

# OKSIDASI SENYAWA 1-(3,4-DIMETOKSIFENIL)-2-PROPANOL DENGAN PIRIDINIUM KLOKROMAT

Oleh:  
Cornelia Budimarwanti

## Abstrak

Eugenol merupakan komponen utama penyusun minyak daun cengkeh, kadarnya berkisar antara 80-90%. Eugenol mempunyai beberapa gugus fungsional, yaitu gugus olefin atau alil, fenol, dan eter. Dengan adanya gugus-gugus fungsional tersebut, maka dimungkinkan akan mengubah eugenol menjadi senyawa turunannya. Salah satu senyawa turunan eugenol adalah metileugenol. Metileugenol mempunyai gugus alil yang dapat dikenai reaksi hidrasi sehingga akan membentuk senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanol. Senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanol merupakan senyawa alkohol sekunder, dengan oksidasi diharapkan akan diperoleh senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanon. Senyawa keton tersebut dapat dipergunakan sebagai bahan dasar pembuatan senyawa  $\alpha$ -metil-DOPA yang dikenal sebagai obat sakit Parkinson.

Oksidasi senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanol dilakukan dengan menggunakan oksidator piridinium klorokromat (PCC). Reaksi tersebut dilakukan dengan variasi suhu reaksi, jumlah mol PCC, dan waktu reaksi. Hasil oksidasi dianalisis dengan alat kromatografi gas, spektroskopi infra merah dan spektrofotometer massa.

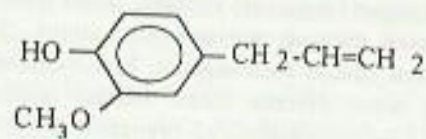
Dari berbagai kondisi reaksi oksidasi dengan PCC dapat diperoleh senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanon. Hasil terbaik diperoleh dari reaksi oksidasi yang dilakukan pada suhu kamar, perbandingan mol alkohol PCC = 1:3, dan waktu reaksi 1,5 jam. Pada kondisi tersebut senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanol yang bereaksi mempunyai kemurnian 86,3% dan rendemen 94,4%.

## Pendahuluan

Indonesia merupakan salah satu negara penghasil beberapa jenis minyak atsiri, salah satu di antaranya adalah minyak daun cengkeh. Di Indonesia penggunaan minyak daun cengkeh masih sangat terbatas. Hanya sebagian kecil

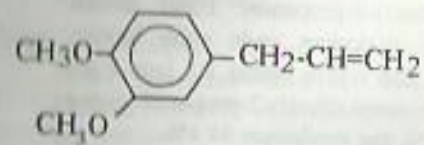
minyak daun cengkeh yang diproses lebih lanjut menjadi bahan setengah jadi atau sebagai hasil akhir, sedangkan sebagian besar diekspor dalam bentuk masih sebagai bahan mentah.

Minyak daun cengkeh mengandung komponen utama senyawa fenolik yaitu eugenol yang kadarnya berkisar antara 80-90% (Guenther, 1950). Komponen lain adalah senyawa nonfenolik yang dikenal sebagai fraksi hidrokarbon. Eugenol merupakan senyawa yang menarik karena mengandung gugus fungsional, yaitu olefin atau alil, fenol dan eter. Dengan adanya gugus-gugus fungsional tersebut, maka dimungkinkan untuk mengubah eugenol menjadi senyawa turunannya yang lebih bermanfaat dan mempunyai nilai ekonomi tinggi. Struktur eugenol adalah sebagai berikut:

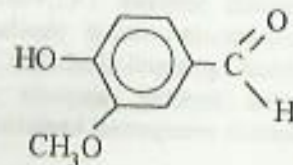


Eugenol

Beberapa turunan eugenol seperti vanilin dan metileugenol dapat digunakan secara lebih luas di dalam industri. Vanilin dapat digunakan dalam industri makanan dan minuman, kosmetik, serta industri cat. Metileugenol dapat digunakan sebagai *sex attractant* bagi lalat buah seperti *Dacus dorsalis*. Hal ini telah diteliti juga di Laboratorium Kimia Organik FMIPA UGM. Sebagai *sex attractant* hanya diperlukan metileugenol dalam jumlah sedikit (Chairil Anwar, 1994). Struktur metileugenol dan vanilin adalah sebagai berikut.

