

ISOLATION AND IDENTIFICATION OF MAIN AND SIDE PRODUCTS FROM ADDITION REACTION OF CARYOPHYLLENE OXIDE BY FORMIC ACID

Isolasi dan Identifikasi Produk Utama serta Produk Samping Reaksi Adisi Kariofilen Oksida dengan Asam Formiat

M. Muchalal, Trisulistyaningsih Rahayu

Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Gadjah Mada University, Yogyakarta

ABSTRACT

Main and side products from reaction of caryophyllene oxide and formic acid have been isolated using column chromatography with silica gel 60 G as stationary phase and *n*-hexane : ethyl acetat (9:1, v/v) as mobile phase. The first and second fraction were analyzed using infrared spectrophotometer, gas chromatography, and gas chromatography-mass spectrometer.

Caryophyllene formiate as a main product was found in the first fraction. The side product that had been identified were 4,10,10-trimethyl-7-methylenebicyclo[6,2,0] decane-4-carbaldehyde, 2-(9-hydroxy-4,4,8-trimethyltricyclo[6,3,1,01,5]dodecyl)metanoate, clovanediol, 4,11,11-trimethyl-8-methylene-3-bicyclo-[7,2,0]-undecen-5-ol, 2,5-(6,10,10-imethyltricyclo[7,2,1,01,9]dodecyl)metanedioat, and derivative of caryophyllene formiate.

Keywords: *Isolation, identification, caryophyllene oxide*

PENDAHULUAN

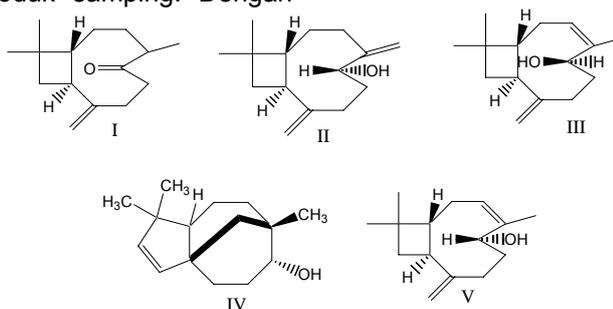
Indonesia merupakan salah satu negara penghasil minyak cengkeh di dunia. Minyak cengkeh dapat diperoleh dari distilasi bunga, daun, batang cengkeh, dengan jumlah dan komposisi yang berbeda-beda. Menurut Guenther [1], minyak cengkeh terdiri atas dua komposisi utama yaitu eugenol (80-90 %) dan β -kariofilen (10-20 %). Sejak tahun 1834, penelitian tentang pemanfaatan kariofilen oksida telah dilakukan. Dari penelitian-penelitian tersebut didapatkan hasil diantaranya adalah β -kariofilen maupun β -kariofilen oksida digunakan sebagai senyawa antikarsinogen, β -kariofilen oksida dan turunannya dapat digunakan sebagai bahan parfum.

Pada penelitian tentang reaksi adisi kariofilen oksida dengan asam formiat, penulis mencoba untuk mengisolasi dan mengidentifikasi produk utama dan beberapa produk samping. Dengan

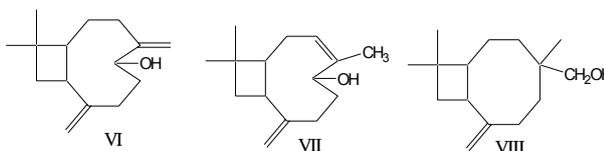
dilakukan pengisolasian dan pengidentifikasian terhadap produk utama dan produk samping maka diharapkan produk tersebut akan dapat diketahui sehingga harga jual kariofilen oksida akan naik karena turunan dari kariofilen oksida dapat digunakan sebagai bahan parfum.

TINJAUAN PUSTAKA

Yang *et al.* [2] mengemukakan bahwa kariofilen oksida merupakan salah satu seskuiterpenoida yang banyak dijumpai pada tumbuh-tumbuhan. Kariofilen oksida dapat ditemui pada fraksi pendidihan tertinggi minyak cengkeh, chamchwi korea, dan dalam *hop* dan bir. Wibowo [3] memperoleh β -kariofilen oksida dengan cara mengoksidasi β -kariofilen dengan H_2O_2 berkatalis asam pervanadat.



