

HIDRASI METILISOEUGENOL DENGAN METODE : OKSIMERKURASI-DEMERCURASI

Ngadiwiyana

Laboratorium Kimia Organik FMIPA Universitas Diponegoro

ABSTRAK

Telah dilakukan hidrasi metilisoegenol dengan metode oksimerkurasi-demerkurasi. Metilisoegenol merupakan hasil isomerisasi metileugenol.

Reaksi oksimerkurasi-demerkurasi dilakukan pada suhu 25°C. Pada tahap oksimerkurasi digunakan campuran merkuri asetat dengan pelarut THF + H₂O dengan perbandingan volume (1:1), sedangkan pada tahap demerkurasi digunakan pereduksi NaBH₄ dalam NaOH. Hasil reaksi berupa cairan berwarna putih. Kemurnian hasil ditentukan dengan kromatografi gas, dihasilkan senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-1-propanol dengan kemurnian 19,20%. Analisis struktur dilakukan dengan spektrofotometer IR dan kromatografi gas-spektrometer massa.

Kata Kunci : Metilisoegenol, metode oksimerkurasi-demerkurasi, metileugenol, GC, IR, GC-MS.

HIDRATATION OF METHYLISOEUGENOL USING: OXIMERCURASITION DEMERCURATION METHOD

ABSTRACT

Hydration with oxymercuration-demercuration method to methylisoegenol have been done. Oxymercuration-demercuration reaction was done in 25°C. Oxymercuration phase used solution of mercury acetate in THF (tetra hydro furan) and H₂O (1:1) solvent. Demercuration phase used solution NaBH₄ in NaOH as reducing agent. Product of the reaction was white liquid of 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-propanol. Measuring by gas chromatography showed that purity of the product is 19.20%. Structure analysis was done by IR spectrophotometer and gas chromatography-mass spectrometer.

Keywords : Methylisoegenol, methyleugenol, oxymercuration-demercuration method, GC, IR, GC-MS

PENDAHULUAN

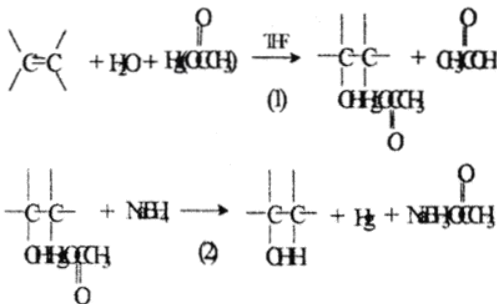
Indonesia merupakan salah satu negara penghasil beberapa jenis minyak atsiri dan salah satu diantaranya adalah minyak cengkeh. Di dalam negeri pemanfaatan minyak cengkeh masih sangat terbatas. Hanya sebagian kecil minyak yang diproses lebih lanjut menjadi bahan setengah jadi atau menjadi hasil akhir,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

Alkohol dapat disintesis dari berbagai macam cara, salah satu diantaranya ada-

lah hidrasi suatu alkena. Hidrasi alkena dapat dilakukan dengan menggunakan katalis asam sulfat pekat atau menggunakan merkuri asetat yang dikenal dengan reaksi oksimerkurasi-demerkurasi (metode OM-DM). Dengan metode OM-DM ini akan didapatkan alkohol sampai 90% dan mempunyai rendemen yang lebih baik daripada hidrasi dengan H₂SO₄ (Fessenden, 1986). Persamaan reaksi oksimerkurasi-demerkurasi dapat dituliskan sebagai berikut :



Brown (1970) menyatakan bahwa pada tahap oksimerkurasi akan terjadi tahap-tahap sebagai berikut:

Merkuri asetat yang dilarutkan dalam air akan memberikan larutan jernih, dan setelah ditambahkan THF akan timbul endapan kuning. Pada penambahan olefin, endapan atau suspensi yang berwarna kuning akan hilang dan menjadi jernih sehingga akhirnya akan didapatkan larutan tidak berwarna, yang dapat terjadi dalam beberapa menit atau beberapa detik tergantung pada olefinnya. Pada saat larutan jernih menunjukkan olefin telah teroksimerkurasi, sehingga basa segera ditambahkan untuk menghentikan oksimerkurasi lebih lanjut. Dari keterangan ini maka penambahan basa harus tepat pada

saat oksimerkurasi benar-benar telah selesai supaya alkohol yang didapatkan maksimal.

