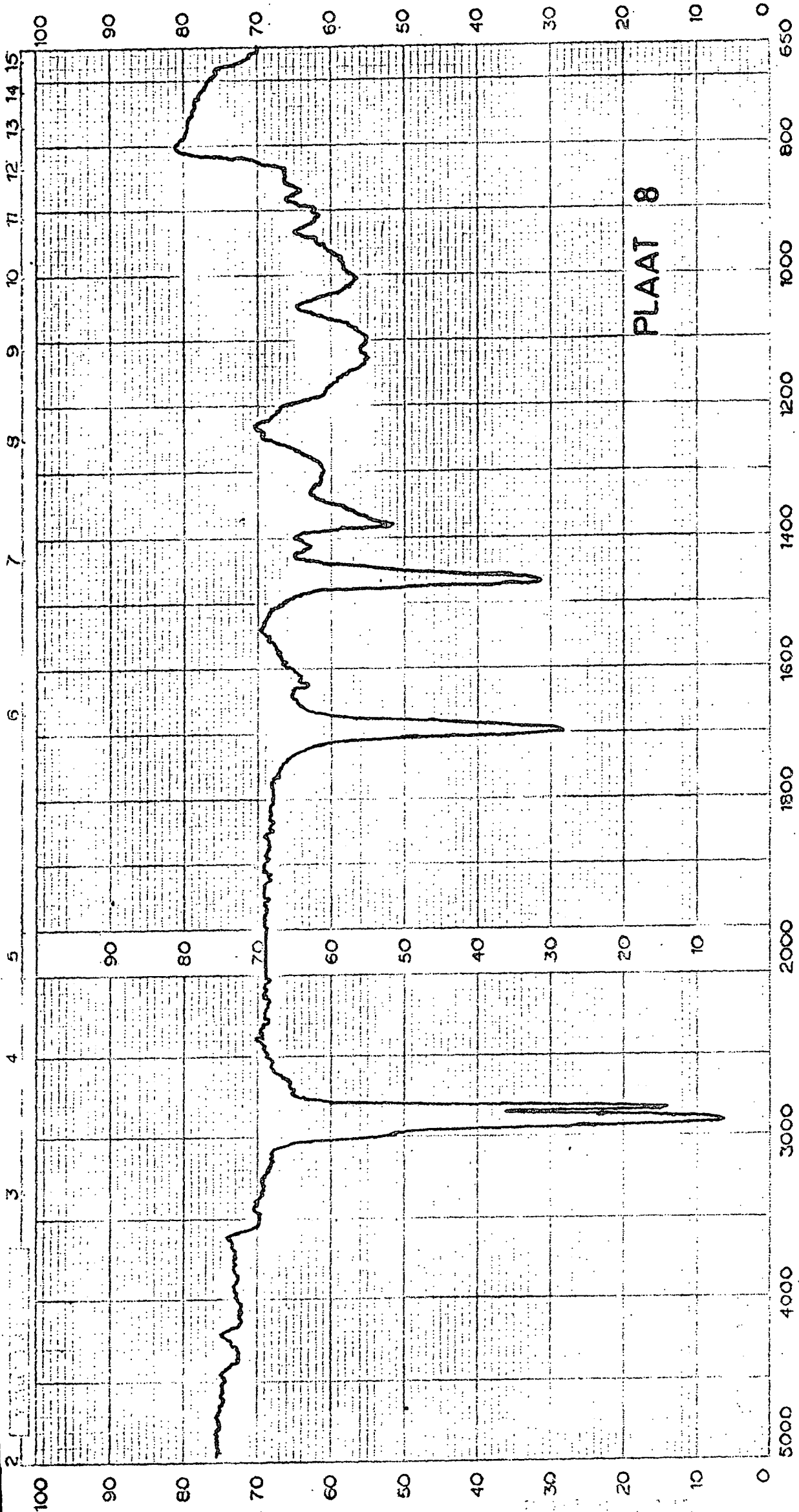
PLAAT 6

4415958 m 2.33

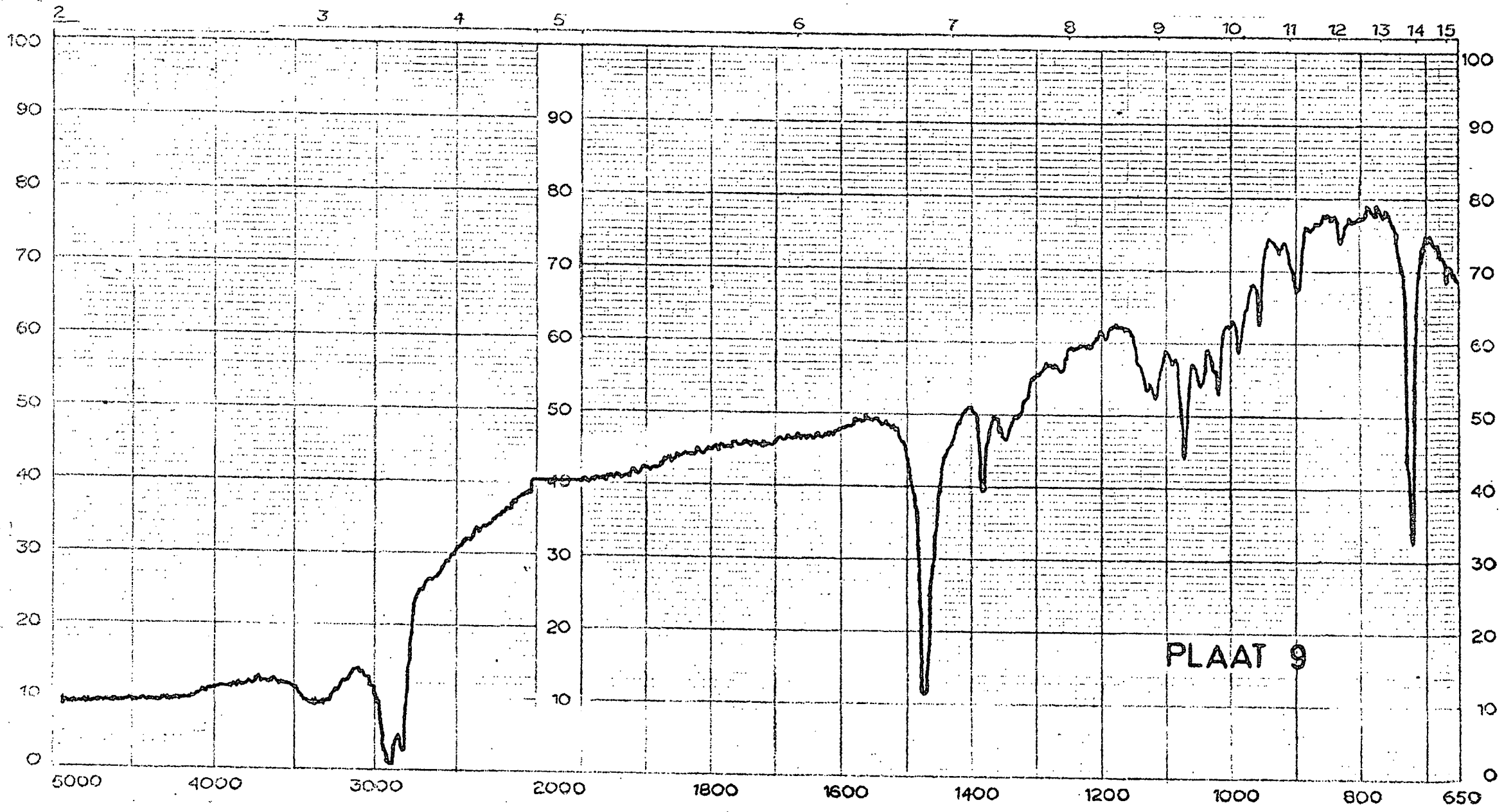
UNIVERSITY OF TORONTO

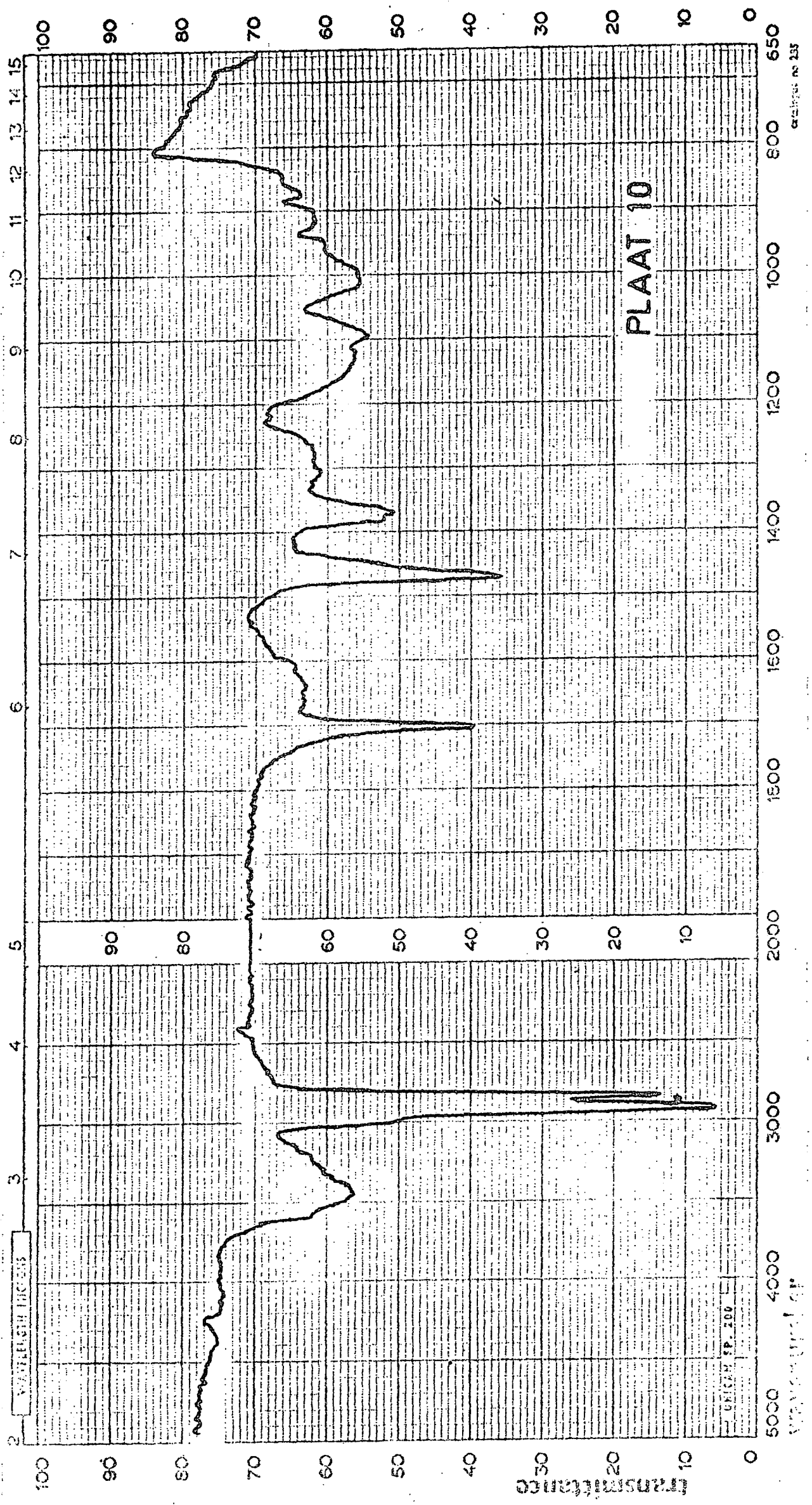
330311024





PLAAT 8



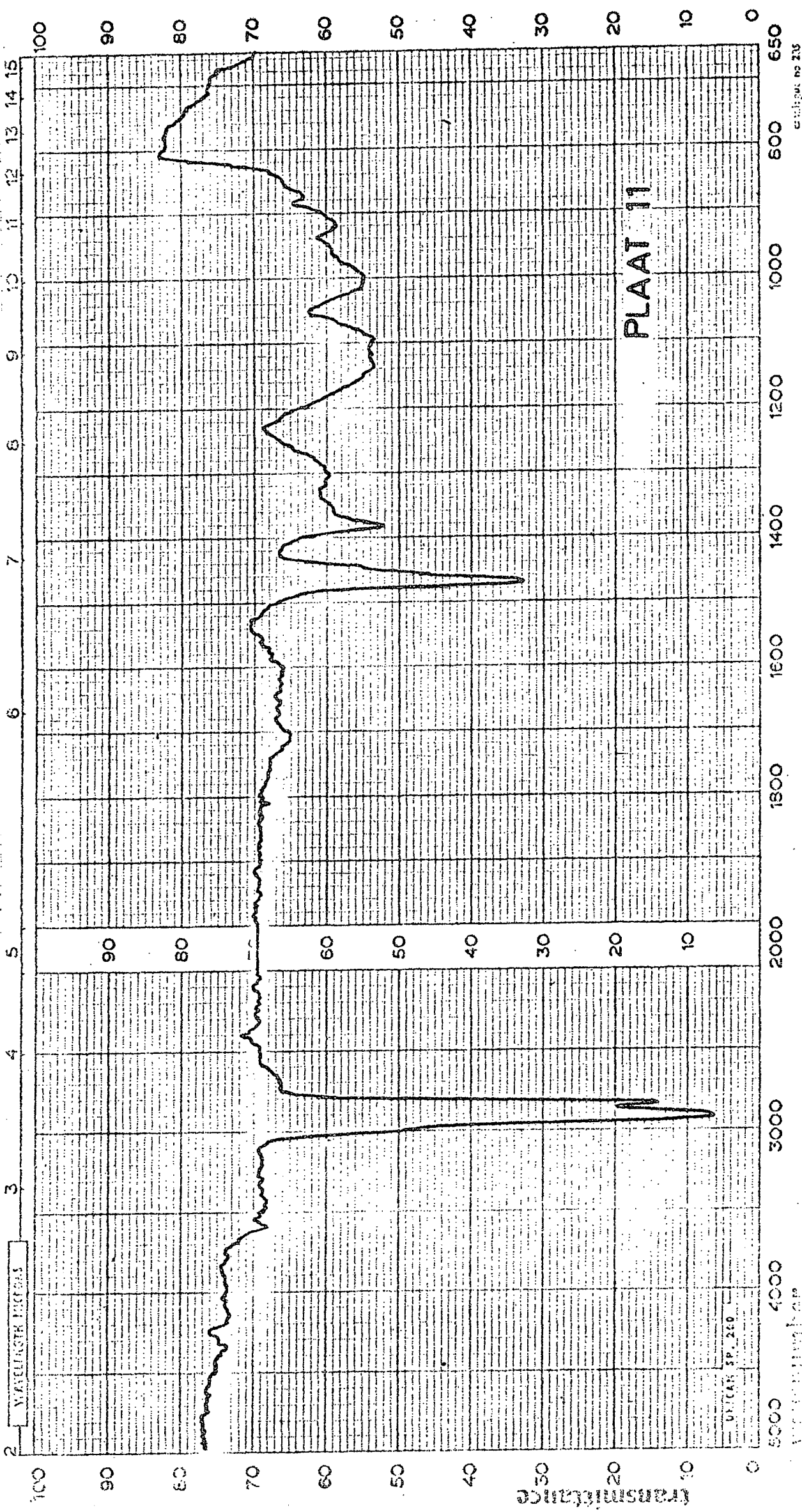


PLAAT 10

GRAPHIC N° 235

Wavelength (nm)

