

## SINTESIS DAN KARAKTERISASI KIMIA DARI METIL EUGENIL FORMAT Synthesis and Chemical Characterization of Methyleugenyl formate

Hanoch J. Sohilait

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Pattimura, Ambon

Diterima 17 November 2011/Disetujui 05 Januari 2012

### ABSTRACT

Methyleugenyl formate has been synthesized, purified and chemically characterized using nuclear magnetic resonance spectroscopy, fourier transform infra red and gas chromatography-mass spectrometry. The reaction of methyleugenol with formic acid yield 62,69% methyleugenyl formate.

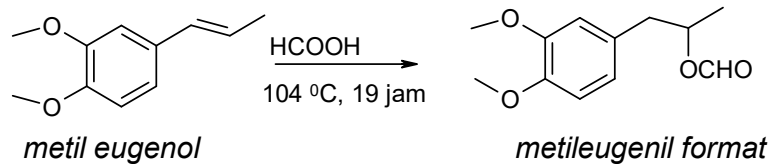
**Keyword:** *Synthesis, Chemical Characterisation, Methyleugenyl formate*

### PENDAHULUAN

Senyawa metileugenil format merupakan material start pembuatan metileugenil keton yang digunakan sebagai senyawa dasar pembuatan metil DOPA (Sohilait *et al*, 2005 ).

Metileugenol dapat disintesis dari eugenol dan dimetil sulfat (DMS),(Furniss *et al* (1989). Dimetilsulfat (DMS) biasanya digunakan untuk metilasi, karena larutan DMS sangat mudah bereaksi dengan anion eugenolat menghasilkan metileugenol.

Pembuatan norbornil format dari dari norbornena dengan asam melalui adisi asam format terhadap ikatan C=C dari norbornena (Kleinfelter and Schleyer, 1973). Atas dasar adisi ikatan rangkap C=C dengan asam format ini, diaplikasikan pada metileugenol yang memiliki ikatan rangkap C=C pada gugus alilil menghasilkan metileugenil format.



Karakterisasi kimia merupakan kunci penentuan suatu struktur senyawa dari suatu pekerjaan sintesis melalui elucidasi struktur senyawa dengan FT-IR, NMR dan MS.

Dalam paper ini struktur senyawa metileugenil format dipelajari secara detail berdasarkan spektrometri.

## METODE PENELITIAN

### Bahan dan alat

Bahan yang dipakai antara lain: Eugenol dari Laboratorium Kimia Organik UGM, dietil eter pa (E.Merck), dimetil sulfat (E.Merck), asam format pa (E.Merck), NaHCO<sub>3</sub> (E.Merck), natrium sulfat anhydrous p.a (E.Merck). Alat yang dipakai antara lain; Kromatografi gas, Hewlett PACARD 5890 series II, Spektrometer IR Shimadzu FTIR-8201 PC, Spektrometer <sup>1</sup>H-NMR Bruker AC-250, Spektrometer <sup>13</sup>C-NMR Bruker AC-62; GC-MS Shimadzu QP-5000 dan seperangkat peralatan gelas.

### Prosedur Kerja

#### *Pembuatan metileugenol*

Ke dalam labu leher tiga ukuran 500 mL yang telah dilengkapi dengan pendingin bola, pengaduk magnit, termometer, corong penetes dan tabung berisi silika gel biru, dimasukkan 122,28 g (0,74 mol) eugenol dan tambahkan larutan 36 g (0,90 mol) NaOH dalam 200 mL air dan diaduk dengan pengaduk magnit. Melalui corong penetes dimasukkan 86 mL dimetil sulfat selama 1 jam sambil diaduk dan campuran direfluks pada suhu 103°C selama 1 jam. Lapisan organik dipisahkan dan lapisan air diekstraksi tiga kali dengan 75 mL dietil eter dan lapisan eter digabungkan dengan lapisan organik. Lapisan organik dicuci dengan 50 mL larutan NaOH 10% dan dicuci dengan air hingga netral. Hasilnya dikeringkan dengan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidrous dan dietil eter dipisahkan dengan evaporator dan dilakukan destilasi dengan pengurangan tekanan pada suhu 140°C/29 mmHg diperoleh hasil sebanyak 92,26 g (70%). Kemurnian diuji dengan GC dan struktur ditentukan dengan IR, <sup>1</sup>H-NMR, dan MS

