



1984085280 01

U.O.V.S. - BIBLIOTEK

198408528001220000018



DIE SINTESE EN OKSIDASIE
VAN
HOOGMOLEKULÊRE VERTAKTE-
KETTING KOOLWATERSTOWWE
DEEL I

Verhandeling voorgelê ter vervulling

van die

vereistes vir die graad

MAGISTER SCIENTIAE

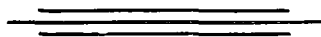
in die

DEPARTEMENT CHEMIE

FAKULTEIT NATUURWETENSKAPPE

aan die

UNIVERSITEIT VAN DIE
ORANJE-VRYSTAAT



deur

JOHANNES DANIEL VAN SCHALKWYK

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

Desember 1967

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.

Die De Beers Maatskappy en Industrial Distributors Bpk. vir finansiële hulp gedurende die studietydperk.

Die W.N.N.R. vir die toekenning van 'n beurs gedurende die jaar 1967.

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.

INHOUDSOPGAVE

(1)	Samevatting.....	i
(2)	Teoretiese gedeelte.....	1
	A. Die Teorie van Outoksidasie.....	
	(i) Inleiding.....	1
	(ii) Die Inisiëringsreaksie.....	2
	(iii) Aanvalsposisie.....	3
	(iv) Die Ontbinding van die Hidroperoksied....	6
	(v) Reaksie van Suurstof met die Dubbelbinding..	10
	(vi) Vorming van Karbonielprodukte.....	11
	(vii) Die Effek van die variasie van die eksperimentele kondisies.....	12
	B. Die Outoksidasie van Hoogmolekulêre Olefiene..	14
	(i) Die Sintetisering van die Uitgangstowwe..	15
	(ii) Reaksiestelsels by die Outoksidasie van die Olefiene.....	17
	(iii) Probleme i.v.m. die Skeiding en rein- daarstelling van die Reaksiestelsels...	18
	C. Identifisering van die produkte.....	20
	(i) Infrarooi-absorpsiespektrum.....	20
	(ii) Identifisering m.b.v. Chemiese Metodes...	21
	(iii) Identifisering m.b.v. Massaspektrometrie.	26
	D. Die verloop van die Outoksidasie.....	44
	(i) 16-Isopropileenhentriakontaan.....	44
	(ii) 16-Metileenhentriakontaan.....	47
(3)	Eksperimentele Gedeelte.....	51
	(i) Sintese van 16-Isopropileenhentriakontaan.	51
	(ii) Chroomsuur Oksidasie van 16-Isopropileen- hentriakontaan.....	52
	(iii) Die Outoksidasie van 16-Isopropileenhentria- kontaan.....	53
	(iv) Oksidasie van 16-Isopropileenhentriakontaan met perasynezuur.....	54
	(v) Reaksies gedoen op 16-Isopropileenhentria- kontaan-17-ol.....	55
	(vi) Die Sintese van 2-Metieloktadekan-3-on..	56

(vii)	Die Sintese van 16-Metileenhentriakontaan, deur die Wittig Reaksie.....	58
(viii)	Die Outoksidasie van 16-Metileenhentria- kontaan.....	59
(ix)	Perasynsuur oksidasie van 16-Metileenhen- triakontaan.....	60
(x)	Reaksies gedoen op 16-Metileenepoksihen- triakontaan.....	60
(xi)	Sintese van 16-Metielhentriakontan-16-ol.	62
(4)	Bibliografie.....	63
(5)	Massa- en infrarooispektra	65

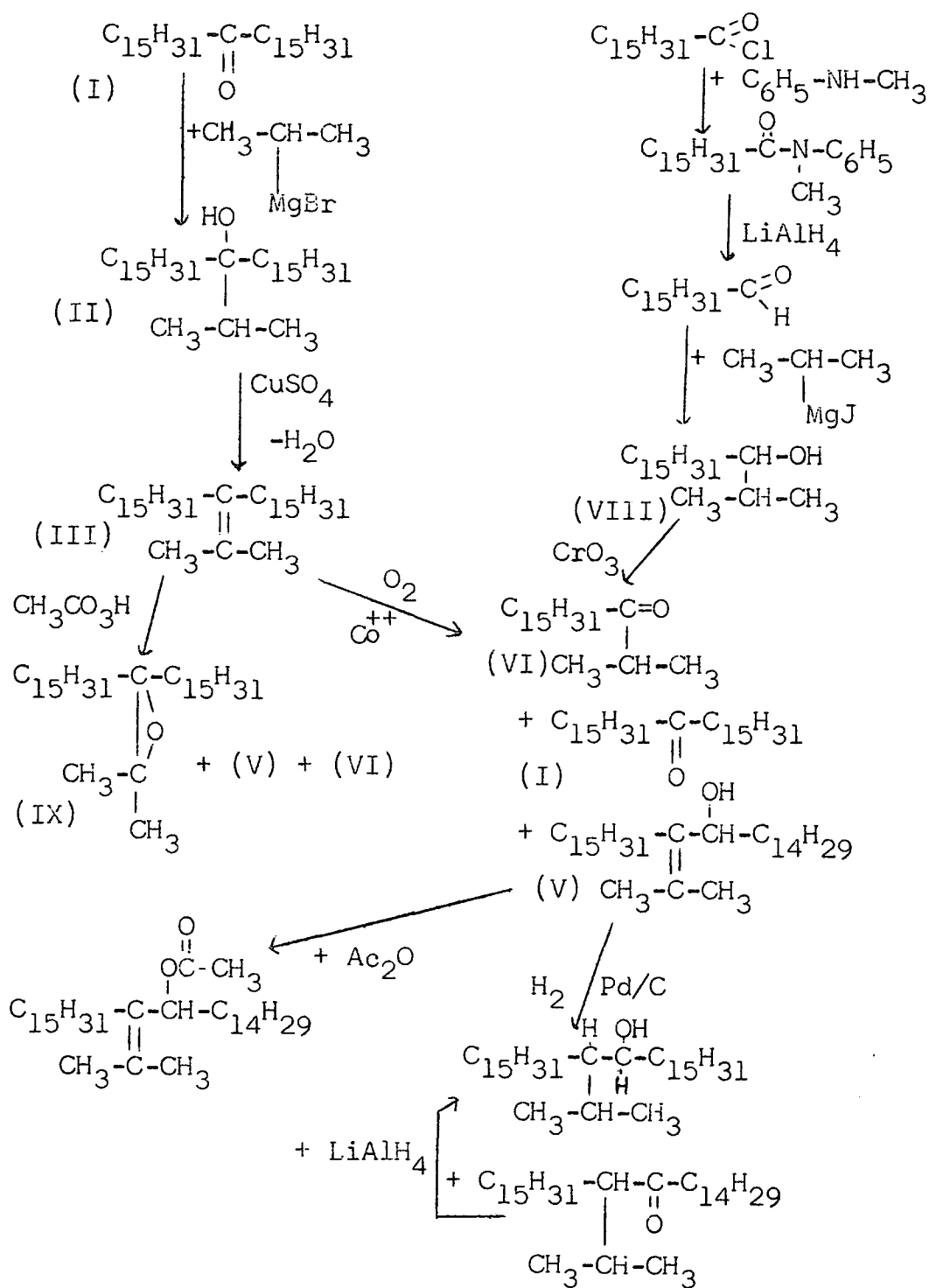
I. S A M E V A T T I N G

Die outoksidasie van olefiene is 'n baie bekende reaksie en baie werk is al op die gebied gedoen, maar die studie van die outoksidasie van hoog-molekulêre verbindings het tot dusver agterwê gebly a.g.v. die probleme wat met die isolering en identifisering van die produkte ondervind is.

Twee hoogmolekulêre olefiene is sinteties berei en aan outoksidasie met molekulêre suurstof onderwerp.

Onderstaande vloeidiagramme illustreer die belangrikste reaksieverloop en reaksieprodukte wat waargeneem is. Die belangrikste waarnemings is dat beide die bekende aanval op die dubbelbinding en op die α -metileengroep in albei gevalle gevind word maar dat die primêre oksidasieprodukte, te wete die epoksied en hidroperoksied respektiewelik, nie altyd uit die outoksidasie gevind is nie. Hul bestaan as tussengangers maar word egter gestaaf deur hul sekondêre ontbindings- en reaksieprodukte as onversadigde alkohole, ketone en aldehiede wat ooreenstem met die ooreenstemmende produkte verkry uit die sintetiese epoksiede verkry deur die inwerking van peroksisure op die betrokke olefiene.

A. 16-isopropyleenhentriakontaan $C_{34}H_{68}$ (III)



Fisiese konstantes van nuwe verbindings

(a) 16-isopropielhentriakontan-16-ol (II),

Kleurlose olie;

Infrarooispektrum (plaat 2) $\nu_{maks.} 1480cm.^{-1}$

en $2900cm.^{-1}$ (C-H vibrasies); $3400cm.^{-1}$ (-OH).

Massaspektrum: plaat 2

(b) 16-Isopropileenhentriakontaan (III);

Kleurlose olie;

Infrarooispektrum toon slegs C-H vibrasies, geen onversadigdheid kon waargeneem word nie omdat die spektrum in chloroform opgeneem is.

(c) 16-isopropileenhentriakontan-17-ol (V)

Smeltpunt: 43°C

Infrarooispektrum (plaat 3) $\nu_{\text{maks.}}$ 1480cm.⁻¹ en 2900cm.⁻¹ (C-H vibrasies); 3400cm.⁻¹ (-OH); 910cm.⁻¹ (>C=C<)

Massaspektrum: plaat 3

(d) 2-Metieloktadekan-3-oon (VI)

Smeltpunt: 32°C

Infrarooispektrum (plaat 4) $\nu_{\text{maks.}}$ 1480cm.⁻¹ en 2900cm.⁻¹ (C-H vibrasies); 1700cm.⁻¹ ($\text{-}\overset{\text{O}}{\text{C}}=\text{O}$)

Massaspektrum: plaat 4

(e) 16-Isopropielhentriakontan-17-ol (VII)

Smeltpunt: 24°C

Infrarooispektrum (plaat 5) $\nu_{\text{maks.}}$ 3400cm.⁻¹ (-OH); 1480cm.⁻¹ en 2900cm.⁻¹ (C-H vibrasies).

Massaspektrum: plaat 5

(f) 2-Metieloktadekan-3-ol (VIII)

Smeltpunt: 44°C

Infrarooispektrum (plaat 6) $\nu_{\text{maks.}}$ 1480cm.⁻¹ en 2900cm.⁻¹ (C-H vibrasies); 3300cm.⁻¹ (-OH)

Massaspektrum: plaat 6

(g) 16-Isopropilcenepoksihentrikontaan (IX)

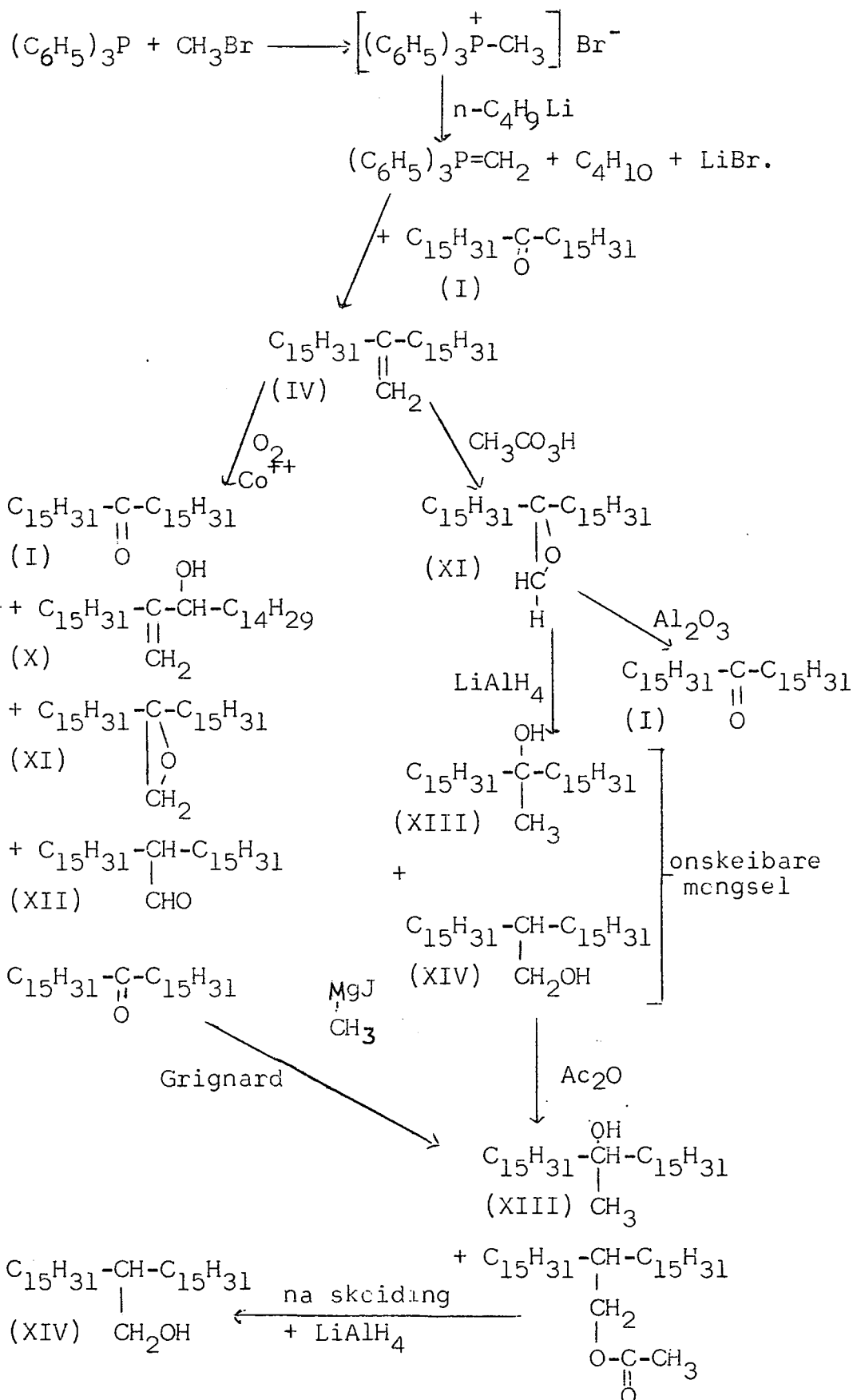
Smeltpunt 24°C

Infrarooispektrum (plaat 7) $\nu_{\text{maks.}}$ 1480cm.⁻¹ en 2900cm.⁻¹ (C-H vibrasies); 880cm.⁻¹ ($\text{-}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{-C-}$)

Massaspektrum plaat 7

(iii)

B. 16-Metileenhentriakontaan (IV)



Fisiese konstantes van nuwe verbindings.

(a) 16-Metileenhentriakontaan (IV)

Smeltpunt: 25°C

Infrarooispektrum toon slegs C-H vibrasies in chloroform medium.

(iv)

(b) 16-Metileenhentriakontan-17-ol (X)

Smeltpunt: 37°C

Infrarooispektrum (plaat 8) toon $\nu_{\text{maks.}}$ 1480cm.⁻¹
en 2900cm.⁻¹ (C-H vibrasies); 910cm.⁻¹ ($\text{C}=\text{C}$);
3400cm.⁻¹ (-OH)

Massaspektrum plaat 8.

(c) 16-Metileenepoksihentriakontaan (XI)

Smeltpunt: 46°C

Infrarooispektrum (plaat 10) $\nu_{\text{maks.}}$ 1480cm.⁻¹
en 2900cm.⁻¹ (C-H vibrasies); 930cm.⁻¹ ($-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}-$)

Massaspektrum plaat 9.

(d) 16-formielhentriakontaan (XII)

Smeltpunt: 35°C

Infrarooispektrum (plaat 10) $\nu_{\text{maks.}}$ 1480cm.⁻¹
en 2900cm.⁻¹ (C-H vibrasies); 1720cm.⁻¹ ($-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O}$)

Massaspektrum plaat 10

(e) 16-Metielhentriakontan-16-ol (XIII)

Smeltpunt: 47°C

Infrarooispektrum (plaat 11) $\nu_{\text{maks.}}$ 1480cm.⁻¹
2900cm.⁻¹ (C-H vibrasies); 3400cm.⁻¹ (-OH)

Massaspektrum plaat 11

(f) 16-Hidroksimetielhentriakontaan (XIV)

Smeltpunt: 45°C

Infrarooispektrum (plaat 12) $\nu_{\text{maks.}}$ 1480cm.⁻¹
en 2900cm.⁻¹ (C-H vibrasies); 3400cm.⁻¹ (OH)

Massaspektrum plaat 12.

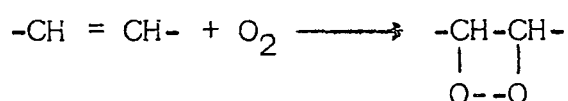
2. T E O R E T I E S E G E D E E L T E

A. D I E T E O R I E V A N O U T O K S I D A S I E

(i) Inleiding

'n Outoksidasiereaksie word deur Waters⁽¹⁾ gedefinieer as „Oksidasie met molekulêre suurstof by normale temperatuur sonder 'n vlam of 'n elektriese vonk.”

Engler⁽¹⁾ het die eerste teorie opgestel oor die aanvalsposisie en die produkte wat eerste gevorm word. Volgens hom word die suurstof direk by die dubbelbinding ingevoeg om 'n „moloksied” te vorm:



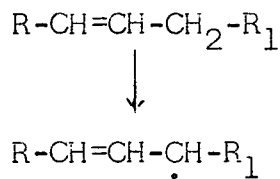
Farmer⁽¹⁾ en andere het egter gevind dat daar geen afname in die onversadigheid was na die primêre reaksie nie. Criegee⁽¹⁾ was die eerste om 'n onversadigde hidroperoksied as die eerste gevormde produk te isoleer.

Farmer⁽¹⁾ het gevind dat die metileengroepe langs die dubbelbinding deur die suurstof molekule aangeval word en kom tot die gevolgtrekking dat die outoksidasiereaksie van olefiene 'n vryradikaal kettingreaksie moet wees. Die α -metileengroep se reaktiwiteit skryf hy toe aan interne resonans waardeur die vrye radikaal $\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-CH=CH-}$ gestabiliseer word. Die induktiewe effek van die dubbelbinding dra ook by tot die verhoging van die α -metileen reaktiwiteit.

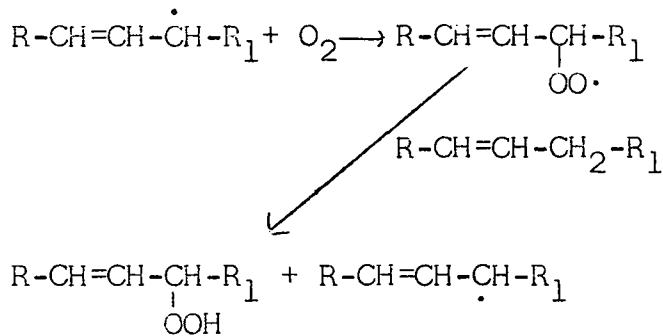
Bolland⁽¹⁾ het die volgende stappe vir die vrye radikaal kettingmeganisme van die outoksidasiereaksie voorgestel:

2.

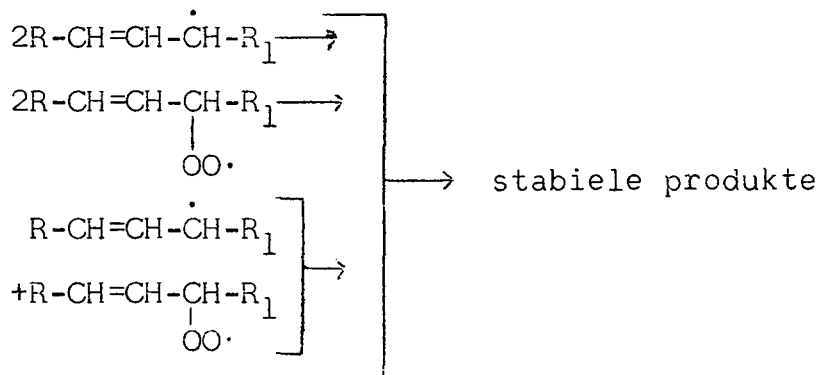
(a) Die olefien molekule word geaktiveer en vorm 'n radikaal:



(b) Die vrye radikaal reageer met suurstof om 'n peroksiradikaal te vorm wat dan weer met 'n olefien molekule reageer om 'n hidroperoksied te vorm:



(c) Die reaksie word onderdruk deur die koppeling van twee vrye radikale⁽²⁾



(ii) Die Inisiëring

Die outoksidasie word voorafgegaan deur 'n induksieperiode wat ontstaan a.g.v. 'n te lae peroksied konsentrasie om die kettingreaksie te inisieer, of omdat die olefien onsuierhede bevat wat die vorming van die hidroperoksiedes verhoed deurdat resonansgestabiliseerde radikale gevorm word. So byvoorbeeld sal die teenwoordigheid van alkohole en/of fenole die induksieperiode aansienlik verleng.

Die teenwoordigheid van katalisatore versnel die inisiëringsproses en die ontbinding van die hidroperoksied.⁽¹⁾

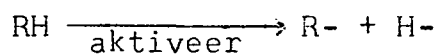
Metale met twee of meer valenstoestande kan as

katalisatore by die outoksidasiereaksie gebruik word, bv. yster, kobalt, nikkel, koper en mangaan. Die gebruik van metale met meer as een oksidasietoestand dui op 'n oksidasie-reduksie meganisme.

Die metale funksioneer via hul ione. Kompleksvormers soos E.D.T.A. word dikwels by verbindings gevoeg waar outoksidasie teengewerk moet word. Die metale gaan dan van 'n ioniese toestand oor na 'n chelaatverbinding wat onaktief is.

Die ontbinding van die hidroperoksied lewer radikale wat 'n verdere aanval op die koolwaterstof inisieer. Die verkorting of eliminasië van die induksieperiode by outoksidasie in die teenwoordigheid van 'n katalisator word nie hierdeur verklaar nie, aangesien geen hidroperoksied in die begin teenwoordig is nie.

Die inisiëringsreaksie word in die algemeen soos volg aanvaar:



Die aktivering kan geskied deur middel van radikale of molekules met hoë energie, of deur lig, of deur warmte⁽³⁾

(iii) Aanvalsposisie

Die Metileengroep:

By die outoksidasie van koolwaterstowwe is gevind dat die suurstof molekule die koolwaterstof op verskillende posisie kan aanval. Die aanvalsposisie is verskillend in die gasfase en die vloeistoffase en verskil ook by hoë en lae temperature. In die gasfase by temperature van 200 - 260°C oksideer die reguitketting koolwaterstowwe makliker as die ooreenkomstige vertakte koolwaterstowwe. By laer temperature vind stadiger maar meer selektiewe oksidasie plaas.

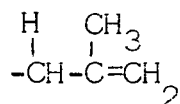
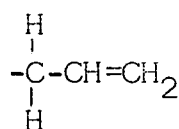
Daar is waargeneem dat die tersiêre C-H binding die reaktiefste is gevolg deur die sekondêre en dan die primêre C-H binding. Dit geld vir die gasfase sowel as vir die vloeistoffase.

Verskillende oksidasietoestande gee aanleiding tot verskillende reaksiemeganismes en verskillende produkte word gevorm⁽¹⁾

Alhoewel elke metileengroep 'n potensiële reaktiewe punt is, kan in die algemeen aanvaar word dat die aanvalspunt die punt is waar die waterstofatome die maklikste sal dissosieer a.g.v. normale elektriese polarisasie.

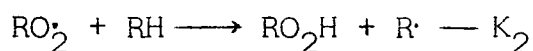
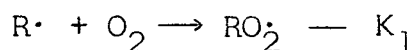
By onversadigde reguitketting koolwaterstowwe is gevind dat die waterstofatome gekoppel aan die α -koolstofatome die reaktiefste is. Die aanval van die suurstof op die koolwaterstof het eerder 'n vrye radikaal as 'n ioniese geaardheid.

Die oksidasieproses word versnel as 'n alkielgroep 'n waterstofatoom vervang aan die koolstof met die dubbelbinding.⁽⁴⁾



Die volgende teorie aangaande die reaktiwiteit van die waterstofatome aan die α -koolstofatoom is deur Bolland⁽³⁾ opgestel:

A.g.v. die inisiëringsproses word die volgende produkte verkry, $\text{R}\cdot$ en $\text{RO}_2\cdot$



RH is die olefien met die reaktiewe α -metileengroep, K_1 en K_2 is reaksiesnelheidskonstantes.



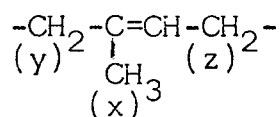
(1) Die vervanging van die waterstofatome met alkiel-groepe in posisie (a) en/of (c) van (1) gee 'n toename van $3 \cdot 3^n$ vir K_2 waar n die totale aantal substituentte is. Alkiel substituentte in die (b) posisie het geen effek op die reaktiwiteit nie.

(2) Die vervanging van die waterstof by (a) deur 'n fenielgroep gee 'n toename van 23 maal K_2

(3) Met 'n alk-1-eniel groep in die (a) posisie neem K_2 107 maal toe.

(4) K_2 neem met 1.7 maal toe as die struktuur siklies is.

Word die teorie van Bolland op die volgende voorbeeld toegepas,



is die verhouding van die reaktiwiteite van die waterstofatome in die x, y en z posisies soos volg⁽³⁾

$$x:y:z::1:3:11$$

By lae molekulêr gewig verbindings soos isopropiel-etileen en isobutileen is gevind dat Bolland⁽³⁾ se reëls nie kwantitatief toegepas kan word nie. Induktiewe en steriese effekte verhoed ook enige eenvoudige korrelasie.⁽⁵⁾

Reaksies van suurstof met die reaktiewe metileengroep in die olefien.

Die direkte reaksie tussen suurstof en die olefien verloop baie stadig. Die gevormde hidroperoksied, in teenstelling met die suurstof, reageer maklik met die olefien.

Dit is gevind dat enige bepalings van die reaksie



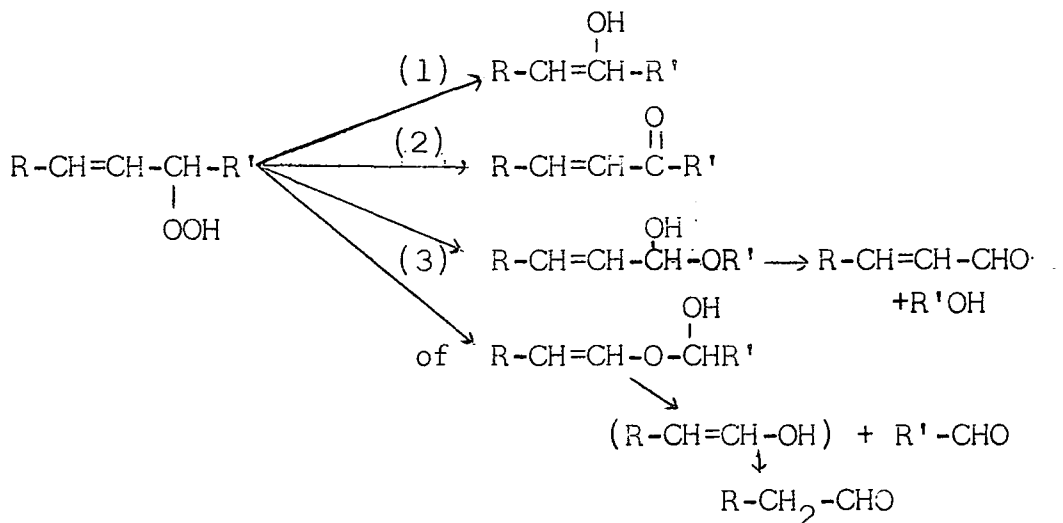
onmoontlik is by 'n absorpsie van meer as 0.02 - 0.05 ml. (N.T.D.) suurstof per ml. van die olefien. Die gevormde peroksied ontbind so vinnig dat geen waarnemings gemaak kan word nie.

