

SINTESIS SENYAWA ALIL ISOEUGENOL ETER DAN PRODUK REAKSI PENATAAN ULANG CLAISENNYA

Rachmawati Ningsih¹

¹Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Maliki Malang

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian untuk mempelajari reaksi alilasi isoeugenol dan produk penataan ulang Claisen-nya. Reaksi substitusi gugus alil pada isoeugenol dilakukan dengan pemanasan pada suhu 55°C selama 8 jam. Reaksi penataan ulang Claisen alil isoeugenol eter dilakukan selama 30 menit. Produk reaksi dianalisis dengan spektrofotometer IR, GC dan GC-MS. Pada spektra GC-MS hasil reaksi yang didukung oleh spektra IR, menunjukkan bahwa reaksi alilasi isoeugenol menghasilkan produk campuran alil isoeugenol eter dan 6-alil-isoeugenol dengan kemurnian masing-masing 11,19 % dan 82,13 %. Analisis GC-MS memberikan dua puncak yang memiliki berat molekul sama, yaitu 204 gram/mol. Pemanasan produk hasil alilasi isoeugenol pada suhu 200°C memberikan kemurnian sebesar 60,33 %.

Kata Kunci : Alil isoeugenol eter, 6-alil-isoeugenol, Penataan ulang Claisen

ABSTRACT

Study of isoeugenol allylation reaction and its Claisen rearrangement product has been investigated. Reflux method was used in isoeugenol allylation synthesis. The reagents were heated at 55°C for 8 hours. Claisen rearrangement was carried out for 30 minutes. Reaction product was analyzed by spectrophotometer IR, GC and GC-MS. Mixture product was showed in GC-MS spectra by two same molecule weight which is 204 gram/mole. Purity of allyl isoeugenol ether and 6-allyl isoeugenol are 11,19 % and 82,13 % respectively. Claisen rearrangement reaction was done in 200°C and the purity of the product is 60,33 %.

Key words : Allyl isoeugenol ether, 6-allyl-isoeugenol, Claisen rearrangement

1. PENDAHULUAN

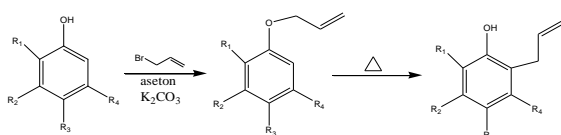
Penelitian-penelitian tentang kajian reaksi kimia yang menggunakan panas sebagai energi pengaktivasi untuk mengubah reaktan menjadi produk, telah banyak dilakukan. Arsen'ev, et al. (2003) melakukan beberapa rangkaian reaksi substitusi gugus alkil ke senyawa-senyawa golongan piridazin dengan energi panas (refluks) selama 30 menit. Crivello, et al. (1999) melakukan reaksi isomerisasi gugus alkil dan aril alil eter dari 1-propenil eter dengan metode refluks. Sintesis senyawa alkil tiosianat, alkil sianida, alkil azida dan alkil aril eter dalam metil sianida dan air juga dilakukan dengan metode pemanasan (Tamami & Ghasemi, 2008).

Penataan ulang Claisen didasari oleh penataan ulang sigmatropik, yaitu reaksi serentak dengan suatu atom atau gugus yang terpisah dari satu atom ke atom yang lain di sepanjang sistem elektron π terkonjugasi. Teori yang mendukung

reaksi penataan ulang Claisen adalah interaksi orbital HOMO dan LUMO. Interaksi ini sangat dipengaruhi oleh gugus-gugus yang terikat dalam sistem elektron π konjugasi. Panas yang dibutuhkan akan dipengaruhi oleh substituen yang terikat pada senyawa induk. Kajian reaksi penataan ulang pada senyawa alil eugenol eter telah dilakukan sebelumnya oleh Suryanto (1996) dan diperoleh kondisi optimum reaksi penataan ulang Claisen alil eugenol eter menjadi 6-alil eugenol atau 4,6-dialil-2-metoksifenol pada pemanasan dengan suhu 200 °C selama 30 menit. Tingkat kemurnian produk yang dihasilkan dan rendemennya masing-masing yaitu 90,62 % dan 59,19 %. Perbedaan struktur antara senyawa alil isoeugenol eter dan alil eugenol eter terletak pada substituen yang terikat di posisi empat cincin aromatis. Senyawa alil isoeugenol eter mengikat gugus prop-1-enil, sedangkan alil eugenol eter mengikat gugus prop-2-enil atau gugus alil. Ini

