

REAKSI ASETILASI EUGENOL DAN OKSIDASI METIL ISO EUGENOL

RUMONDANG BULAN

Program Studi Teknik Kimia
Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Sumatera Utara

BABI PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang.

Minyak daun cengkeh dihasilkan dari daun-daun cengkeh yang telah jatuh dengan destilasi uap. Disamping mengandung dua komponen utama yaitu eugenol dan karyofillen, minyak itu mengandung beberapa senyawa dalam jumlah kecil.

Eugenol dapat dengan mudah dipisahkan dari senyawa-senyawa bukan fenolat dengan mengekstraksi minyak daun cengkeh dengan larutan natrium hidroksida.

Pengasaman larutan alkali menghasilkan kembali eugenol yang kemudian dimurnikan dengan destilasi bertingkat dengan pengurangan tekanan.

Analisis penyusun-penyusun bukan fenolat dengan cara kromatografi gas dan spektroskopi massa menghasilkan 8 komponen (Hardjono 1981). Enam dari padanya diidentifikasi sebagai : α kubena, α kopaen, β karyofillen, humulen, kadina 1,3,5-trien dan δ kadinen. Penyusun utama dari fraksi fraksi bukan fenolat adalah β karyofillen.

Pada percobaan ini, eugenol akan diubah menjadi ester dengan reaksi asetilasi kemudian diproses lebih lanjut menjadi vanilin melalui reaksi oksidasi.

Ester-ester dari eugenol digunakan dalam pembuatan minyak wangi karena baunya lebih halus dari pada eugenol. Vanilin adalah merupakan bahan utama dari pembuatan vanilabuatan.

1.2. Tujuan Penelitian

Adapun tujuan penelitian ini adalah :

1. Untuk memperoleh ester eugenol dengan reaksi asetilasi eugenol dengan asam asetat.
2. Pembuatan vanilin dari metil eugenol dengan reaksi oksidasi.

1.3. Manfaat Penelitian.

Hasil Penelitian ini diharapkan dapat memanfaatkan minyak daun cengkeh sebagai bahan dasar untuk pembuatan senyawa senyawa yang lebih berdaya guna. Dengan demikian, daun cengkeh dapat lebih dimanfaatkan secara efisien sehingga akan memperoleh nilai tambah.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Sistematika Tanaman Cengkeh.

Tanaman cengkeh dalam bahasa latin mempunyai beberapa nama yaitu, *Eugenia Aromatica*, *Eugenia Crropyta* TUMB, *Jambosa Caryophyllus* Spengel dan lain sebagainya.

Sistematika tanaman cengkeh adalah sebagai berikut :

Divisio : Spermatophyta
 Sub-Divisio : Angiospermae
 Klas : Dicotyledoneae
 Sub-Klas : Choripetalae
 Ordo : Myrtales
 Famili : Eugenia
 Spesies : Eugenia Carryophyllus

2.2. Minyak Daun Cengkeh

Minyak yang diperoleh dari daun cengkeh disebut minyak cengkeh (Clove Leaf Oil) dengan cara destilasi uap dari daun cengkeh yang sudah tua atau yang telah gugur. Kadar minyak cengkeh tergantung kepada jenis, umur dan tempat tumbuh tanaman cengkeh yaitu sekitar 5-6 %.

Komponen utama minyak cengkeh adalah eugenol yaitu sekitar 70-90 % dan merupakan cairan tak berwarna atau kuning pucat, bila kena cahaya matahari berubah menjadi coklat hitam yang berbau spesifik.

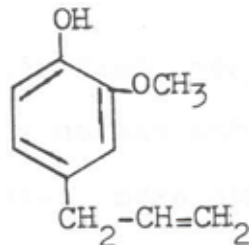
2.3. Sifat fisika dan Kimia Minyak Daun Cengkeh

Minyak daun cengkeh berwarna kuning pucat, bila kena cahaya matahari akan segera berubah menjadi coklat gelap. Minyak dapat larut dalam dua bagian volume etanol 70 %, dapat larut dalam etanol 90 % dan eter.

