

STUDIES ON LEWIS ACID REACTION OF ISOEUGENOL AND ISOEUGENYL ACETATE

Kajian Reaksi Asam Lewis pada Isoeugenol dan Isoeugenol Asetat

Bambang Purwono, Retno Dwi Soelistyowati, Mudasir
*Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences
 Gadjah Mada University, Yogyakarta*

ABSTRACT

Studies of the Lewis Acid ($AlCl_3$ and BF_3 -methanol) to isoeugenol and isoeugenyl acetate have been conducted. Reactions were carried out by stirring of isoeugenol and isoeugenyl acetate for 4 days at room temperature. Structure analysis of the products using IR, MS, 1H NMR and ^{13}C NMR spectrophotometer showed that cyclic dimer product has been obtained white crystal, 175 °C, as a 1-ethyl-5-hydroxy-3-(4-hydroxy-3-methyl phenyl)-6-methoxy-2-methyl indane.

Keywords: *csoeugenol, cyclic dimer, clove leaf oil, indane.*

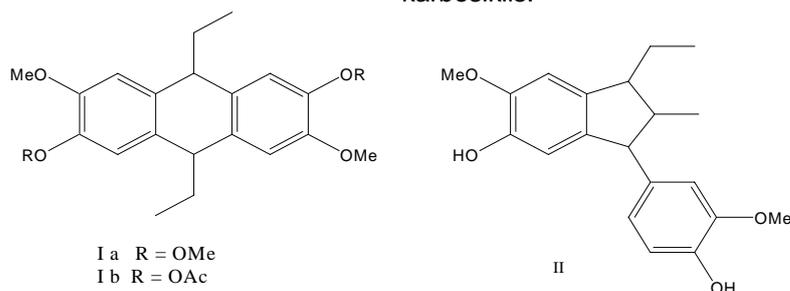
PENDAHULUAN

Isoeugenol dan isoeugenil asetat merupakan senyawa turunan dari eugenol yang dapat dengan mudah diperoleh dari reaksi derivatisasi eugenol. Reaksi isomerisasi diperoleh dengan mereaksikan eugenol dengan KOH dalam etilen glikol sedang isoeugenil asetat diperoleh dari reaksi asetilasi eugenol dengan asam asetat anhidrid [1]. Gugus alkena dari isoeugenol dan isoeugenil asetat merupakan gugus benziklik alkena yang mampu bereaksi lebih terkontrol daripada gugus alkena pada eugenol. Ngadiwiyono [2] melakukan reaksi adisi HCl terhadap metilisoeugenol dalam pelarut CCl_4 , CH_2Cl_2 , CH_3OH , CH_3CH_2OH dan tanpa media pelarut. Reaksi dilakukan dengan mengalirkan gas HCl dalam sistem metilisoeugenol selama 45 menit pada temperatur 15 °C, diteruskan dengan pengadukan selama 3 jam. Hasil reaksi menunjukkan senyawa dimer siklis dari metilisoeugenol sebagai senyawa 9,10-dietil-2,3,6,7-tetrametoksi-9,10-dihidroantra-sena (I a).

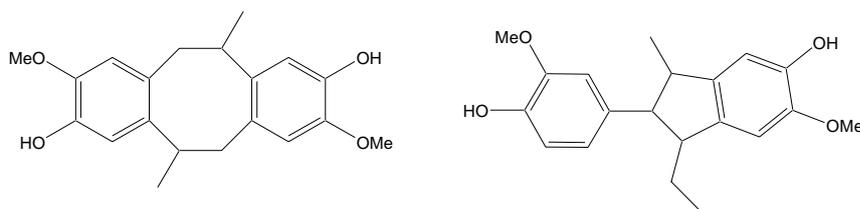
Sulanjari [3] melakukan reaksi adisi metilisoeugenol dengan HBr pada temperatur 15°C dengan pengadukan selama 3 jam. Hasil reaksi adisi ini juga menunjukkan senyawa 9,10-dietil-2,3,6,7-tetrametoksi-9,10-dihidro antrasena (I a).

Al-Farhan dkk [4] melakukan reaksi metilisoeugenol, isoeugenol dan isoeugenil asetat dengan asam trikloroasetat dalam kloroform selama 4 hari pada temperatur kamar. Hasil reaksi pengasaman dari metil eugenol diperoleh senyawa siklis (Ia). Reaksi isoeugenil asetat mendapatkan senyawa siklis (Ib). Isoeugenol memberikan hasil senyawa 1-etil-5-hidroksi-3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-6-metoksi-2-metil indan (II) (Gambar 1).

