

## SINTESIS ANTIOKSIDAN 4,6-DIALIL-2-METOKSIFENOL DARI ALIL EUGENOL MELALUI PENATAAN ULANG CLAISEN

Edi Suryanto<sup>1</sup> dan Chairil Anwar<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Kimia Fakultas MIPA UNSRAT Manado <sup>2</sup>Jurusan Kimia Fakultas MIPA UGM Yogyakarta

### ABSTRACT

**Suryanto, E. and C. Anwar. 2008. Synthesis of antioxidant 4,6-diallyl-2-methoxyphenol from allyl eugenol by Claisen rearrangement.**

*The objectives of this study was to synthesized 4,6-diallyl-2-methoxyphenol (DMP) from allyl eugenol by Claisen rearrangement. The reaction was carried out at temperature 170-200°C and the reaction time was 30 minutes. The synthesis of DMP by heating at 170-200°C for a certain period of time appears to be a fairly good and simple method. The synthesis compounds were elucidated by infrared (IR), nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H-NMR), and mass spectrometry (MS) techniques. Antioxidant activity evaluated the based on the heating of coconut oil. At higher temperatures of reaction the yield will be higher and at the reaction time 30 minutes will produce higher yield which was 59,19%. The gas chromatographic analysis showed that the purity of DMP was 96,45% The structure of 4,6-diallyl-2-methoxyphenol was identified by IR spectrometry which shows strong absorption at 3527 cm<sup>-1</sup> indicating hydroxyl group from the phenolic compound and <sup>1</sup>H NMR spectra showed that the number of protons of aromatic ring was two hydrogen while the mass spectrometry showed the molecular ion peak at m/z 204 as base peak and absence of peak at (M-41)<sup>+</sup> as the indicator of ally eugenol. The addition of DMP at concentration 200 ppm in coconut oil exhibited excellent inhibition of oxidation reaction more than BHT as control positive. The result concluded that 4,6-diallyl-2-methoxyphenol had antioxidant activity on heating of coconut oil at 80°C for 30 day.*

**Key words :** synthesis, allyl eugenol, 4,6-diallyl-2-methoxyphenol, phenolic group, antioxidant

### PENDAHULUAN

Eugenol merupakan senyawa fenolik yang memiliki beberapa gugus fungsi seperti alil, hidroksida dan metoksi. Dengan adanya gugus fungsi tersebut membuat senyawa eugenol dapat ditransformasikan menjadi beberapa senyawa turunan yang bermanfaat langsung atau menjadi bahan dasar untuk pembuatan senyawa lain. Beberapa turunan eugenol yang telah dilakukan adalah alkilasi, adisi, isomerasi, asetilasi, esterifikasi, polimerisasi, siklisasi monoeter dan sebagainya.

Penataan ulang Claisen (*Claisen Rearrangement*) didasari oleh penataan ulang sigmatropik, yaitu reaksi serentak dengan suatu atom atau gugus yang terpisah dari satu atom ke atom yang lain disepanjang sistem  $\pi$  terkonjugasi (Pine *et al.*, 1980; Ziegler, 1988). Claisen pertama kali mengamati senyawa alifatik dari etil O-alilasetoasetat yang didistilasi pada tekanan atmosfer dengan menambah senyawa ammonium klorida dan

diperoleh 2-alil-asetoasetat dengan rendemen 85% pada suhu 150-200°C (Tarbell, 1944).

Beberapa manfaat dari hasil sintesis penataan ulang Claisen adalah aplikasinya dalam sintesis organik terutama golongan senyawa aromatis yang mengandung senyawa fenolik, beberapa senyawa fenolik yang terjadi di alam telah disintesis melalui penataan ulang ini adalah o-eugenol, elemisin, diil apiol, dan 4-alil syringol. Elemisin dan 4-alil syringol banyak digunakan untuk flavor, obat-obatan, parfum, pasta gigi dan permen karet sedangkan diil apiol banyak digunakan sebagai bumbu masakan. Sloop (1995) telah melakukan sintesis 2-propenil sesamol melalui reaksi penataan ulang Claisen dari bahan dasar sesamol, suatu senyawa antioksidan alam yang diperoleh dari minyak sesamin dari tanaman wijen (*Sesaman indicum L*). Tujuan penelitian adalah untuk mensintesis senyawa 4,6-dialil-2-metoksifenol dari alil eugenol melalui reaksi penataan ulang Claisen dan menguji aktivitas antioksidan dalam sistem minyak.

