

Sintesis Metilisoegenol dari Metileugenol Menggunakan Katalis KOH dalam Etanol

Anjar Jatika^a, Ngadiwiyanana^{a*}, Ismiyanto^a

^a Organic Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang 50275

* Corresponding author: ngadiwiyanana@live.undip.ac.id

Article Info

Keywords:

Methyl eugenol;
Methyl isoegenol;
Isomerization

Kata kunci:
metileugenol;
metilisoegenol;
isomerisasi

Abstract

Clove oil is one of the essential oils in Indonesia that can be isolated from clove plant (*Eugenia caryophyllata* Tumb.). During this time, clove oil is exported overseas in the form of crude oil hence the price is cheap, therefore it is necessary to increase the value of clove oil by isolating the main component of eugenol and then converting it into its derivative compounds. One of the eugenol derivatives is methylisoegenol. Methylisoegenol can be synthesized from methyleugenol from eugenol methylation reaction. In the metileugenol structure there are dimethoxy, phenyl, and allyl groups which may be chemically altered to other more useful and high-value compounds such as methylisoegenol. In this research, synthesis of methylisoegenol by methyleugenol isomerization reaction has been conducted using KOH base catalyst in ethanol solvent. The synthesis produced methylisoegenol with yield of 63.56%.

Abstrak

Minyak cengkeh merupakan salah satu minyak atsiri di Indonesia yang dapat diisolasi dari tanaman cengkeh (*Eugenia caryophyllata* Tumb.). Selama ini, minyak cengkeh diekspor ke luar negeri dalam bentuk minyak mentah sehingga harganya murah, oleh karena itu diperlukan usaha untuk meningkatkan nilai guna dari minyak cengkeh misalnya dengan mengisolasi komponen utama yaitu eugenol kemudian mengubahnya menjadi senyawa turunannya. Salah satu senyawa turunan eugenol adalah metilisoegenol. Metilisoegenol dapat disintesis dari metileugenol hasil reaksi metilasi eugenol. Pada struktur metileugenol terdapat gugus dimetoksi, fenil, dan alil yang memungkinkan untuk dapat diubah secara kimia menjadi senyawa lain yang lebih berdaya guna dan bernilai jual tinggi seperti metilisoegenol. Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis metilisoegenol melalui reaksi isomerisasi metileugenol menggunakan katalis basa KOH dalam pelarut etanol. Hasil sintesis menghasilkan produk metilisoegenol dengan rendemen sebanyak 63,56%.

1. Pendahuluan

Minyak cengkeh merupakan salah satu minyak atsiri di Indonesia yang dapat diperoleh melalui distilasi uap terhadap daun, bunga, maupun batang dari tanaman cengkeh (*Eugenia caryophyllata* Thumb.) [1]. Pemanfaatan minyak cengkeh di Indonesia masih terbatas yaitu sebagai penghilang rasa sakit gigi atau sebagai bahan dasar pembuatan vanilin yang sangat

banyak digunakan pada industri makanan. Sebagian besar minyak cengkeh di Indonesia diekspor ke luar negeri dalam bentuk minyak mentah sehingga harganya relatif murah [2] oleh karena itu diperlukan usaha untuk meningkatkan nilai jual minyak cengkeh. Salah satunya dengan cara mengisolasi komponen-komponen penyusun dan mengubahnya menjadi produk yang lebih berguna dan bernilai jual tinggi. Komponen utama

minyak cengkeh adalah eugenol (80-90%) dan karyofilena (10-20%) [3]. Penelitian tentang eugenol telah banyak dilakukan khususnya senyawa turunan eugenol yaitu metileugenol dan metiliseugenol yang banyak digunakan untuk kepentingan sintesis lebih lanjut. Metileugenol dapat dibuat dengan mudah dari metilasi eugenol. Senyawa ini dikenal sebagai penarik seks bagi lalat buah *Bactrocera dorsalis* yang merupakan hama perusak pasca panen karena dapat hidup terus menerus dalam penyimpanan [4]. Di beberapa daerah di Hawaii, metileugenol dicampurkan dalam pestisida untuk menarik lalat buah tersebut yang kemudian teracuni oleh pestisida [5]

Metileugenol mempunyai nama lain 4-alil-1,2-dimetoksibenzena, berdasarkan nama IUPAC tersebut dapat diketahui bahwa metileugenol memiliki gugus fungsi antara lain metoksi, fenil, dan alil sehingga memungkinkan metileugenol dapat diubah secara kimia menjadi senyawa lain seperti metiliseugenol. Metiliseugenol dapat digunakan sebagai senyawa antibakteri yang potensial [6]. Selain itu juga dapat berfungsi sebagai senyawa intermediet untuk sintesis senyawa lain yang lebih berdaya guna misalnya pada pembuatan senyawa 3-(5-bromo-2,3-dimetoksi-fenil)-[1,2,4]-oxadiazole dan turunan L-DOPA sebagai anti-parkinson [7].