#### *Pembuatan metileugenil format*

Ke dalam labu leher tiga ukuran 500 mL yang telah dilengkapi dengan pengaduk magnit, termometer, pendingin bola dan tabung yang berisi silika gel biru dimasukkan 340,87 g (7,41 mol) asam format dan melalui corong penetes dimasukkan 50,0 g (0,28 mol) metileugenol secara pelan-pelan sambil diaduk. Campuran direfluks kontinyu pada suhu 104°C selama 19 jam, didinginkan dan sisa asam format dipisahkan dengan pengurangan tekanan di atas pemanas air. Campuran dinetralkan dengan larutan NaHCO<sub>3</sub> jenuh. Diekstraksi dua kali dengan 100 mL dietil eter, keringkan dengan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidrous dan dietil eter dipisahkan dengan evaporator. Pemurnian hasil dilakukan dengan destilasi pengurangan tekanan pada suhu 159°C/20 mmHg, diperoleh 38,07g (60,69%), n<sub>D</sub><sup>29,3</sup> = 1,512. Kemurnian diuji dengan GC dan struktur ditentukan dengan IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR dan MS.

## HASIL PENELITIAN

### *Pembuatan metileugenol*

Metilasi eugenol adalah salah satu contoh yang spesifik dari prosedur umum untuk metilasi senyawa-senyawa fenolat. Prosedur yang digunakan dalam eksperimen diperoleh dari Furniss *et al* (1989). Dimetilsulfat (DMS) biasanya digunakan untuk metilasi. Dalam larutan, DMS sangat mudah

bereaksi dengan anion eugenolat menghasilkan metileugenol. Hasil pemurnian dengan pengurangan tekanan pada suhu 140 °C/29 mmHg diperoleh metileugenol sebanyak (70%).

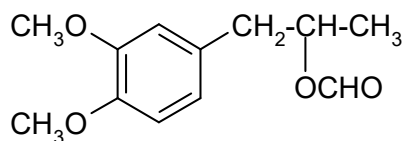
Spektrum IR( $\text{cm}^{-1}$ ): 2906, 1639, 1589, 1140, 912.

Spektrum  $^1\text{H-NMR}$ -60 MHz (ppm);  $\delta = 3,2$  (*d*,  $-\text{CH}_2-$ ),  $\delta = 3,4$  (*s*,  $2 \times -\text{OCH}_3$ ),  $\delta = 5,0$  (*d*,  $=\text{CH}_2$ ),  $\delta = 5,9$  (*m*,  $-\text{CH}=\text{}$ ),  $\delta = 6,8$  (*m*, 3H dari Ar).