## BAHAN DAN METODE

### Bahan dan Alat

Alil eugenol diperoleh dari laboratorium organik FMIPA UGM Yogyakarta dengan kemurnian 96,52%. Minyak kelapa diperoleh dari pasar lokal di Manado. Beberapa bahan kimia yang akan digunakan adalah petroleum eter, aseton, natrium hidroksida, natrium sulfat diperoleh dari MERCK (Darmstadt, Germany). Alat alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah satu set alat distilasi fraksinasi pengurangan tekanan, satu set alat refluks, evaporator Buchii, kromatografi Gas (Shimadzu GC-14B), spektrofotometer IR, (Shimadzu FTIR 8201 PC), spektrometer  $^1\text{H}$  NMR (JEOL, JNM-MY 60), kromatografi gas-Spektrometer massa, GC-MS (Shimadzu GC-17 A, OP-5000).

### Metode

#### Sintesis 4,6-dialil-2-metoksifenol melalui penataan ulang Claisen

Sebanyak 8,16 g (0,04 mol) alil eugenol dimasukkan ke dalam labu leher tiga berkapasitas 250 mL yang telah dilengkapi termometer dan seperangkat alat pendingin bola. Selanjutnya dipanaskan pada 170, 180, 190 dan 200°C selama 30, 60, 90, 120 dan 150 menit dan setiap interval waktu di atas diambil sampelnya dengan menggunakan pipet ukur setelah dingin ditambahkan 5 mL NaOH, selanjutnya di ekstrak dengan 2x5 mL petroleum eter, terbentuk lapisan atas (A-1) dan lapisan bawah (B-1). Kemudian lapisan (B-1) diasamkan dengan HCl 5 M sampai pH 2-3, lapisan atas (A-2) diambil dan lapisan bawah (B-2) diekstrak dengan

2x5 mL eter, terjadi lapisan atas (A-3) dan lapisan bawah (B-3). Lapisan (A-2) dan (A-3) digabungkan dan dicuci sampai netral dengan air kemudian dikeringkan dengan natrium sulfat anhidrous dan disaring. Fasa cair diuapkan pelarutnya dengan evaporator Buchi dan dianalisis dengan kromatografi gas (GC), infra merah (IR), resonansi magnetik inti ( $^1\text{H}$  NMR) dan kromatografi gas-spektrometer massa (GC-MS).

#### Penentuan aktivitas antioksidan pada minyak kelapa

Prosedurnya menurut metode Sherwin (1972), dimasukkan minyak tanpa antioksidan dan dengan antioksidan, masing-masing konsentrasi antioksidan sebanyak 200 ppm ke dalam gelas piala berkapasitas 100 mL tanpa tutup. Selanjutnya dimasukkan ke dalam oven dan dipanaskan pada temperatur 80°C selama 30 hari dan ditentukan angka peroksidanya menurut AOCS (1990).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Sintesis 4,6-dialil-2-metoksifenol

Reaksi penataan ulang Claisen menggunakan bahan dasar alil eugenol (96,52%), penataan ulang ini pertama dilakukan dengan merefluks selama 30 menit dengan variasi suhu reaksi (170, 180, 190, 200°C), sampel diambil dengan menggunakan pipet ukur sebanyak 1,5 ml. Kemudian optimasi kemurnian dianalisis dengan menggunakan kromatografi gas, adapun kemurnian hasil penataan ulang dapat dilihat pada Tabel 1 berikut ini:

**Tabel 1.** Hasil reaksi penataan ulang selama 30 menit dengan variasi suhu reaksi (X: hasil penataan ulang)

Suhu (°C)	Hasil reaksi penataan ulang Claisen (%)		Berat X (g)	Rendemen X (%)
	Alil eugenol	X		
170	45,64	52,49	1,28	15,69
180	24,25	73,26	2,81	34,44
190	12,59	85,59	4,34	53,17
200	25,53	90,62	4,83	59,19

