

TELAAH JEJAK REAKSI KOMPLEKS ISOMERISASI EUGENOL ^{*)}

Oleh:

Asep Kadarohman (Pendidikan Kimia FPMIPA IKIP Bandung)

Hardjono Sastrohamidjojo (Kimia FMIPA UGM)

M. Muchalal (Kimia FMIPA UGM)

Abstrak

Cis-isoeugenol, *trans*-isoeugenol, dan 2-metoksi-4-propilfenol adalah produk reaksi isomerisasi eugenol dengan katalis basa dalam pelarut etilena glikol.

Untuk mempelajari jejak reaksi kompleks isomerisasi eugenol telah dilakukan reaksi isomerisasi masing-masing terhadap eugenol, *cis*-isoeugenol dan *trans*-isoeugenol yang mempunyai kemurnian tinggi dengan variasi suhu dan lama waktu reaksi. Hasil reaksi dianalisis dengan alat GC dan GC-MS.

Dari data yang diperoleh ditemukan, *cis*-isoeugenol berasal dari eugenol, *trans*-isoeugenol dan 2-metoksi-4-propilfenol berasal dari Eugenol. Reaksi *Cis*-isoeugenol menjadi *cis*-isoeugenol dan *Trans*-isoeugenol menjadi *trans*-isoeugenol merupakan reaksi satu arah, sedangkan reaksi *cis*-isoeugenol menjadi *trans*-isoeugenol merupakan reaksi kesetimbangan.

Kata kunci: Eugenol, isoeugenol, 2-metoksi-4-propilfenol

*) Makalah Seminar Nasional Kimia Organik di Hotel Jayakarta Yogyakarta September 1999

STUDY OF THE COMPLEX REACTION PATHWAY OF EUGENOL ISOMERIZATION

By:

Asep Kadarohman (Chemistry Educ. Dept. of FPMIPA IKIP Bandung)

Hardjono Sastrohamidjojo (Chemistry Dept. of FMIPA UGM)

M. Muchalal (Chemistry Dept. of FMIPA UGM)

Abstract

Cis-isoeugenol, *trans*-isoeugenol, and 2-methoxy-4-propylphenol were products of eugenol isomerization reaction with base catalyst in ethylene glycol solvent.

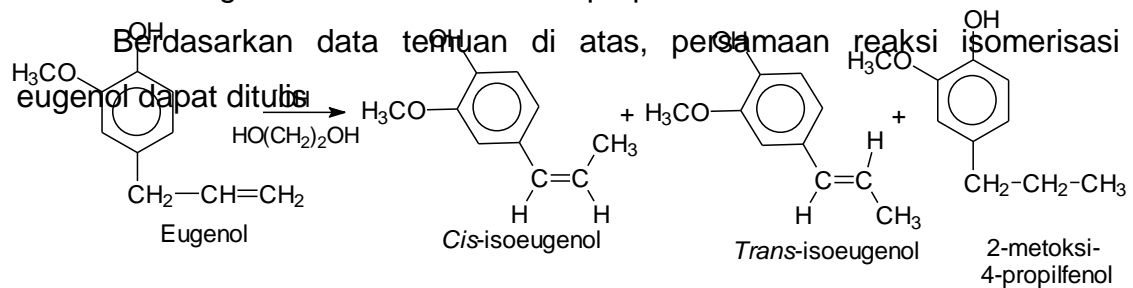
To study the complex reaction pathway of eugenol isomerization, it has been carried out isomerization reaction to eugenol, *cis*-isoeugenol, and *trans*-isoeugenol respectively those have high purity. The reaction product was analyzed by GC and GC-MS.

From the data that was obtained, it was found *cis*-isoeugenol came from eugenol, *trans*-isoeugenol and 2-methoxy-4-propylphenol came from *cis*-isoeugenol. Eugenol reaction to *cis*-isoeugenol and *cis*-isoeugenol reaction to 2-methoxy-4-propylphenol were irreversible whereas *cis*-isoeugenol reaction to *trans*-isoeugenol was reversible.