Die inisiëringsreaksie as geheel lewer slegs $\frac{1}{n}$ van al die produkte waar n die lengte van die kettingreaksie is. Hidroperoksiedontbinding gee aanleiding tot byna al die ander produkte.

Die bestudering van die direkte olefien - suurstof reaksie is gedoen deur die isolering van die produkte wat gevorm word as die hidroperoksied nie toegelaat word om met die olefien te reageer nie.⁽³⁾

(iv) Die ontbinding van die hidroperoksied.

Die hidroperoksiedes ontbind by hoë temperature om sekondêre produkte soos (1) karbinole, (2) karboniele en (3) splitsingsprodukte te lewer.



Verdere moontlike produkte wat gevorm kan word, is afhanklik van die eksperimentele kondisies.

(4) Die vorming van peroksiedes vanaf die hidroperoksiedes en die olefien, veral met kobalt kataliste.

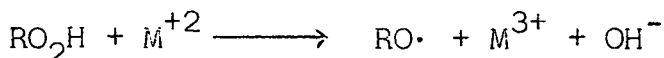
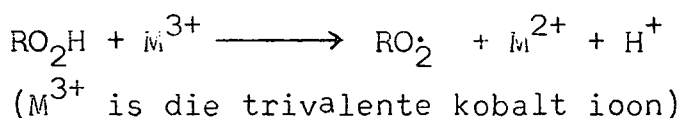
(5) Addisie van die hidroperoksiedes aan die onversadigde ketoon om ketoonperoksiedes te lewer.

- (6) Kondensasie van hidroperoksiedes en aldehydes na hidroksiperoxsiedes.
- (7) Oksidasie van aldehydes na sure, en die oksidasie van onversadigde ketone en alkohole na keto-alkohole, poliole en splitsingsprodukte.
- (8) Esters word gevorm vanaf sure, aldehydes en alkohole.
- (9) Reaksie vind ook plaas tussen epoksiedes en hidroperoksiedes om hidroksiperoxsiedes te vorm.⁽⁶⁾

Invloed van katalisatore op die ontbinding van die peroksiedes.

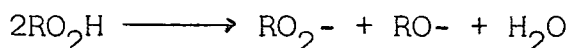
Metaal Katalisatore:

Bawn⁽³⁾ het gevind dat die teenwoordigheid van kobalt soute die outoksidasiereaksie versnel soos volg:



Die M^{+2} word deur die reaksie weer vinnig na M^{+3} omgesit.

Die totale reaksie is dus:



Die teenwoordigheid van 'n katalisator bevorder dus die ontbinding van die hidroperoksied en dit gee aanleiding tot 'n afname in die kettinggeaardheid van die reaksie.

Die tempo van die oksidasie neem toe tot 'n maksimum wat afhanklik is van die olefien konsentrasie en onafhanklik is van die katalisator konsentrasie. Die maksimum hidroperoksied konsentrasie is eweredig aan die olefien konsentrasie en omgekeerd eweredig aan die konsentrasie van die katalisator.

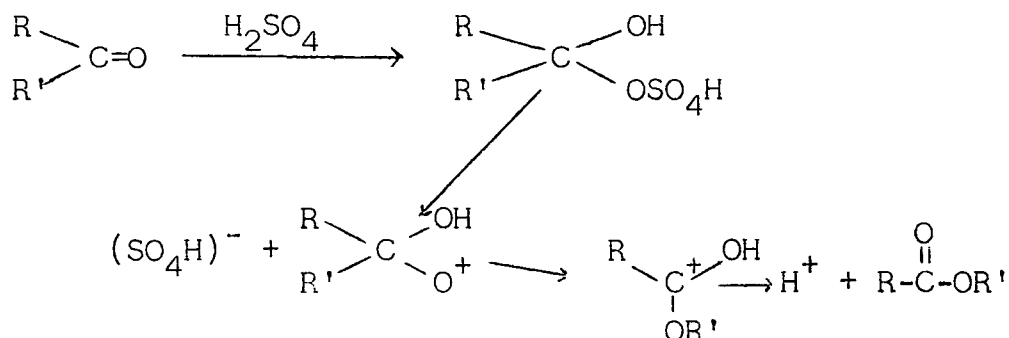
Daar bestaan 'n moontlikheid dat die olefien met die katalisator soos volg kan reageer⁽³⁾:



Suur gekataliseerde ontbinding:

Die outoksidasie van olefiene in suur medium lewer karboksielsure as hoofproduk in teenstelling met die ketone en alkohole wat as hoofprodukte by die outoksidasie in neutrale medium aangetref word.

Die volgende reaksiemeganisme is deur Robertson⁽¹⁾ en Waters⁽²⁾ voorgestel:



Basis gekataliseerde ontbinding:

Die hidroperoksied is 'n swak suur en in die teenwoordigheid van 'n basiese katalis word die peroksied anioon gevorm. Die ontbinding van die anioon in waterige medium gee die alkohol en die -OOH anioon as produk. Die -OOH anioon bevorder weer die oksidasie van die olefien. Die reaksie is baie afhanklik van die temperatuur.

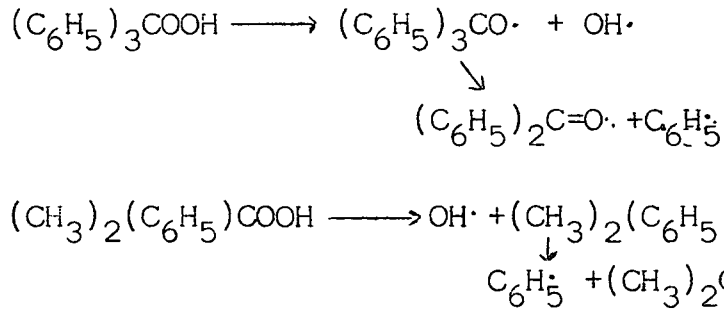
Uit die beskikbare gegewens blyk dit dus dat die alkali, net soos die suur, 'n selektiewe effek het op die ontbinding van die hidroperoksied.⁽¹⁾

Neutrale hidroperoksied ontbinding:

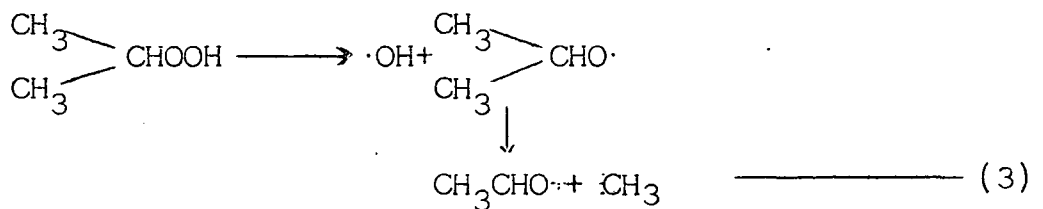
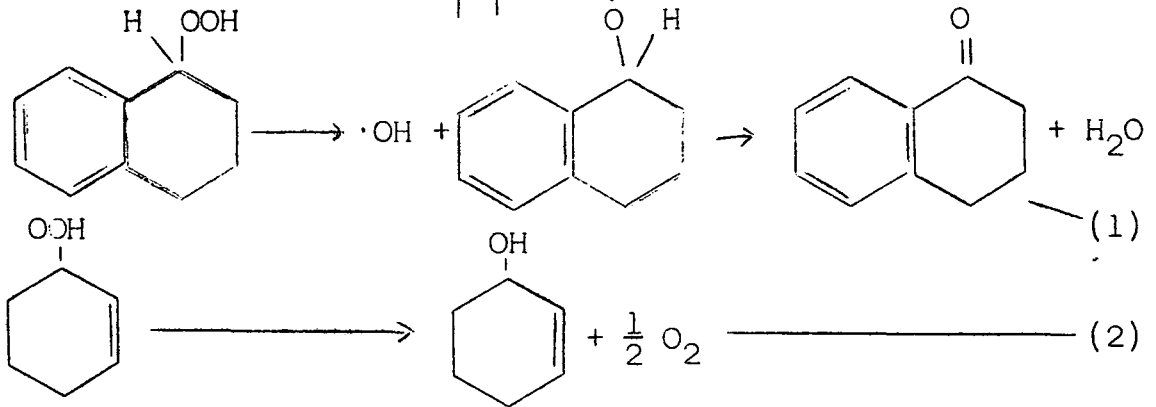
Die reaktiwiteit van die hidroperoksied stem ooreen met die energie wat nodig is om dit te vorm. Die tersiêre hidroperoksied is die stabielste gevolg deur die

sekondêre en dan die primêre hidroperoksiedes. Konjugasie met die dubbelbinding verhoog ook die stabiliteit.

By die termiese ontbinding van tersiêre hidroperoksiedes is gevind dat die $-O-O-$ band eerste breek gevolg deur die swakste $\begin{array}{c} | & | \\ -C & -C- \\ | & | \end{array}$ band van die tersiêre koolstofatoom.

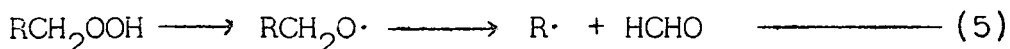
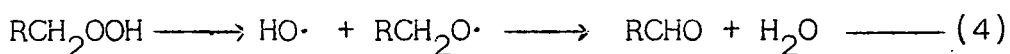


Die termiese ontbinding van die sekondêre hidroperoksiedes kan verskillende produkte lewer afhangende van die kondisies. Die hoofproduk is ketone of alkohole of produkte wat deur $\begin{array}{c} | & | \\ -C & -C- \\ | & | \end{array}$ splitsing gevorm word.



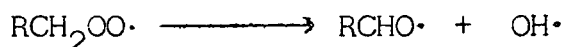
In die vloeistoffase is $RO\cdot$ en $OH\cdot$ naby mekaar en verdere reaksie tussen die twee radikale gee 'n ketoon en water, vergelyking (1). In die gasfase is die radikale nie naby mekaar nie en koppeling is onwaarskynlik. Die radikale stabiliseer dan self soos in vergelyking (3).

Daar is baie min gegewens oor die ontbinding van die primêre hidroperoksied beskikbaar a.g.v. die onstabyliteit van die tipe verbindings, dit ontbind waarskynlik soos volg:

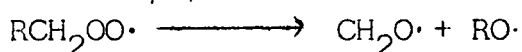


Reaksie (4) vind by lae temperature in die vloeistoffase plaas terwyl reaksie (5) by hoë temperature in die gasfase plaasvind.

Die peroksiradikaal kan ook ontbind word voordat dit 'n koppeling met 'n waterstofatoom ondergaan⁽¹⁾:



of as die $\begin{array}{c} | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \end{array}$ binding swak is:



(v) Reaksie van Suurstof met die dubbelbinding

Die oksidasie van die dubbelbinding is die hoofreaksie by die outoksidasië van olefiene sonder 'n baie reaktiewe waterstofatoom.

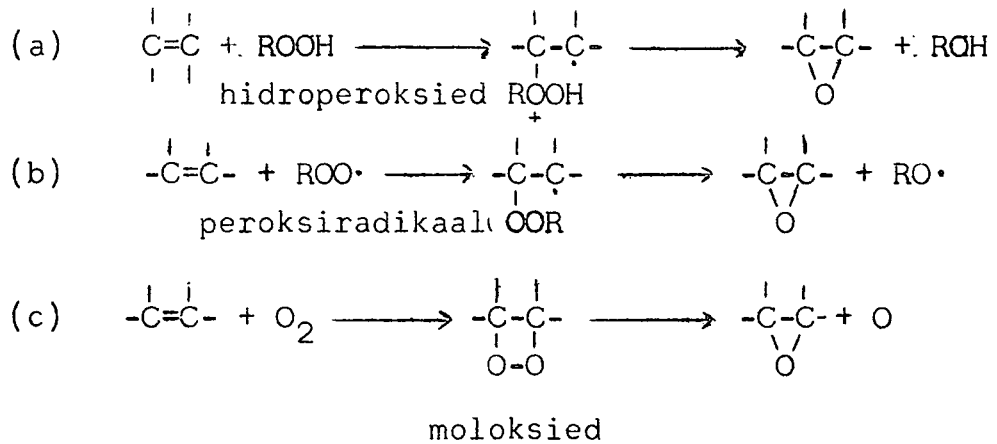
By die oksidasie van sikloheksen en 2,4,4,-trime-tiel-1-penteen met molekulêre suurstof is gevind dat die gevormde hidroperoksied stadig ontbind, in teenstelling met die peroksiedes van ander olefiene.

Die aanname is gemaak dat molekulêre epoksidasië kan plaasvind deur die ontbinding van die hidroperoksied. Die maksimum tempo van epoksiedvorming is bereken vanaf die termiese ontbindingstempo en die konsentrasie van die hidroperoksied. Daar is gevind dat die epoksied baie vinniger gevorm word as wat verwag kan word vanaf die hidroperoksied ontbinding.

Die resultate gee aanleiding tot die teorie dat die dubbelbinding direk aangeval word deur die molekulêre suurstof. Daar kan egter nie aangeneem word dat die teorie

vir alle strukture sal geld nie.

Die volgende reaksiemeganismes is voorgestel vir die vorming van die epoksied by die posisie ingeneem deur die dubbelbinding:



Meganismes a,b, en c word gebruik om epoksiedvorming by verskillende verbindings te verklaar⁽⁷⁾.

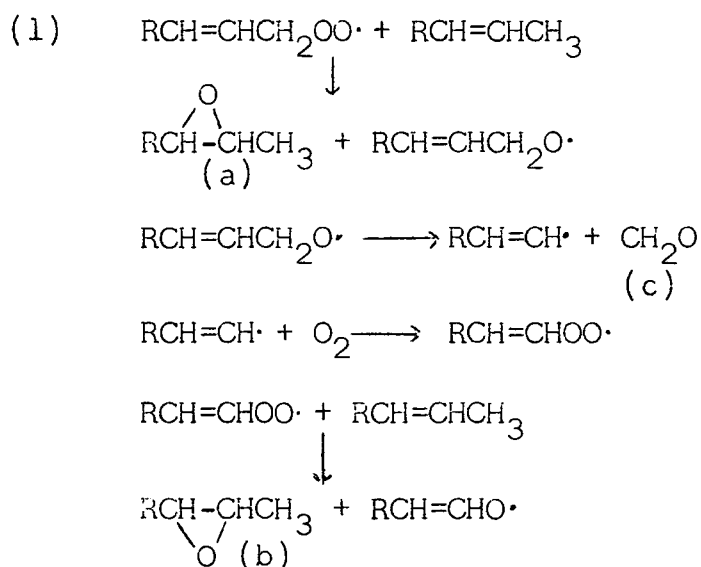
Die epoksiedes kan ontbind soos volg:

- (1) Ontbinding na die aldehyd a.g.v. verdere oksidasie.
- (2) Polikondensasie verbindings word verkry deur die reaksie van die epoksied met 'n alkohol.
- (3) Esters word verkry deur die reaksie van die epoksiedes met sure.

Sommige produkte uit die outoksidasie geïsoleer, stem ooreen met die produkte verkry deur osonolise van die olefien. Stireen bv. lewer bensaldehyd en formaldehyd terwyl 4:4 dimetielpentan-2-oon verkry is vanaf 2:4:4 -trimetiel-pent-1-een.⁽⁶⁾

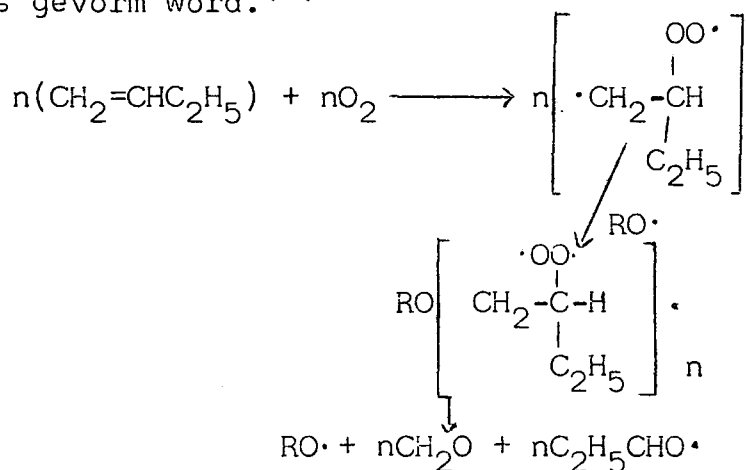
(vi) Die vorming van die Karbonielprodukte

Die hoë persentasie van die olefien wat omgeskakel word na die karboniele kan deur die volgende reaksiemeganismes verklaar word:



Die reaksiemeganisme lewer twee molekules epoksied (a) en (b) en een molekule ketoon(c). Die epoksiedes kan deur verdere oksidasie omgesit word in ketone.

(2) Deur die kopolimenisasie van die olefiene met suurstof, gevolg deur splitsing kan twee aldehyd molekules gevorm word.⁽⁸⁾



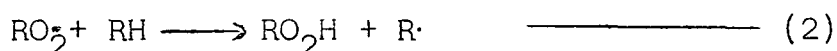
(vii) Die effek van die variasie van die eksperimentele kondisies.

Die effek van die suurstofdruk.

Die oksidasietempo van olefiene neem af as die suurstof druk so laag word dat die konsentrasie van die R-radikale nie weglaatbaar klein is t.o.v. die RO_2 -radikaal konsentrasie nie. Die druk waar die afname in die oksidasietempo waargeneem word is afhanklik van

die reaktiwiteit van die olefien. Hoe minder reaktief die olefien is, hoe laer is die suurstof druk waar die oksidasietempo begin afneem.

Die oksidasietempo kan ook beïnvloed word deur die reaktiwiteit van die gevormde $R\cdot$ radikaal.



Reaksie (2) lewer die grootste bydrae tot die $R\cdot$ konsentrasie, maar kan alleenlik geskied nadat reaksie (1) plaasgevind het.⁽³⁾

Die effek van die temperatuur.

Die bestudering van die oksidasie van die alkene toon dat die verhouding van die produkte wat gevorm word deur die addisie van suurstof aan die olefien tot die produkte wat gevorm word deur die onttrekking van 'n waterstofatoom vanaf die olefien, toeneem vir 'n toename in temperatuur. Hoë temperature bevorder ook die epoksied vorming.⁽⁹⁾

Die oplosmiddel.

Daar is gevind dat die konsentrasie van die olefien in die oplosmiddel nie die gevormde produkte kwantitatief of kwalitatief beïnvloed nie.

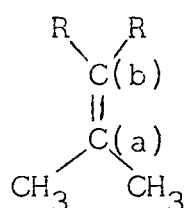
Oplosmiddels met 'n hoë diëlektriese konstante versnel die outoksidasiereaksie en gee voorkeur aan uni-molekulêre herrangskikkingsreaksies.⁽⁹⁾

B. DIE OTOKSIDASIE VAN HOOGMOLEKULÊRE OLEFIENE

Vir die doel van hierdie studie, is die volgende twee tipes olefiene gekies:

- (A) 'n olefiën met 'n gem-dimetiel metileen endgroep en
 (B) 'n olefiën met 'n metileen endgroep. Dit het die voordeel dat die suurstofaanval tot 'n paar posisies beperk is en terselfdertyd is dit 'n tipe olefiën wat met konvensionele metodes gesintetiseer kan word.

(A) By olefiene van die tipe

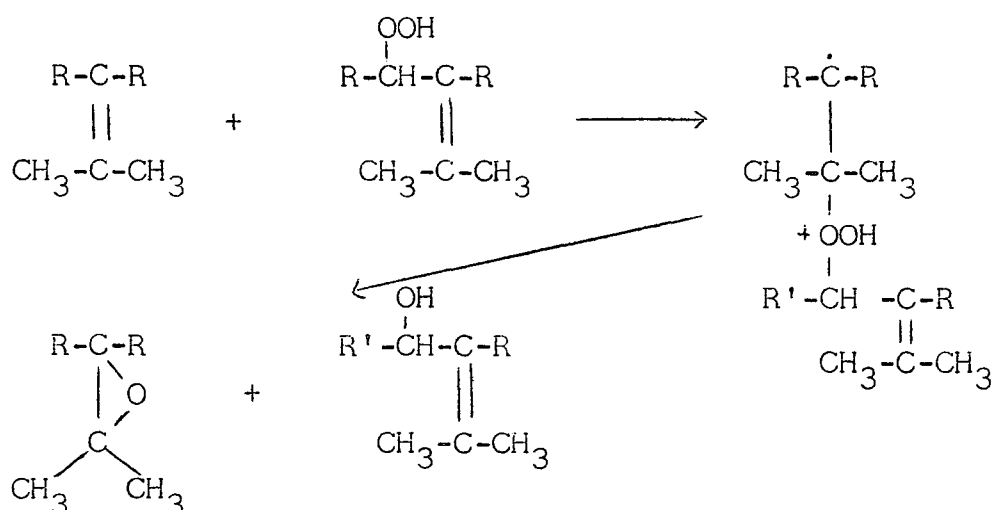


(R=lang ketting alkielgroep)

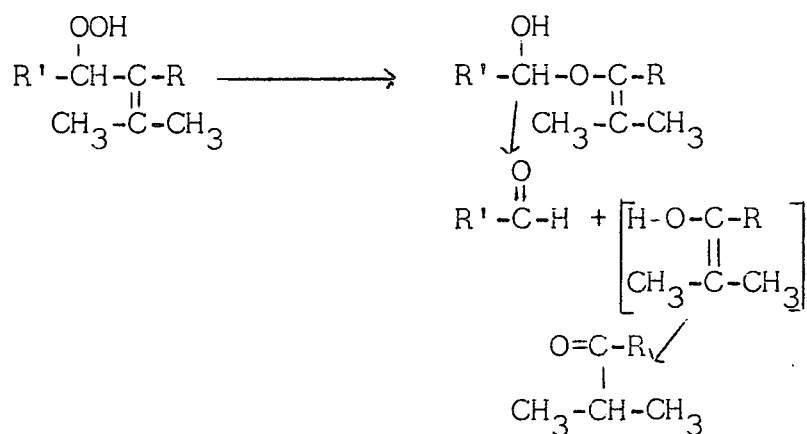
sal vermag word dat die metileen-groep van die radikaal R baie reaktief sal wees a.g.v. die twee metielgroepe wat aan die C(a) atoom gesubstitueer is. Substituenten aan die C(b) atoom het geen effek op die reaktiwiteit van die metiel-groep nie.⁽³⁾

Die vorming van die peroksied of die hidroperoksied as eerste produk behoort dus voorkeur te geniet bo die direkte aanval op die dubbelbinding.

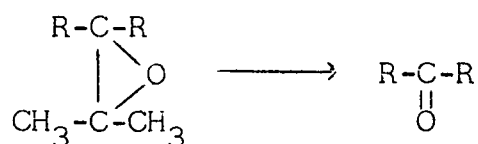
Sekondêre produkte bv. epoksiedes, eters, ketone en alkohole kan gevorm word deur die ontbinding van die hidroperoksied en die reaksie met die olefiën.



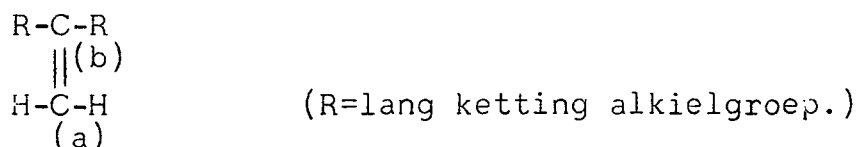
15.



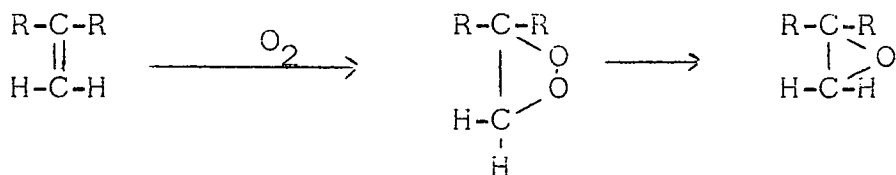
Die epoksiedes kan ook verder ontbind om ketone te vorm.



(B) Die α -metileengroep by die olefien van die tipe,



sal na verwagting onreaktief wees in vergelyking met tipe (A) a.g.v. die feit dat daar geen alkiel substituentte aan die C(a) atoom is nie.⁽³⁾ Die hoofproduk wat gevorm word, sal dus ontstaan deur die aanval van die molekulêre suurstof op die dubbelbinding. Die eerste produk wat gevorm word is 'n moloksied wat na 'n epoksied ontbind.

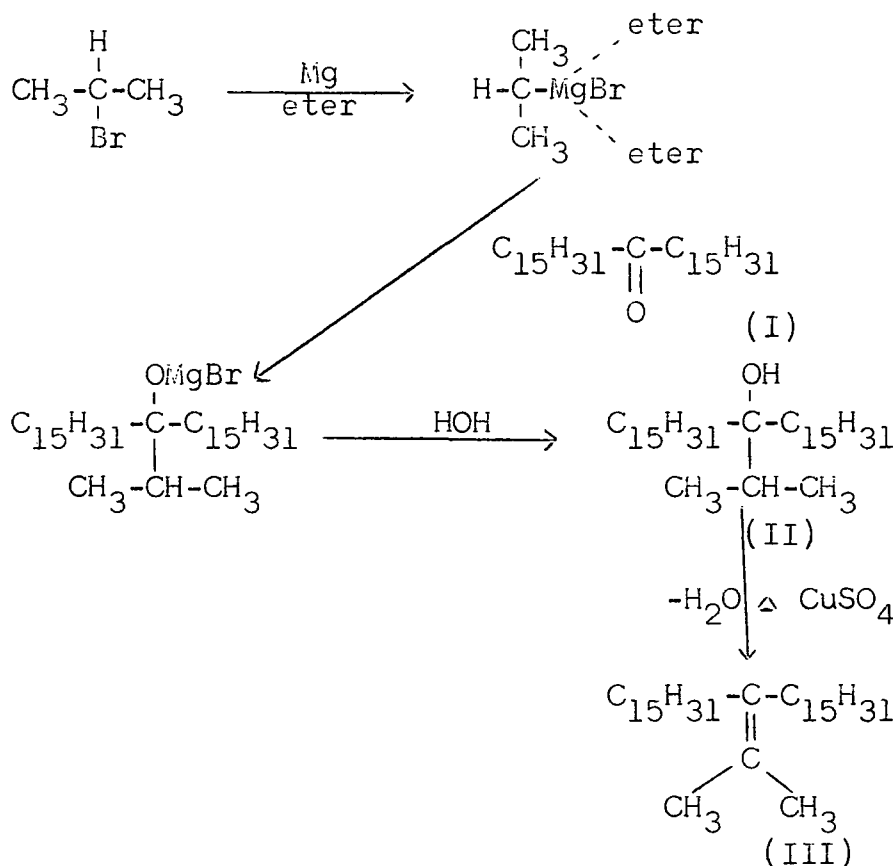


Die ontbinding van die epoksied lewer weer ketone.

