

EFFECTS OF ETHYLENE GLYCOL AND KOH IN THE FORMATION OF 2-METHOXY-4-PROPYLPHENOL ON EUGENOL ISOMERIZATION REACTION

Pengaruh Etilena Glikol dan KOH Dalam Pembentukan 2-Metoksi-4-Propilfenol Pada Reaksi Isomerisasi Eugenol

Muchalal

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

Received 14 December 2004; Accepted 3 January 2005

ABSTRACT

Formation reaction mechanism of 2-methoxy-4-propylphenol on eugenol isomerization that involved protic hydrogen originated from ethylene glycol as a solvent has been done. To check this reaction mechanism, the effect of amounts of ethylene glycol as a solvent and KOH as a reagent on the quantity of 2-methoxy-4-propylphenol as a product has been carried out. The reaction product was analyzed by GC and GC-MS.

Quantity of 2-methoxy-4-propylphenol as a product increased if ratio of quantity of ethylene glycol as solvent to quantity of KOH as reagent became larger. The result showed that formation process of 2-methoxy-4-propylphenol involved the protic hydrogen of solvent. The existence of *cis*-isoeugenol as an initiator compound in forming 2-methoxy-4-propylphenol indicated that the reaction mechanism followed the steps (1) *cis*-isoeugenolic ion gave C_{β} with negative charge at propenyl group through resonance (2) a negative charge C_{β} then attacked a protic H atom in the solvent, and (3) hydride ion will attack C_{β} to form 2-methoxy-4-propylphenolic ion.

Keywords: 2-methoxy-4-propylphenol, ethyleneglycol - KOH.

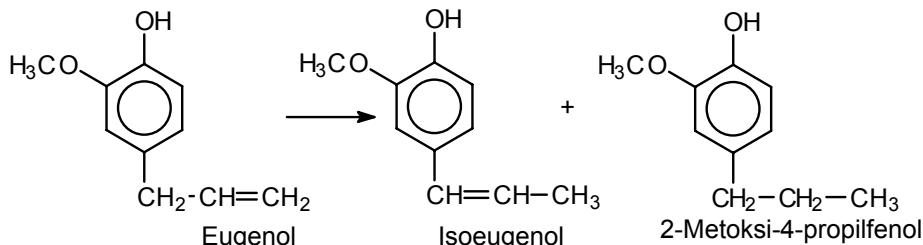
PENDAHULUAN

Isomerisasi eugenol (Mr 164) menjadi isoeugenol (Mr 164) pada umumnya dilakukan dalam suasana basa [1-6]. Muchalal menemukan 2-metoksi-4-propilfenol (Mr 166) sebagai produk samping reaksi pada reaksi isomerisasi eugenol [7].

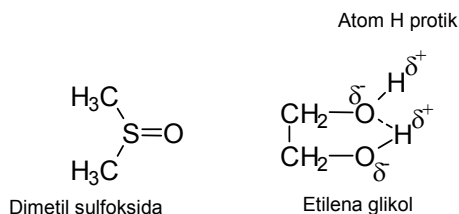
Kuantitas 2-metoksi-4-propilfenol yang dihasilkan makin banyak dengan makin tingginya suhu dan lamanya waktu reaksi. Reaksi isomerisasi eugenol tanpa adanya H₂O, pada suhu 100 °C dengan waktu reaksi 6 jam dalam media etilena glikol – KOH, tidak menghasilkan produk yang berarti, tetapi kalau reaksi dilakukan pada suhu 150 °C dengan waktu reaksi yang sama, konversi

eugenol menjadi isoeugenol mencapai 93% sedang pada suhu yang lebih tinggi (165 °C) konversinya menurun menjadi 79% tetapi turunnya kuantitas isoeugenol dapat menaikkan persentase 2-metoksi-4-ptopilfenil hingga 18,46% padahal pada suhu 150 °C konversinya hanya 4%.

Reaksi isomerisasi tanpa adanya H₂O yang dilakukan pada suhu 135 °C selama 18 jam hanya menghasilkan isoeugenol dan 2-metoksi-4-propilfenol masing-masing 88% dan 4%. Dengan demikian suhu reaksi memainkan peranan penting dalam reaksi isomerisasi sebab selain menghasilkan isoeugenol yang cukup tinggi juga diikuti naiknya persentase 2-metoksi-4-propilfenol.