Muslie (1986) telah melakukan reaksi OM-DM terhadap metileugenol dan diperoleh hasil 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanal sebesar 90,1%. Astuti (1994) juga telah melakukan reaksi OM-DM terhadap metileugenol dan hasil yang diperoleh 98,54%, Budimarwanti (1997) melakukan hal yang sama dengan hasil 90,31%.

Berdasarkan uraian di atas dan berkaitan dengan tujuan penelitian, maka akan dilakukan adisi HCl terhadap metilisoegenol dan hidrasi metilisoegenol dengan metode OM-DM.

METODE PENELITIAN

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

Sintesis Metil Eugenol

Ke dalam labu leher tiga kapasitas 500ml yang telah dilengkapi dengan corong penetes, pendingin bola, termometer dan pengaduk magnet dimasukkan 61,16 gr (0,37 mol) eugenol. Kemudian ditambahkan 18 gr (0,45 mol) NaOH dalam 200ml 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 me-

nyempurnakan reaksi. Setelah itu dibiarkan dingin, dan campuran diencerkan dalam 100 mL air, akan terbentuk dua lapisan dan dipisahkan. Lapisan atas (A_1) adalah lapisan organik yang mengandung metileugenol. Lapisan bawah (B_1) diekstrak dengan petroleum eter 3 kali 50 mL untuk mengambil sisa metileugenol. Lapisan atas (A_1) 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 Na_2SO_4 anhidrous, kemudian disaring. Petroleum eter dievaporasi dan residu didestilasi dengan pengurangan tekanan.

Isomerisasi Metileugenol

Dimasukkan 115 mL (90,85 gram) 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 gram logam natrium sedikit demi sedikit, setelah dingin ditambahkan 150 ml DMSO dan 82 gram metileugenol, kemudian direfluks pada suhu uap 76°C selama 9 jam. Hasil refluks yang telah dingin ditambahkan 175 mL akuades yang telah didinginkan lalu diekstraksi dengan 50 mL eter sebanyak 2 kali. Lapisan eter dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrous, setelah didkantir kelebihan eter diuapkan dengan evaporator Buchi. Pemurnian dilakukan dengan destilasi fraksinasi dengan pengurangan tekanan. Selanjutnya destilat yang diperoleh ditentukan indeks biasnya dengan refraktometer. Kemurnian ditentu-

kan dengan kromatografi gas, sedangkan strukturnya ditentukan dengan spektrometer $^1\text{H-NMR}$ dan spektroskopi IR.

Reaksi Oksimerkurasi-Demerkurasi Metilisoegenol

Ke dalam labu leher tiga kapasitas 100 mL yang dilengkapi termometer, corong penetes dan pengaduk magnet, dimasukkan 3,19 gram (10 mmol) merkuri (II) asetat, 10 mL akuades dan diaduk. Setelah merkuri (II) asetat larut ditambahkan 10 mL tetrahidrofur, larutan berubah warna menjadi kuning. Kemudian 1,78 gram (10 mmol) metilisoegenol dimasukkan tetes demi tetes dan suhu 25°C (suhu dijaga 25°C sampai semua proses selesai). Warna kuning larutan hilang. Dicatat waktu hilangnya warna kuning sejak penambahan metilisoegenol. Pengadukan dilanjutkan sampai 15 menit lalu ditambahkan 10 mL larutan NaOH 3M diikuti 10 mL larutan NaBH_4 0,5 M dalam NaOH 3 M secara tetes demi tetes. Reaksi reduksi ini dibiarkan selama 10 menit. Merkuri dibiarkan mengendap dan kemudian ditambahkan larutan NaCl untuk menjenuhkan lapisan air. Maka terbentuk dua lapisan, lapisan atas dipisahkan dan dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrous. Tetrahidrofur diuapkan dengan evaporator Buchi. Hasilnya dianalisis dengan kromatografi gas, spektrofotometer infra merah, spektrometer $^1\text{HNMR}$ dan kromatografi gas-spektrometer massa.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Redestilasi eugenol

Eugenol perdagangan berbentuk cair berwarna coklat kehitaman. Setelah dilaku-

kan redistilasi dengan pengurangan tekanan diperoleh hasil berupa cairan jernih.

A	B (°C)	C (mmHg)	D(g)	E *(%)
I	32	5	-	-
II	116	4	119,78	98,94
III	118	4	334,0	100

A: Fraksi, B: Suhu, C: Tekanan D: Berat E :
Kemurnian

*=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, yaitu

A	B (°C)	C (mmHg)	D(g)	E *(%)
I	110	2	4,976	-
II	111	2	10,25	99,49
III	112	2	38,18	100

A: Fraksi, B: Suhu, C: Tekanan D: Berat E :
Kemurnian

*=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 infra merah, spektroskopi resonansi magnetik inti dan kromatografi gas-MS.