Key words: Eugenol, isoeugenol, 2-methoxy-4-propylphenol

PENGANTAR

Sastrohamidjojo (1981) mengemukakan reaksi isomerisasi eugenol menghasilkan *cis*- dan *trans*-isoeugenol dengan perbandingan *cis/trans* semakin kecil dengan bertambah lamanya waktu reaksi. Kadarohman (1994) menemukan senyawa X sebagai hasil samping pada reaksi isomerisasi eugenol dalam suasana basa dengan pelarut etilena glikol yang jumlahnya semakin banyak dengan makin lama waktu dan tingginya suhu reaksi. Muchalal, dkk. (1999) mengemukakan senyawa X hasil samping reaksi isomerisasi eugenol adalah 2-metoksi-4-propilfenol.

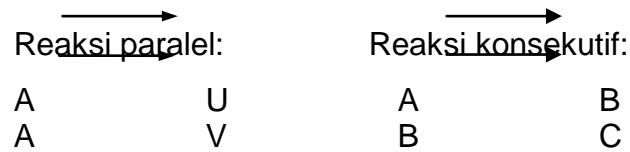


Kromatogram hasil reaksi isomerisasi eugenol pada suhu 150°C selama 6 jam ditunjukkan pada gambar 1.

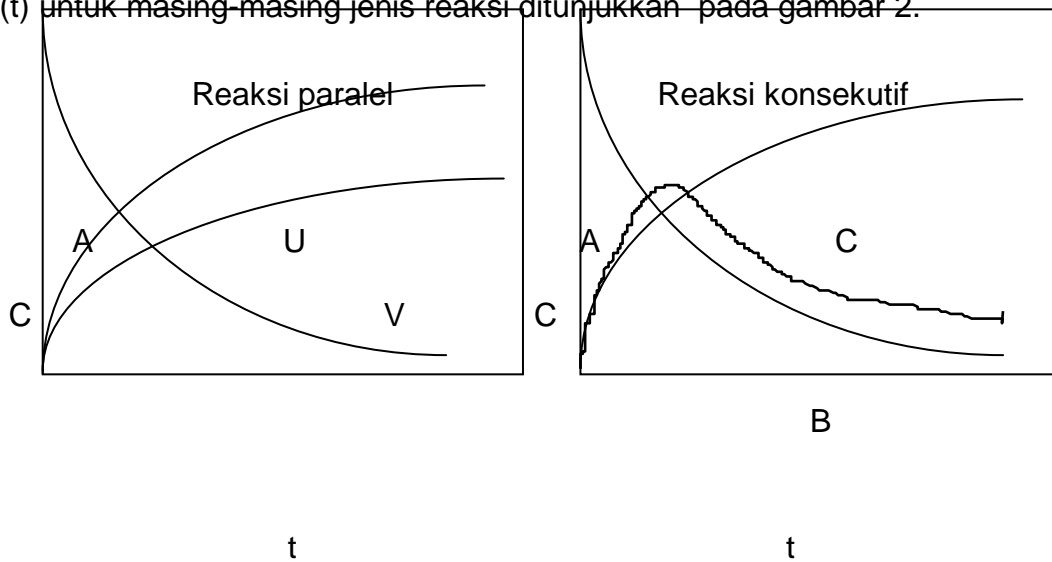
Gambar 1. Kromatogram hasil reaksi isomerisasi eugenol pada suhu 150°C selama 6 jam

Peterson *et.al.* (1993) dan Kadarohman (1994) mengemukakan bahwa reaksi isomerisasi eugenol termasuk reaksi pseudo tingkat satu.

Frost dan Pearson (1961) mengemukakan secara umum ada dua jenis reaksi kompleks yaitu reaksi paralel dan reaksi konsekutif.



Untuk reaksi tingkat satu, grafik hubungan konsentrasi (C) terhadap waktu (t) untuk masing-masing jenis reaksi ditunjukkan pada gambar 2.



Gambar 2. Pengaruh waktu terhadap konsentrasi hasil reaksi

Dihasilkannya tiga jenis produk pada reaksi isomerisasi eugenol, maka ada tiga kemungkinan jejak reaksi kompleks isomerisasi eugenol yaitu paralel, konsekutif atau gabungan paralel dan kosekutif.

Untuk menentukan jejak reaksi kompleks isomerisasi eugenol dilakukan reaksi isomerisasi masing-masing terhadap eugenol, *cis*-isoeugenol dan *trans*-isoeugenol yang mempunyai kemurnian tinggi dengan variasi suhu dan lama waktu reaksi. Hasil reaksi dianalisis dengan alat GC dan GC-MS.

PERCOBAAN

Bahan. Eugenol, *cis*-isoeugenol kadar tinggi, dan *trans*-isoeugenol berasal dari PT Indesso Aroma. Etilena glikol, KOH, HCl, dietileter, dan vaselin untuk vakum berasal dari Merck.