Gambar 1 Transformasi eugenol menjadi isoeugenol dan 2-metoksi-4-propilfenol



Gambar 2 Struktur molekul DMSO dan etilena glikol

Dilaporkan pula oleh Kadarohman [8] bahwa 2-metoksi-4-propilfenol dapat dihasilkan bila dalam sistem reaksi ada pelarut protik. Dalam laporannya penggunaan etilena glikol maupun dietilena glikol sebagai media reaksi diperoleh isoeugenol 98%. Kalau digunakan dimetil sulfoksida (DMSO) dapat dihasilkan hampir 100% isoeugenol, tetapi 2-metoksi-4-propilfenol tidak dihasilkan.

Membandingkan kuantitas eugenol, KOH dan etilena glikol yang digunakan (rasio mol 1 : 3 : 12,5), dan penggunaan kuantitas etilen glikol yang lebih banyak dari KOH sisa (karena reaksi eugenol dengan KOH), maka dalam sistem reaksi masih terdapat sisa etilen glikol. Pelarut dimetil sulfoksida (DMSO) adalah pelarut non protik.

Bila dicermati struktur molekul etilena glikol, senyawa ini dapat menjadi sumber proton yang cukup aktif. Senyawa 2-metoksi-4-propilfenol tidak terbentuk di dalam pelarut DMSO (demikian juga pada reaksi yang dilakukan tanpa pelarut), diperkirakan mekanisme reaksi pembentukan 2-metoksi-4-propilfenol melibatkan atom H protik dari etilena glikol.

Berdasarkan uraian tersebut akan diteliti pengaruh kuantitas etilena glikol dan KOH dalam pembentukan 2-metoksi-4-propilfenol.

METODE PENELITIAN

Bahan

Eugenol, *cis*-isoeugenol, dan *trans*-isoeugenol dari PT Indesso Aroma, etilena glikol, KOH, HCl dan dietileter.

Alat

Seperangkat alat distilasi sederhana dengan pengurangan tekanan, alat refluks, *hot plate & magnetic stirrer* (Cimarec 2), *rotary evaporator* (Buchi), GC (Hewlett Packard 5890 series II), GC-MS (Shimadzu QP-5000) dan peralatan gelas lainnya.

Prosedur Kerja

Sepuluh gram KOH dan 40 mL etilena glikol dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang dilengkapi termometer 360 °C pada seperangkat alat distilasi pengurangan tekanan. Campuran diaduk

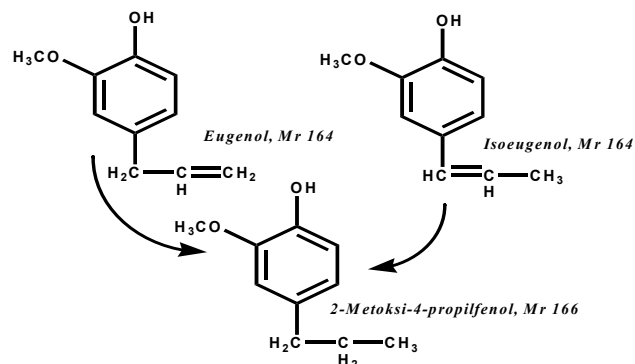
dan dipanaskan hingga KOH larut. Setelah dingin, 9,4 g eugenol ditambahkan ke dalam larutan. Campuran diaduk dan dipanaskan dengan penangas minyak hingga suhu mencapai 125 °C. Air sebagai distilat ditampung. Rangkaian alat distilasi diganti dengan pendingin gondok dan direfluk pada 150 °C selama 6 jam. Setelah dingin 100 mL air ditambahkan dan diasamkan dengan HCl hingga *pH* 2-3. Campuran diekstrak dengan dietil eter. Lapisan organik yang diperoleh dicuci dengan air hingga netral dan dikeringkan dengan MgSO₄ nir air. Setelah dipisahkan dari larutan anorganik, diuapkan dengan evaporator Buchi. Hasil yang diperoleh dianalisis dengan GC.

Pekerjaan isomerisasi eugenol diulang dengan memvariasi kuantitas etilena glikol dan KOH. Dilakukan pula reaksi isomerisasi masing-masing dengan bahan *cis*-isoeugenol dan *trans*-isoeugenol sebagai pengganti eugenol.

