

DIMERISASI METILISOEUGENOL DENGAN KATALIS HCl

Ngadiwiyana¹, R.D. Soelistyowati², Hardjono Sastrohamidjojo²

¹ Fakultas MIPA Universitas Diponegoro Semarang

² Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada Yogyakarta

ABSTRAK

Telah dilakukan reaksi adisi terhadap metilisoegenol dengan HCl dalam pelarut CCl_4 , CH_2Cl_2 , CH_3OH , CH_3CH_2OH dan tanpa pelarut. Metilisoegenol merupakan hasil isomerisasi metileugenol. Reaksi adisi metilisoegenol dengan HCl dilakukan dengan mengalirkan gas HCl ke dalam metilisoegenol sambil diaduk selama 3 jam. Reaksi adisi dilakukan pada suhu $15^\circ C$. Pemurnian terhadap hasil reaksi menghasilkan endapan putih kecoklatan. Analisis menggunakan spektrofotometer IR, spektrometer 1H -NMR dan kromatografi gas-spektrometer massa terhadap hasil tersebut memberikan keterangan bahwa senyawa utama yang dihasilkan adalah senyawa dimer metilisoegenol yaitu 9,10-diethyl-2,3,6,7-tetrametoksi-9,10-dihidroantrasena.

Kata kunci : metilisoegenol, adisi, dimer

DIMERISATION OF METHYLISOEUGENOL USING HCL CATALIST

ABSTRACT

HCl addition reaction to methylisoegenol have been done. The addition reaction arrange with CCl_4 , CH_2Cl_2 , CH_3OH , CH_3CH_2OH solvent and without solvent. Addition reaction of methyleugenol with HCl was done by blowing HCl gas into shaking methylisoegenol in 3 hours. Temperature for the reaction is $15^\circ C$. Purification of reaction product resulted white brownish presipate. Analysis with IR, 1H -NMR spectrophotometer and gas chromatography-mass spectrophotometer showed that the main compound of the result was methylisoegenol dimer compound, 9,10-diethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-9,10-dihydroantracene.

Key word: methylisoegenol, addition, dimer

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan salah satu negara penghasil beberapa jenis minyak atsiri dan salah satu diantaranya adalah minyak cengkeh. Di dalam negeri pemanfaatan minyak cengkeh masih sangat terbatas. Hanya sebagian kecil minyak yang diproses lebih lanjut menjadi bahan setengah jadi atau menjadi hasil akhir, selebihnya diekspor dalam bentuk minyak mentah (Anwar, 1994).

Minyak cengkeh mengandung dua komponen utama, yaitu eugenol (80-90%) dan karyofilena (10-20%). Melihat struktur eugenol yang mengandung beberapa gugus fungsional, yaitu gugus alil, fenol dan eter, maka dimungkinkan untuk merubahnya menjadi senyawa-senyawa turunannya yang lebih berdaya guna. Beberapa turunan eugenol seperti vanilin, metileugenol dan metilisoegenol banyak digunakan secara lebih luas dalam industri dan tujuan penelitian.

Holle (1994) telah melakukan reaksi hidrobrominasi terhadap metileugenol menggunakan larutan asam bromida 33% dalam pelarut asam asetat diperoleh hasil senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-bromo propa-na dengan rendeman 68%. Srikartini (1997) dan Juliana (1999) juga berhasil mensintesis senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-bromo propa-na dari metileugenol

yang direaksikan dengan HBr 47% dalam pelarut kar-bontetraklorida. Prinsip dari reaksi tersebut adalah reaksi adisi. Pada umumnya reaksi semacam ini dilakukan dengan jalan mengalirkan gas hidrogen halida langsung ke dalam alkena, namun dapat juga dilakukan dengan larutan hidrogen halida dalam pelarut polar dimana proton cenderung berasal dari asam konjugatnya.

Ikatan rangkap dua alkena terdiri dari dua jenis ikatan, yaitu ikatan sigma (δ) yang kuat dan ikatan phi (π) yang lemah. Ikatan π yang lemah ini dalam suatu reaksi adisi akan putus dan pasangan elektronnya digunakan untuk membentuk dua ikatan τ baru yang lebih kuat. Reaksi adisi hanya dapat terjadi terhadap senyawa-senyawa yang di dalamnya memiliki atom yang berikatan rangkap dua atau rangkap tiga. Reaksi yang terjadi biasanya eksotermis karena senyawa yang mempunyai ikatan π energinya lebih tinggi daripada senyawa yang hanya mempunyai ikatan δ . Ikatan π dari alkena kaya akan elektron, sehingga yang paling mudah bereaksi dengan alkena adalah pereaksi elektrofilik seperti halida, asam sulfat, H_2 atau X_2 (halogen).