Berat Jenis (25°C) = 1,014 -1,054
 Putaran Optik (20°C) = 0 -15
 Indeks Bias (20°C) = 1,528 -1,537

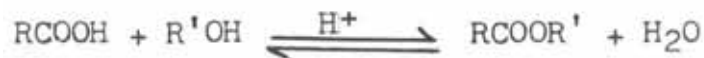
2.4. Eugenol

Eugenol merupakan cairan tidak berwarna atau berwarna kuning-pucat, dapat larut dalam alkohol, eter dan kloroform. Mempunyai rumus molekul $C_{10}H_{12}O_2$ ' bobot molekulnya adalah 164,20 dan titik didih 250 -255°C. Rumus Bangunnya adalah :

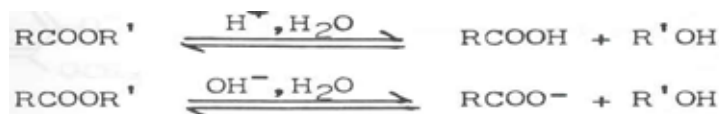


2.5. Reaksi Esterifikasi

Alkohol bereaksi dengan asam karboksilat dan turunan asam karboksilat membentuk ester karboksilat. Reaksinya disebut reaksi esterifikasi. Ester dapat dibuat dengan merefluks alkohol, asam karboksilat dan sedikit asam. Alkohol disamping sebagai pereaksi juga berfungsi sebagai pelarut.