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

Jalannya percobaan. Sepuluh gram KOH dan 40 mL etilena glikol dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang telah dilengkapi termometer dan seperangkat alat distilasi pengurangan tekanan. Campuran diaduk dan dipanaskan sampai semua basa larut. Setelah dingin, 9,4 gram eugenol ditambahkan ke dalam larutan. Campuran diaduk dan dipanaskan dengan menggunakan penangas minyak hingga suhu sistem 125°C. Distilat yang keluar (air) ditampung. Sistem reaksi dilanjutkan dengan direfluks. Campuran dipanaskan dengan menggunakan penangas minyak hingga suhu 150°C selama 6 jam. Campuran didinginkan dan diencerkan dengan 100 mL akuades, kemudian diasamkan hingga pH 2-3 dengan HCl 25%. Campuran diekstrak dengan dietil eter, dinetralkan kemudian dikeringkan dengan MgSO₄ anhidrous. Hasil yang diperoleh disaring dan pelarut diuapkan dengan menggunakan evaporator Buchi. Residu yang diperoleh dianalisis dengan GC dan GC-MS.

Mengulangi percobaan:

- Isomerisasi terhadap *cis*-isoeugenol kadar tinggi
- Isomerisasi terhadap *trans*-isoeugenol kadar tinggi
- Isomerisasi dengan variasi suhu dan waktu

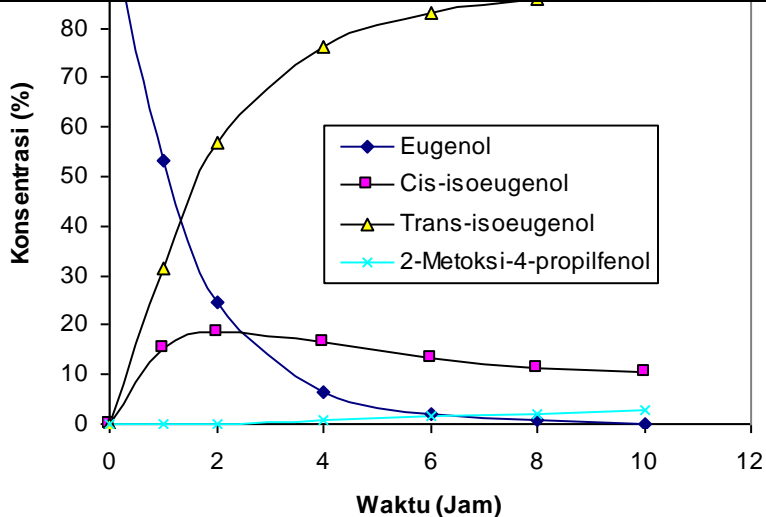
HASIL DAN PEMBAHASAN

Seperti dikemukakan oleh Frost dan Pearson (1961), sebagai tahap awal dalam menentukan jejak reaksi kompleks, dilakukan reaksi isomerisasi

eugenol pada suhu 150°C dengan variasi lama waktu reaksi. Data hasil reaksi isomerisasi eugenol disajikan pada tabel 1 dan gambar 3.

Tabel 1. Perbandingan komponen utama hasil reaksi isomerisasi eugenol variasi waktu pada suhu 150°C

No.	Waktu (Jam)	Konsentrasi (%)			
		Eugenol	<i>Cis</i> -isoeugenol	<i>Trans</i> -isoeugenol	2-Metoksi-4-propilfenol
1.	0	100.00	0.00	0.00	0.00
2.	1	53.32	15.17	31.51	0.00
3.	2	24.54	18.61	56.85	0.00
4.	4	6.59	16.56	76.04	0.81
5.	6	2.11	13.21	83.15	1.53
6.	8	0.74	11.13	85.95	2.19
7.	10	0.00	10.29	86.87	2.84



Gambar 3. Pengaruh waktu terhadap komponen utama hasil reaksi isomerisasi eugenol pada suhu 150°C

Gambar 3 menunjukkan pada reaksi isomerisasi eugenol suhu 150°C, jumlah eugenol berkurang, jumlah *cis*-isoeugenol mula-mula naik kemudian berkurang, jumlah *trans*-isoeugenol dan 2-metoksi-4-propilfenol terus bertambahnya waktu reaksi. Hal ini menunjukkan kemungkinan ada dua jenis reaksi kompleks yang terjadi, yaitu reaksi konsekutif yang ditandai oleh jumlah *cis*-isoeugenol yang dihasilkan mula-mula naik kemudian berkurang, dan

reaksi paralel yang ditandai oleh adanya dua jenis produk (*trans*-isoeugenol dan 2-metoksi-4-propilfenol) yang jumlahnya terus bertambah dengan makin lama reaksi.