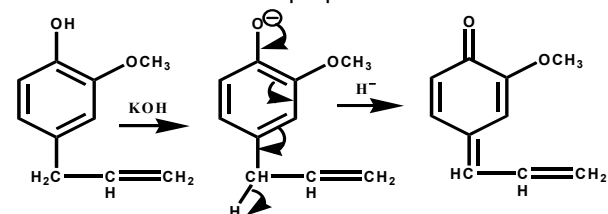
HASIL DAN PEMBAHASAN

Berdasarkan senyawa yang diperoleh yaitu 2-metoksi-4-propilfenol dapat terjadi kemungkinan dari eugenol, *cis*-isoeugenol atau dari *trans*-isoeugenol (Gambar 3). Berdasar pada asal senyawanya, kemungkinan terjadi dua mekanisme reaksi pada pembentukan 2-metoksi-4-propilfenol:

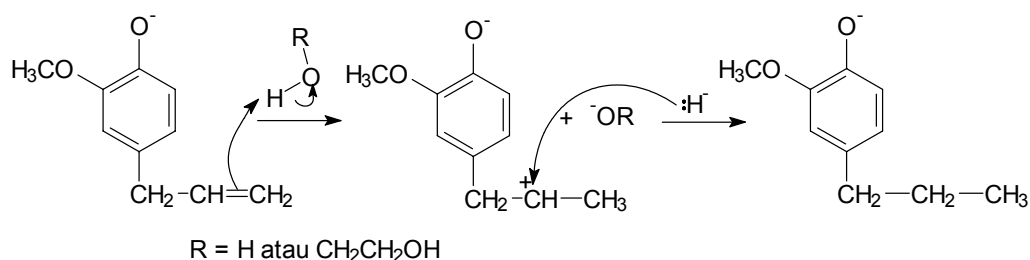
1. Pembentukan 2-metoksi-4-propilfenol diawali penyerangan elektron π pada ikatan rangkap



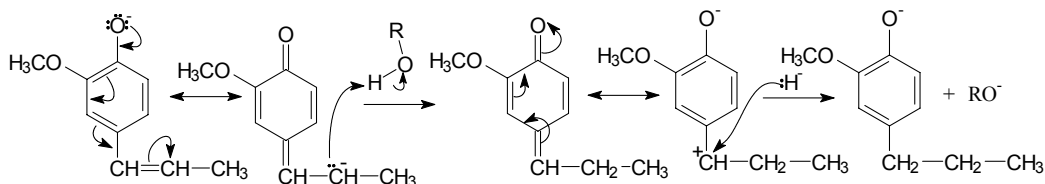
Gambar 3 Senyawa-senyawa yang mungkin membentuk 2-metoksi-4-propilfenol



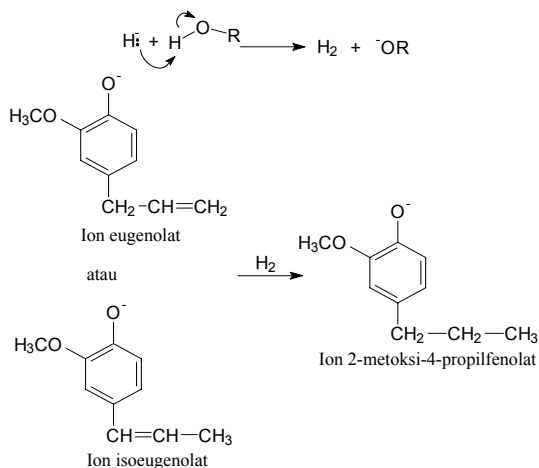
Gambar 4 Pembentukan hidrida dari ion eugenolat



Gambar 5 Langkah reaksi pembentukan 2-metoksi-4-propilfenol dari eugenol



Gambar 6 Langkah reaksi pembentukan 2-metoksi-4-propilfenol dari isoeugenol dalam etilena glikol-KOH



Gambar 7 Langkah reaksi pembentukan ion 2-metoksi-4-propilfenolat dari ion eugenolat atau ion isoeugenolat

ke atom hidrogen yang bermuatan positif (atom H protik pelarut) yang berada dalam sistem reaksi. Karbokation yang terbentuk kemudian diserang oleh ion hidrida yang dilepas oleh ion eugenolat membentuk 2-metoksi-4-propilfenol. Gambar 4 adalah pembentukan ion hidrida dari ion eugenol dalam suasana basa kuat dan suhu tinggi dan Gambar 5 adalah mekanisme reaksi pembentukan 2-metoksi-4-propilfenol dari eugenol. Ion eugenol akan sangat lebih mudah melepas hidrida dari pada melepas proton, sebab pelepasan proton oleh ion hidrida akan terbentuk dikarbonion ion eugenol, sedang Gambar 6 adalah mekanisme reaksi pembentukan 2-metoksi-4-propilfenol dari isoeugenol.

