

ISOMERISASI METIL EUGENOL DENGAN BEBERAPA MACAM KATALIS DAN MEDIA

Enny Fachriyah

Laboratorium Kimia Organik, Jurusan Kimia FMIPA UNDIP

Abstrak :

Eugenol dapat diisolasi dari minyak cengkeh. Selanjutnya dengan metode Williamson disintesis metil eugenol. Diperoleh hasil 78,65 %, titik didih 110-110,5°C / 7 mmHg, indeks bias 1,5300.

Isomerisasi metil eugenol dikerjakan dengan 4 macam katalisator, yakni Na-metoksida, Na-etoksida, Na-isopropoksida dan Na-butoksida dalam media berturut-turut metanol, etanol, isopropanol dan butanol. Hasil isomerisasi diamati dengan kromatografi gas. Dengan katalisator. Na-butoksida memberikan hasil terbaik pada suhu reaksi 121°C dan waktu 5 jam. Pemurnian hasil dilakukan dengan distilasi fraksinasi dengan pengurangan tekanan menggunakan kolom vigriux panjang 25 cm, diameter dalam 1,5 cm, diperoleh fraksi dengan titik didih 112,5°C / 3 mmHg, indeks bias 1,5650. Kemurnian hasil diuji dengan kromatografi gas. Uji dengan H NMR memberikan $^3J_{\text{CH}_3} = 7$ Hz, menguatkan dugaan bahwa hasil isomerisasi adalah cis metil isoeugenol. Selain H NMR, analisis dengan IR dan MS juga dikerjakan.

Abstract :

ISOMERISASI OF METIL EUGENOL USING SEVERAL BASES AS CATALYSTS AND SEVERAL AS MEDIUM

Eugenol can be isolated from clove oil. And then by Williamson method was converted to metil eugenol. The procent yield was 78.65 % with bp 110-110.5°C / 7 mmHg refractive index 1.5300.

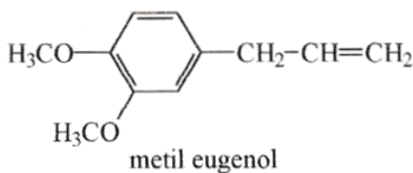
Isomerization of metil eugenol was performed using 4 kinds of catalysts, they were Na-metoxide, Na-etoxide, Na-isopropoxide and Na-butoxide in medium methanol, ethanol, i-propanol and butanol respectively. The product were analyzed by GC. The best product was produced by Na-butaxide catalyst, at temperature 121°C for 5 hours. Purification of product was performed by fractional distillation under reduced pressure with vigreux column (25 cm long, 1.5 cm internal diameter). It produced liquid with bp 112.5°C/3mmHG, refractive index 1.5650. H NMR analysis gave $^3J_{\text{CH}_3} = 7$ Hz, so it can be predicted that the isomerization product was cis metil isoeugenol. Besides H NMR, analysis product using IR and MS was also done.

(Key word : eugenol - metil eugenol - cis metil isoeugenol)

Diterima : Desember 1998, Direvisi dan telah diterima kembali : Januari 1999

1. PENDAHULUAN

Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$ dapat diisolasi dari tanaman cengkeh baik pada bagian bunga, batang maupun daun. Dengan aromanya yang khas, eugenol banyak digunakan sebagai pemberi aroma pada kue-kue, sosis dan dalam pembuatan kembang gula. Dalam bidang industri farmasi digunakan sebagai antiseptik,



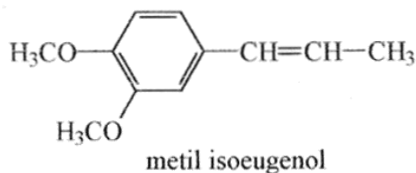
Perbedaan metil eugenol dengan metil isoeugenol hanya pada letak ikatan rangkapnya yang satu di tepi yang lainnya di tengah. Senyawa metil isoeugenol adalah merupakan senyawa antara dalam pembuatan senyawa-senyawa lain, seperti vanilin sintesis, α -metil efineprin dan banyak juga digunakan sebagai campuran dalam berbagai minyak wangi.

Isomerisasi eugenol telah dikerjakan Hardjono⁽⁶⁾ pada pembuatan vanilin sintesis menggunakan NaOH atau KOH dalam dietilen glikol $(HO-CH_2CH_2)_2O$ pada suhu reaksi $\pm 150^\circ C$. Dari sini dicoba dilakukan terhadap senyawa metil eugenol. Dengan cara sama dilakukan isomerisasi metil eugenol menggunakan katalisator Na-alkoksida, yi Na-metoksida, Na-eoksida, Na-isopropoksida dan Na-butoksida.