Berdasarkan data di atas menunjukkan adanya hubungan kenaikan suhu dengan kemurnian dan rendemen, makin meningkat suhu reaksi makin besar kemurnian dan

rendemen yang diperoleh. Ini berarti bahwa reaksi penataan ulang Claisen sangat dipengaruhi oleh pemanasan reaksi, karena apabila suhu dinaikkan makin cepat

reaksinya, ini dapat dijelaskan sebagai berikut. Makin naik suhu reaksi akan menyebabkan energi tiap-tiap partikel alil eugenol akan makin besar pula. Akibatnya makin besar energi partikel maka pertikel-partikel akan makin besar kecepatan geraknya dan dengan makin besar kecepatan gerak partikel menyebabkan makin banyak tumbukan yang terjadi. Oleh karena itu, dengan jalan pemanasan sistim maka reaksi penataan ulang Claisen akan mendapatkan tambahan energi kinetik sehingga dapat melewati suatu keadaan transisi yang memiliki energi potensial yang cukup tinggi dari pada energi produk penataan ulang. Kenyataan ini membuktikan bahwa reaksi penataan ulang Claisen terhadap alil eugenol tidak dapat berlangsung pada suhu kamar, karena reaksi penataan ulang ini sangat membutuhkan energi tambahan dari luar dan energi itu diperoleh dengan cara

memanaskan sistim. Dari hasil berbagai suhu pemanasan sistim maka pemanasan pada suhu 200°C selama 30 menit diperoleh hasil terbesar dengan tingkat kemurnian 90,62% dan rendemen 59,19%.

Berdasarkan data ini diperoleh hasil yang sangat baik bila dilakukan pemanasan reaksi penataan ulang pada suhu lebih rendah. Karena pemanasan suhu tinggi diatas 200°C dapat mengakibatkan hasil reaksi samping atau terurainya zat yang diharapkan. Atas dasar itu maka pemanasan reaksi penataan ulang ini tidak dilakukan pada suhu di atas 200°C. Reaksi penataan ulang ini selanjutnya memvariasikan suhu refluks pada suhu 200 °C dengan waktu divariasi selama 30, 60, 90, 120 dan 150 menit, kemurniannya diperiksa dengan kromatografi gas, hasilnya adalah sebagai berikut :

**Tabel 2.** Hasil reaksi penataan ulang pada suhu 200°C dengan variasi waktu refluks (X: hasil penataan ulang)

Waktu (menit)	Hasil reaksi penataan ulang Claisen (%)	
	X	Alil eugenol
30	95,17	0,62
60	94,09	2,88
90	96,45	1,22
120	94,39	3,46
150	94,77	2,23

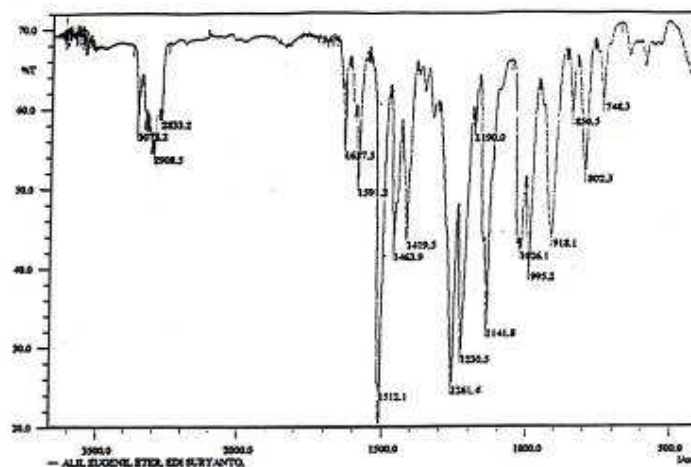
Hasil kromatogram pada suhu 200°C dengan waktu reaksi 30 menit mempunyai kemurnian 95,16% dan waktu retensi 12,39 diperkirakan senyawa hasil penataan ulang dan waktu retensi 11,32 menunjukkan alil eugenol sisa, sedangkan waktu retensi 12,37 dengan kemurnian 96,45% diperkirakan senyawa hasil penataan ulang dan waktu retensi 11,33 merupakan alil eugenol yang tersisa.

Berdasarkan hasil reaksi penataan ulang pada waktu 90 menit dengan tingkat kemurnian 96,45% selanjutnya dilakukan analisis dan identifikasi struktur kimia dengan kromatografi gas (GC), infra merah (IR), resonansi magnetik inti (<sup>1</sup>H NMR) dan kromatografi gas-spektrometer massa (GC-MS).