Hasil reaksi pengasaman asam-asam mineral seperti HCl, HBr dan CCl_3COOH pada sistim benziklik turunan isoeugenol yang dilakukan pada kondisi reaksi yang sangat lambat menunjukkan bahwa penambahan asam-asam mineral di atas menghasilkan pembentukan senyawa baru yang bukan hasil reaksi polimerisasi melainkan senyawa karbosiklis.



Gambar 1 Struktur senyawa dari siklisasi metil eugenol (I a) dan dari isoeugenil asetat (I b)



Gambar 2 Struktur senyawa siklis lain turunan isoeugenol

Mekanisme pembentukan senyawa karbosiklis berjalan melalui karbokation benziklik diikuti penyerangan oleh gugus alkena benziklik dan diakhiri penyerangan nukleofil gugus aromatis. Kondisi reaksi lain diharapkan dapat dikembangkan agar dapat terjadi reaksi siklisasi lanjut sehingga dapat diperoleh senyawa siklis yang lain. Oleh karena itu dalam penelitian ini akan direaksikan isoeugenol dan isoeugenil asetat dengan variasi asam Lewis untuk mendapatkan senyawa-senyawa turunan dimer siklis isoeugenol. Beberapa senyawa siklis lain yang dapat dihasilkan adalah seperti pada Gambar 2.

METODE PENELITIAN

Isomerisasi Eugenol

Ke dalam labu leher tiga kapasitas 500 mL yang telah dilengkapi dengan pendingin bola, termometer dan pengaduk magnet dimasukkan 20 gram KOH dan 80 mL etilen glikol. Kemudian campuran dipanaskan dan pengadukan dilakukan terus sampai KOH larut. Setelah diperoleh larutan didinginkan dan ditambahkan 18,8 gram (0,11 mol) eugenol. Campuran direfluks selama 6 jam pada temperatur 150°C. Hasil refluks yang telah dingin diencerkan dengan 200 mL akuades, diasamkan dengan HCl 25% hingga pH 2,0-3,0, kemudian diekstraksi dengan 30 mL dietil eter sebanyak dua kali. Lapisan dietil eter (lapisan atas) dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrat dan didiamkan satu malam. Setelah didekantir, kelebihan dietil eter diuapkan dengan evaporator Buchi. Pemurnian dilakukan dengan distilasi fraksinasi dengan pengurangan tekanan. Distilat ditentukan kemurniannya dengan kromatografi gas, sedangkan strukturnya ditentukan dengan spektrometer ^1H NMR, spektrometer IR.

Sintesis Isoeugenil Asetat

Asam asetat anhidrit sebanyak 24,48 gram, 5 gram natrium asetat dan 10 mL dietil eter dimasukkan ke dalam labu erlen meyer kapasitas 100 mL. Campuran digojok sampai homogen. Ke dalam campuran kemudian ditambahkan 10 gram isoeugenol secara bertetes-tetes sambil diaduk.

Setelah penembahan selesai campuran didiamkan pada temperatur kamar selama 1 hari. Selanjutnya campuran ditambahkan 25 mL akuades dan diaduk selama 15 menit. Lapisan atas dipisahkan dari lapisan bawah dengan menggunakan corong pisah. Lapisan bawah diekstrak dengan 20 mL dietil eter. Lapisan organik dikeringkan dengan penambahan natrium sulfat anhidrus dilanjutkan penguapan pelarut organik menggunakan evaporator Buchi. Residu yang diperoleh dilakukan analisis dengan spektrometer ^1H NMR, spektrometer IR.

Reaksi Isoeugenol atau Isoeugenil Asetat dengan BF_3 -Metanol.