Reaksi isomerisasi alkena dapat dilakukan dengan menggunakan katalis basa [8-10]. Isomerisasi metileugenol menjadi metiliseugenol dapat terjadi karena pada struktur metileugenol terdapat gugus alil yang mengandung atom H (H alilik) yang bersifat asam. Atom H tersebut mudah lepas dengan adanya basa kuat. Ngadiwiyana [11] telah melakukan metode reaksi isomerisasi metileugenol dengan menggunakan logam natrium dalam pelarut DMSO membentuk natrium etoksida. Namun dalam pembentukan natrium etoksida sangat rumit dan saat ini untuk mendapatkan logam natrium sangat sulit. Kishore dan Kannan [8] telah melakukan isomerisasi menggunakan basa *hydrotalcite*, namun dalam pembuatan basa tersebut membutuhkan tahapan yang rumit dan waktu yang cukup lama. Oleh karena itu pada penelitian ini dicoba metode reaksi isomerisasi metileugenol yang lebih sederhana dengan menggunakan basa dan pelarut yang mudah dijangkau yaitu menggunakan katalis basa KOH dalam pelarut etanol.

Pemakaian katalis KOH dalam etanol ini berdasarkan pada sifat KOH yang merupakan basa kuat dan etanol adalah pelarut asam lemah, jika keduanya direaksikan akan membentuk suatu etoksida. Etoksida bersifat basa yang lebih kuat dari KOH sehingga diharapkan semakin mudah melepas H alilik pada metileugenol untuk membentuk karbanion yang merupakan tahap penting dalam isomerisasi metileugenol. Berdasarkan uraian tersebut, diharapkan dapat memperoleh produk metiliseugenol secara optimum dengan penggunaan katalis basa KOH dalam etanol.

2. Metodologi

Pemurnian dan Karakterisasi Metileugenol

Metileugenol perdagangan didistilasi fraksinasi pengurangan tekanan hingga diperoleh distilat metileugenol murni. Selanjutnya hasil dianalisis menggunakan GC dan FTIR.

Sintesis Metiliseugenol

Sebanyak 4 gram KOH dalam 50 mL etanol dimasukkan ke labu leher tiga, diaduk dengan magnetik stirer hingga homogen, kemudian ditambahkan 12,46 gram metileugenol tetes demi tetes melalui corong penambah, selanjutnya direfluks pada 75°C selama 9 jam. Campuran hasil refluks didinginkan terlebih dahulu kemudian dilarutkan dengan 100 mL akuades dan diekstraksi sebanyak 2 kali dengan 50 mL dietil eter untuk mengambil lapisan organik. Ekstrak yang diperoleh dicuci dengan akuades, kemudian ditambahkan dengan Na₂SO₄ anhidrat lalu disaring dan dievaporasi pelarutnya. Residu dimurnikan dengan distilasi fraksinasi pengurangan tekanan. Distilat diidentifikasi sebagai metiliseugenol dengan GC-MS dan FTIR.

3. Hasil Dan Pembahasan

Pemurnian dan Karakterisasi Metileugenol

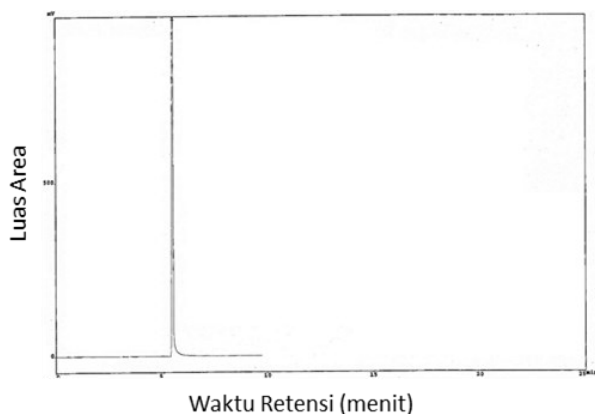
Metileugenol yang digunakan dalam penelitian ini adalah metileugenol perdagangan yang kemungkinan banyak mengandung senyawa-senyawa tambahan sebagai penambah volume untuk diperdagangkan sehingga perlu dimurnikan dengan metode distilasi fraksinasi penurunan tekanan untuk memperoleh metileugenol yang lebih murni. Senyawa-senyawa penambah volume tersebut antara lain sitronela, metil salisilat, eugenol, dan karyofilena sesuai dengan hasil analisis GC-MS.