Intensity



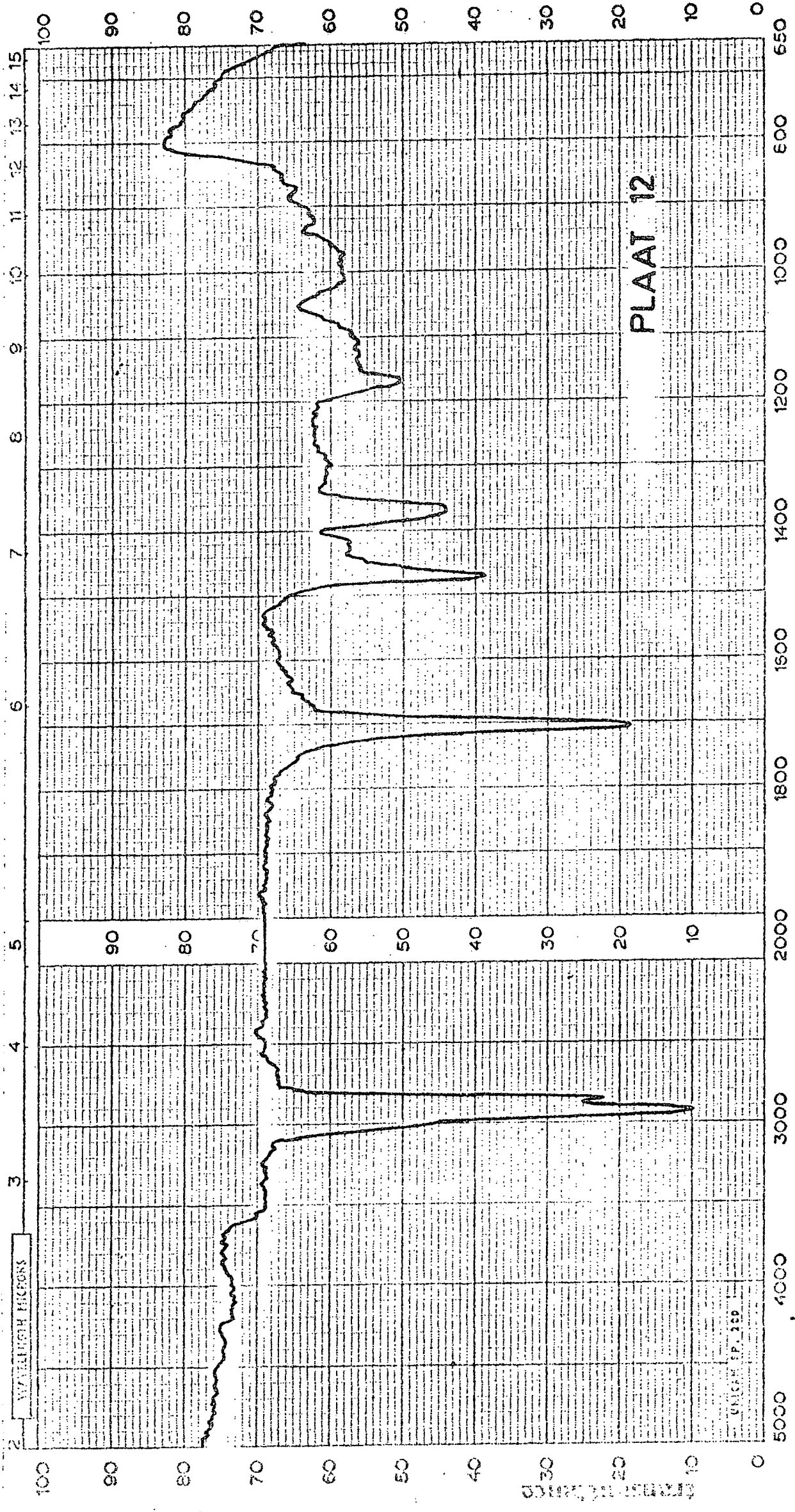
PLAAT 11

WASHINGTON MICROFILMS

VULCAN SP. 260

Wavelength microns

Wavenumber cm⁻¹



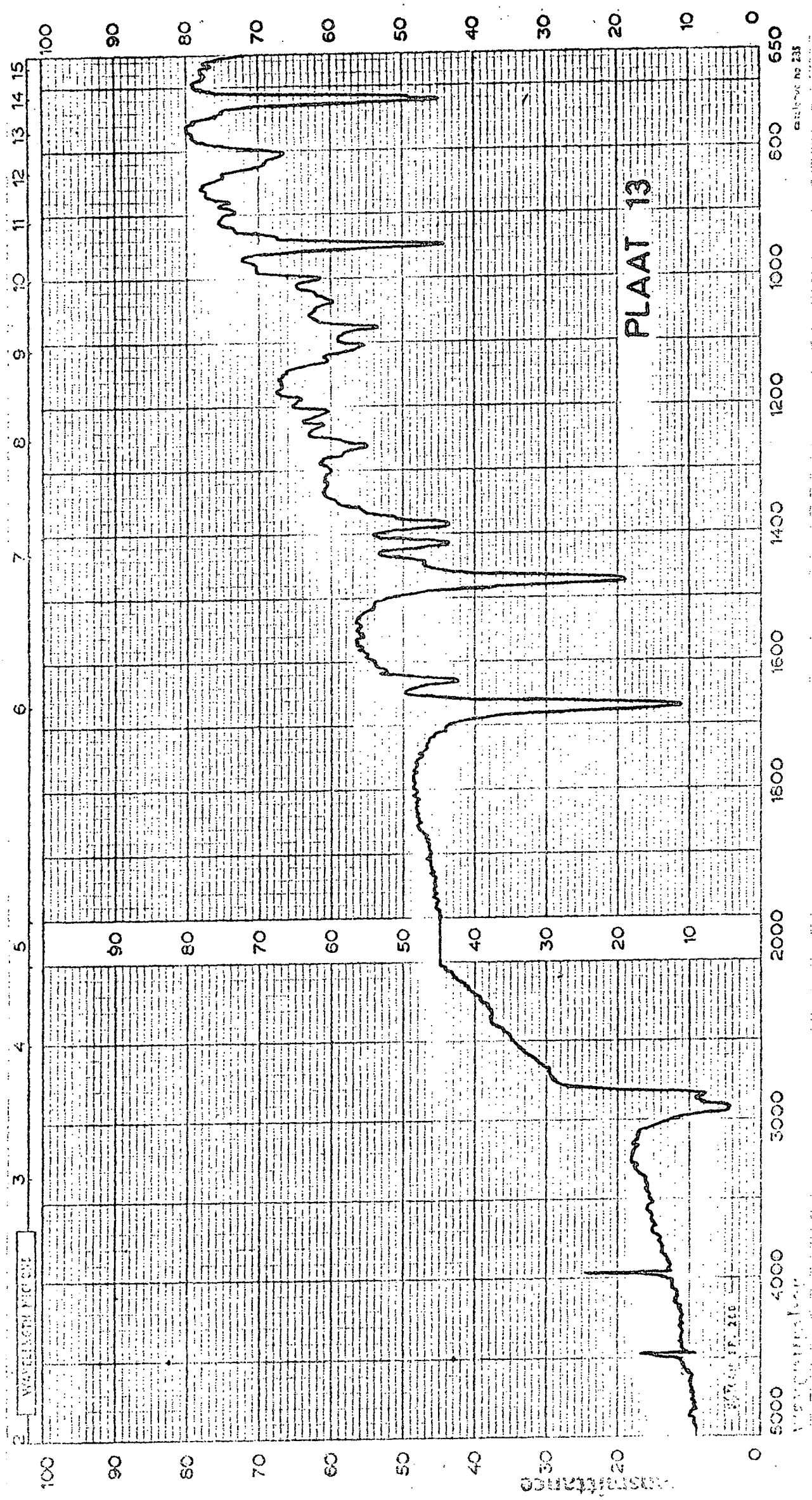
PLAAT 12

UNION P. 189

catalog no 225

WAVELENGTH MICRONS

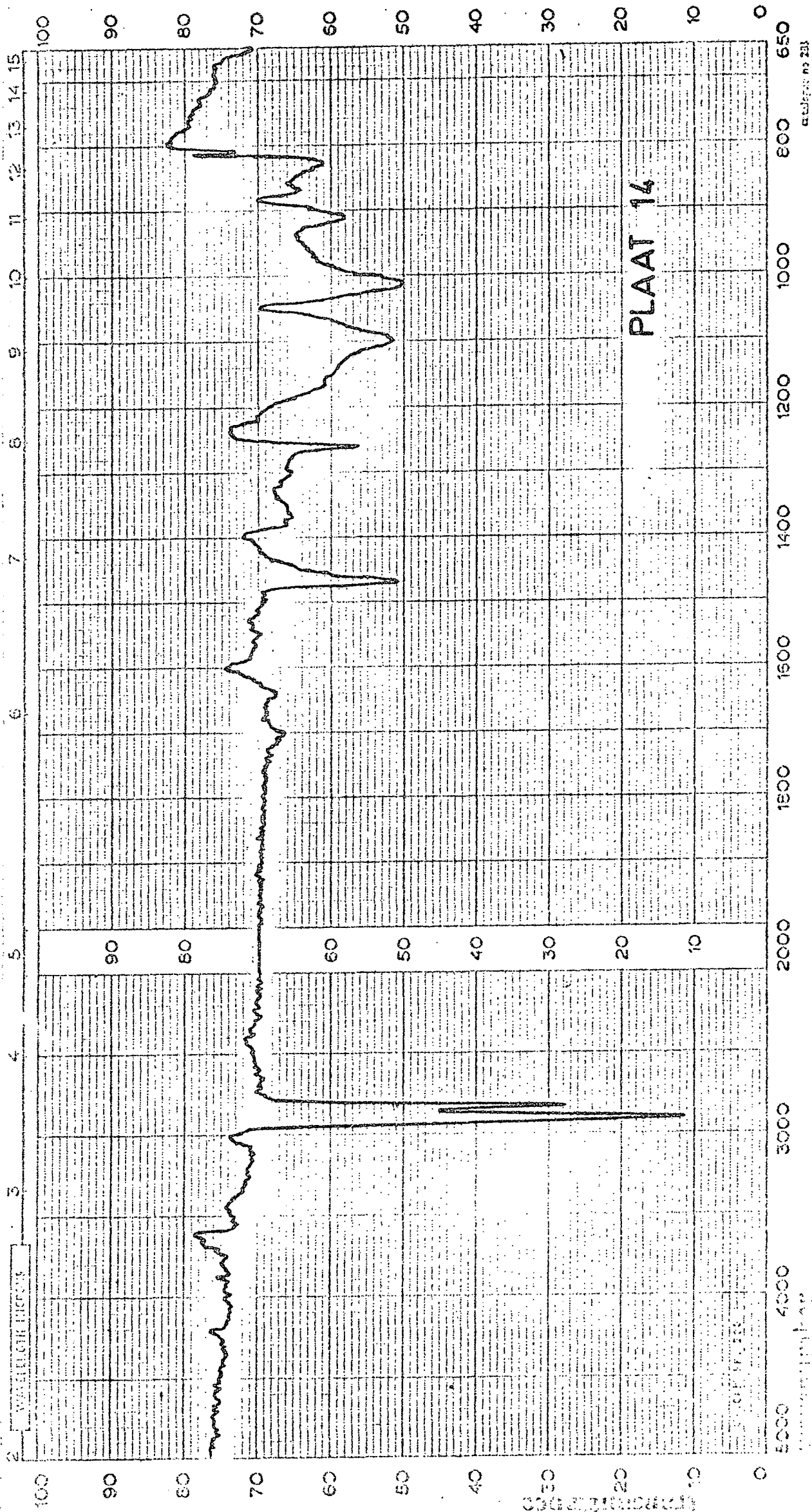
THERMISTOR SIGNAL



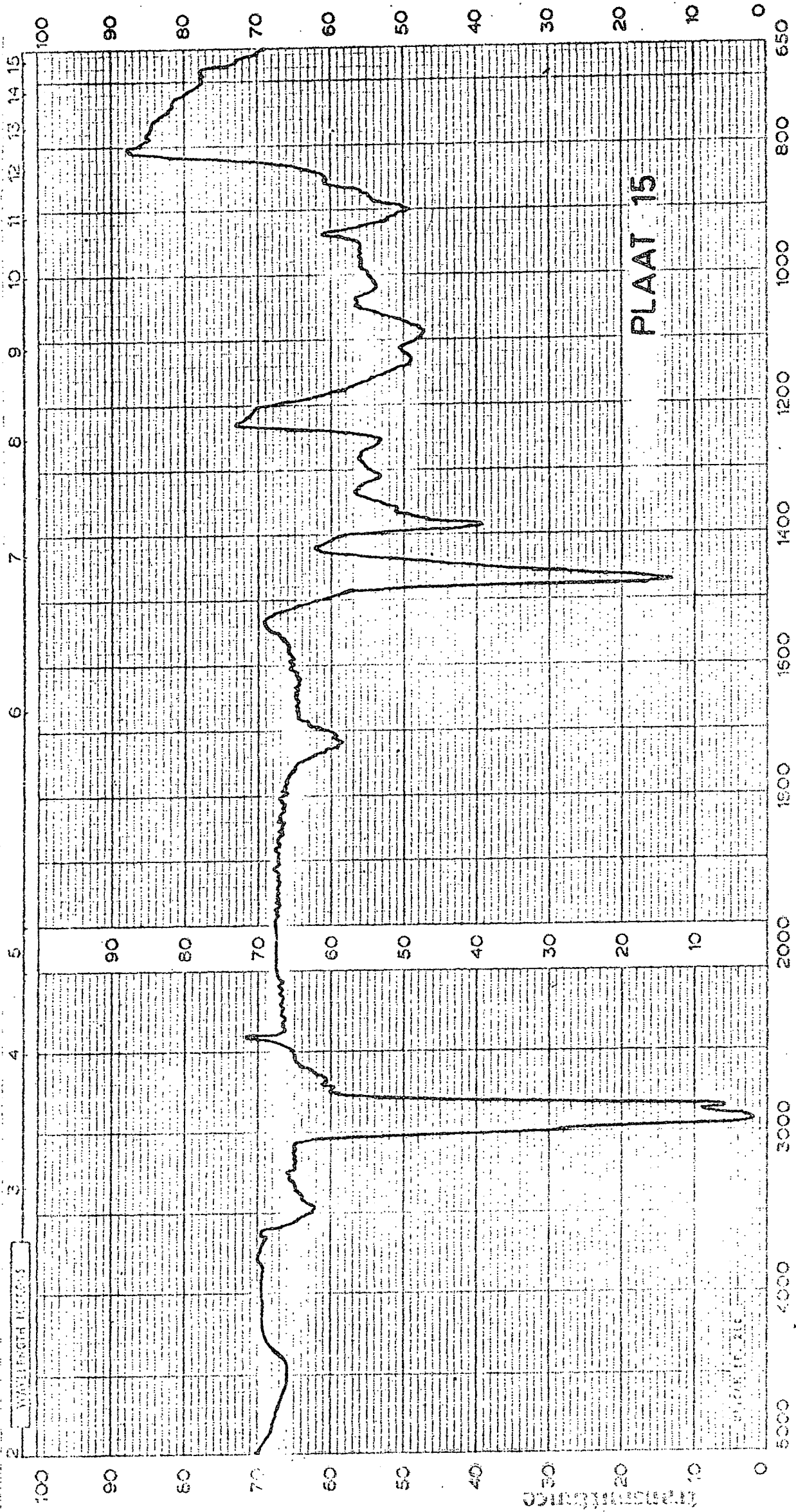
Scale No 233

Wavelength  $\mu\text{m}$

Transmittance

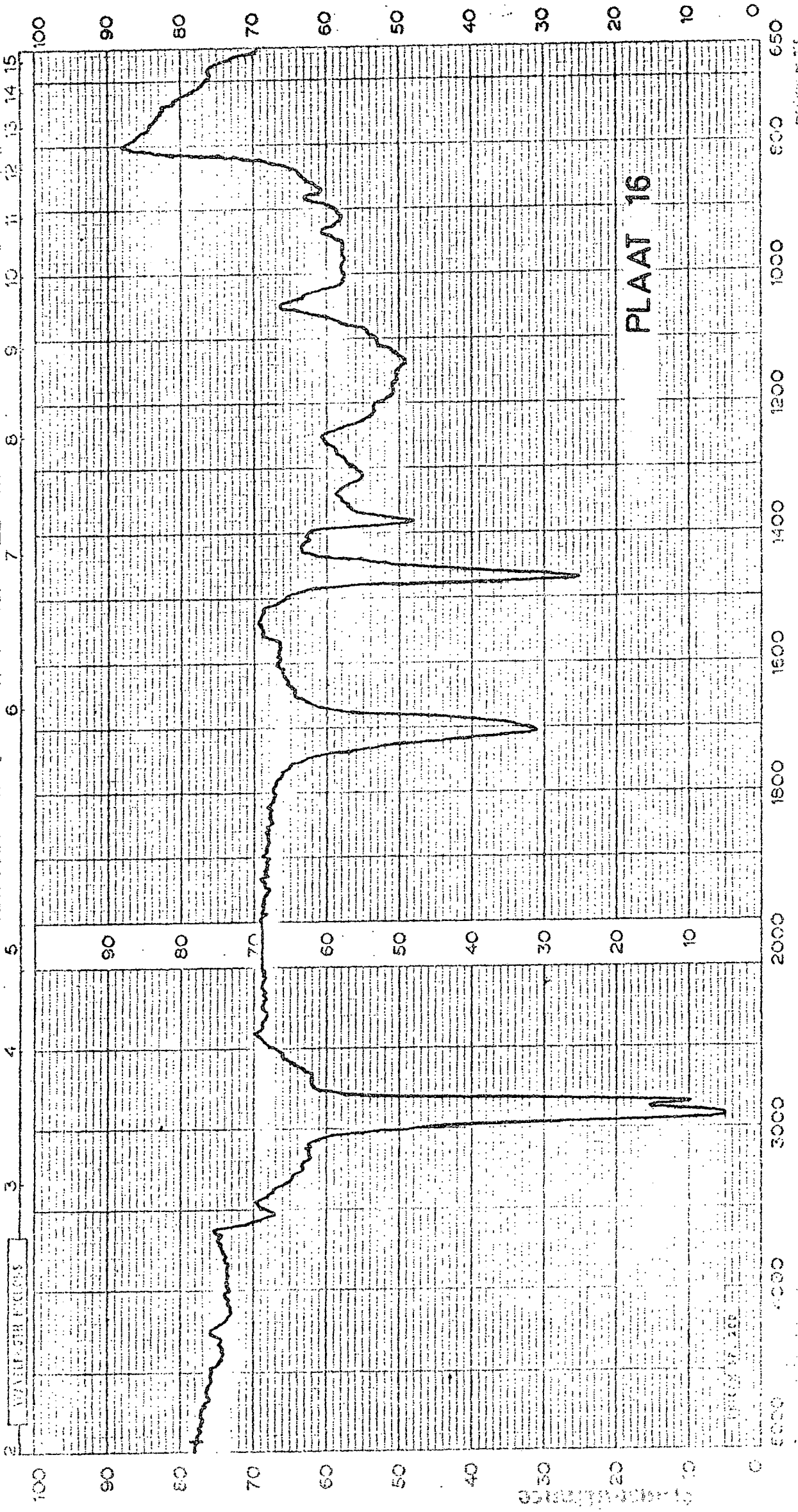


catalogue no 233



BRUNNEN, no. 233

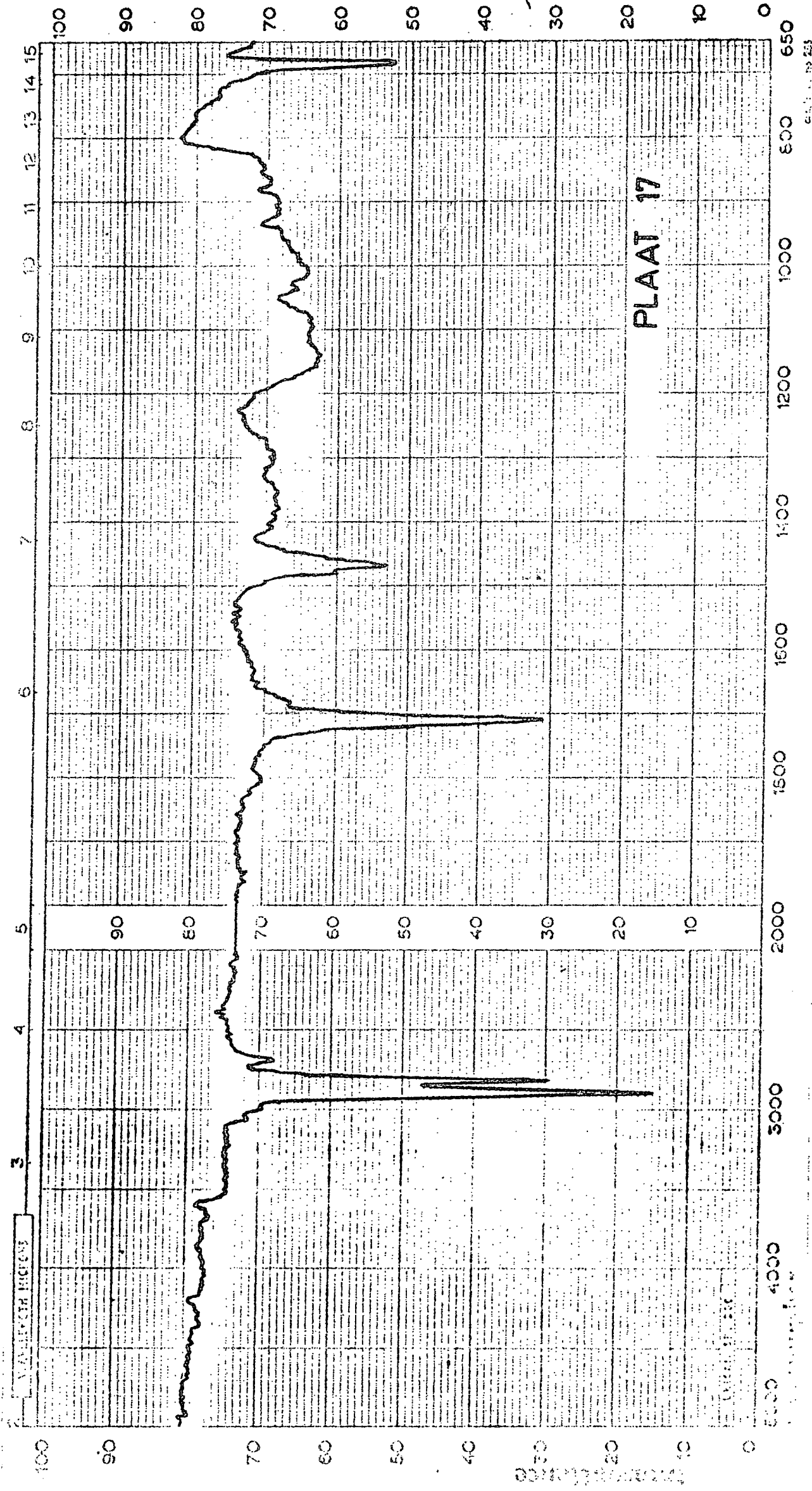
BRUNNEN, no. 233



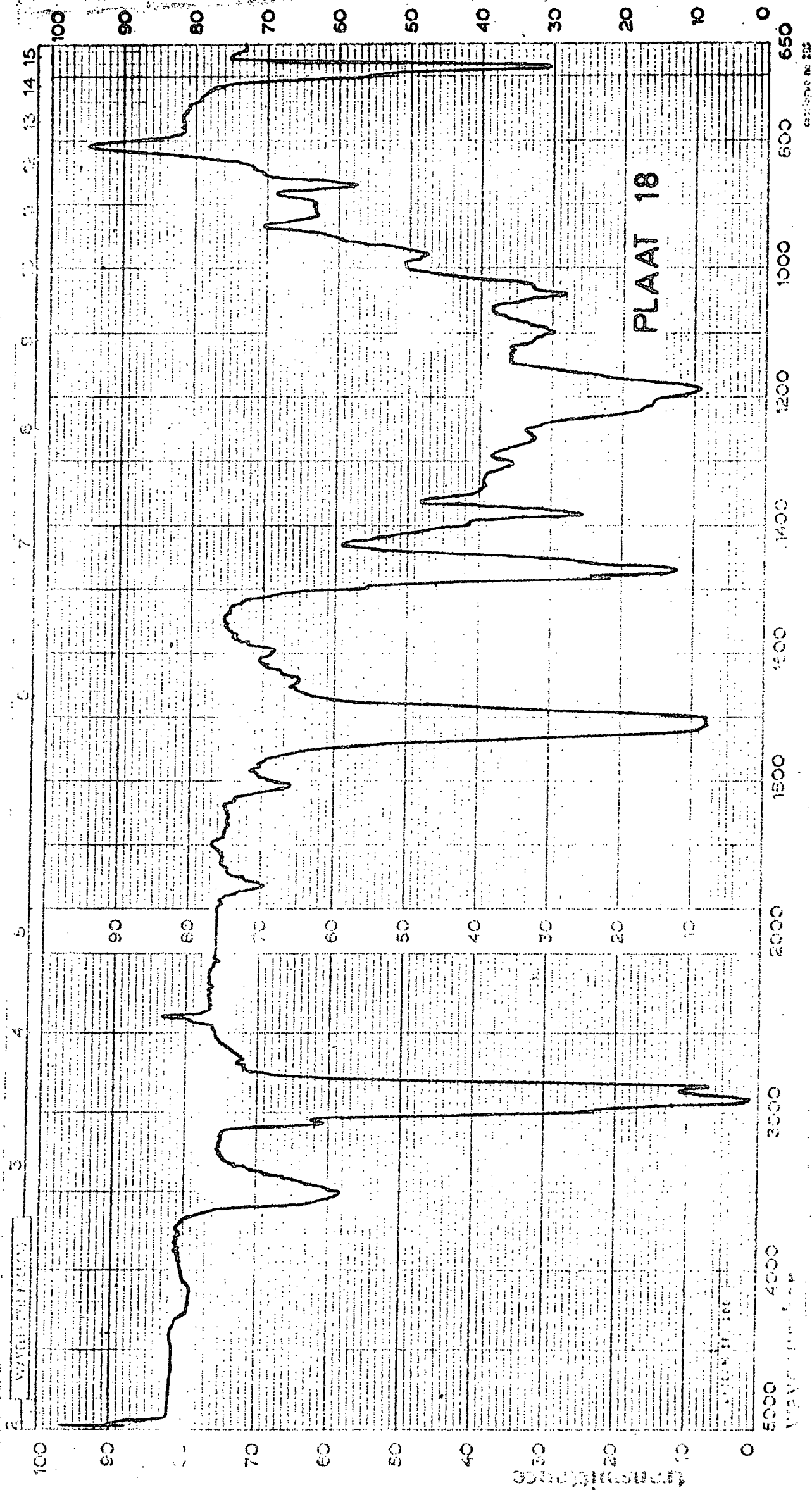
500 600 700 800 900 1000 1200 1400 1600 2000 3000 4000 5000