Isomerisasi eugenol dan metil eugenol dapat dianalogkan dengan

“antipasmotic carnative” dan macam-macam kegunaan dalam pengobatan gigi. (3,5,7,8)

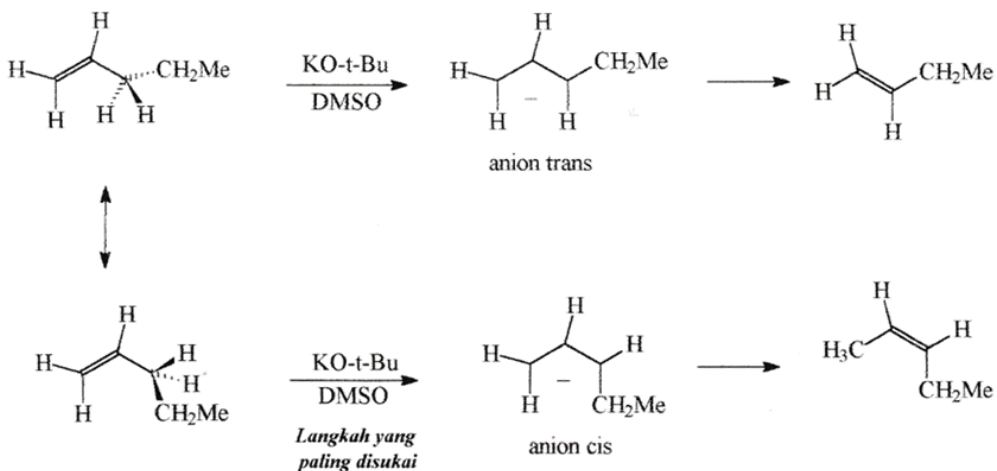
Isomerisasi terhadap senyawa eugenol sudah banyak dikerjakan sedangkan isomerisasi metil eugenol (derivat eugenol) belum banyak dikerjakan.



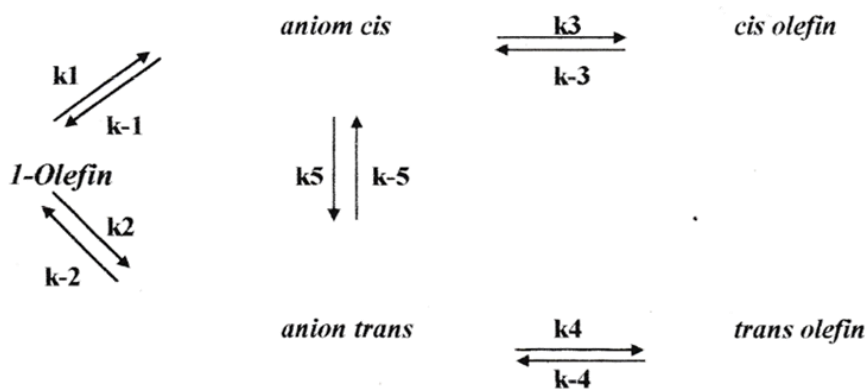
isomerisasi olefin. Dalam journal of American Chemical Society⁽²⁾ dituliskan bahwa kecepatan isomerisasi olefin dengan katalisator basa merupakan fungsi dari variasi pelarut dan basa.

Variasi kation dari NaO-t-Bu dengan $C_5O-t-Bu$ menaikkan faktor kecepatan isomerisasi (k) menjadi 450 kalinya. Juga dengan variasi pelarut dan basa telah diuji stero selektivitasnya karena ternyata faktor ini penting.

Yang menarik dalam isomerisasi olefin adalah adanya asumsi bahwa anion alilik cis mempunyai stabilitas yang lebih besar dibanding bentuk trans⁽¹⁾. Secara termodinamika, isomer cis memang kurang stabil tetapi di dalam rx tersebut step penentu kecepatan reaksinya meliputi deprotonasi oleh basa membentuk anion stabil. Skema reaksinya dapat ditulis sebagai berikut,



Asumsi ini dapat diterangkan dengan skema sebagai berikut,



Dengan $k_5 \gg k-5$ dan $k-3 > k-4$

2. METODOLOGI

Bahan

Minyak daun cengkeh berasal dari toko Panca Karya Yogyakarta; natrium hidroksida, asam klorida, natrium sulfat anhidrat, pentana, petroleum eter, logam Na, metanol, etanol, isopropanol, butanol, dimetil sulfat, akuades. Semua bahan kimia berkualitas p.a.