(i) Die Sintetisering van die uitgangstowwe.

(A) 16-Isopropileenhentriakontaan (III) is gesintetiseer deur die addisie van isopropielbromied aan palmitoon (I) m.b.v. die Grignard⁽¹⁰⁾ reaksie om sodoende 16-isopropiel-hentriakontanol (II) te lewer. Wateronttrekking uit (II) deur verhitting van die produk met

watervrye kopersulfaat lewer (III). Wateronttrekking geskied tussen die hidroksie groep en die reaktiewe tersiêre waterstof atoom. (II)

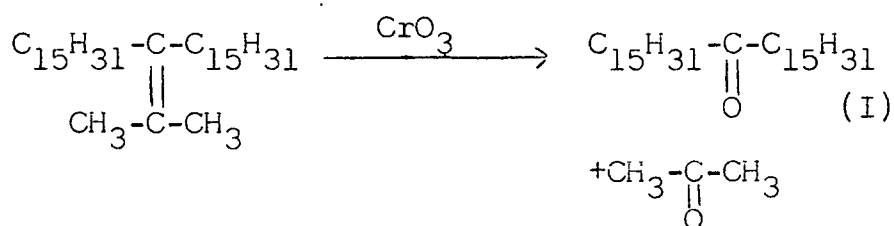


Die struktuur van (II) is bevestig deur massa- en infrarooispektrometrie.

Die infrarooispektrum toon $\nu_{\text{maks.}}$ 1480 cm^{-1} en 2900 cm^{-1} (C-H vibrasies); 3400 cm^{-1} (-OH)

Die struktuur van 16-isopropileenhentriakontaan (III) is chemies bewys deur die oksidasie met chroomsuur. Palmitoon (I) en asctoon, wat as 2,4-dinitrofenielhidra-soon geïdentifiseer is, is verkry.

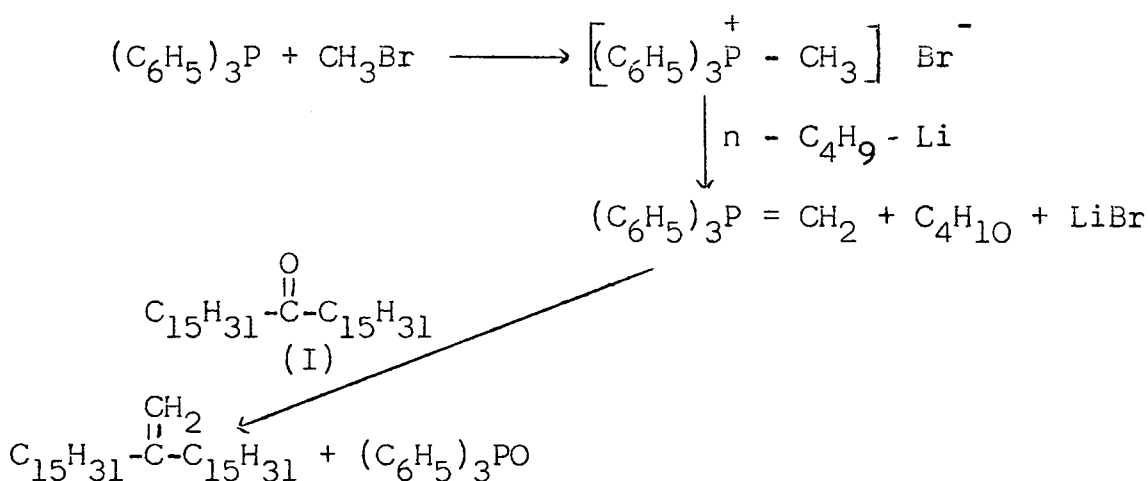
(S.P. = 126.5°C Lit. S.P. 128°C (27))



Die palmitoon uit die reaksie verkry is geïdentifiseer deur die smeltpunt, infrarooi- en massaspektrum te vergelyk met 'n outentieke monster.

(B) 16-Metileenhentriakontaan (IV) is gesintetiseer deur die Wittig reaksie.⁽¹³⁾

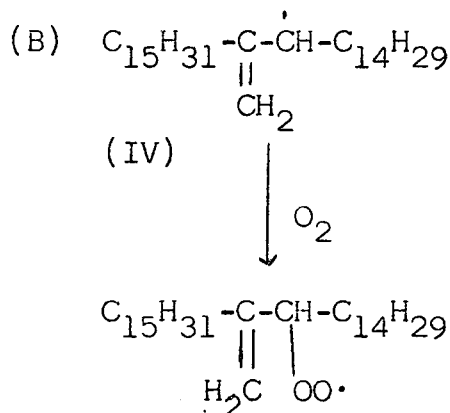
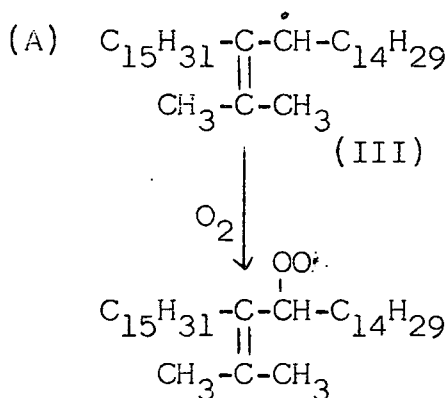
Trifenielfosfoniumbromied is berei deur die addisie van metielbromied aan trifenielfosfien. Met n-butil-litium is waterstofbromied uit die trifenielmetielfosfoniumbromied onttrek om die trifenielmetileenfosfonium sout te vorm, wat met palmitoon (I) reageer om 16-metileenhentriakontaan (IV) te vorm.



(ii) Reaksiekondisies by die outoksidasie van die olefiene

(a) Suurstofdruk:

Outoksidasie van die olefiene is uitgevoer deur suurstof by atmosferiese druk deur die suiwer olefien te borrel. Die ondervinding het geleer dat selfs by gewone atmosferiese druk die suurstof reeds die vorming van vrye radikale en daarmee ook hidroperoksieradikale, bevorder.



(b) Temperatuur:

Die oksidasie is by temperature van 55°C tot 95°C uitgevoer. Daar is gevind dat die

oksidasietyd toeneem met 'n toename in temperatuur, maar die gevormde produkte ontbind ook vinniger na meer polêre verbindings wat nie geïdentifiseer kon word nie.

(c) Oplosmiddels:

Geen oplosmiddels is gebruik nie omdat die olefiene vloeibaar was by die temperatuur waarby dit geoksideer is.

(d) Reaksietyd en Katalisatore:

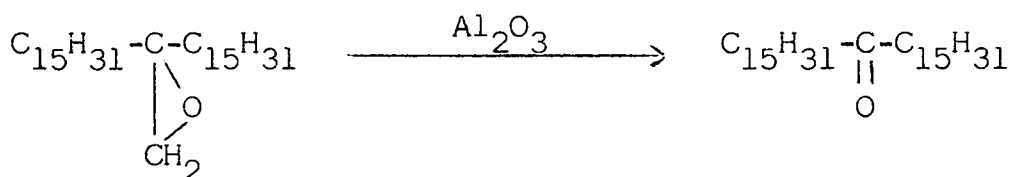
Die outoksidasietyd van die olefiene met suurstof by atmosferiese druk, 60°C en sonder enige katalisator het na drie weke 80% oksidasie-produkte gelewer. Die induksieperiode was 15 uur.

In die teenwoordigheid van kobaltstearaat, as katalisator, is gevind dat die induksieperiode slegs drie uur is en dat 'n 80% omsetting na 36 uur verkry word. Sover vasgestel kan word, word die verhouding van die produkte nie kwalitatief of kwantitatief beïnvloed deur die katalisator nie. Die katalisator dra dus slegs by tot die vinniger radikaalvorming en bygevolg die vorming en ontbinding van die peroksied en tree dus op as promotor maar nie as inhibeerder van sekondêre reaksies nie.

(iii) Probleme i.v.m. die skeiding en reïndarstelling van die reaksieprodukte.

Die outoksidasietyd van hoë molekulêre gewig olefiene lewer 'n groot aantal produkte wat hoofsaaklik gevorm word deur sekondêre reaksies van die aanvanklik-gevormde hidroperoksied met die onveranderde olefiene, ontbinding van die so gevormde epoksied en verdere oksidasie van brokstukke wat ontstaan deur die ontbinding van die epoksiedes. Die fisiese eienskappe soos smeltpunte, oplosbaarheid, polariteit, kleur en stabiliteit van die produkte verskil baie min of niks.

Dit is gevind dat die produkte nie op alumina kolomme geskei kan word nie aangesien geaktiveerde alumina die produkte ontbind om 'n hoogpolêre moeilik skeibare mengsel van produkte te vorm. Dit is gevind dat 16-metileenepoksie-hentriakontaan ontbind in die teenwoordigheid van alumina om drie produkte te vorm waarvan een geïdentifiseer is as palmitoon (I). Die ander twee produkte kon nie geïdentifiseer word nie.



Die outoksidasie produkte kan ook nie geskei word deur herkristallisering nie, omdat die produkte wasagtig is en gelyktydig kristalliseer.

Dunlaagchromatografie.

Die beste resultate vir die skeiding van die produkte is verkry met die Dunlaagchromatografie tegniek, met behulp waarvan 30 - 40 mg. stof op 'n plaat van 8" x 10" met geaktiveerde silikagel, 2 mm. dik, geskei word. Die plaatjies is in tenks met benseen-hekseen mengsel geloop tot 'n afstand van benaderd 25cm. Die polariteit van die vloeimiddel is sodanig gevariëer dat die stof van 5 - 10cm. vanaf die oorsprong beweeg het. 30% Chlorosulfonsuur/asynsuur is gebruik om kantstroke van die plaatjie te ontwikkel, of die plaatjie is teen die lig gehou om die posisie van die stof op die plaatjie te bepaal. Na ontwikkeling is die silikagel wat die stof bevat van die plaatjie afgekrap en met aseton geëkstraheer. Herhaalde dunlaagskeidings is uitgevoer voordat die stowwe suiwer verkry is.

C. IDENTIFISERING VAN DIE PRODUKTE

Die strukture van die verbindings is opgeklaar met behulp van infrarooispektrofotometriese, chemiese en massaspektrometriese metodes.

Gaschromatografie kan nie by die identifisering van die verbindings gebruik word nie. Die kookpunt van die verbindings is benaderd 300°C en daar is geen pakkingsmateriaal beskikbaar vir die kolomme wat die koolwaterstowwe by hierdie temperatuur kan skei nie. Die beste resultate word nogtans verkry met gedeaktiveerde alumina as pakkingsmateriaal.⁽¹⁷⁾ Die koolwaterstowwe piroliseer ook by hoë temperature - palmitoon (I) bv. piroliseer volledig voordat dit kook.

As gevolg van die groot hoeveelheid protone in die molekule en die klein verskilletjies tussen die protone kan Kernmagnetiese Resonansspektroskopie nie gebruik word om die strukture van die verbindings vas te stel nie.

(i) Infrarooi-absorpsiespektrum.

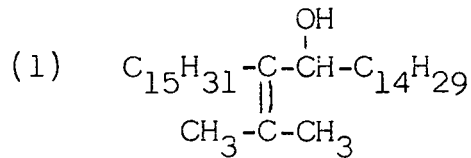
Funksionele groepe	Absorpsie cm^{-1}	Intensiteit
$\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O} \text{ (versadigde} \\ \text{ molekule)} \end{array}$	1700 - 1720	sterk
$\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O} \text{ (onversadigde} \\ \text{ molekule)} \end{array}$	1680 - 1700	sterk
-OH	3200 - 3500	swak
$\begin{array}{c} \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \end{array}$	880 - 920	swak
$\begin{array}{c} \text{-O-C-CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	1260 en 1710 - 1730	sterk
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \end{array}$	1380 - 1390	swak

Die dubbelbinding absorpsie word moeilik waargeneem as die spektra in chloroform oplossing opgeneem word. Epoksiedes en eters kan nie definitief geïdentifiseer word m.b.v. slegs die infrarooi-absorpsiespektrum nie.

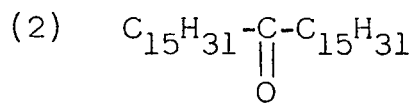
(ii) Identifisering m.b.v. chemiese metodes:

(a) Produkte uit die oksidasie van 16-isopropileen-hentriakontaan.(III)

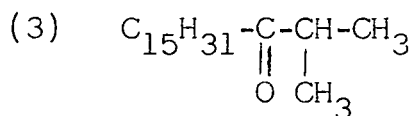
Drie produkte is uit die oksidasie geïsoleer en die volgende strukture is voorgestel:



16-isopropileenhentriakontan-17-ol (V)



Palmitoon(I)



2-metieloktadekan-3-oon (VI)

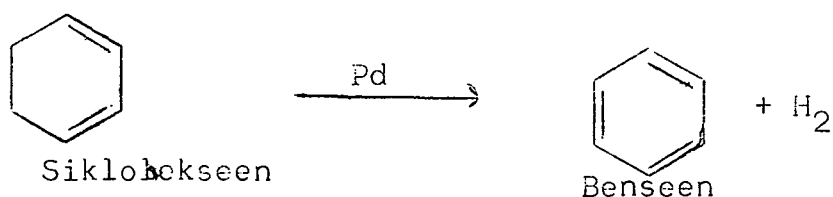
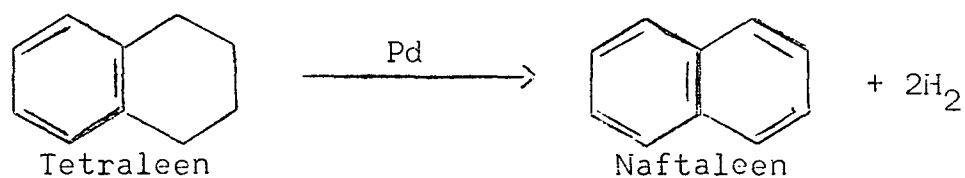
(1) 16-Isopropileenhentriakontan-17-ol (V)

Die infrarooispektra toon absorpsie by 910cm^{-1} (onversadigdheid); 3400cm^{-1} (hidroksie); 1480cm^{-1} en by $2800 - 3000\text{cm}^{-1}$ (C-H vibrasies).

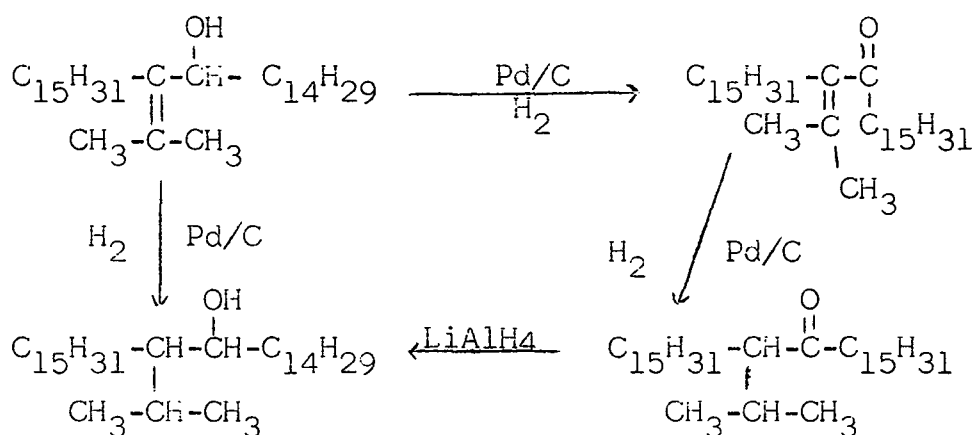
Die hidroksiegroep is chemies geïdentifiseer deur die bereiding van die asetaat. In die infrarooispektrum is waargeneem dat die hidroksielabsorpsie by 3400cm^{-1} verdwyn en 'n asetaat-absorpsie is by 1710cm^{-1} en by 1260cm^{-1} waargeneem.

Die onversadigdheid is bewys deur die hidrering van die dubbelbinding met molekulêre waterstof en 30% palladium-koolstof as katalisator. As produk is 'n mengsel van 'n ketoon en 'n alkohol waargeneem. Die mengsel kan nie geskei word nie en is as geheel met litium-aluminiumhidried gereduseer. Die produk na reduksie verkry was 'n versadigde alkohol, 16-isopropielhentriakontan-17-ol (VII), soos waargeneem vanaf die infrarooispektrum.

Die vorming van die ketoon kan verklaar word deur die gelyktydige dehidrering van die molekule deur die palladium-koolstof. Soortgelyke reaksies is bekend vir verbindings wat maklik aromatiese strukture vorm. Tetraleen word byvoorbeeld na naftaleen omgesit en siklohekseen na benseen deur die dehidrering met palladium. (18)



Die hidreringsreaksie verloop dus soos volg:



16-isopropielhentriakontan-17-ol (VII)

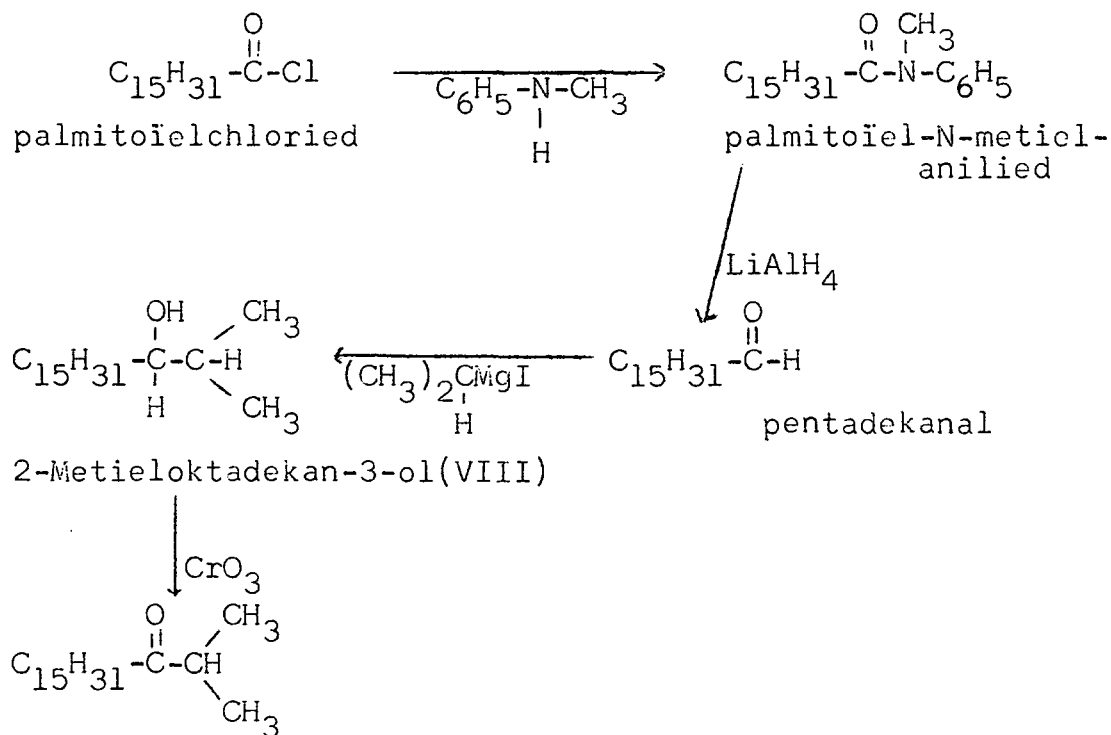
(2) Palmitoon (I): Die verbinding is geïdentifiseer deur die smeltpunt, infrarooi- en massaspektrum te vergelyk met 'n outentieke monster.

(3) 2 Metieloktadekan-3-oon (VI): Die verbinding is sinteties berei vanaf palmitoïelchloried wat kommersieel verkry is, laasgenoemde kan egter ook maklik berei word deur die verhitting van palmitiensuur met tionielchloried.

Die palmitoïelchloried is behandel met N-metiel-anilien om die palmitoïel-N-metielanilied te vorm. Die verbinding is by 0°C gereduseer met litiumaluminiumhidried om die pentadekanal te vorm. Die reaksie is baie temperatuur gevoelig, aangesien die litiumaluminiumhidried

die gevormde aldehyd maklik na die alkohol kan reduseer by onverskillige temperatuurkontrolle. (19,20,21,22,23)

Die Grignard reaksie tussen pentadekanal en isopropieljodied lewer 2-metieloktadekan-3-ol (VIII). (10) Die alkohol is geoksideer met chroomtrioksied⁽²⁴⁾ om die finale produk 2-metieloktadekan-3-oon(VI) te vorm.



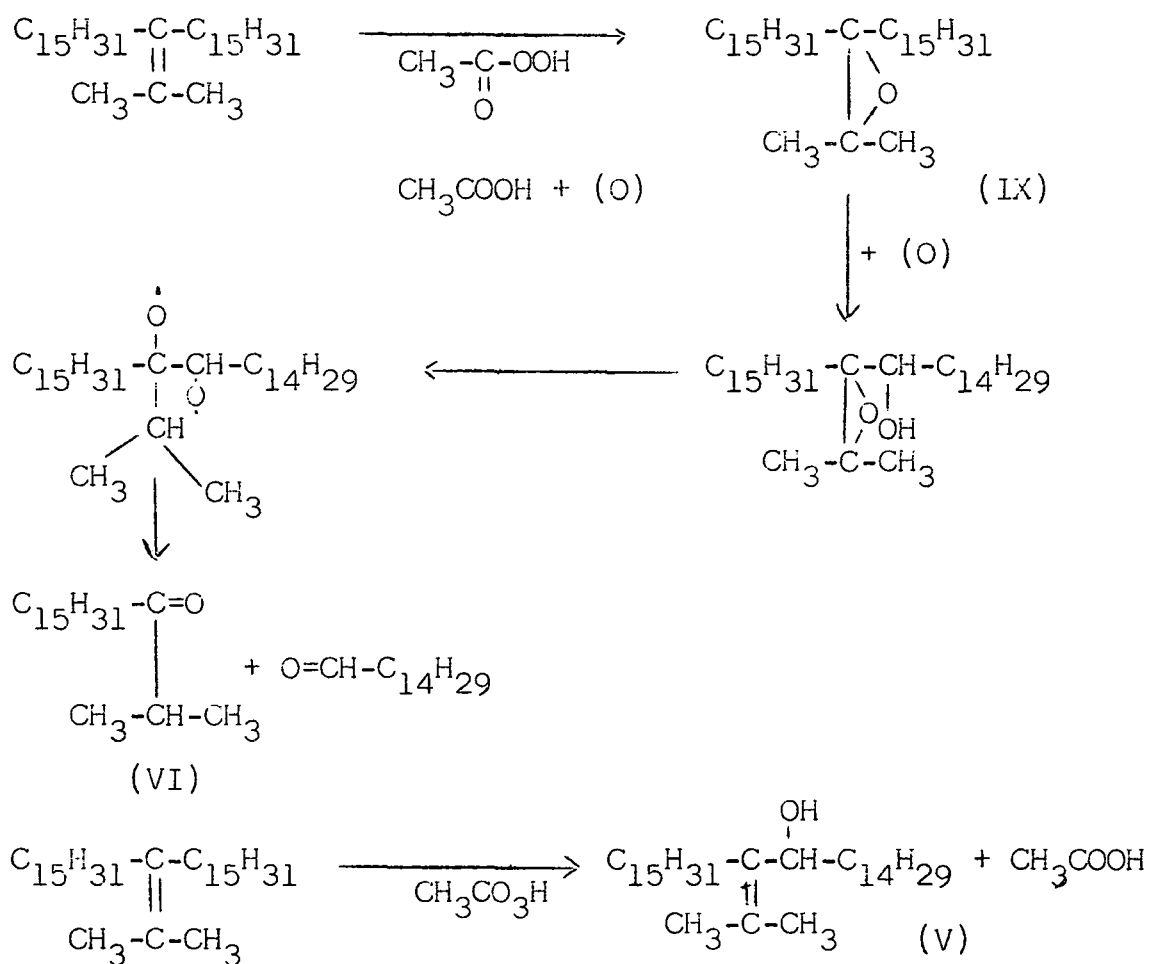
2-Metieloktadekan-3-oon(VI)

Die infrarooi- en massaspektra van die finale produk is identies met dié van die produk uit die outoksidasiereaksie.

(4) 16-isopropileenepoksihentriakontaan (IX)

Die verbinding is nie geïsoleer uit die outoksidasiereaksie nie, maar het waarskynlik as tussenproduk by die vorming van palmitoon (I) en 2-metieloktadekan-3-oon bestaan.

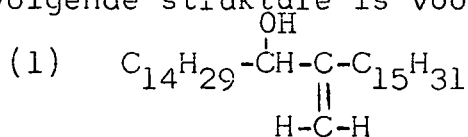
Die epoksied (IX) is sinteties berei deur die suurkatalitiese oksidasie van 16-isopropileenhentriakontaan (III) met perasynsuur. As neweprodukte is verkry 'n onversadigde alkohol en ketoon wat volgens infrarooi- en massaspektra dieselfde verbindings is as die ketoon (VI) en alkohol (V) wat uit die outoksidasiereaksie verkry is.



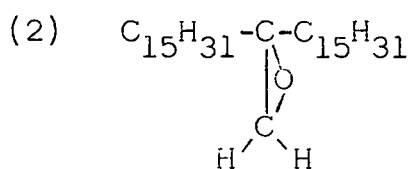
Die reaksie toon dus dat die epoksied (IX), ketoon (VI) en onversadigde alkohol (V) kan ontstaan a.g.v. die inwerking van 'n hidroperoksied op die olefien (III).

(b) Produkte uit die outoksidasie van 16-metileen-hentriakontaan (IV):

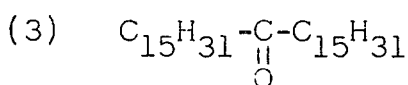
Vier produkte is geïsoleer uit die outoksidasie en die volgende strukture is voorgestel.



