

SYNTHESIS OF SECONDARY ALCOHOL COMPOUNDS FROM SAFROLE AND METHYLEUGENOL

Sintesis Senyawa Alkohol Sekunder dari Safrol dan Metileugenol

Hanoch J. Sohilait

Jurusan Kimia, FMIPA Universitas Pattimura, Ambon

Hardjono Sastrohamidjojo, Sabirin Matsjeh

Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences

Gadjah Mada University, Yogyakarta

ABSTRACT

Synthesis of secondary alcohols compound from safrole and methyleugenol has been achieved through conversion of allyl group to alcohol. The reaction of safrole and methyleugenol with mercuric acetate in aqueous tetrahydrofuran, followed by *in situ* reduction of the mercurial intermediate by alkaline sodium borohydride produced secondary alcohol namely safryl alcohol (71.25%) and methyleugenil alcohol (65.56%). The structure elucidation of these products were analyzed by FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and MS.

Keywords: Secondary alcohols; safrole; methyleugenol.

PENDAHULUAN

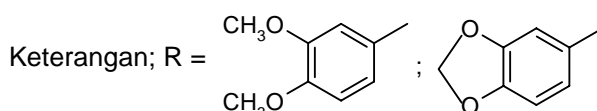
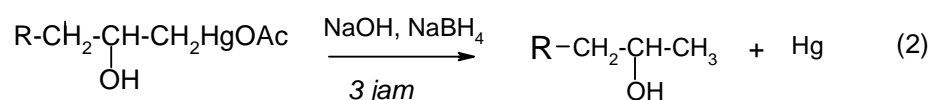
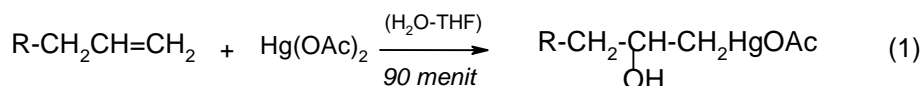
Minyak kulit lawang diperoleh dari destilasi uap kulit lawang mengandung dua komponen utama yaitu eugenol (\approx 40-50%) dan safrol (\approx 30-40%) serta komponen lainnya. Kedua komponen ini mempunyai gugus allil yang dapat dikonversikan menjadi senyawa alkohol sekunder. Pembuatan safryl alkohol telah berhasil dibuat dari adisi asam format menghasilkan safryl format (34,70%) diikuti dengan hidrolisis menghasilkan senyawa alkohol sekunder [1]. Pembuatan alkohol dengan cara ini melalui dua tahap reaksi dengan menghasilkan ester format yang rendah. Untuk alasan ini telah dipilih metode oksimerkurasi-demerkurasi yang dilakukan dengan hanya satu tahap reaksi. Metode oksimerkurasi-demerkurasi yang dilakukan pada beberapa alkena secara *in situ* dengan Hg(OAc)₂-NaBH₄ menghasilkan alkohol sekunder [2,3].

Pada proses oksimerkurasi pada alkena hidrasi terjadi secara regioselektif Markovnikov karena alasan sterik [4]. Metode oksimerkurasi-demerkurasi secara *in situ* dengan Hg(OAc)₂-NaBH₄ diterapkan untuk safrol dan metileugenol menghasilkan alkohol sekunder.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang dipakai antara lain; eugenol dan safrol yang diisolasi dari minyak kulit lawang; NaOH p.a (E.Merck), HCl p.a (E.Merck), petroleum eter p.a (E.Merck), merkuri (II)asetat p.a (E.Merck), NaCl p.a (E. Merck), NaBH₄ p.a (E.Merck), tetrahidrofuran p.a (E.Merck), dietil eter p.a (E.Merck), natrium sulfat anhidrous dan metileugenol yang disintesis dari eugenol dengan dimetil sulfat.



Alat

Alat yang dipakai antara lain; Gas kromatografi HP 5890 Serie II, Spektrometer IR Shimadzu FTIR-8201PC, spektrometer $^1\text{H-NMR}$ Yeol-MY60-60 MHz, spektrometer $^1\text{H-NMR}$ Bruker AC250 - 250 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$ Bruker AC62- 62 MHz, GC-MS Shimadzu QP-5000 dan seperangkat alat gelas.

PROSEDUR KERJA**Pembuatan Safiril Alkohol**

Ke dalam labu leher tiga ukuran 1 liter yang telah dilengkapi dengan pengaduk magnet, termometer, pendingin bola dan corong penetes dimasukkan 47,94 g (0,15 mol) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ dan 150 mL air dan diaduk hingga larut. Kemudian tambahkan 150 mL THF dan diaduk selama 15 menit. Melalui corong penetes dimasukkan 24,30 g (0,15 mol) safrol tetes demi tetes pada suhu 25°C dan pengadukan dilanjutkan selama 90 menit. Tambahkan 150 mL larutan NaOH 3M, diikuti dengan 150 mL larutan NaBH_4 , 2,86 g (0,075 mol) dalam NaOH 3M tetes demi tetes pada suhu 25°C . Campuran direfluks pada suhu kamar selama 3 jam dan dimasukkan dalam corong pisah dan dibiarkan semalam. Merkuri dipisahkan dari lapisan air dan lapisan organik. Lapisan air ditambahkan larutan NaCl jenuh dan diekstraksi dua kali dengan 75 mL dietil eter. Lapisan eter dipisahkan dan kedua lapisan organik digabung dan dievaporasi hingga terbentuk dua lapisan. Tambahkan 75 mL dietil eter dan dicuci dengan air hingga netral.