Berkurangnya jumlah *cis*-isoeugenol pada waktu reaksi setelah 2 jam, menimbulkan pertanyaan apakah *cis*-isoeugenol berubah menjadi *trans*-isoeugenol atau 2-metoksi-4-propilfenol, atau menjadi *trans*-isoeugenol dan 2-metoksi-4-propilfenol. Untuk menentukan jejak reaksi ini, telah dilakukan reaksi isomerisasi terhadap *cis*-isoeugenol dengan kadar tinggi (74,85%) pada kondisi yang sama dengan reaksi isoemerisasi eugenol. Data hasil percobaan ditunjukkan pada tabel 2.

Tabel 2. Perbandingan komponen penyusun isoeugenol sebelum dan sesudah reaksi pada kondisi yang sama dengan reaksi isomerisasi eugenol

No.	Komponen	Isoeugenol (%)	
		Sebelum reaksi	Sesudah reaksi
1.	Eugenol	5,37	2,25
2.	2-Metoksi-4-propilfenol	0,60	3,77
3.	<i>Cis</i> -isoeugenol	74,85	11,05
4.	<i>Trans</i> -isoeugenol	18,73	82,37

Tabel 2 menunjukkan perubahan yang paling berarti pada sebelum dan sesudah reaksi yaitu perubahan jumlah *cis*- dan *trans*-isoeugenol. Jumlah *cis*-isoeugenol berubah dari 74,85% menjadi 11,05% (berkurang 63,80%) sedangkan jumlah *trans*-isoeugenol berubah dari 18,73% menjadi 82,37% (bertambah 63,64%). Kalau dicermati, bertambahnya *trans*-isoeugenol 63,64% tidak mungkin semuanya berasal dari eugenol yang berkurang hanya 3,12%. Data ini menunjukkan bahwa senyawa asal yang membentuk *trans*-isoeugenol adalah *cis*-isoeugenol. Hal ini menunjukkan bahwa perubahan eugenol menjadi *cis*- dan *trans*-isoeugenol adalah reaksi konsekutif.

Eugenol *Cis*-isoeugenol *Trans*-isoeugenol

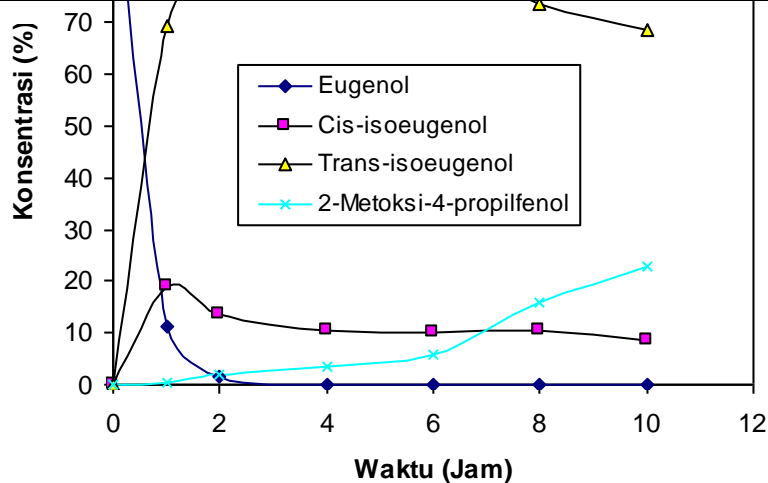
Tabel 2 belum dapat memberikan informasi senyawa apakah yang menghasilkan 2-metoksi-4-propilfenol, apakah dari eugenol atau dari

isoeugenol, karena perbedaan perubahan jumlahnya relatif rendah yaitu 3,17% untuk 2-metoksi-4-propilfenol dan 3,12% untuk eugenol.

