

## NOTE

OXIDATION OF BENZYLIC SECONDARY ALCOHOL WITH PYRIDINIUM CHLOROCHROMATE-ALUMINA (PCC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

## Oksidasi Benzilik Alkohol Sekunder dengan Piridinium klorokromat-Alumina

Hanoch J. Sohilait\*

Department of Chemistry, Faculty of Matematics and Natural Sciences,  
Pattimura University, Kampus Poka, Ambon, Indonesia

Received 8 May 2007; Accepted 12 September 2007

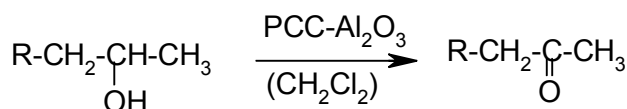
## ABSTRACT

In these studies, Pyridinium chlorochromate-Alumina was used for oxidation of secondary alcohols (safryl alcohol and methyleugenyl alcohol) to ketone. The oxidation of safryl alcohol with PCC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> followed by purification by potassium bisulfite yields safryl ketone (62,92%). The oxidation of methyleugenyl alcohol with PCC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> followed by purification by potassium bisulfite yields methyleugenyl ketone (68,04%). The elucidation of these products was analyzed by FTIR, <sup>1</sup>H-NMR and MS

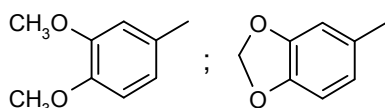
**Keywords** : PCC-alumina, secondary alcohols, ketone

## PENDAHULUAN

Oksidasi alkohol primer dan sekunder menjadi senyawa karbonil telah banyak dilakukan dengan menggunakan oksidator KMnO<sub>4</sub>, CrO<sub>3</sub> dan Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> namun penggunaan oksidator-oksudator ini perlu dikontrol kondisi reaksinya karena akan terjadi oksidasi lanjut menjadi asam karboksilat [1]. Metode lain untuk oksidasi alkohol primer dan sekunder menjadi senyawa karbonil adalah dengan menggunakan piridinium klorokromat (PCC) dalam pelarut diklorometana telah berhasil dengan baik, hal ini disebabkan PCC merupakan oksidator yang selektif yang dapat mengoksidasi gugus hidroksi walaupun dalam senyawa alkohol terdapat gugus fungsi lain yang dapat dioksidasi [2, 3]. Metode oksidasi alkohol dengan PCC ini telah diterapkan pada oksidasi safryl alkohol menjadi 1-(3,4-metilendioksi fenil)-2-propanon dimana safryl alkohol dibuat dengan cara adisi asam format dilanjutkan dengan hidrolisis dengan larutan KOH [4]. Metode oksidasi alkohol dengan PCC telah dapat juga dilakukan pada oksidasi metileugenil alkohol menjadi metileugenil keton, dimana metileugenil alkohol diperoleh melalui oksimerkurasi-demerkurasi metileugenol dan dengan cara adisi asam format dilanjutkan dengan hidrolisis dengan larutan KOH [5, 6].



Keterangan: R =



Metode oksidasi alkohol dengan menggunakan PCC ini terbentuk pasta yang sering menyebabkan proses reaksi menjadi berhenti dan proses isolasi keton menjadi sulit karena harus menggunakan silika gel dalam jumlah yang besar. Untuk mengatasi kesulitan ini telah dilakukan modifikasi dari metode oksidasi alkohol dengan menggunakan PCC menjadi keton [2, 3] dengan menggunakan sistim PCC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Penambahan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ini telah dapat mengatasi terbentuknya pasta sehingga reaksi dapat berlangsung dengan baik sedangkan pemurnian keton dilakukan dengan menggunakan kalium bisulfite.

## METODE PENELITIAN

## Bahan

Bahan yang dipakai antara lain; safryl alkohol dan metileugenil alkohol diperoleh dari hasil merkurasi-demerkurasi, yang dikerjakan di laboratorium Organik FMIPA UGM [7], bahan kimia yang dipakai antara lain; dietil eter pa (Merck), diklorometana pa (Merck), etanol pa (Merck), kalium bisulfite pa (Merck), natrium sulfat anhidrous pa (Merck), piridin pa (Merck), krom trioksida pa (Merck), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pa (Merck).

## Alat

Alat yang dipakai antara lain: Kromatografi gas Hewlett PACARD 5890 series II, Spektrometer Shimadzu FTIR-8201 PC, Spektrometer <sup>1</sup>H-NMR JEOL-MY60, GC-MS Shimadzu QP-5000 dan Seperangkat peralatan gelas.

\* Corresponding author.  
Email address : nokesohilait@yahoo.com

## Prosedur Kerja

### Pembuatan piridinium klorokromat (PCC)

Ke dalam labu leher tiga ukuran 500 mL yang telah dilengkapi dengan pengaduk magnetik, termometer, pendingin bola dan corong penetes dimasukkan 92 mL HCl 6 M dan tambahkan 50,00 g (0,5 mol) CrO<sub>3</sub> sambil diaduk kuat-kuat selama 15 menit dan didinginkan hingga suhu 0 °C kemudian tambahkan 39,05 g (0,5 mol) piridin tetes demi tetes selama 30 menit. Campuran didinginkan lagi hingga suhu 0 °C terbentuk kristal kuning-oranye dan disaring dengan penyaring Buchner. Kristal yang diperoleh dikeringkan dalam eksikator semalam diperoleh 93,73 g (87,06%).