- Hidrida yang terbentuk di reaksi eugenol menjadi 2-metoksi-4-propilfenol (Gambar 4) akan menyerang glikol yang akan diikuti

pembentukan gas H₂ yang kemudian gas ini akan menyerang ion eugenolat atau ion isoeugenolat membentuk ion 2-metoksi-4-propilfenolat. Langkah reaksi ditunjukkan pada Gambar 7.

Dari beberapa kemungkinan langkah reaksi pembentukan 2-metoksi-4-propilfenol (Gambar 5, 6 dan 7), langkah reaksi seperti yang ditunjukkan pada gambar 6 adalah langkah reaksi yang paling memungkinkan karena ion isoeugenol distabilkan oleh resonansi. Penyerangan gas H₂ pada ikatan rangkap dua (gugus ena) sangat kecil kemungkinan terjadi karena reaksi dilakukan pada suhu tinggi, sehingga gas H₂ terbentuk akan cepat ke luar dari sistem reaksi.

Tahap awal untuk menentukan langkah reaksi pembentukan 2-metoksi-4-propilfenol adalah menentukan senyawa asal pembentuk 2-metoksi-4-propilfenol apakah dari eugenol, *cis*-isoeugenol ataukah dari *trans*-isoeugenol. Untuk menentukan senyawa asal pembentuk 2-metoksi-4-propilfenol dilakukan reaksi isomerisasi masing-masing terhadap eugenol, *cis*-isoeugenol, dan *trans*-isoeugenol dengan perlakuan yang sama yaitu suhu reaksi 150 °C dan 6 jam waktu reaksi. Hasil tiga percobaan ini disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1 Persentase kuantitas 2-metoksi-4-propilfenol sebagai hasil reaksi isomerisasi selama 6 jam pada suhu 150 °C, dalam media etilena glikol-KOH.

No.	Bahan awal dan persen kadar	2-Metoksi-4-propilfenol (%)
1.	Eugenol (99,89%)	1,53
2.	<i>Cis</i> -isoeugenol (74,85%)	3,74
3.	<i>Trans</i> -isoeugenol (92,92%)	3,69

Pada Tabel 1 terlihat bahwa 2-metoksi-4-propilfenol yang dihasilkan dari *cis*-isoeugenol jumlahnya relatif besar dibandingkan dari *trans*-isoeugenol, walaupun *cis*-isoeugenol yang direaksikan kadarnya lebih rendah (74,85%). Mengingat perbedaan persentase hasil sangat kecil kira-kira 0,05%, maka penentuan bahan asal belum dapat ditentukan apakah dari *cis*-isoeugenol atau dari *trans*-eugenol.

Pembentukan 2-metoksi-4-propilfenol dikontrol secara termodinamik. Oleh karena itu untuk menentukan isoeugenol yang mana apakah *cis*-isoeugenol atau *trans*-isoeugenol sebagai senyawa asal pembentuk 2-metoksi-4-propilfenol, dilakukan reaksi isomerisasi ulang terhadap *cis*- dan *trans*-isoeugenol pada suhu 165 °C. Hasil yang diperoleh disajikan pada Tabel 2. Dari Tabel 2 terlihat bahwa kuantitas 2-metoksi-4-propilfenol yang dihasilkan pada reaksi isomerisasi *cis*-isoeugenol lebih tinggi dibandingkan pada reaksi *trans*-isoeugenol. Perbedaan hasil sebagai 2-metoksi-4-propilfenol 2,78%. Dari data ini dapat menunjukkan bahwa senyawa asal pembentuk 2-metoksi-4-propilfenol adalah *cis*-isoeugenol.

