



SINTESIS 1 – BROMOPENTADEKANA DARI ASAM HEKSADEKANOAT DENGAN METODE HUNSDIECKER YANG DIMODIFIKASIKAN

Oleh: *Harun Halim**)

SARI

Haloalkana dapat dibuat dengan berbagai cara. Pembuatan 1-haloalkana mendapat kesulitan baik dengan cara melalui reaksi karbonium maupun reaksi radikal. Hal ini disebabkan karena baik dalam reaksi karbonium maupun reaksi radikal, radikal dan karbonium primer kurang stabil bila dibandingkan dengan yang sekunder maupun tertiernya.

Dengan metode Hunsdiecker pembuatan ini masih mungkin karena di antara tahap-tahap reaksi terdapat reaksi.



yang praktis berkesudahan. Cristol dan Firth memodifikasi metode Hunsdiecker ini dengan menggunakan merkurioksida sebagai ganti perakoksida. Di dalam percobaan ini reaksi diikuti dengan memperhatikan gelembung-gelembung CO_2 dalam "bubbler". Bila tidak terjadi lagi gelembung maka reaksi dianggap telah selesai. Hasil yang diperoleh hanya 27%. Di sini dibahas tahap-tahap reaksi yang bersaing dan yang menentukan hasil akhir.

ABSTRACT

Haloalkane can be prepared by different methods. The preparation of 1-haloalkane, especially the long chained one, faces difficulties, through carbonium reaction as well as through radical reaction.

This is because primary carbonium ions as well as primary radical intermediates are both less stable than the secondary and tertiary one. Using the Hunsdiecker method the preparation is still possible because among the reactions steps the following reaction occurs which practically goes to completion.



Cristol and Firth modified this method by using mercuric oxide instead of silver oxide. In this experiment mercuric oxide is also used. The reaction is followed by observing CO_2 bubbles in the bubbler. When there are no more bubbles formed in the bubbler the reaction

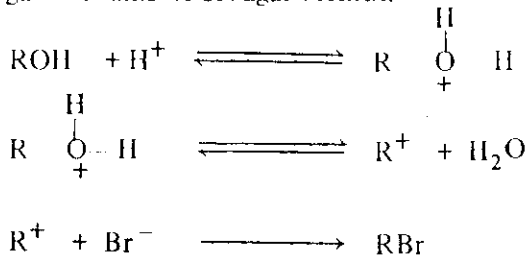
*) Drs. Harun Halim M.Sc. adalah dosen pada Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung Jl. Ganesa 10 Bandung, Indonesia.

is assumed to be complete. The yield is only 27%. In this paper is discussed the competing reactions steps which determine the final yield.

I. Pendahuluan.

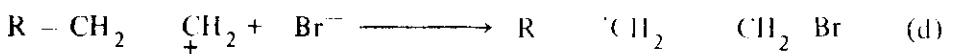
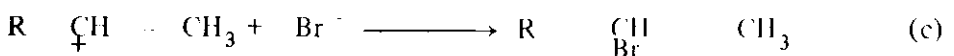
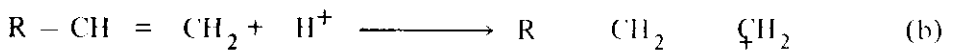
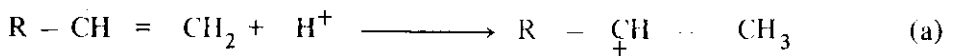
Alkilhalida pada umumnya dibuat dengan berbagai cara di antaranya penggantian gugus OH dari alkohol dengan gugus halida dan adisi hidrogen halida pada suatu alkena.

Dalam reaksi pertama reaksi berjalan melalui pembentukan ion karbonium dengan mekanisme sebagai berikut.



Karena pembentukan ion karbonium merupakan hasil antara utama dalam reaksi ini maka menurut urutan kestabilan ion karbonium, pembentukan ion karbonium tersier lebih mudah daripada pembentukan ion karbonium sekunder dan primer. Dari urutan kestabilan di atas dapat diperkirakan bahwa pembuatan senyawa 1-halida akan sulit dengan menggunakan cara ini.

Cara yang kedua yaitu adisi hidrogen halida pada suatu alkena juga berjalan melalui pembentukan ion karbonium sebagai senyawa antara dengan mekanisme sebagai berikut.