akan mengakibatkan kebutuhan panas alil isoeugenol eter untuk mengalami reaksi penataan ulang Claisen berbeda dengan alil eugenol eter. Hal tersebut merupakan masalah yang menarik untuk dikaji lebih lanjut. Dalam penelitian ini akan diamati pengaruh panas dan substituen terhadap penataan ulang Claisen senyawa alil isoeugenol eter selama proses sintesis senyawa tersebut.

Wei Tsai, et al. (2004) telah melakukan serangkaian reaksi alilasi dan penataan ulang Claisen terhadap senyawa-senyawa turunan fenol. Hasil penelitian tersebut diperoleh rendemen produk penataan ulang Claisen sebesar 80 - 87 %.



Gambar 1. Reaksi alilasi dan penataan ulang Claisen

Keterangan :

$R_1=R_2=R_3=R_4=H$

$R_1=R_2=R_4=H, R_3=CH_3$

$R_1=R_2=R_4=H, R_3=OCH_3$

$R_1=R_2=R_4=H, R_3=Cl$

$R_1=R_2=R_3=H, R_4=COCH_3$

$R_1=R_3=R_4=H, R_2=COCH_3$

$R_1=R_2=R_4=H, R_3=C(CH_3)_3$

$R_1=CH(CH_3)_2, R_2=R_3=H, R_4=C$

Pada struktur eugenol, ikatan rangkap dua gugus alil terisolasi terhadap cincin benzena, sedangkan pada struktur isoeugenol, ikatan rangkap dua gugus prop-1-enil terkonjugasi terhadap cincin benzena. Hal ini menyebabkan isoeugenol memiliki jalan sistem delokalisasi elektron π yang lebih panjang daripada eugenol dan tingkat energi yang lebih rendah daripada eugenol. Substituen yang cenderung sebagai penarik elektron akan menurunkan energi orbital HOMO dan LUMO, sedangkan substituen yang cenderung sebagai pendorong elektron akan menaikkan energi orbital HOMO dan LUMO. Substituen yang memberikan efek terjadinya konjugasi ekstra pada struktur molekul secara keseluruhan akan menaikkan

energi orbital HOMO dan menurunkan energi orbital LUMO (Fleming, 1989).

Gugus prop-1-enil cenderung sebagai penarik elektron bila dibandingkan dengan gugus alil. Hal ini dimungkinkan akan menyebabkan tetapan laju reaksi penataan ulang Claisen alil isoeugenol eter lebih besar daripada alil eugenol eter.

Pada senyawa alil isoeugenol eter, gugus prop-1-enil yang terkonjugasi dengan cincin aromatis memperpanjang jalur delokalisasi elektron π . Adanya konjugasi ekstra dapat menaikkan energi orbital HOMO dan menurunkan energi orbital LUMO. Keadaan ini akan memperkecil selisih energi antara orbital HOMO dan LUMO, sehingga energi panas yang diperlukan untuk berlangsungnya reaksi penataan ulang Claisen rendah. Atas dasar teori ini, diperkirakan reaksi penataan ulang Claisen pada alil isoeugenol eter akan berlangsung pada temperatur yang lebih rendah dibandingkan alil eugenol eter. Dalam penelitian ini sintesis senyawa alil isoeugenol eter dilakukan dengan metode pemanasan (refluks) pada suhu 55 °C selama 8 jam.