Gambar 1 Produk isomerisasi kariofilen oksida dengan katalis asam dan basa



Gambar 2 Produk reaksi kariofilen oksida dengan Al_2O_3

Menurut Yang *et al.* [4] gugus fungsional yang paling reaktif pada kariofilen oksida adalah cincin epoksida. Dalam larutan asam, pembukaan cincin epoksida yang terprotonasi terjadi melalui $\text{S}_{\text{N}}1$ atau $\text{S}_{\text{N}}2$. Pada kariofilen oksida, karbon nomor 4 merupakan karbon yang lebih tersubstitusi dan memiliki rintangan sterik yang lebih kecil, sehingga pada karbon ini akan terjadi pembukaan cincin epoksida dan akan menghasilkan karbokation melalui penataulangan.

Yang *et al.* [4] lebih lanjut menyatakan bahwa kebanyakan turunan β -kariofilen oksida adalah senyawa aroma yang dapat digunakan pada produksi kosmetik dan barang-barang industri. Produk isomerisasi dari β -kariofilen oksida dapat digunakan sebagai bau kayu pada parfum.

Banyak penelitian telah dilakukan untuk mengetahui reaksi kariofilen oksida. Arata *et al* [5] telah melakukan reaksi isomerisasi kariofilen oksida dengan katalis asam dan basa menghasilkan produk isomer (Gambar 1). Arata *et al* [5], telah melakukan penelitian tentang aksi katalitik Al_2O_3 pada pembukaan cincin epoksida dalam medium petroleum eter yang menghasilkan tiga alkohol VI, VII, VIII (gambar 2).

CARA PENELITIAN

A. Reaksi adisi kariofilen oksida dengan asam formiat

Asam formiat disiapkan sebanyak 26 mL (98%, E Merck) dalam labu leher tiga 250 mL. 7,6 g kariofilen oksida (PT. Indesso aroma) yang dilarutkan dalam 50 mL dietil eter (E Merck) dimasukkan ke dalam labu leher tiga secara tetes per tetes, kemudian direfluks pada suhu 50°C selama 5 jam. Setelah 5 jam, ditambah air ke dalam ester dan diekstrak dengan dietil eter untuk memisahkan ester dengan air kemudian dilakukan pencucian beberapa kali untuk membebaskan ester dari asam. Ester yang diperoleh dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrous (E Merck) lalu disaring. Untuk menguapkan dietil eter, produk yang diperoleh ditiup dengan gas N_2 secara kontinu dan produknya dianalisis dengan

kromatografi gas (GC), kromatografi gas-spektrometer massa (GC-MS), dan spektrofotometer inframerah (IR).

B. Pemisahan produk utama dan beberapa produk samping dengan kolom kromatografi

Penyiapan kolom

Bubur dari 20 g silika gel 60 G (230-400 mesh ASTM, E Merck) dalam 100 mL *n*-heksana (JT Baker) dimasukkan ke dalam tabung kolom kaca panjang 50 cm diameter 2 cm (silika gel yang digunakan terlebih dahulu diaktifkan pada suhu 140°C selama 4 jam, kemudian didinginkan dalam desikator selama 24 jam). Kolom ditutup rapat dan didiamkan selama 24 jam. Setelah silika gelnya mampat, kelebihan pelarut dikeluarkan hingga batas atas.

Perlakuan sampel dan pengembangan

Jumlah produk yang akan dipisahkan 2 mL. Eluen yang digunakan berturut-turut adalah 100 mL campuran *n*-heksana-etil asetat 9:1 (v/v), 100 mL campuran yang sama dengan perbandingan 1:1 (v/v) dan 30 mL etil asetat (E Merck). Eluat ditampung dalam tabung setiap 4 mL. Penampungan eluat dimulai setelah eluen yang diperkirakan terjebak dalam fasa diam telah keluar. Berdasarkan penampakan fisik hasil yang diperoleh dikelompokkan menjadi beberapa fraksi. Puncak dari fraksi-fraksi tersebut dianalisis dengan kromatografi gas (GC), kromatografi gas-spektrofotometer massa (GC-MS), dan spektrometer inframerah (IR). Pelarut yang digunakan dalam kromatografi kolom ditentukan dari hasil uji kromatografi lapis tipis (TLC) menggunakan pelat silika gel 60 F₂₅₄ (E Merck).