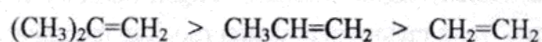
Pereaksi nukleofilik sangat tidak reaktif terhadap alkena. Alkena dapat bereaksi dengan nukleofilik bila atom C yang mempunyai ikatan rangkap mengikat gu-

gus penarik elektron yang kuat. Pada alkena tidak simetris dalam reaksi adisi elektrofilik akan diperoleh dua hasil. Hasil reaksi adisi ini memenuhi aturan Markovnikov, artinya atom H dari asam akan menuju ke atom C berikatan rangkap yang telah lebih banyak mengikat atom H, sebagai contoh adisi propena dengan asam klorida. Hasil yang pertama adalah 2-kloropropana dan hasil yang kedua adalah kloropropana. Hasil yang pertama akan lebih banyak bila dibandingkan dengan hasil yang kedua. Hal ini sesuai dengan kenyataan bahwa karbokation sekunder lebih stabil bila dibandingkan karbokation primer sehingga ion halida akan masuk ke atom C sekunder.

Polimerisasi dikelompokkan menjadi dua golongan, yaitu polimerisasi adisi dan polimerisasi kondensasi. Polimerisasi adisi merupakan reaksi rantai yang disebabkan oleh adanya radikal bebas atau ion, sehingga polimerisasi adisi dapat dikelompokkan menjadi dua golongan yaitu polimerisasi radikal bebas dan ion (kation dan anion). Polimerisasi kondensasi mempunyai kemiripan dengan reaksi kondensasi yang terjadi pada senyawa yang mempunyai masa molekul rendah (Billmeyer, 1984).

Dalam polimerisasi kationik, ion karbonium merupakan spesies terpropagasi. Inisiasi berlangsung dengan adanya spesies yang dapat mengadisi molekul monomer melalui adisi elektrofilik untuk menghasilkan kation baru (Stevens, 1975). Katalis dalam polimerisasi ini adalah asam mineral dan katalis Friedel-Crafts. Pada reaksi inisiasi, proton dialihkan dari asam ke monomer sehingga menghasilkan ion karbonium. Tahap propagasi berupa adisi monomer pada ion karbonium yang dihasilkan. Tahap terminasi dapat terjadi melalui berbagai proses, yang paling sederhana dan nyata adalah penggabungan ion karbonium dengan anion pasangannya yang disebut ion lawan.

Menurut Stevens (1975) adisi proton atau ion karbonium dalam tahap inisiasi mengikuti hukum Markovnikov, dengan kata lain faktor utama dalam reaktivitas monomer adalah stabilitas ion karbonium baru yang terbentuk oleh adisi ion inisiasi, stabilitas yang dihasilkan disebabkan oleh resonansi. Laju adisi untuk alkena sederhana dalam tahap inisiasi adalah sebagai berikut :



Biasanya monomer yang dapat membentuk ion karbonium stabil, dapat dengan mudah mengalami polimerisasi kationik.

Berdasarkan uraian di atas dan berkaitan dengan tujuan penelitian, maka akan dilakukan adisi HCl terhadap metilisoeugenol

METODE PENELITIAN

Penelitian pendahuluan meliputi pemurnian eugenol dari laboratorium kimia organik melalui redistilasi pengurangan tekanan. Hasil yang didapat digunakan sebagai bahan dasar untuk reaksi selanjutnya.

Sintesis Metil Eugenol

Ke dalam labu leher tiga kapasitas 500 mL yang telah dilengkapi dengan corong penetes, pendingin bola, termometer dan pengaduk magnet dimasukkan 61,16 g (0,37 mol) eugenol. Kemudian ditambahkan 18 g (0,45 mol) NaOH dalam 200 mL air dan campuran diaduk. Ke dalam corong penetes dimasukkan 42,7 mL (0,45 mol) dimetilsulfat, kemudian dimetilsulfat dimasukkan ke dalam labu leher tiga tetes demi tetes selama 1 jam, sementara itu pengadukan dilakukan terus. Campuran direfluks selama 2 jam untuk menyempurnakan reaksi. Setelah itu dibiarkan dingin, dan campuran diencerkan dalam 100 mL air, akan terbentuk dua lapisan dan dipisahkan. Lapisan atas (A₁) adalah lapisan organik yang mengandung metileugenol. Lapisan bawah (B₁) diekstrak dengan petroleum eter 3 kali 50 mL untuk mengambil sisa metileugenol. Lapisan atas (A₁) digabung dengan dan diekstrak 2 kali 25 mL NaOH 10% untuk mengambil eugenol yang tidak bereaksi. Lapisan petroleum eter dicuci dengan akuades sampai netral dan dikeringkan dengan Na₂SO₄ anhidrous, kemudian disaring. Petroleum eter dievaporasi dan residu didistilasi dengan pengurangan tekanan.

