

REAKSI PENATAAN ULANG SIGMATROPIK HIDROGEN [1,3] SECARA TERMAL DAN REAKSI PENATAAN ULANG PROTOTROPIK [1,3] YANG DIKATALISIS OLEH KATALIS TRANSFER FASE (PTC), [18]-CROWN ETHER-6: SEMI-SINTESIS VANILI DARI EUGENOL*

Wahyudi Priyono Suwarso, Tony Sukri, dan Hendra Wijaya

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia, Depok, 16424

E-mail : wps@makara.cso.ui.ac.id

Abstrak

Semi-sintesis vanili dari eugenol dapat dibagi dalam 2 tahap reaksi, yaitu pertama reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol, dan kedua, reaksi oksidasi terhadap produk reaksi isomerisasi menjadi produk reaksi yang diinginkan, yaitu vanili. Pada penelitian ini, reaksi isomerisasi dari eugenol menjadi isoeugenol atau dari eugenil asetat menjadi isoeugenil asetat dilakukan melalui reaksi berikut ini: (1) Reaksi penataan ulang sigmatropik hydrogen (1,3) secara termal, yaitu dengan melakukan pemanasan langsung eugenol atau eugenil asetat pada suhu 220°C selama 8 jam dapat menghasilkan isoeugenol sebanyak 52,2 % dan isoeugenil asetat sebanyak 65,7 % (kedua rendemen tersebut ditentukan dengan menggunakan spectrometer NMR), dimana dalam hal ini produk yang dihasilkan berupa cairan kental berwarna kuning-kecoklartan masih berupa campuran antara zat awal dan produk reaksi isomerisasi yang sulit untuk dipisahkan. (2) Reaksi penataan ulang prototropik (1,3) yang dikatalisis oleh katalis transfer fase (PTC): (18)-crown ether-6 terhadap eugenol yang dilakukan pada suhu kamar, akan dihasilkan isoeugenol yang berwarna kuning muda sebanyak 71,4 %, juga masih berupa campuran antara zat awal dengan produk reaksi isomerisasi yang sulit untuk dipisahkan. Tanpa perlakuan pemisahan lebih lanjut antara zat awal (eugenol atau eugenil asetat) dan produk reaksi (isoeugenol atau isoeugenil asetat), maka terhadap campuran produk reaksi isomerisasi tersebut dilakukan reaksi oksidasi dengan menggunakan larutan KMnO_4 , sebagai oksidator, pada kondisi netral yang dikatalisis oleh katalis transfer fase (PTC): (18)-crown ether-6 pada suhu kamar selama 3 jam. Dari reaksi oksidasi tersebut dapat diperoleh vanili sebanyak 16,5 – 22,9 % (dihitung dari zat awal reaksi: eugenol atau eugenil asetat). Data spektroskopi vanili hasil sintesis, tidak jauh berbeda dengan data spektroskopi vanili alam.

Abstract

Semi-synthesis of vanillin from eugenol can be divided into two step reactions namely, isomerization of eugenol into isoeugenol, and cleavage oxidation of isomerization product into expected reaction product (vanillin). In this work isomerization of eugenol or eugenyl acetate into isoeugenol or isoeugenyl acetate has been done via the following reactions: (1) Sigmatropic hydrogen (1,3) thermalic rearrangement reaction: direct heating of eugenol or eugenyl acetate at 220°C for 8 hours can produce 52.2% of isoeugenol or 65.7% of isoeugenyl acetate (both chemical yields are measured by means nmr-spectrometer), where products are viscose yellow-brownish liquid as mixture of unseparated starting material and isomerization product. (2) Prototropic (1,3) rearrangement catalyzed by phase transfer catalyst (PTC): (18)-crown ether-6 at room temperature can be afforded 71.4% of isoeugenol as light yellow liquid (mixture of unseparated starting material and isomerization product). Without any separation of mixture between isomerization product and starting material followed by subsequent cleavage oxidation using KMnO_4 as oxidator in neutral condition catalyzed by phase transfer catalyst: (18)-crown ether-6 at room temperature for 3 hours can be yielded 16.5-22.9% of vanillin (from the starting material; eugenol or eugenyl acetate). The spectroscopical data of synthetical vanillin is not rather different with the spectroscopical data of authentical natural vanillin.