50 60 70 80 90 100

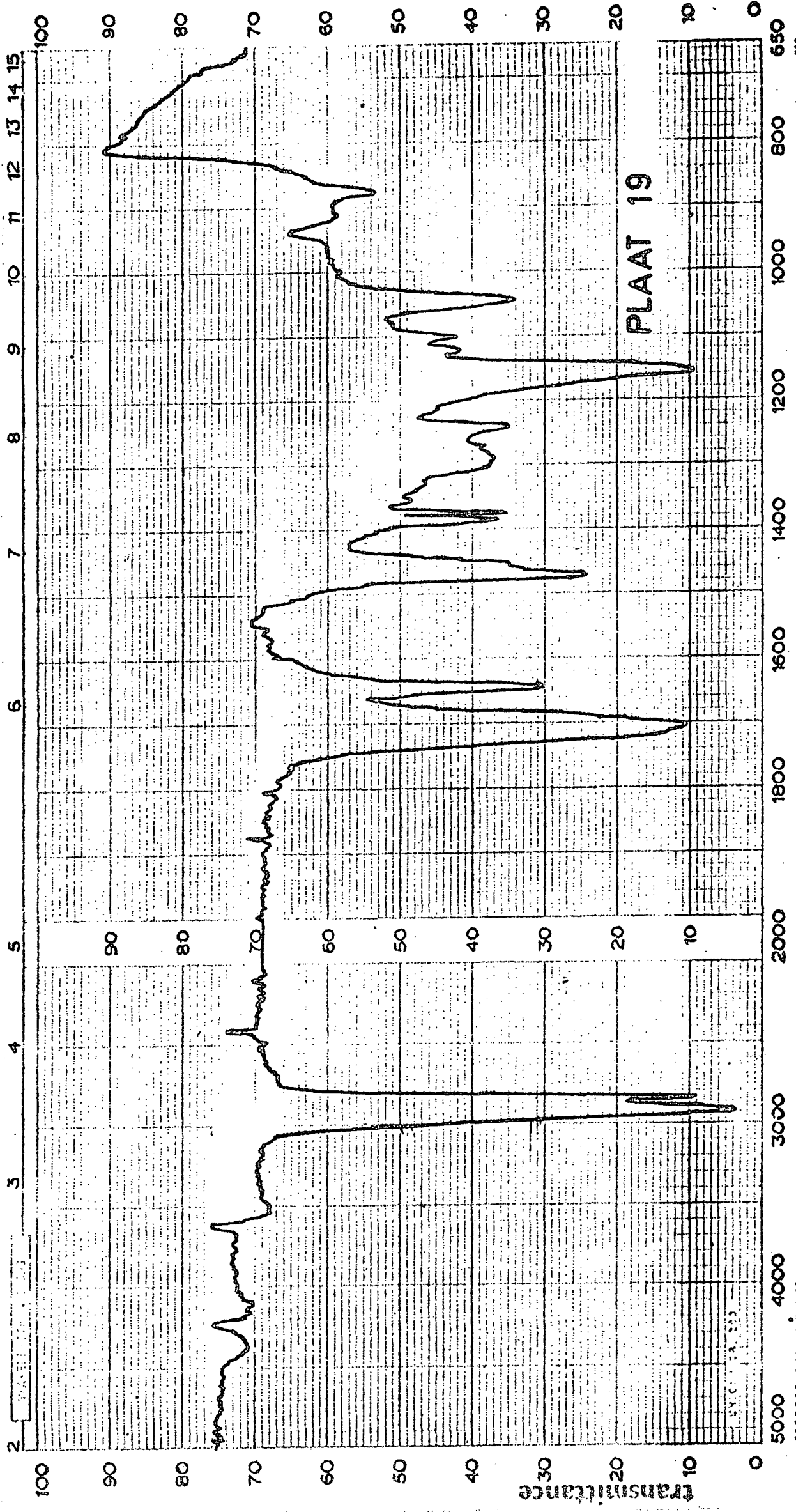
50 60 70 80 90 100



PLAAT 17



PLAAT 18

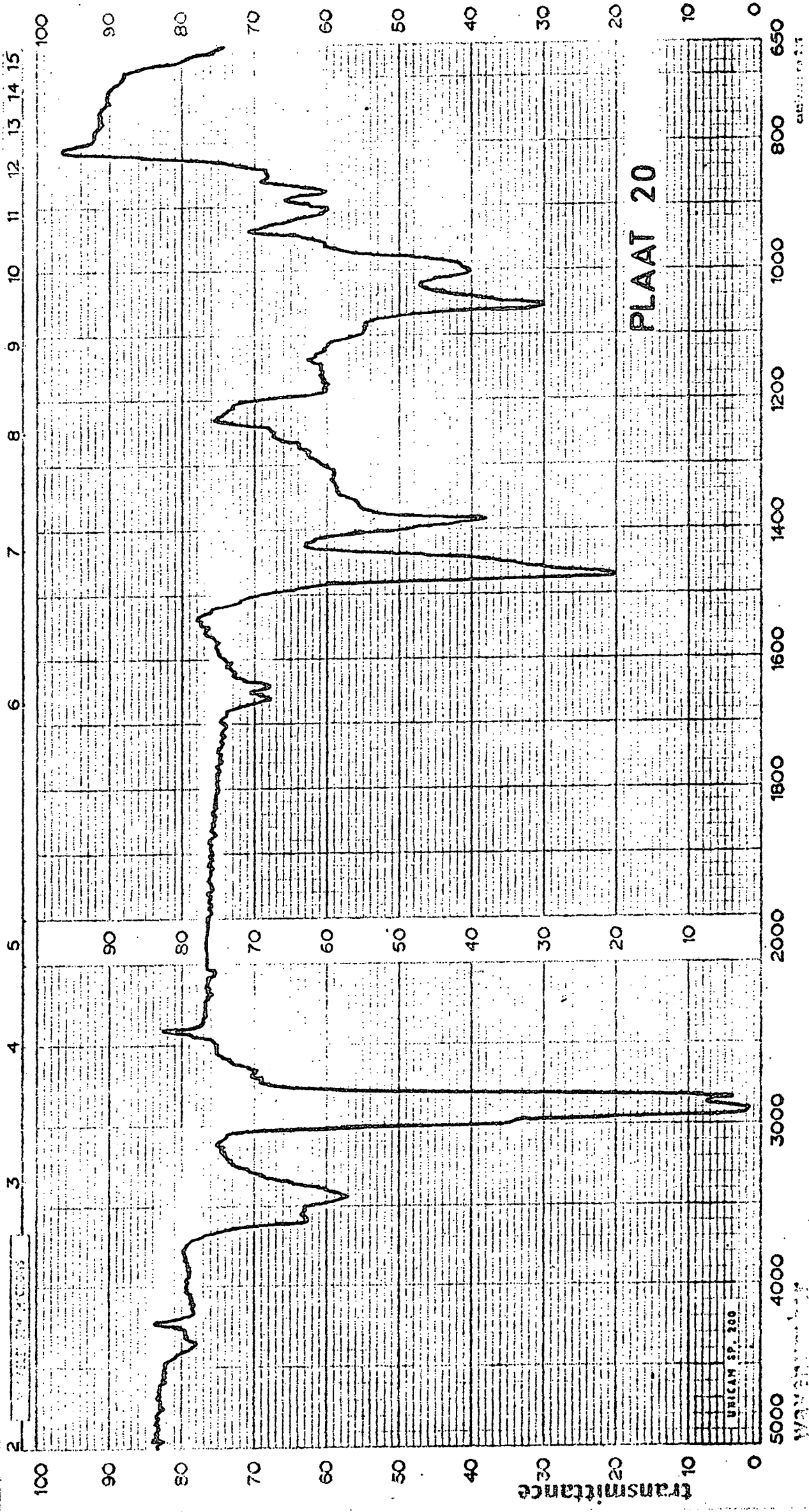


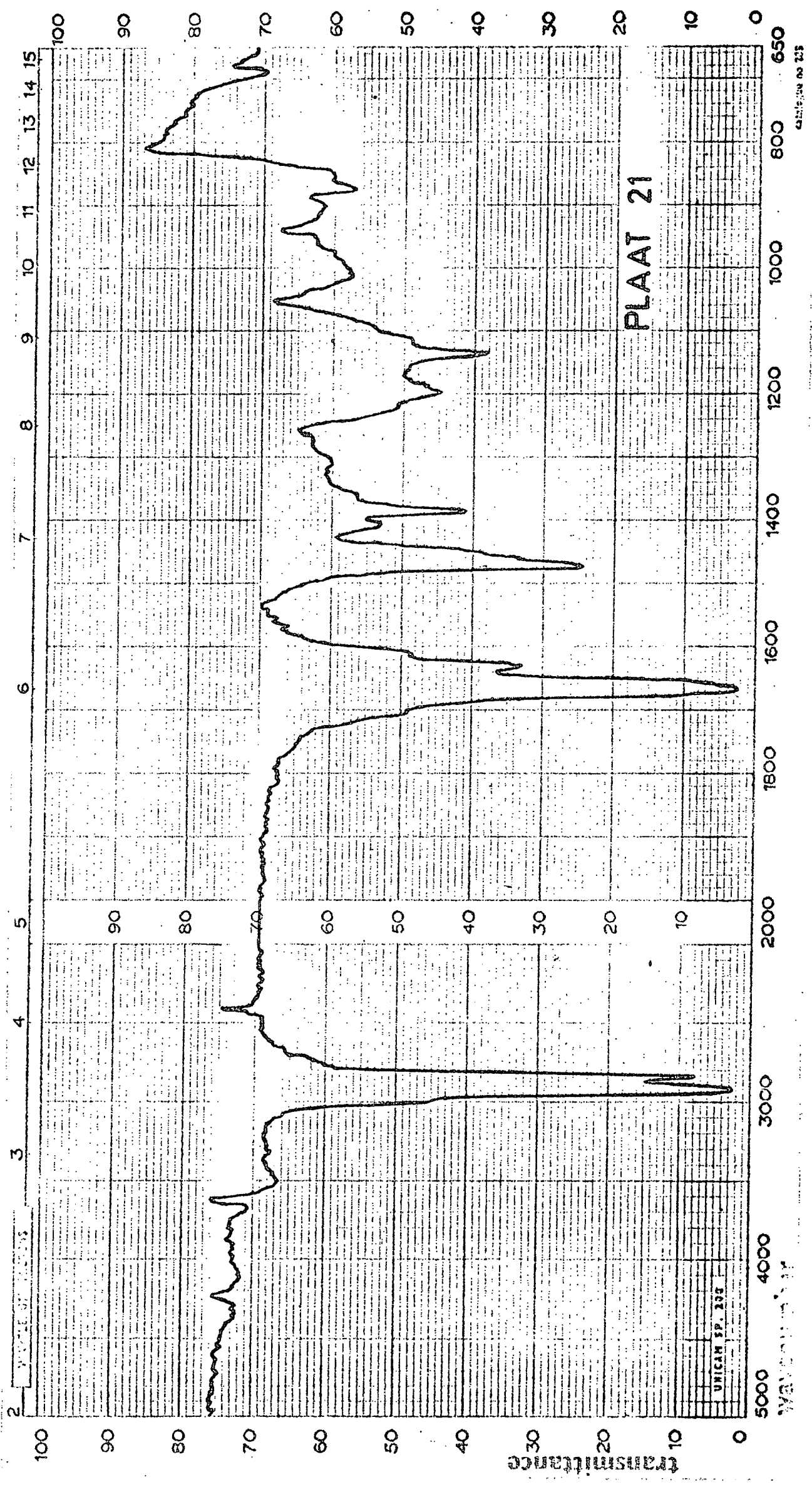
PLAAT 19

4225-306 20 233

4225-306 20 233

Transmittance

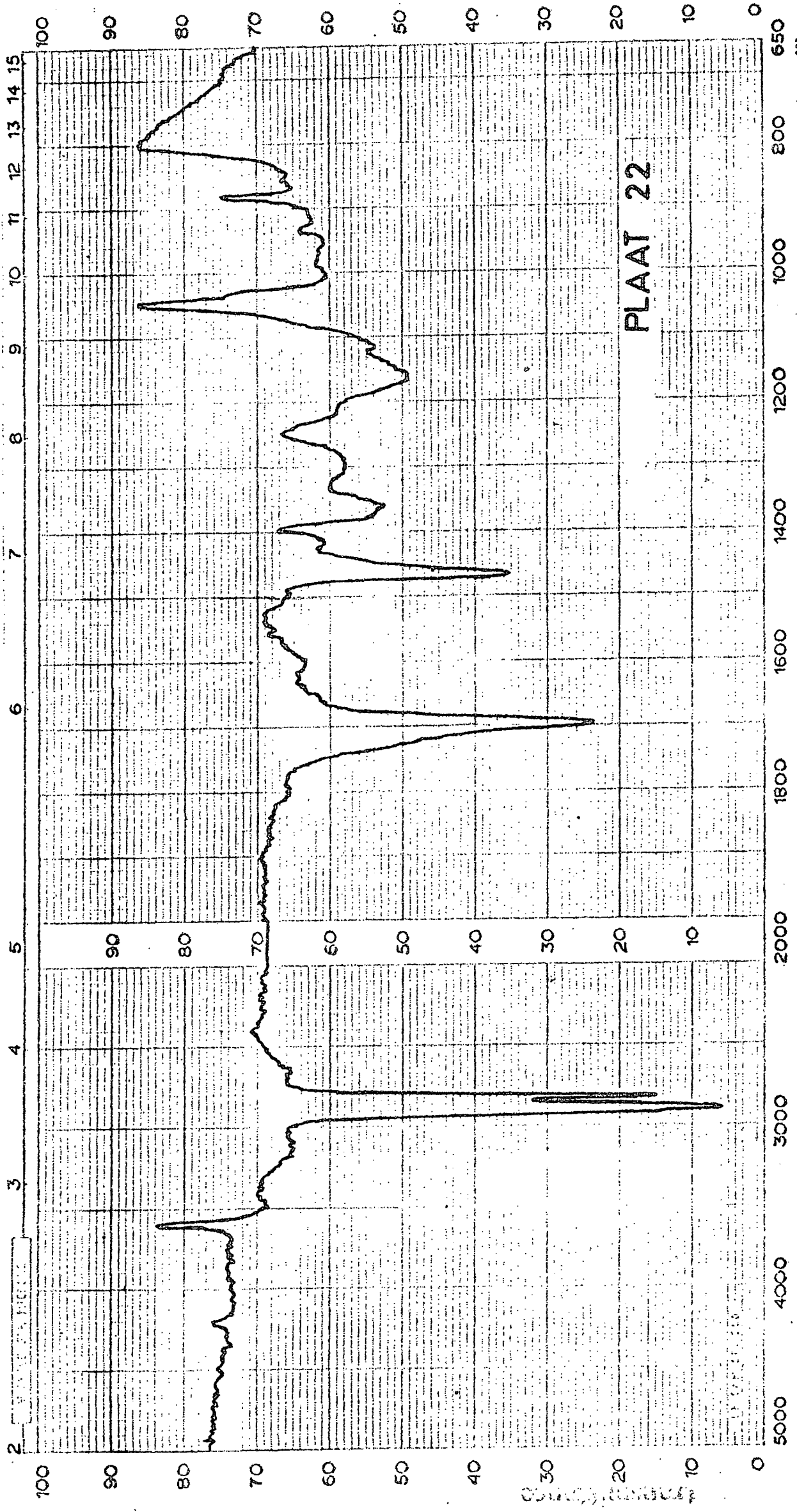




PLAAT 21

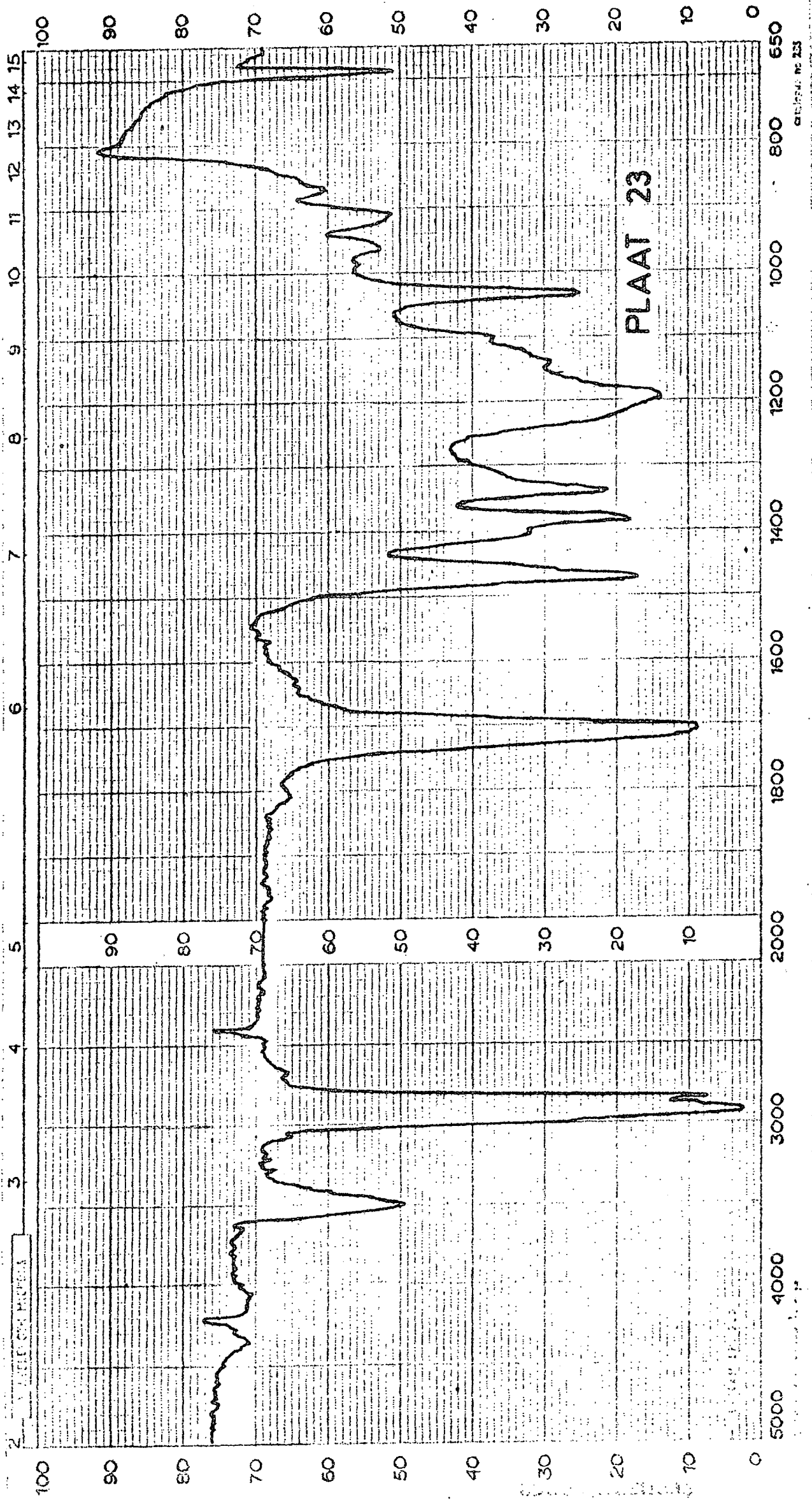
UNICAM SP. 203

catalogue no 215

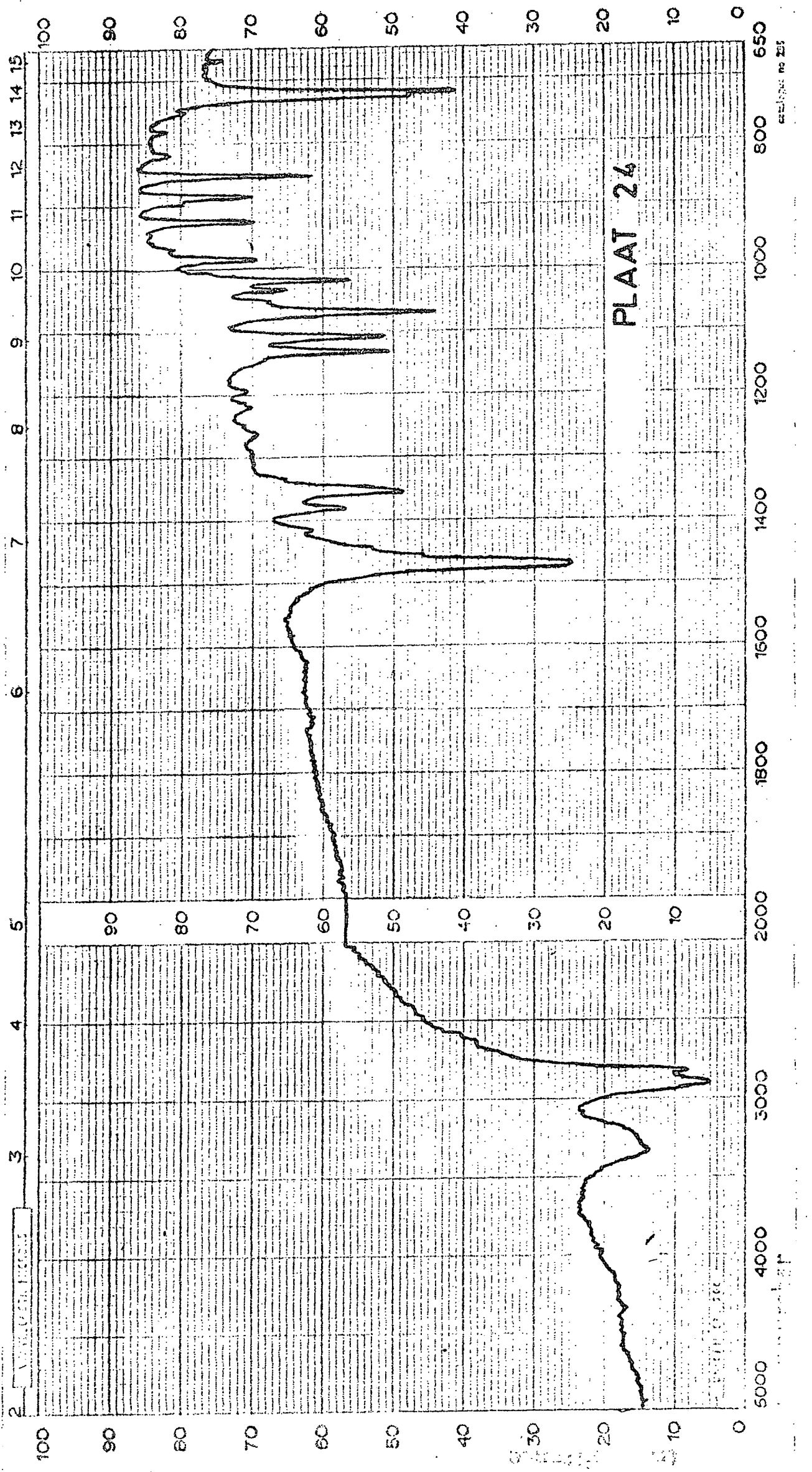


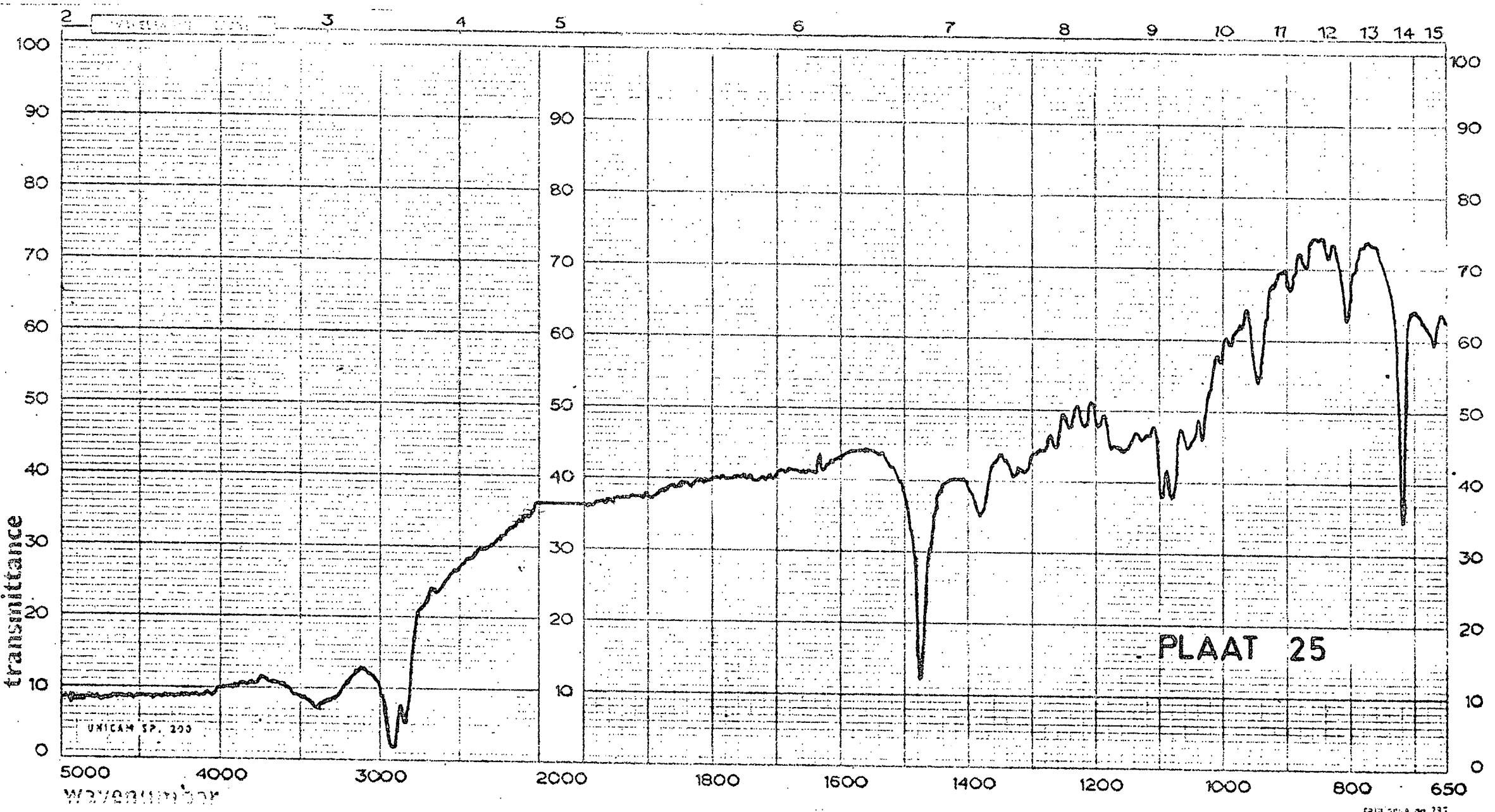
65000-223

0 30 40 50 60 70 80 90 100



GEW. NO. 233

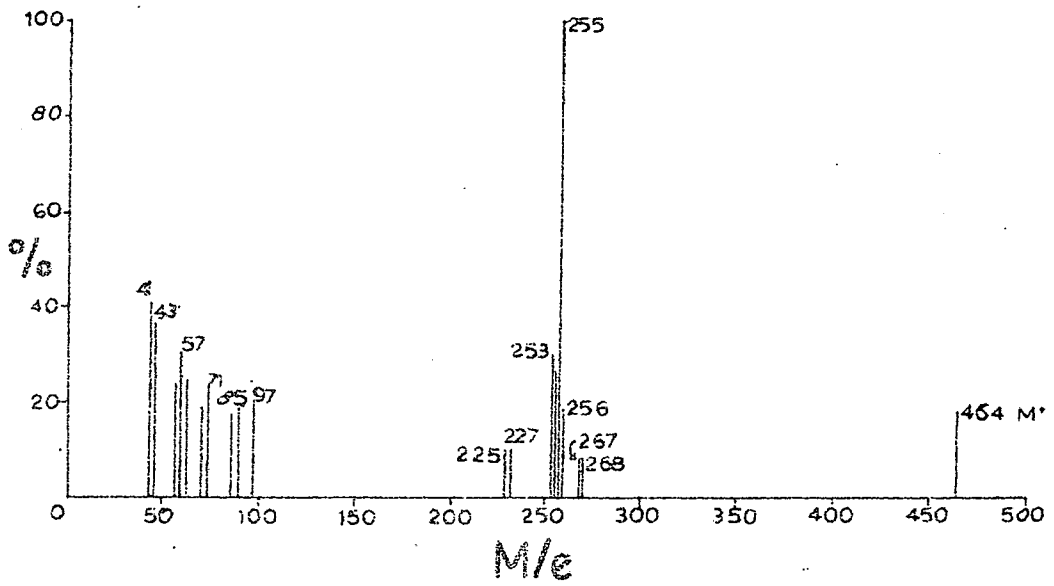




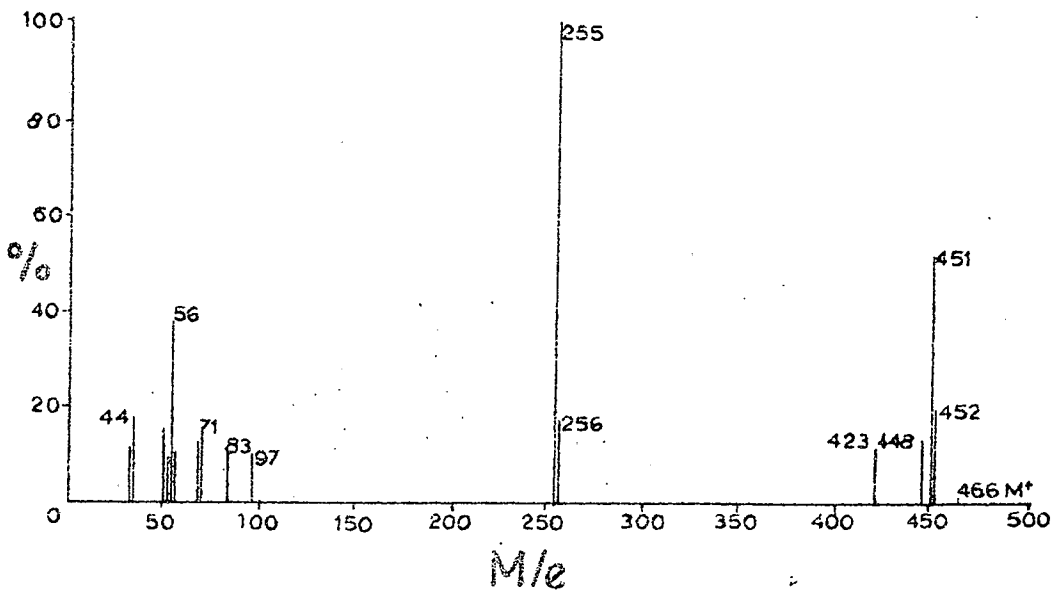
PLAAT.NAAM.

- 1 16-Metiel-15,16-epoksihentriakontaan.
- 2 16-Metielhentriakontan-16-ol.
- 3 16-Metielhentriakontan-15-oon.
- 4 16-Metielfdotriakont-16-en-15-ol.
- 5 16-Metielfdotriakont-16-en-15-oon.
- 6 16-Metielfdotriakontan-15-oon.
- 7 16-Metielfdotriakontan-15-ol.
- 8 16-Metielhentriakont-15-en-14-ol.
- 9 16-Metielhentriakontan-14-ol.
- 10 Heptadekan-2-oon.
- 11 16-Metielhentriakontan-15-ol.
- 12 16-Metielhentriakont-16-en-15-oon.
- 13 16-Metielhentriakont-16-en-15-ol.
- 14 16-Metielhentriakontan-15-oon.
- 15 16-Metielhentriakont-16-en-15-ol.
- 16 16-Metielhentriakontan-15-ol.
- 17 16-Metielhentriakont-16-en-15-oon.
- 18 16-Metielhentriakontan-15-oon.
- 19 16-Metielhentriakontan-15-oon.
- 20 16-Metielhentriakontan-15-ol.
- 21 16-Metielhentriakont-15-en-14-ol en B.
- 22 16-Metiel-15,16-epoksihentriakontaan.
- 23 Heptadekan-2-oon.
- 24 16-Metielhentriakont-16-en-15-ol.
- 25 16-Metielhentriakontan-15-oon.
- 26 16-Metielhentriakontan-15,16-diol.