Proses pemurnian dilakukan dengan menggunakan distilasi fraksinasi penurunan tekanan karena metileugenol merupakan senyawa yang memiliki titik didih tinggi oleh karena itu perlu adanya penurunan tekanan. Hal tersebut dilakukan agar titik didih metileugenol dapat menjadi lebih rendah sehingga hasil yang diperoleh tidak mengalami kerusakan akibat panas yang tinggi selama proses pemurnian. Distilasi fraksinasi dilakukan dengan menggunakan kolom vigreux 50 cm yang dimaksudkan agar pemisahan yang terjadi dapat lebih baik dan distilat yang diperoleh merupakan metileugenol murni.

Pada penelitian ini telah dilakukan pemurnian metileugenol sebanyak 60 mL. Data hasil pemurnian metileugenol menggunakan distilasi fraksinasi penurunan tekanan ditampilkan pada Tabel 1 sebagai berikut.

Tabel 1. Hasil Pemurnian Metileugenol

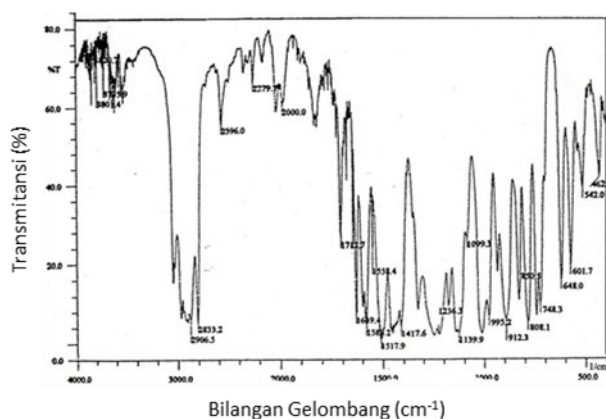
Fraksi	Suhu (°C)	Tekanan (mmHg)	Volume (mL)
I	100	85	14
II	140	85	19
III	160	85	17



Gambar 1. Kromatogram Metileugenol Fraksi III

Hasil distilasi fraksinasi penurunan tekanan dianalisis dengan Kromatografi Gas (GC) yang bertujuan untuk mengetahui kemurnian metileugenol. Berdasarkan analisis fraksi III yang ditunjukkan pada Gambar 1, diketahui bahwa puncak yang muncul adalah pada Rt = 5,560 menit dengan kelimpahan 100%. Dapat disimpulkan distilat pada fraksi III adalah metileugenol yang murni.

Hasil analisis metileugenol fraksi III menggunakan spektrofotometer FTIR menghasilkan spektrum seperti yang tercantum pada Gambar 2 di bawah ini:



Gambar 2. Spektra FTIR Senyawa Metileugenol

Spektra tersebut memberikan data sebagai berikut: Serapan =C-H (Csp²) muncul pada daerah 3100-3000 cm⁻¹. Pita serapan pada 1589,2 cm⁻¹ dan 1517,9 cm⁻¹ menunjukkan bahwa ikatan rangkap tersebut berasal dari inti aromatis. Hal ini didukung oleh pita serapan daerah di bawah 900 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya gugus substituen aromatis. Pita serapan pada daerah 1639,4 cm⁻¹ yang diperkuat pita serapan 995,2 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi ikatan -CH=CH₂. Adanya ikatan C-H (Csp³) ditunjukkan oleh pita serapan pada daerah

1417,6 cm⁻¹ yang menunjukkan gugus metilen (-CH₂-). Serapan pada daerah 1340 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus metil (-CH₃). Serapan yang muncul pada daerah 1300-1200 cm⁻¹ merupakan gugus eter (ikatan C-O-C). Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa senyawa yang dianalisis adalah metileugenol yang mengandung cincin aromatis, gugus metil dan metilen (-CH₃ dan -CH₂-), gugus vinil (-CH=CH₂), dan gugus eter (C-O-C).