Ke dalam erlenmeyer yang berisi 3 mL BF_3 -Metanol yang dilengkapi dengan pengaduk magnet ditambahkan 1,5 gram isoeugenol atau isoeugenil asetat. Campuran diaduk selama 5 hari pada temperatur kamar. Hasil reaksi ditambah akuades hingga terjadi dua lapisan. Lapisan organik dipisahkan dengan corong pisah sedang lapisan air diekstraksi dengan dietil eter. Lapisan organik dikeringkan dengan menambahkan natrium sulfat anhidrous. Pelarut organik selanjutnya dievaporasi dengan evaporator Buchi hingga meninggalkan padatan kristal berwarna putih-merah muda. Padatan direkristalisasi dengan pelarut dietil eter. Kristal yang diperoleh dianalisis dengan menggunakan alat kromatografi gas - spektrometer massa, spektrometer infra merah, ^1H NMR dan ^{13}C NMR spektrofotometer.

Reaksi Isoeugenol atau Isoeugenil Asetat dengan AlCl_3 .

Sebanyak 2 gram isoeugenol atau isoeugenil asetat dimasukkan ke dalam erlenmeyer yang berisi 3,6 gram dalam 24 mL kloroform yang dilengkapi dengan pengaduk magnet. Campuran diaduk selama 4 hari pada temperatur kamar. Hasil reaksi ditambah larutan NaHCO_3 jenuh sampai tidak terbentuk gas lalu dicuci dengan akuades hingga pH netral. Lapisan organik dipisahkan dengan corong pisah sedang lapisan air diekstraksi dengan kloroform. Lapisan organik

dikeringkan dengan menambahkan natrium sulfat anhidrous. Pelarut organik selanjutnya dievaporasi dengan evaporator Buchii hingga meninggalkan padatan kristal berwarna putih-merah muda. Padatan direkristalisasi dengan pelarut etanol. Kristal yang diperoleh dianalisis dengan menggunakan alat kromatografi gas - spektrometer massa, spektrometer infra merah, ^1H NMR dan ^{13}C NMR spektrofotometer.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Isoeugenol (Isomerisasi eugenol)

Hasil reaksi isomerisasi eugenol diperoleh cairan dengan randemen reaksi 85,87 %. Spektra ^1H NMR hasil reaksi memberikan pergeseran kimia 1,85 ppm (3H,d, CH_3), 3,85 ppm (3H,s, OCH_3), 5,90-6,50 ppm (3H,m, OH dan $-\text{CH}=\text{CH}-$), 6,90-7,00 ppm (3H,m, Ar). Pergeseran kimia $\delta = 1,85$ ppm (doublet,3H) merupakan puncak spesifik dari gugus metil dari isoeugenol.

Sintesis Isoeugenil Asetat (Asetilasi Eugenol)

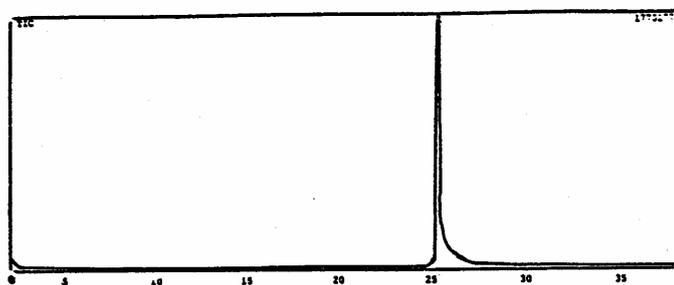
Hasil reaksi asetilasi eugenol diperoleh cairan dengan randemen reaksi 79,85 %. Spektra ^1H NMR hasil reaksi menunjukkan pergeseran kimia

1,85 ppm (3H,d, CH_3), 2,10 ppm (3H,s, OAc), 3,85 ppm (3H,s, OCH_3), 5,89-6,20 ppm (2H,m, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 6,67-6,83 ppm (3H,m, Ar). Pergeseran kimia $\delta = 2,10$ ppm (singlet,3H) merupakan puncak spesifik dari gugus asetil dari isoeugenil asetat.

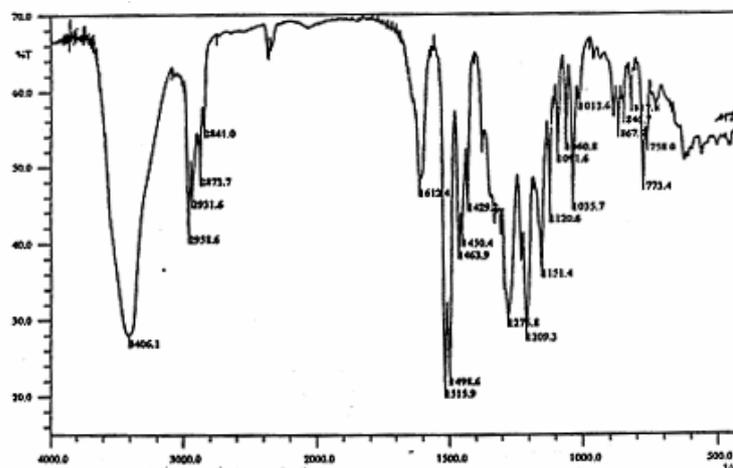
Reaksi Isoeugenol dengan AlCl_3 dan BF_3 -Metanol.