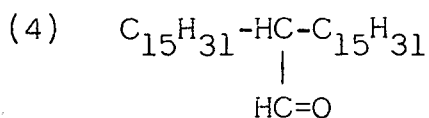
16-metileenhentriakontan-17-ol (X)



16-metileenepoksihentriakontaan (XI)



Palmitoon (I)

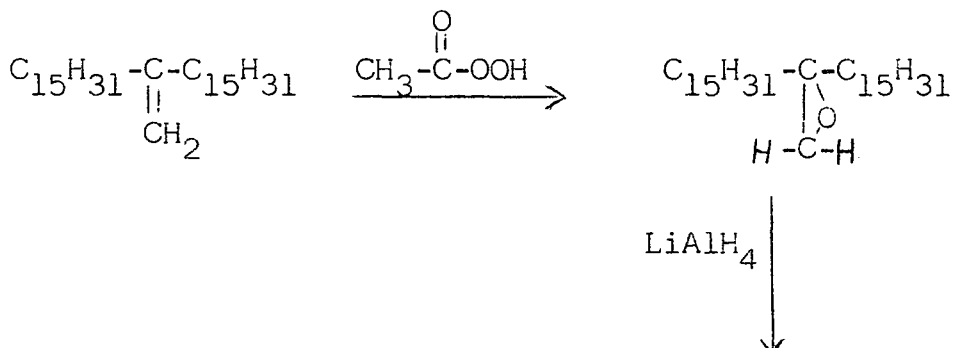


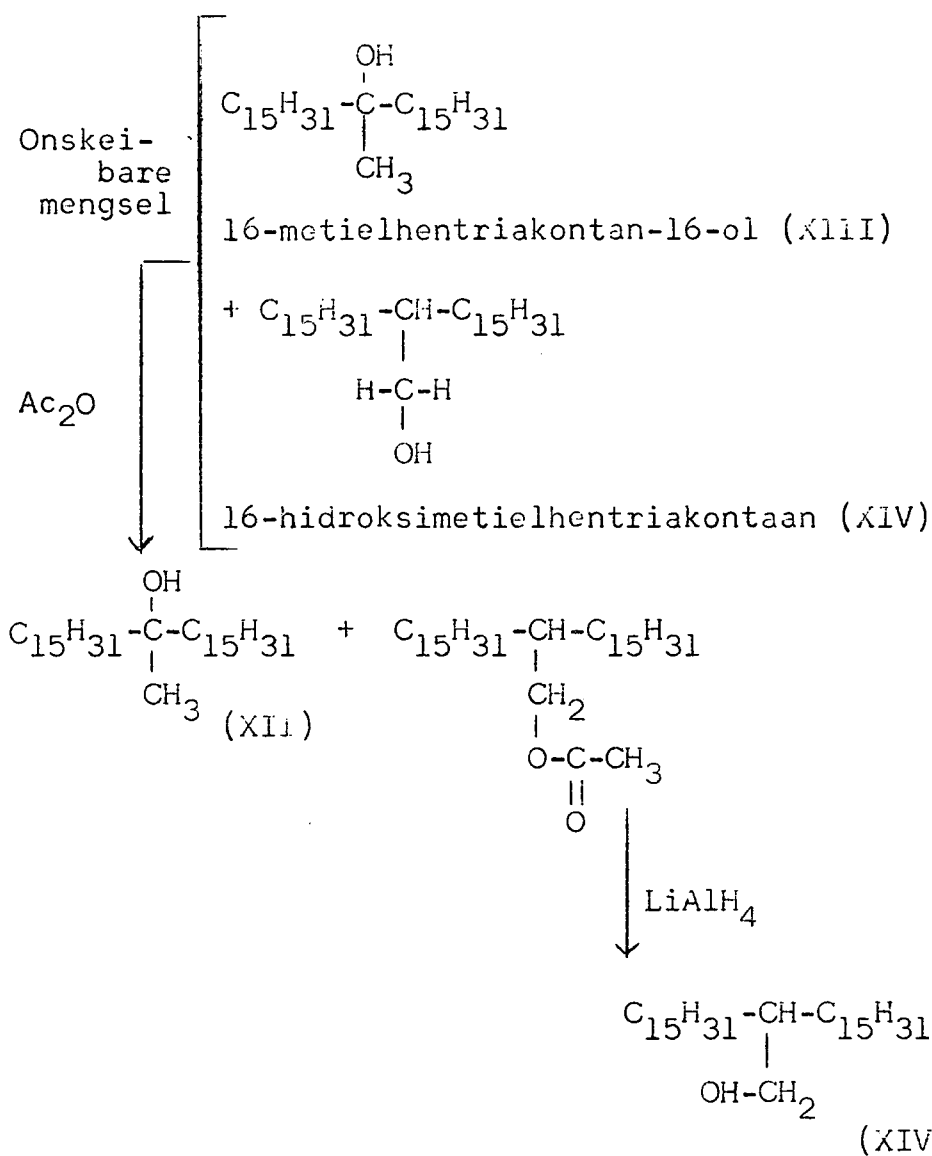
16-formielhentriakontaan (XII)

(1) 16-metileenhentriakontan-17-ol (X) kom baie min voor in die outoksidasie-produkte. Die verbinding se infrarooispektrum stem ooreen met 16-isopropileenhentriakontan-17-ol sover as wat dit die hidroksielabsorpsie (3400cm^{-1}) en onversadigdheidsabsorpsie (910cm^{-1}) aangaan. Die verbinding kom egter in sulke klein hoeveelhede voor dat geen chemiese reaksies daarop uitgevoer kan word nie.

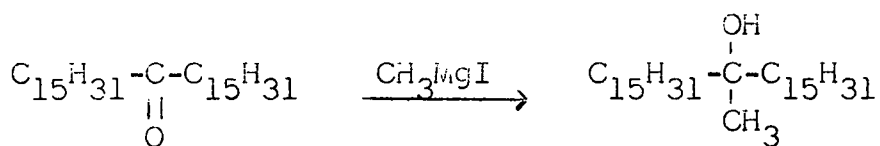
(2) 16-metilcenepoksihentriakontaan (XI): Die verbinding kom die meeste voor in die oksidasie produkte en kan ook sinteties berei word deur die suurkatalitiese oksidasie van die olefien (IV) met perasynsuur.

Die epoksied (XI) is gereduseer met litiumaluminiumhidried om 'n primêre (XIV) en 'n tersiêre (XIII) alkohol te vorm. Die mengsel kon nie geskei word nie maar by asetilering is gevind dat slegs die primêre alkohol asetilcer. Die mengsel kon dus so geskei word. Die gevormde asetaat is weer na skeiding met litiumaluminiumhidried⁽²⁵⁾ gereduseer om die primêre alkohol te vorm.





16-Metielhentriakontan-16-ol is gesintetiseer deur die Grignard reaksie tussen metieljodied en palmitoon. (10)



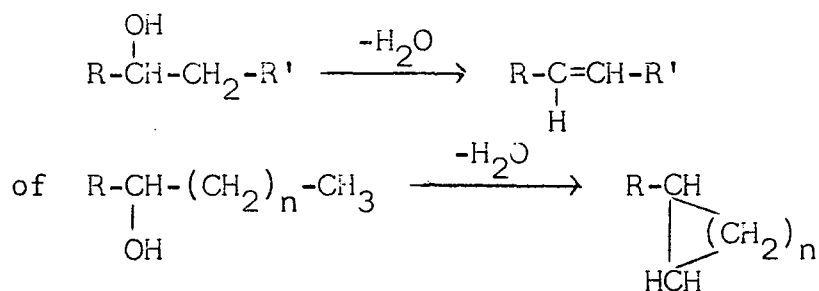
Die massaspektrum en infrarooispektrum is identies met die van die tersiêre alkohol (XIII) verkry na reduksie met litiumaluminiumhidried van die epoksied.

(iii) Identifisering m.b.v. massapektrometrie.

Die beste gegewens vir die opklaring van die strukture is verkry vanaf die massaspektrometriese ondersoek.

In die algemeen is gevind dat die massa-ioon piek baie klein is en soms afwesig is, 'n M+1 piek word ook gewoonlik waargeneem. Wateronttrekking vind plaas by

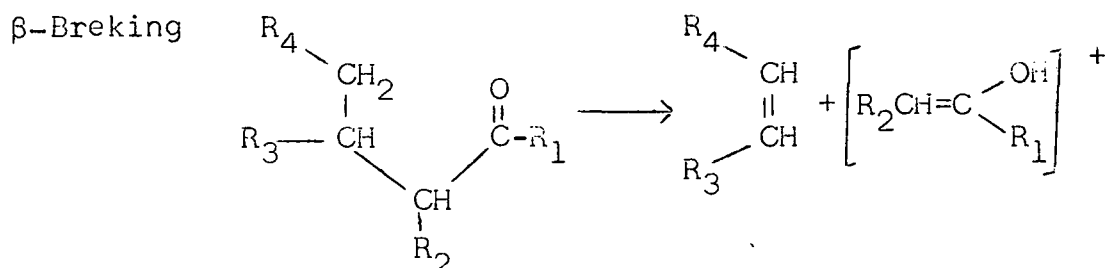
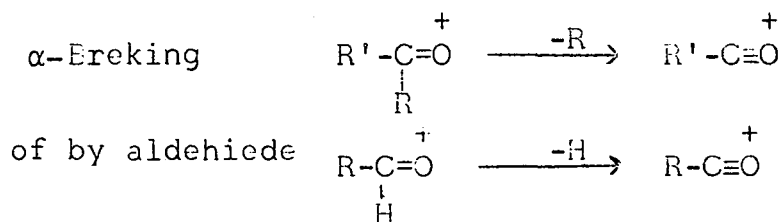
alkohole, ketone en ook by brokstukke van epoksiede. Die wateronttrekking kan ontstaan deur die elektron bombardering van die molekule of as gevolg van die hoë temperatuur in die massaspektrometer.



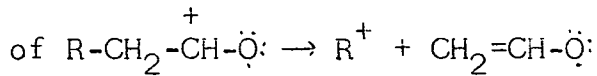
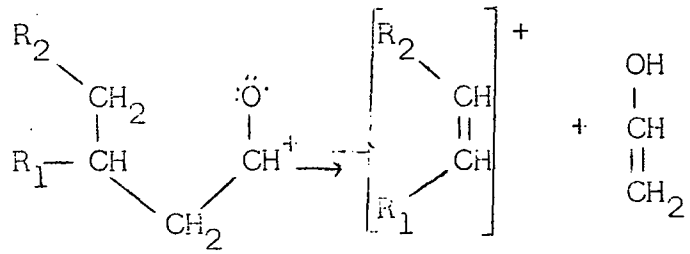
Metastabiele piëke kom nie algemeen voor nie en waar dit wel voorkom, dui dit gewoonlik op 'n wateronttrekkingsreaksie.

Ketone en Aldehiede:

By ketone is gevind⁽¹⁵⁾ dat die brokstukke wat ontstaan a.g.v. die breking van die α -binding die basispiek gee. Die langste syketting splits die maklikste af. By β -breking word 'n 6-ledige oorganstoestand met oordrag van die γ -waterstof aan die suurstofatoom aangetref. Die reaktiwiteit van die γ -waterstof neem af soos volg: tersiër > sekondêr > primêr. Geen γ -herrangskikking word waargeneem by 'n dubbelbinding nie.



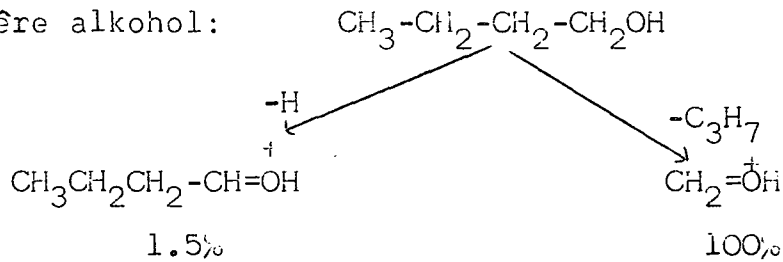
of by aldehyede



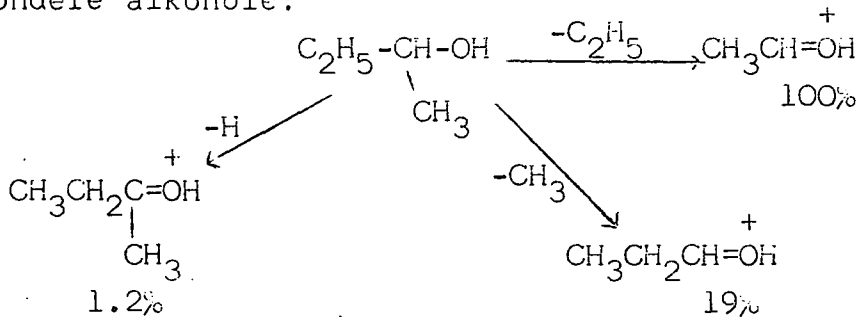
Die lading kan op die brokstuk wees wat die suurstof bevat of op die alkiel gedeelte. Die posisie van die lading op die brokstuk kan nie altyd vasgestel word nie. Alkohole:

α -Splitsing kom die mees algemeen by alkohole voor. (15) Die grootste alkielgroep aan die α -koolstof atoom word die maklikste afgesplit. Die afsplitsing van alkielgroepe aan die α -koolstofatoom geskied makliker by tersiêre alkohole as by sekondêre alkohole en by sekondêre alkohole weer makliker as by primêre alkohole.

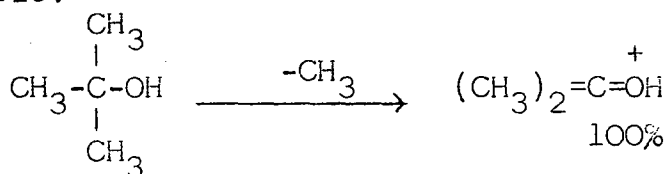
Primêre alkohol:



Sekondêre alkohole:



Tersiêre Alkohole:

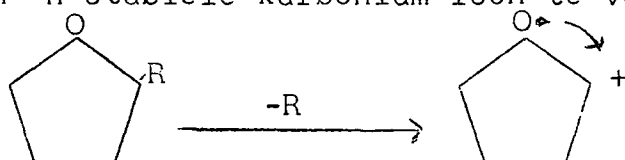


Die hoogte van die massapiëk neem af van primêr na sekondêr na tersiêre alkohole, β en γ breking kom ook voor.

Die hoë molekulêr-gewig alkohole gee suurstof bevattende brokstukke sowel as koolwaterstofbrokstukke met ladings. Laasgenoemde verhoed dus dat 'n tipiese alkohol splitsing waargeneem word.⁽¹⁵⁾

Epoksiede:

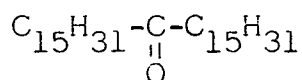
Die fragmentasie geskied analoog met 'n 5 ledige heterosikliese suurstofringsisteem soos bv. tetrahydrofuraan. Alkiel substituentte aan die ring split maklik af om 'n stabiele karbonium ioon te vorm.



Groot pieke a.g.v. alkiel brokstukke word nie in die spektrum waargeneem nie.⁽¹⁶⁾

MASSASPEKTROMETRIESE RESULTATE

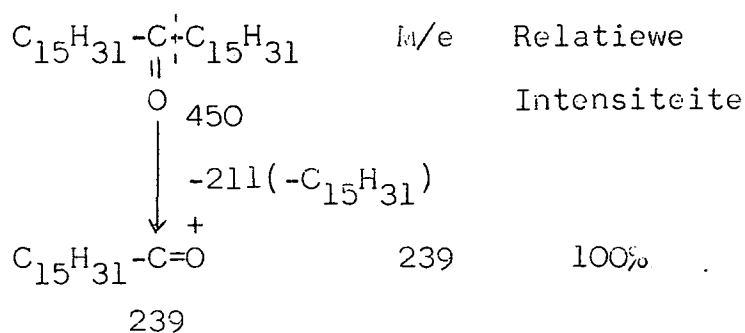
Palmitoon (I)



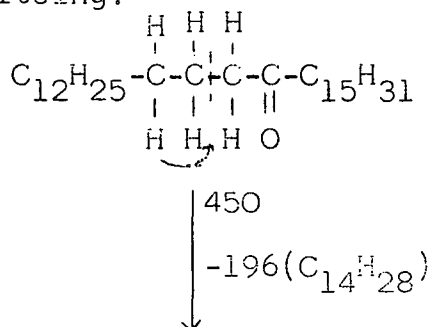
Molekulêremassa 450

Die volgende brekingspatrone is waargeneem:

(i) α - Splitsing:

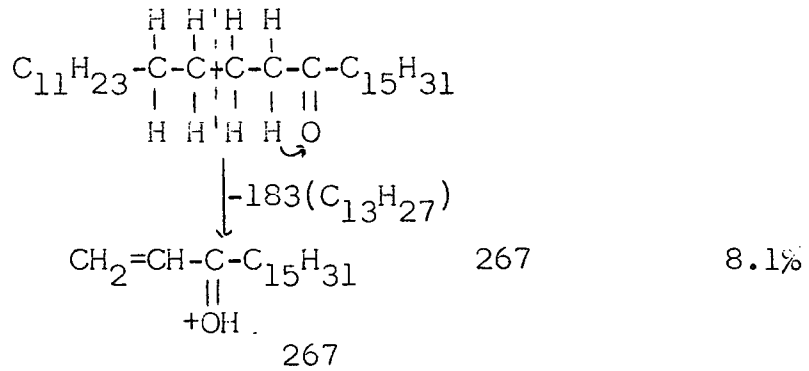


(ii) β - Splitsing:

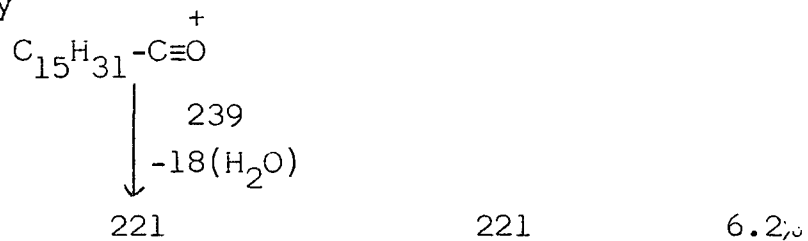


	m/e	Relatiewe Intensiteite
$C_{12}H_{25}-CH=CH_2 + CH_3-\overset{\overset{O}{ }}{C}-C_{15}H_{31}$ $\swarrow -H$ $CH_2=\overset{\overset{O}{ }}{C}-C_{15}H_{31}$ $\quad \quad \quad 253$	254	22%
$\downarrow +H$ $CH_3-\overset{\overset{OH}{ }}{C}-C_{15}H_{31}$ $\quad \quad \quad 255$	255	38.1%
	253	5.6%

(iii) γ - Splitsing:

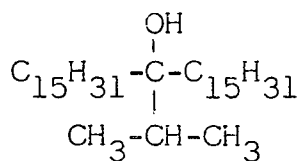


(iv) 'n Metastabiele piek by
204.3 dui op 'n wateronttrekkings
reaksie by



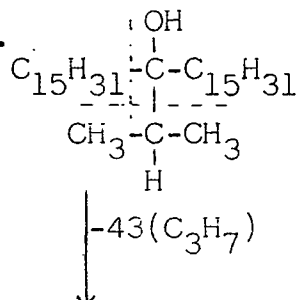
221 6.2%

16-Isopropielhentriakontan-16-ol (II)



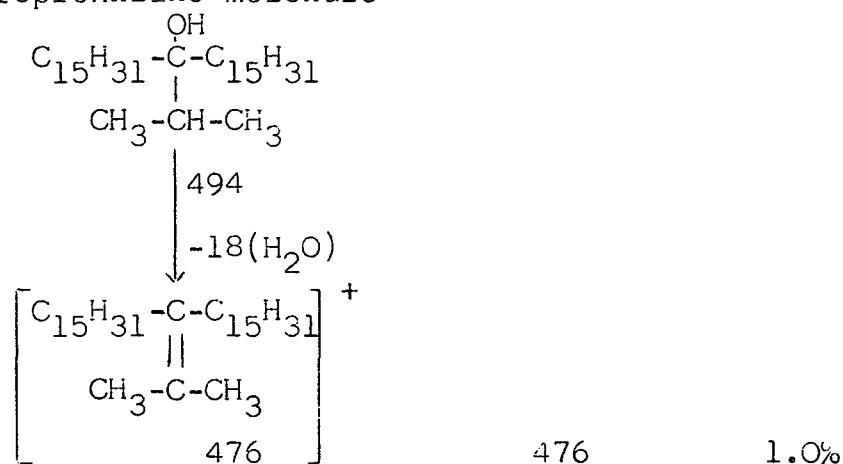
Molekulêremassa 494

(i) α - Splitsing is die mees pro-
minente fragmentasie.

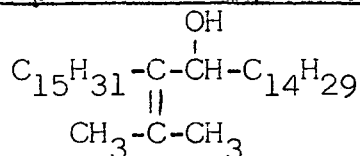


31.		
	M/e	Relatieve Intensiteit
$\begin{array}{c} \text{OH}^+ \\ \\ \text{C}_{15}\text{H}_{31}-\text{C}-\text{C}_{15}\text{H}_{31} \end{array}$		
451	451	8.8%
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_{15}\text{H}_{31}-\text{C}-\text{C}_{15}\text{H}_{31} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$		
$\downarrow -211(-\text{C}_{15}\text{H}_{31})$		
$\begin{array}{c} \text{OH}^+ \\ \\ \text{C}-\text{C}_{15}\text{H}_{31} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$		
283	283	100%
$\downarrow -\text{C}_3\text{H}_7 (43)$		
$\downarrow -\text{H} (1)$		
$\text{C}_{15}\text{H}_{31}-\text{C}\equiv\text{O}^+$		
239	239	10.1%

(ii) Wateronttrekking is waargeneem by die oorspronklike molekule



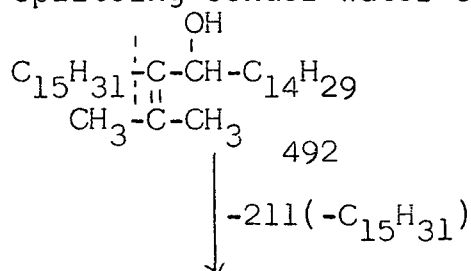
16-Isopropileenhentriakontan-17-ol (V)



Molekulêremassa 492

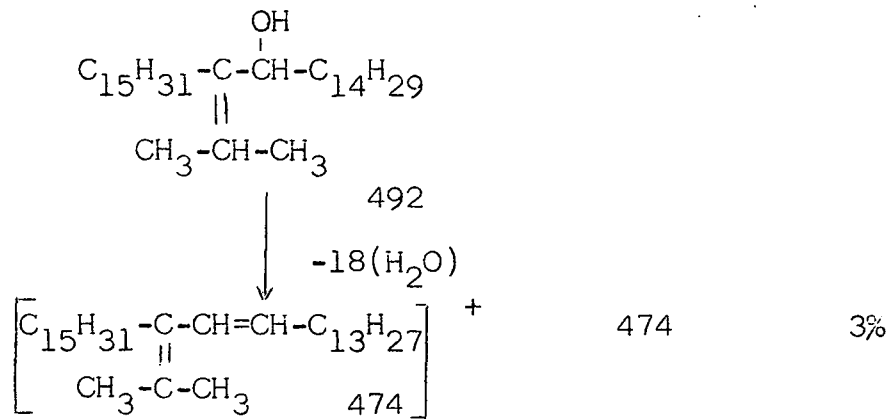
Die volgende brekingspatroon is waargeneem:

(i) β - Splittings sonder water eliminasie.

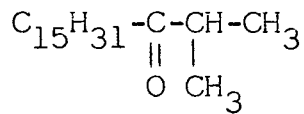


	M/e	Relatieve Intensiteit
$ \begin{array}{c} \text{OH}^+ \\ \\ \text{C}-\text{CH}-\text{C}_{14}\text{H}_{29} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array} $	281	100%

(ii) Eliminatie van water $M^+ - 18 \rightarrow 474$



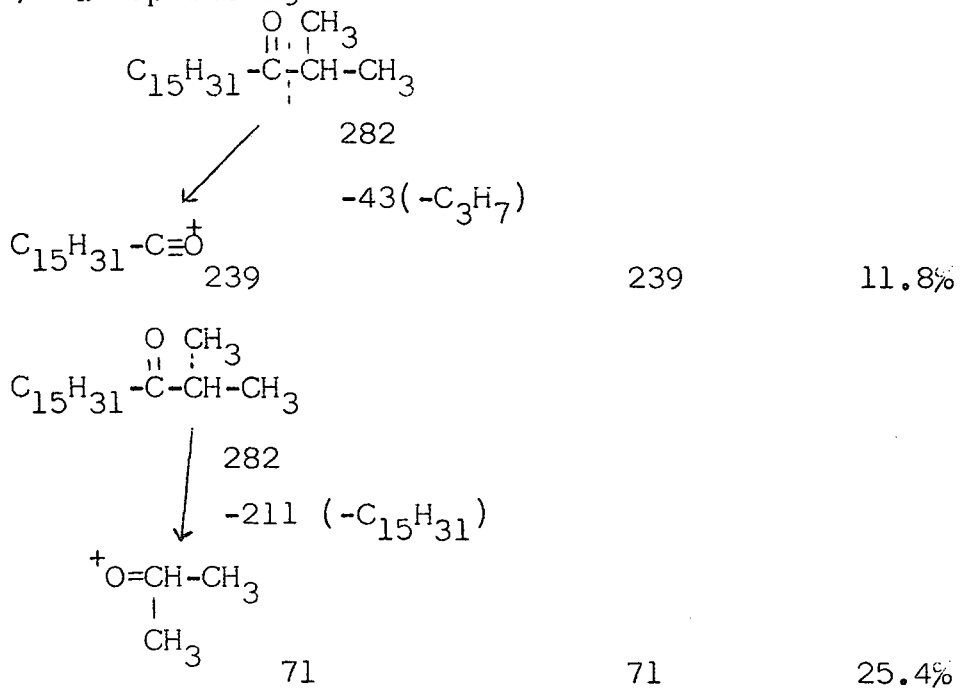
2-Metieloktadekan-3-on (VI)



Molekulêre massa 282

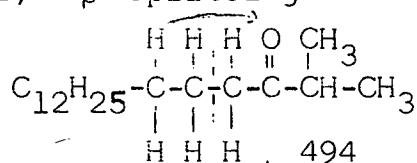
Die volgende brekingspatroon is waargeneem:

(i) α - Splitsing

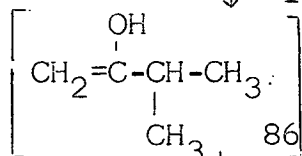


M/e Relatieve
Intensiteit

(ii) β -Splitsing



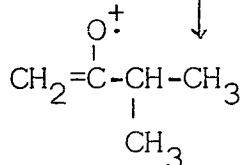
494

-196 ($\text{C}_{14}\text{H}_{28}$)

86

16.1%

-1 (H)



85

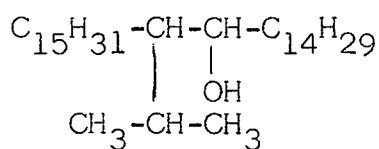
85

16.1%

(iii) 'n Metastabiele piek by 202.6 toon aan dat die brokstuk met massa 282, 43 massa-eenhede afsplit om 'n 239 brokstuk te vorm, d.w.s. bevestig die α -splitsingspatroon.

$$202.6 = \frac{(239)^2}{282}$$

16-Isopropielhentriakontan-17-ol (VII)