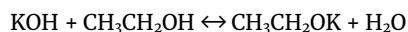
Sintesis Metilisoegenol

Sintesis senyawa metilisoegenol dari metileugenol dapat dilakukan melalui reaksi isomerisasi. Reaksi isomerisasi adalah perubahan struktur molekul suatu senyawa dengan berat molekul yang tetap sehingga dapat diperoleh suatu senyawa yang berbeda sifatnya dengan manfaat yang berbeda pula.

Prinsip penelitian ini adalah adanya pembentukan karbanion. Pada struktur metileugenol terdapat gugus alil dan atom H pada gugus tersebut merupakan H alilik yang bersifat asam sehingga mudah diserang oleh adanya basa kuat dan selanjutnya terbentuk karbanion. Karbanion merupakan tahap penting dalam reaksi isomerisasi metileugenol. Katalis basa yang digunakan adalah KOH dalam pelarut etanol. KOH adalah basa kuat sedangkan etanol adalah asam lemah, jika keduanya direaksikan maka akan terbentuk suatu etoksida yang bersifat lebih basa kuat sehingga optimum untuk menyerang H alilik.

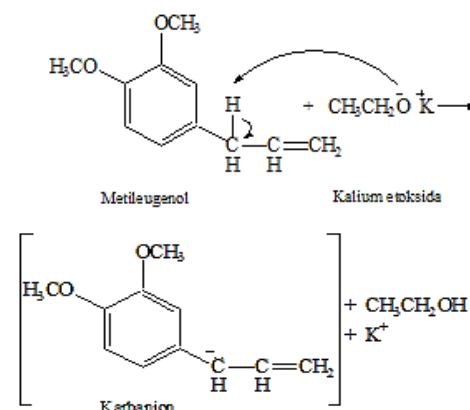
Mekanisme reaksi isomerisasi metileugenol menjadi metilisoegenol menggunakan katalis KOH dalam etanol adalah sebagai berikut:

Tahap 1. Pembentukan kalium etoksida.

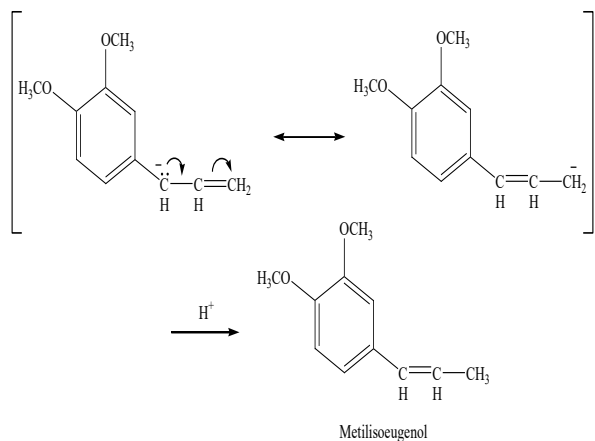


Kalium etoksida

Tahap 2. Penyerangan kalium etoksida terhadap H alilik pada metileugenol sehingga terbentuk karbanion yang terstabilkan oleh pengaruh resonansi.

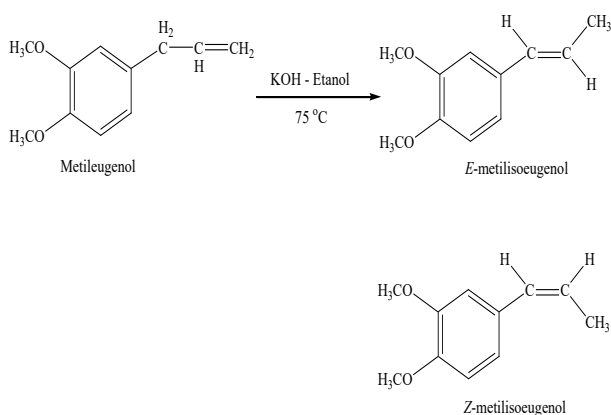


Tahap 3. Karbanion mengalami penataulangan struktur (proses kesetimbangan) dengan perpindahan ikatan rangkap yang dilanjutkan dengan protonasi sehingga terbentuk metilisoegenol.