Hasil analisis spektrum inframerah menunjukkan adanya gugus fungsional sebagai berikut :

Adanya pita serapan antara 3100 cm^{-1} sampai dengan 3000 cm^{-1} merupakan rentangan $=\text{C-H}(\text{sp}^2)$. 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 $\text{C-H}(\text{sp}^3)$ 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 ($-\text{CH}_2$). 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 ; $\delta = 5,65 - 6,3\text{ ppm}$ (multiplet, 1H) untuk $-\text{CH}=\text{}$; $\delta = 4,9 - 5,2\text{ ppm}$ (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 sebagai berikut :

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 transmitansi 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 me-

tileugenol. 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 metileugenol. Pecahan ini dihasilkan oleh lepasnya radikal $-\text{CH}=\text{CH}_2$.

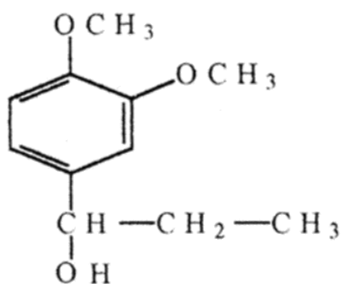
Hidrasi Metilisoegenol dengan Metode OM-DM

Reaksi oksimerkurasi-demerkurasi metilisoegenol adalah salah satu cara untuk membuat alkohol dari senyawa yang mempunyai ikatan rangkap dua. Pada reaksi ini merkuri asetat dilarutkan dalam pelarut THF : H_2O dengan perbandingan (1:1). Larutan ini berwarna kuning. Pada penambahan metilisoegenol larutan berangsur-angsur menjadi jernih, dan tahap ini disebut tahap oksimerkurasi dan kemudian dilanjutkan dengan tahap demerkurasi dengan penambahan NaBH_4 dalam NaOH .

Alkohol yang dihasilkan adalah senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-1-propanol. Senyawa ini mempunyai sifat dan kenampakan berupa cairan kental berwarna putih dan setelah didiamkan semalam terjadi endapan putih. Hasil analisis dengan kromatografi diperoleh kemurnian alkohol sebesar 19,20%. Hasil analisis spektrum inframerah, bila dibandingkan dengan spektrum inframerah metilisoegenol terdapat perbedaan yang jelas yaitu pada spektrum inframerah hasil reaksi

OM-DM terdapat serapan melebar pada daerah 3600–3200 cm^{-1} yang menunjukkan adanya ikatan hidrogen dari gugus hidroksi.

Berdasarkan analisis spektrum infra merah, spektrum $^1\text{H-NMR}$ dan spektrum massa yang mempunyai ion molekuler dengan $m/z = 196$ dengan pola-pola fragmentasi yang ada, maka hasil reaksi OM-DM metilisoeugenol mempunyai struktur yang dapat dituliskan sebagai berikut :



KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut :

Senyawa 1-(3,4-dimetoksi)-1-propanol dapat disintesis dengan reaksi oksimerkurasi-demerkurasi metilisoeugenol.

DAFTAR PUSTAKA

1. Anwar, C., 1994, Disertasi : *the Conversion of Eugenol into More Valuable Substances*, Faculty of Mathematics and Natural Sciences in Gadjah Mada University, Yogyakarta
2. Astuti, D., 1994, *Reaksi Oksimerkurasi-Demerkurasi Metileugenol dan Oksidasi Hasilnya*, Skripsi, FMIPA-UGM, Yogyakarta
3. Brown, H. C., 1970, *Solvomercuration-Demercuration*, J. Org. Chem., 35, no. 6, 1844-1850
4. Budimarwanti, 1997, *Oksidasi Senyawa 1-(3,4-Dimetoksifenil)-1-Propanol dengan PCC, PDC dan Aluminium Isopropoksida*, Tesis, FMIPA-UGM, Yogya.
5. Fessenden, R. J., 1986, *Organic Chemistry*, Pudjaatmoko, A. H., 1992, *Kimia Organik*, Jilid I, Edisi Ketiga, Erlangga, Jakarta
6. Muslie, M., 1986, *Reaksi Isomerisasi dan Hidrasi Metileugenol*, Skripsi, FMIPA-UGM, Yogyakarta.