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Hasil reaksi adisi kariofilen oksida dengan asam formiat

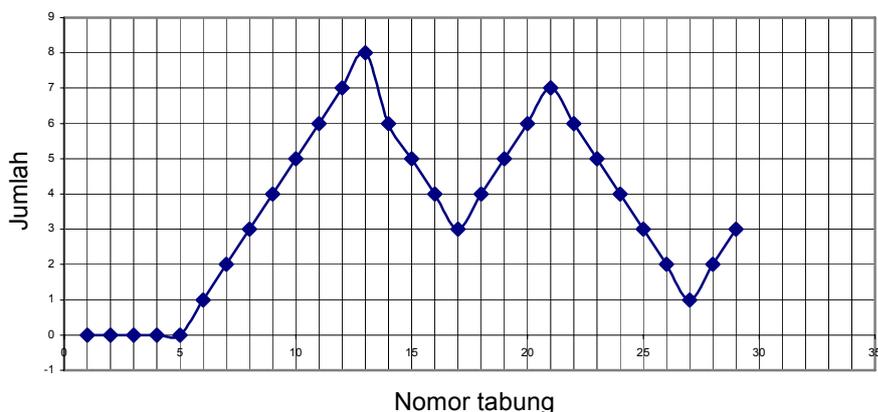
Dari hasil analisis terhadap kariofilen oksida dengan menggunakan spektrofotometer inframerah diperoleh data yang disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1 Analisis pita serapan inframerah kariofilen oksida

Daerah serapan (cm ⁻¹)	Analisis pita serapan
2858,3-2995,2	vibrasi rentangan C-H alkana
1458,1	gugus metilen
1365,5-1386,7	gugus gem-dimetil (2 gugus metil yang terikat pada atom C yang sama)
3066,6 dan 1627,8	ikatan C rangkap dua
1261,4 dan 1278,7	rentangan simetris cincin epoksi
867,9-937,3	rentangan asimetris cincin epoksi

Tabel 2 Analisis pita serapan inframerah hasil reaksi adisi kariofilen oksida dengan asam formiat

Daerah serapan (cm ⁻¹)	Analisis pita serapan
2868-2931,3	vibrasi rentangan C-H alkana
1463,9	gugus metilen
1365,5	gugus metil
1724,2	gugus karbonil
3429,2	gugus hidroksi
2721,4	rentangan C-H gugus aldehid
1184,2	rentangan C-O



Gambar 3 Hubungan nomor tabung dengan kuantitas relatif hasil pemisahan dengan kromatografi kolom

Adapun hasil analisis kromatografi gas terhadap kariofilen oksida memperlihatkan adanya puncak pada waktu retensi 14,908 menit, yang merupakan puncak dari kariofilen oksida. Hasil analisis spektrofotometer inframerah terhadap hasil reaksi adisi kariofilen oksida dengan asam formiat dapat dilihat pada tabel 2.

Dengan membandingkan tabel 1 dan tabel 2 maka akan terlihat adanya beberapa perbedaan pita serapan diantaranya adalah pada spektra hasil reaksi adisi kariofilen oksida dengan asam formiat tidak terlihat adanya pita serapan di daerah 3066,6 cm⁻¹ dan 1627,8 cm⁻¹. Selain itu senyawa hasil reaksi adisi kariofilen oksida dengan asam formiat mempunyai pita serapan kuat pada daerah 1724,2 cm⁻¹ dan 1184,2 cm⁻¹ yang menandakan

bahwa senyawa ini adalah senyawa ester. Adanya perbedaan spektra inframerah antara kariofilen oksida dengan senyawa hasil reaksi adisi kariofilen oksida dengan asam formiat, menandakan terbentuknya senyawa ester sebagai produk utama. Hal ini diperkuat dengan hasil analisis kromatografi gas terhadap senyawa hasil reaksi adisi kariofilen oksida dengan asam formiat yang memperlihatkan adanya 19 puncak. Puncak pada waktu retensi 14,9 menit merupakan puncak kariofilen oksida yang tersisa dan puncak ini mempunyai prosentase area sebesar 4,45%. Dengan turunnya prosentase kariofilen oksida menjadi 4,45% dan munculnya beberapa produk dengan persentase beragam, memperlihatkan bahwa

reaksi antara kariofilen oksida dengan asam formiat telah terjadi.

Hasil pemisahan produk utama dan beberapa produk samping dengan kromatografi kolom

Dari pemisahan dengan menggunakan kromatografi kolom diperoleh 32 tabung, yang kemudian dikelompokkan berdasarkan penampakan fisik yang berupa bau. Setelah cairan dikelompokkan, kemudian dibuat grafik antara nomor tabung dengan jumlah cairan yang ada di dalam tabung.