Gambar 3. Tahap-tahap Reaksi Isomerisasi

Reaksi isomerisasi metileugenol menghasilkan dua produk isomer metilisoegenol yaitu *Z*-metilisoegenol dan *E*-metilisoegenol. Reaksi yang terjadi ditampilkan pada Gambar 4 sebagai berikut:



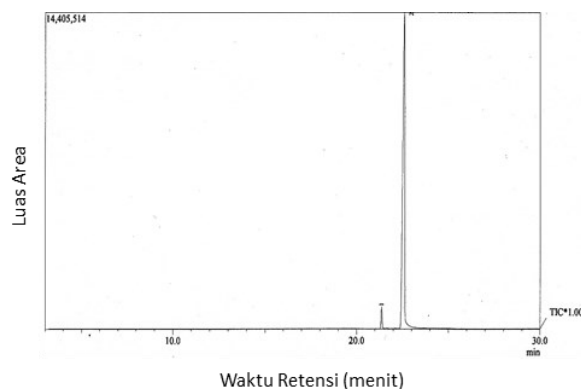
Gambar 4. Reaksi Isomerisasi Metileugenol

Produk yang diperoleh dari hasil sintesis masih berupa metilisoegenol kotor sehingga perlu dimurnikan dengan distilasi fraksinasi penurunan tekanan. Distilat yang diperoleh terpisah menjadi dua fraksi seperti yang tersaji dalam Tabel 2 sebagai berikut:

Tabel 2. Hasil Distilasi Fraksinasi Metilisoegenol

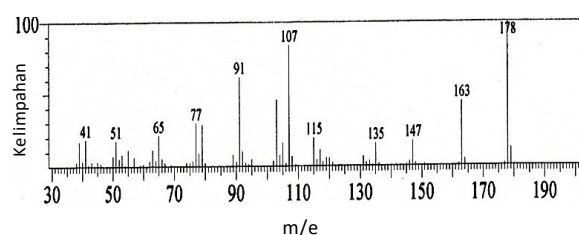
Fraksi	Suhu (°C)	Tekanan (mmHg)	Berat (gram)
I	170	80	2,04
II	180	80	7,92

Fraksi II hasil distilasi tersebut dianalisis menggunakan GC-MS. Dari data kromatogram pada Gambar 5 dapat diketahui bahwa muncul 2 puncak dominan. Puncak pada $R_t = 21,370$ menit dengan kelimpahan 3,33% menunjukkan senyawa *Z*-metilisoegenol dan puncak pada $R_t = 22,609$ menit dengan kelimpahan 96,67% menunjukkan senyawa *E*-metilisoegenol.



Gambar 5. Kromatogram Senyawa Metilisoegenol

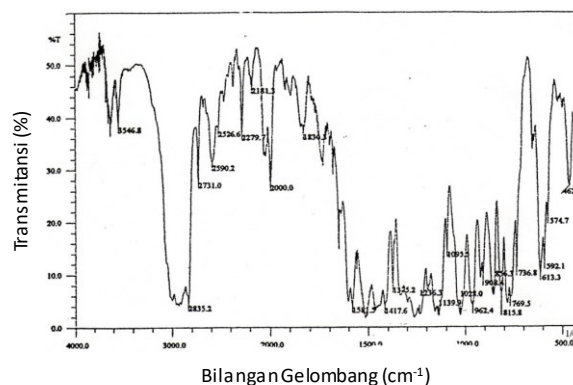
Berdasarkan spektra massa yang ditampilkan pada Gambar 6 menunjukkan bahwa spektogram dengan ion molekuler $m/e = 178$ adalah senyawa metilisoegenol.



Gambar 6. Spektra Massa Senyawa Metilisoegenol

Metilisoegenol dan metileugenol merupakan senyawa isomer yang memiliki rumus molekul sama dan berat molekul sama yaitu 178 gram/mol tetapi memiliki struktur molekul berbeda. Spektra massa metilisoegenol kemudian dibandingkan dengan spektra massa metileugenol. Perbedaan yang mendasar dari spektra massa metilisoegenol dan metileugenol adalah pada spektra massa metileugenol muncul puncak $m/e = 151$ yang merupakan pemecahan gugus vinil ($-CH_2=CH_2$) dimana gugus tersebut tidak dimiliki pada struktur metilisoegenol. Hal tersebut menunjukkan bahwa telah terjadi isomerisasi metileugenol menjadi metilisoegenol.