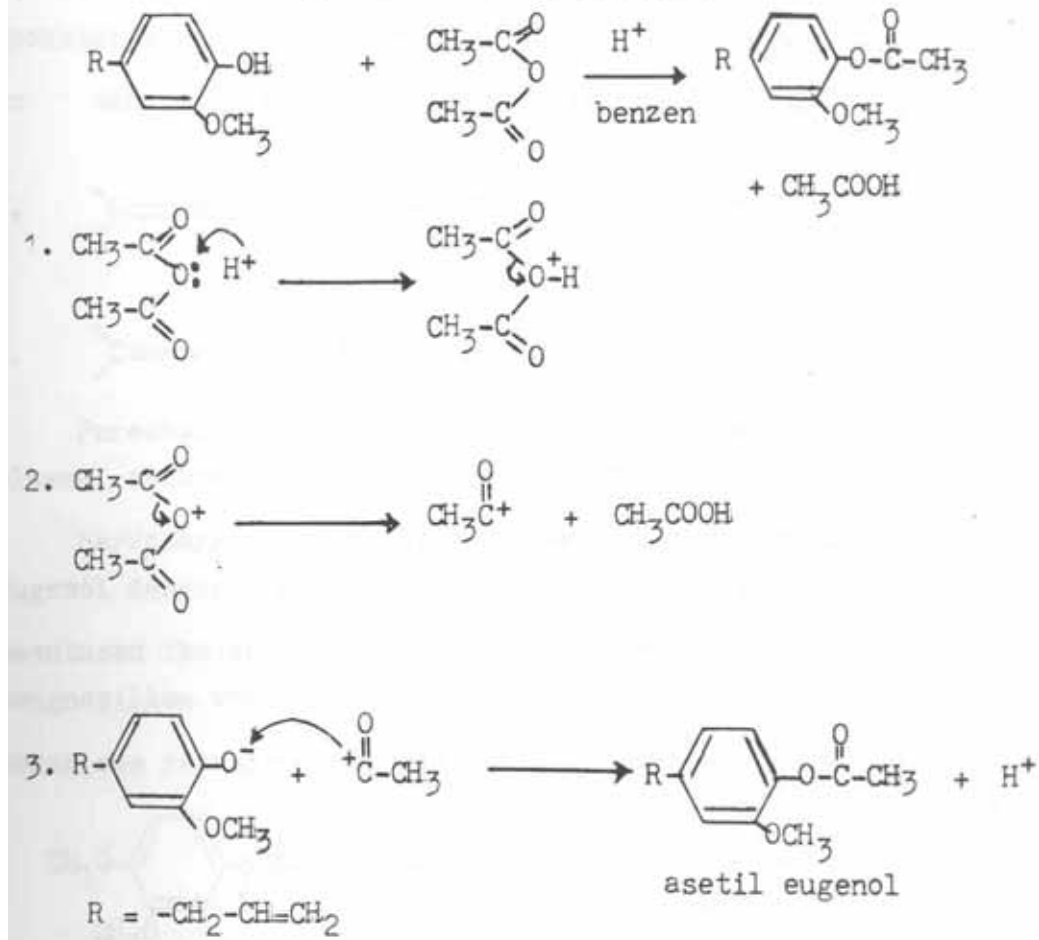


Pembuatan ester dari fenol dan asam karboksilat, lambat sekali. Pembuatan ester dari fenol dapat dibuat dengan baik dari turunan asam, seperti anhidrida atau asil klorida. Turunan asam ini lebih reaktif dari pada asam, sehingga pembuatan ester dari alkohol dan anhidrida asam atau asil klorida dapat memberikan hasil yang baik. Ester dapat dihidrolisa dengan katalisator asam atau basa.



Hidrolisa dengan katalis asam, menyebabkan gugus karbonil lebih positif yang memudahkan untuk diserang oleh nukleofil. Dari uraian di atas, maka dari eugenol yang merupakan senyawa fenolat dapat dibuat ester-ester dari eugenol dan asam asetat anhidrida dengan menggunakan pelarut benzena dan asam sulfat sebagai katalis.

Mekanisme reaksinya adalah sebagai berikut :

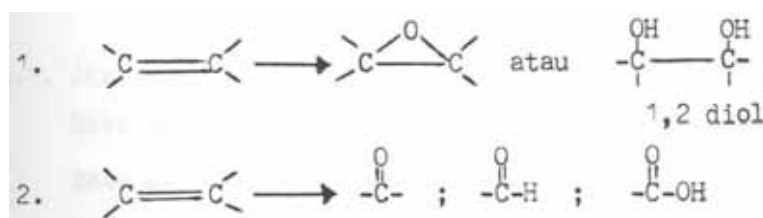


2.6. Reaksi Oksidasi

Yang dinamakan reaksi oksidasi dalam kimia organik adalah penghilangan atom H atau pembentukan ikatan baru antara C dan H. Oksidasi terhadap senyawa dengan ikatan rangkap dapat dibagi menjadi 2 golongan.

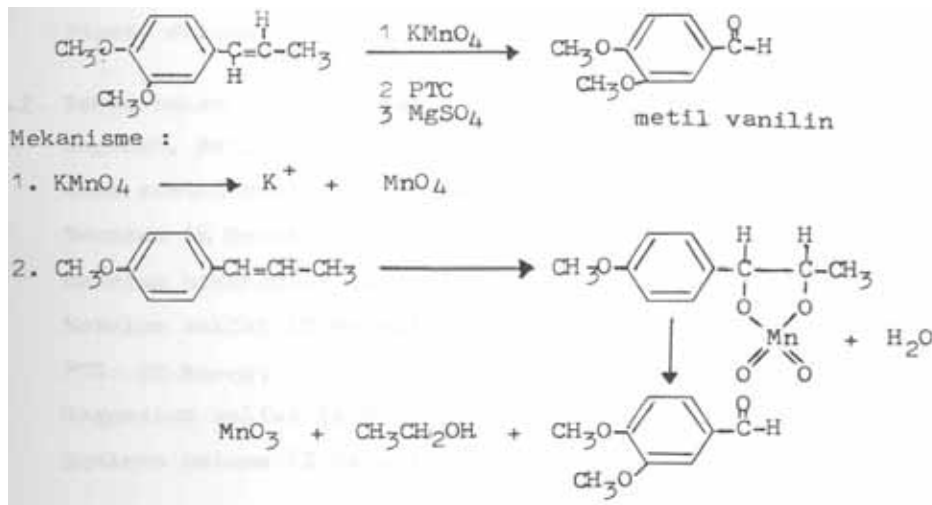
1. Oksidasi ikatan π tanpa pemutusan ikatan λ
2. Oksidasi ikatan π dengan pemutusan ikatan λ .