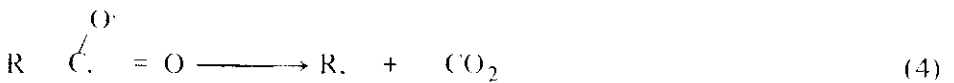
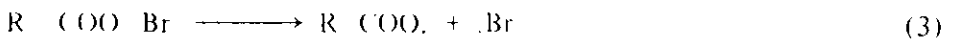
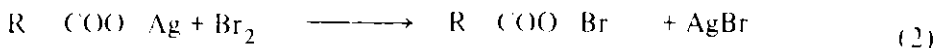
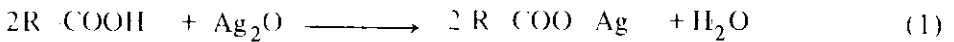


Di sini pun ion karbonium merupakan senyawa antara. Jelas pula bahwa re-

aksi (a) akan berjalan lebih mudah daripada reaksi (b), karena ion karbonium hasil reaksi (a) adalah ion karbonium sekunder yang lebih stabil daripada ion karbonium primer hasil reaksi (b).

Jadi di sini juga sudah dapat diperkirakan bahwa pembentukan 1 bromida lebih sulit daripada pembentukan 2 bromida.

Kemungkinan lain untuk membuat senyawa 1 bromoalkana ialah dengan metode Hunsdiecker dimana suatu asam karboksilat diganti gugus karboksilatnya oleh atom brom melalui garam logam beratnya. Hunsdiecker menggunakan garam peraknya, yang terbentuk selama reaksi dalam campuran reaksi yang terdiri dari asam karboksilat yang terlarut dalam pelarut kloroalkana dan perakoksida. Kemudian ke dalam campuran diteteskan larutan brom. Mekanismenya sebagai berikut :

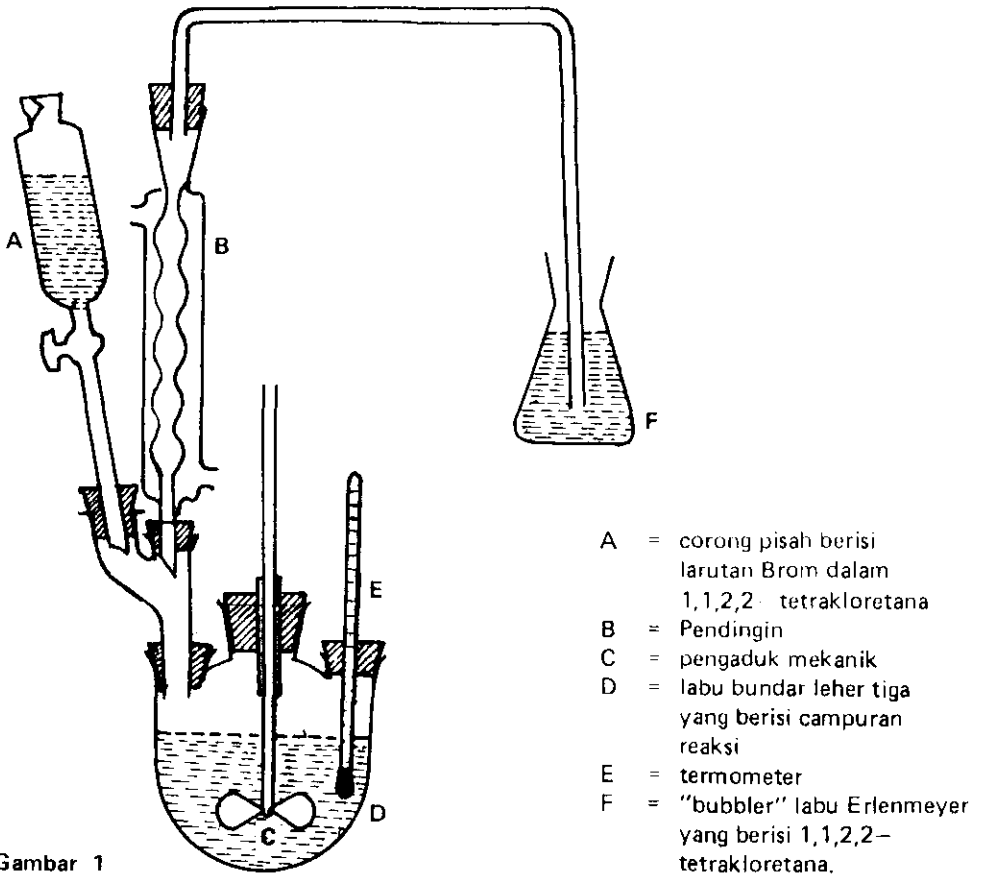


Reaksi ini berjalan melalui reaksi radikal dimana menurut urutan kestabilan radikal, radikal tersier lebih stabil dari radikal sekunder maupun primer. Dapat diperkirakan bahwa pembentukan senyawa 1 bromoalkana akan mendapat kesulitan. Walaupun demikian metode ini lebih memberi harapan karena bila kita perhatikan reaksi (4) reaksi ini akan berjalan jauh ke sebelah kanan karena CO₂ yang terbentuk akan selalu keluar dari campuran reaksi. Suatu keberatan di sini hanyalah pemakaian perakoksida yang dirasa terlalu mahal. Cristof dan Firth² memodifikasikan cara Hunsdiecker ini dengan menggunakan merkurioksida sebagai pengganti perakoksida. Dengan menggunakan asam oktadekanoat di dalam gelap dengan waktu reaksi satu jam ia melaporkan suatu hasil sebesar 93% 1 bromoheptadekana kasar (tidak murni). Dalam percobaan yang dilakukan waktu reaksi tidak diukur melainkan ada tidaknya gelembung-

