

REAKSI PENATAAN ULANG *FRIES* PADA EUGENIL ASETAT

FRIES REARRANGEMENT OF EUGENYL ACETATE

Kusmiyati^{1,*}, *Sabirin Matsjeh*², *Jumina*²

*Fakultas Farmasi Universits Ahmad Dahlan
Jl. Prof. Dr. Supomo, Telp (0274) 379418*

Abstrak

Telah dilakukan reaksi penataan ulang Fries pada eugenil asetat yang bertujuan untuk mengetahui pengaruh gugus allil yang terdapat dalam eugenil asetat. Reaksi penataan ulang Fries eugenil asetat dilakukan dengan pemanasan menggunakan katalis $AlCl_3$, pelarut diklorometana pada temperatur $120\text{ }^{\circ}C$ selama 3 jam. Identifikasi struktur hasil sintesis dilakukan dengan menggunakan Spektrometri inframerah (IR) dan GC-MS. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa reaksi penataan ulang Fries pada eugenil asetat tidak terjadi, namun membentuk dimer eugenil asetat yang berupa cairan kental coklat kehitaman.

Kata kunci : *Penataan ulang Fries, eugenil asetat*

²Fakultas MIPA UGM
Email:mey_kusmie@yahoo.com

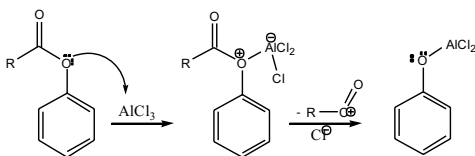
Abstract

Fries Rearrangement of eugenyl acetate in order to study allylic substituent group influence has been done. Fries rearrangement of eugenyl acetate was done by heating at 120°C for 3 hours under AlCl₃, dichloromethane as the catalyst and solvent, respectively. The structure of the compound was identified using Infra Red spectrometry (IR) and GC-MS. The result of the research showed that rearrangement of eugenyl acetate are not formed, but yielded lightly brown oil of dimmer.

Key word : Fries Rearrangement, eugenyl acetate

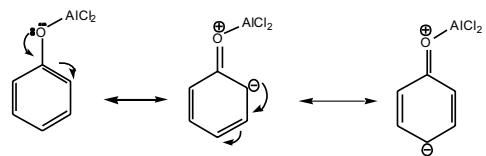
PENDAHULUAN

Senyawa hidroksi keton dapat dibuat melalui reaksi penataan ulang Fries. Reaksi penataan ulang Fries diperkenalkan tahun 1908 ketika Karl Fries memanaskan fenil ester dengan adanya katalis asam Lewis menghasilkan hidroksi keton. Menurut Vogel [1989], mekanisme reaksi Fries disajikan pada Gambar 1:



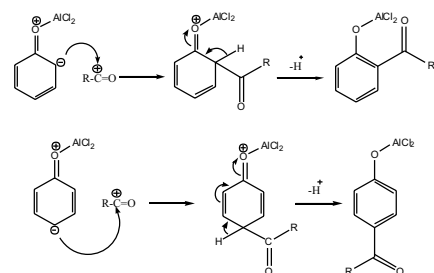
Gambar 1. Mekanisme reaksi Fries

Dalam reaksi tersebut terbentuk senyawa kompleks antara fenil ester dan asam Lewis yang diikuti dengan lepasnya ion asilium dan ion klorida menghasilkan senyawa fenil aluminium diklorida. Fenil aluminium diklorida dapat mengalami resonansi seperti pada Gambar 2.



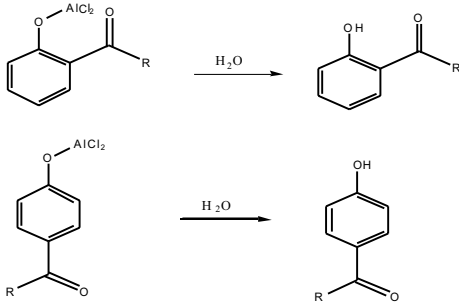
Gambar 2. Struktur resonansi dari fenil aluminium klorida

Adanya ion asilium (R-C=O)⁺ dapat menyerang cincin aromatik pada posisi *orto* dan *para* yang dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Serangan *orto* dan *para* pada cincin aromatik

Produk *orto* dan *para* tersebut dengan adanya air akan menghasilkan *o*-hidroksiketon dan *p*-hidroksiketon. Produk penataan ulang Fries tersaji pada Gambar 4.