2. METODOLOGI PENELITIAN

2.1. Sintesis Alil Bromida

Sebanyak 125 g (84,5 mL) asam bromida 47 % dimasukkan ke dalam labu leher tiga kapasitas 250 mL yang dilengkapi pengaduk mekanik, corong pisah dan pendingin bola. Kemudian ditambahkan 37,5 g (20 mL) asam sulfat pekat 97 % tetes demi tetes melalui corong pisah sambil diaduk. Setelah selesai penambahan, ditambahkan 29 g (34 mL) alil alkohol 99 % tetes demi tetes. Lalu diteruskan dengan penambahan 37,5 g (20 mL) asam sulfat pekat tetes demi tetes melalui corong pisah dimana pengaduk tetap dalam keadaan berputar. Campuran tersebut terjadi refluks tanpa pemanasan selama 60 menit. Untuk menangkap gas yang mungkin keluar, maka kondensor dihubungkan dengan gelas kimia berisi air melalui suatu selang. Setelah proses refluks selesai, labu didinginkan dengan wadah yang berisi es dan dibiarkan selama 20 menit.

Kemudian campuran dipindahkan ke dalam corong pisah dan terbentuk dua lapisan, lapisan bawah (B-1) dipisahkan sedangkan lapisan atas (A-1) diekstrak dengan 100 mL larutan natrium karbonat 5 % lalu ditambahkan air, sehingga terjadi dua lapisan, lapisan atas (A-2) dan lapisan bawah (B-2). Lapisan bawah diambil dan dikeringkan dengan kalsium klorida anhidrat berlebih, lalu disaring. Filtrat dievaporasi, sedangkan residu ditempatkan dalam wadah yang berisi es. Residu kemudian ditimbang, diuji indeks bias dan bobot jenisnya serta dianalisis dengan spektrometer ^1H NMR.

2.2. Sintesis Senyawa Alil Isoeugenol Eter dengan Metode Pemanasan

Sebanyak 131,2 g (0,8 mol) isoeugenol; 96,8 g (0,8 mol) alil bromida; 110 g (0,8 mol) kalium karbonat anhidrat dan 100 mL aseton dimasukkan ke dalam labu leher tiga berkapasitas 250 mL yang dilengkapi dengan seperangkat alat pendingin bola dan pengaduk magnetik. Sambil diaduk campuran dipanaskan dengan menggunakan pemanas *water bath* selama 8 jam. Setelah dingin, campuran dipindahkan ke dalam corong pisah dan ditambahkan air sebanyak 200 mL, sehingga terbentuk dua lapisan, lapisan atas (A-1) dan lapisan bawah (B-1). Lapisan B-1 diekstrak dengan 2 x 50 mL eter, terbentuk dua lapisan, yaitu lapisan atas (A-2) dan lapisan bawah (B-2). Selanjutnya lapisan A-1 dan A-2 dicampur dan diekstrak dengan 2 x 50 mL NaOH 2 M sehingga terbentuk dua lapisan, lapisan atas (A-3) dan lapisan bawah (B-3). Lapisan A-3 dikeringkan dengan kalium karbonat anhidrat dan disaring. Lalu pelarut dalam filtrat dievaporasi. Residunya didistilasi fraksinasi pengurangan tekanan dengan kolom *vigreux* pendek. Fraksinya dianalisis dengan GC dan spektrofotometer IR.

2.3. Reaksi Penataan Ulang Claisen Senyawa Alil Isoeugenol Eter

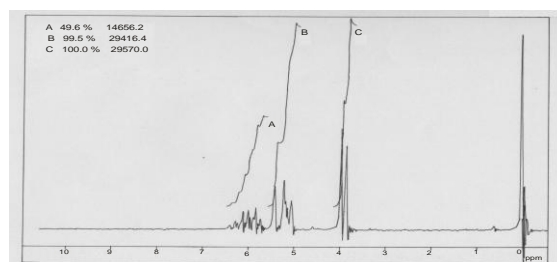
Sebanyak 8,16 g (0,04 mol) alil isoeugenol dimasukkan ke dalam labu leher tiga berkapasitas 250 mL yang telah dilengkapi termometer dan seperangkat alat pendingin