Berdasarkan grafik diatas dibuat pengelompokkan cairan pada tabung menjadi 2 fraksi. Tabung nomor 13 yang mewakili fraksi 1, tabung nomor 21 yang mewakili fraksi 2 dianalisis dengan kromatografi gas, spektrofotometer inframerah, dan GC-MS.

Analisis terhadap fraksi 1

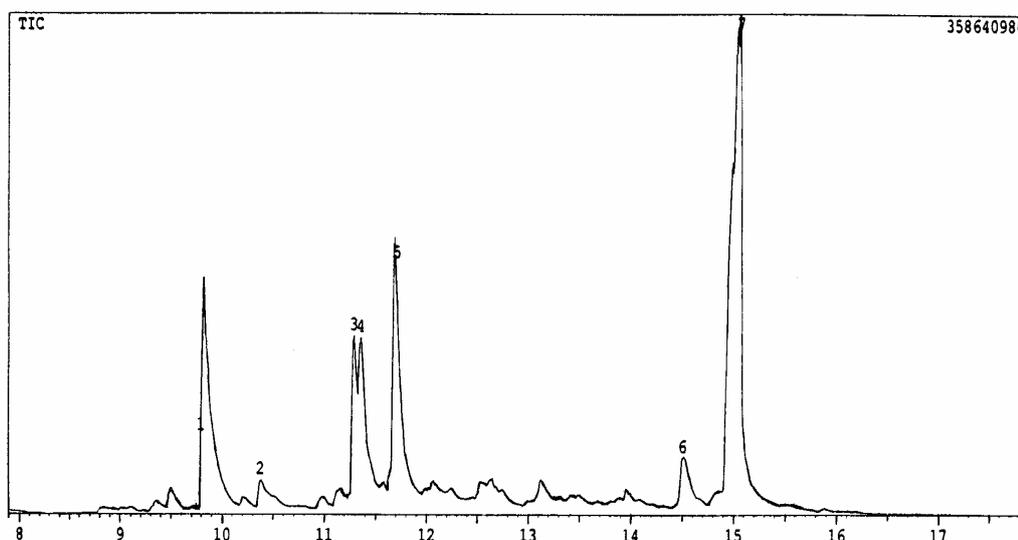
Cairan pada fraksi 1 merupakan campuran yang terdiri atas berbagai macam senyawa. Dari analisis spektrofotometri inframerah terhadap fraksi 1 diperoleh spektra yang mempunyai pita-pita serapan yang dapat dilihat pada tabel 3. Dengan melihat data spektra inframerah, maka dapat diperkirakan bahwa senyawa yang terdapat pada fraksi 1 adalah senyawa campuran dari ester, alkohol, dan aldehid.

Kromatogram GC-MS terhadap fraksi 1 (Gambar 4) menunjukkan adanya 7 senyawa. Dari ketujuh senyawa tersebut, tiga senyawa dapat diidentifikasi. Adapun identifikasi senyawa-senyawa penyusun fraksi 1 disajikan pada Tabel 4.

Berdasarkan data-data GC-MS dan hasil penelitian-penelitian terdahulu, maka kemungkinan struktur dari senyawa penyusun fraksi 1 adalah seperti pada Gambar 5.

Tabel 3 Analisis pita serapan inframerah fraksi 1

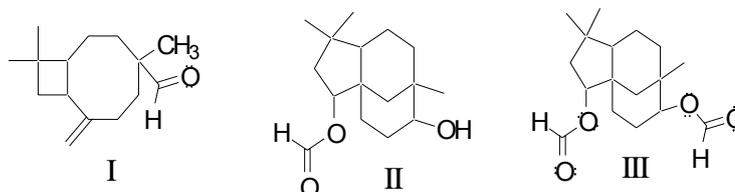
Daerah serapan (cm ⁻¹)	Analisis pita serapan
2866-2933,5	vibrasi rentangan C-H alkana
1463,9	gugus metilen
1365,5	gugus metil
3074,3 dan 1635,5	ikatan C rangkap dua
1724,2	gugus karbonil
3427,3	gugus hidroksi
1182,3	rentangan C-O
2723,3	vibrasi rentangan C-H dari gugus aldehid