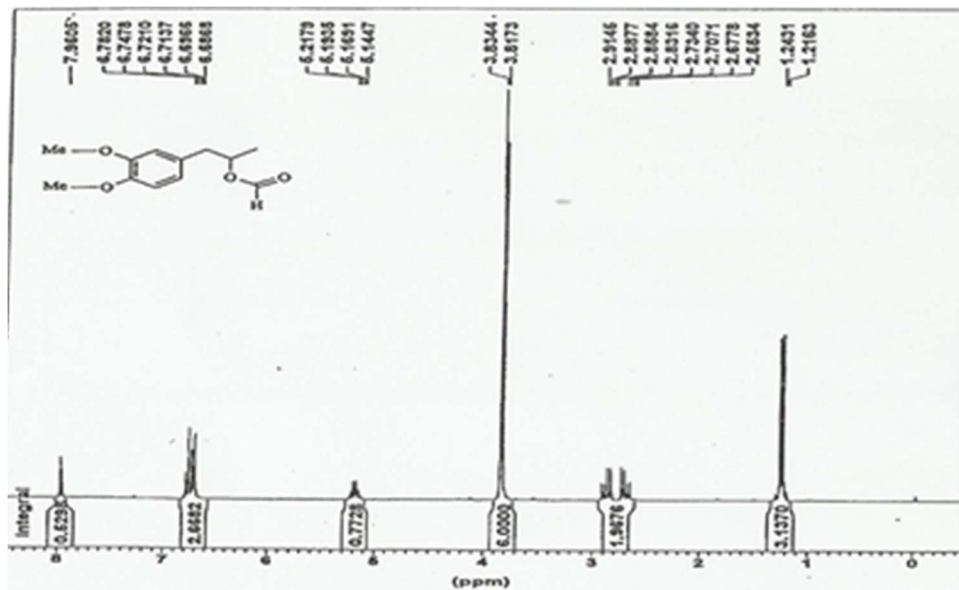
Spektrum MS (*m/z*); 41, 65, 77, 91, 107, 115, 135, 147, 163, 164, 178 [ $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ ] $^+$ .

### Sintesis dari karakterisasi metileugenil format dengan NMR

Sintesis metileugenil format dari metileugenol dan asam format yang direfluks kontinyu pada suhu 105 °C selama 19 jam dan pemurnian dilakukan dengan destilasi pengurangan tekanan pada tekanan 20 mmHg/147°C diperoleh metileugenil format (62,69%). Struktur senyawa metileugenil format;

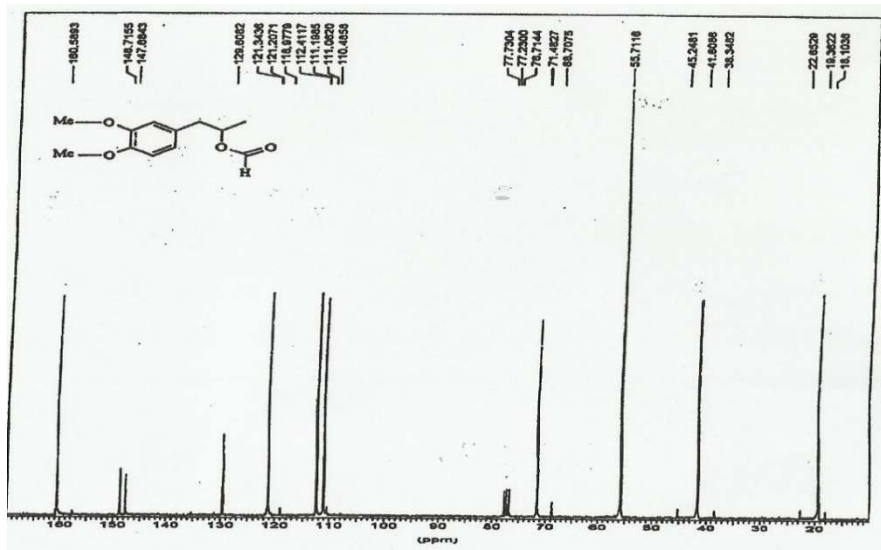


Spektrum  $^1\text{H-NMR}$ -250 MHz (ppm):  $\delta = 1,23$  (*d*,  $-\text{CH}_3$ ,  $j = 6,7$  Hz),  $\delta = 2,65-2,91$  (*m*,  $-\text{CH}_2-$ ,  $^2j_{\text{gem}} = 14,0$  Hz,  $^3j_{\text{vis.}} = 6,1$ ; 6,7 Hz),  $\delta = 3,82$  (*s*,  $2 \times -\text{OCH}_3$ ),  $\delta = 5,14-5,21$  (*m*,  $-\text{CH}-$   $^3j_{\text{vis.}} = 6,1$  Hz),  $\delta = 6,68-6,78$  (*m*, 3H, Ar),  $\delta = 7,96$  (*s*,  $-\text{CHO}$ ). (Gambar 1)