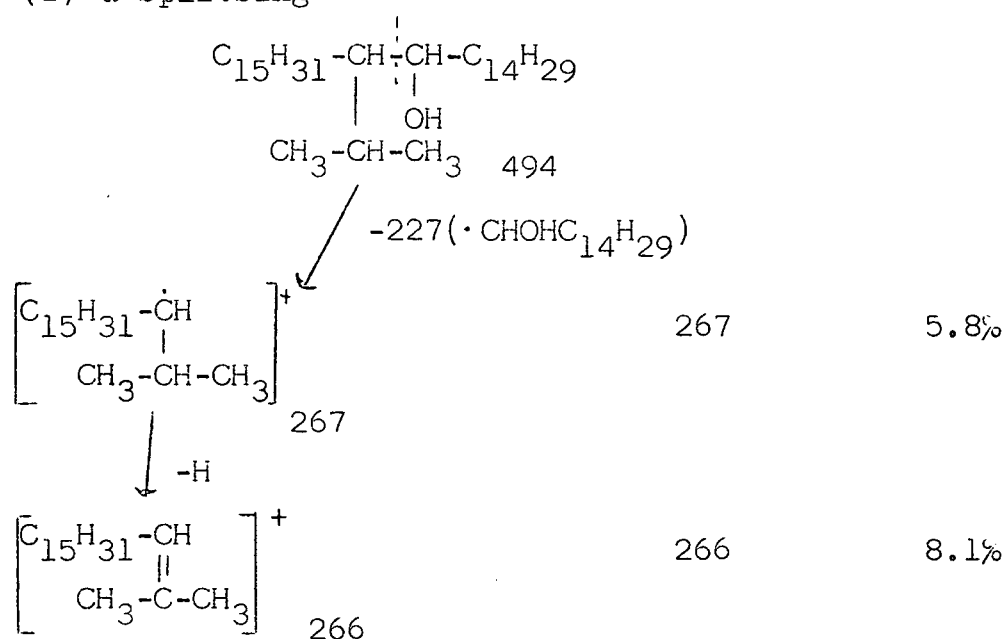
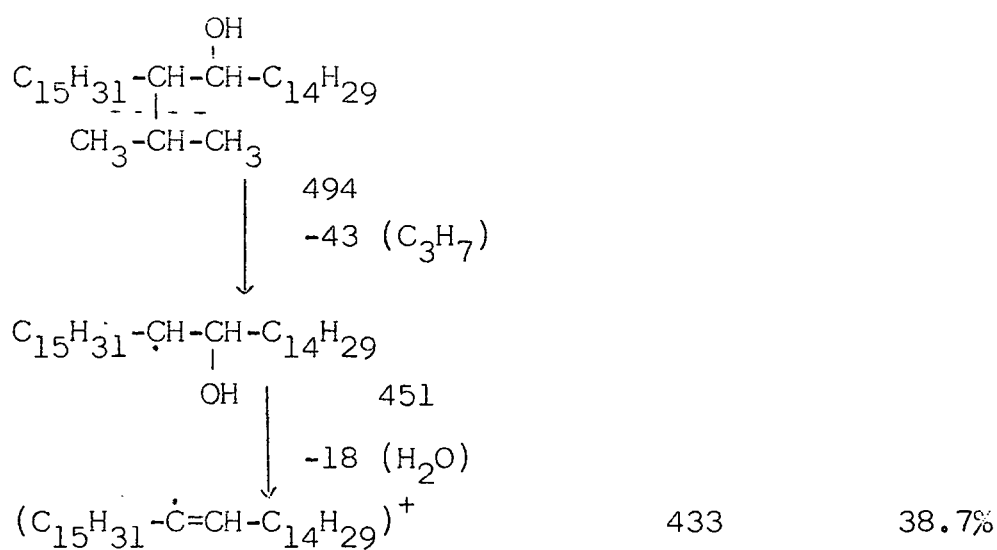


Molekulêremassa 494

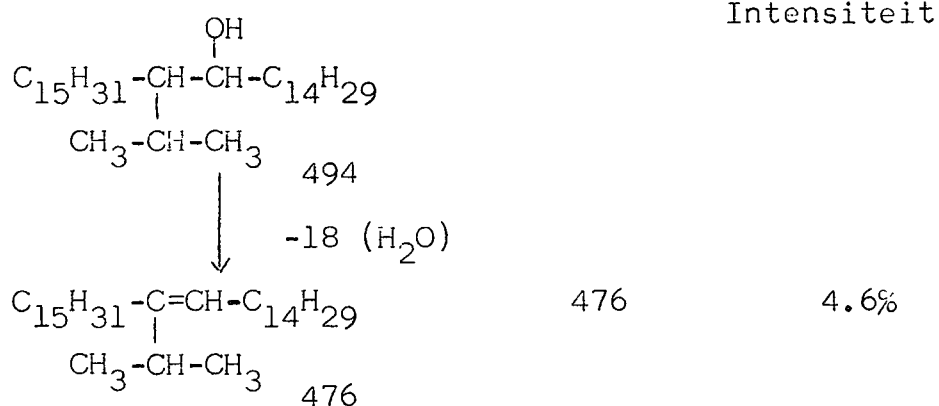
Brckingspatroon waargeneem:

Die massaspektrum toon geen molekulêremassa piek, maar wel pieke wat ontstaan a.g.v. α en β - splitsing. By α - splitsing is gevind dat slegs die alkielbrokstuk waargeneem kan word. 'n Reeks pieke is op die massaspektrum waargeneem wat met 14 massa-eenhede verskil. Dit dui op 'n alkielgroep wat elke keer $-\text{CH}_2-$ afsplit. Die kleinste brokstuk wat waargeneem is het 'n massa van 43.

M/e

Relatieve
Intensiteit(i) α -Splittingsing(ii) β -Splittingsing:Die β -breking gaan gepaard met wateronttrekking.

(iii) Wateronttrekking by die oorspronklike molekule.



Dit is die brokstuk met die grootste massa wat waargeneem is.

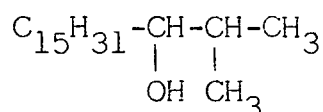
(iv) Opeenvolgende $-\text{CH}_2-$ afsplitsing gee aanleiding tot die volgende brokstukke.

$-\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ (197)	197	5%
$\downarrow -\text{CH}_2$		
$-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ (183)	183	5.8%
$\downarrow -\text{CH}_2$		
$-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ (169)	169	6.5%
$\downarrow -\text{CH}_2$		
$-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ (155)	155	5.7%
$\downarrow -\text{CH}_2$		
$-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ (141)	141	6.6%
$\downarrow -\text{CH}_2$		
$-\text{C}_9\text{H}_{19}$ (127)	127	8.4%
$\downarrow -\text{CH}_2$		
$-\text{C}_8\text{H}_{17}$ (113)	113	11.8%
$\downarrow -\text{CH}_2$		
$-\text{C}_7\text{H}_{15}$ (99)	99	16.2%
$\downarrow -\text{CH}_2$		
$-\text{C}_6\text{H}_{13}$ (85)	85	40.4%
$\downarrow -\text{CH}_2$		
$-\text{C}_5\text{H}_{11}$ (71)	71	60.6%
$\downarrow -\text{CH}_2$		

$-C_4H_9$ (57)	57	100%
$\downarrow -CH_2$		
$-C_3H_7$ (41)	41	71.6%

Brokstukke kleiner as $-C_3H_7$ kan nie waargeneem word nie.

2-Metieloktadekan-3-ol (VIII)

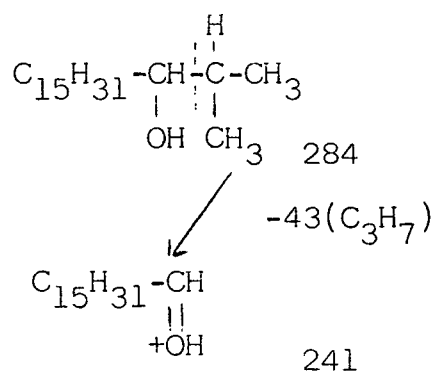


Molekulêremassa 284

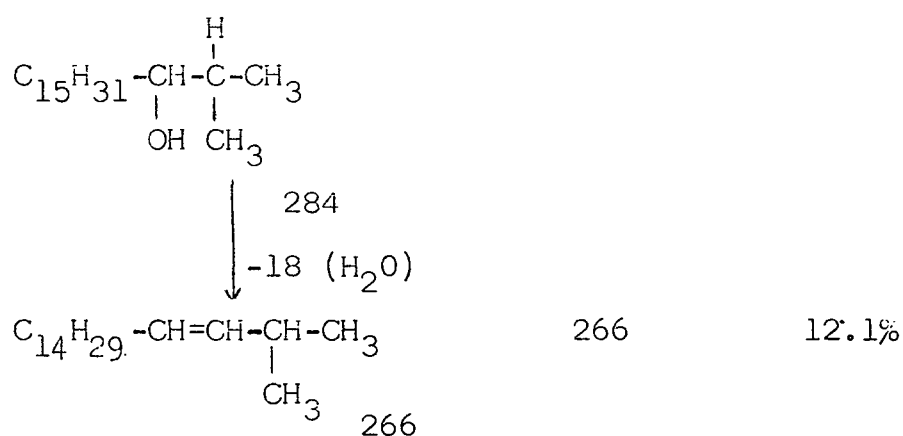
Geen molekulêremassa piek is in die spektrum aange-tref nie.

Die brekingspatroon is soos volg waargeneem:

(i) α -Breking	M/e	Relatiewe intensiteit
-----------------------	-----	-----------------------

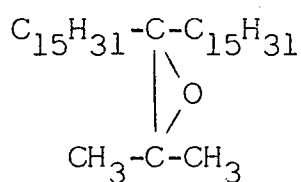


(ii) Watereliminasië



(iii) 'n Metastabiele piek by 205.5 toon aan dat die brokstuk met 'n massa 241 ontstaan deur splitsing van die molekule met massa 284 d.w.s. dit bewys die α - splitsing.

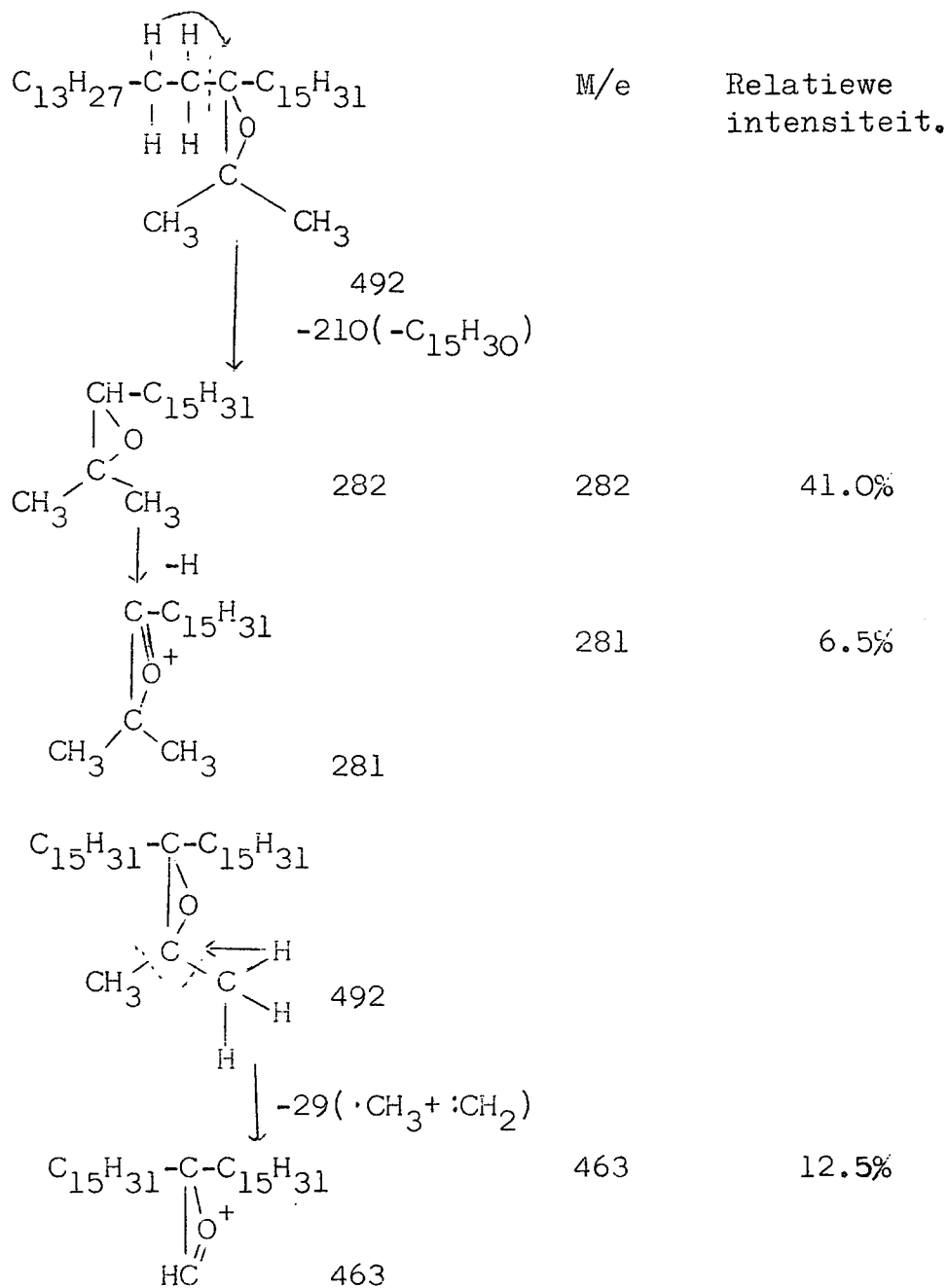
$$205.5 = \frac{(241)^2}{284}$$

16-isopropileenepoksiehentriakontaan (IX)

Molekulêremassa 492

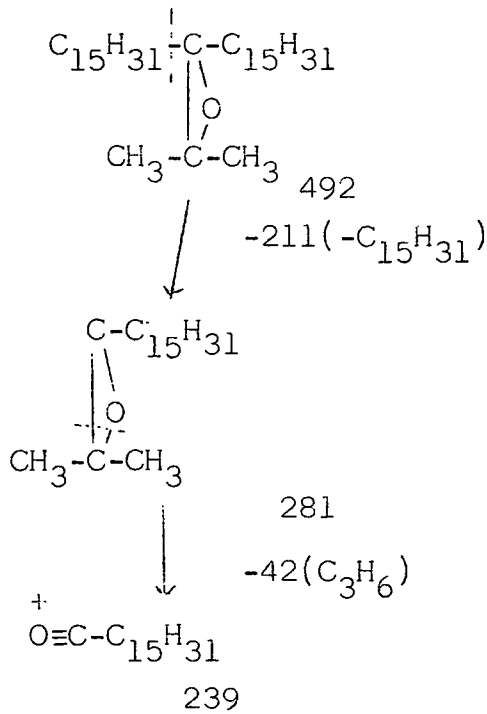
Die volgende brekingspatrone is waargeneem:

(i) Afsplitsing van die substituentte aan die heterosikliese ringsisteem.



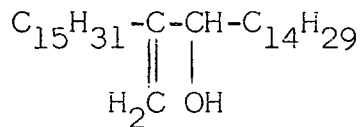
(ii) Breking van die heterosikliese ringsisteem.

m/e

Relatieve
Intensiteit

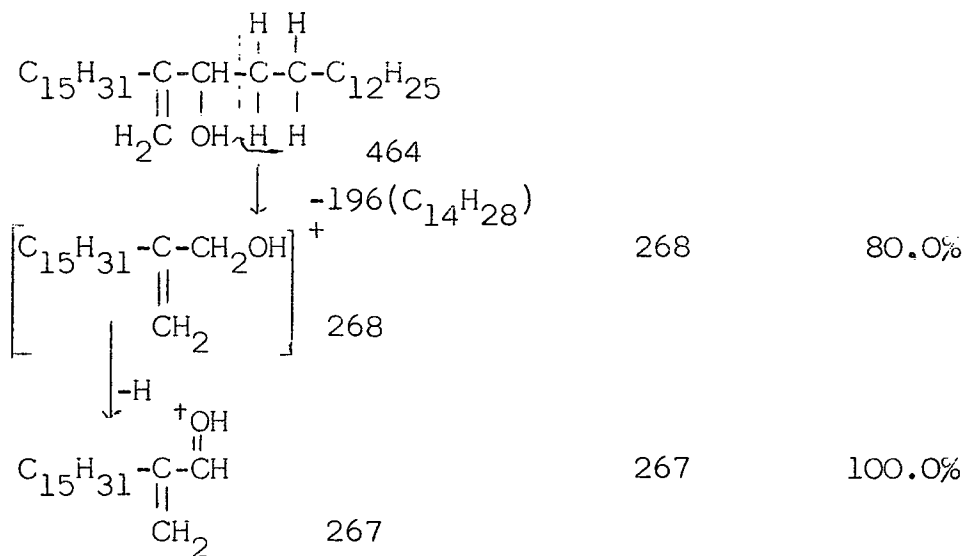
239

60%

16-Metileenhentriakontan-17-ol (X)

Molekulêremassa 464

Die volgende brekingspatrone is waargeneem:

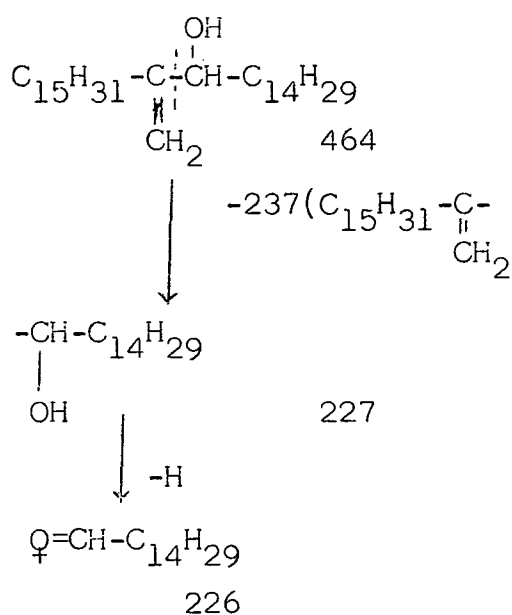
(i) α - Splitsing

268

80.0%

267

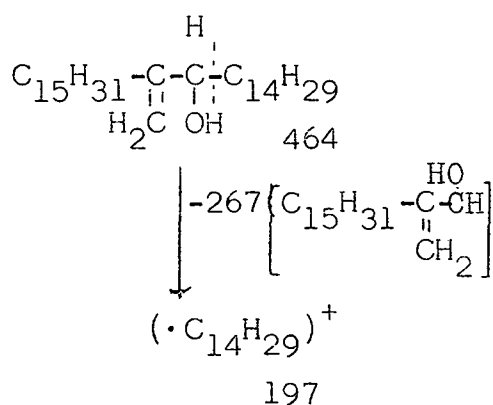
100.0%



226

14.0%

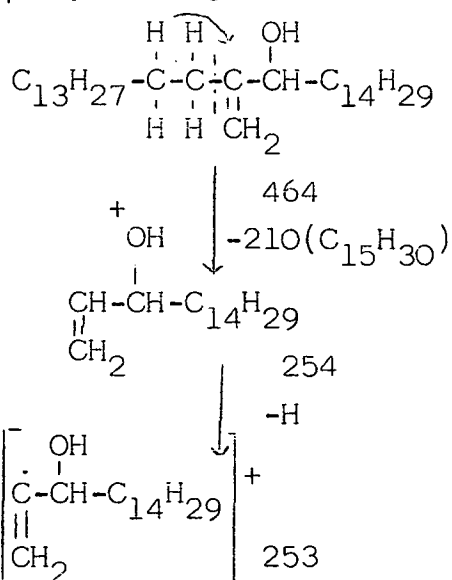
Die alkiel brokstuk wat ontstaan
by α - splitsing word ook waargeneem.



197

5.5%

(ii) β -Splitsing:

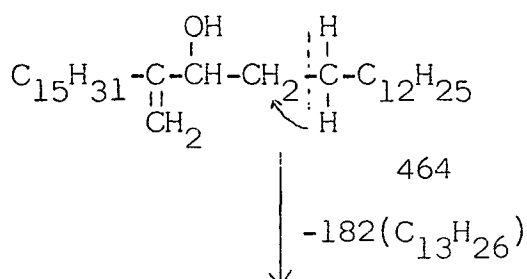


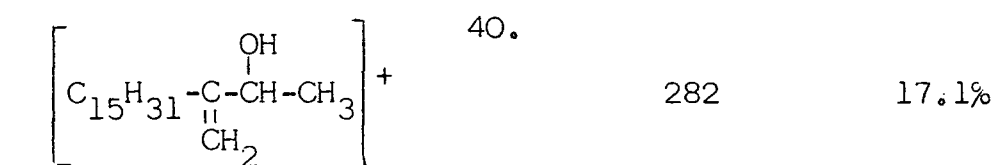
254

13.5%

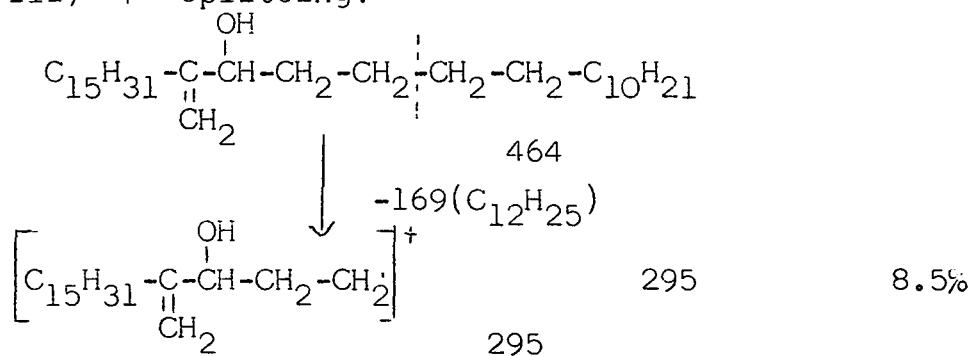
253

27.5%

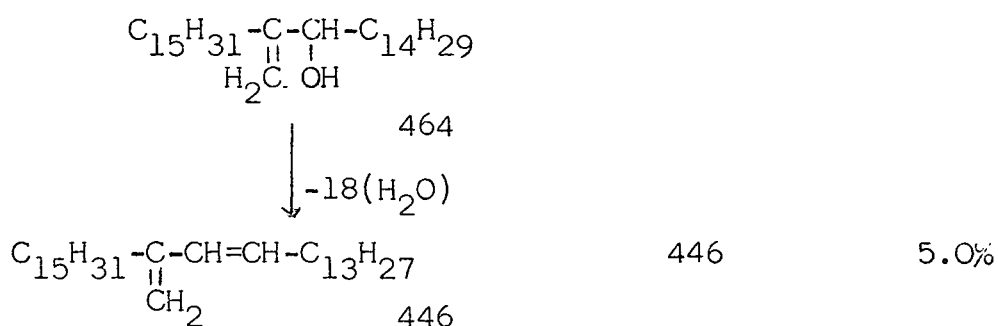




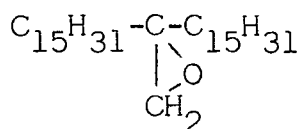
(iii) γ - Splitsing:



(iv) Watereliminatie



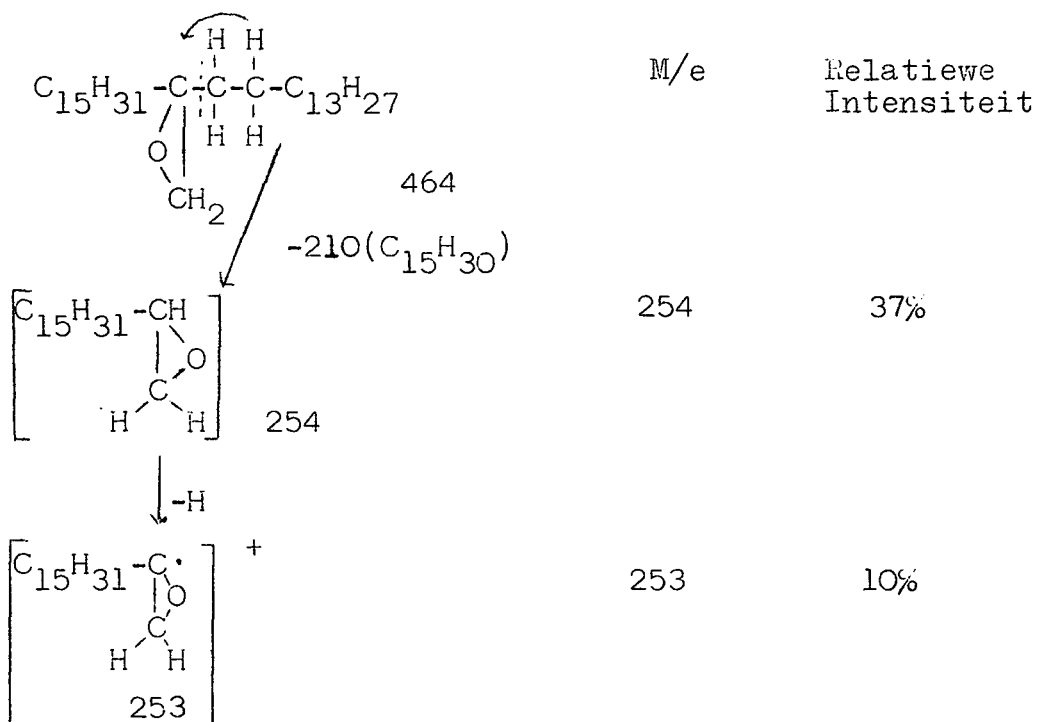
16-Metileenepoksihentriakontaan (XI)

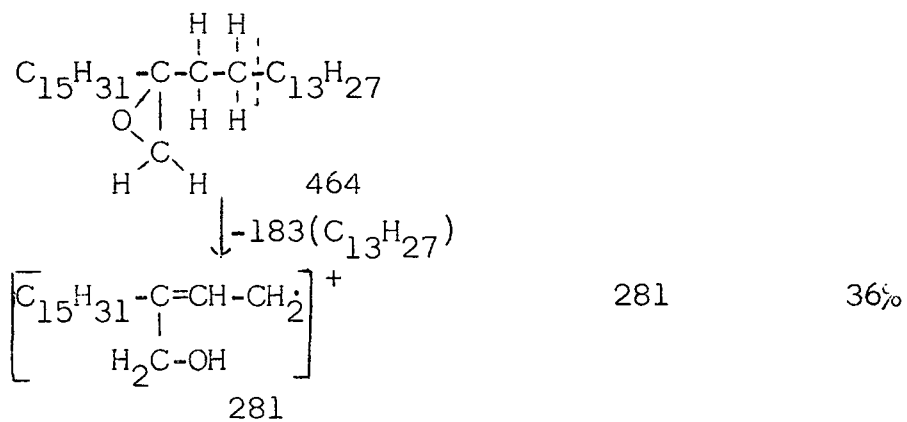
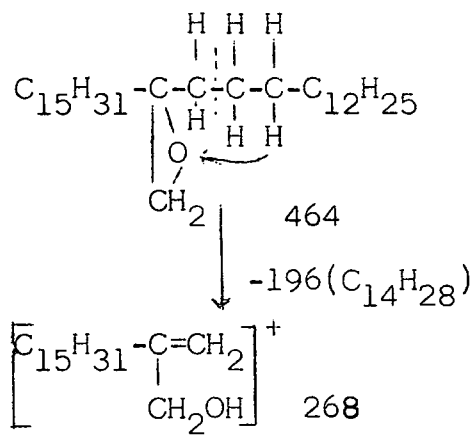


Molekulêremassa 464

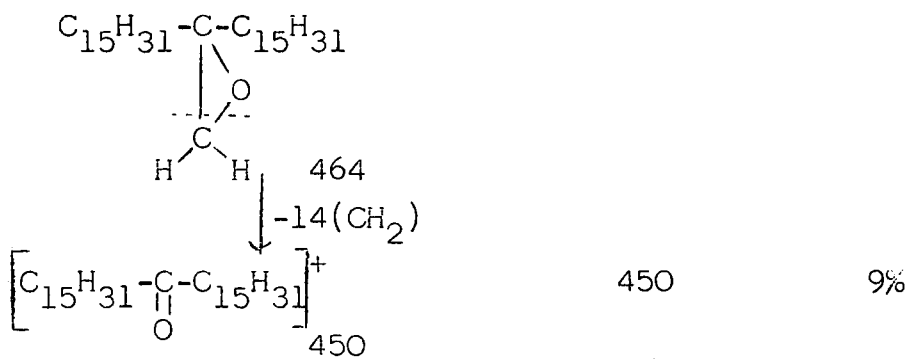
Die volgende brekingspatroon is waargeneem:

(i) Die substituentte aan die heterosikliese ring split af.