Hasil dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrous dan dietil eter dipisahkan dengan evaporator dan dilakukan destilasi dengan pengurangan tekanan. Kemurnian diuji dengan kromatografi gas dan struktur ditentukan dengan FTIR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ dan MS.

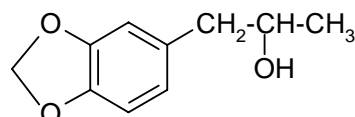
Pembuatan Metileugenil Alkohol

Ke dalam labu leher tiga ukuran 500 mL yang telah dilengkapi dengan pengaduk magnet, termometer, pendingin bola dan corong penetes dimasukkan 31,90 g (0,10 mol) $\text{Hg}(\text{II})$ asetat, 100 mL air dan diaduk hingga larut. Kemudian tambahkan 100 mL tetrahidrofuran dan diaduk selama 15 menit. Melalui corong penetes dimasukkan 17,80 g (0,01 mol) metileugenol tetes demi tetes pada suhu 25°C dan pengadukan dilanjutkan selama 90 menit. Tambahkan 100 mL NaOH 3 M, diikuti dengan larutan 100 mL NaBH_4 1,90 g (0,05 mol) dalam 3 M NaOH tetes demi tetes pada suhu 25°C . Campuran direfluks pada suhu kamar selama 3 jam. Merkuri dibiarkan mengendap dan dimasukkan dalam corong pemisah dan dibiarkan semalam. Merkuri dipisahkan dari lapisan air dan lapisan organik. Lapisan air ditambahkan

larutan NaCl jenuh dan diekstraksi dua kali dengan 75 mL dietil eter. Lapisan eter dipisahkan dan kedua lapisan organik digabung. Lapisan organik dipisahkan dengan evaporator hingga terbentuk dua lapisan dan ditambahkan 75 mL dietil eter dan dicuci dengan air hingga netral. Hasil dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrous dan dietil eter dipisahkan dengan evaporator. Pemurnian dilakukan dengan destilasi pengurangan tekanan. Kemurnian diuji dengan GC dan struktur ditentukan dengan IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ dan MS.

HASIL DAN PEMBAHASAN**Pembuatan Safiril Alkohol**

Hasil oksimerkurasi-demerkurasi safrol dengan $\text{Hg}(\text{OAc})_2 - \text{NaBH}_4$ dan pemurnian dengan pengurangan tekanan pada suhu $146^\circ\text{C}/1\text{ mmHg}$ diperoleh safiril alkohol sebanyak 19,24 g (71,25%).



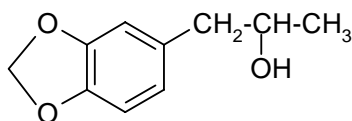
Hasil karakterisasi:

Spektrum IR (cm^{-1}); 3377,1 ; 2896,9 ; 1608,5 ; 1488,5 ; 1247,9 ; 1039,6. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ -250 MHz (ppm); $\delta = 1,19$ (d, $-\text{CH}_3$), $\delta = 2,11$ (s, $-\text{OH}$), $\delta = 2,53-2,68$ (o, $-\text{CH}_2-$), $\delta = 3,84-3,97$ (m, $-\text{CH}-$), $\delta = 5,88$ (s, $-\text{OCH}_2\text{O}-$), $\delta = 6,60-6,80$ (m, $-\text{H}$ Ar). Spektrum $^{13}\text{C-NMR}$ -62 MHz (ppm); 23,00 ; 45,50 ; 69,00 ; 101,00 ; 108,50 ; 110,00 ; 122,50 ; 132,50 ; 146,50 ; 148,00. Spektrum MS (m/z); 45, 77, 79, 106, 121, 135 (base peak), 162, 180.