Keywords: Eugenol, isoeugenol, vanillin, sigmatropic, prototropic

Pendahuluan

Semenjak seratus tahun yang lalu, vanili telah banyak digunakan sebagai bahan pengharum (flavor) di dalam makanan dan minuman serta sebagai bahan pewangi pada produk-produk kosmetika [1, 2].

Di alam, vanili terdapat dalam buah vanilla (*Vanilla planifolia*), yaitu sejenis tanaman anggrek yang banyak dibudidayakan di daerah-daerah Meksiko, Madagaskar, Indonesia, dan Kepulauan Tahiti [2]. Di samping dihasilkan dengan cara isolasi dari buah vanilla, dan seiring dengan laju pertumbuhan jumlah penduduk dunia, serta seiring pula dengan laju pertumbuhan kebutuhan dunia akan bahan pengharum dan pewangi makanan, minuman dan bahan kosmetika, maka sebagian besar kebutuhan vanili dunia dibuat secara sintesis. Untuk itu, berbagai metode sintesis vanili telah banyak dikembangkan untuk keperluan industri vanili, dengan bahan baku antara lain lignin, koniferin, guaiakol, katekol, safrol, dan eugenol [3, 4, 5]. Untuk skala laboratorium juga telah dicoba dikembangkan metode-metode sintesis vanili, antara lain menggunakan bahan awal eugenol dengan metode fotokimia dan katalis transfer fase [6, 7]; menggunakan bahan awal guaiakol melalui reaksi Reimer-Tiemann yang dikatalisis oleh katalis transfer fase PTC (18)-crown ether-6 [8]; dengan bahan awal katekol via reaksi Reimer-Tiemann yang dikatalisis oleh katalis transfer fase [9]; dengan bahan awal lignin yang berasal dari daun Alang-Alang [10]; transformasi secara mikrobiologi (microbial transformation) terhadap eugenol [11], dan elektrolisis secara Kolbe [12].

Penggunaan eugenol sebagai bahan awal untuk sintesis vanili didasarkan pada dua tahapan reaksi, yaitu pertama isomerisasi eugenol atau isoeugenil asetat menjadi isoeugenol atau isoeugenil asetat, dan yang kedua adalah tahap oksidasi produk isomerisasi menjadi produk reaksi yang diinginkan (vanili). Oleh karena itu, pada kesempatan ini akan dilaporkan hasil penelitian, khususnya penerapan metode baru untuk melakukan reaksi isomerisasi eugenol atau eugenil asetat menjadi isoeugenol atau isoeugenil asetat, serta dilanjutkan dengan reaksi oksidasi produk isomerisasi menjadi vanili, dengan metode yang telah diteliti dan dikembangkan sebelumnya.

Metode Penelitian

Suatu metode lama untuk melakukan reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol, yaitu dengan cara mereaksikan eugenol **1a** dengan KOH padat pada suhu 200°C menjadi isoeugenol **2a** [13]. Berikutnya adalah reaksi isomerisasi eugenol yang dikatalisis oleh senyawa Rutenium (Ru) atau senyawa Rhodium (Rh) [14, 15, 16, 17]. Substrat awal yang akan digunakan untuk reaksi penataan ulang sigmatropik hidrogen (1,3) secara termal adalah