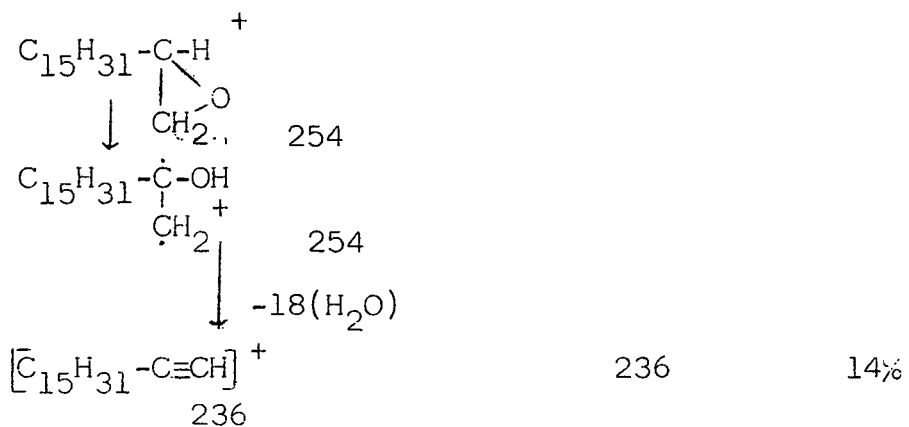


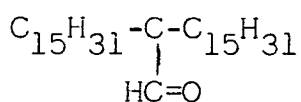
(ii) Die heterosikliciese ring word
geopen en $-\text{CH}_2-$ word afgesplit



(iii) 'n Metastabiele piek is waargeneem by 219.2.
Dit dui op 'n wateronttrekkingsreaksie by 'n brok-
stuk met 'n massa van 254.

$$219.2 = \frac{(236)^2}{254}$$



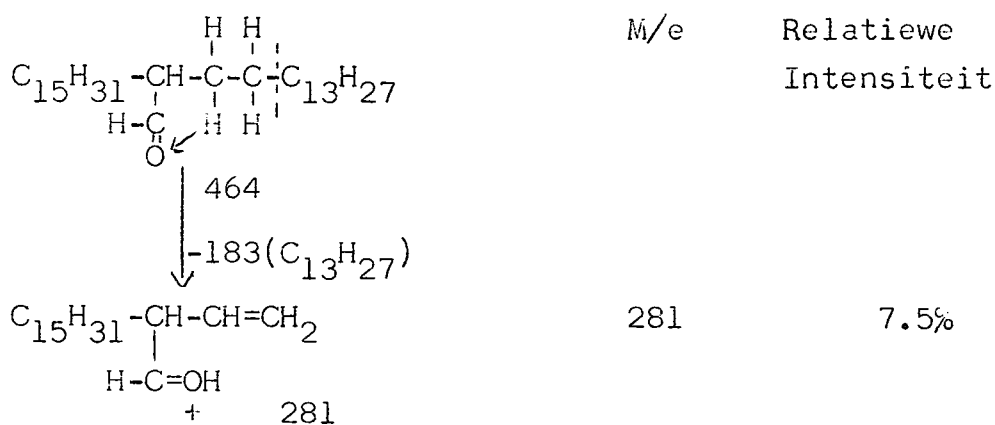
16-Formielhentriakontaan (XII)

Molekulêremassa 464

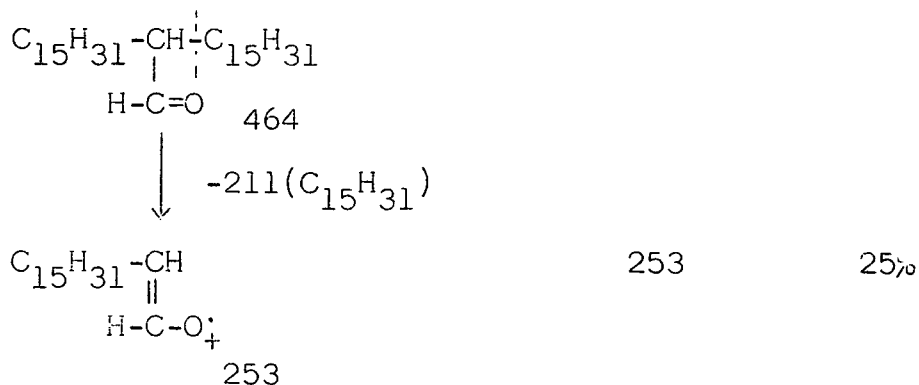
Die volgende brekingspatroon is waargeneem:

(i) Geen molekulêremassa piek kan waargeneem word nie.

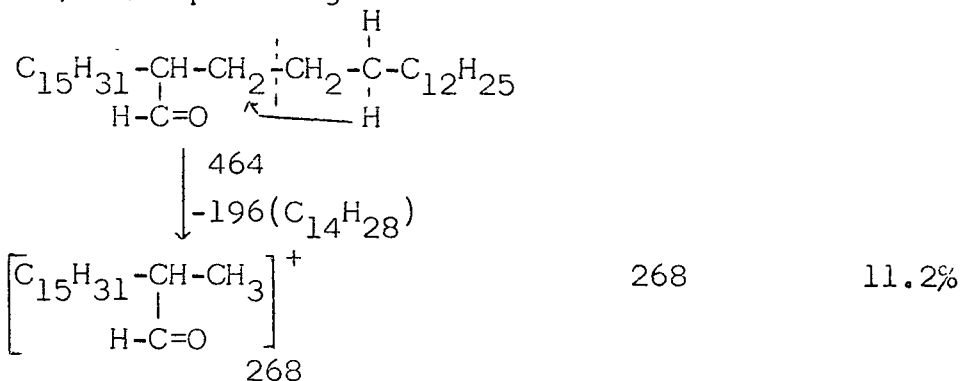
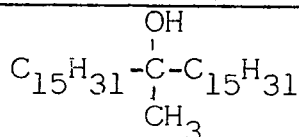
Die brokstuk met die grootste massa wat aangetref is, het ontstaan a.g.v. splitsing tussen die 18 en die 19de koolstofatome.



(ii) β- Splitsing:

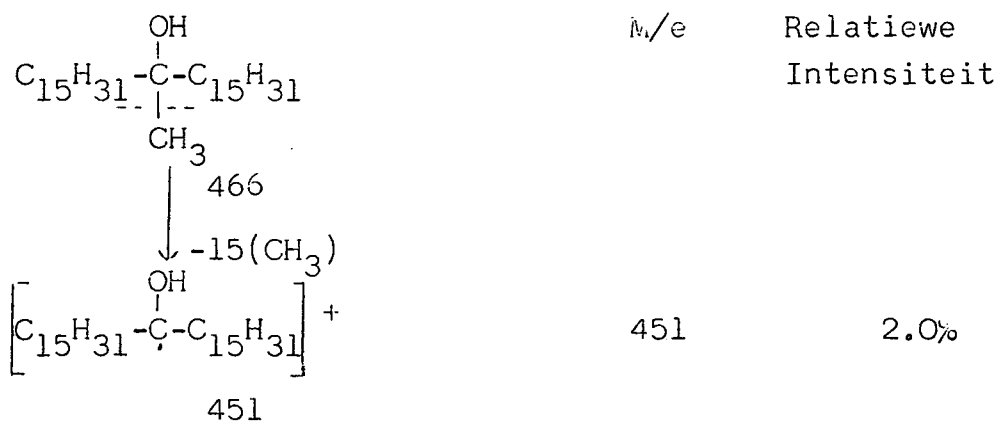


(iii) γ- Splitsing

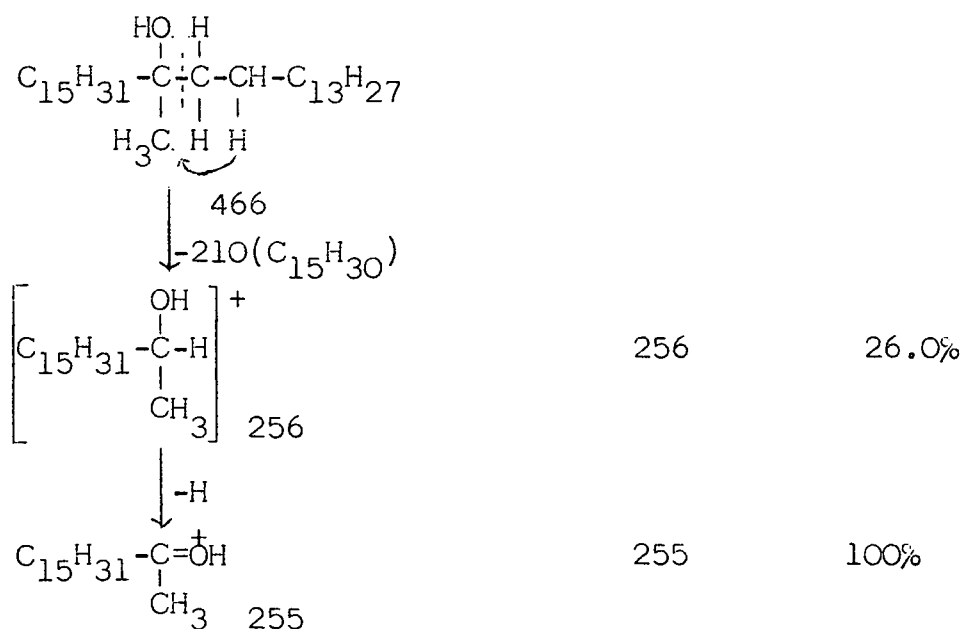
16-Metielhentriakontan-16-ol (XIII)

Molekulêremassa 466

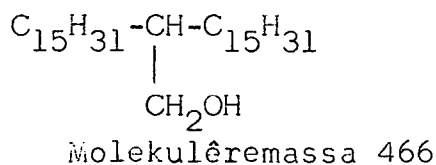
Geen molekulêremassapiëk is waargeneem nie, maar pieke is wel waargeneem wat ontstaan a.g.v. α -splitsing.



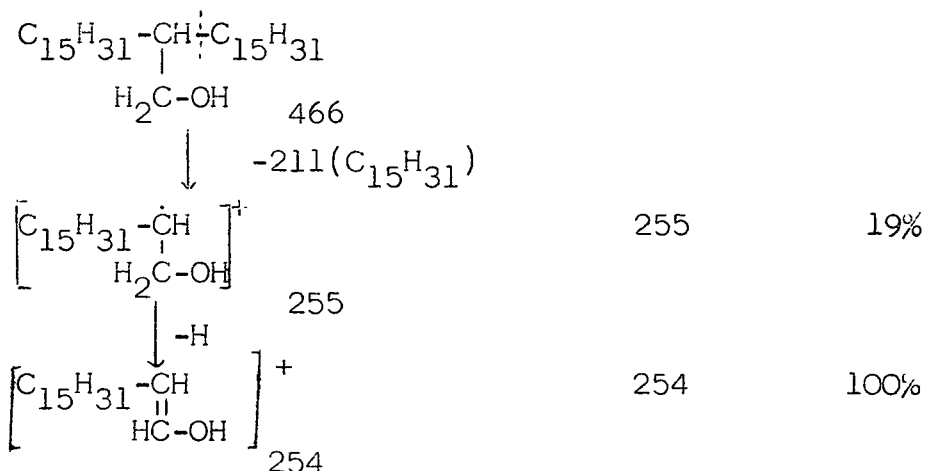
α - Splitsing met waterstof oordrag



16-Hidrokimetielhentriakontaan (XIV)



Geen molekulêremassapiëk is waargeneem nie, maar wel pieke wat ontstaan a.g.v. β - splitsing.



D. DIE VERLOOP VAN DIE OUTOKSIDASIE
VAN OLEFIENE (III) EN (IV)

(i) 16-Isopropileenhentriakontaan (III)

Die produkte uit die outoksidasie van die olefien (III) is chemies en massaspektrometries bewys die volgende te wees:

Palmitoon (I)

16-isopropileenhentriakontan-17-ol (V)

2-metieloktadeka-3-oon (VI)

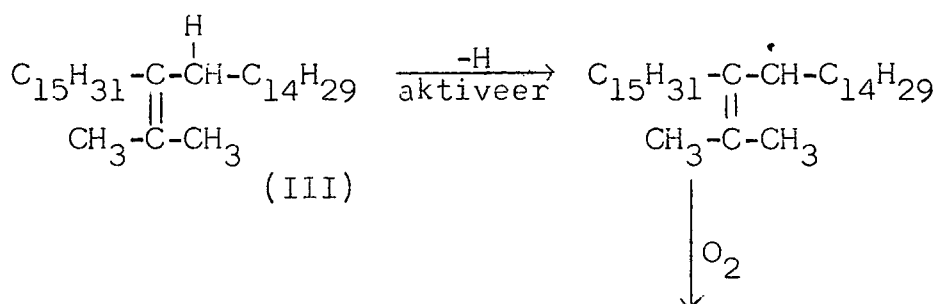
Produkte (I) en (V) kom in redelike groot hoeveelhede voor terwyl produk (VI) in heelwat kleiner mate voorkom. Dit was egter onmoontlik om enige kwantitatiewe analises te doen a.g.v. probleme wat met die skeiding ondervind is.

Die groot hoeveelheid onversadigde alkohol(V) wat aangetref is dui daarop dat die eerste produk 'n onstabiele hidroperoksied is, wat na 'n alkohol omgesit word deur sekondêrereaksie met die onveranderde olefien.

'n Epoksied kan ontstaan deur direkte reaksie van die molekulêre suurstof met die dubbelbinding van die olefien, of die epoksied kan ook gevorm word deur sekondêrereaksie van die hidroperoksied met die olefien. Laasgenoemde geskied waarskynlik by voorkeur omdat 'n groot hoeveelheid onversadigde alkohol gevind is.

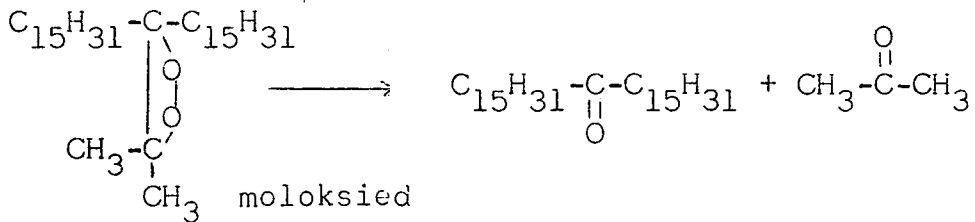
Die gevormde epoksiedes ontbind of oksideer verder om produkte (I) en (VI) te vorm.

Die hidroperoksied word soos volg gevorm en omgesit na die onversadigde alkohol (V):

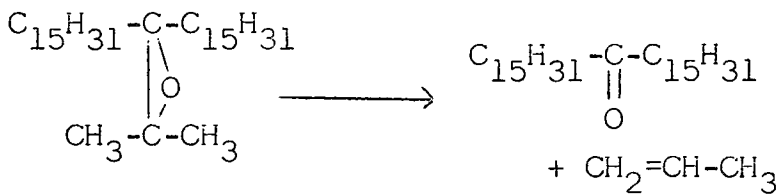


Die epoksied vorming in laasgenoemde geval gaan gepaard met die vorming van die onversadigde alkohol (V). Palmitoon (I) kan soos volg gevorm word:

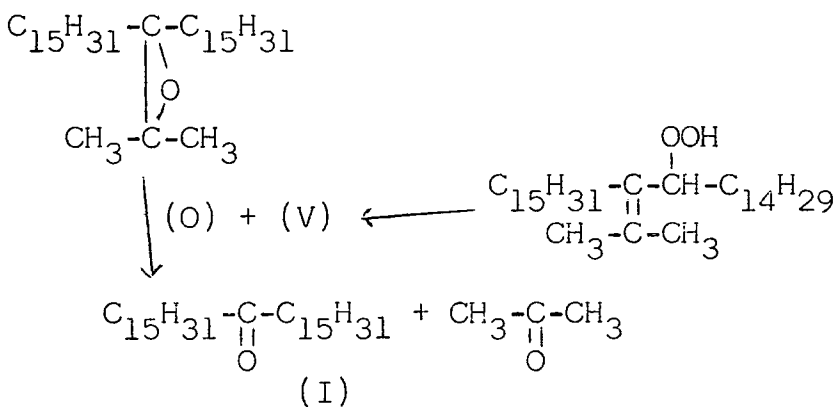
Die ontbinding van die moloksied:



of die ontbinding van die epoksied.

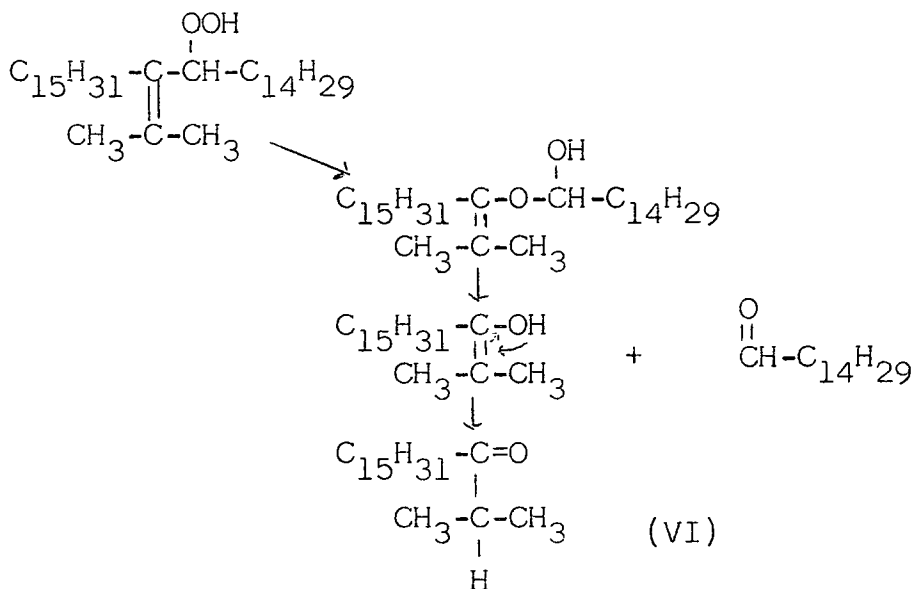


of deur verdere oksidasie van die epoksied.

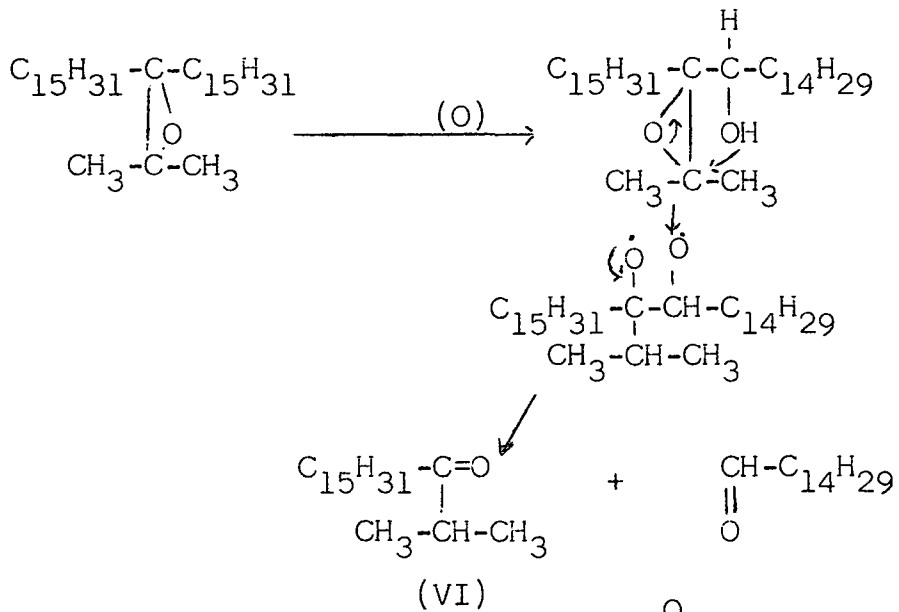


Al drie meganismes wat voorgestel is dra waarskynlik by tot die palmitoon (I) wat gevorm word.

2-Metieloktadekan-3-oon word soos volg gevorm:



of produk (VI) kan ook vanaf die epoksied gevorm word:



Die produkte $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$, $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ en $\text{O}=\text{CH}-\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ kan nie geïsoleer word nie.

(ii) 16-Metileenhentriakontaan (IV)

Die produkte uit die outoksidasie van die olefien (IV) is chemies en massaspektrometries bewys die volgende te wees.

Palmitoon (I)

16-metileenhentriakontan-17-ol (X)

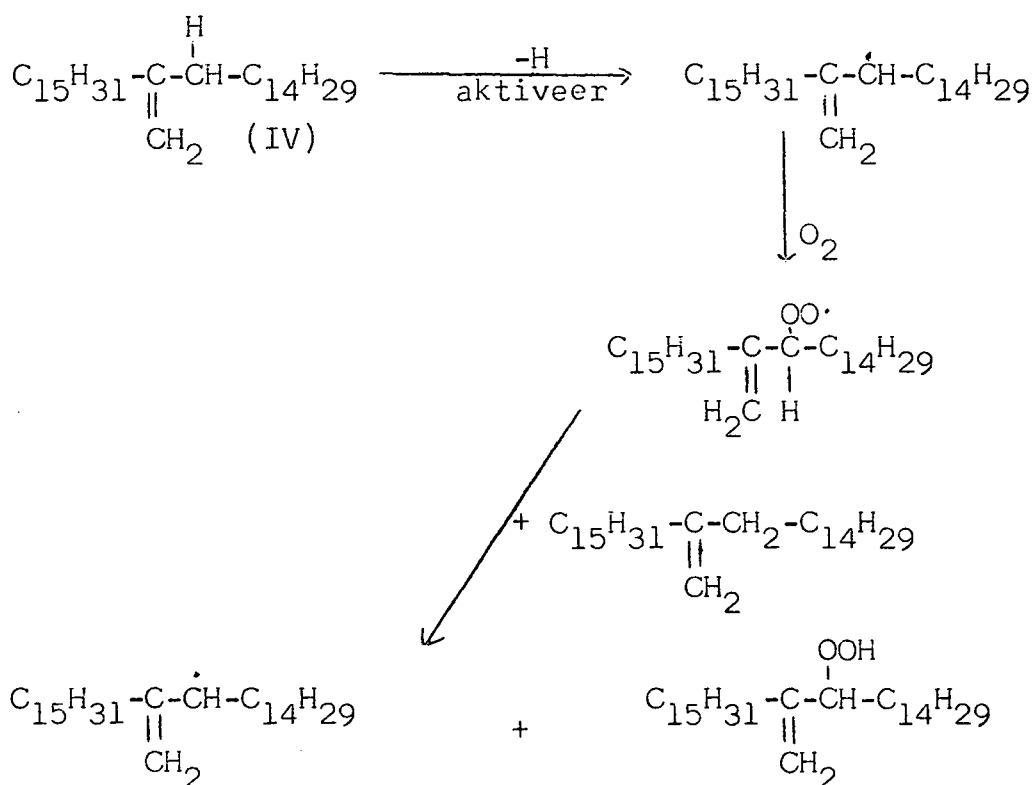
16-metileenepoksihentriakontaan (XI)

16-formielhentriakontaan (XII)

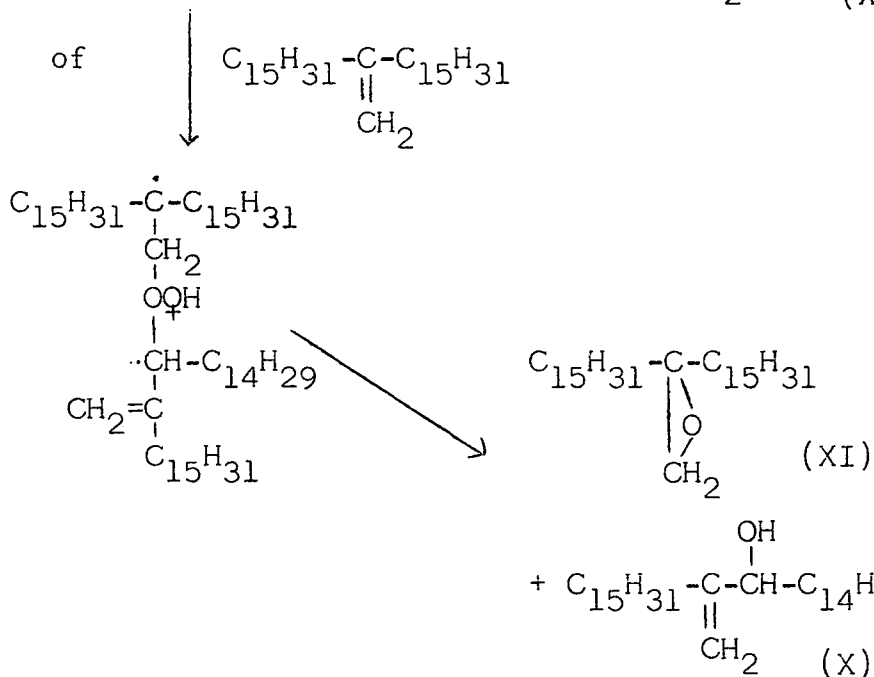
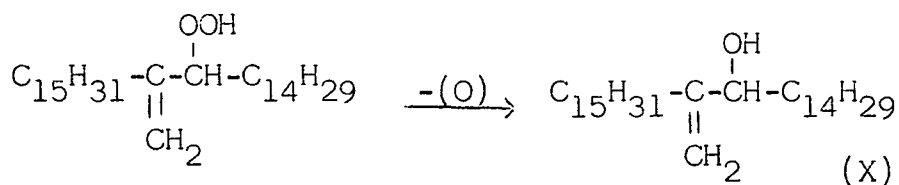
Die epoksied (XI) kom in groot hoeveelhede voor en is baie stabiel as die epoksied (IX) wat by die per-
asynsuur oksidasie van 16-isopropileenhentriakontaan verkry is. Palmitoon (I) kom minder voor as die epoksied, terwyl produkte (X) en (XII) baie min voorkom.