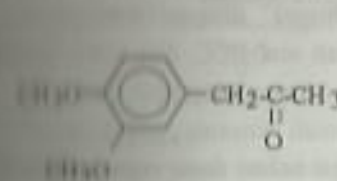


Metileugenol

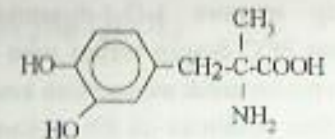


Vanilin

Reisfeld (1968) telah dapat membuat senyawa  $\alpha$ -metil-DOPA dari senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanon. Senyawa  $\alpha$ -metil-DOPA dikenal sebagai obat sakit Parkinson.



1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanon



$\alpha$ -metil-DOPA

Tampak bahwa antara senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanon dan senyawa metileugenol terdapat kemiripan struktur, sehingga dimungkinkan untuk membuat keton tersebut dari metileugenol.

Bila suatu alkena bereaksi dengan merkuri asetat [ $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ ] dalam pelarut campuran antara tetrahidrofuran (THF): air dengan perbandingan 1:1 akan membentuk senyawa hidroksi merkuri, selanjutnya senyawa hidroksi merkuri akan direduksi oleh  $\text{NaBH}_4$  dalam larutan  $\text{NaOH}$  menghasilkan alkohol yang mengikuti aturan Markovnikov. Reaksi hidrasi tersebut dikenal dengan metoda oksimerkurasi-demerkurasi (OM-DM). Dengan metoda OM-DM ini, akan didapatkan alkohol sampai 90% dan mempunyai rendemen yang lebih baik daripada adisi air dengan katalis asam sulfat (Fessenden, 1992). Dengan demikian, apabila metileugenol dikenai reaksi hidrasi dengan metoda OM-DM akan dihasilkan senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanol.

Senyawa keton dapat dibuat melalui reaksi oksidasi senyawa alkohol sekunder. Senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanol merupakan senyawa alkohol sekunder, apabila dikenai reaksi oksidasi diharapkan dapat menghasilkan keton. Retno Dwi Soelistyowati (1994) telah melakukan reaksi oksidasi terhadap senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanol dengan menggunakan  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  dalam  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3M, ternyata tidak didapatkan senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanon seperti yang diharapkan, namun diperoleh senyawa aldehid (veratraldehida). Siti Nuryanti (1994) dan Ambar Irawati (1995) telah melakukan reaksi oksidasi terhadap senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanol dengan menggunakan piridinium klorokromat (PCC) sebagai oksidator. Reaksi dilakukan

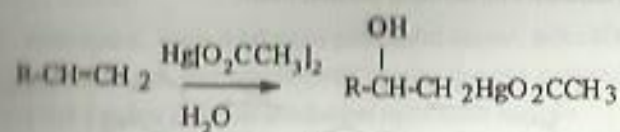
pada suhu kamar selama 1,5 jam dengan perbandingan mol alkohol : PCC = 1:1,5. Kedua peneliti terdahulu tersebut berhasil memperoleh keton dengan rendemen kurang dari 60%. Pada penelitian ini, juga dilakukan reaksi oksidasi terhadap senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanol dengan menggunakan oksidator PCC dengan variasi suhu reaksi, jumlah mol PCC, dan waktu reaksi dengan tujuan untuk memperoleh keton dengan rendemen yang lebih baik.

Dari penelitian ini diharapkan dapat diperoleh senyawa yang mempunyai nilai lebih tinggi daripada bahan dasar. Mengingat bahan dasar eugenol banyak tersedia di dalam negeri, maka pengolahan lebih lanjut diharapkan dapat meningkatkan nilai ekonomi dan dapat sebagai penyumbang devisa negara.