Isomerisasi Metileugenol

Dimasukkan 115 mL (90,85 g) etanol ke dalam labu leher tiga kapasitas 500 mL yang telah dilengkapi dengan termometer, pengaduk magnet, pendingin bola dan tabung silika gel biru. Ke dalam labu leher tiga tersebut ditambahkan 2,3 g logam natrium sedikit demi sedikit, setelah dingin ditambahkan 150 mL DMSO dan 82 g metileugenol, kemudian direfluks pada suhu uap 76°C selama 9 jam. Hasil refluks yang telah dingin ditambah 175 mL akuades yang telah didinginkan lalu diekstraksi dengan 50 mL eter sebanyak 2 kali.

Lapisan eter dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrous, setelah didekantir kelebihan eter diuapkan dengan evaporator Buchi. Pemurnian dilakukan dengan destilasi fraksinasi dengan pengurangan tekanan. Selanjutnya destilat yang diperoleh ditentukan indeks biasnya dengan refraktometer. Kemurnian ditentukan dengan kromatografi gas, sedangkan strukturnya ditentukan dengan spektrometer $^1\text{H-NMR}$ dan spektroskopi IR.

Reaksi Adisi Metilisoegenol

Satu koma tujuh delapan gram (0,01 mol) metilisoegenol dimasukkan ke dalam labu leher tiga kapasitas 100 mL yang telah dilengkapi dengan pengaduk magnet dan pendingin bola, kemudian ditambahkan 3 mL klorotetraklorida dan didinginkan pada suhu 25°C . ke dalam sistem dialiri gas HCl sambil diaduk dan dialiri gas nitrogen, setelah itu pengadukan dilanjutkan 1 jam. Hasil reaksi ditambah akuades hingga terjadi dua lapisan. Lapisan atas diekstraksi dengan CCl_4 dan terjadi dua lapisan. Lapisan bawah masing-masing digabung dan ditambah NaHCO_3 jenuh sambil dikocok pelan-pelan, selanjutnya dicuci dengan akuades sampai netral. Sisa air dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrous. Kelebihan CCl_4 diuapkan dengan evaporator Buchi. Residu dikromatografi lapis tipis dengan eluen etil asetat:petroleum eter (1:1), selanjutnya dicek dengan spektrometer IR dan spektrometer $^1\text{H-NMR}$ dan kromatografi gas-spektroskopi massa.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Redestilasi eugenol

Eugenol perdagangan berbentuk cairan berwarna coklat kehitaman. Setelah dilakukan redestilasi dengan pengurangan tekanan diperoleh hasil berupa 3 fraksi cairan jernih.

Tabel 1. Fraksi Hasil redestilasi eugenol

Fraksi	Suhu ($^\circ\text{C}$)	Tekanan (mmHg)	Berat (g)	Kemurnian* (%)
I	32	5	-	-
II	116	4	119,78	98,94
III	118	4	334,0	100

* = perhitungan % relatif puncak kromatogram (hanya untuk informasi)

- = tidak dihitung

Untuk selanjutnya fraksi III digunakan sebagai bahan dasar untuk reaksi selanjutnya.

Metilasi Eugenol

Pada metilasi eugenol setelah destilasi fraksinasi dengan pengurangan tekanan, diperoleh tiga fraksi seperti tabel 2.

Tabel 2. Fraksi Hasil destilasi dari metilasi eugenol

Fraksi	Suhu ($^\circ\text{C}$)	Tekanan (mmHg)	Berat (g)	Kemurnian* (%)
I	110	2	4,976	-
II	111	2	10,25	99,49
III	112	2	38,18	100

* = perhitungan % relatif puncak kromatogram (hanya untuk informasi)

- = tidak dihitung

Dari hasil tersebut kemurnian yang paling tinggi diperoleh pada fraksi III, sehingga fraksi III digunakan untuk reaksi selanjutnya. Penentuan struktur fraksi III dilakukan dengan spektrofotometer inframerah, spektroskopi resonansi magnetik inti dan kromatografi gas-spektrometer massa.