Hasil yang diperoleh berupa padatan berwarna putih kemerahan dengan titik lebur 173-175 $^\circ\text{C}$ dengan rendemen sebesar 42,39 % untuk reaksi dengan BF_3 -Metanol dan 44,99% untuk reaksi dengan AlCl_3 . Analisis dengan KG-SM menunjukkan 1 puncak dengan waktu retensi 25,49 menit dan disajikan pada Gambar 3.

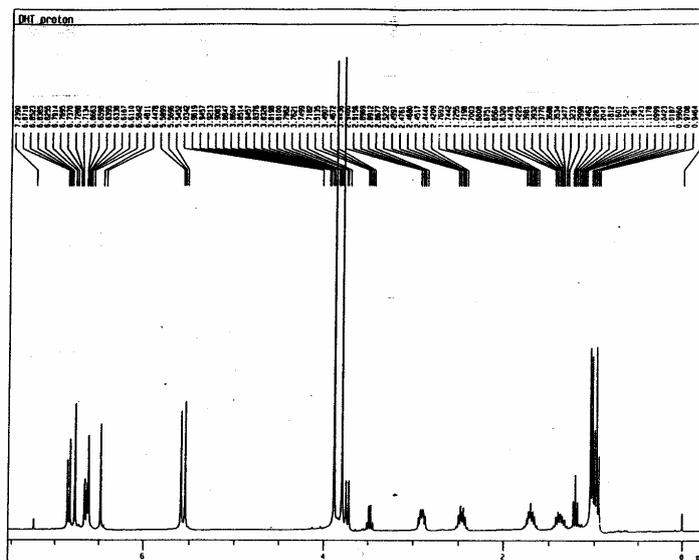
Penentuan struktur hasil reaksi isoeugenol dilakukan dengan spektrometer IR dan spektrometer ^1H serta ^{13}C NMR. Pada spektra IR (Gambar 4) tidak terdapat serapan $1596,9\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan rentangan $-\text{C}=\text{C}-$ gugus alil. Ini menunjukkan bahwa hasil reaksi isoeugenol dengan asam Lewis tidak mempunyai ikatan rangkap gugus alil.



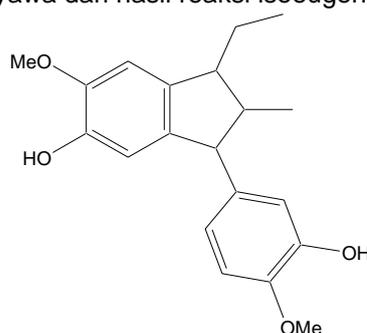
Gambar 3 Kromatogram hasil reaksi pengasaman isoeugenol dengan AlCl_3 atau BF_3 -Metanol



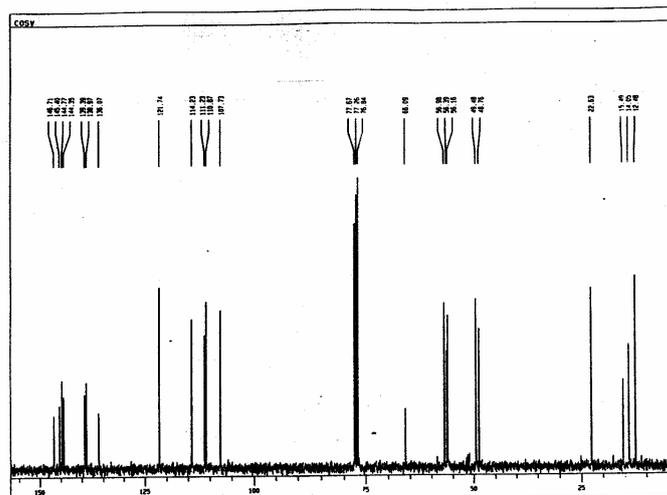
Gambar 4 Spektra IR hasil reaksi isoeugenol dengan AlCl_3 atau BF_3 -Metanol