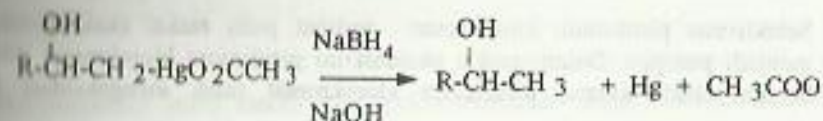
### Reaksi Oksimerkurasi-Demerkurasi

Alkena dapat dihidrasi dengan cepat pada kondisi sederhana dengan adisi oksigen dan merkuri, yang diikuti dengan penambahan natrium borohidrida. Reaksi hidrasi ini menghasilkan alkohol dengan rendemen tinggi tanpa produk penataan ulang. Sebagai contoh adalah senyawa 2-metil-2-butena, dengan penambahan merkuri asetat yang diikuti dengan penambahan NaBH<sub>4</sub> akan menghasilkan 2-metil-2-butanol sebanyak 90% (March, 1977). Reaksi hidrasi ini disebut reaksi oksimerkurasi-demerkurasi (OM-DM). Reaksi antara alkena dengan merkuri asetat, Hg(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, dan air disebut oksimerkurasi. Untuk mendapatkan alkohol maka produk reaksi oksimerkurasi direduksi dengan larutan NaBH<sub>4</sub> alkalis, reaksi ini disebut reaksi demerkurasi. Prosedur ini mengikuti hukum Markovnikov (Fessenden, 1992). Reaksi OM-DM dapat dituliskan sebagai berikut:

Oksimerkurasi:



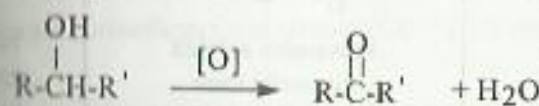
Demerkurasi:



Hidrasi alkena dengan metoda OM-DM biasanya menghasilkan alkohol sampai 90% dan mempunyai rendemen yang lebih baik daripada adisi air dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Brown (1970) telah melakukan hidrasi alkena dengan metoda OM-DM, dan pada umumnya alkohol yang dihasilkan lebih dari 90%.

### Oksidasi Alkohol Sekunder

Alkohol sekunder dapat dioksidasi menjadi keton, reaksi biasanya berhenti pada kedudukan keton karena oksidasi berlanjut menyebabkan putusannya ikatan karbon-karbon.

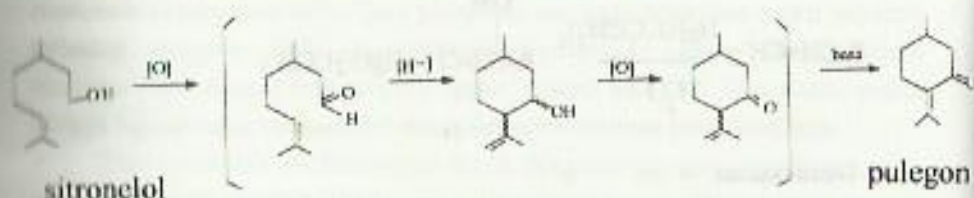


Alkohol  
sekunder

keton

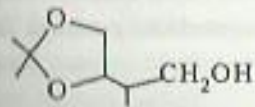
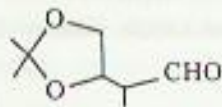
Corey dan Suggs (1975) telah melakukan reaksi oksidasi terhadap alkohol sekunder maupun alkohol primer dengan menggunakan piridinium klorokromat, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NHCrO<sub>2</sub>Cl, membentuk senyawa karbonil dengan hasil seperti pada Tabel 1.

rangkap dari sitronelol. Perubahan sitronelol menjadi pulegon melalui proses siklisasi karena piridinium klorokromat bersifat asam.



Selektivitas piridinium klorokromat terlihat pada reaksi oksidasi sitronelol menjadi pulegon. Dalam reaksi oksidasi ini piridinium klorokromat dikatakan bersifat selektif karena piridinium klorokromat tidak mengoksidasi ikatan

Tabel 1: Berbagai piridinium klorokromat alkohol yang telah dioksidasi menggunakan

| Alkohol   | Hasil   | % hasil |
|---|---|---------|
| 1-Dekanol   | Dekanal   | 92      |
| 1,6-Heksanadiol   | Heksanadiol   | 68      |
| Benzhidrol  | Benzofenon  | 100     |
| 4-t-Butilsikloheksanol  | 4-t-Butilsikloheksanon  | 97      |
| 1-Heptanol  | Heptanal  | 78      |
|  |  | 85      |
| Presqualen alkohol  | Presqualen aldehid  | 78      |
| Sitronelol sis  | Sitronelal trans  | 82      |
| $\text{OHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OTHP}$                                   | $\text{CHOCH}=\text{CHCH}_2\text{OTHP}$   | 81      |

Sumber: Corey dan Suggs, 1975.