Oksidasi tanpa pemutusan ikatan akan menghasilkan epoksida atau diol, sedangkan oksidasi dengan pemutusan ikatan akan menghasilkan aldehida, keton asam karboksilat.



Pereaksi-pereaksi yang umum digunakan untuk oksidasi alkena., antara lain KMnO_4 , OsO_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$, O_3 .

Berdasarkan uraian di atas maka oksidasi metil iso eugenol dengan KMnO_4 adalah oksidasi yang terjadi dengan pemutusan ikatan λ yang diikuti dengan pemutusan ikatan π menghasilkan vanilin. Mekanisme reaksinya dapat dituliskan sebagai berikut :



BAB III BAHAN DAN METODE

3.1. Alat-alat Yang Digunakan

Satu alat- alat destilasi dengan pengurangan tekanan
 Satu set alat evaporator Buchi
 Kromatografi gas Hitachi 163
 Pengaduk listrik
 Kompor listrik, penangas minyak
 NMR Spektrometer JEOL, JNM-PMX 60, Varian 390 (proton)
 Labu leher tiga
 Corong pisah
 penyaring Buchner
 Pipet, erlenmeyer

3.2. Bahan-bahan Yang Digunakan

Eugenol, Metil eugenol
 Asam asetat anhidrida (E Merck)
 Benzena (E Merck)
 Natrium bikarbonat (E Merck)
 Natrium sulfat (E Merck)
 PTC (E Merck)
 Magnesium sulfet (E Merck)
 Dikloro metana (E Merck)
 Kalium permanganat (E Merck)
 Petroleum eter (E Merck)
 Metanol (E Merck)
 Ferri klorida (E Merck)

3.3. Prosedur Kerja

Reaksi Asetilasi Eugenol

1. Eugenol sebanyak 16,4 g (0,1 mol) dimasukkan ke dalam labu leher tiga dan berturut-turut dimasukkan asam asetat anhidrida 10 g (0,1 mol), 75 ml benzena, asam sulfat 0,01 mol (0,95 g) dan batu didih. Labu tersebut dilengkapi dengan perangkap Dean Stock, kuler pendingin yang diisi dengan silika gel biru.
2. Kemudian campuran direfluks di atas penangas minyak pada suhu 120°C selama 6,5 jam.
3. Setelah reaksi berjalan sempurna, campuran didinginkan sisa asam asetat dan katalis dicuci dengan larutan natrium bikarbonat jenuh sehingga sedikit basa. Kemudian campuran dicuci dengan air hingga netral dan dikeringkan dengan natrium sulfat anhidrous lalu disaring dan benzena yang masih tertinggal dalam senyawa diuapkan.
4. Residu adalah eugenol asetat yang dimurnikan lebih dulu dengan destilasi vakum.
5. Hasil reaksi yang diperoleh diuji dengan TLC.
6. Kemurnian diuji dengan kromatografi gas.
7. Strukturnya di tentukan dengan NMR.