Gambar 5 Spektra ^1H NMR senyawa dari hasil reaksi isoeugenol dengan AlCl_3 atau BF_3 -metanol



Gambar 6 Struktur senyawa hasil interpretasi spektra ^1H NMR



Gambar 7 Spektra ^{13}C NMR senyawa dari hasil reaksi isoeugenol dengan AlCl_3

Hasil analisis dengan spektrofotometer ^1H dan ^{13}C NMR disajikan dalam Gambar 5. Dari Gambar 5 terlihat ada 9 lingkungan proton berbeda yang tercatat dalam spektrofotometer ^1H

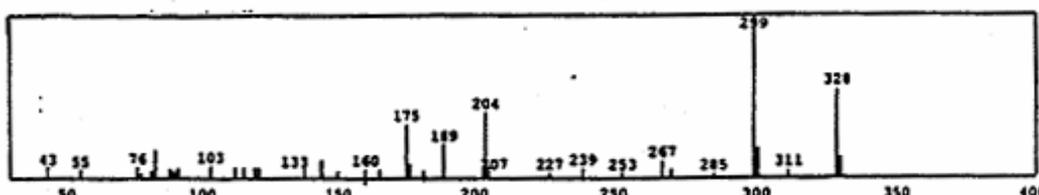
NMR 300 mHz. Dari integrasi diperoleh pergeseran kimia 0,97 ppm (3H,t, CH_3); 1,11 ppm (3H,t, CH_3); 1,46 dan 1,79 ppm (2H,m, CH_2); 2,52 ppm (1H,m, CH); 2,89 ppm (1H,m,CH); 3,71 ppm (1H,d, CH);

3,79 ppm (3H,s, OCH₃); 3,88 ppm (3H,s, OCH₃); 5,54 ppm (1H,s, OH); 5,59 ppm (1H,s, OH); 6,48-6,89 ppm (5H,m, Ar). Dari data ¹H NMR diperkirakan bahwa hasil reaksi merupakan senyawa karbosiklis 1-etil-5-hidroksi-3-(4-hidroksi-3-metil fenil)-6-metoksi-2-metil indan dengan struktur seperti pada Gambar 6. Struktur tersebut diperkuat dari data analisis ¹³C NMR pada Gambar 7.

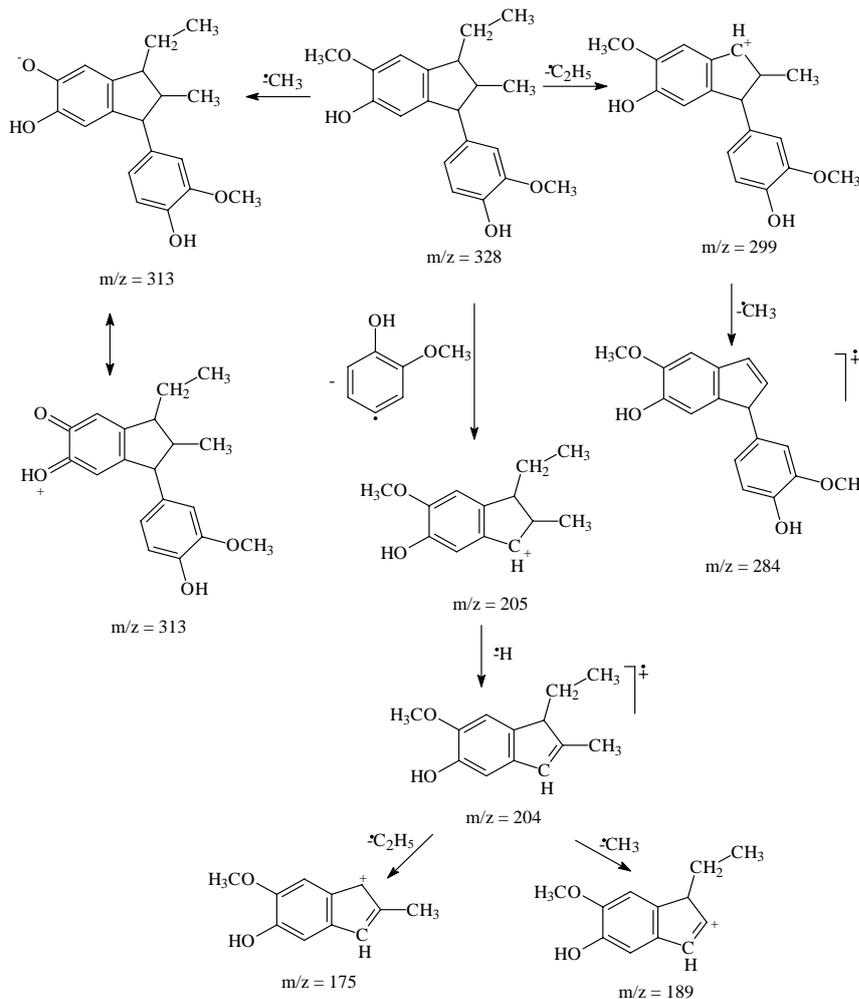
Dari pergeseran kimia dan integrasi pada Gambar 4 diperoleh data 12,48 ppm (CH₃); 14,04 ppm (CH₃); 22,63 ppm (CH₂); 48,75 ppm (CH); 49,48 ppm (CH); 56,16 ppm (CH); 56,39 ppm