Hasil analisis spektrum inframerah menunjukkan adanya gugus fungsional sebagai berikut: adanya pita serapan antara $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ merupakan rentangan $=\text{C-H}$ (sp^2). Pita serapan pada $1589,2\text{ cm}^{-1}$ dan $1517,9\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan bahwa ikatan rangkap tersebut berasal dari inti aromatis. Hal ini didukung oleh adanya serapan pada daerah di bawah 900 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus substituen aromatis. Pita serapan pada daerah $1636,4\text{ cm}^{-1}$ yang diperkuat serapan pada $995,2\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ikatan $-\text{CH}=\text{CH}_2$. Adanya ikatan C-H (sp^3) ditunjukkan oleh serapan pada daerah $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, serapan tersebut diperkuat oleh pita serapan pada daerah $1417,6\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya gugus metilen.

Spektrum inframerah juga menunjukkan adanya gugus eter (ikatan C-O-C) dengan munculnya pita serapan pada daerah $1300\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$.

Hasil analisis spektrum $^1\text{H-NMR}$ dengan pelarut CCl_4 menunjukkan $\delta=6,8\text{ ppm}$ (singlet, 3H) untuk 3 atom H cincin aromatis; $\delta=5,65\text{--}6,3\text{ ppm}$ (multiplet, 1H) untuk $-\text{CH}=\text{}$; $\delta=4,9\text{--}5,2\text{ ppm}$ (doublet, 2H) untuk $=\text{CH}_2$; $\delta=3,85\text{ ppm}$ (singlet, 6H) untuk 2 gugus $-\text{OCH}_3$ dan $\delta=3,3\text{ ppm}$ (doublet, 2H) untuk $-\text{CH}_2-$.

Isomerisasi Metileugenol

Hasil reaksi isomerisasi metileugenol yang masih kotor, dimurnikan melalui destilasi dengan pengurangan tekanan diperoleh hasil seperti pada tabel 3.

Tabel 3. Fraksi destilasi dari reaksi isomerisasi metileugenol

Fraksi	Suhu (°C)	Tekanan (mmHg)	Berat (gram)
I	55	3	6,33
II	109-110	3	52,32

Fraksi II hasil destilasi tersebut dianalisis dengan kromatografi gas dan menunjukkan 2 puncak dominan. Puncak pada Rt 9,633 menit dengan kelimpahan 16,5668% menunjukkan senyawa Z-metilisoegenol dan puncak pada Rt 10,328 menit dengan kelimpahan 83,4332% menunjukkan senyawa E-metilisoegenol.

Penentuan struktur fraksi II dilakukan dengan spektrofotometer inframerah, spektrometer resonansi magnetik inti dan kromatografi gas-spektrometer massa. Hasil analisis spektrum inframerah menunjukkan bahwa proses isomerisasi metileugenol menghasilkan metilisoegenol. Hal ini dapat dilihat dengan hilangnya serapan khas $-\text{CH}=\text{CH}_2$ pada daerah $995,2\text{cm}^{-1}$, serta munculnya serapan yang karakteristik untuk bentuk isomer Z- dan E-metilisoegenol, yaitu pada daerah $962,4\text{cm}^{-1}$ dan $736,8\text{cm}^{-1}$ masing-masing untuk senyawa Z- dan E-metilisoegenol. Serapan ini diakibatkan oleh vibrasi $=\text{CH}$ lengkung keluar bidang. Persen transmisi serapan $962,4\text{cm}^{-1}$ yang lebih rendah daripada $736,8\text{cm}^{-1}$ menunjukkan bahwa isomer E- lebih dominan daripada isomer Z-metilisoegenol.

Dengan menggunakan $^1\text{H-NMR}$, dapat ditunjukkan terbentuknya metilisoegenol dengan munculnya puncak doublet pada $\delta=1,85\text{ ppm}$ oleh serapan 3H dari $-\text{CH}_3$ sebagai pengganti serapan $=\text{CH}_2$ pada $\delta=4,9-5,2\text{ ppm}$ dari senyawa metileugenol. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ metilisoegenol juga menunjukkan hilangnya puncak pada $\delta=3,3\text{ ppm}$ yang merupakan serapan H pada $-\text{CH}_2-$ dari senyawa metileugenol. Spektrum massa metilisoegenol hampir sama dengan metileugenol, namun ada perbedaan utama yaitu pecahan dengan m/e 151 yang hanya terdapat pada metil-eugenol. Pecahan ini dihasilkan oleh lepasnya radikal $-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Adisi Metilisoegenol dengan HCl