As gevolg van die onreaktiwiteit van die α -metileen-groep word 'n lae persentasie onversadigde alkohol aangetref. Die hoofreaksie by die outoksidasie van olefien (IV) is waarskynlik die direkte aanval van die molekulêre suurstof op die dubbelbinding om 'n moloksied te vorm wat spontaan suurstof uitsplit om 'n epoksied (XI) te vorm. Dit kan ook formaldehied afsplit om palmitoon (I) te vorm.

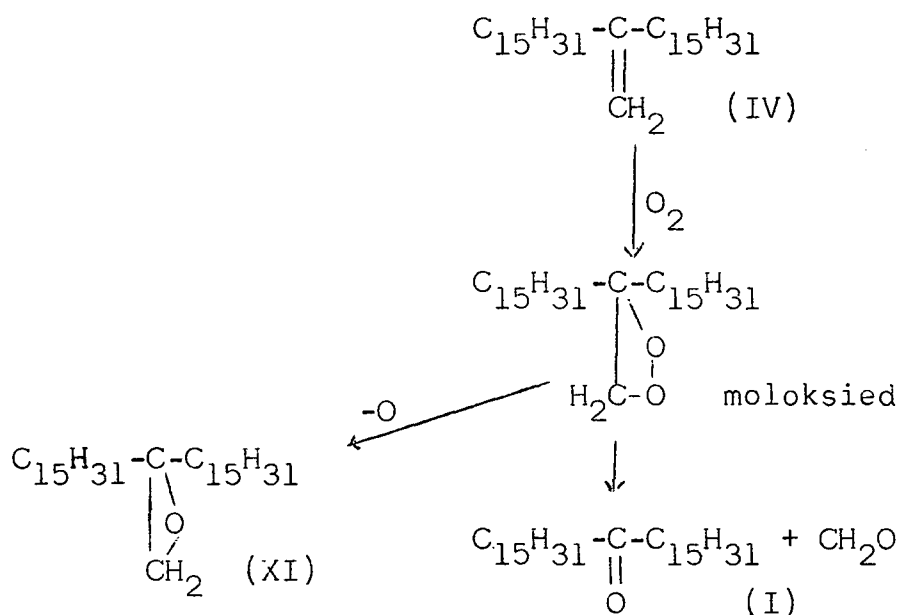
Die epoksied (XI) ontbind of oksideer verder om produkte (I) en (XII) te vorm.



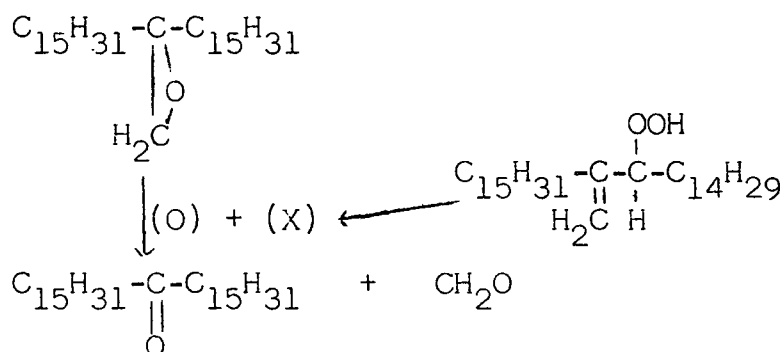
Die gevormde hidroperoksied is onstabiel en ontbind of reageer met die onveranderde olefien (IV) om 'n epoksied en onversadigde alkohol (X) te vorm.



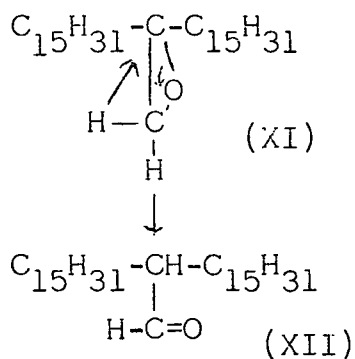
Aanval op die dubbelbinding deur molekulêre suurstof:



Die epoksied (XI) oksideer verder soos volg:



Waterstofoordrag by die epoksied (XI) lei tot die vorming van 16-formielhentriakontaan (XII)



Die hoë persentasie karboniel produkte wat uit die outoksidasie van olefiene (III) en (IV) verkry is kan gevorm word deur kopolimerisasie van die olefiene met suurstof.⁽⁸⁾ Die molekules is egter baie groot en dit skakel hierdie moontlikheid in 'n groot mate uit.

Dit is gevind dat die nie-gekataliseerde outoksidasieprodukte nie verskil van die basis-gekataliseerde

50.

(kobaltstearaat) outoksidasieprodukte nie. Die suur-
gekataliseerde oksidasie (met perasynsuur) lewer egter
as eerste produk 'n epoksied.

3. E K S P E R I M E N T E L E G E D E E L T E

(i) Sintese van 16-isopropileenhentriakontan-16-ol (III)Bereiding van 16-isopropielhentriakontan-16-ol (II)⁽¹⁰⁾

0.3g. Magnesium is by 1.6g. isopropielbromied gevoeg, in 'n eter oplossing. Die mengsel is by kamertemperatuur gehou totdat geen reaksie meer waargeneem is nie en is toe verhit tot kookpunt en vir een uur gerefluks totdat al die magnesium opgelos het.

5g. Palmitoon (I) is bygevoeg en die mengsel is vir drie dae gerefluks. Die kompleks is gebreek deur die stadige byvoeging van water gevolg deur 2N sout-suur. Die mengsel is met eter geëkstraheer, en die ekstrak is goed met water en natriumbikarbonaat oplossing gewas en gedroog oor natriumsulfaat. Na afdamping van die eter is die reaksieproduk uit etielasetaat geherkristalliseer om sodoende van 'n groot hoeveelheid van die ongereageerde palmitoon (I) ontslae te raak. Die produk is suiwer verkry deur kolomchromatografie met silikagel as absorbent en hekseen as elueermiddel. Die suiwer verbinding is 'n kleurlose olie.

Opbrengs 1.1g. (20.4% Teor.)

Infrarooispektrum (plaat 2) toon $\nu_{\text{maks.}}$ 3400cm.⁻¹ (-OH); 2900cm.⁻¹ en 1480cm.⁻¹ (C-H vibrasies)

Analise: C₃₄H₇₀O

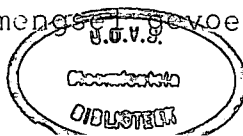
Bereken C : 82.58% H : 14.17%

Gevind C : 82.53% H : 13.58%

Massaspektrum: plaat 2

Omsetting van (II) na 16-isopropileenhentriakontaan(III)⁽¹¹⁾

1g. 16-isopropielhentriakontan-16-ol (II) is by oormaat vars bereide watervrye kopersulfaat gevoeg. 'n Blou kleur is waargeneem en die mengsel is vir 20 min. by 130°C verhit wanneer die blou kleur verander na bruin-swart. Heksaan is by die mengsel gevoeg om die organiese



95445

produkte te ekstraheer. Die ekstrak is met water gewas en oor natriumsulfaat gedroog. Afdamping van die produk lewer die koolwaterstof as kleurlose olie.

Die teenwoordigheid van palmitoon het geen effek op die wateronttrekking by die alkohol (II) nie, maar word egter baie makliker van die olefien (III) geskei as van die alkohol (II), m.b.v. kolomchromatografie met silikagel. Die alkohol (II) is dus slegs deur herkristallisatie van die palmitoon (I) geskei voordat wateronttrek is.

Opbrengs 0.92g. (Teor. 92%)

Die infrarooispektrum, opgeneem in chloroform, toon slegs C-H vibrasies by 1480cm^{-1} en 2900cm^{-1} . Die onversadigdheid kan nie waargeneem word nie.

(ii) Chroomsuur oksidasie van 16-isopropileenhentriakontaan (III) (12)

500mg. 16-Isopropileenhentriakontaan (III) is by 30ml. ysasynsuur en 1g. CrO_3 gevoeg. Tetrahydrofuraan is bygevoeg totdat die olie volledig gemeng het met die asynsuur. Die mengsel is vir 6 dae by kamertemperatuur gelos, 'n wit neerslag is waargeneem wat waarskynlik palmitoon (I) was. Die mengsel is gestoomdistilleer en die distillaat is deur 'n 2,4 - dinitrofenielhidrasien oplossing gestuur. 'n Neerslag is gevorm wat affiltreer is en geherkristalliseer is uit metanol.

Smeltpunt 126.5°C

Smeltpunt 2,4 - D.N.P. van asetoon 128°C (27)

Die waterige residu na stoomdistillasie is met petroleometer (K.P. $60 - 80^\circ\text{C}$) geëkstraheer. Die ekstrak is suurvry gewas met natriumbikarbonaat oplossing en gedroog oor natriumsulfaat. Die produk uit die ekstrak is geïdentifiseer as palmitoon (I).

53.

Opbrengs 320mg. (Teor. 71.7%)

Smeltpunt 82°C (Lit. 82.8°C)⁽²⁸⁾

Die infrarooispektrum (plaat 1) toon $\nu_{\text{maks.}}$ 1480cm.^{-1} en 2900cm.^{-1} (C-H vibrasies); en 1700cm.^{-1} ($\text{C}=\text{O}$)

Massaspektrum: plaat 1

(iii) Die outoksidasie van 16-isopropileenhentriakontaan (III)

Basis-gekataliseerde outoksidasie:

5g. olefien(III) is verhit tot waterbadtemperatuur, 20mg. kobaltstearaat is bygevoeg en suurstof is stadig deurgeborrel. Die eerste tekens van oksidasie is na drie uur waargeneem. Na verloop van 36 uur het die olefien (III) 80% geoksideer. By afkoeling het 'n neerslag gevorm wat affiltreer is. Die neerslag het dieselfde produkte as die filtraat bevat behalwe dat dit 'n oormaat palmitoon (I) bevat het. Die filtraat is gechromatografeer op silikagel. Slegs die olefien (III) kon van die ander produkte geskei word m.b.v. kolom-chromatografie.

In die reaksieproduk is benaderd agt produkte waargeneem waarvan slegs drie m.b.v. dunlaagchromatografie geskei kan word. Silikagel is as absorbent gebruik.

Neutrale outoksidasie:

5g. Olefien (III) is tot 94°C verhit terwyl suurstof deurgeborrel is. Die eerste produkte is na 15 uur waargeneem en na 3 weke het die reaksie 80% verloop.

Dieselfde produkte as wat by basiese outoksidasie aangetref is, is ook hier aangetref. Dieselfde skeidingsmetodes is ook hier aangewend.

Produkte: (a) Palmitoon (I)

(b) 16-isopropileenhentriakontan-17-ol (V)

Smeltpunt 43°C

Infrarooispektrum (plaat 3) toon $\nu_{\text{maks.}}$ 3400cm.^{-1} (OH); 910cm.^{-1} (>C=C<); 1480cm.^{-1} en 2900cm.^{-1} (C-H vibrasies).

Massaspektrum plaat 3

(c) 2-Metieloktadekan-3-oon (VI)

Smeltpunt 32°C

Infrarooispektrum (plaat 4) toon $\nu_{\text{maks.}}$ 1700cm.^{-1} (C=O); 1480cm.^{-1} en 2900cm.^{-1} (C-H vibrasies)

Massaspektrum plaat 4.

Analise: Molekulêr gewig 282

Bereken C : 80.85 H : 13.48

Gevind C : 81.41 H : 13.52

(iv) Oksidasie van 16-isopropileenhentriakontaan (III) met perasynezuur.

Bereiding van die perasynezuur:

Perasynezuur is berei deur 10ml. waterstofperoksied oor 'n tydperk van $1\frac{1}{2}$ uur by 45°C . asynezuuranhidried by 40°C te voeg terwyl geroer word, daarna is dit oornag geroer by 40°C .⁽²⁶⁾

Oksidasie met perasynezuur:

200mg. olefin (III) is by oormaat perasynezuur gevoeg, tetrahydrofuraan is bygevoeg totdat die olefin (III) met die perasynezuur gemeng het. Die mengsel is vir 3 dae laat staan by kamertemperatuur en geëkstraheer met heksaan. Die ekstrak is suurvry gewas met 'n natriumbikarbonaat oplossing en gedroog oor natriumsulfaat. Die produkte is geïsoleer met behulp van dunlaagchromatografie.

Die volgende produkte is geïsoleer.

(a) 2-Metieloktadekan-3-oon (VI)

(b) 16-Isopropileenhentriakontan-17-ol (V)

(c) 16-Isopropileenepoksihentriakontaan (IX)

Smeltpunt 24°C

Infrarooispektrum (plaat 7) toon $\nu_{\text{maks.}} 880\text{cm.}^{-1}$

$(-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-\underset{|}{\text{C}}-)$; 1480cm.^{-1} en 2900cm.^{-1} (C-H vibrasies)

Massaspektrum (plaat 7)

(v) Reaksies gedoen op 16-isopropileenhentriakontan-17-ol
(V)

Asetilering van 16-isopropileenhentriakontan-17-ol(V):

Die asetaat is berei deur 50mg. 16-isopropileen-hentriakontan-17-ol (V) by oormaat 1 : 1 piridien/asynsuur te voeg. Die mengsel is vir 1 uur op 'n waterbad verhit en oornag by kamertemperatuur laat staan.

Water is by die mengsel gevoeg om die oormaat asynsuuranhidried om te sit na asynsuur, daar is geëkstraheer met benseen en hekseen, piridien is uit die ekstrak verwyder deur dit te was met 3N HCl. Die ekstrak is suurvry gewas met 'n natriumbikarbonaat oplossing en gedroog oor natriumsulfaat. As produk is 'n kleurlose olie verkry.

Opbrengs 43mg. (Teor. 81.1%)

Infrarooispektrum toon $\nu_{\text{maks.}} 1260\text{cm.}^{-1}$ en 1715cm.^{-1} (asetaat absorpsie); 1480cm.^{-1} en 2900cm.^{-1} (C-H vibrasie)

Hidrerings van 16-isopropileenhentriakontan-17-ol (V):

70mg. 16-Isopropileenhentriakontan-17-ol is gehidreer in 'n etielasetaat medium met 30% Pd/C by atmosferiese druk en kamertemperatuur totdat geen waterstof meer opgeneem is nie. Die Pd/C is verwyder deur die mengsel deur „celite" te filtreer. Afdamping van die etielasetaat lewer 'n kleurlose olie as produk. Die hidrerings het volledig verloop, maar twee produkte word gevorm. 'n Infrarooispektrum van die mengsel toon $\nu_{\text{maks.}} 3400\text{cm.}^{-1}$ (OH); 1700cm.^{-1} (C=O); 1480cm.^{-1} en 2900cm.^{-1} (C-H vibrasies)

Reduksie van die hidreringsproduk:

Die mengsel is opgelos in tetrahydrofuraan en vir 1 uur verhit saam met litiumaluminiumhidried en oornag by kamertemperatuur laat staan. Die oormaat litiumaluminiumhidried is ontbind met waterversadigde etielasetaat en 2N HCl. Die organiese produkte is geëkstraheer met benseen en heksaan, die ekstrak is suurvry gewas met 'n natriumbikarbonaat oplossing en gedroog oor natriumsulfaat. As produk is een laagsmeltende verbinding 16-isopropielhentriakontan-17-ol (VII) verkry.

Opbrengs 36mg. (Teor. 48%)

Infrarooispektrum (plaat 5) toon $\nu_{\text{maks.}}$ 3400cm.^{-1} (-OH); 1480cm.^{-1} en 2900cm.^{-1} (C-H vibrasies).

Massaspektrum (plaat 5)

Analise: Massa 494

Bereken C ; 82.6% H : 14.18%

Gevind C ; 83.5% H : 14.18%

(vi) Sintese van 2-Metieloktadekan-3-oon(VIII)

Bereiding van palmitoïelchloried:

10g. Palmitiensuur is met oormaat SOCl_2 op 'n waterbad by 80°C verhit totdat geen HCl gas meer ontwikkel het nie. Die tionielchloried is afgedistilleer en die suurchloried is verder gesuiwer deur distillasie onder vakuum.

Bereiding van Palmitoïel-N-metielanilied:

N - Metielanilien en 'n gelyke volume piridien is gemeng en baie stadig by 2.5g. palmitoïelchloried, opgelos in 50ml. benseen, by 0°C gevoeg. Na byvoeging word die mengsel by 20°C vir 30 minute gehou. Water is bygevoeg en die mengsel is geëkstraheer met benseen. Die benseenekstrak is eers met 2N HCl gewas en daarna met water. As droogmiddel is natriumsulfaat gebruik. Die

benseen is afgedamp en die anilied is geherkristalliseer uit die minimum benseen.

Opbrengs 3.0g. (81% Teor.)

Smeltpunt 37°C .

Bereiding van die aldehyd, heksadekanal:

6g. Palmitoïel-N-metielanilied is in droë eter opgelos en tot -2°C afgekoel. Terwyl geroer is, is 0.25g. litiumaluminiumhidried, in droë eter gesuspendeer, baie stadig by die oplossing gevoeg, die temperatuur het nooit bokant 0°C gestyg nie. Na byvoeging van die litiumaluminiumhidried is vir 'n verdere 3 uur by 0°C geroer. Die litiumaluminiumhidried is ontbind deur die byvoeging van waterversadigde etielasetaat gevolg deur 2N HCl. Die mengsel is geëkstraheer met eter en die ekstrak is gewas met 2N HCl en water. As droogmiddel is natriumsulfaat gebruik. Die aldehyd is geskei van die uitgangstof en die neweprodukte deur kolomchromatografie op silikagel, benseen is as elueermiddel gebruik.

Opbrengs 2.5g. (Teor. 59.5%)

Smeltpunt 25°C .

Bereiding van 2-metieloktadekan-3-ol (VIII):

'n Grignard⁽¹⁰⁾ reagens is berei deur 50mg. magnesium en 350mg. isopropieljodied by droë eter te voeg. Die reaksie vind spontaan plaas en verloop volledig binne 1 uur.

500mg. aldehyd, heksadekanal, is by die Grignard reagens gevoeg en die mengsel is vir 4 uur gekook. Die Grignard reagens is ontbind deur eers water en dan verdunde HCl by te voeg. Die organiese produkte is geëkstraheer met hekseen en suurvry verkry deur dit te was met 'n oplossing van natriumbikarbonaat. As droogmiddel is natriumsulfaat gebruik.

Die 2-metieloktadekan-3-ol (VIII) is geskei van die

die ongereageerde uitgangstof en neweprodukte m.b.v. dunlaagchromatografie met silikagel as absorbent.

Opbrengs 350mg. (59.4%Teor.)

Smeltpunt 44°C

Infrarooispektrum (plaat 6) toon $\nu_{\text{maks.}}$ 1480cm.^{-1} en 2900cm.^{-1} (C-H vibrasies); 3300cm.^{-1} (-OH)

Massaspektrum plaat 6.

Chroomsuur oksidasie⁽²⁴⁾ van 2-metieloktadekan-3-ol (VIIiI)

1.5g. CrO_3 is opgelos in 10ml. water, 100ml. asynsuur is bygevoeg en die mengsel is stadig by 100mg. alkohol (VIII) opgelos in asynsuur, getap. Die kleur van die oplossing verander van kleurloos na liggroen na swart-groen namate meer chroomsuur bygevoeg word. As oormaat chroomsuur bygevoeg is, word 'n rooikleur waargeneem.

Die mengsel is onmiddellik na byvoeging van die chroomsuur geëkstraheer met hekasaan. Die ekstrak is suurvry gewas met 'n natriumbikarbonaat oplossing en gedroog oor natriumsulfaat.

Opbrengs 60mg. (Teor. 60%)

Smeltpunt 24°C

Infrarooispektrum (plaat 4) toon $\nu_{\text{maks.}}$ 1700cm.^{-1} ($\text{C}=\text{O}$); 1480cm.^{-1} en 2900cm.^{-1} (C-H vibrasies)

Massaspektrum: plaat 4.

(vii) Sintese van 16-metileenhentriakontaan (IV)

deur die Wittig reaksie⁽¹³⁾

Eereiding van trifenielmetielfosfoniumbromied:

'n Oplossing van 55g. (0.21 mole) trifenielfosfien in 45ml. droë benseen is in 'n drukbottel geplaas, afgekoel in 'n ys - sout mengsel en 28g. (0.29 mole) van reeds verkoelde metiëlbromied bygevoeg. Die bottel is verseël en vir 2 dae by kamertemperatuur laat staan. Die produk

('n wit vaste stof) is affiltreer en met 500ml. warm benseen gewas om ongereageerde verbindings te verwyder. Die trifenielmetielfosfoniumbromied is in 'n vakuum-oond by 100°C oor P_2O_5 gedroog.

Opbrengs 74g. (Teor. 99%)

Smeltpunt $232 - 233^{\circ}\text{C}$

Bereiding van 16-metileenhentriakontaan (IV):

In 'n 500ml. drienekfles met 'n koeler, magnetiese roerder, druptregter en 'n gasinleibuis, word 'n eter oplossing van n-butiellitium (0.10 mol.) (100ml.), en 200ml. droë eter gevoeg. Die oplossing is geroer terwyl 37.5g. (0.10 mol.) trifenielfosfoniumbromied versigtig oor 'n periode van 5 minute bygevoeg is. Die oplossing is vir 4 uur by kamertemperatuur gehou. Daar is gedurig onder 'n N_2 atmosfeer gewerk. 50g. Palmitoon (I) is stadig bygevoeg, die oplossing het kleurloos geword en 'n wit neerslag het gevorm. Die mengsel is onder reflux oornag verhit, afgekoel tot kamertemperatuur, affiltreer en gewas met eter. Die eter filtraat is met water geëkstraheer totdat dit neutraal was. Die filtraat is gedroog oor natriumsulfaat en die oplosmiddel is afgedamp om die laagsmeltende produk te gee. Die verbinding is gesuiwer deur kolomchromatografering met silikagel.

Opbrengs 45g. (90% Teor.)

Smeltpunt 25°C

Die infrarooispektrum, opgeneem in chloroform, toon slegs C-H vibrasies by 1480 en 2900cm^{-1} .

(viii) Die outoksidasie van 16-metileenhentriakontaan(IV)

Die olefien (IV) is net soos 16-isopropileenhentriakontaan (III) geoksideer en die reaksieprodukte is geskei soos tevore beskryf.

Die volgende produkte is geïsoleer:

Palmitoon (I)

16-Metileenhentriakontan-17-ol (X)

Smeltpunt 37°C

Infrarooispektrum (plaat 8) toon $\nu_{\text{maks.}} 910\text{cm.}^{-1}$

($\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{C}=\text{C} \\ | & | \end{array}$); 1480cm.^{-1} en 2900cm.^{-1} (C-H vibrasies);
 3400cm.^{-1} (-OH)

Massaspektrum: plaat 8

16-Metileenepoksihentriakontaan (XI)

Smeltpunt 46°C

Infrarooispektrum (plaat 9) toon $\nu_{\text{maks.}} 930\text{cm.}^{-1}$

($\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ -\text{C}-\text{C}- \end{array}$); 1480cm.^{-1} en 2900cm.^{-1} (C-H vibrasies)

Massaspektrum: plaat 9

16-formielhentriakontaan (XII)

Smeltpunt 35°C

Infrarooispektrum (plaat 10) toon $\nu_{\text{maks.}} 1480\text{cm.}^{-1}$
 en 2900cm.^{-1} (C-H vibrasies); 1720cm.^{-1} ($\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$)

Massaspektrum (plaat 10)

(ix) Perasynsuur oksidasie van 16-metileenhentria-
kontaan (IV):

Dieselfde prosedure is gevolg as by die perasynsuur oksidasie van 16-isopropileenhentriakontaan (III).

Uit die produkte geïsoleer, kon slegs 16-metileenepoksihentriakontaan (XI) geïdentifiseer word.

(x) Reaksies gedoen op 16-metileenepoksihentriakon-
taan (XI)

Ontbinding van 16-metileenepoksihentriakontaan (XI) in die teenwoordigheid van alumina.

50mg. epoksied (XI) is opgelos in benseen, oormaat geaktiveerde alumina is bygevoeg en die mengsel is oornag laat staan. Die produkte is geëkstraheer met asetoon.

Drie produkte is waargeneem maar slegs palmitoon (I) kon geïsoleer en geïdentifiseer word.

Die reduksie van 16-metileenepoksihentriakontaan (XI) met litiumaluminiumhidried:

80mg. Epoksied (XI) is opgelos in droë tetrahydrofuraan 10mg. litiumaluminiumhidried is bygevoeg en die mengsel vir 1 uur verhit en oornag laat staan. Die litiumaluminiumhidried is ontbind deur die byvoeging van waterversadigde etielaselaat, gevolg deur 2N HCl. Die mengsel is geëkstraheer met hekseen en benseen. Die ekstrak is suurvry gewas met 'n natriumbikarbonaat oplossing en gedroog oor natriumsulfaat. Slegs een produk kon waargeneem word.

Die produk is geasetileer deur dit op te los in 1 : 1 piridien asynsuuranhidried en vir 1 uur verhit op 'n waterbad en oornag laat staan. Die asynsuuranhidried is ontbind met water en die mengsel is geëkstraheer met hekseen en benseen. Die ekstrak is eers gewas met 2N HCl en daarna met water. Natriumsulfaat is as droogmiddel gebruik. Twee produkte is verkry wat m.b.v. dunlaagchromatografie geskei is.

16-Metielhentriakontan-16-ol (XIII)

Smeltpunt 47°C

Infrarooispektrum (plaat 11) toon $\nu_{\text{maks.}}$

1480cm.^{-1} en 2900cm.^{-1} (C-H vibrasies); 3400cm.^{-1} (-OH)

Massaspektrum: plaat 11

16-asetoksimetielhentriakontaan.

Infrarooispektrum toon $\nu_{\text{maks.}}$ 1480cm.^{-1} en 2900cm.^{-1} (C-H vibrasies); 1260cm.^{-1} en 1715cm.^{-1} (asetaat absorpsie).

Die asetaat is gereduseer met litiumaluminiumhidried na 16-hidroksimetielhentriakontaan (XIV). Dieselfde prosedure as voorheen is gevolg.

Smeltpunt 45°C

Infrarooispektrum (plaat 12) toon $\nu_{\text{maks.}}$ 1480cm.^{-1} en 2900cm.^{-1} (C-H virbraries); 3400cm.^{-1} (-OH)

Massaspektrum (plaat 12)

(xi) Sintese van 16-metielhentriakontan-16-ol (XIII)

3.3g. Metieljodied en 0.8g. magnesium is by droë eter gevoeg om 'n Grignard reagens te vorm. Die mengsel is liggies verhit totdat die reaksie begin. 10g. Palmitoon is bygevoeg en vir 4 uur gekook. Die Grignard reagens is ontbind deur die stadige byvoeging van water. Die mengsel is geëkstraheer met heksaan en gedroog oor natriumsulfaat. As produk is 16-metielhentriakontan-16-ol (XIII) verkry.