Alat

Alat-alat gelas ; Seperangkat alat destilasi fraksinasi dengan pengurangan tekanan; Evaporator Buchii kromatologi gas "Shimadzu Gas Chromatograph 6C - 6A, detektor TCD. kolom OV - 17 2 % panjang 2 m; spektrometer "Perkin Elmer Spectrometer Model 137"; "JNM - PMX 60 NMR spectrometer Jeol" ; "Gas Chromatograph - Mass Spectrometer Shimadzu LKB 9000".

Jalan Penelitian

Isolasi eugenol dari minyak daun cengkeh⁽⁶⁾

500 g minyak daun cengkeh bersih dan 600 ml larutan NaOH 4 N dikocok kuat-kuat, setelah dingin dipisahkan. Lapisan eugenolat diasamkan dengan HCl 25 % hingga pH 3. Lapisan atas (A₁) dipisahkan, lapisan bawah diekstraksi dengan pentana. Lapisan pentana dan A₁ digabung, dicuci dengan air sampai netral dan dikeringkan dengan Na₂SO₄ anhidrat. Setelah disaring pentana dievaporasi. Residu didestilasi fraksinasi dengan pengurangan tekanan.

Sintesis Metil eugenol⁽⁴⁾

18 g kristal NaOH dalam 200 ml air dan 61,16 g eugenol dicampur, diaduk. Tetes demi tetes dimetil ditambahkan ke dalamnya sebanyak 42,67 ml. Campuran direfluk sambil diaduk selama 2 jam pada 102,5°C. Hasil refluk ditambah air, diekstraksi dengan petroleum eter.

Lapisan atas dicuci dengan larutan NaOH, kemudian dicuci dengan air dan dikeringkan dengan Na₂SO₄ anhidrat. Setelah disaring dilakukan evaporasi. Residu didestilasi fraksinasi dengan pengurangan tekanan.

Isomerisasi Metil eugenol

Logam Na dilarutkan dalam alkohol. Setelah semua logam habis bereaksi, ditambah metil eugenol, direfluk sambil diaduk selama 5 jam. Hasil refluk ditambah air, diasamkan dengan HCl 25 % hingga pH 3. Lapisan atas (A₂) dipisahkan, lapisan bawah diekstraksi dengan petroleum eter (p.e). Lapisan p.e. dan A₂ digabung, dicuci dengan air sampai netral, kemudian dikeringkan dengan Na₂SO₄ anhidrat dan disaring. Petroleum eter dievaporasi, residu didestilasi fraksinasi dengan pengurangan tekanan.

(alkohol = metanol, etanol, isopropanol, butanol)

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil

Hasil isomerisasi metil eugenol

Tabel 1. Hasil isomerisasi metil eugenol

Katalisator	Pelarut	Titik didih/tekanan	Ket. hasil	Analisis
NaO-Me	Me-OH	-	-	GC
NaO-Et	Et-OH	98-100°C / 1mm Hg	campuran	GC/NMR
NaO-i-Pr	1 Pr-OH	116°C / 6,5 mm Hg	campuran	GC/NMR
NaO-Bu	Bu-OH	112,5°C / 3 mm Hg	campuran	GC/NMR/IR/MS

Tabel 2. Beberapa senyawa murni hasil penelitian

Senyawa hasil	Titik didih/Tekanan	Index bias
Eugenol	110-120°C / 4 mm Hg	1,5360
Metil eugenol	110-110,5°C / 7 mm Hg	1,5300
Metil isoeugenol	112,5°C / 3 mm Hg	1,5650

Tabel 3 Data Spektrum H NMR

Eugenol	Me-eugenol	Me-isoegenol
SHa 3,22 ppm (d, - CH ₂ -)	SHa 3,27 ppm (d, - CH ₂ -)	SHa 1,82 ppm (d, - CH ₃ -)
SHb 3,63 ppm (s)	SHb 3,77 ppm (s, - OCH ₃)	SHb 3,77 ppm (s, - OCH ₃)
SHc 4,90 ppm (d, = CH ₂)	SHc 5,08 ppm (d, = CH ₂)	SHc 5,68 ppm (m, = CH-)
SHd 5,90 ppm (m, - CH=)	SHd 5,85 ppm (m, - CH=)	SHd 6,65 ppm (d, - CH=)
SHd 5,90 ppm (m, - HO-)	SHe 6,67 ppm (s, cincin benzena)	SHe 6,92 ppm (m, cincin Ph)
SHe 6,67 ppm (m, cincin benzena)		

Spektrum IR (me-isoegenol)

300-2840 cm ⁻¹ : C - H Str	1020 & 1250 cm ⁻¹	C-O_C simetri & asimetri
1450 cm ⁻¹ : C - C aromatis	960 - 900 cm ⁻¹	= CH
1375 cm ⁻¹ : C - H metil	800 -730 cm ⁻¹	cis HC = CH -

Spektrum MS

M/Z : 178, 163, 151, 147, 107, 103, 91, 77, 65, 41, 32, 28.