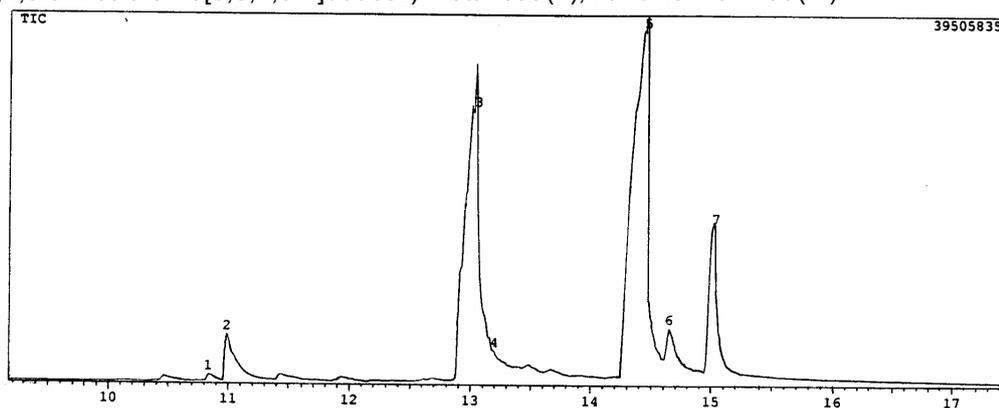
Gambar 4 Kromatogram GC-MS fraksi 1

Tabel 4 Senyawa-senyawa penyusun fraksi 1

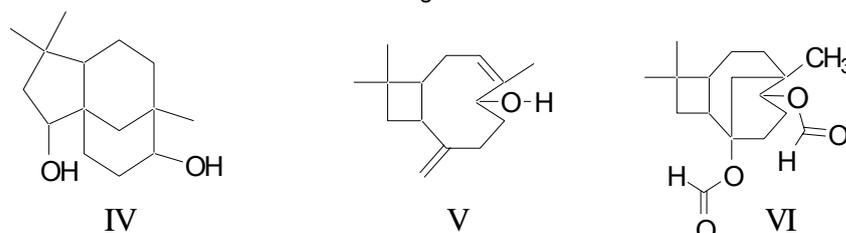
Nomor puncak	Waktu retensi	% Area	Intensitas relatif karakter data	Senyawa
1	9,793	21,33	41(100%),67(32,14%),123(32,14%), 95(28%),149(14,29%),163(7,14%), 177(7,14%),187(3,57%),205(3,57%), 220(3,57%)	4,10,10-trimetil-7- metilenbisiklo[6,2,0]dekan-4- karbaldehid
3	11,288	8,45	43(100%),55(42,86%),131(42,86%), 105(32,14%),79(30,36%),147(14,29%), 159(10,71%),202(1,79%),210(0,36%), 266(0,36%)	belum diketahui
4	11,354	12,98	161(100%),187(35,7%),248(32,1%), 41(23,2%),105(21,4%),119(20,7%), 233(16,1%),91(13,9%),145(13,9%), 131(7,1%),77(6,79%),55(3,6%)	belum diketahui
5	11,708	20,731	43(100%),123(32,1%),69(21,1%), 96(17,86%),149(6,43%),266(4,29%), 220(3,6%),194(2,86%),248(1,8%)	2-(9-hidroksi-4,4,8- trimetiltrisiklo[6,3,1,0 ^{1,5}]dodesil)metan oat
6	14,500	4,24	41(100%),105(76,8%),91(46,8%), 119(42,9%),133(39,3%),203(39,3%), 147(35,4%),55(33,9%),77(30,4%), 161(28,9%),182(28,6%),238(21,4%)	belum diketahui
7	15,075	27,63	41(100%),161(75%),187(46,43%), 107(39,29%),133(31,79%),81(26,79%), 248(13,57%),233(7,14%)	2,9-(4,4,8- trimetiltrisiklo[6,3,1,0 ^{1,5}]dodesil)metan dioat (kariofilen formiat)



Gambar 5 Struktur senyawa 4,10,10-trimetil-7-metilenbisiklo[6,2,0]dekan-7-karbaldehid (I), 2-(9-hidroksi-4,4,8-trimetiltrisiklo[6,3,1,0^{1,5}]dodesil) metanoat (II), kariofilen formiat (III)



Gambar 6 Kromatogram GC-MS fraksi 2



Gambar 7 Struktur senyawa klovana diol (IV), 4,11,11-trimetil-8-metilen-3-bisiklo[7,2,0]undesen-5-ol (V), 2,5-(6,10,10-trimetiltrisiklo[7,2,1,0^{1,5}] dodesil)metandioat (VI).