### Cara Penelitian

Penelitian pendahuluan meliputi pemurnian minyak daun cengkeh, isolasi eugenol, reaksi metilasi eugenol yang akan menghasilkan metileugenol dan reaksi hidrasi metileugenol dengan metoda OM-DM yang akan diperoleh senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanol. Kemudian dilanjutkan dengan reaksi

oksidasi senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanol dengan menggunakan PCC dengan variasi:

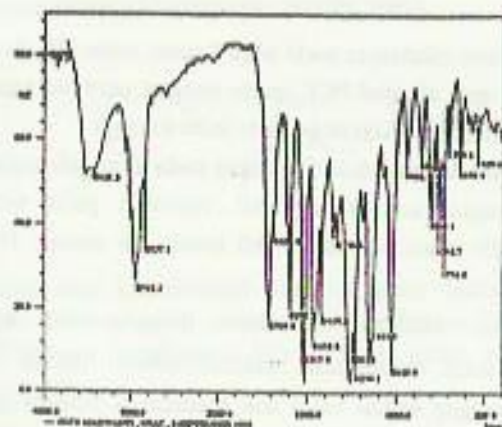
- 1) suhu reaksi, yaitu dilakukan pada suhu kamar, suhu  $0^\circ\text{C}$  dan suhu  $50^\circ\text{C}$ - $60^\circ\text{C}$
- 2) perbandingan mol alkohol:PCC, yaitu dengan perbandingan 1:1,5 ; 1:3 dan 1:4,5 ( reaksi oksidasi dilakukan pada suhu kamar)
- 3) waktu reaksi (reaksi oksidasi dilakukan pada suhu penangas air  $50^\circ\text{C}$ - $60^\circ\text{C}$ ), dilakukan dengan cara mengambil cuplikan pada waktu reaksi telah berlangsung 20 menit, 40 menit, 60 menit, 80 menit, 100 menit dan 120 menit.

Hasil reaksi oksidasi dianalisis dengan alat kromatografi gas, spektrofotometer infra merah dan spektrofotometer massa. Semua alat yang dipergunakan dianggap sudah valid dan memenuhi standar validitas, sehingga validasi alat tidak dilakukan.

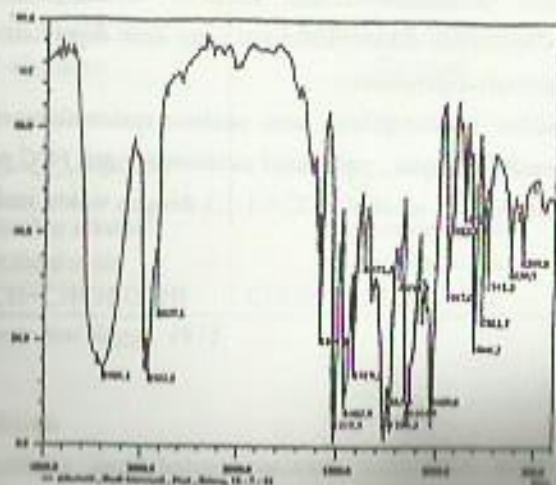
### Hasil Penelitian dan Pembahasan

Reagen PCC dapat digunakan untuk mengoksidasi alkohol sekunder menjadi senyawa keton. Reagen PCC ini mempunyai selektivitas yang tinggi sehingga apabila dilakukan reaksi oksidasi terhadap senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanol diharapkan hasil yang akan diperoleh adalah senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanon.

Pada Gambar 1 ditampilkan hasil analisis spektrofotometer infra merah dari salah satu reaksi oksidasi, yaitu hasil oksidasi dengan PCC pada suhu kamar dengan perbandingan mol alkohol:PCC = 1:1,5 dengan waktu reaksi 1,5 jam.



Gambar 1.  
Spektrum infra merah hasil oksidasi senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanol dengan PCC pada suhu kamar, perbandingan mol alkohol:PCC = 1:1,5, dan waktu reaksi 1,5 jam.