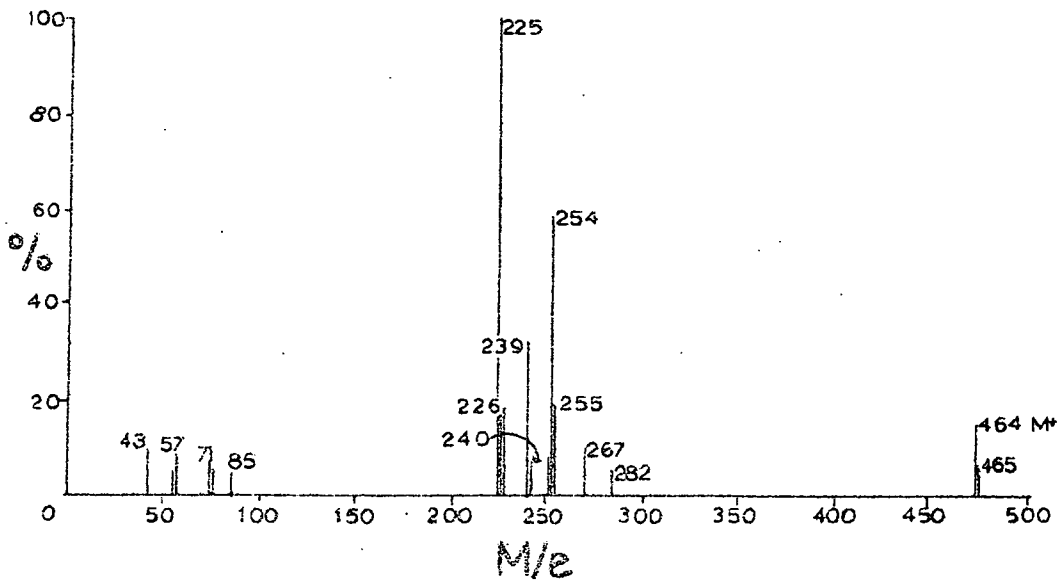
PLAAT 1



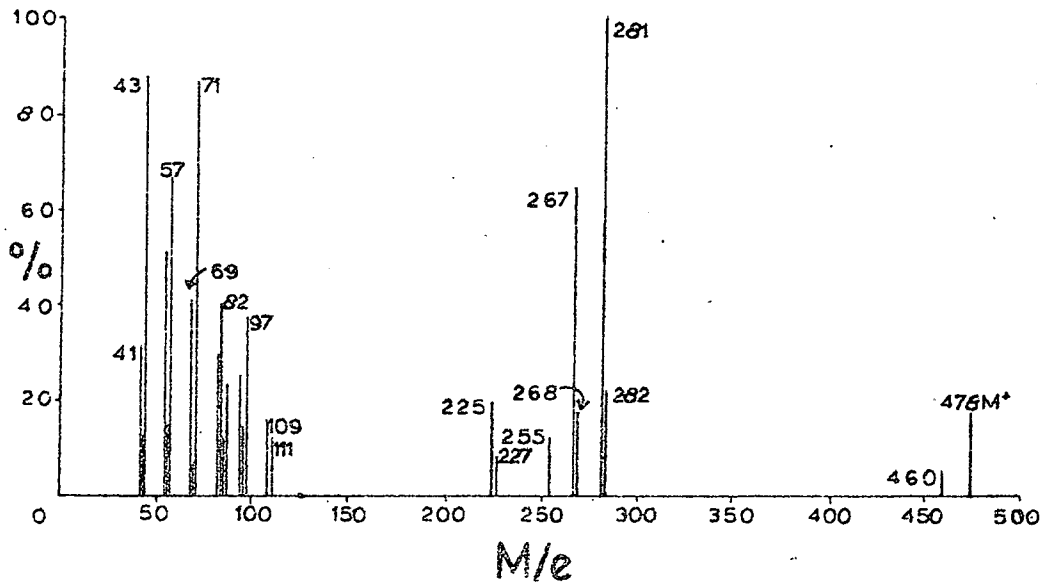
PLAAT 2



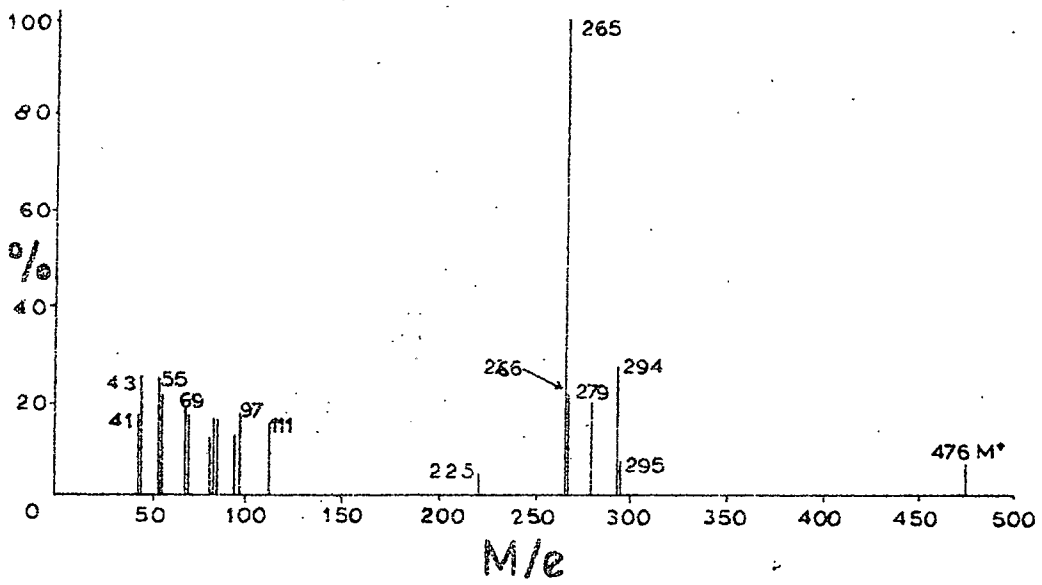
PLAAT 3



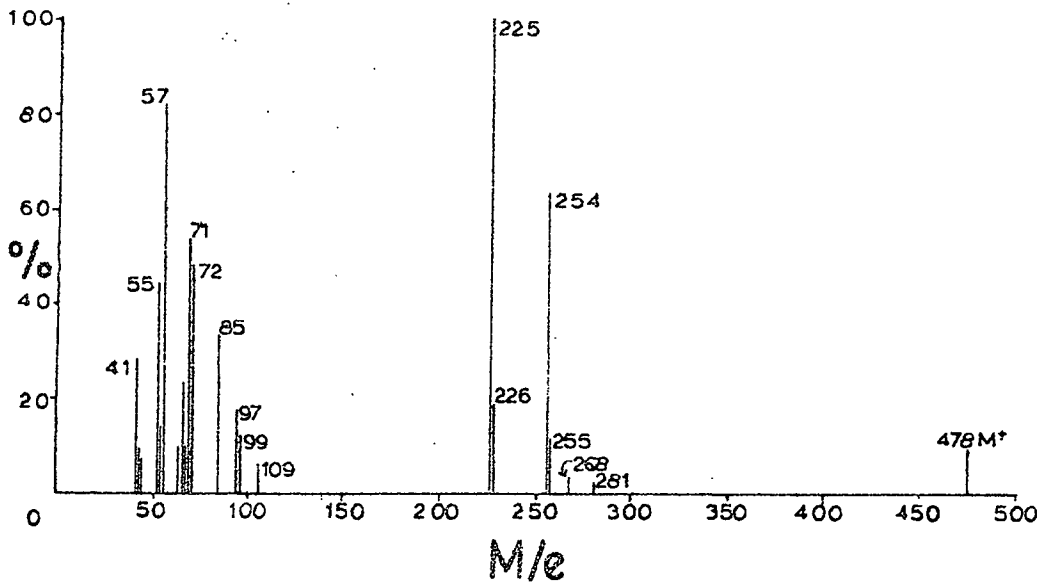
PLAAT 4



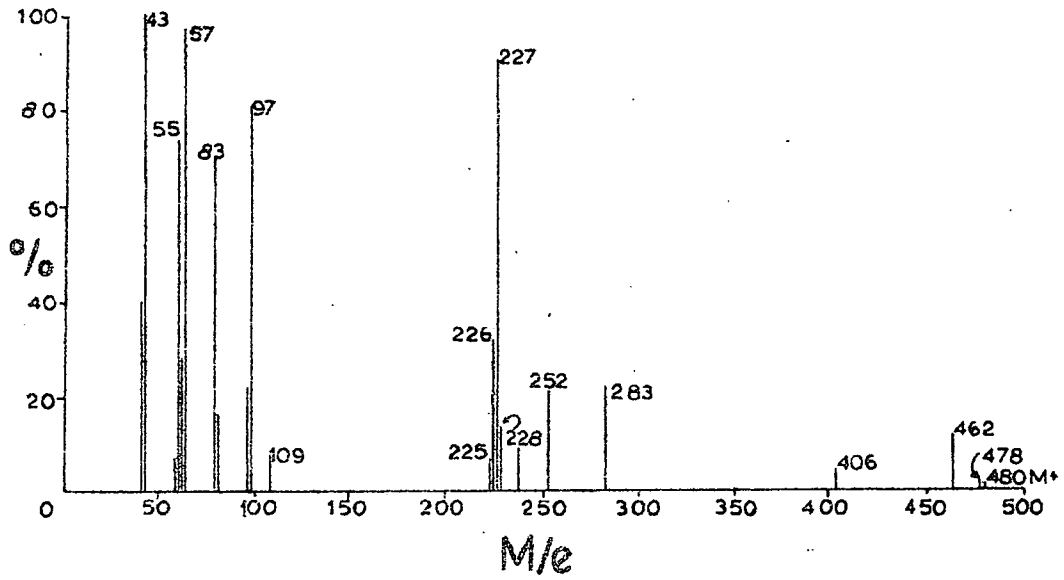
PLAAT 5



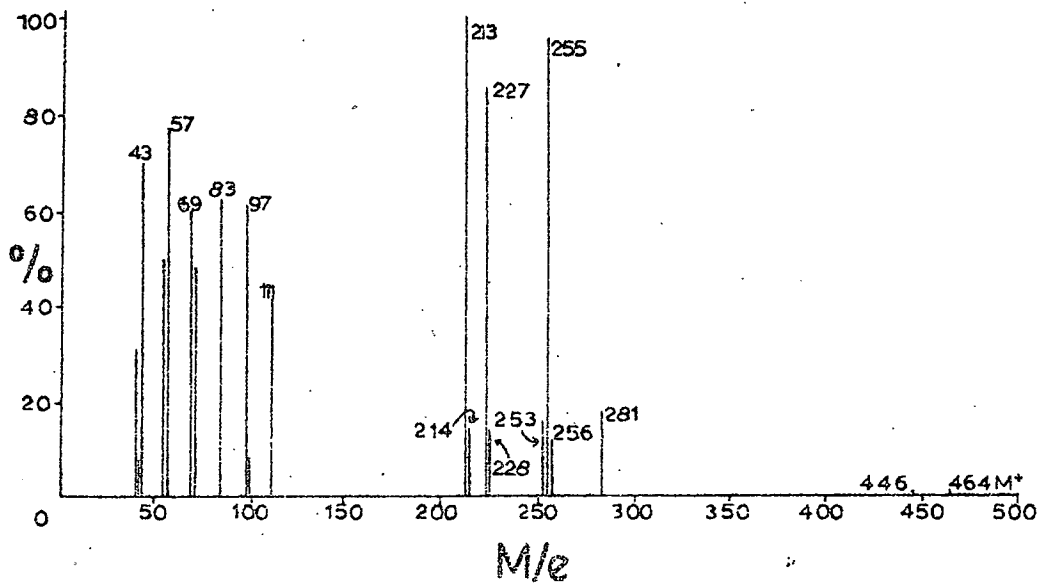
PLAAT 6



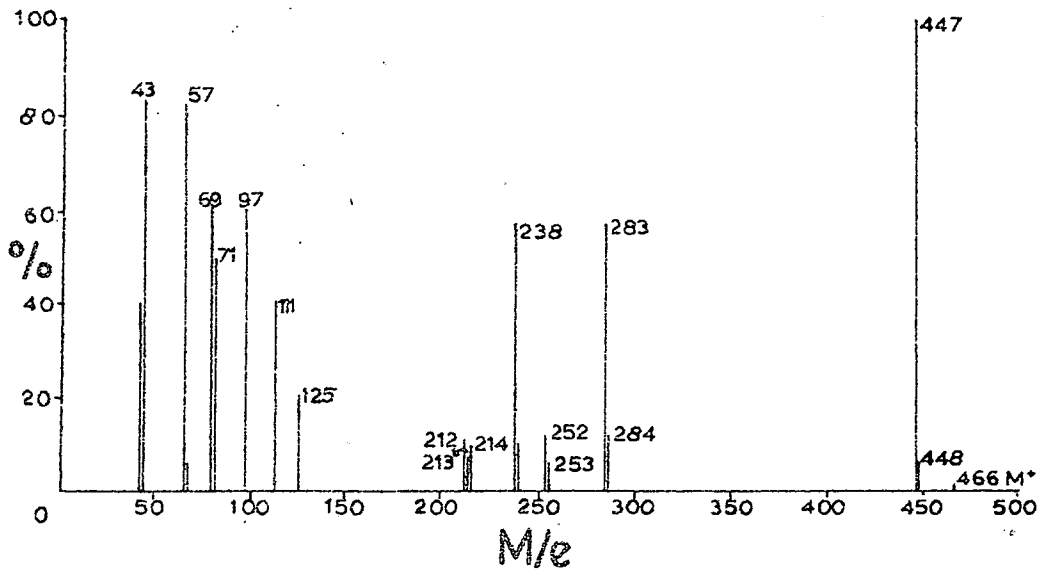
### PLAAT 7



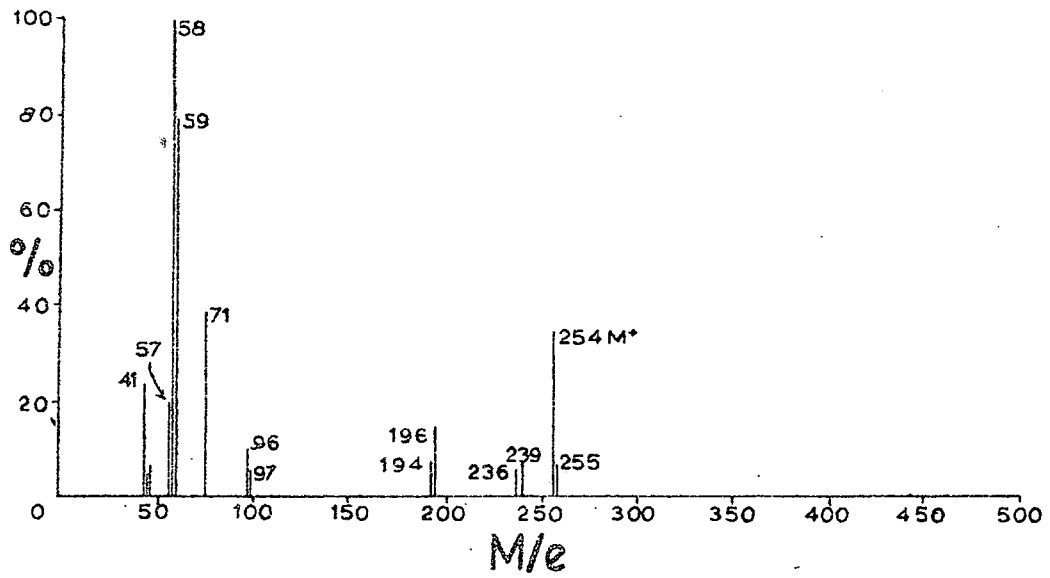
### PLAAT 8



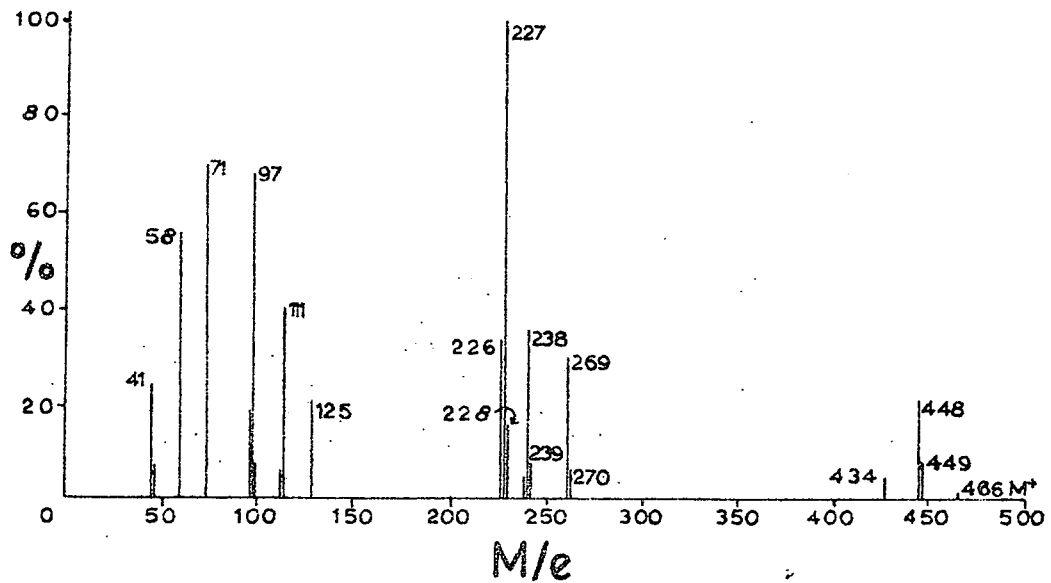
### PLAAT 9



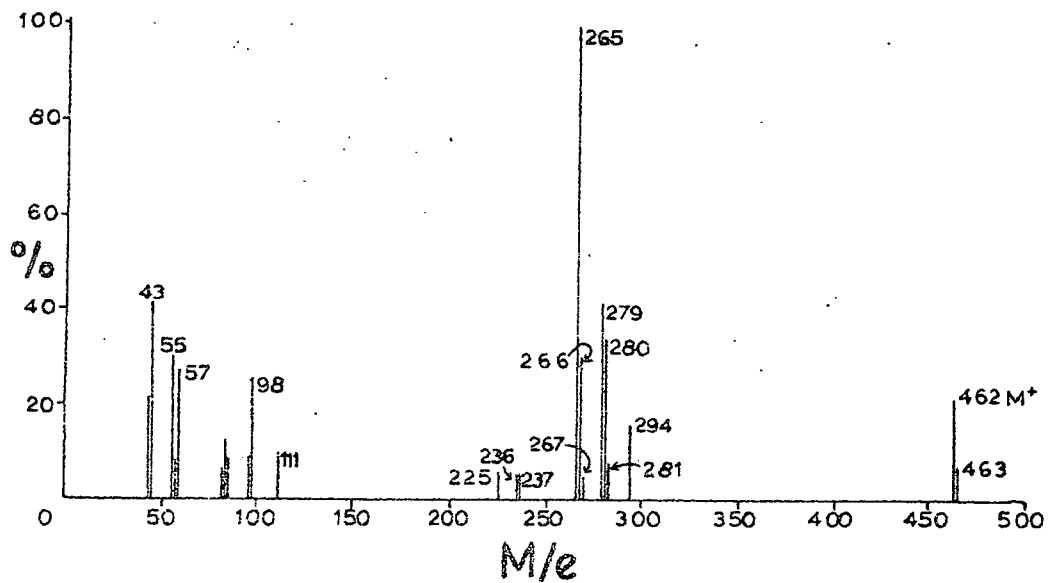
### PLAAT 10



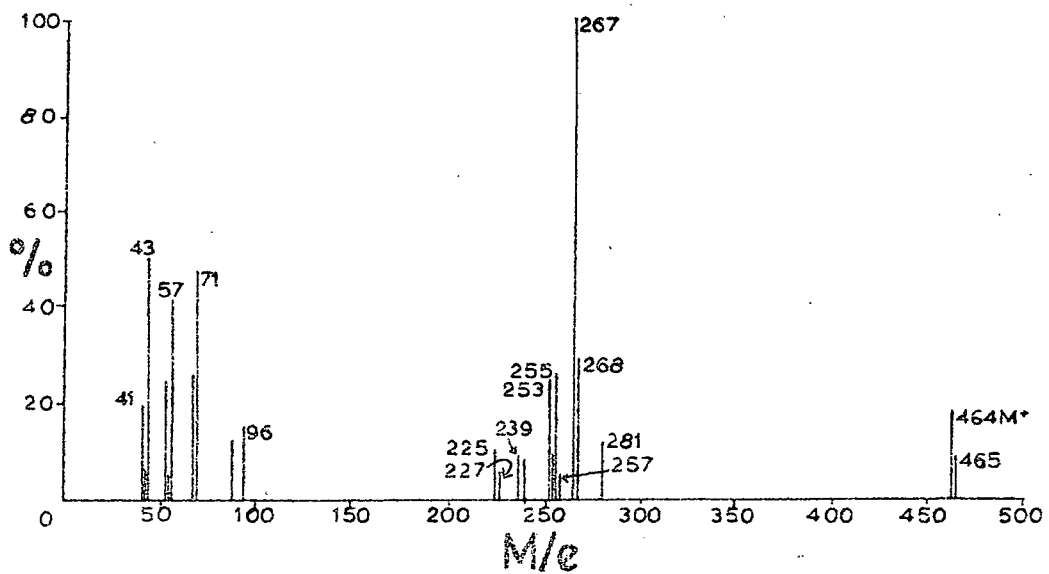
### PLAAT 11



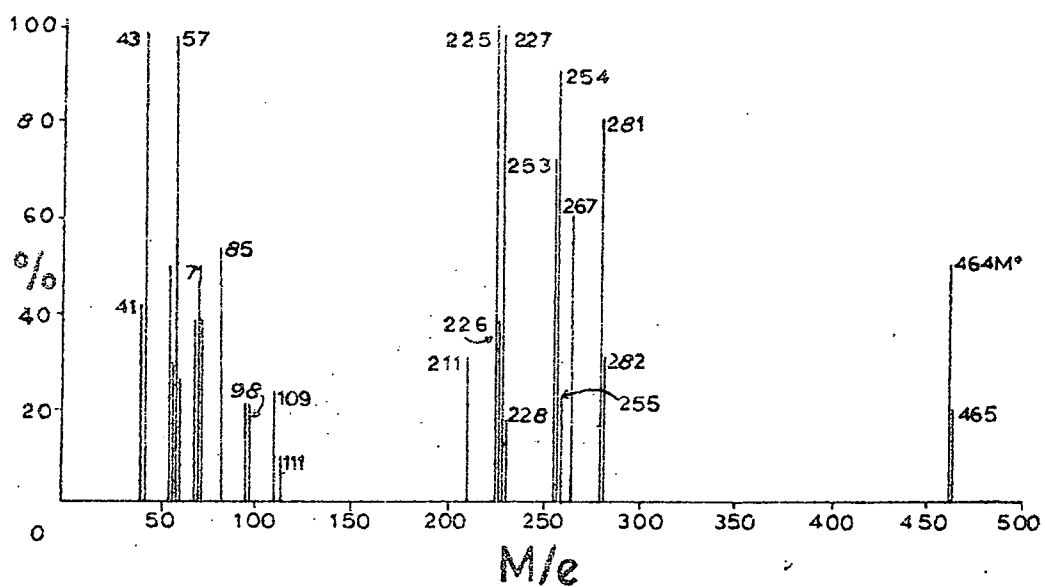
### PLAAT 12



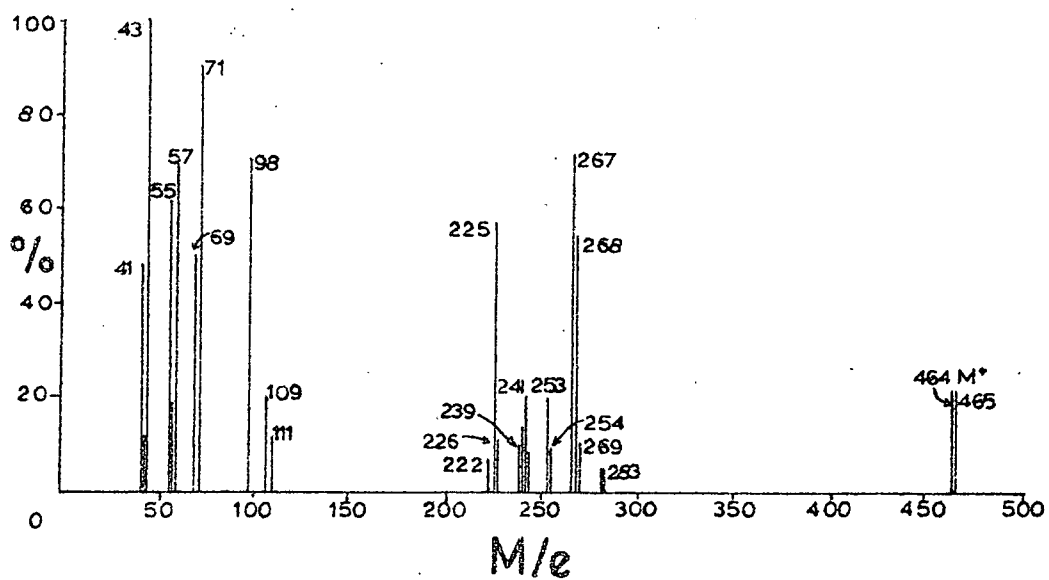
### PLAAT 13



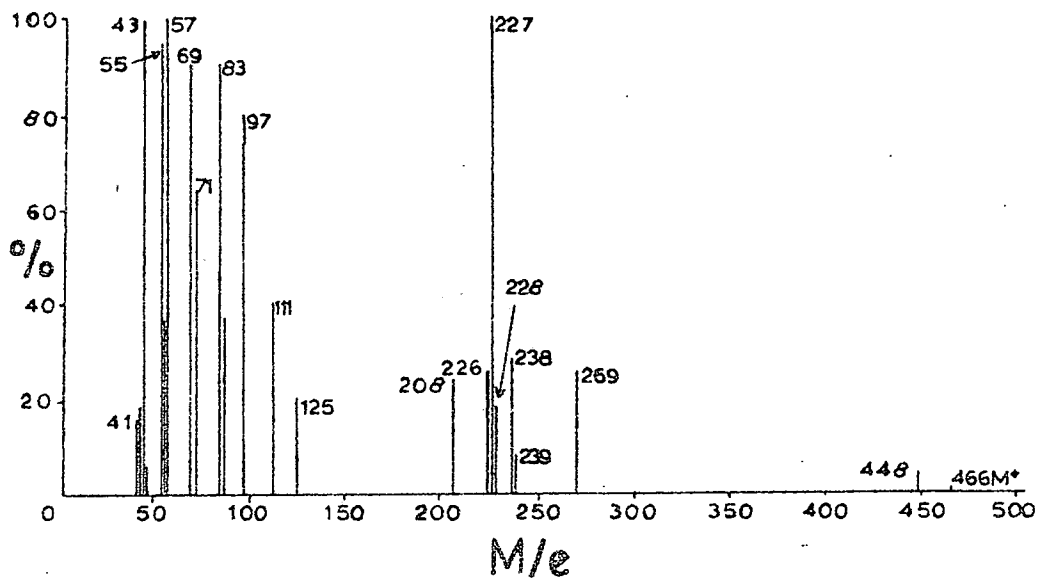
### PLAAT 14



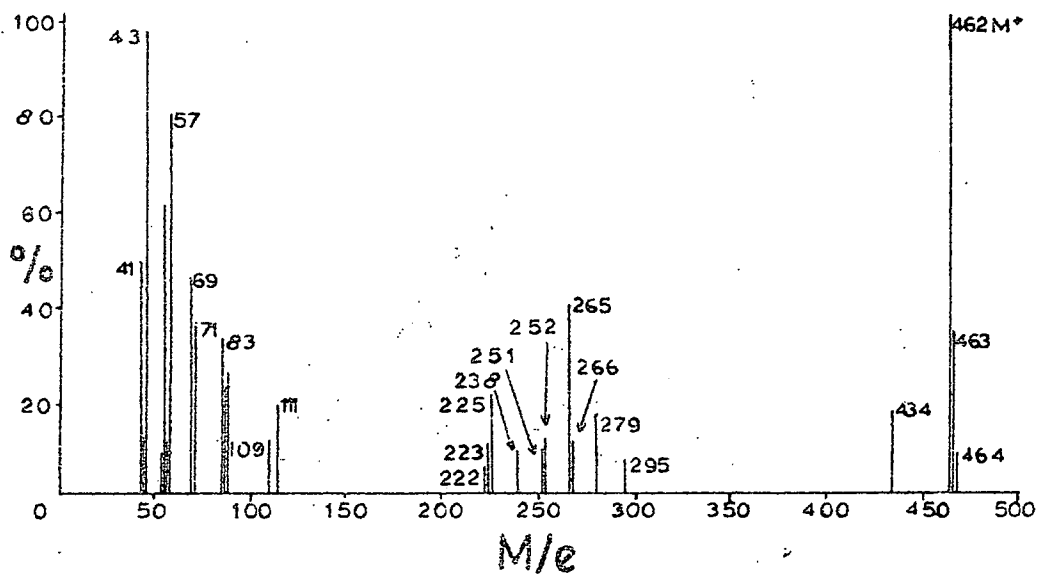
### PLAAT 15



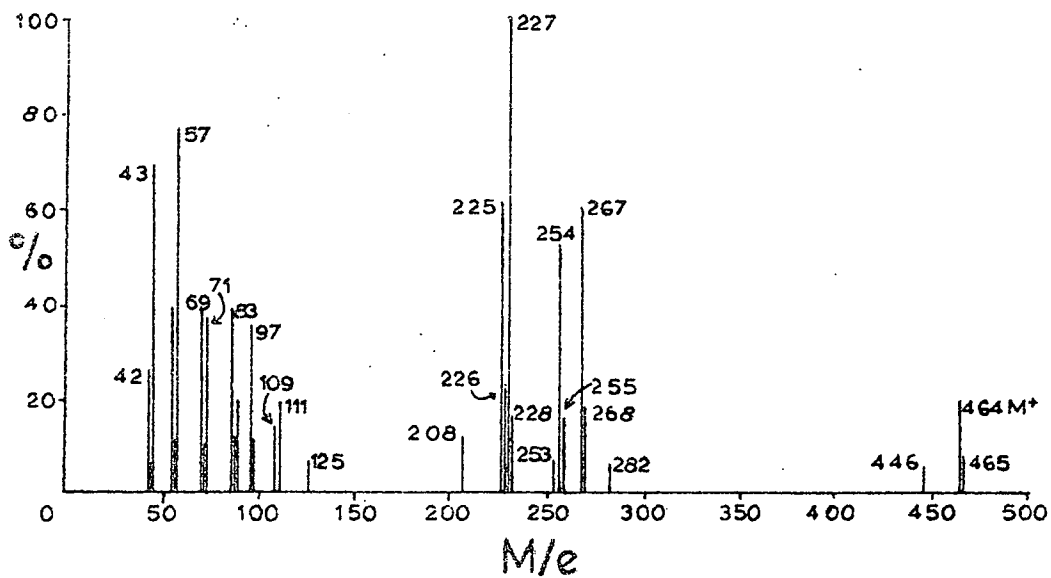
### PLAAT 16



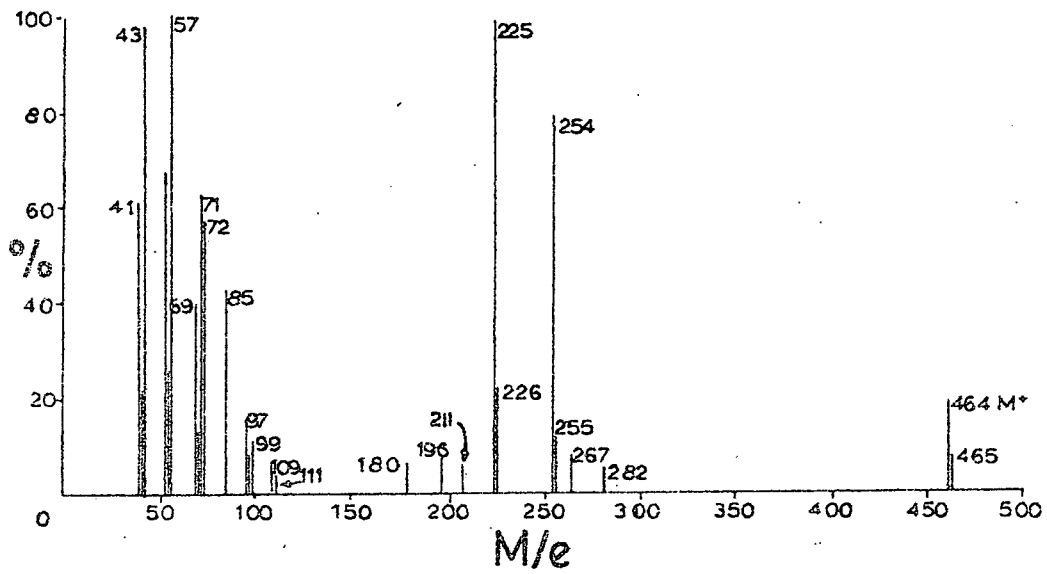
### PLAAT 17



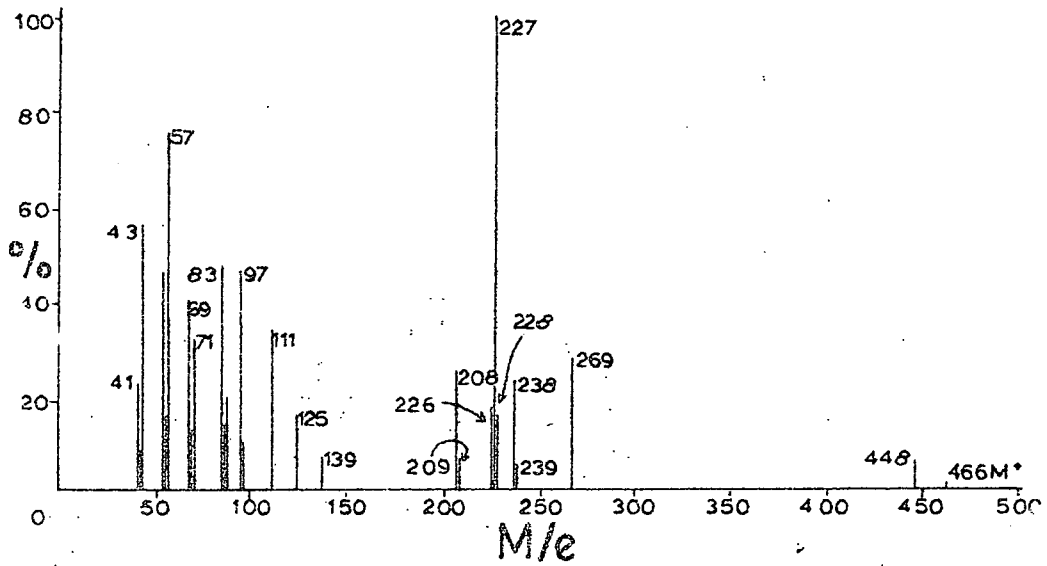
### PLAAT 18



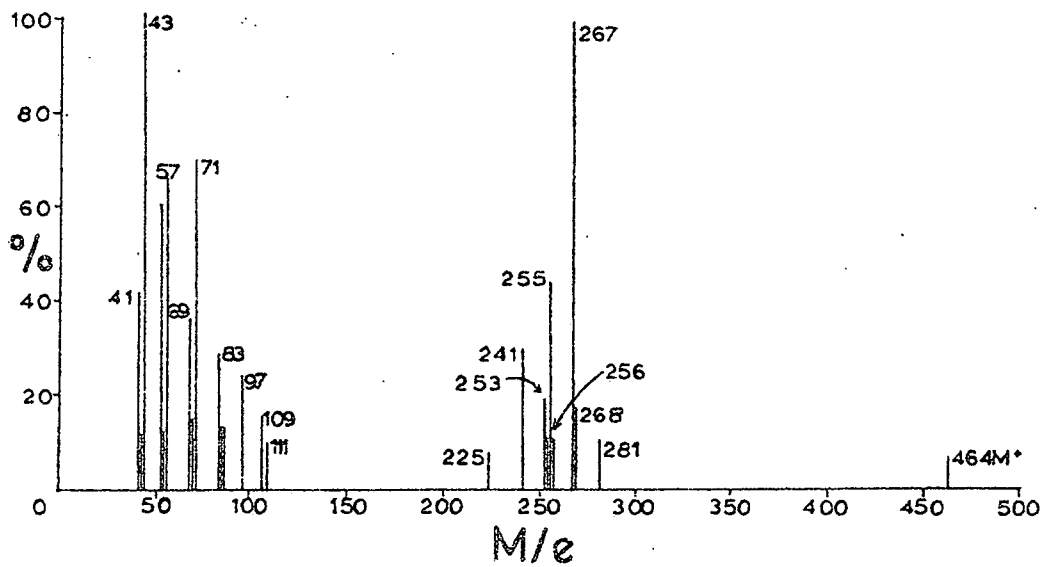
### PLAAT 19



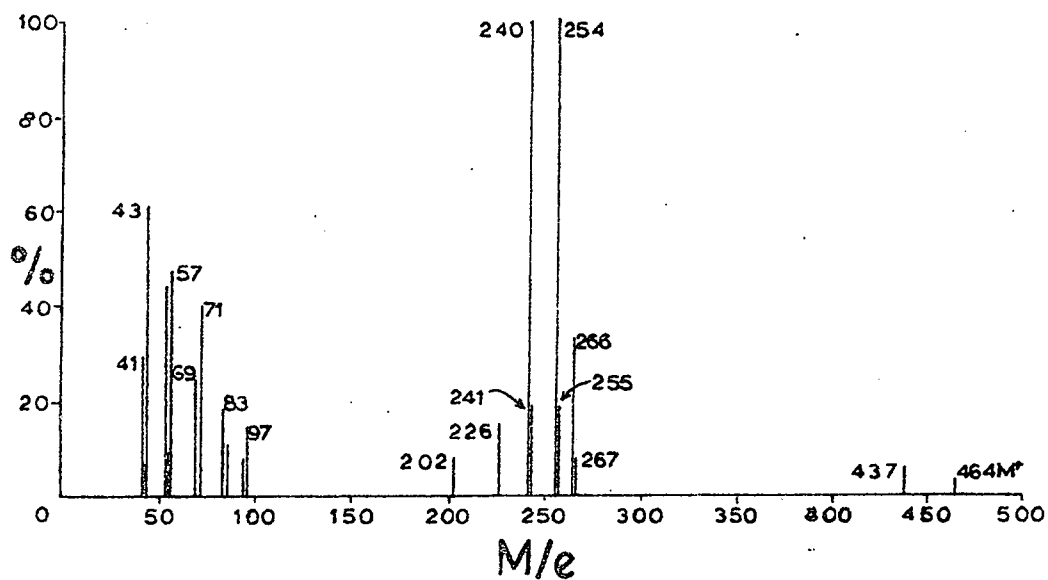
### PLAAT 20



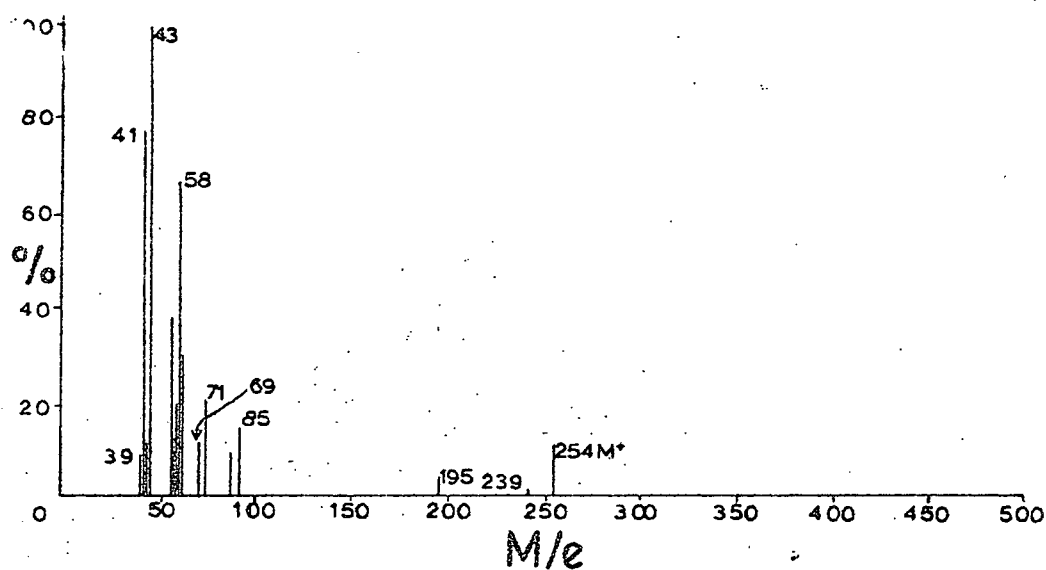
### PLAAT 21



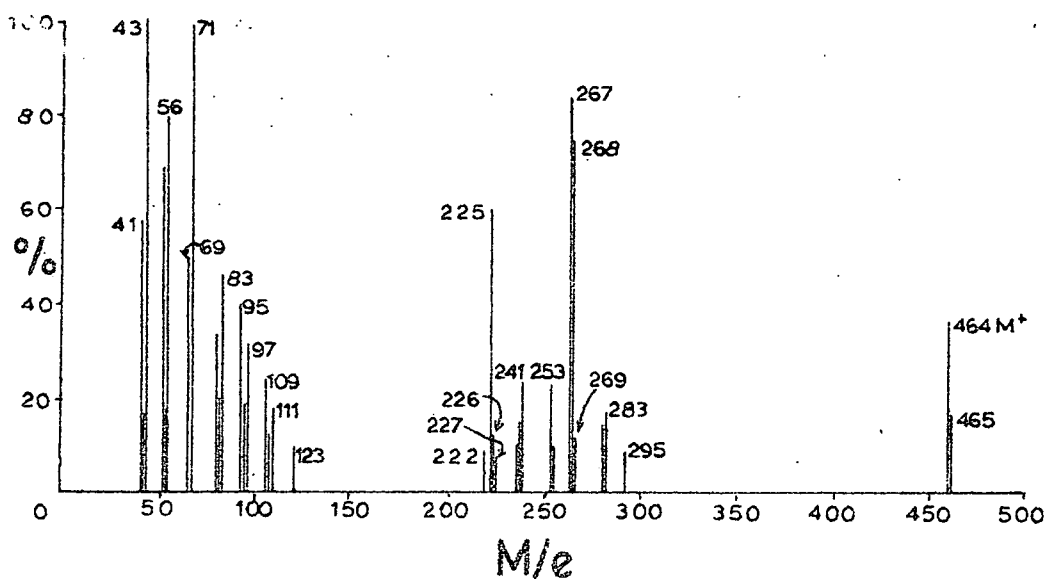
### PLAAT 22



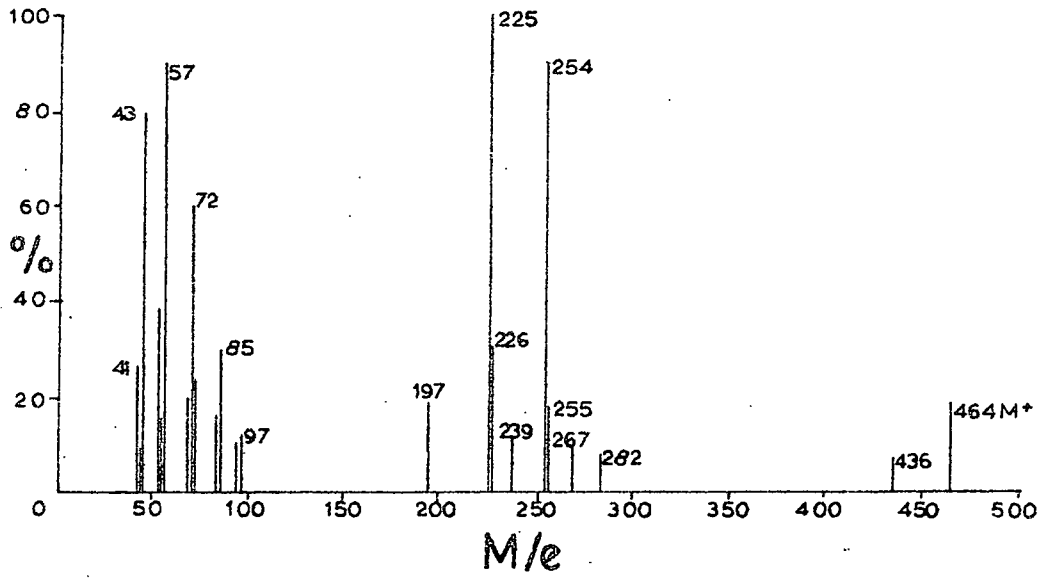
### PLAAT 23



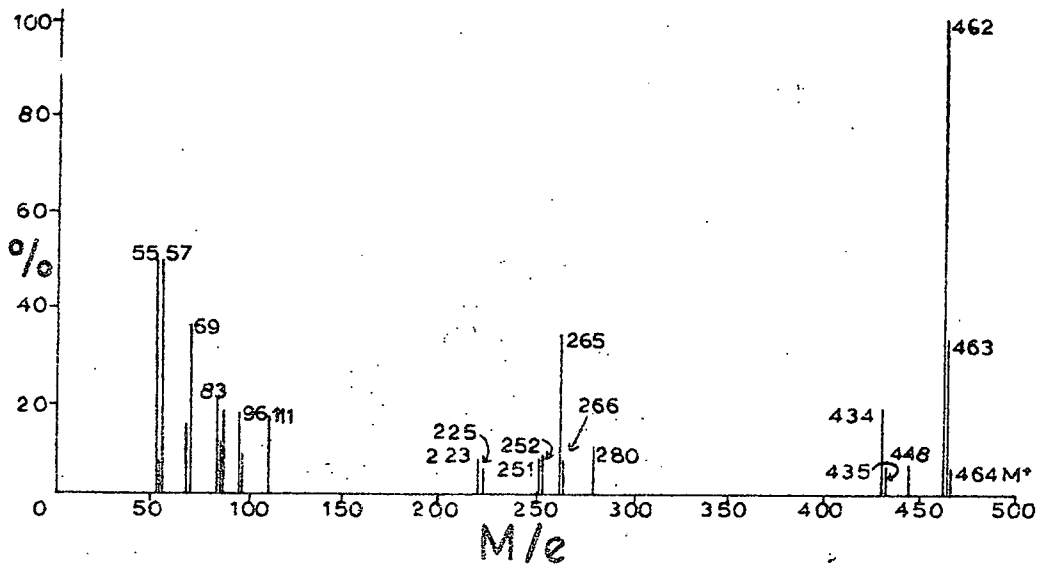
### PLAAT 24



# PLAAT 25



# PLAAT 26



## BIBLIOGRAFIE

1. W.A. Waters. Mechanisms of Oxidation of Organic Compounds. Methuen and Co. Ltd., London (1964).
2. C.E. Frank. Chem. Revs. 46, 155, (1950).
3. W.A. Waters. „Mechanisms of Oxidation“ in Ann. Repts. on Progress. Chem. (Chem. Soc. London) 42, (1948).
4. J.P. Wibaut en A. Strang. K. Ned. Akad. Wetench. 55B, (1952).
5. A.D. Walsch. Trans Faraday Soc. 43, 297, (1947).
6. E.H. Farmer et al. J. Amer. Soc. 121, (1942).
7. C.E. Frank. Chem. Revs. 46, 160, (1950).
8. W.F. Brill. J. Amer. Chem. Soc. 85, 141, (1963).
9. E.H. Farmer, G.F. Bloomfield, A. Sumdralingam en D.A. Sutton. Trans. Faraday Soc. 38, 348, (1942).