gelembung karbondioksida yang keluarlah yang menjadi ukuran selesainya reaksi berjalan. Bahan yang dipakai ialah asam heksadekanat. Dalam percobaan di sini ternyata diperoleh hasil 27% 1-bromopentadekana murni yang kemurniannya dibuktikan dengan NMR, spektrum massa dan pengukuran massa akurat (*accurate mass measurement*) seperti tercantum dalam bagian Eksperimen dan Hasil.

II. Eksperimen dan Hasil.

Suatu campuran asam heksadekanat (asam palmitat 51,6 g), merkurioksida merah (21,8 g) dan 1,1,2,2-tetrakloreтана (300 ml) diaduk kuat-kuat dalam sebuah labu bundar berleher tiga (500 ml) yang dilengkapi dengan pengaduk mekanik, sebuah corong pisah dan sebuah pendingin yang dihubungkan dengan suatu "bubbler" yang berisi 1,1,2,2-tetrakloreтана (lihat gambar 1). Campuran dipanaskan pada $80 - 90^{\circ}\text{C}$ di atas penangas air.



Gambar 1

Ke dalam campuran tersebut ditambahkan larutan brom (32 g brom dalam 50 ml 1,1,2,2-tetrakloreтана) setetes demi setetes dari corong pisah. Reaksi dilanjutkan terus sampai di dalam "bubbler" tidak lagi tampak gelembung-gelembung keluar. Campuran reaksi menjadi merah coklat karena brom berlebihan. Pada dasar labu terbentuk endapan putih yang kemudian disaring. Untuk menghilangkan kelebihan brom dari filtrat, ke dalam filtrat dialirkan gas etilena. Hilangnya kelebihan brom tampak dari hilangnya warna merah coklat setelah gas etilena dilewatkan selama lima menit dan larutan menjadi kekuningan. Filtrat yang sudah tidak lagi mengandung kelebihan brom dicuci dengan larutan natriumhidrogenkarbonat jenuh beberapa kali. Pada waktu penambahan larutan natriumhidrogenkarbonat suatu zat padat terbentuk di antara lapisan air dan lapisan tetrakloreтана. Lapisan tetrakloreтана dipisahkan dan zat padatnya disaring. Lapisan tetrakloreтана dicuci beberapa kali dengan air, kemudian dikeringkan dengan magnesiumsulfat. Setelah disaring 1,1,2,2-tetrakloreтана diuapkan di bawah tekanan rendah. Residu dibuat spektrum inframerahnya dan diamati ada tidaknya absorpsi pada 1680 cm^{-1} yang disebabkan oleh adanya asam palmitat yang terbentuk kembali sebagai hasil samping. Untuk menghilangkan kontaminan asam ini, residu dilarutkan dalam petroleumeter ($60 - 80^\circ$) (250 ml) dan dilewatkan melalui suatu kolom alumina (100g). Eluat yang keluar dari kolom dicek kembali dengan inframerah sampai eluat tidak lagi menunjukkan adanya absorpsi gugus karbonil pada 1680 cm^{-1} dalam spektrumnya. Kemudian petroleumeternya diuapkan pada tekanan rendah dan residu difraksionasi pada tekanan rendah dengan alat Kugelrohr (Buchi GKR-50).

Frakasi dengan titik didih $70-80^\circ\text{C} / 2\text{ mmHg}$ (15,84 g) ditampung dan pada analisis memberikan data sebagai berikut m/e : 292 (M+2); 290 (M.); 211; 151; 149; 137; 135.

NMR (τ) (CDCl_3) :

- 9,15 (t, 3 H, CH_3 -)
- 8,65 (s, lebar, 26 H, $-(\text{CH}_2)_n$)
- 6,72 (t, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{Br}$)