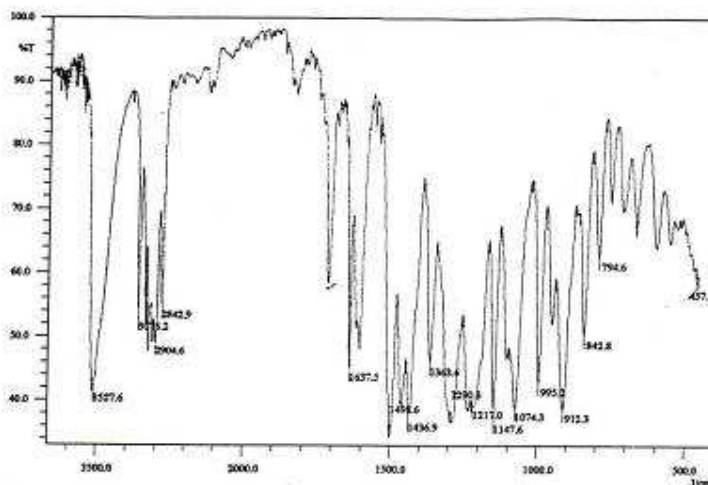
Hasil analisis IR senyawa hasil penataan ulang dapat dilihat pada Gambar 2. Analisis dengan IR berguna untuk mendapatkan keterangan tentang gugus-

gugus fungsi yang terdapat pada senyawa hasil penataan ulang. Uji gugus fungsi terhadap senyawa hasil sintesis penataan ulang dilakukan dengan spektrometer IR. Adapun yang dibandingkan adalah gugus fungsi antara alil eugenol (Gambar 1) dan hasil terutama gugus fungsi OH pada spektrum IR, pita kuat pada frekuensi 3527 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya gugus OH pada senyawa hasil sedangkan pada alil eugenol tidak muncul. Pita lemah dan tajam pada sekitar 3000-2800 cm<sup>-1</sup>, serapan menunjukkan adanya gugus alkyl sehingga pita pada daerah ini mengandung gugus metilen (-CH<sub>2</sub>-) dan gugus metil (-CH<sub>3</sub>-). Spektrum renggang C-H 3076 cm<sup>-1</sup> menunjukkan kemungkinan adanya Ar-H senyawa aromatis. Hal ini didukung oleh pita kuat dan tajam pada frekuensi 1500 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan retangan gugus C=C aromatis. Sedangkan serapan disekitar 1300-1200 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya gugus C-O

dari ester dimana pita pada frekuensi ini merupakan karakteristik untuk aril ester.



Gambar 1. Spektrum IR senyawa alil eugenol



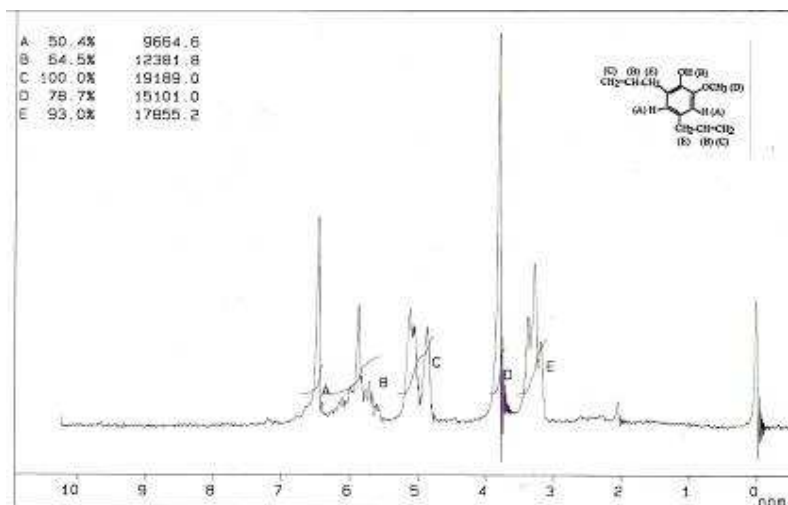
Gambar 2. Spektrum IR senyawa X dari hasil penataan ulang Claisen

Spektra resonansi magnetik inti senyawa X dalam pelarut  $\text{CDCl}_3$  disajikan pada Gambar 3. Spektra senyawa X menunjukkan 5 jenis proton dengan jumlah keseluruhan 15 buah. Senyawa X memberikan serapan pada pergeseran kimia antara  $\delta$  6,45 ppm, menunjukkan adanya serapan khas proton aromatik. Pergeseran kimia pada daerah 3,76 ppm merupakan serapan khas proton  $-\text{OCH}_3$  (Silverstein *et al.*, 1991). Singal singlet melebar dengan harga pergeseran kimia 5,70 ppm dengan satu atom hidrogen diduga berasal dari atom hidrogen yang terikat pada gugus hidroksi. Doblet pada pergeseran kimia pada  $\delta$  4,82 ppm merupakan serapan khas dari olefin dengan integrasi yang relatif

ekuivalen pada satu proton. Hasil analisis  $^1\text{HMR}$  disajikan pada Tabel 2.