### Oksidasi Safiril alkohol dengan PCC Alumina

Ke dalam labu leher tiga ukuran 100 mL yang dilengkapi dengan pengaduk magnetik, pendingin bola dan tabung berisi silika gel biru dimasukkan 2,16 g (0,01 mol) piridinium klorokromat dan 25 mL diklorometana kemudian tambahkan 5 g alumina dan tambahkan 0,90 g (0,005 mmol) 1-(3,4-metilendioksi fenil)-2-propanol (safiril alkohol) dalam 5 mL diklorometana dan campuran direfluks pada suhu 30-32 °C selama 90 menit. Padatan disaring dan dicuci tiga kali dengan 30 mL dietil eter dan dievaporasi. Hasil yang diperoleh ditambahkan 10 mL dietil eter dan 2,5 g kalium bisulfit dalam 10 mL air dan diaduk selama 2 jam. Endapan yang terbentuk disaring dan dicuci 15 mL etanol dan 20 mL eter dan dikeringkan. Endapan keton bisulfit diuraikan dengan 20 mL kalium bikarbonat 10%, dan diekstraksi dua kali dengan 25 mL diklorometana, dicuci dengan air hingga netral dan pelarut diklorometana dipisahkan dengan evaporator diperoleh safiril keton sebanyak 0,56 g (62,92%). Kemurnian diuji dengan GC dan struktur ditentukan dengan IR, <sup>1</sup>H-NMR dan MS.

### Oksidasi Metileugenil alkohol dengan PCC-Alumina

Ke dalam labu leher tiga ukuran 100 mL yang dilengkapi dengan pengaduk magnetik, pendingin bola dan tabung berisi silika gel biru dimasukkan 2,16 g (0,01 mol) PCC dan 25 mL diklorometana kemudian tambahkan 5 g alumina dan tambahkan 0,98 g (0,005 mol) 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanol (metileugenil alkohol) dalam 5 mL diklorometana dan campuran direfluks pada suhu 30-32 °C selama 90 menit. Padatan disaring dan dicuci tiga kali dengan 30 mL dietil eter dan dievaporasi. Hasil yang diperoleh ditambahkan 10 mL dietil eter dan 2,5 g kalium bisulfit dalam 10 mL air dan diaduk selama 2 jam. Endapan yang terbentuk disaring dan dicuci 15 mL etanol dan 20 mL eter dan dikeringkan. Endapan keton bisulfit diuraikan dengan 20 mL kalium bikarbonat 10%, dan diekstraksi dua kali dengan 25 mL diklorometana, dicuci dengan air hingga netral dan

pelarut diklorometana dipisahkan dengan evaporator diperoleh metileugenil keton sebanyak 0,66 g (68,04%). Kemurnian diuji dengan GC dan struktur ditentukan dengan IR, <sup>1</sup>H-NMR dan MS.

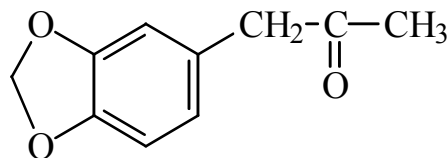
## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Oksidasi safiril alkohol dengan PCC-Alumina

Metode ini dimodifikasi dari metode yang digunakan oleh Corey and Suggs [1] yaitu piridinium klorokromat yang dibuat dari CrO<sub>3</sub> dengan HCl 6M dan piridin secara terpisah sedangkan alumina ditambahkan saat dilakukan oksidasi. Hasil oksidasi safiril alkohol dengan PCC-Alumina dan pemurnian dengan kalium bisulfit diperoleh 1-(3,4-metilendioksi fenil)-2-propanon 0,56 g (62,92%). Hasil oksidasi safiril alkohol dengan PCC-Alumina ini memberikan rendemen keton yang hampir sama bila dibandingkan dengan menggunakan PCC tanpa alumina dengan rendemen keton (65,17%),[4].

Oksidasi safiril alkohol dengan menggunakan PCC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alumina berperan menyerap pasta yang dihasilkan selama reaksi berlangsung sehingga proses isolasi menjadi lebih sederhana karena tidak terbentuk pasta dan penggunaan pelarut dalam jumlah kecil bila dibandingkan dengan oksidasi menggunakan PCC tanpa alumina dihasilkan pasta sehingga proses isolasinya menggunakan pelarut dan silika gel dalam jumlah yang banyak. Penggunaan kalium bisulfit untuk pemurnian adalah teknik untuk pemisahan senyawa keton, namun gugus metilendioksi pada safiril keton sangat berpengaruh terhadap reaktivitas karbonil dengan bisulfit sehingga safiril keton yang dihasilkan lebih kecil bila dibandingkan dengan pemurnian metileugenil keton dengan kalium bisulfit hasil oksidasi metileugenil alkohol dengan PCC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Struktur senyawa 1-(3,4-metilendioksifenil)-2-propanon (safiril keton);



Spektrum IR(cm<sup>-1</sup>): 2899, 1709, 1608, 1489, 1248, 1040.