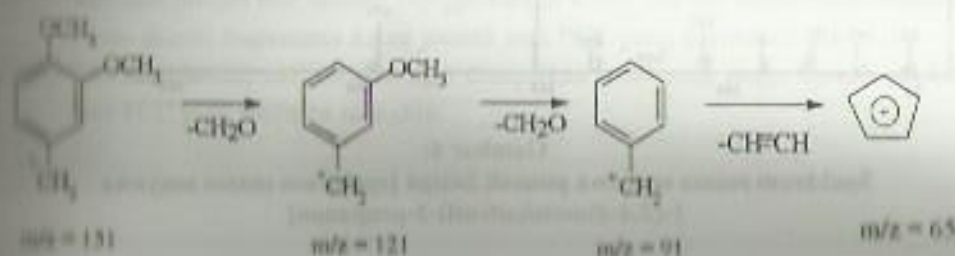
Gambar 2.  
Spektrum infra merah alkohol hasil reaksi OM-DM metileugenol

Berdasarkan spektrum infra merah pada Gambar 1 bila dibandingkan dengan spektrum infra merah alkohol hasil reaksi OM-DM pada Gambar 2 terdapat perbedaan yang jelas, yaitu dengan munculnya serapan pada daerah  $1708\text{ cm}^{-1}$  yang sangat khas untuk serapan karbonil, dan intensitas serapan gugus -OH berupa puncak melebar pada daerah  $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  mengalami penurunan.

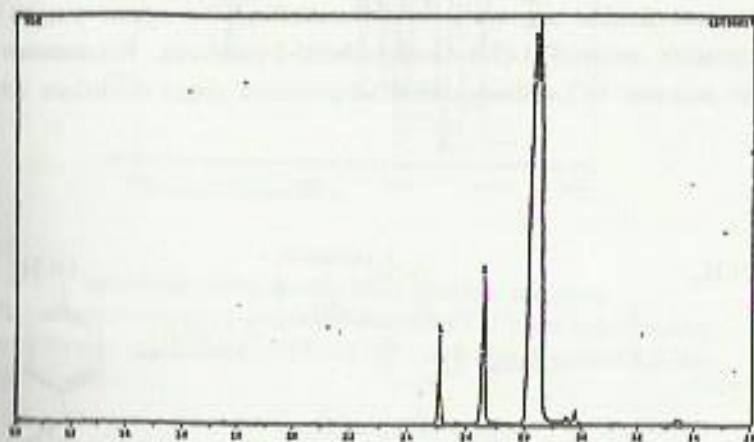
Dengan didukung oleh hasil analisis GC-MS seperti disajikan pada Gambar 3 dan Gambar 4, puncak ke-3 mempunyai  $m/z = 194$ . Berdasarkan fakta ini, maka hasil oksidasi senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanol dengan PCC dapat diperoleh senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanon. Fragmentasi ion molekuler senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanon dapat dituliskan sebagai berikut:



Pecahan dengan  $m/z = 151$  merupakan puncak dasar karena strukturnya distabilkan oleh pengaruh resonansi gugus fenil yang dapat diteruskan oleh gugus metoksi pada posisi para. Puncak dasar ( $m/z = 151$ ) dapat mengalami pemecahan lanjut menghasilkan pecahan dengan  $m/z = 121$ ,  $m/z = 91$  dan  $m/z = 65$ .