Kadarohman (1994) mengemukakan jumlah 2-metoksi-4-propilfenol yang dihasilkan semakin banyak dengan makin tinggi suhu dan lama reaksi. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi pembentukan 2-metoksi-4-propilfenol dikontrol secara termodinamik (Hine, 1962; Issacs, 1969). Oleh karena itu untuk menentukan senyawa asal pembentuk 2-metoksi-4-propilfenol dilakukan isomerisasi eugenol pada suhu yang lebih tinggi (160°C). Data hasil percobaan isomerisasi eugenol pada suhu 160°C disajikan pada tabel 3 dan gambar 4.

Tabel 3. Perbandingan komponen utama hasil reaksi isomerisasi eugenol variasi waktu pada suhu 160°C

No.	Waktu (jam)	Konsentrasi (%)			
		Eugenol	<i>Cis</i> -isoeugenol	<i>Trans</i> -isoeugenol	2-Metoksi-4-propilfenol
1.	0	100.00	0.00	0.00	0.00
2.	1	11.22	18.8	69.49	0.48
3.	2	1.48	13.53	83.03	1.96
4.	4	0.00	10.38	86.12	3.50
5.	6	0.00	10.12	84.02	5.86
6.	8	0.00	10.38	73.70	15.92
7.	10	0.00	8.43	68.63	22.93



Gambar 4. Pengaruh waktu terhadap komponen utama hasil reaksi isomerisasi eugenol pada suhu 160°C

Berbeda dengan gambar 3, gambar 4 menunjukkan pada reaksi isomerisasi eugenol suhu 160°C, jumlah eugenol berkurang, jumlah *cis*-isoeugenol mula-mula naik kemudian berkurang, jumlah *trans*-isoeugenol mula-mula naik, konstan kemudian berkurang sedangkan jumlah 2-metoksi-4-propilfenol terus bertambah dengan makin lama waktu reaksi. Data yang perlu dicermati adalah pada waktu reaksi mulai 6 jam, yaitu adanya penurunan jumlah *trans*-isoeugenol yang cukup tajam yang diikuti dengan kenaikan jumlah 2-metoksi-4-propilfenol yang cukup tajam juga. Data ini menimbulkan pertanyaan apakah ada transformasi dari *trans*-isoeugenol menjadi *cis*-isoeugenol, atau menjadi 2-metoksi-4-propilfenol.

Dari gambar 4 ada dua kemungkinan arah berlangsungnya reaksi, yaitu

1. *Cis*-isoeugenol *Trans*-isoeugenol 2-Metoksi-4-propilfenol
2. *Cis*-isoeugenol *Trans*-isoeugenol

2-Metoksi-4-propilfenol

Gambar 4, walaupun belum memberi informasi yang jelas, tetapi telah dapat memberikan dugaan bahwa 2-metoksi-4-propilfenol berasal dari isoeugenol.

Dukungan terhadap kemungkinan 2-metoksi-4-propilfenol berasal dari isoeugenol juga ditunjukkan oleh hasil reaksi isomerisasi masing-masing terhadap eugenol, *cis*-isoeugenol, dan *trans*-isoeugenol pada suhu 150°C selama 6 jam. Data hasil percobaan yang dimaksud disajikan pada tabel 4.

Tabel 4. Perbandingan jumlah 2-metoksi-4-propilfenol hasil reaksi isomerisasi pada suhu 150°C selama 6 jam

No.	Pereaksi	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

Tabel 4 menunjukkan bahwa 2-metoksi-4-propilfenol yang dihasilkan dari *cis*-isoeugenol jumlahnya relatif besar dibandingkan dengan yang dihasilkan dari *trans*-isoeugenol, walaupun *cis*-isoeugenol yang direaksikan kadarnya lebih rendah (74,85%). Tetapi karena perbedaannya sangat kecil (0,05%), maka secara pasti belum dapat ditentukan senyawa isoeugenol yang mana sebagai pembentuk 2-metoksi-4-propilfenol.

Pembentukan 2-metoksi-4-propilfenol dikontrol secara termodinamik. Oleh karena itu untuk menentukan jenis isoeugenol pembentuk 2-metoksi-4-propilfenol, dilakukan reaksi isomerisasi terhadap *cis*- dan *trans*-isoeugenol pada suhu yang lebih tinggi (165°C). Data yang diperoleh disajikan pada tabel 5.