Untuk menguji keterlibatan H protik pelarut pada mekanisme reaksi dilakukan reaksi isomerisasi dengan memvariasi kuantitas etilena glikol dan KOH. Hasil percobaan disajikan pada Tabel 3. Dari Tabel 3 diperoleh kesimpulan awal, semakin banyak kuantitas etilena glikol yang digunakan semakin mudah 2-metoksi-4-propilfenol terbentuk. Hal ini menunjukkan bahwa proses pembentukan 2-metoksi-4-propilfenol melibatkan atom H protik. Untuk mendukung adanya H protik yang terlibat dalam reaksi, dilakukan reaksi dengan cara memvariasi jumlah kuantitas KOH. Hasil percobaan disajikan pada Tabel 4. Tabel 4 memberikan keterangan bahwa pengurangan kuantitas etilena glikol dapat meningkatkan kuantitas 2-metoksi-4-propilfenol bila kuantitas KOH yang digunakan diturunkan.

Berdasarkan variasi jenis pelarut, jumlah pelarut etilena glikol dan jumlah KOH, diperoleh keterangan bahwa mekanisme pembentukan 2-metoksi-4-propilfenol melibatkan H protik pelarut.

Ditemukannya *cis*-isoeugenol sebagai senyawa asal pembentuk 2-metoksi-4-propilfenol, maka langkah reaksi diawali dengan pembentukan ion *cis*-isoeugenolat. Adanya pasangan elektron bebas pada gugus fenolat dapat menyebabkan terjadinya resonansi. Pasangan elektron yang terdapat pada C_β (i) akan menyerang atom hidrogen bermuatan relatif positif yang berasal dari etilena glikol membentuk zat antara (ii). Hasil resonansi zat antara (iii) akan diserang oleh ion hidrida membentuk ion 2-metoksi-4-propilfenolat seperti ditunjukkan pada Gambar 9. Selain H protik dari glikol, reaksi pembentukan 2-metoksi-4-propilfenol juga melibatkan ion hidrida. Adanya ion hidrida dalam reaksi ini dimungkinkan karena reaksi berlangsung pada suasana basa kuat, seperti reaksi Cannizzaro (reaksi pembentukan asam benzoat dan benzil alkohol dari benzaldehid dengan basa).

Tabel 2 2-Metoksi-4-propilfenol yang diperoleh pada reaksi isomerisasi pada suhu 165 °C selama 6 jam dalam media etilen glikol-KOH

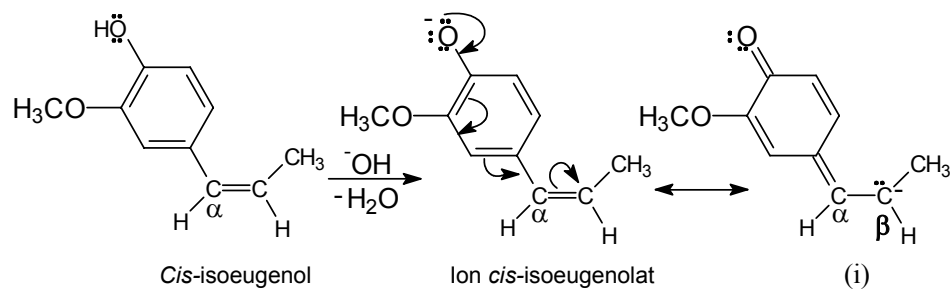
No	Bahan awal	2-Metoksi-4-propilfenol (%)
1.	<i>Cis</i> -isoeugenol (80,28%)	13,47
2.	<i>Trans</i> -isoeugenol (92,92%)	10,69

Tabel 3 Hubungan kuantitas etilen glikol (EG) dengan produk reaksi (2-metoksi-4-propilfenol). Kuantitas eugenol 9,4 gram dan KOH 10 gram, waktu reaksi 6 jam pada suhu 165 °C

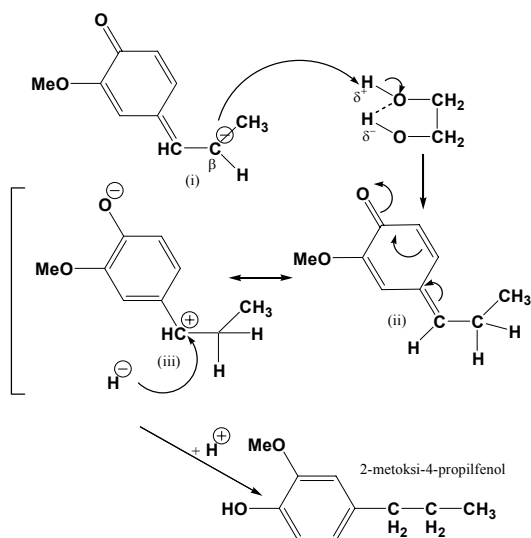
No	Etilena glikol (gram)	2-Metoksi-4-propilfenol (% konversi)
1	13	2,68
2	14	2,77
3	16	4,04
4	20	6,42
5	22	6,75
6	24	10,43
7	40	13,77