Gambar 1. Spektrum  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz) metileugenil format

Spektrum  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\delta$ , ppm): 19,4 (C,  $-\text{CH}_3$ ), 41,6 (C,  $-\text{CH}_2-$ ), 55,7 (2C,  $-2 \times \text{OCH}_3$ ), 71,5 (C,  $-\text{CH}-$ ), 111,1 (C2, Ar), 112,4 (C5, Ar), 121,2 (C6, Ar), 129,6 (C1,  $-\text{Ar}$ ), 147,7 (C3, Ar), 148,7 (C4, Ar) dan 160,6 (C,  $-\text{OCHO}$ ) (Gambar 2).



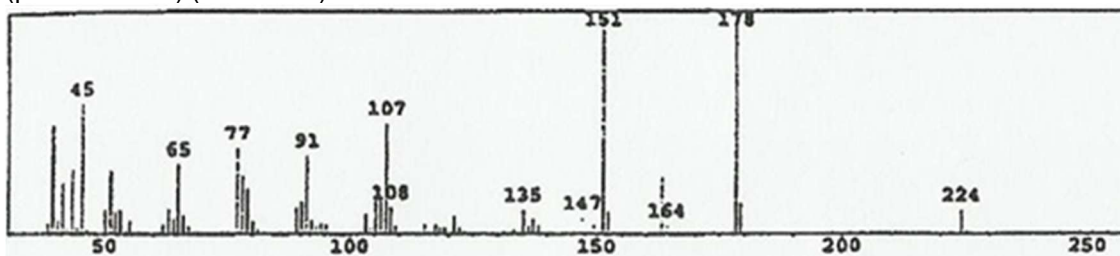
Gambar 2. Spektrum  $^{13}\text{C-NMR}$  (62 MHz) metileugenil format

Signal pada  $^1\text{H-NMR}$ ;  $\delta = 1,23$  ppm (*d*,  $-\text{CH}_3$ ),  $\delta = 2,69$  ppm (*dd*,  $\text{H}_A$ ,  $-\text{CH}_2-$ ) dan  $\delta = 2,87$  ppm (*dd*,  $\text{H}_B$   $-\text{CH}_2-$ ),  $\delta = 5,14$ - $5,2$  ppm (*m*,  $-\text{CH}-$ ),  $\delta = 7,96$  ppm (*s*,  $-\text{CHO}$ ). Signal dengan daerah pergeseran kimia,  $\delta = 2,69$ - $2,87$  ppm menunjukkan bahwa gugus  $-\text{CH}_2-$  adalah  $\alpha$  dari  $-\text{CH}-$  kiral, sehingga memiliki  $\text{H}_A$  dan  $\text{H}_B$  yang tidak ekuivalen dan memberikan signal "doublet of doublet". Spektrum  $^{13}\text{C-NMR}$  memberikan karakteristik karbon pada,  $\delta = 19,36$  ppm ( $-\text{CH}_3$ ),  $\delta = 160,58$  ppm ( $-\text{CHO}$ ).