4. PEMBAHASAN

Me-eugenol yang disintesis dengan reaksi Williamson diperoleh hasil 78,65 % pada titik didih 110 - 110,5°C pada tekanan 7 mmHg dengan indeks bias 1,5300.

Reaksi isomerisasi dipengaruhi oleh suhu, karena kurang tingginya pemanasan selama rx mengakibatkan hasil masih berupa campuran. Pernyataan ini didukung oleh analisis dengan H NMR terhadap hasil isomerisasi me- eugenol dengan katalisator Na-etoksida dan Na-i-propoksida yang dikerjakan pada suhu ± 82°C dan ± 86°C menunjukkan adanya serapan pada δ 3,27 ppm (doublet untuk gugus metilena benzilik dalam me-eugenol) dan δ 1,82 ppm (doublet untuk gugus metil alilik dalam me-isoegenol). Dengan demikian hasil yang diperoleh masih merupakan campuran antara hasil me-isoegenol dan sisa me-

eugenol. Isomerisasi me-eugenol berhasil baik dengan menggunakan katalisator Na-butoksida, suhu reaksi yang digunakan ± 121°C. Hasil analisis dengan H NMR menunjukkan adanya δ 1,82 ppm tanpa δ 3,27 ppm, berarti hasil sudah murni. Kemurnian ini juga ditunjukkan dengan hanya satu puncak dalam kromatogram GC. Analisis dengan MS memberikan m/z 178 yang merupakan BM dari me-eugenol maupun me-isoegenol. Besarnya tetapan penggabungan 7 Hz dan adanya serapan pada frekuensi 800 - 730 cm⁻¹ dalam analisis dengan IR memberikan informasi bahwa hasil isomerisasi me-eugenol adalah me-isoegenol dalam isomer cis.

5. KESIMPULAN

1. Diperoleh me-eugenol sebanyak 78,65 % dengan titik didih 110-110,5° C / 7 mmHg indeks bias 1,5300.
2. Isomerisasi me-eugenol dapat berlangsung baik dengan menggunakan katalisator Na-butoksida, dengan isomer cis lebih dominan daripada trans. Reaksi isomerisasi me-eugenol menjadi me-isoeugenol dipengaruhi oleh suhu.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada Dr Chairil Anwar dan Dra. Retno Dwi Sulistyawati, MSc staf pengajar kimia FMIPA-UGM atas bantuan dan bimbingannya.

DAFTAR PUSTAKA

1. Alder et-al, 1975, *Mechanism in Organic Chemistry*, Wiley-interscience New York, hal. 134-137.
2. Bank, S., 1965, *Journal of the American Chemical Society*, Communication to the Editor, vol. 87 hal. 3244-3246.
3. Bedoukian, P.Z., 1951, *Perfumery Synthetics and Isolates*, D. Van Nostrand Company, Inc., New York, hal. 197-202.
4. Furnish, B.S., 1978, *Vogel's textbook of Practical Organic Chemistry*, edisi ke 4, The English Language Book Society and Longman, London, hal. 755.
5. Guenther, E., 1974, *The Essential Oils, Individual Essential Oils of Plant Families*, volume IV, D. van Nostrand Company, Inc, New York, hal. 428-437.
6. Sastrohamidjojo, H., 1978, *Isolation, and Utilization of Eugenol from Clove Leaf Oil*, Disertasi, Gadjah Mada University, Faculty of Science Departmen of Chemistry, Yogyakarta.
7. Thorpe, Jacelyn Field and Whitele, 1961, *Thrope's Dictionary of Applied Chemistry*, Digallic Acid Feeding stuf, vol. IV, edisi 4, Longman Green and Co Ltd. London.
8. Windholz and Marta, 1976, *The Merck Index in Encyclopedia of Chemical and Drugs*, edisi ke 9, Merck and Co, Inc., U.S.A.