Tabel 4 Hubungan kuantitas KOH, kuantitas etilena glikol dengan kuantitas 2-metoksi - 4-propilfenol. Kuantitas *cis*-eugenol 9,4 gram, suhu reaksi 165 °C dan waktu reaksi 6 jam

No.	KOH (g)	Etilena glikol (g)	2-Metoksi-4-propilfenol (Konversi, %)
1.	10	20	6,46
2.	7	20	12,69
3.	5	15	19,69
4.	5	10	10,80
5.	4	10	30,78
6.	4	8	24,28



Gambar 8 Pembentukan C_{β} bermuatan negatif pada ion *cis*-isoegenolat



Gambar 9 Langkah reaksi pembentukan 2-metoksi-4-propilfenol

Peranan suhu dan waktu reaksi yang cukup lama sangat memungkinkan ion hidrida yang dilepas oleh ion eugenolat (Gambar 4) ikut berperan dalam mekanisme pembentukan 2-metoksi-4-propilfenol.

KESIMPULAN

1. Pelarut hidrogen protik berperan dalam reaksi pembentukan 2-metoksi-4-propilfenol, karena kuantitas 2-metoksi-4-propilfenol yang dihasilkan makin banyak oleh peningkatan kuantitas etilena glikol sebagai pelarut dan oleh berkurangnya kuantitas KOH sebagai reagensinya.
2. *Cis*-isoegenol adalah senyawa asal 2-metoksi-4-propilfenol dan mekanisme reaksi pembentukan 2-metoksi-4-propilfenol berlangsung melalui tahapan-tahapan reaksi. Pertama ion *cis*-isoegenolat mengalami resonansi hingga C_{β} pada gugus propenil dapat

bermuatan negatif. Kedua C_{β} yang bermuatan negatif akan menyerang atom H protik pada pelarut. Ketiga ion hidrida akan menyerang C_{α} . Ketersediaan H^+ diperoleh karena pengasaman 2-metoksi-4-propilfenol dapat terbentuk.

UCAPAN TERIMA KASIH

Diucapkan terima kasih kepada :

1. Proyek Pengkajian dan Penelitian Ilmu Dasar Direktorat Pembinaan Penelitian dan Pengabdian Pada Masyarakat Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan dan Kebudayaan yang telah memberikan bantuan biaya penelitian.
2. PT INDESSO AROMA di Purwokerto yang telah memberi eugenol, *cis*- dan *trans*-isoegenol dengan kadar tinggi sebagai bahan penelitian
3. Respati Tri Swasono, S.Si, Idi Wahyudi, S.Si dan Dr Asep Kadarohman anggota tim pelaksanaan penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

1. Lampman, G.M., Andrews, J., Bratz, W., Hassen, O., Kelley, K., Perry, D., and Ridgeway, A., 1977, *J. Chem. Educ.*, 54(12), 776 – 778
2. Lampman, G.M. and Sharpe, S.D., 1983, *J. Chem. Educ.*, 60(6), 503 - 504
3. Sastrohamidjojo, H., 1981, *A Study of Some Indonesian Essential Oils*, Disertasi, FMIPA UGM, Yogyakarta
4. Cerveny, L., Krejčíková, A., Marhoul, A., and Ruzicka, 1987, *Catal. Lett.* 33(2), 471 – 476
5. Peterson, T.H., Bryan, J.H., and Keevil, T.A., 1993, *J. Chem. Educ.*, 70(4), A96 - A98
6. Zucco, C., 1997, *Syn. Communic.* 27(24), 4335-43
7. Muchalal, M. dan Respati Tri Swasono, 1999, *Berkala Ilmiah MIPA*, IX (1), 48 – 56
8. Kadarohman, A., 2003, *Isomerisasi, Hidrogenasi Eugenol, dan Sintesis Turunan Kariofilena*, Disertasi, UGM, Yogyakarta.