### Karakterisasi metileugenil format dengan IR dan MS

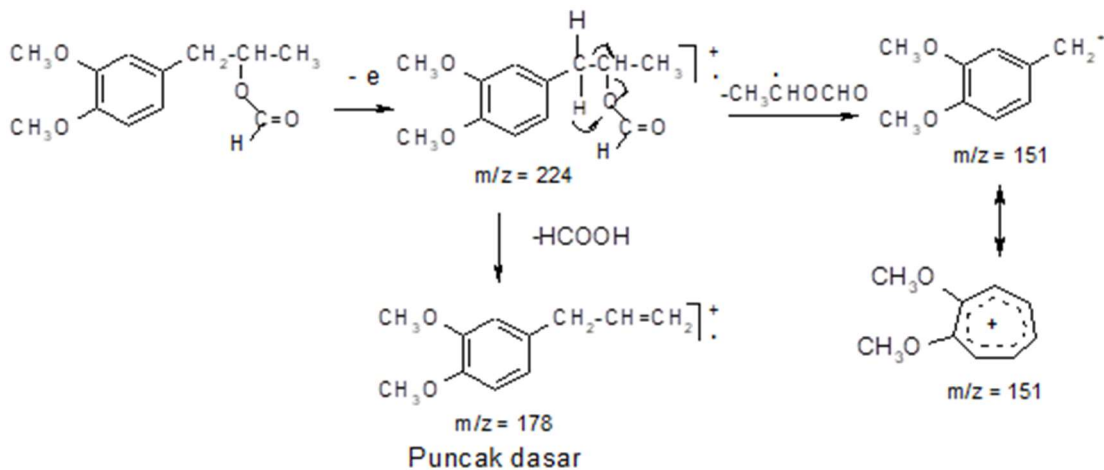
Spektrum IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2935, 2831, 1716, 1238, 1028. Metileugenil format yang terjadi dapat dibuktikan dengan adanya gugus karakteristik serapan pada spektrum IR;  $2831 \text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CHO}$ ),  $1716 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ).

Spektrum MS (*m/z*): 45, 66, 77, 91, 107, 135, 147, 151, 164, 178 dan 224 [ $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ ] $^+$  (puncak dasar). (Gambar 3)



Gambar 3. Spektrum massa metileugenil format

Data spektrum MS metileugenil format mengalami pemecahan dengan puncak dasar (*base peak*) yaitu  $m/z = 178$  menurut fragmentasi berikut;



Gambar 4. Fragmentasi metileugenil format

Pada spektrum MS (gambar 4), metileugenil format mengalami pecahan dengan  $m/z = 151$  karena struktur terstabilkan oleh pengaruh resonansi dari cincin benzena yang tersubstitusi gugus metoksi pada posisi para dan pemecahan dengan  $m/z = 178$  merupakan karakteristik ion melokuler dari metil eugenol (Anwar, 1994).

## KESIMPULAN

Sintesis, pemurnian dan karakterisasi kimia metileugenil format menggunakan  $^1\text{H-NMR}$  dan  $^{13}\text{C-NMR}$ , FT-IR dan MS. Interpretasi terhadap spektrum  $^1\text{H-NMR}$ , 250 MHz dari metileugenil format yang diekspansi pada daerah metilen berhasil diungkapkan bahwa kedua atom H berbeda berdasarkan tetapan kopling dan daerah pergeseran kimia.

Spektrum  $^{13}\text{C-NMR}$  memberikan karakteristik karbon pada,  $\delta = 19,36$  ppm ( $-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ),  $\delta = 160,58$  ppm ( $-\underline{\text{C}}\text{H}\text{O}$ ). Spektrum IR memberikan karakterisasi serapan pada daerah  $2831\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}\text{H}$ ),  $1716\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ). Spektrum MS memberikan karakterisasi pemecahan pada  $m/z = 151$  dan  $178$  [ $\text{M}^+$ ].

## DAFTAR PUSTAKA

- Anwar, Ch, 1994, *The Conversion of Eugenol into more valuable Substances*, Desertation, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Furniss, B.S., Hannaford, A.J., Smith, P.W and Tatchell, A.R., 1989, *VOGEL'S, Textbook of Practical Organic Chemistry*, Fifth edition; John Wiley & Sons, New York.
- Kleinfelter, D.C and Schleyer, P.Van R., 1973, *Organic Synthesis*, Volume 5, John Wiley and Sons, New York.

Sohilait, H. J, Hardjono, S, Sabirin, M and Grossert, J. St, 2005; *Synthesis of analog L- $\alpha$ -methyl DOPA from eugenol*; *Indo. J. Chem*, Vol.5, 1411-9420.