Keberadaan senyawa metilisoegenol diperkuat dengan analisis menggunakan spektrofotometer FTIR seperti yang tercantum pada Gambar 7 sebagai berikut:



Gambar 7. Spektra FTIR Senyawa Metilisoegenol

Dari hasil analisis spektrum FTIR tersebut menunjukkan bahwa proses isomerisasi metileugenol menghasilkan metiliseugenol. Hal ini dapat dilihat dengan hilangnya serapan gugus $-CH=CH_2$ pada daerah $995,2\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi $=CH$ lengkung keluar bidang serta munculnya serapan yang karakteristik untuk bentuk isomer Z-metiliseugenol dan E-metiliseugenol. Persen transmitansi serapan $962,4\text{ cm}^{-1}$ yang lebih rendah daripada $736,8\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan bahwa isomer E-metiliseugenol lebih dominan daripada isomer Z-metiliseugenol.

4. Kesimpulan

1. Sintesis metiliseugenol dapat dilakukan melalui reaksi isomerisasi metileugenol menggunakan katalis basa KOH dalam pelarut etanol.
2. Rendemen hasil reaksi isomerisasi adalah 63,56% dengan E-metiliseugenol merupakan produk yang dominan daripada Z-metiliseugenol.

5. Daftar Pustaka

- [1] Busroni, Sintesis 1-(3,4 Dimetoksi Fenil)-2-Propanon Turunan Eugenol Melalui Pembentukan Senyawa 1-(3,4 Dimetoksi Fenil)-2-Propanil Format pada Suhu $250-300\text{ }^\circ\text{C}$, Jurnal Ilmu Dasar, Vol. 1 (2000) 35-46.
- [2] Molide Rizal, Muhamad Djazuli, Strategi pengembangan minyak atsiri Indonesia, Warta Penelitian dan Pengembangan Pertanian, 28 (2006) 13-14.
- [3] Ernest Guenther, Darrell Althausen, The essential oils, Van Nostrand, New York, 1952.
- [4] M.C. Tobing, Mariati Marheni, R. Sipayung, Pengaruh Metil Eugenol dalam Pengendalian Lalat Buah (*Bactrocera dorsalis*) pada Pertanaman Jeruk, Jurnal Natur Indonesia, 9 (2007) 127 – 130.
- [5] Harry H. Shorey, John J. McKelvey, Chemical Control of Insect Behavior: Theory and Application, Wiley, 1977.
- [6] Paul-Georges Rossi, Lei Bao, Anne Luciani, Jean Panighi, Jean-Marie Desjobert, Jean Costa, Joseph Casanova, Jean-Michel Bolla, Liliane Berti, (E)-Methyliseugenol and elemicin: Antibacterial components of *Daucus carota* L. essential oil against *Campylobacter jejuni*, Journal of agricultural and food chemistry, 55 (2007) 7332-7336.
- [7] Shashi B. Tiwari, D. V. Kohli, Synthesis of 3-(5-bromo-2, 3-dimethoxy-phenyl)-[1, 2, 4] oxadiazole analogues and their evaluation as anti-Parkinson's agents, Medicinal Chemistry Research, 17 (2008) 386-398.
- [8] D Kishore, S Kannan, Isomerization of eugenol and safrole over MgAl hydrotalcite, a solid base catalyst, Green Chemistry, 4 (2002) 607-610.
- [9] V. S. Tkach, D. S. Suslov, M. Gomboogii, G. V. Ratovskii, F. K. Shmidt, Isomerization of alkenes in the presence of Pd (acac) $2-BF_3OEt_2$ catalytic system, Russian journal of applied chemistry, 79 (2006) 85-88.
- [10] Hélio A. Stefani, Rafael C. Guadagnin, Artur F. Keppeler, Giancarlo V. Botteselle, João V. Comasseto,

Carlos A. Sukanuma, Mechanistic aspects of the isomerization of Z-vinylic tellurides double bonds in the synthesis of potassium Z-vinyltrifluoroborate salts, Beilstein journal of organic chemistry, 4 (2008) 9.

- [11] Ngadiwiyan, Dimerisasi Metiliseugenol dengan Katalis HCl dan Hidrasi Metiliseugenol dengan Metode OM-DM, in: Chemistry, Univeritas Gajah Mada, Yogyakarta, 2000.