(OCH₃); 56,98 ppm (OCH₃); 107,73 ppm (C-Ar); 110,87 ppm (C-Ar); 110,87 ppm (C-Ar); 111,23 ppm (C-Ar); 114,23 (C-Ar); 121,74 (C-Ar); 138,96 (C-Ar); 144, 34 ppm (C-Ar); 144,77 ppm (C-Ar); 145,40 ppm (C-Ar); 146,71 ppm (C-Ar).

Struktur senyawa dimer siklis di atas diperkuat analisis spektra massa hasil reaksi isoeugenol dengan AlCl₃ dan BF₃-metanol. Gambar 8 menunjukkan bahwa hasil reaksi mempunyai berat molekul dua kali dari berat molekul isoeugenol. Berat molekul ini menunjukkan bahwa hasil reaksi merupakan senyawa dimer. Fragmentasi Gambar 8 diperkirakan sebagai Gambar 9.



Gambar 8 Spektra massa hasil reaksi isoeugenol dengan AlCl₃ atau BF₃-Metanol



Gambar 9 Fragmentasi Gambar 5

Reaksi Isoeugenil Asetat dengan AlCl_3 dan BF_3 -Metanol.

Hasil yang diperoleh berupa padatan berwarna putih kemerahan dengan titik lebur 173°C . Analisis dengan KG-SM menunjukkan 1 puncak dan memberikan ion molekular 328. Hasil spektra infra merah menunjukkan adanya serapan daerah 3406 cm^{-1} sebagai serapan gugus hidroksi. Hasil analisis dengan spektrofotometer proton memberikan spektra yang sama dengan spektra pada Gambar 3 di atas. Dari data ini menunjukkan telah terjadi proses hidrolisis gugus asetil yang diikuti dengan reaksi siklisasi membentuk karbosiklis 1-etil-5-hidroksi-3-(4-hidroksi-3-metil fenil)-6-metoksi-2-metil indan.

KESIMPULAN

Isoeugenol dan isoeugenil asetat bereaksi dengan asam Lewis AlCl_3 dan BF_3 -metanol menghasilkan dimer siklik 1-etil-5-hidroksi-3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-6-metoksi-2-metil-indan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Achmad Fauzih, Rachmad Santoso Suradin, Neni Diana, Yumi Sudaryanti yang telah membantu penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. Guenther, E.S., 1950, *The Essential Oils, Individual Essential Oil of The Plant Families*, Vol. IV, Van Nostrand Company Inc., New York.
2. Ngadiwiyono, 2000, *Dimerisasi Metiliseugenol dengan Katalis HCl dan Hidrasi Metiliseugenol dengan Metode OM-DM*, Tesis Pascasarjana UGM, Yogyakarta.
3. Sulanjari, 2002, *Dimerisasi Metiliseugenol dengan Katalis HBr 47% dalam Pelarut Dietileter*, Skripsi, FMIPA UGM, Yogyakarta.
4. Al-Farhan, E., Keehn, P.M. and Stevenson, R., 1992, *J. Chem. Research*, 100-101.