Gambar 4. *o*-hidroksiketon dan *p*-hidroksi keton hasil penataan ulang Fries

Blatt [1969] telah melakukan penataan ulang senyawa fenil propionat dengan katalis AlCl_3 dalam pelarut karbon disulfida menghasilkan senyawa *o*-propiofenol (rendemen 32-35%) dan *p*-propiofenol (rendemen 45-50%). Pelarut karbon disulfida sangat berbahaya bagi manusia sehingga penggunaan pelarut tersebut sedapat mungkin dihindari.

Yahya [1996] telah berhasil membuat *o*-hidroksiasetofenon dari fenil asetat dengan katalis AlCl_3 dalam pelarut CH_2Cl_2 , reaksi dilakukan pada suhu 165°C . Produk *o*-hidroksiasetofenon akan bertambah sebanding dengan bertambahnya waktu pemanasan karena produk *para* akan mengalami reaksi balik menjadi isomer *orto* dengan bertambahnya waktu pemanasan.

Senyawa *o*-hidroksiasetofenon dapat dipisahkan dari produk samping *para* melalui destilasi uap ataupun destilasi fraksinasi. *o*-hidroksiasetofenon muncul sebagai distilat sedangkan *para* tetap tertinggal sebagai residu, ini disebabkan *orto* mengalami ikatan hidrogen intramolekuler yang mempunyai titik didih yang lebih rendah daripada isomer *para* yang mempunyai ikatan

hidrogen intermolekuler. Senyawa *o*-hidroksiasetofenon dan turunannya dengan adanya basa kuat NaOH akan mengaktifkan hidrogen α membentuk enolat dan dikondensasi dengan adanya benzaldehida menghasilkan khalkon. *o*-hidroksiasetofenon dan turunannya tidak hanya digunakan untuk mensintesis kalkon tetapi sering juga digunakan untuk mensintesis bermacam-macam flavonoid misalnya flavanon, flavanonol, auron dan turunannya.

Ismiyarto [1998], Syarif [1998], dan Rishantoro [1999] melakukan sintesis senyawa flavonoid menggunakan bahan dasar *orto*-hidroksi asetofenon yang dikondensasikan dengan turunan benzaldehida. Ketiganya melakukan sintesis *o*-hidroksi asetofenon dengan menggunakan metode Yahya. Kristiawan [2000] melakukan sintesis *o*-hidroksi asetofenon tanpa pelarut sebagai bahan dasar sintesis flavanon. *o*-hidroksi asetofenon yang dihasilkan mempunyai rendemen sebesar 24,33%.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui hasil penataan ulang Fries dari eugenil asetat. Senyawa Eugenil asetat merupakan hasil dari reaksi asetilasi antara eugenol dengan asam asetat anhidrida. Eugenol dapat dihasilkan dari destilasi daun cengkeh. Reaksi penataan ulang Fries pada eugenil asetat ini diharapkan dapat menghasilkan produk turunan senyawa *o*-hidroksi asetofenon. Senyawa *o*-hidroksi asetofenon merupakan bahan dasar untuk sintesis turunan flavonoid. Senyawa flavonoid sudah terbukti mempunyai aktivitas biologis.

METODOLOGI PENELITIAN

Prosedur Penelitian

Bahan

Eugenil asetat hasil sintesis, Diklorometana p.a (E. Merck), AlCl_3 p.a (E. Merck).

Alat

Alat reflux 1 set, Alat-alat gelas laboratorium, Spektrometer Inframerah (IR, Shimadzu FTIR-8201 PC), Kromatografi gas-Spektrometer massa (GC-MS, Shimadzu QP-5000).

Sembilan gram AlCl_3 anhidrous (0,06 mol) dan 15 mL diklorometana dimasukkan dalam labu leher tiga 100 mL yang dilengkapi dengan pendingin bola, sistem penangkap gas, corong penetes dan termometer. Kemudian 13,6 gram eugenil asetat (0,05 mol) ditambahkan tetes demi tetes ke dalam campuran disertai pengadukan hingga rata. Penambahan setiap tetes eugenil asetat dilakukan bila gas HCl hasil penambahan eugenil asetat sebelumnya tidak teramati lagi. Setelah semua eugenil asetat diteteskan ke dalam campuran, kemudian campuran direfluk sampai gas HCl yang terjadi hilang. Selanjutnya suhu pemanasan dinaikkan secara perlahan-lahan hingga 120°C dan dijaga selama 3 jam.