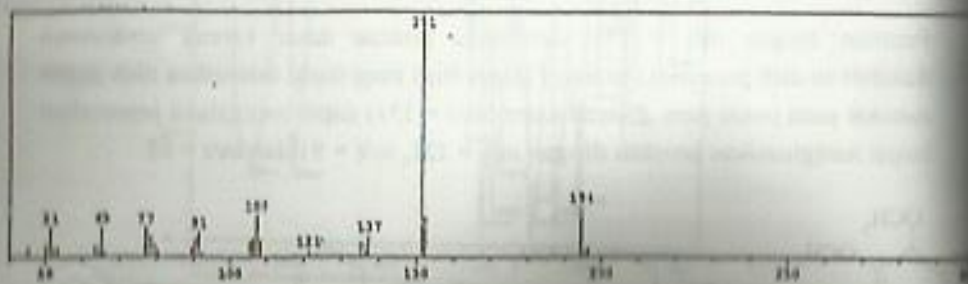


Kromatogram pada Gambar 3 menunjukkan adanya 4 puncak senyawa. Puncak pertama mempunyai massa molekuler 178 adalah puncak metileugenol yang masih terdapat dalam sistem reaksi. Puncak kedua mempunyai massa molekuler 166. Puncak ini diperkirakan adalah puncak senyawa 3,4-dimetoksifenil benzaldehida (veratraldehida) yang merupakan hasil samping reaksi oksidasi, sedangkan puncak keempat mempunyai massa molekuler 196 adalah puncak alkohol sisa.



Gambar 3:

Kromatogram analisis GC-MS hasil oksidasi senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanol dengan PCC pada suhu kamar, perbandingan mol alkohol:PCC = 1:1,5, dan waktu reaksi 1,5 jam.



Gambar 4:

Spektrum massa senyawa puncak ketiga [spektrum massa senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanon]

Semua hasil reaksi oksidasi pada berbagai kondisi dianalisis dengan kromatografi gas. Perhitungan hasil reaksi oksidasi disajikan pada Tabel 2, Tabel 3, dan Tabel 4.

Tabel 2: Hasil reaksi oksidasi senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanol dengan PCC pada berbagai suhu

| Suhu penangas (°C) | Kemurnian keton (%) | Kemurnian Alkohol sisa (%) | Berat keton (gram) | Rendemen Keton (%) |
|--------------------|---------------------|----------------------------|--------------------|--------------------|
| 0                  | 28,54               | 62,41                      | 0,28               | 31,46              |
| kamar (29)         | 54,39               | 33,36                      | 0,48               | 53,93              |
| 50-60              | 81,93               | 3,83                       | 0,79               | 88,76              |

Berdasarkan perhitungan hasil reaksi oksidasi senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanol dengan PCC pada berbagai suhu, terlihat bahwa apabila reaksi oksidasi dilakukan pada suhu 0°C akan diperoleh hasil terendah baik kemurnian maupun rendemennya. Apabila reaksi dilakukan pada suhu 50-60 °C maka keton yang didapatkan mempunyai kemurnian dan rendemen yang tinggi. Berdasarkan hasil ini, dapat disimpulkan semakin tinggi suhu reaksi maka keton yang diperoleh juga semakin tinggi. Hal ini dapat dijelaskan bahwa semakin tinggi suhu reaksi, gerakan antarmolekul reaktan semakin cepat sehingga tumbukan antarpartikel makin sering terjadi.

Berdasarkan perhitungan, hasil reaksi oksidasi dengan variasi jumlah mol PCC yang disajikan pada Tabel 3, terlihat meskipun jumlah mol PCC yang digunakan sudah lebih besar dari mol alkohol, perbandingan mol alkohol:PCC = 1:1,5 ternyata masih terdapat sisa alkohol (33,36%). Dengan menaikkan jumlah PCC sehingga perbandingan antara alkohol:PCC = 1:3, ternyata alkohol habis bereaksi dan didapatkan keton dengan kemurnian 86,31% dan rendemen 94,38%. Demikian juga pada perbandingan mol alkohol:PCC = 1:4,5 semua alkohol habis bereaksi, namun keton yang diperoleh menurun. Penggunaan jumlah mol PCC 3 kali dari jumlah mol alkohol mengakibatkan semua alkohol dapat habis bereaksi. Perlu diteliti bagaimana kalau jumlah mol PCC yang digunakan antara 1,5 - 3 kali dari jumlah mol alkohol agar didapatkan hasil yang tinggi dengan jumlah mol PCC yang seefisien mungkin.