10. C.E. Swift en F.G. Dollear. J. Amer. Chem. Oil Chem. Soc. 25, 52, (1948).
11. E.G.E. Hawkins en D.C. Quin. J. Appl. Chem. 6, 1, (1956).
12. I.L. Finar. Organic Chemistry Vol. I (3de uitgawe) Longmans (1959).
13. C.A. 51, 9517(d), (1957).
14. E. Braude, R.P. Linstead en K.P. Wooldridge. J. Chem. Soc. 3070, (1956).
15. J.W. Findley, D. Swern en J.T. Scanlan. J. Amer. Chem. Soc. 67, 412, (1945).
16. H. Budzikiewicz, C. Djerassie, D.H. Williams. Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds. Holden-Day, San Francisco, (1964).
17. K. Bieman. Mass Spectrometry. McGraw-Hill. (1962).
18. L.F. Fieser and M. Fieser. Organic Chemistry (3de uitgawe) Reinhold Publishing Corporation, New York, (1956).

19. D.W. Goheen en W.R. Vaughan. J. Org. Chem. 20, 1016, (1955).
20. F.D. Gunstone. Advances in Organic Chemistry, Vol. I Interscience Publishers, Inc. New York (1960).
21. R. Criege, B. Marchand en H. Wannowins. Ann. 550, 99, (1942).
22. M.K. Hargreaves en P.J. Richardson. J. Chem. Soc. 3823, (1957).
23. E.J. Eisenbraun. Organic Synthesis, Vol. 45, 48. John Wiley and Sons, Inc. (1965).
24. H.P. Kaufmann en D.B. Spannuth. Chem. Ber. 91, 2127, (1958).
25. R. Heilman en R. Glénat. Bull. Soc. Chim. France. 1586-91, (1955).
26. R.M. Evans. Quarterly Reviews (London) 13, 61, (1959).
27. J. Attenburrow et al. J. Chem. Soc. 1094, (1952).
28. J. Cason en F.S. Prout. J. Amer. Chem. Soc. 66, 46, (1944).
29. R. Adams et al. Organic Reactions Vol.VIII John Wiley and Sons, Inc. New York. (1954).
30. L. Crombie en P.L. Whiting. J. Chem. Soc. 1569, (1963).

## SAMEVATTING

Die outoksidasie van olefiene is 'n baie bekende reaksie en baie werk is al gedoen op dié gebied, maar die studie van die outoksidasie van hoogmolekulêre verbindings het tot dusver agterweë gebly a.g.v. die probleme wat met die isolering en identifikasie van die produkte ondervind word. Die gebruikelike metodes van identifikasie soos analise, spektrofometriese en selfs gaschromatografiese metodes het by hierdie hoogmolekulêre verbindings wat laagsmeltend is en fisies min in karakter verskil, weinig praktiese betekenis. Massaspektrometrie was die fisiese tegniek wat by die analise en struktuuropklaring van die reaksieprodukte die waardevolste bydrae gelewer het.