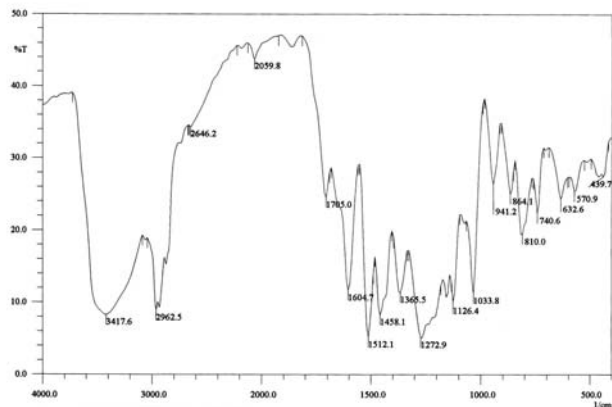
Campuran reaksi didinginkan pada suhu kamar, selanjutnya ditambahkan 50 gram es yang telah ditumbuk dan 7,5 mL HCl pekat tetes

demi tetes sambil terus diaduk. Kemudian campuran dipanaskan dalam penangas air selama 15 menit sampai semua padatan larut dan campuran didinginkan dengan air es. Hasil reaksi diekstrak 3x masing-masing dengan 20 mL diklorometana. Lapisan diklorometana (bawah) diekstrak 2x masing-masing dengan 20 mL NaOH 2M. Lapisan NaOH yang berada diatas dipisahkan kemudian diasamkan dengan HCl 2M sampai pH 1. Lapisan bawah diambil dan dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrous. Hasil kemudian dianalisis menggunakan spektrometer IR, kromatografi gas- spektrometer massa.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Reaksi Penataan Ulang Fries Eugenil Asetat

Reaksi penataan ulang Fries terhadap eugenil asetat diharapkan dapat menghasilkan turunan senyawa *o*-hidroksi asetofenon yang berbentuk cairan. Pada reaksi penataan ulang Fries ini digunakan katalis AlCl_3 dan pelarut



Gambar 5. Spektrum IR hasil penataan ulang Fries eugenil asetat.

diklorometana dan menghasilkan produk berupa cairan kental berwarna coklat kehitaman. Hasil analisis dengan menggunakan spektrometer infra merah disajikan pada Gambar 5.

Hasil analisis spektrum IR pada Gambar 5, diperoleh data sebagai berikut: Adanya gugus benzena ditunjukkan dengan serapan C=C yang sering muncul dalam sepasang serapan pada daerah 1604 cm^{-1} dan 1512 cm^{-1} . Adanya gugus eter (-C-O-C-) ditunjukkan dengan pita-pita serapan pada daerah $1200\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ yaitu 1195 cm^{-1} . Serapan pada daerah 1705 cm^{-1} menunjukkan adanya serapan dari gugus karbonil (C=O) senyawa ester. Serapan pada daerah 1465 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus metilen (-CH₂-). Serapan daerah 3417 cm^{-1} menunjukkan adanya serapan dari gugus -OH.

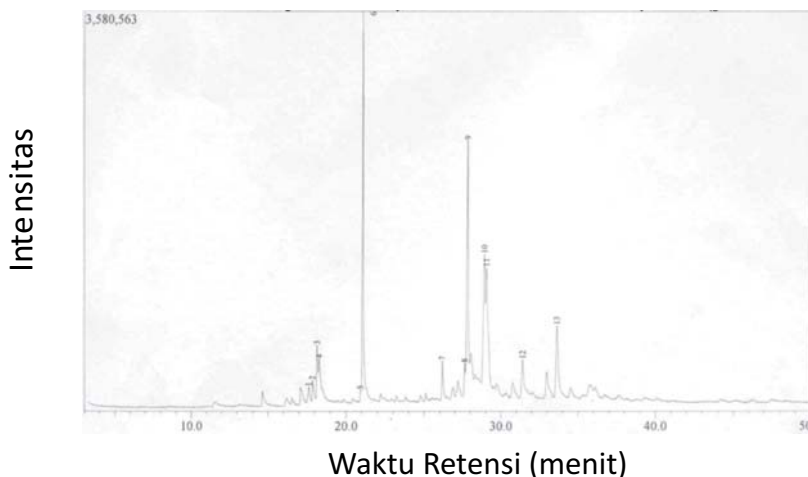
Analisis lebih lanjut dari senyawa hasil penataan ulang Fries dilakukan dengan kromatografi gas-spektrometer massa, kromatogramnya dapat dilihat pada Gambar 6.