bola. Lalu labu dilakukan pemanasan pada suhu 200 °C selama 30 menit. Selanjutnya tiap interval waktu tersebut, sampel diambil dengan menggunakan pipet ukur, setelah dingin ditambahkan 5 mL NaOH, selanjutnya diekstrak dengan 2 x 5 mL petroleum eter, sehingga terbentuk dua lapisan yaitu lapisan atas (A-1) dan lapisan bawah (B-1). Kemudian lapisan B-1 diasamkan dengan HCl 5 M hingga mencapai pH 2-3, lapisan atas (A-2) diambil dan lapisan bawah (B-2) diekstrak dengan 2 x 5 mL eter, terjadi lapisan atas (A-3) dan lapisan bawah (B-3). Lapisan A-2 dan A-3 digabung dan dicuci dengan air sampai netral, kemudian dikeringkan dengan natrium sulfat anhidrat dan disaring. Pelarut dalam fasa cair dievaporasi lalu residu dianalisis dengan GC, GC-MS dan spektrofotometer IR.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Sintesis Alil Bromida

Sintesis senyawa alil bromida berlangsung secara eksotermis yang dilakukan dengan mereaksikan alil alkohol dan hidrogen bromida 47 % (b/v) serta asam sulfat 97 % (b/v) sebagai katalisnya.



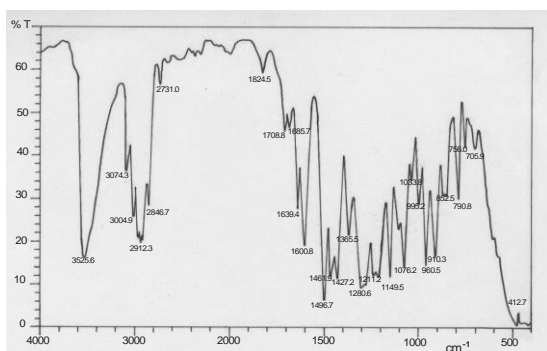
Gambar 2. Spektra ^1H NMR hasil sintesis alil bromida

Pergeseran kimia pada daerah 6 ppm mempunyai kenampakan multiplet dan hasil integrasinya setara dengan satu hidrogen, muncul akibat serapan gugus $=\text{CH}-$, sedangkan puncak dengan kenampakan doublet pada daerah 5,5 ppm dan hasil integrasinya setara dengan dua atom hidrogen merupakan bukti adanya serapan gugus $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ pada alil bromida. Puncak doublet dengan pergeseran kimia pada daerah 4 ppm dan hasil integrasi yang setara

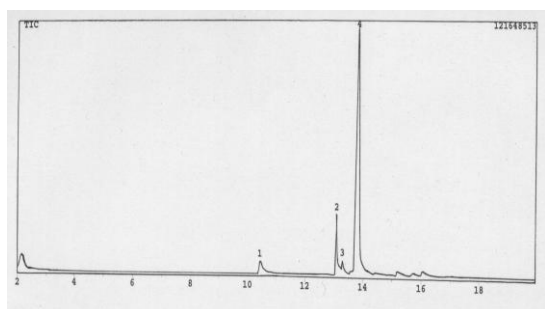
dengan dua atom hidrogen, muncul akibat serapan gugus metilen (-CH₂-).

3.2. Reaksi alilasi isoeugenol dan Penataan Ulang Claisen

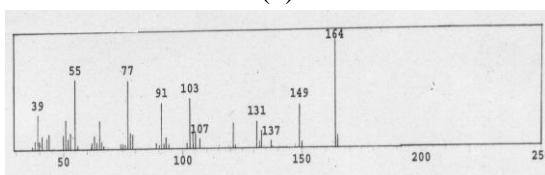
Hasil spektra IR dan kromatogram GC-MS produk reaksi alilasi isoeugenol menunjukkan bahwa telah terbentuk produk campuran antara alil isoeugenol eter dan produk reaksi penataan ulang Claisen yaitu 6-alil isoeugenol.