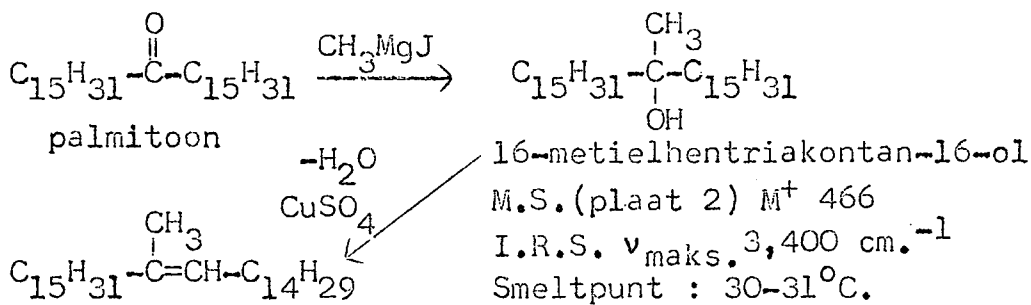
'n Hoogmolekulêre olefien is sinteties berei en aan gekataliseerde outoksidasie met molekulêre suurstof onderwerp. Onderstaande skema dui die belangrikste reaksies aan van die stowwe wat geïsoleer is. Die belangrikste waarneming is dat die aanval op die  $\alpha$ -koolstof m.b.t. die dubbelbinding en metielgroep verkry is. Alhoewel 'n epoksied geïsoleer is, kon die primêre reaksieproduk nl. die hidroperoksied nie geïsoleer word nie. Dat lg. bestaan as 'n tussenganger, word egter gestaaf deur sy sekondêre ontbindings- en reaksieprodukte as onversadigde alkohole, ketone en aldehyede wat ooreenstem met die ooreenstemmende produkte verkry deur die peroksidasie van die sintetiese koolwaterstof. Die finale bewys vir die identiteit van die gevormde oksidasieprodukte is gelewer deur te vergelyk met outentieke stowwe wat sinteties berei is.

(if)

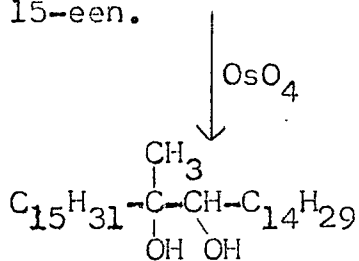
Sintese en identifikasie van die koolwaterstof

Afkortings: I.R.S. = Infrarooispektrum.

M.S. = Massaspektrum.



16-metielhentriakont-  
15-een.



16-metielhentriakontan-15,16-diol

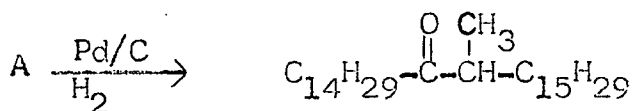
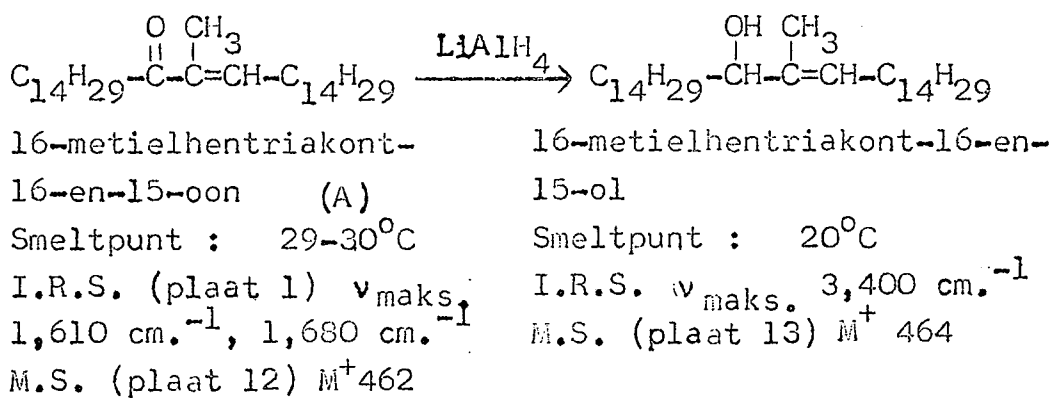
Smeltpunt : 39°C

I.R.S. (plaat 25)  $\nu_{\text{maks.}}$  3,400  $\text{cm.}^{-1}$

M.S. (plaat 26)  $\text{M}^+$  464

Oksidasieprodukte en hul identifikasie

Verbinding A



16-Metielhentriakontan-15-oon

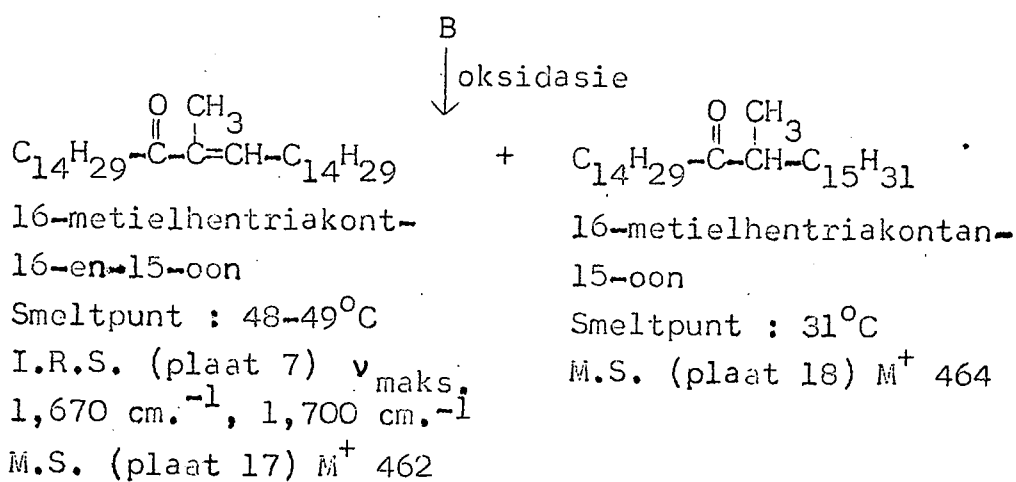
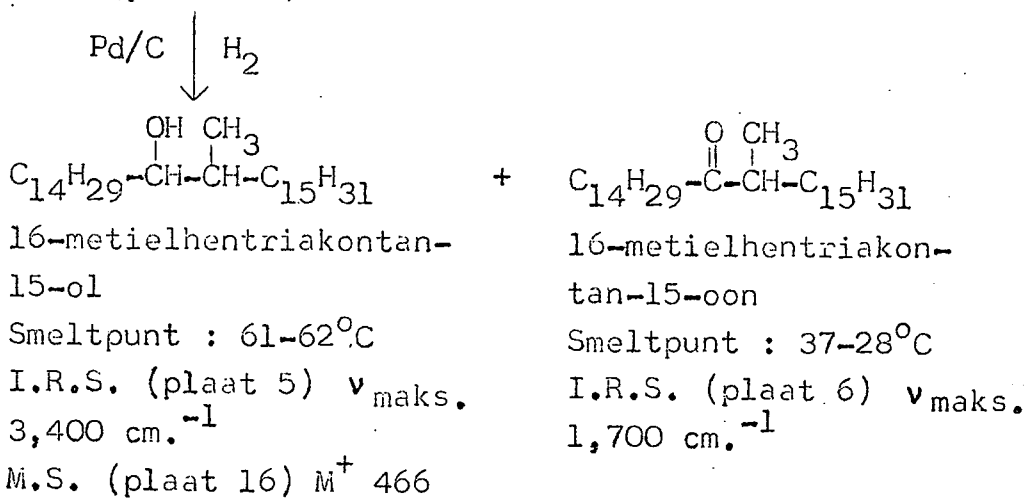
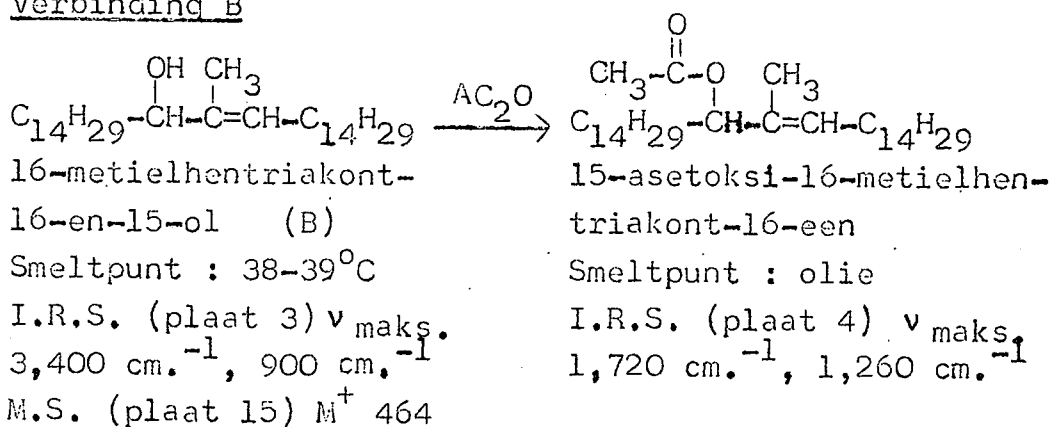
Smeltpunt : 29-31°C

I.R.S. (plaat 2)  $\nu_{\text{maks.}}$  1,700  $\text{cm.}^{-1}$

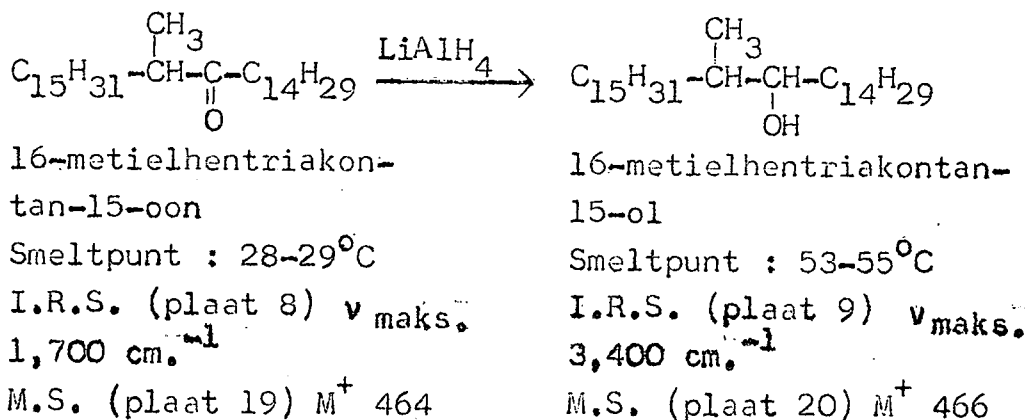
M.S. (plaat 14)  $\text{M}^+$  464

(iii)