Tabel 5 Analisis pita serapan inframerah fraksi 2

Daerah serapan (cm ⁻¹)	Analisis pita serapan
2866-2931,6	vibrasi rentangan C-H alkana
1463,9	gugus metilen
1365,5	gugus metil
3080,1 dan 1637,5	ikatan C rangkap dua
1724,2	gugus karbonil
3446,6	gugus hidroksi
1186,1	rentangan C-O

Tabel 6 Senyawa-senyawa penyusun fraksi 2

No puncak	Waktu retensi	% Area	Intensitas relatif karakter data	Senyawa
2	10,983	5,75	43(100%),109(25%),81(24,64%), 177(7,5%),137(3,57%),194(2,86%), 238(0,71%),220(0,36%)	4,4,8- trimetiltrisiklo[6,3,1,0 ^{1,5}]dodekan- 2,9-diol (klovana diol)
3	13,058	34,70	43(100%),69(42,14%),95(39,29%), 187(10,71%),133(7,14%),159(7,14%),202(1 ,79%),220(0,36%)	4,11,11,-trimetil-8-metilen-3- bisiklo[7,2,0] undesen-5-ol
5	14,467	37,83	161(100%),41(88,57%),107(53,6%), 81(25,7%),220(19,6%),135(14,3%), 176(6,79%),248(3,57%)	2,5-(6,10,10- trimetiltrisiklo[7,2,1,0 ^{1,9}]dodesil)met andioat
6	14,646	6,72	41(100%),164(80,4%),105(67,86%), 93(53,57%),79(46,43%),135(40%), 220(35,7%),121(35,36%),202(31,79%),187(25%),249(0,36%)	belum diketahui
7	15,032	13,81	41(100%),161(75%),187(48,21%), 107(35,71%),133(28,57%),81(25,7%),248(1 2,5%),233(10,7%)	turunan dari kariofilen formiat

Analisis terhadap fraksi 2

Hasil analisis spektrofotometer inframerah terhadap fraksi 2 dapat dilihat pada tabel 5. Dari data tersebut, dapat diperkirakan bahwa campuran senyawa yang terdapat pada fraksi 2 adalah ester dan alkohol. Hal ini didukung dengan data GC-MS (gambar 6).

Pada kromatogram terlihat adanya 7 senyawa. Dari ketujuh senyawa tersebut, 4 senyawa dapat diidentifikasi. Adapun identifikasi senyawa-senyawa penyusun fraksi 2 disajikan pada Tabel 6.

Berdasarkan data-data GC-MS dan berdasarkan hasil penelitian-penelitian terdahulu, maka diperkirakan struktur senyawa penyusun fraksi 2 adalah seperti pada Gambar 7.

KESIMPULAN

Produk utama dari reaksi adisi kariofilen oksida dengan asam formiat adalah kariofilen formiat, sedangkan produk sampingnya adalah 4,10,10-trimetil-7-metilenbisiklo[6,2,0]dekan-4-karbaldehid, 2-(9-hidroksi-4,4,8-trimetiltrisiklo

[6,3,1,0^{1,5}]dodesil)metanoat, 4,4,8-trimetiltrisiklo[6,3,1,0^{1,5}]dodekan-2,9-diol, 4,11,11-trimetil-8-metilen-3-bisiklo[7,2,0]undesen-5-ol, 2,5-(6,10,10-trimetiltrisiklo[7,2,1,0^{1,9}]dodesil)metandioat, dan turunan kariofilen formiat.

DAFTAR PUSTAKA

1. Guenther, E., 1950, *The Essential Oils*, diterjemahkan oleh S. Ketaren, 1990, Minyak Atsiri, jilid IV A, UI Press, Jakarta.
2. Yang, X., C. Lederer, M. McDaniel, and M. Deinzer, 1993, *J. Agric. Food. Chem.*, 41, 2082-2085.
3. Wibowo, F.R., 2000, *Hidrasi dan Adisi Metanol pada β -Kariofilena*, Tesis, Program Pasca Sarjana UGM, Yogyakarta.
4. Yang, X., and M. Deinzer, 1994, *J. Nat. Prod.* 57, 4, 514-517.
5. Arata, K., K. Hayano and H. Shirahama, 1993, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 66, 218-223.