Reaksi Oksidasi Metil Iso Eugenol

1. Dimasukkan berturut-turut KMnO₄ 8 g (50 mmol), FTC 0,1 g, MgSO₄ 3,5 g ke dalam erlenmeyer ukuran 500 ml yang berisi 100 ml H₂O dan 100 ml CH₂Cl₂ dan diaduk dengan pengaduk magnet.
2. Diteteskan pelan-pelan 3,56 g metil iso eugenol ditambah 5 ml CH₂Cl₂ selama 15 menit dan pengadukan dilanjutkan kira-kira 15 menit lagi.
3. Hasil reaksi disaring dengan penyaring Buchner yang dilengkapi dengan silika gel sebagai penyaring.
4. Kemudian filtratnya diekstraksi dengan CH₂Cl₂.
5. Dipisahkan dengan corong pemisah. Lapisan atas air, lapisan bawah larutan CH₂Cl₂ dan metil vanilin.
6. Kepada lapisan bawah ditambahkan Na₂SO₄ anhidrous dan di saring.
7. Kemudian filtratnya dievaporasi untuk menguapkan CH₂Cl₂.
8. Hasilnya diuji dengan NMR.

Pengujian Dengan Kromatografi Gas

Kromatografi gas yang digunakan adalah Kitachi 163 dengan menggunakan detektor FID dan kondisi sebagai berikut :

Jenis kolom	: OV 17; 10 %
Suhu kolom	: 200°C
Suhu injeksi	: 225°C
Gas pembawa	: Nitrogen
Sensitivitas	: 16/32
Kecepatan Kertas	: 5 mm/menit
Jumlah sampel	: 1/2µl

Setelah kondisi alat stabil maka sampel diinjeksikan.

Pengujian Dengan NMR

NMR yang digunakan adalah NMR spektrometer JEOL, JNM-PMX 60, sebagai pelarut digunakan CDCl₃ dan standar TMS.

Pengujian Dengan Kromatografi Lapis Tipis

Untuk menentukan bahwa produk telah terjadi ditentukan dengan cara KLT (Kromatografi Lapis Tipis). Pada plat KLT ditetaskan standar dan produk yang akan ditentukan dengan menggunakan petroleum eter dan metanol. Kemudian dilihat harga Rf (Retardation factor). Apabila harga Rf antara kedua senyawa berbeda maka reaksi telah terjadi.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Hasil Penelitian


Reaksi asetilasi eugenol

Dari hasil percobaan diperoleh data sebagai berikut :


berat	titik didih	tekanan	indeks bias (n_D^{29})
F : 9 g	98 - 110°C	7 - 6 mmHg	1,520

Hasil kromatografi lapisan tipis harga Rf dari asetil eugenol adalah 0,48.

Data spektrum dari hasil NMR asetil eugenol.

- a. $\delta = 2,25$ ppm ; singlet ; (3 H dari $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-}$)
- b. $\delta = 3,40$ ppm ; doublet ; (2 H dari $\text{-CH}_2\text{-}$)
- c. $\delta = 3,80$ ppm ; singlet ; (3 H dari -OCH_3)
- d. $\delta = 5,15$ ppm ; doublet ; (2 H dari $\text{=CH}_2\text{-}$)
- e. $\delta = 6,00$ ppm ; multiplet ; (1 H dari -CH=)
- f. $\delta = 6,80$ ppm ; multiplet ; (3 H dari )

Hasil NMR dari metil vanilin adalah

- a. $\delta = 4,2$ ppm ; singlet ; (6 H dari -OCH_3)
- b. $\delta = 7,5$ ppm ; singlet ; (3 H dari )
- c. $\delta = 9,8$ ppm ; singlet ; (1 H dari $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-H}$)

4.2. Pembahasan

Hasil pengamatan kromatografi lapis tipis pada pembuatan asetilasi eugenol diperoleh harga Rf dari hasil percobaan adalah 0,48 sedangkan harga Rf standard 0,33 dan pengujian dengan larutan FeCl₃ pada hasil asetil eugenol memberikan warna kuning sedangkan eugenol memberikan warna violet.