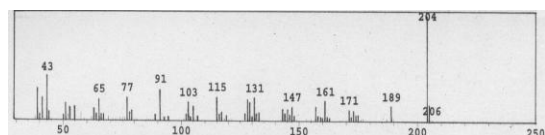
(a)



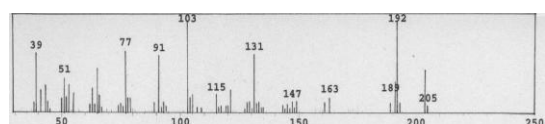
(b)



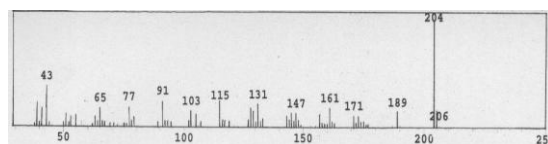
(c)



(d)



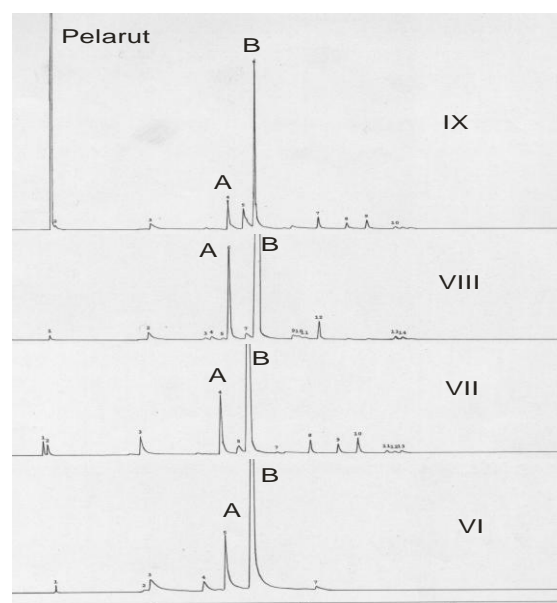
(e)



(f)

Gambar 3. (a) Spektra IR hasil reaksi alilasi isoeugenol, (b) Kromatogram GC-MS hasil reaksi alilasi isoeugenol, (c) Spektra massa puncak 1 (d) Spektra massa puncak 2 (e) Spektra massa puncak 3 (f) Spektra massa puncak 4

Pada gabungan kromatogram hasil sintesis alil isoeugenol eter terlihat bahwa senyawa 6-alil isoeugenol sudah terbentuk selama proses pemanasan pada suhu 55 °C selama 8 jam (kromatogram VI) dengan rasio kemurnian alil isoeugenol eter dan 6-alil isoeugenol yaitu 1:5. Setelah evaporasi pelarut kemurnian puncak senyawa yang diduga alil isoeugenol eter menurun sebesar 3,65 % (kromatogram VII). Tahapan distilasi fraksinasi vakum dengan kolom *vigreux* meningkatkan kemurnian senyawa yang diduga 6-alil isoeugenol sebesar 7,22 % (kromatogram VIII). Pemanasan pada suhu 200°C mengakibatkan sebagian besar senyawa alil isoeugenol eter terkonversi menjadi 6-alil isoeugenol (kromatogram IX).



Gambar 4. Gabungan kromatogram GC produk reaksi

Keterangan :

A = Alil isoeugenol eter

B = 6-alil-isoeugenol

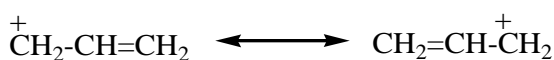
VI = Kromatogram produk setelah pemanasan pada suhu 55°C selama 8 jam

VII = Kromatogram setelah evaporasi pelarut

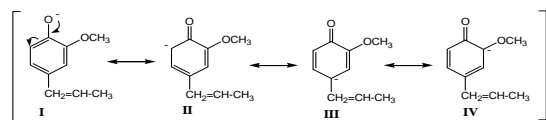
VIII = Kromatogram destilat hasil destilasi fraksinasi

IX = Kromatogram produk pemanasan pada suhu 200°C selama 30 menit

Berdasarkan kromatogram-kromatogram di atas terlihat bahwa konversi senyawa alil isoeugenol eter menjadi 6-alil isoeugenol sangat rentan terhadap panas, sehingga proses reaksi alilasi isoeugenol yang melibatkan panas menyebabkan terbentuknya produk campuran. Produk campuran yang diperoleh diduga juga berasal dari hasil reaksi kompetitif antara struktur-struktur resonansi isoeugenol dengan zat pengalilasi. Sifat kebasaan isoeugenol lebih besar daripada eugenol, hal ini menyebabkan isoeugenol merupakan nukleofil yang lebih kuat dibandingkan eugenol. Kemampuan stabilitas resonansi karbokation alil yang dapat terstabilkan oleh penyebaran muatan positif pada ikatan mengakibatkan kation alil sangat reaktif terhadap nukleofil.