Tabel 5. Perbandingan jumlah 2-metoksi-4-propilfenol hasil reaksi isomerisasi pada suhu 165°C selama 6 jam

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

Tabel 5 menunjukkan bahwa 2-metoksi-4-propilfenol yang dihasilkan pada reaksi isomerisasi *cis*-isoeugenol lebih tinggi dibandingkan dengan pada reaksi *trans*-isoeugenol dengan perbedaan 2,78%. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa asal pembentuk 2-metoksi-4-propilfenol adalah *cis*-isoeugenol. Dengan demikian reaksi pembentukan 2-metoksi-4-propilfenol merupakan reaksi konsekutif dari eugenol dan paralel dari *cis*-isoeugenol terhadap *trans*-isoeugenol.

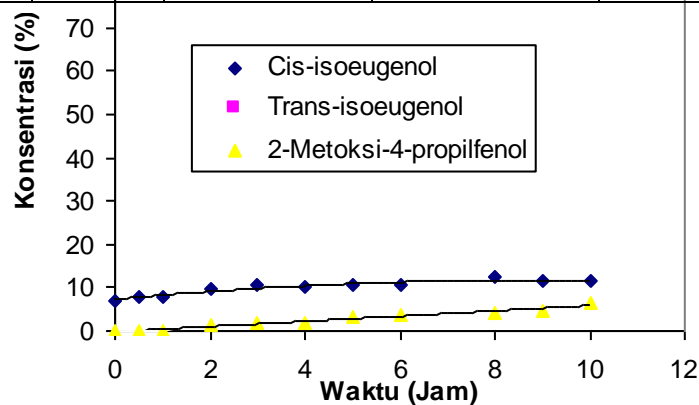
Gambar 4 menunjukkan pada reaksi isomerisasi eugenol suhu 160°C setelah waktu reaksi 6 jam jumlah *trans*-isoeugenol berkurang, dan dari data percobaan ditemukan bahwa pembentukan 2-metoksi-4-propilfenol berasal dari *cis*-isoeugenol. Berdasarkan data ini, diduga *trans*-isoeugenol dapat berubah menjadi *cis*-isoeugenol, sehingga reaksi perubahan *cis*- menjadi *trans*-isoeugenol merupakan reaksi kesetimbangan.

Untuk menguji kebenaran dugaan ini telah dilakukan pula reaksi isomerisasi terhadap *trans*-isoeugenol pada suhu 150°C dengan waktu reaksi yang divariasikan. Data hasil percobaan disajikan pada tabel 6 dan gambar 5.

Tabel 6 dan gambar 5 menunjukkan bahwa jumlah *trans*-isoeugenol berkurang, jumlah *cis*-isoeugenol bertambah kemudian berkurang dan jumlah 2-metoksi-4-propilfenol terus bertambah dengan makin lamanya waktu reaksi. Keadaan ini menunjukkan bahwa *trans*-isoeugenol dapat berubah menjadi *cis*-isoeugenol. Dengan demikian reaksi perubahan *cis*-menjadi *trans*-isoeugenol merupakan reaksi kesetimbangan.

Tabel 6. Perbandingan komponen utama hasil reaksi isomerisasi *trans*-isoeugenol variasi waktu pada suhu 150°C

No.	Waktu (jam)	Konsentrasi (%)			
		Eugenol	<i>Cis</i> -isoeugenol	<i>Trans</i> -isoeugenol	2-Metoksi-4-propilfenol
1.	0	0	7,08	92,92	0
2.	0,5	0	7,94	91,88	0
3.	1	0	7,70	91,42	0,06
4.	2	0	9,92	88,94	1,20
5.	3	0	10,42	87,52	2,06
6.	4	0	10,28	87,67	2,04
7.	5	0	10,74	86,22	3,04
8.	6	0	10,43	85,88	3,69
10.	8	100	12,29	83,54	4,10
11.	9	90	11,77	83,51	4,72
12.	10	80	11,73	81,66	6,61



Gambar 5. Pengaruh waktu terhadap komponen utama hasil reaksi isomerisasi *trans*-isoeugenol pada suhu 150°C

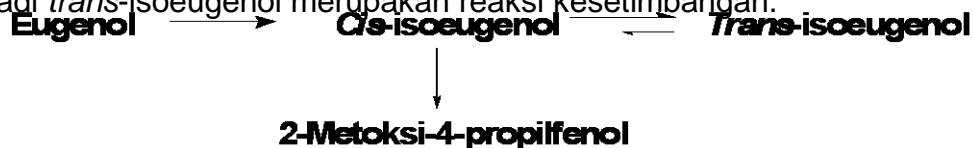
Berdasarkan data temuan di atas, maka arah berlangsungnya reaksi dari *cis*-isoeugenol menjadi *trans*-isoeugenol dan 2-metoksi-4-propilfenol adalah