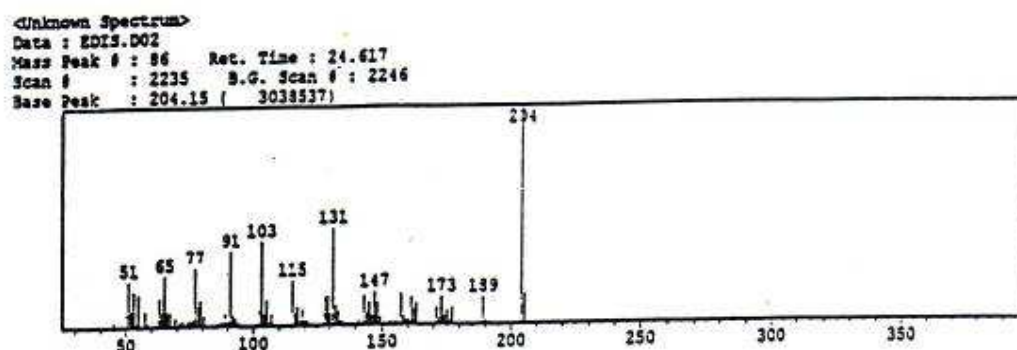
**Tabel 2.** Analisis spektrum  $^1\text{H}$  NMR senyawa X dari hasil reaksi penataan ulang

No.	( $\delta$ )	Pemecahan	Intensitas	Gugus
1	6,45	multiplet	2	H-Ar
2	5,79	multiplet	1	-CH=
3	5,70	singlet	1	O-H
4	4,82	doublet	4	=CH <sub>2</sub>
5	3,76	singlet	3	O-CH <sub>3</sub>
6	3,31	doublet	4	-CH <sub>2</sub> -

**Gambar 3.** Spektrum NMR senyawa X dari hasil penataan ulang Claisen

Analisis spektrometer massa (MS) bertujuan untuk menentukan massa molekul yang dilihat dari fragmentasi yang terjadi. Hasil spektroskopi senyawa X (Gambar 4) menunjukkan puncak ion molekul ( $\text{M}^+$ ) pada  $m/z$  204. Puncak ion molekul  $m/z$  204 diperkirakan adalah 4,6-dialil-2-metoksifenol