Struktur resonansi isoeugenol dapat dituliskan sebagai berikut :



Gambar 5. Resonansi isoeugenol

Berdasarkan kestabilannya, diduga dalam reaksi alilasi isoeugenol terjadi kompetisi antara struktur resonansi isoeugenol I dan II untuk bereaksi dengan kation alil, sehingga dihasilkan produk campuran berupa senyawa eter dan senyawa fenol.

Pemanasan pada suhu 200 °C selama 30 menit menghasilkan kemurnian senyawa fenol sebesar 60,33 %. Terjadi penurunan kemurnian senyawa yang diduga 6-alil isoeugenol sekitar 11,25 % sampai 18,47 % apabila dibandingkan dengan kemurnian senyawa tersebut pada tahap-tahap proses alilasi sebelumnya. Suryanto (1996) telah melakukan reaksi penataan ulang Claisen senyawa alil eugenol eter dengan pemanasan pada suhu 200 °C selama 30 menit. Senyawa alil eugenol eter disintesis dengan metode pemanasan. Pada produk reaksi penataan ulang Claisen dihasilkan senyawa 4,6-dialil-2-metoksifenol dengan kemurnian 95,17 %.

Berdasarkan fenomena-fenomena di atas dapat disimpulkan bahwa senyawa alil isoeugenol eter memerlukan panas yang lebih rendah daripada senyawa alil eugenol eter untuk mengalami penataan ulang Claisen. Pada kondisi reaksi penataan ulang Claisen yang sama, kemurnian produk penataan ulang Claisen senyawa alil isoeugenol eter lebih rendah bila dibandingkan dengan senyawa alil eugenol eter.

4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa:

- Pembuatan alil isoeugenol eter dengan metode pemanasan menyebabkan alil isoeugenol eter terkonversi menjadi produk penataan ulang Claisennya yaitu 6-alil isoeugenol.
- Pemanasan alil isoeugenol eter pada suhu 200 oC selama 30 menit menyebabkan konversi senyawa eter menjadi senyawa fenol dengan kemurnian 60,33 %.

5. DAFTAR PUSTAKA

- Arsen'ev, V.G., Arsen'eva, M.Y., Shopin, D.V., and Olekhovich, L.P., 2003, *Synthesis and Electrophilic Substitution of Dipyrrrolo-(1,2-b:3,4-d) Pyridazines*, Chemistry of Heterocyclic Compounds Journal, Vol. 39, No.5
- Crivello, J.V., Kong, S. and Harvilchuck, L., 1999, *Synthesis of alkyl and aryl 1-propenyl ether monomers : A New Approach*, Journal of Macromolecular Science, Vol. 36, p. 1123-1140
- Fleming, I., 1989, *Frontier Orbital and Organic Chemical Reaction*, John Wiley and Sons, New York
- Sethi dan Rao, S., 1963, *Synthesis of 4-allylcatechol and Mechanism of Claisen Rearrangement in Catechols*, Ind. J. Chem., Vol 2, 435
- Suryanto, E., 1996, *Sintesis 4,6-dialil-2-metoksifenol Melalui Penataan Ulang Claisen*, Tesis, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
- Tamami, B. and Ghasemi, S., 2008, *Nucleophilic Substitution Reaction Using Polyacrylamide-Based Phase Transfer Catalyst in Organic and Aqueous Media*, Journal of The Iranian Chemical Society, Vol. 5, pp. S26-S32
- Wei Tsai, T., Chi Wang, E., Rong Li, S., Hua Chen, Y., Li Lin, Y., Feng Wang, Y. and Shiang Huang, K., 2004, *A New Synthesis of Benzofurans from Phenols Via Claisen Rearrangement and Ring-Closing Metathesis*, J. Chin. Chem. Soc., 51, 1307-0318