Dari hasil kromatografi gas dapat dilihat ada beberapa puncak yang dominan. Berdasarkan hasil spektrometer massa maka dapat diketahui juga berat molekulnya. Hasil analisis dengan GC-MS disajikan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Hasil analisis dengan GC-MS senyawa hasil penataan ulang Fries

No	No Puncak	Waktu retensi	Persentase (%)	Berat Molekul
1	6	21,069	23,88	230
2	9	27,804	19,59	330
3	10	28,912	14,88	372
4	11	29,044	15,99	330
5	13	33,642	9,02	370

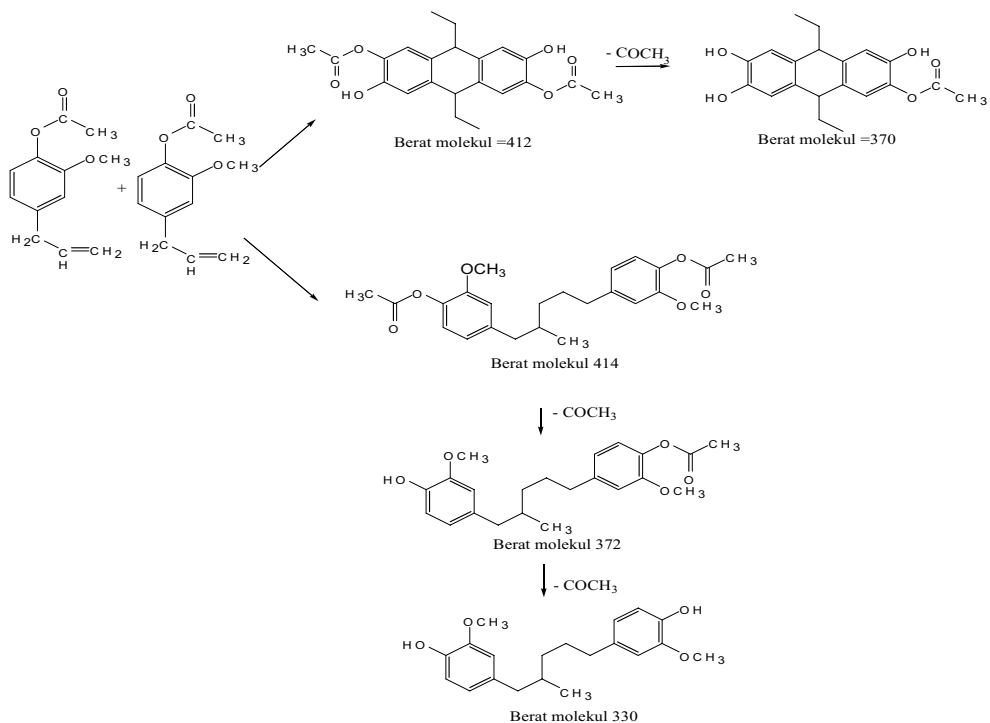
Berdasarkan hasil analisis spektrometer massa, dapat diketahui bahwa senyawa target tidak terbentuk dimana senyawa target mempunyai berat molekul 206. Tidak terbentuknya senyawa target mungkin dikarenakan pada reaksi penataan ulang Fries ini menggunakan katalis AlCl₃. Senyawa AlCl₃



Gambar 6. Spektrum IR hasil penataan ulang Fries eugenil asetat.