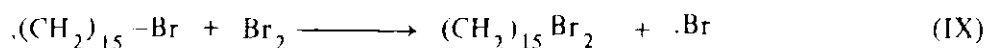
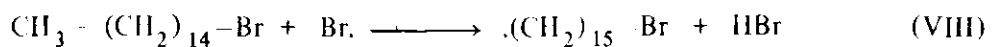
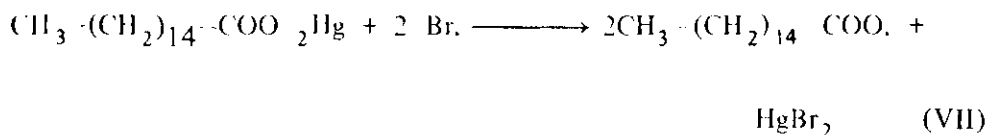
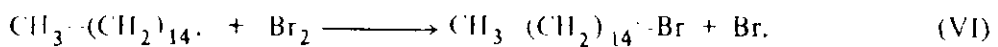
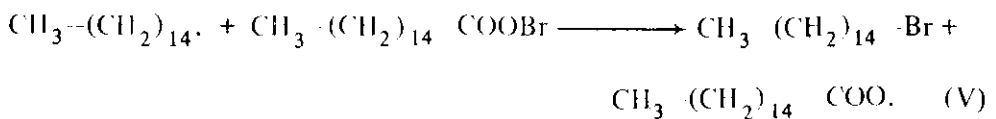
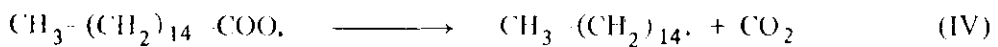
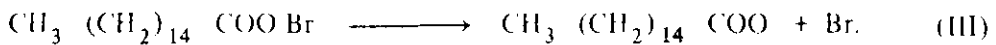
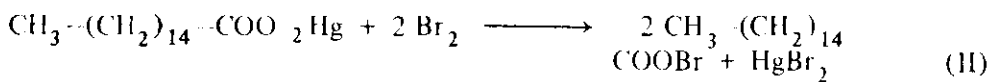
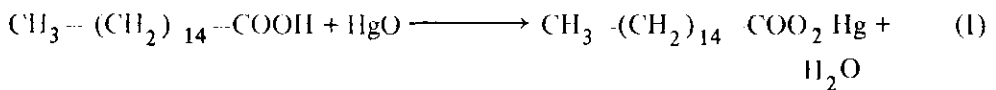
Pengukuran Massa Akurat (Accurate Mass Measurement).

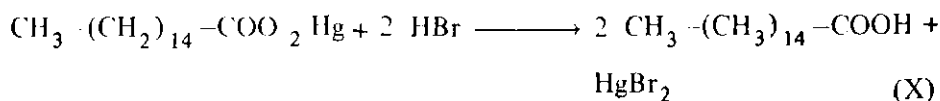
Massa diukur (Measured Mass)	Rumus yang mungkin	Massa dihitung (Calculated Mass)	Kesalahan (Error)
290,1608	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{Br}$	290,1608	-
211,2425	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}$	211,2425	-

Dari data-data di atas dapat disimpulkan bahwa senyawa yang diperoleh benar 1- bromopentadekana.

III. Diskusi.

Tahap-tahap reaksi yang mungkin terjadi dalam reaksi Hunsdiecker dengan menggunakan merkurioksida merah adalah sebagai berikut :





Reaksi (III) dan (VII) merupakan reaksi penting yang akan menghasilkan radikal pentadecil melalui reaksi (IV). Reaksi (VI) berlawanan dengan reaksi (VIII), dimana pada reaksi (VI) 1-bromopentadekana terbentuk, sedang pada reaksi (VIII) 1-bromopentadekana bereaksi dengan radikal brom dan menghasilkan hasil reaksi yang berbeda. Kompetisi antara reaksi (VI) dan (VIII) menentukan hasil 1-bromopentadekana.

Reaksi sampingan yang tidak dapat dihindarkan ialah pembentukan dibromopentadekana (reaksi IX) dan reaksi pembentukan kembali asam heksadekanat (asam palmitat) (reaksi X). Adanya asam heksadekanat yang terbentuk kembali tampak bila hasil reaksi dibuat spektrum infra merahnya, yaitu dengan adanya absorpsi di daerah gugus karbonil asam (1680 cm^{-1}).

Karena itu hasil reaksi sebelum difraksionasi dilewatkan terlebih dahulu melalui kolom alumina dan eluat dicek kembali spektrum infra merahnya.

Ternyata dengan satu kali melewati eluat sudah tidak menunjukkan lagi adanya absorpsi pada 1680 cm^{-1} dalam spektrum infra merahnya yang berarti bahwa eluat telah bebas dari kontaminan asam.

Hasil yang diperoleh hanya 27%. ini berarti bahwa reaksi (VIII), (IX) dan (X) harus mendapat perhatian agar hasilnya lebih tinggi.

IV. Daftar Pustaka.

1. Houben Weyl, "Methoden der Organischen Chemie, Sauerstoff-Verbindungen III". Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1952, 496, 497.
2. Cristol, S.J. dan Firth, W.C., *J. Org. Chem.*, 1961, 26, 280.
3. Memon, J.J., M.Sc. Thesis, 1975, University of Salford.