Verbinding B

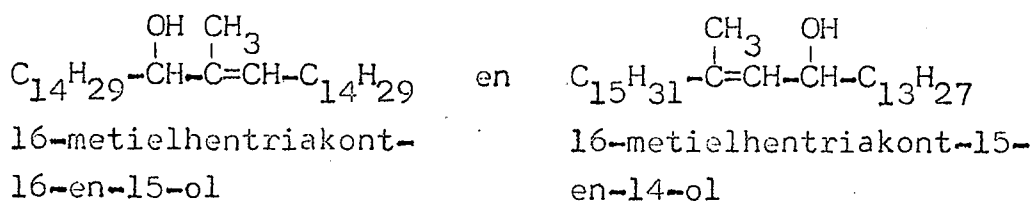


Verbinding C



(iv)

Verbinding D

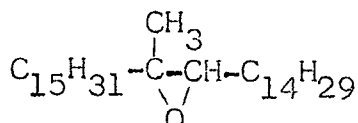


Smeltpunt : 20°C

I.R.S. (plaat 10)  $\nu_{\text{maks.}} 3,400 \text{ cm.}^{-1}$

M.S. (plaat 21)  $M^+$  464

Verbinding E



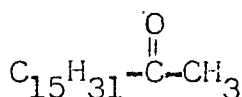
16-metiel-15,16-epoksihentriakontaan

Smeltpunt: 20°C

I.R.S. (plaat 11)  $\nu_{\text{maks.}} 920 \text{ cm.}^{-1}$

M.S. (plaat 22)  $M^+$  464

Verbinding F



Heptadekan-2-oon

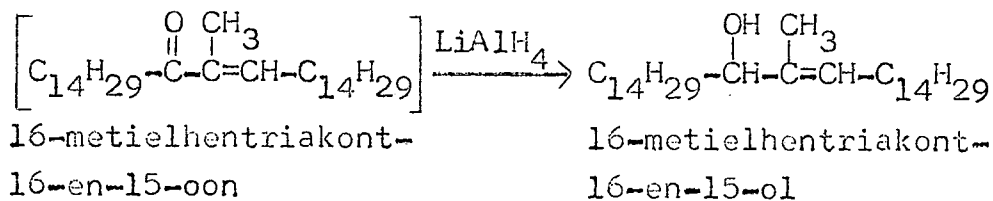
Smeltpunt : 38-40°C

I.R.S. (plaat 12)  $\nu_{\text{maks.}} 1,700 \text{ cm.}^{-1}$

M.S. (plaat 23)  $M^+$  254

Verbinding G

Moontlik:



Smeltpunt : 39°C

I.R.S. (plaat 13)

$\nu_{\text{maks.}} 1,680 \text{ cm.}^{-1}$

M.S.  $M^+$  462

Smeltpunt : 20°C

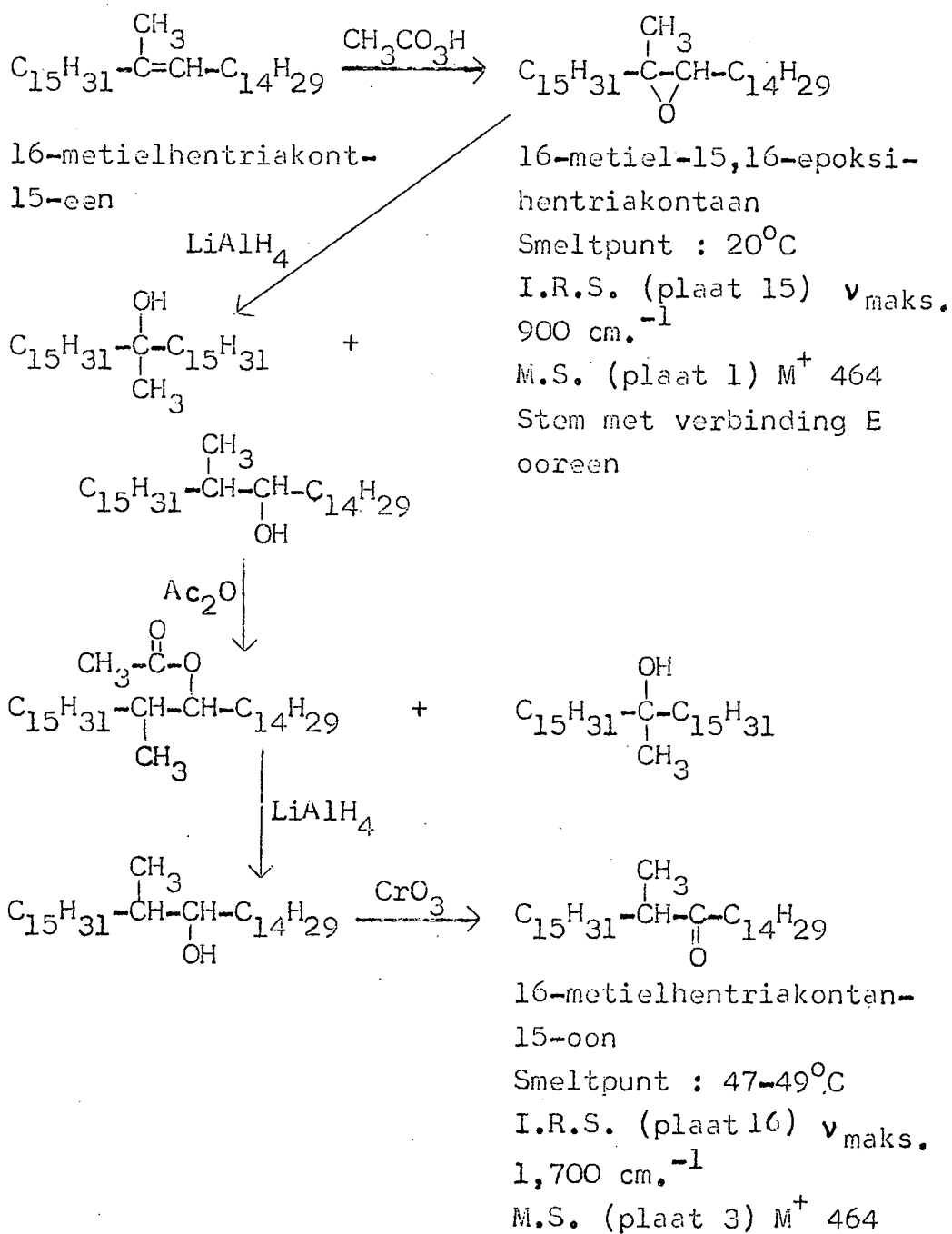
I.R.S. (plaat 14)  $\nu_{\text{maks.}}$

$1,100 \text{ cm.}^{-1}, 1,260 \text{ cm.}^{-1}$

M.S. (plaat 24)  $M^+$  464

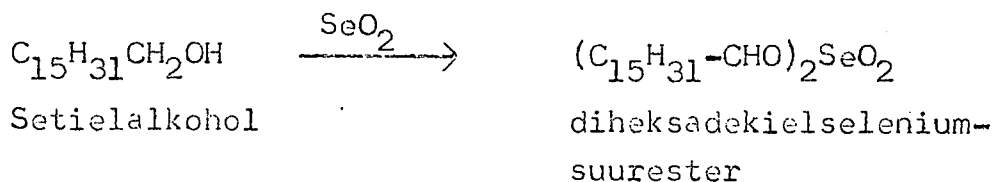
(v)

Sintese van verbindings C en E

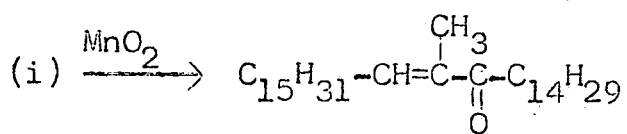
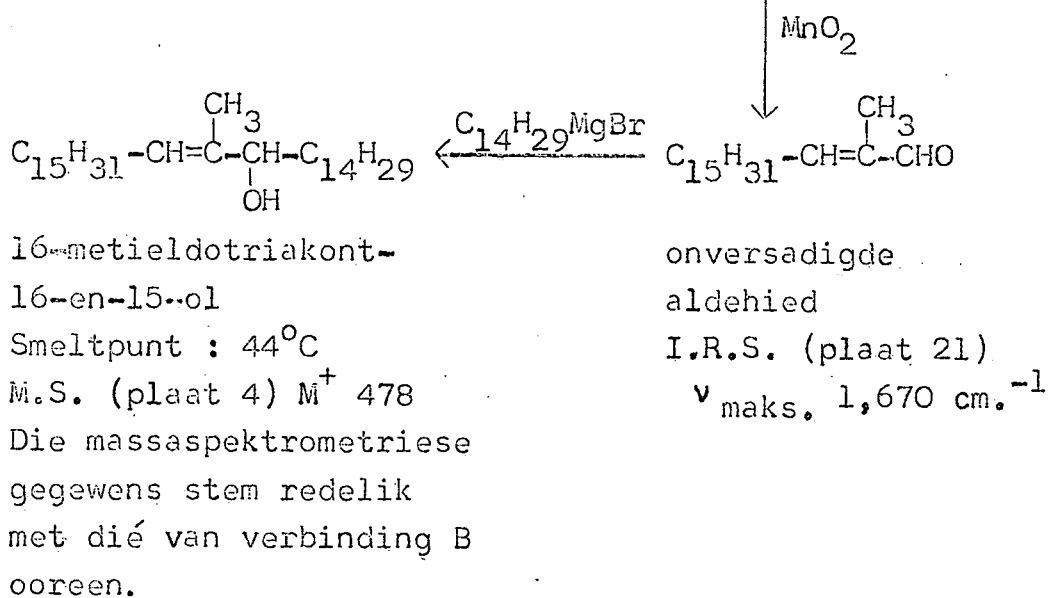
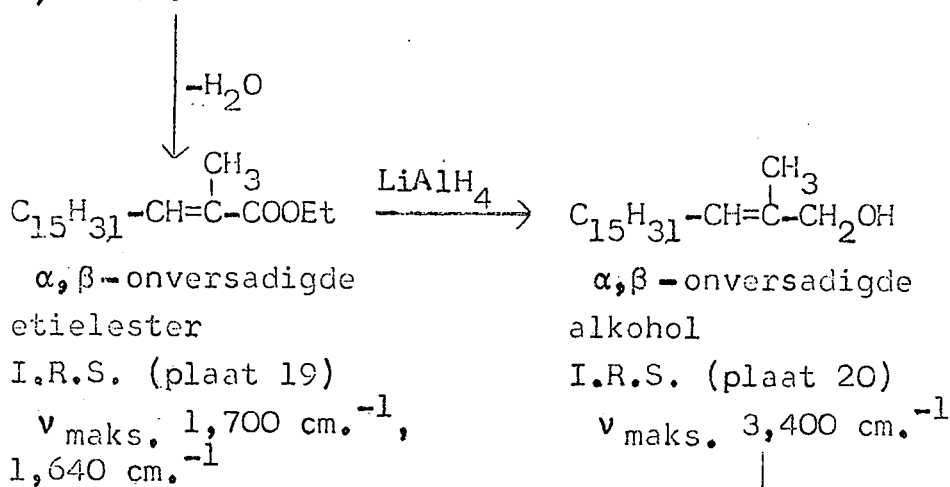
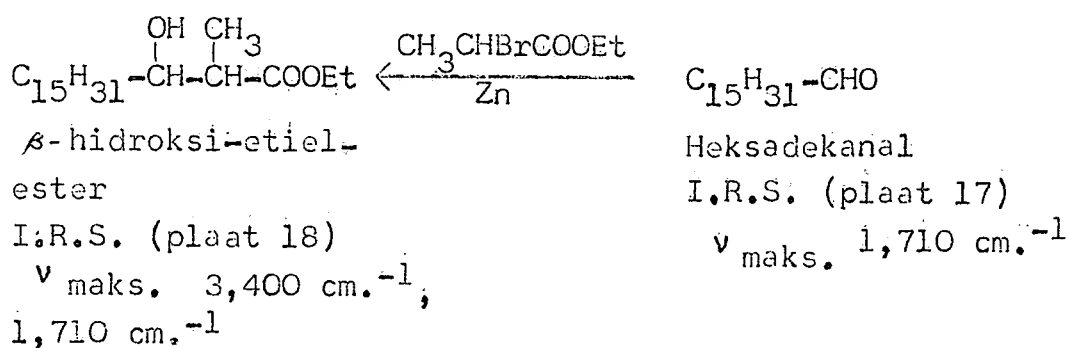


Daar is ook probeer om die struktuurverwantskap van verbinding B massaspektrometrie te bewys deur vergelyking met sintetiese ekwivalente:

Die sintese van 16-Metieldomtriakont-16-en-15-ol



(vi)



16-metioldotriakont-16-en-15-oon

Smeltpunt : 42°C

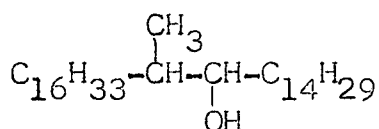
M.S. (plaat 5)  $\text{M}^+$  476

Dié gegewens stem ooreen met dié van  
die onversadigde ketoon verkry uit  
verbinding B se oksidasie

(vii)

(ii)  $\text{H}_2$  Pd/C

gelyktydige hidre-  
ring en dehidrering

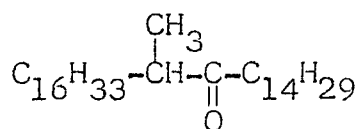


16-metiieldotriakon-  
tan-15-ol

Smeltpunt :  $62^\circ\text{C}$

M.S. (plaat 7)  $\text{M}^+$  480

Die massaspektrome-  
triese gegewens stem  
goed ooreen met dié  
van die versadigde  
alkohol verkry uit B  
se hidrering (plaat 16)

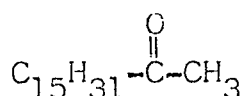
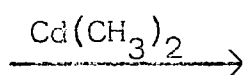
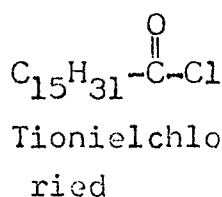


16-metiieldotriakontan-  
15-oon

Smeltpunt :  $38^\circ\text{C}$

M.S. (plaat 6)  $\text{M}^+$  478

Die sintese van 16-metielhentriakont-15-en-14-ol



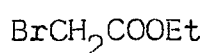
heptadekan-2-oon

Smeltpunt :  $20^\circ\text{C}$

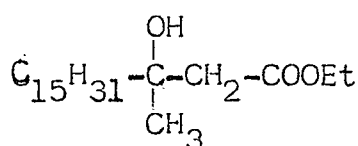
I.R.S. (plaat 22)  $\nu$  maks.  
 $1,700 \text{ cm.}^{-1}$

M.S. (plaat 10)  $\text{M}^+$  254

Stem ooreen met verbin-  
ding F (plaat 23)

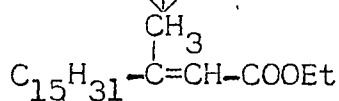
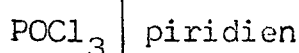


Zn



$\beta$ -hidroksi-etielester

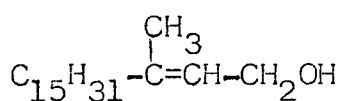
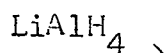
I.R.S. (plaat 23)  $\nu$  maks.  $3,500 \text{ cm.}^{-1}$ ,  $1,700 \text{ cm.}^{-1}$



$\alpha, \beta$ -onversadigde  
etielester

I.R.S. (plaat 19)

$\nu$  maks.  $1,640 \text{ cm.}^{-1}$   
 $1,700 \text{ cm.}^{-1}$

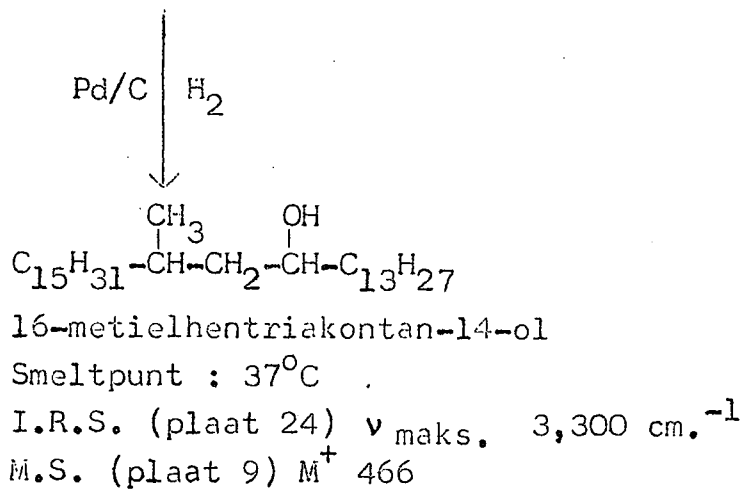
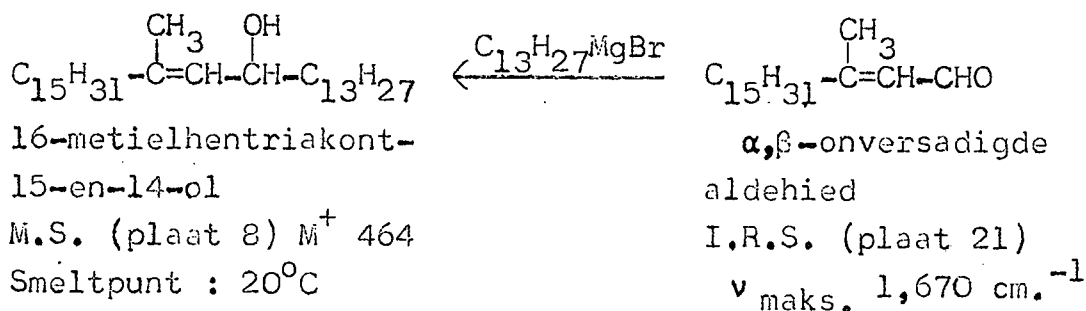


$\alpha, \beta$ -onversadigde  
alkohol

I.R.S. (plaat 20)  $\nu$  maks.  
 $3,400 \text{ cm.}^{-1}$



(viii)



Die massaspektrometriese brekingspatrone het egter nie met dié van die onversadigde alkohol (verbinding B) en die versadigde alkohol verkry deur B se hidrering, ooreengestem nie.

## DANKBETUIGINGS

Die skrywer wil hiermee sy opregte dank en waardering betuig aan:

Prof. C.v.d.M. Brink vir sy leiding en raad gedurende die afgelope vyf jaar.

Mnr. J.M. Steyn vir sy hulp en bystand gedurende die ondersoek.

Mnr. A.G.S. Gous vir sy besondere hulp, aanmoediging en bystand asook dié van sy eggenote.

Die Staatsdienskommissie vir die toekenning van 'n beurs-lening vir voorgraadse studie.

Die W.N.N.R. vir die toekenning van beurse gedurende die jare 1966 en 1967.

Die Nasionale Chemiese Laboratorium van die W.N.N.R. en by name Mnr. Kunz vir die mikro-analises en Dr. S.H. Eggers vir die massaspektra.

Sy ouers vir hulle hulp en aanmoediging gedurende die studietydperk. Hierdie verhandeling word aan hulle opgedra as 'n blyk van waardering vir wat hulle vir hom beteken.