merupakan suatu asam Lewis. Eugenil asetat mempunyai gugus allil, sehingga dengan adanya asam lewis dapat terjadi reaksi polimerisasi. Pada reaksi penataan ulang Fries ini berdasarkan hasil analisis dimungkinkan adanya pembentukan dimerisasi, yaitu berdasarkan hasil spektrometer massa yang memberikan berat molekul hampir 2x dari bahan awal. Dugaan struktur molekul yang dihasilkan dari hasil reaksi berdasarkan hasil spektrometer infra merah dan spektrometer massa disajikan pada Gambar 7.

bahwa pada reaksi penataan ulang Fries dengan bahan dasar eugenil asetat tidak terjadi produk yang diharapkan yaitu senyawa turunan *o*-hidroksi asetofenon. Hal ini disebabkan adanya gugus allil pada eugenil asetat yang mengakibatkan adanya reaksi dimerisasi. Monomer yang punya ikatan rangkap C=C hampir semua dapat mengalami polimerisasi radikal, tetapi hanya monomer-monomer yang memiliki gugus penyumbang elektron (pendorong elektron) yang dapat mengalami polimerisasi kationik. Gugus-gugus penyumbang elektron



Gambar 7. Dugaan struktur hasil penataan ulang Fies.

Berdasarkan hasil analisis dengan spektrometer infra merah dan spektrometer GC-MS maka dapat disimpulkan

tersebut adalah alkoksi, fenil, vinil, dan 1,1dialkil (O'dian, 1991). Katalis yang paling mungkin untuk reaksi poli-

merisasi kationik adalah katalis yang miskin elektron seperti asam Lewis yaitu asam-asam mineral misalnya HCl, H₂SO₄; katalis Friedel-Craft misalnya AlCl₃, BF₃, TiCl₄, SnCl₄ dan sebagainya. Katalis Friedel-Craft memerlukan kokatalis untuk lebih mengaktifkan kerjanya sebagai katalis. Kokatalis merupakan bahan yang dapat menyumbangkan proton seperti air atau yang dapat menurunkan ion karbonium seperti alkil halida. Senyawa eugenil asetat mempunyai gugus allil sehingga dapat dimungkinkan untuk terjadi reaksi polimerisasi. Pada reaksi penataan ulang Fries ini digunakan katalis AlCl₃ dan diklorometana sebagai pelarutnya, sehingga dapat dimungkinkan terjadi reaksi polimerisasi kationik. Reaksi penataan ulang Fries dimungkinkan dapat menghasilkan senyawa turunan *o*-hidroksi asetofenon jika gugus allil pada eugenil asetat dilindungi.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan dapat disimpulkan yaitu secara umum gugus allil terbukti mengganggu dalam reaksi penataan ulang Fries, secara khususnya hasil reaksi penataan ulang Fries pada eugenil asetat adalah senyawa dimer dari eugenil asetat.

DAFTAR PUSTAKA

Blatt, A.H., 1969, *Organic Synthesis, A Revised Edition of Annual Volume*

X-XIX, vol. 2, John Willey and Sons, Inc., New York.

Ismiyarto, 1998, Sintesis Senyawa dan Khalkon dan Flavanon menggunakan Bahan Dasar Senyawa Turunan Asetofenon dan Benzaldehida, *Tesis*, Program Pasca Sarjana, UGM, Yogyakarta.

Yahya, H., 1996, Pengaruh Waktu Pemanasan Terhadap Sintesis orto-Hidroksiasetofenon dengan Katalis AlCl₃ Anhidrous, *Skripsi FMIPA UGM*, Yogyakarta.

Kristiawan, S., 2000, *Mempelajari Sintesis orto-hidroksiasetofenon Tanpa Pelarut sebagai Bahan Dasar Sintesis Flavanon*, *Skripsi, FMIPA UGM*, Yogyakarta.

Odian, G., 1991, *Principles of Polymerization*, Third Edition, John Willey and Sons, New York.

Rishantoro, K., 1999, *Sintesis Flavanon dari Benzaldehida dan orto-hidroksi asetofenon*, *Skripsi, FMIPA UGM*, Yogyakarta.

Syarif, A., 1998, Sintesis 2', β -Dihidroksikalkon dari orto-Hidroksiasetofenon dan Benzoil klorida, *Skripsi, FMIPA UGM*, Yogyakarta.

Vogel, 1989, *Textbook of Practical Organic Chemistry*, Edisi keempat, Longman, London.