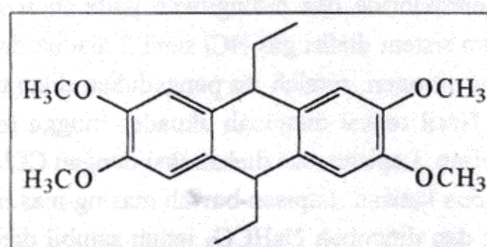
Adisi HCl terhadap metilisoegenol dilakukan dengan menggunakan pelarut CCl_4 , CH_2Cl_2 , CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ dan tanpa menggunakan media pelarut. Reaksi dilakukan dengan mengalirkan gas HCl ke dalam sistem metilisoegenol selama 45 menit, diteruskan dengan pengadukan selama 3 jam dan reaksi dilakukan pada suhu 25°C . Hasil adisi metilisoegenol dengan HCl seperti pada tabel 3.

Tabel 3. Hasil adisi HCl metilisoegenol pada beberapa pelarut.

Data	Pelarut				
	CCl_4	CH_2Cl_2	CH_3OH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Tanpa pelarut
Warna hasil	PC	C	PC	PC	PC
Berat hasil	1,60	1,55	1,70	1,63	1,71

PC = Putih Kecoklatan; C = Coklat

Berdasarkan analisa menggunakan KG-MS menyatakan bahwa produk utama dari reaksi adisi tersebut mempunyai berat molekul 2 kali berat molekul metilisoegenol sehingga diperkirakan produk tersebut adalah suatu dimer dengan struktur sebagai berikut :



Hal ini didukung data dari spektrum $^1\text{H-NMR}$ yang memberikan keterangan sebagai berikut: puncak dengan $\delta=0,8-1,1\text{ ppm}$ (doublet, 3H) untuk 3 atom H pada gugus metil, $\delta=1,2-1,6\text{ ppm}$ (multiplet, 2H) untuk 2 atom H pada gugus metilen, $\delta=2,6-3\text{ ppm}$ (multiplet, 1H) untuk 1 atom H pada sistem siklis, $\delta=3,6-3,9\text{ ppm}$ (singlet, 6H) untuk 2 gugus $-\text{OCH}_3$ dan $\delta=6,6-6,8\text{ ppm}$ (doublet, 3H) untuk 3 atom H aromatis.

Hasil analisis spektrum inframerah menunjukkan adanya gugus fungsional sebagai berikut: adanya pita serapan $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ merupakan rentangan $=\text{C-H}$ (sp^2) aromatis. Hal ini diperkuat pita serapan pada $1593,1\text{ cm}^{-1}$ dan $1506,3\text{ cm}^{-1}$ serta pita-pita kuat di bawah 900 cm^{-1} . Pita serapan pada $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya alkil. Serapan pada daerah $1300-1200\text{ cm}^{-1}$ merupakan serapan dari gugus eter (C-O-C).

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut :

Hasil reaksi adisi HCl terhadap metilisoegenol adalah senyawa dimer dari metilisoegenol.

DAFTAR PUSTAKA

1. Anwar, C., 1994, Disertasi: *the Conversion of Eugenol into More Valuable Substances*, Faculty of Mathematics and Natural Sciences in UGM, Yogyakarta

- Astuti, D., 1994, *Reaksi Oksimerkurasi-Demerkurasi Metileugenol dan Oksidasi Hasilnya*, Skripsi, FMIPA-UGM, Yogyakarta
- Billmeyer, F.W., 1984, *Textbook of Polymer Science*, 3rd edition, John Wiley and Sons Inc., New York
- Budimarwanti, 1997, *Oksidasi Senyawa 1-(3,4-Dimetoksifenil)-1-Propanol dengan PCC, PDC dan Aluminium Isopropoksida*, Tesis, FMIPA-UGM, Yogyakarta
- Fessenden, R. J., 1986, *Organic Chemistry*, Pudjaatmoko, A. H., 1992, *Kimia Organik*, Jilid I, Edisi Ketiga, Erlangga, Jakarta
- Holle, E., 1994, *Reaksi Substitusi Nukleofilik terhadap Produk Hidrobrominasi Metileugenol*, Tesis, FMIPA-UGM, Yogyakarta
- Steven, M. P., 1975 *Polymer Chemistry An Introduction*, Addison Weshley Pub. Company Inc., London.
- Juliana, V., 1999, *Adisi Senyawa Metileugenol dengan HBr 47% dan Oksidasi 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-Propanol Memakai PCC*, Skripsi, FMIPA-UGM, Yogyakarta
- Sri Kartini, 1997, *Adisi Metileugenol dari Minyak Daun Cengkeh dengan HBr 47% dalam pelarut CCl₄*, Skripsi, FMIPA-UGM,