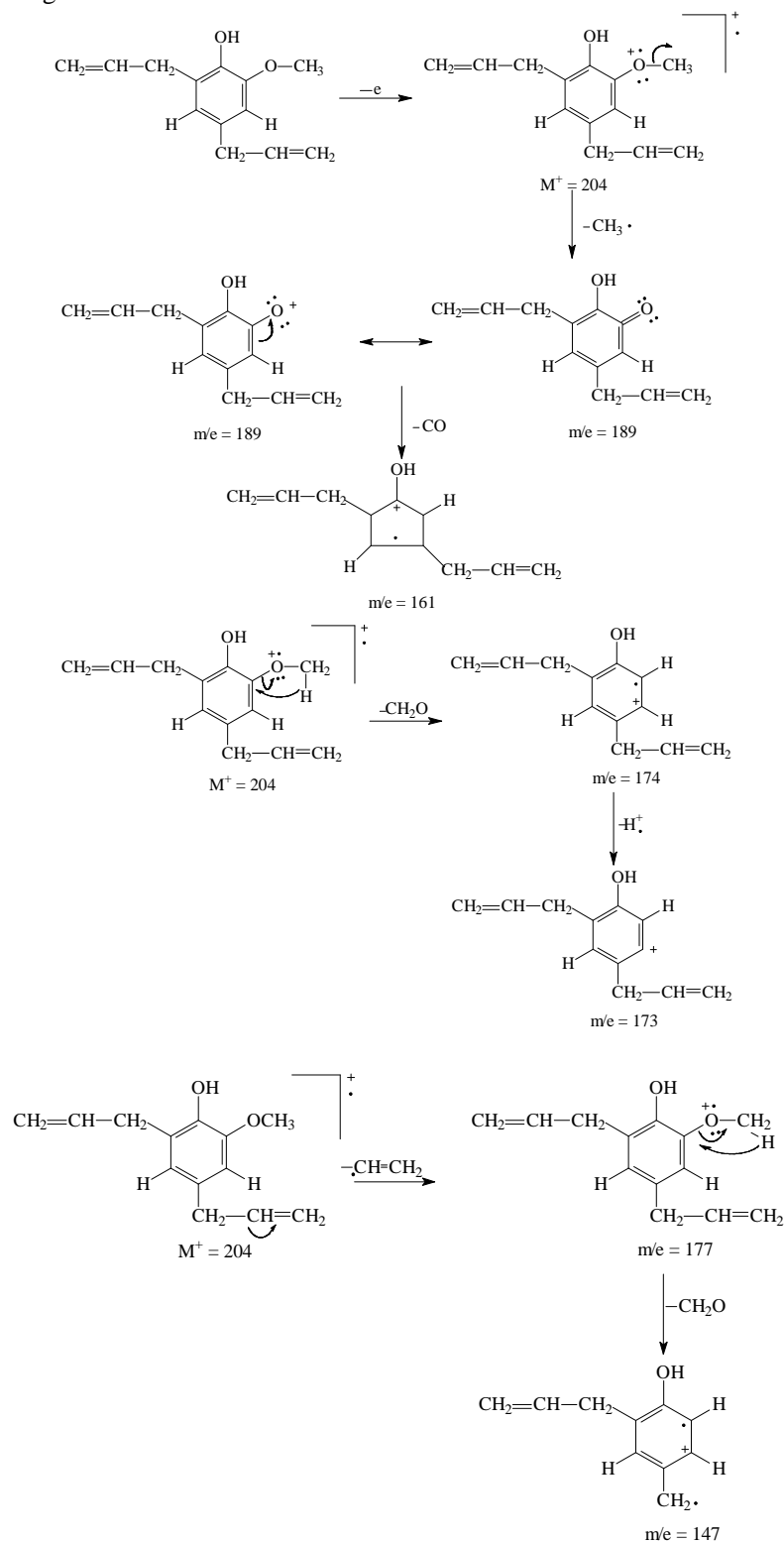
ini dibuktikan pada puncak dasarnya, yaitu 204, spektrum massanya adalah sebagai berikut: Lepasnya  $\text{CH}_3$  (M-15) menghasilkan pecahan dengan  $m/z$  189 yang distabilkan oleh resonansi, pecahan  $m/z$  189 mengalami pecahan lanjut menghasilkan  $m/z = 161$ .

**Gambar 4.** Spektrum massa senyawa X dari hasil penataan ulang Claisen

Kemudian lepasnya  $\text{CH}_2\text{O}$  (M-30) menghasilkan fragmen  $m/z$  174 dan  $m/z$  173 yang diperoleh setelah lepasnya  $m/z$  1 dari

$\text{H}^+$  dan lepasnya  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  (M-27) menghasilkan ion molekul  $m/z$  177 dan puncak  $m/z$  147 diperoleh setelah lepasnya  $-\text{CH}_2\text{O}$  (M-30) dari pecahan  $m/z$  177. Adapun

hasil fragmentasi ion molekul senyawa X dapat ditulis sebagai berikut:



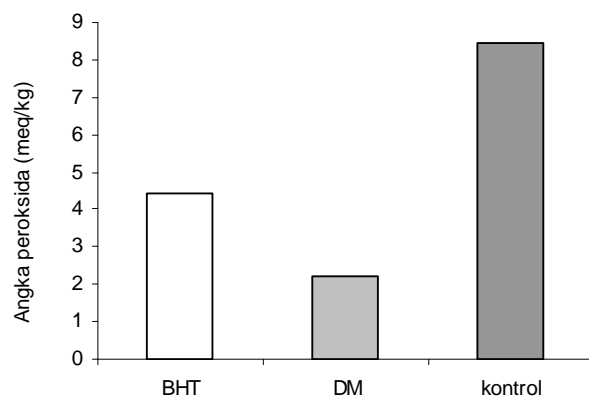
Berdasarkan hasil spektroskopi IR,  $^1H$ -NMR dan MS serta penelusuran pustaka, maka senyawa X yang berupa minyak