Spektrum <sup>1</sup>H-NMR (ppm): δ = 2,1 (s, -CH<sub>3</sub>); δ = 3,6 (s, -CH<sub>2</sub>-); δ = 5,8 (s, -OCH<sub>2</sub>O-); δ = 6,6-6,8 (m, 3H Ar). Spektrum MS(m/z): 43, 51, 77, 79, 105, 135 (puncak dasar) dan 178 [C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

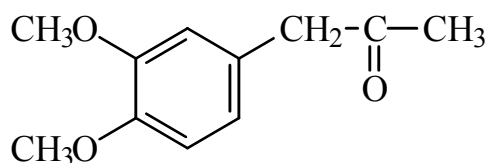
Senyawa 1-(3,4-metilendioksi fenil)-2-propanon (safiril keton) yang terjadi dapat dibuktikan dengan adanya serapan ν-C=O pada 1709 cm<sup>-1</sup> pada spektrum IR dan signal singlet pada daerah, δ = 2,1

ppm (s, -CH<sub>3</sub>) dan  $\delta = 3,6$  ppm (s, -CH<sub>2</sub>-) pada spektrum <sup>1</sup>H-NMR. Pada spektrum MS, safiril keton mengalami pecahan dengan  $m/z = 135$  yang merupakan puncak dasar karena struktur terstabilkan oleh pengaruh resonansi dari cincin benzena yang tersubstitusi gugus metilendioksi pada posisi para dan  $m/z = 178$  yang merupakan berat molekul dari safiril keton.

#### Oksidasi Metileugenil Alkohol dengan PCC-Alumina

Hasil oksidasi metileugenil alkohol dengan PCC-Alumina dan pemurnian dengan kalium bisulfid diperoleh rendemen 0,66 g (68,04%). Hasil oksidasi metileugenil alkohol dengan PCC-Alumina ini memberikan rendemen keton yang lebih besar bila dibandingkan dengan menggunakan PCC dengan rendemen keton (66,64%), [5, 6].

Struktur senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanon (metileugenil keton).



Spektrum IR (cm<sup>-1</sup>): 2937, 2837, 1708, 1591, 1261, 1142, 1028.

Spektrum <sup>1</sup>H-NMR (ppm);  $\delta = 2,0$  (s, -CH<sub>3</sub>),  $\delta = 3,6$  (s, -CH<sub>2</sub>-),  $\delta = 3,8$  (s, - 2 x -OCH<sub>3</sub>),  $\delta = 6,7$  (m, -3H Ar).

Spektrum MS( $m/z$ ); 43, 51, 65, 91, 106, 107, 122, 135, 151(puncak dasar) dan 194 [C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Senyawa metileugenil keton, 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanon yang terjadi dapat dibuktikan dengan adanya serapan  $\nu$ -C=O pada 1708 cm<sup>-1</sup> pada spektrum IR dan

signal pada  $\delta = 2,0$  ppm (s, -CH<sub>3</sub>) dan  $\delta = 3,6$  ppm (s, -CH<sub>2</sub>-) pada spektrum <sup>1</sup>H-NMR. Pada spektrum MS, metileugenil keton mengalami pecahan dengan  $m/z = 151$  yang merupakan puncak dasar karena struktur terstabilkan oleh pengaruh resonansi dari cincin benzena yang tersubstitusi gugus metoksi pada posisi para serta  $m/z = 194$  pada spektrum MS yang merupakan berat molekul dari senyawa metileugenil keton.

#### KESIMPULAN

Oksidasi senyawa alkohol sekunder menjadi senyawa keton dapat dilakukan dengan menggunakan PCC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### DAFTAR PUSTAKA

1. McMurry, J, 2004, Organic Chemistry, Sixth edition, Brooks/Cole, USA
2. Corey, E.J and Suggs, J.W, 1975, *Tetrahedron Letters*, No.31, 2647-2650.
3. Hudickly, M, 1990, Oxidation in Organic Chemistry; ACS Monograph 186, Washington, DC.
4. Sohilait. H. J, Sastrohamidjojo, H, Matsjeh. S and Grossert, J. S, 2001, *Ind. J. Chem.*, Vol. 1, No. 3, 145-148.
5. Sohilait, H. J, 2003, *Sigma*, Vol. 6, No. 2, 193-196.
6. Sohilait. H. J, Sastrohamidjojo, H, Matsjeh. S and Grossert, J. S, 2005, *Ind. J. Chem.*, Vol. 1, No. 3, 198-202.
7. Sohilait. H. J, Sastrohamidjojo, H, Matsjeh. S and Grossert, J. S, 2003, *Ind. J. Chem.*, Vol. 3, No. 3, 176-178.