Tabel 3: Hasil reaksi oksidasi senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanol dengan PCC dengan variasi jumlah mol PCC

| Perbandingan mol alkohol:PCC | Kemurnian keton (%) | Kemurnian alkohol sisa (%) | Berat keton (gram) | Rendemen Keton (%) |
|------------------------------|---------------------|----------------------------|--------------------|--------------------|
| 1:1,5                        | 54,39               | 33,36                      | 0,48               | 53,93              |
| 1:3                          | 86,31               | 0                          | 0,84               | 94,38              |
| 1:4,5                        | 85,63               | 0                          | 0,83               | 93,26              |

Data pada Tabel 4 diperoleh dari hasil reaksi oksidasi senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanol dengan PCC, reaksi dilakukan pada suhu penangas antara 50-60°C dan perbandingan antara mol alkohol:PCC = 1:1,5. Berdasarkan hasil perhitungan, terlihat bahwa apabila reaksi dilakukan pada suhu 50-60°C ternyata pada waktu reaksi berlangsung 60 menit alkohol yang dioksidasi sudah habis. Hal ini menunjukkan bahwa untuk oksidasi senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanol dengan PCC pada suhu 50-60°C, dengan perbandingan mol alkohol:PCC = 1:1,5 dapat diselesaikan dalam waktu 1 jam. Pada kondisi ini semua alkohol habis bereaksi dan didapatkan keton dengan kemurnian 85,18%. Dengan waktu yang lebih lama dari 1 jam, keton yang dihasilkan menurun, meskipun penurunannya tidak tajam.

Tabel 4: oksidasi senyawa Hasil reaksi 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanol dengan variasi waktu reaksi

| Waktu (menit) | Kemurnian keton (%) | Kemurnian Alkohol sisa (%) |
|---------------|---------------------|----------------------------|
| 20            | 79,26               | 7,64                       |
| 40            | 83,17               | 3,52                       |
| 60            | 85,18               | 0                          |
| 80            | 84,58               | 0                          |
| 100           | 84,57               | 0                          |
| 120           | 84,55               | 0                          |

### Kesimpulan

1. Dapat disintesis senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanon dengan mengoksidasi senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanol dengan oksidator PCC.
2. Dari berbagai variasi kondisi reaksi oksidasi senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanol dengan PCC, diperoleh keton dengan hasil terbaik yaitu dengan kemurnian 86,3% dan rendemen 94,4%. Hasil ini diperoleh dari reaksi oksidasi yang dilakukan pada suhu kamar, perbandingan mol alkohol:PCC = 1:3, dan waktu reaksi 1,5 jam.

### Daftar Pustaka

- Anbar Irawati. (1995). *Hidrasi Metileugenol Dengan Katalis Asam Sulfat dan Oksidasi Selektif Terhadap Hasil*. Skripsi tidak dipublikasikan. Universitas Gadjah Mada.
- Brown, H.C. (1970). Solvomercuration-Demercuration. *J. Org. Chem.* Vol. 35 No.6. Hal: 1884-1850.
- Chairil Anwar. (1994). *The Conversion of Eugenol Into More Valuable Substances*. Desertasi tidak dipublikasikan. Universitas Gadjah Mada.
- Corry, E. J., J. William Suggs. (1975). Pyridinium Chlorochromate an Efficient Reagent for Oxidation of Primary and Secondary Alcohols to Carbonyl Compound. *J. Org. Chem.* No. 33. Hal. 2640-2650.
- Fessenden, R. J. (1992). *Kimia Organik*. Jilid I. (edisi ketiga). (Terjemahan A.H. Pudjaatmoko). Jakarta: Erlangga.
- Guenther, E. (1950). *The Essential Oils*. Volume IV. D. New York: Van Nostrand Company, Inc.
- March, J. (1977). *Advanced Organic Chemistry*. Edisi kedua. New York: John Wiley & Sons.
- Bainbold, D.F. (1968). Synthesis of L- $\alpha$ -Methyldopa from Asymmetric Intermediates. *J. Org. Chem.* vol. 33. No. 3. Hal. 1209-1211.

*Oksidasi Senyawa 1-(3,4-Dimetoksifenil)-2-Propanol  
dengan Piridinium Klorokromat*

Retno Dwi Soelistyowati. (1994). *Sintesis 3,4-dimetoksifenil propanon dari Metileugenol*. Laporan penelitian. Universitas Gadjah Mada.

Siti Nuryanti. (1994). *Oksidasi Selektif alkohol Hasil Oksimerkurasi-Demerkurasi Dari Metileugenol dengan Piridin Klorokromat (PCC)*. Laporan Magang Penelitian Dosen MIPA LPTK. Institut Teknologi Bandung.