berwarna kuning kemungkinan struktur kimia senyawa 4,6-dialil-2-metoksifenol

### Aktivitas antioksidan 4,6-dialil-2-metoksifenol pada minyak kelapa

Pengaruh 200 ppm 4,6-dialil-2-metoksifenol pada minyak kelapa dilakukan dengan cara mengukur perubahan angka peroksida minyak. Dari perubahan angka peroksida ini dapat diketahui tingkat kerusakan minyak. Perubahan angka peroksida minyak kelapa dengan

penambahan 200 ppm 4,6-dialil-2-metoksifenol disajikan pada Gambar 5. Dari gambar tersebut terlihat bahwa minyak kelapa yang diberi 4,6-dialil-2-metoksifenol dan disimpan pada suhu 80 °C selama 30 hari mempunyai angka peroksida sebesar 2,20 meq/kg, sedangkan minyak kelapa tanpa penambahan 4,6-dialil-2-metoksifenol adalah 8,40 meq/kg.



**Gambar 5.** Aktivitas antioksidan 4,6-dialil-2-metoksifenol pada minyak kelapa pada suhu 80 °C selama 30 hari (BHT: tertbutylated hydroxy toluene, DMP: 4,6-dialil-2-metoksifenol)

Hasil ini menunjukkan bahwa 4,6-dialil-2-metoksifenol mampu menghambat kerusakan minyak kelapa pada suhu 80 °C selama 30 hari. Hal ini ditandai dengan angka peroksida minyak kelapa yang lebih rendah daripada kontrol. Menurut Pokorny *et al.* (2003) kecepatan oksidasi lemak yang dibiarkan di udara bertambah dengan kenaikan suhu dan berkurang dengan penurunan suhu. Apabila dibandingkan dengan BHT sebagai kontrol positif menunjukkan bahwa 4,6-dialil-2-metoksifenol lebih efektif menghambat kerusakan minyak kelapa. Hal ini mungkin disebabkan kedua senyawa ini berbeda sifat kepolarannya setelah berada di dalam minyak kelapa, walaupun keduanya sama-sama non polar. Dengan demikian, 4,6-dialil-2-metoksifenol lebih efektif bereaksi dengan radikal bebas dari asam-asam lemak tidak jenuh dengan cara melepaskan atom hidrogen dari gugus hidroksi membentuk radikal fenoksi dan distabilkan oleh efek resonansi.

### KESIMPULAN

Senyawa 4,6-dialil-2-metoksifenol dapat disintesis melalui reaksi penataan ulang Claisen pada suhu 200°C dengan waktu reaksi selama 90 menit dengan tingkat kemurnian 96,45%. Lamanya waktu dan suhu reaksi sangat berpengaruh terhadap terbentuknya 4,6-dialil-2-metoksifenol melalui reaksi penataan ulang Claisen. Uji aktivitas antioksidan dalam sistem minyak memberikan hasil bahwa senyawa 4,6-dialil-2-metoksifenol dari hasil penataan ulang Claisen mempunyai aktivitas antioksidan.

### DAFTAR PUSTAKA

- AOCS, 1990. *Official and Tentative Methods*. American Oil Chemists Society, Champaign, IL.
- Pine, S.H., J.B. Hendrickson, D.J. Cram dan G.S. Hammond. 1980. *Organic Chemistry*. McGraw-Hill Inc., New York.
- Pokorny, J., N. Yanishlieva dan M. Gordon. 2001. *Antioxidant in Food: Practical Application*. CRC Press, Boca Raton.

- Sherwin, E.R. 1972. Antioxidant for Food Fat and Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 49: 468-472.
- Silverstein, R.M., G.C. Bassler dan T.C. Morrill. 1991. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley and Sons, Inc. New York.
- Sloop, J.C. 1995. Microscale Synthesis of The Natural Products Carponone and Piperine. *J. Chem. Educ.* 72: 25-26.
- Tarbell, D.S., 1944, The Claisen Rearrangement, *Organic Reaction*. 2: 2-47.
- Ziegler, F.E. 1988. The Thermal, Aliphatic Claisen Rearrangement. *Chem. Rev.* 88: 1423-1424.