Adanya serapan, $\nu-\text{OH}$ ($3377,1\text{ cm}^{-1}$) pada spektrum IR dan signal pada daerah, $\delta = 1,19$ ppm (d, $-\text{CH}_3$), $\delta = 2,11$ ppm (s, $-\text{OH}$), signal oktet pada daerah $\delta = 2,53-2,68$ ppm (o, $-\text{CH}_2-$), memberikan gambaran bahwa, $-\text{CH}_2-$ terikat pada $-\text{CH}^{\text{kiral}}$ sehingga memberikan signal "doublet of doublet" pada spektrum $^1\text{H-NMR}$, memberikan gambaran bahwa terjadi hidrasi pada atom C2 pada gugus allil dari safrol. Didukung oleh signal pada daerah, $\delta = 23,00$ ppm ($-\text{CH}_3-$) spektrum $^{13}\text{C-NMR}$ serta pada spektrum MS safiril alkohol mengalami pemecahan (m/z) = 135 yang merupakan puncak dasar karena struktur terstabilkan oleh pengaruh resonansi dari cincin benzena yang tersubstitusi gugus metilendioksi pada posisi para.

Pembuatan Metileugenil Alkohol

Hasil oksimerkurasi-demerkurasi metileugenol dengan $\text{Hg}(\text{OAc})_2 - \text{NaBH}_4$ dan pemurnian dengan pengurangan tekanan pada suhu $149^\circ\text{C}/1\text{ mmHg}$ diperoleh hasil sebanyak 12,85 g (65,56%).



Hasil karakterisasi:

Spektrum IR (cm^{-1}); 3421,5; 2964,4; 1591,2; 1515,9; 1261,4; 1141,8; 1029,9. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ -250 MHz (ppm); $\delta = 1,19$ (d, $-\text{CH}_3$), $\delta = 1,86$ (s, $-\text{OH}$), $\delta = 2,65$ (o, $-\text{CH}_2-$), $\delta = 3,82$ (d, $-\text{x-OCH}_3$), $\delta = 4,0$ (m, $-\text{CH}-$) $\delta = 6,80$ (m, $-\text{3H}$ dari Ar). Spektrum $^{13}\text{C-NMR}$ -62 MHz (ppm); 22,36; 44,97; 55,48; 55,54; 68,52; 111,02; 112,31; 121,00; 130,90; 147,30; 148,56. Spektrum MS(m/z); 45, 65, 77, 91, 107, 121, 135, 137, 151 (base peak), 181, 196

Adanya serapan $\nu-\text{OH}$ ($3421,5 \text{ cm}^{-1}$) pada spektrum IR dan signal pada daerah, $\delta = 1,19$ ppm (d, $-\text{CH}_3$), $\delta = 1,86$ ppm (s, $-\text{OH}$), signal oktet pada daerah, $\delta = 2,65$ ppm (o, $-\text{CH}_2-$) memberikan gambaran bahwa, $-\text{CH}_2-$ terikat pada $-\text{CH}_{\text{kiral}}$ sehingga memberikan signal "doublet of doublet" pada spektrum $^1\text{H-NMR}$ memberikan gambaran bahwa terjadi hidrasi pada atom C2 pada gugus allil dari metileugenol. Didukung oleh signal pada daerah, $\delta = 22,36$ ppm ($\underline{\text{C}}\text{H}_3-$) spektrum $^{13}\text{C-NMR}$ serta pada spektrum MS metileugenil alkohol mengalami pemecahan (m/z) = 151 yang merupakan puncak dasar karena struktur terstabilkan oleh pengaruh resonansi dari cincin benzena yang tersubstitusi gugus metoksi pada posisi para.

Oksimerkurasi-demerkurasi ikatan, $-\text{C}=\text{C}-$, gugus allil pada safrol dan metileugenil sangatlah sederhana untuk diterapkan dan produknya mudah diisolasi. Penggunaan pelarut air-tetrahidrofuran dengan perbandingan volume yang sama agar metileugenol maupun safrol dan merkuri(II) asetat berada dalam sistem yang homogen. Penambahan natrium borohidrida secara *in situ* untuk mereduksi garam alkil merkuri hidroksida menjadi alkohol sekunder.

Oksimerkurasi-demerkurasi pada metileugenol maupun safrol mengalami hidrasi secara regioselektif Markovnikov memberikan hasil yang sangat besar bila dibandingkan dengan pembuatan alkohol sekunder dari safrol maupun metil eugenol melalui adisi asam format diikuti dengan hidrolisis basa [1].

KESIMPULAN

Senyawa senyawa alkohol sekunder dapat disintesis dari safrol dan metileugenol secara oksimerkurasi-demerkurasi *in situ* dengan $\text{Hg}(\text{OAc})_2\text{-NaBH}_4$ prosedurnya sederhana dan mudah untuk diterapkan.

DAFTAR PUSTAKA

1. Sohilait, H.J, Sastrohamidjojo, S; Sabirin, M and Grossert, J.S ; 2001; Ind. J.Chem. 1, 2, 145-148.
2. Brown, H.C and Lynch, G.J, 1981; *J. Org. Chem*, Vol. 46, No. 3, 531-538.
3. Solomons, T.W.G, 1997; *Fundamentals of Organic Chemistry*, Fifth edition, John Wiley and Sons, Inc,
4. Brown, H.C and Geoghegan, Jr, P.J, 1970; *J. Org. Chem*, Vol. 6, 1844-1850.