Opbrengs 8g. (Teor. 80%)

BIBLIOGRAFIE

- (1) C.E. Frank, Chem. Revs. 46, 155, (1950) en verwysings
- (2) R.R. Arndt, Die outoksidasie van versadigde koolwaterstowwe in die vloeibare fase.
D.Sc. proefskrif, U.O.V.S., 1960.
- (3) L. Bateman, Quarterly Reviews 8, 147, (1954)
- (4) E.H. Farmer et. al. J.Chem.Soc. 121 (1942)
- (5) E. van Sickel et. al. J.Chem. Soc. 967, (1967)
- (6) E.G.E. Hawkins en D.C. Quin. Journal of Applied Chemistry 6, 1, (1956)
- (7) W.F. Brill, J. AM. Chem. Soc. 85, 141, (1963)
- (8) W.F. Brill et.al. J. Org. Chem. 29, 141, (1964)
- (9) E. van Sickel et.al. J. Chem. Soc. 977, (1967)
- (10) Fieser en Fieser. Organic Chemistry. (3de uitgawe)
bls. 204. Reinhold Publishing Corporation 1956
- (11) D.W. Goheen en W.R. Vaughan. J. Org. Chem. 20,
1016, (1955)
- (12) K.K. Chakrararti, A.K. Bose en S.Siddiqui.
J. Sci. en Ind. Res. India 78,24, (1948)
- (13) T.W. Campbell en R.W. McDonald. J. Org. Chem.
24, 1241, (1959)
- (14) C.N. Pillai en H. Pines. J. Am. Chem. Soc.
83, 3274; (1961)
- (15) H. Budzikiewicz, C. Djerassi en D.H. Williams,
Interpretation of Masspectra of organic compounds.
Holden-Day, Inc. San Francisco, 1964.
- (16) K. Eiemann, Mass spectrometry and its organic
chemical applications. Bls. 97
McGraw-Hill Book Company, Inc. New York.
- (17) C.G. Scott, Alumina as a column packing for sepe-
ration of high molecular weight hydrocarbons.
Gas chromatography Symposium. (1960)
- (18) S.H. Wihe en C.E. Kremer, J. Chem. Educ. 39, 209;
(1962)
- (19) S.S. Nigan en E.C.L. Weedon, J. Chem. Soc. 3320, (1957)
- (20) F.Weggand en Eberhard, Angw. Chem. 64, 458, (1952)
- (21) F.Weggand en Eberhard, Angw. Chem. 65, 525, (1953)
- (22) F.Weggand en Mitgan, Chem. Ber. 88, 301, (1955)
- (23) E.Mossetig: Org. Reactions. 8, 218, (1954)
- (24) W.A. Waters, Mechanisms of oxidations of organic com-
pounds, bl. 58, Methuens Monographs on Chemical
Subjects, Londen (1964)

- (25) Houben en Weyl, Methoden per organischen chemie,
Vierte Auflage, Sauerstoff-verbindungen I
bl. 446
- (26) T.W. Findley, D. Swern en J.T. Scorlan, J. Chem.
Soc. 412, (1945)
- (27) A.I. Vogel, Practical Organic Chemistry, 3de uit-
gawe. Longman Londen 1956.
- (28) Handbook of Chemistry and Physics (43rd edition)
(1961 - 1962), Chemical Rubber Publishing
Co. Cleveland, Ohio.

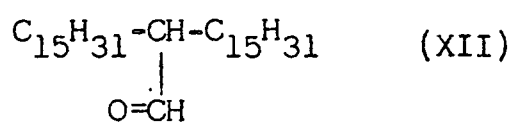
ADDENDUM

Massa- en infrarooispektra

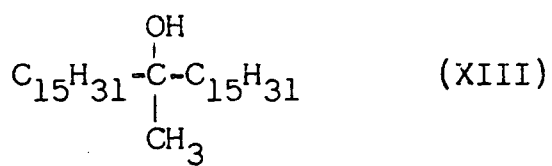
Plaat No. Massa Infrarooi		Verbinding
1	1	Palmitoon (I) $\text{C}_{15}\text{H}_{31}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$
2	2	16-Isopropielhentriakontan-16-ol $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_{15}\text{H}_{31}-\text{CH}-\text{C}_{15}\text{H}_{31} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array} \quad (\text{II})$
3	3	16-Isopropileenhentriakontan-17-ol $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_{15}\text{H}_{31}-\underset{\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}-\text{C}_{15}\text{H}_{31} \end{array} \quad (\text{V})$
4	4	2-Metieloktadekan-3-oon $\text{C}_{15}\text{H}_{31}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3 \quad (\text{VI})$
5	5	16-Isopropielhentriakontan-17-ol $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_{15}\text{H}_{31}-\underset{\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}-\text{C}_{14}\text{H}_{29} \end{array} \quad (\text{VII})$
6	6	2-Metieloktadekan-3-ol $\begin{array}{c} \text{C}_{15}\text{H}_{31}-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3 \end{array} \quad (\text{VIII})$
7	7	16-Isopropileenepoksihentriakontaan $\begin{array}{c} \text{C}_{15}\text{H}_{31}-\underset{\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3}{\underset{\diagup \text{O} \diagdown}{\text{C}}}-\text{C}_{15}\text{H}_{31} \end{array} \quad (\text{IX})$
8	8	16-Metileenhentriakontan-17-ol $\begin{array}{c} \text{C}_{15}\text{H}_{31}-\underset{\text{H}_2\text{C}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{C}_{14}\text{H}_{29} \end{array} \quad (\text{X})$
9	9	16-Metileenepoksihentriakontaan $\begin{array}{c} \text{C}_{15}\text{H}_{31}-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\diagup \text{O} \diagdown}{\text{C}}}-\text{C}_{15}\text{H}_{31} \end{array} \quad (\text{XI})$

66.

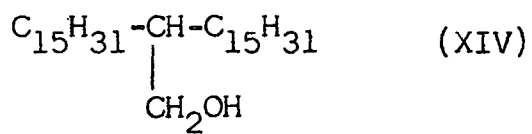
10 10 16-formielhentriakontaan



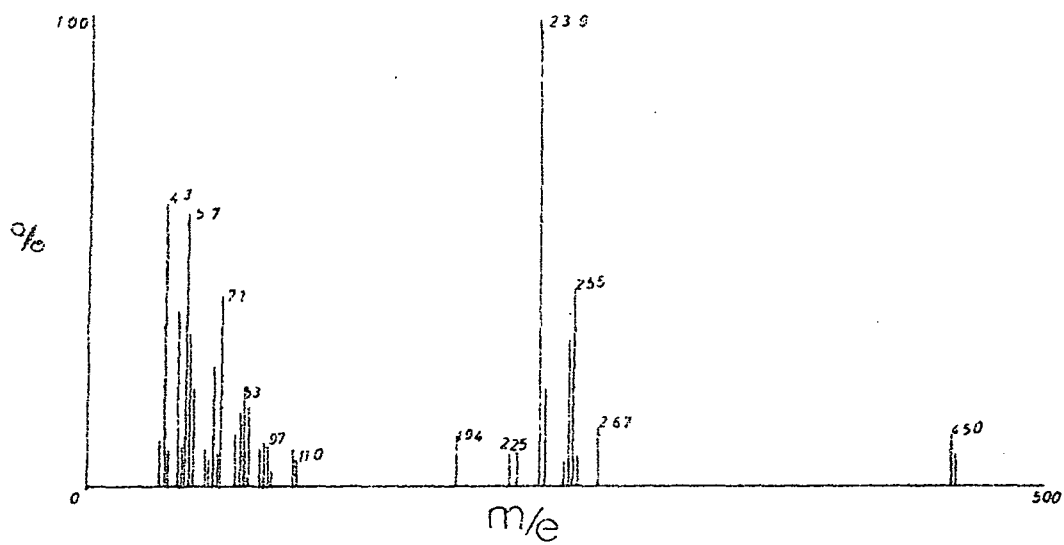
11 11 16-metielhentriakontan-16-ol



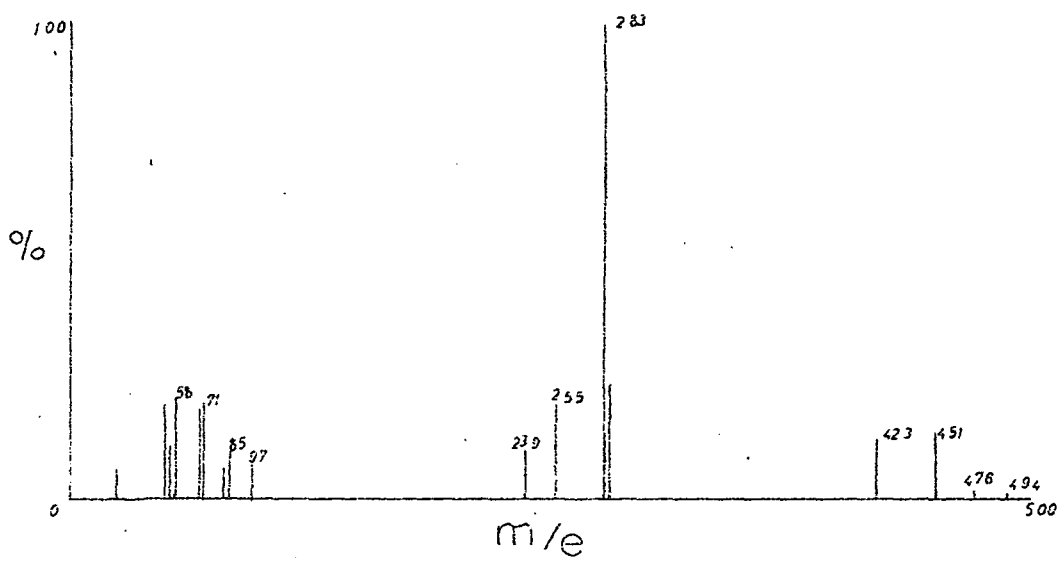
12 12 16-hidroksimetielhentriakontaan



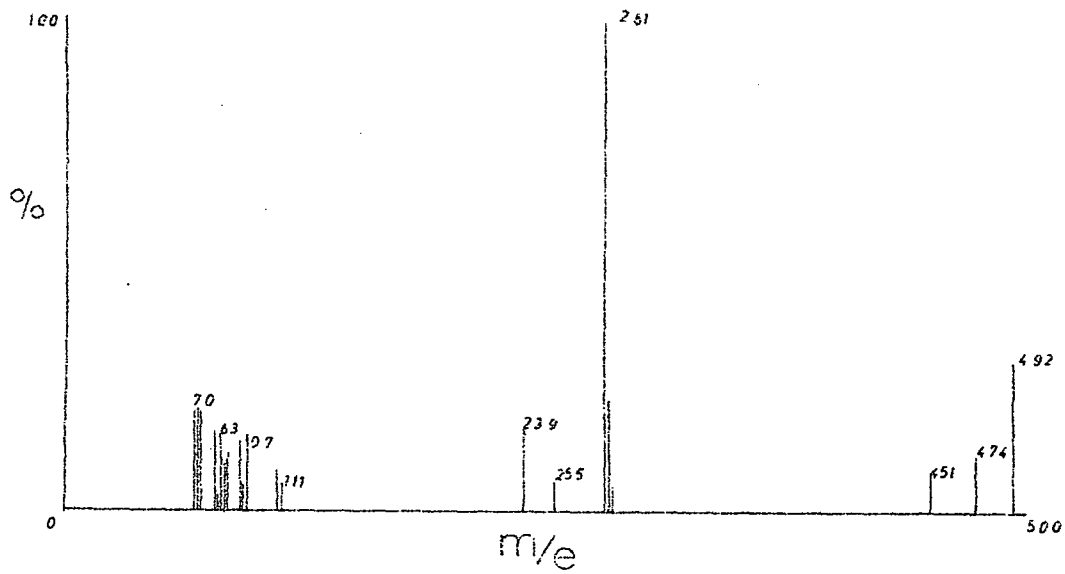
plaat 1



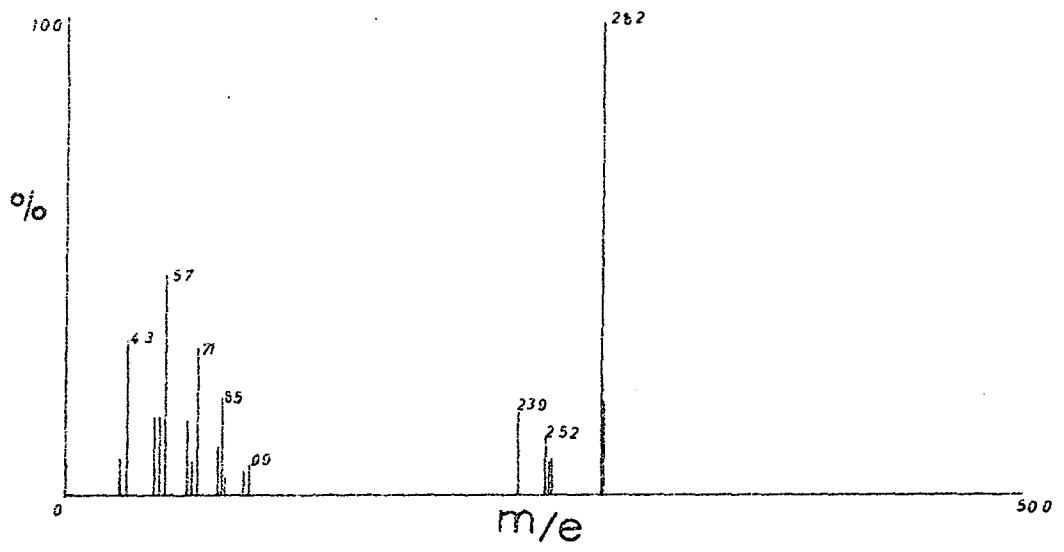
plaat 2



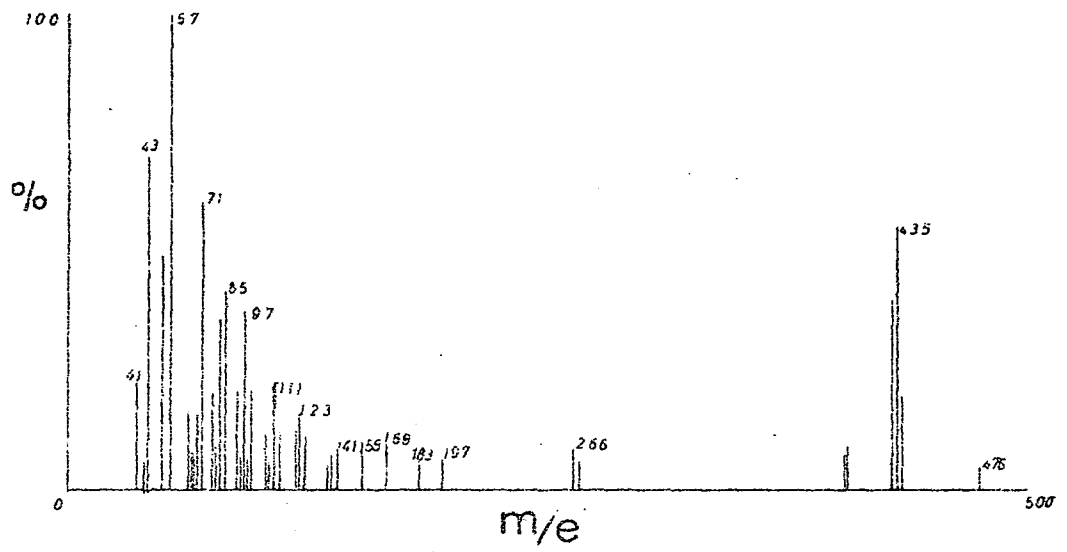
plaat 3



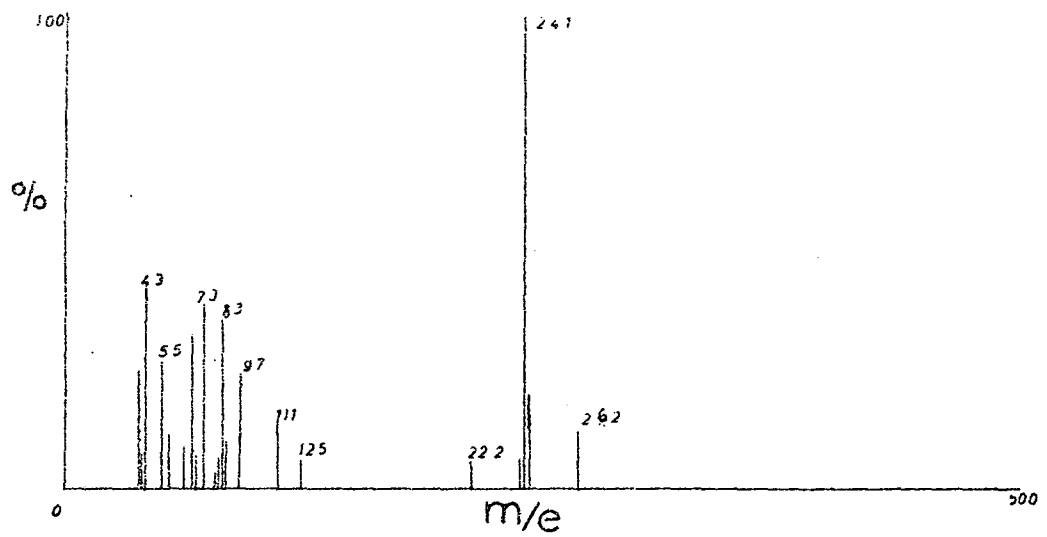
plaat 4



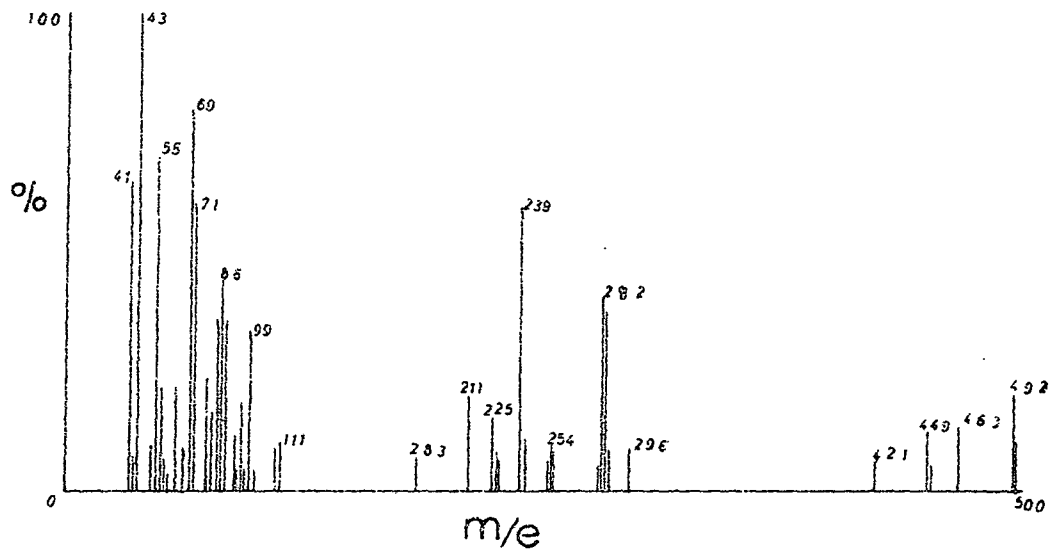
plaat 5



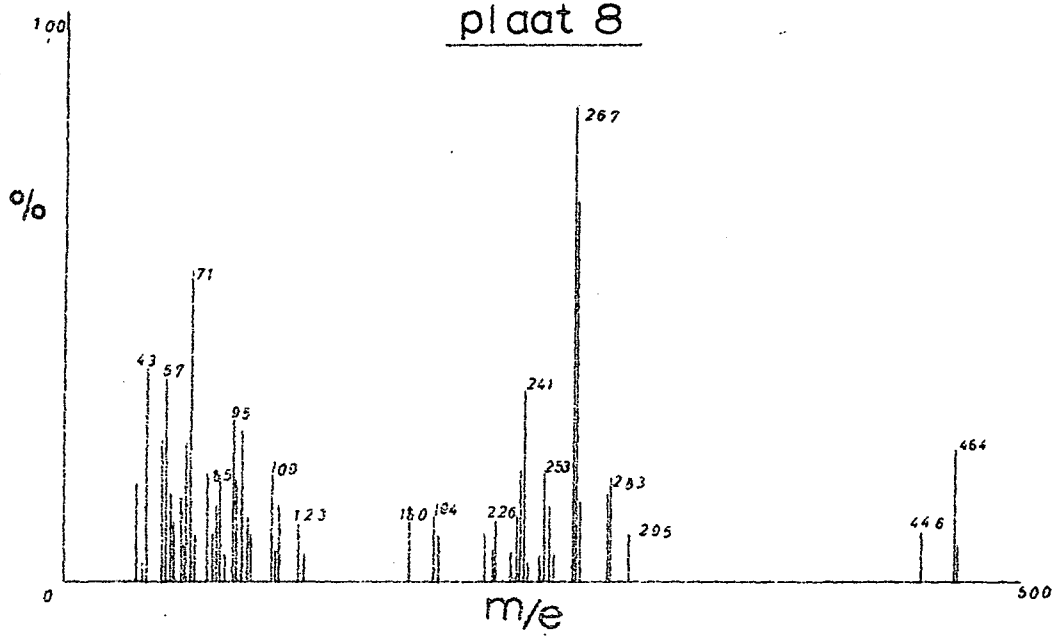
plaat 6



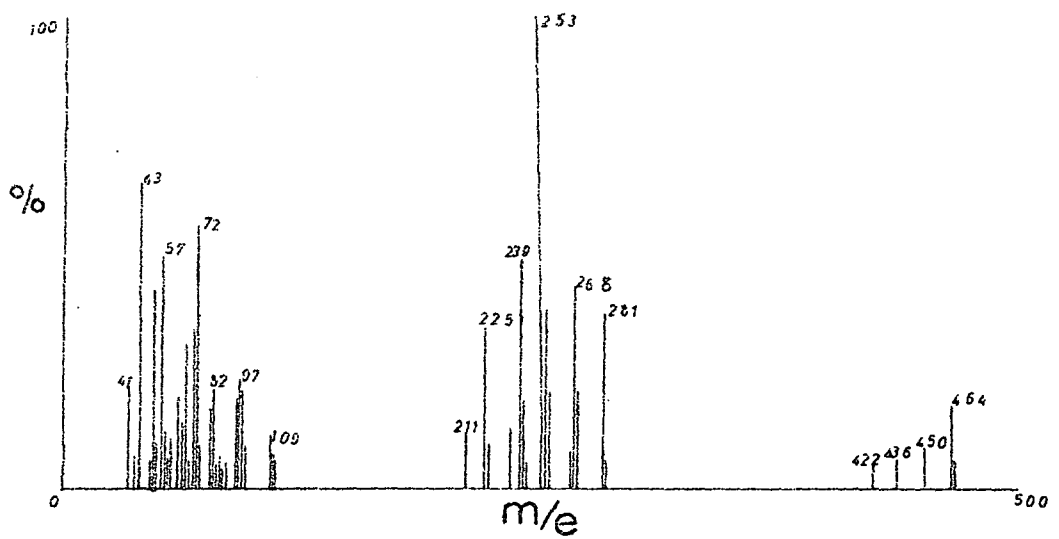
plaat 7



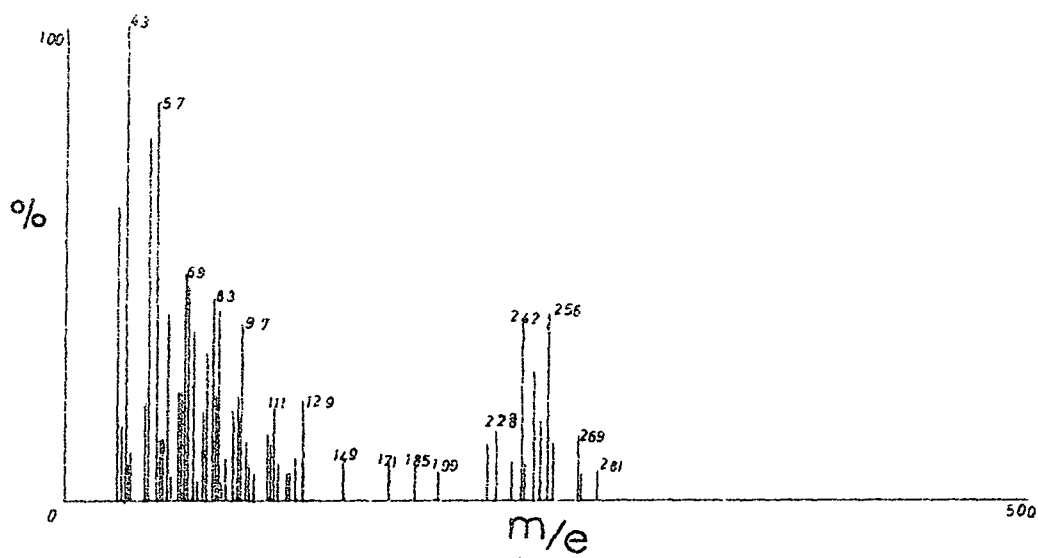
plaat 8



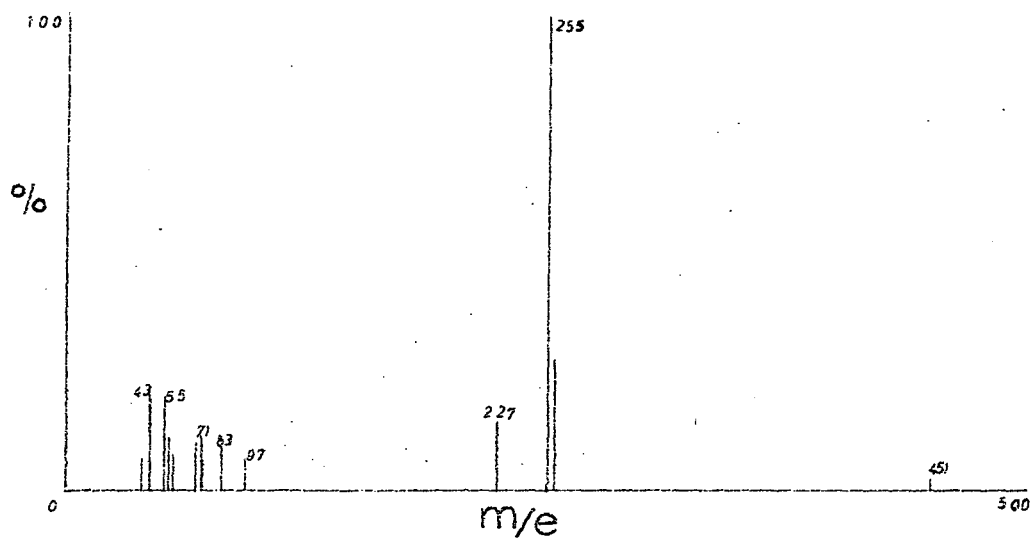
plaat 9



plaat 10



plaat 11



plaat 12