Hasil analisa gas kromatografi terdapat 2 puncak yang berdekatan puncak pertama adalah eugenol dan puncak kedua asetil eugenol. Dengan menghitung tinggi dan lebar setengah dari masing-masing puncak, diperoleh luas dari masing-masing komponen. $L = H \times W^{1/2}$

Kemudian persentase masing-masing komponen dihitung dengan menggunakan rumus :

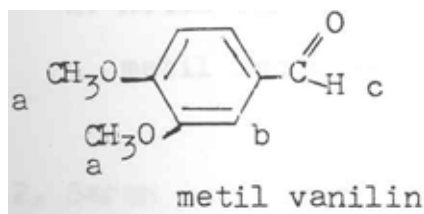
$$\% \text{ komponen X} = \frac{\text{luas komponen X}}{\text{luas total}} \times 100$$

akan diperoleh eugenol 31 % dan asetil eugenol 69 %.

Dari data tersebut di atas dapat dikatakan bahwa Rereaksi eugenol dengan asetat anhidrida tidak terjadi secara sempurna, hal ini terlihat bahwa pada kromatogram menunjukkan adanya 2 puncak. Untuk mendapatkan asetil eugenol murni perlu dilakukan pemisahan selanjutnya.

Dari hasil reaksi oksidasi metil iso eugenol dengan KMnO₄ diperoleh metil vanilin sebanyak 2,8 g.

Dari data NMR yang terlihat pada lampiran 3 bahwa reaksi berjalan tidak sempurna dan masih mengandung CH₂Cl₂ untuk itu maka perlu dilakukan evaporasi ulang dan diuji kemurniannya dengan kromatografi gas, kemudian dilakukan pemisahan, untuk mendapatkan metil vanilin.



KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

1. Asetil eugenol dapat dibuat dengan cara esterifikasi antara eugenol dan asam asetat anhidrida dengan asam sulfat sebagai katalis.
2. Metil vanilin dapat dibuat dengan cara oksidasi metil iso eugenol dengan kalium permanganat.

5.2. Saran

1. Perlu dilakukan pemisahan selanjutnya untuk mendapatkan asetil eugenol yang lebih murni.
2. Perlu dicari kondisi yang sesuai untuk memperoleh metil vanilin yang lebih murni.

DAFTAR PUSTAKA

- Gary M, et all, 1983, J. Chern. Education, volume 60, No 6. p. 503 -504.
- Guenther E, 1965, The Essential Oils, Vol. II, D Van Nostrand Company, Inc., NewYork.
- Guenther E, 1987, Minyak Atsiri, Jilid I, Terjemahan S. Ketaren, Universitas Indonesia, Jakarta, p. 242-54.
- Guenther E, 1987, Minyak Atsiri, Jilid IV-B, Terjemahan S. Ketaren, Universitas Indonesia, Jakarta, p 478.
- Haris R., 1987, Tanaman Minyak Atsiri, Penerbit Swadaya, Jakarta, p. 15 -18.
- Ketaren S., 1985, Pengantar Teknologi Minyak Atsiri, PK Balai Pustaka, Jakarta, p. 239 -(259.
- Retno D.S., 1986, Petunjuk Praktikum Kimia Organik, FMIPA UGM, Yogyakarta.
- Sastrohamidjojo H., Kromatografi, Penerbit Liberty, Yogyakarta, 1985.
- Sastrohamidjojo.H., 1985, Spektroskopi, Edisi I, Penerbit Liberty Yogyakarta, p. 45 - 145.
- Silverstein, 1986, Penyelidikan Spektroskopi Senyawa Organik, Terjemahan Hartono A.J. dan Purba A.V., Edisi IV, Penerbit Erlangga, Jakarta, p. 95-105; 181-212.
- Toyib Hadiwijaya., Cengkeh, Data dan Petunjuk kearah Swa sembeda, Gunung Agung, Jakarta, 1979, p. 11 -17.