Cis-isoeugenol *Trans*-isoeugenol

2-Metoksi-4-propilfenol

KESIMPULAN

Jejak reaksi isomerisasi eugenol merupakan gabungan antara reaksi paralel dan reaksi konsekutif. *Cis*-isoeugenol berasal dari eugenol, *trans*-isoeugenol dan 2-metoksi-4-propilfenol berasal dari *cis*-isoeugenol. Reaksi eugenol menjadi *cis*-isoeugenol dan reaksi *cis*-isoeugenol menjadi 2-metoksi-3-propilfenol merupakan reaksi satu arah, sedangkan reaksi *cis*-isoeugenol menjadi *trans*-isoeugenol merupakan reaksi kesetimbangan.



UCAPAN TERIMA KASIH

- PT INDESSO AROMA di Purwokerto yang telah memberi eugenol, *cis*- dan *trans*-isoeugenol dengan kadar tinggi sebagai bahan penelitian
- Saudara Idi Wahyudi yang telah membantu pelaksanaan penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

- Frost, A.A. and Pearson, R.G., 1961, *Kinetics and Mechanism, A Study of Homogeneous Chemical Reaction*, 2nd Ed., John Wiley, New York
- Hine, J., 1962, *Physical Organic Chemistry*, Second ed., McGraw-Hill Books Co. Inc., New York
- Isaacs, N.S., 1969, *Experiments in Physical Organic Chemistry*, The Macmillan Co., London
- Kadarohman, A, 1994, *Mempelajari Mekanisme dan Kontrol Reaksi Isomerisasi Eugenol Menjadi Isoeugenol*, Tesis, Program Pasca Sarjana, UGM Yogyakarta
- Muchalal, M, Sastrohamidjojo, H, dan Kadarohman, A, 1999, "Mekanisme Reaksi Pembentukan Senyawa X Pada Reaksi Isomerisasi Eugenol",

Prosiding Seminar Nasional Kimia IV (International Workshop And Seminar On Catalyst Chemistry), Jurusan Kimia FMIPA UGM, Yogyakarta

Peterson, T.H., Bryan, J.H., and Keevil, T.A., 1993, "A Kinetic Study of the Isomerization of Eugenol", *Journal of Chemical Education*, 70(4):A96-A98

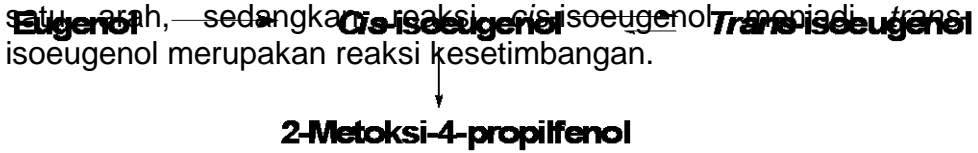
Sastrohamidjojo, H., 1981, *A Study of Some Indonesian Essential Oils*, Disertasi, FMIPA UGM, Yogyakarta

Abstrak

Cis-isoeugenol, *trans*-isoeugenol, dan 2-metoksi-4-propilfenol adalah produk reaksi isomerisasi eugenol dengan katalis basa dalam pelarut etilena glikol.

Untuk mempelajari langkah dan alur reaksi isomerisasi eugenol yang rumit (kompleks) telah dilakukan reaksi isomerisasi masing-masing terhadap eugenol, *cis*-isoeugenol dan *trans*-isoeugenol yang mempunyai kemurnian tinggi dengan variasi suhu dan lama waktu reaksi. Hasil reaksi dianalisis dengan alat GC dan GC-MS.

Dari data yang diperoleh ditemukan, *cis*-isoeugenol berasal dari eugenol, *trans*-isoeugenol dan 2-metoksi-4-propilfenol berasal dari *cis*-isoeugenol. Reaksi eugenol menjadi *cis*-isoeugenol dan reaksi *cis*-isoeugenol menjadi 2-metoksi-3-propilfenol merupakan reaksi satu arah, sedangkan reaksi *cis*-isoeugenol menjadi *trans*-isoeugenol merupakan reaksi kesetimbangan.



2-Metoksi-4-propilfenol *Cis*-isoeugenol *Trans*-isoeugenol Pelarut