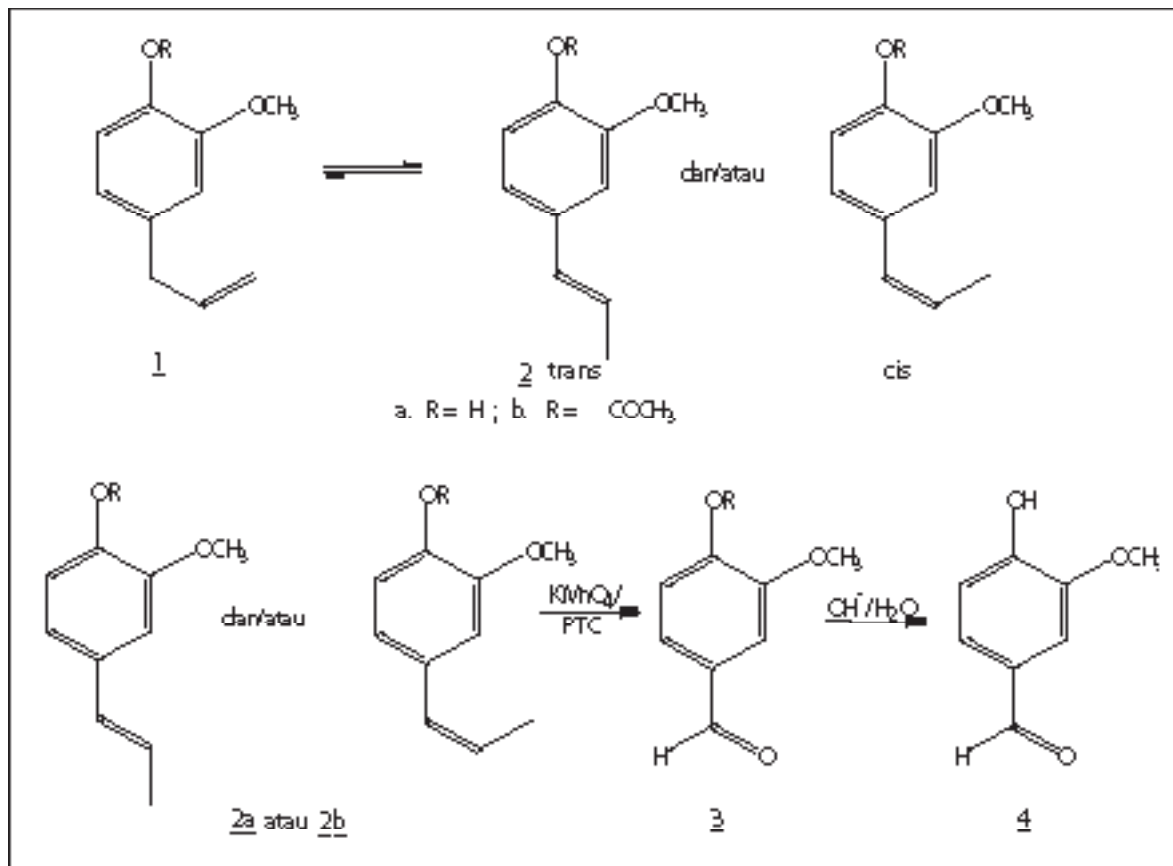
eugenol **1a** atau eugenil asetat **1b**, sedangkan untuk reaksi penataan ulang prototropik (1,3) yang dikatalisis oleh katalis transfer fase (PTC) : (18)-crown ether-6, adalah eugenol **1a**. Pelaksanaan reaksi penataan ulang sigmatropik hidrogen (1,3) secara termal adalah sangat sederhana, yaitu baik eugenol **1a** ataupun eugenil asetat **1b**, tanpa dilarutkan ke dalam suatu pelarut, dipanaskan langsung pada suhu 220°C dalam suasana atmosfer nitrogen (N₂) selama 8 jam.

Produk reaksi, yaitu isoeugenol **2a** (dalam bentuk trans dan atau cis) maupun isoeugenil asetat **2b** (juga dalam bentuk trans dan atau cis), dibiarkan dalam bentuk campuran dengan substrat awalnya, karena memang sulit dipisahkan melalui distilasi maupun melalui kolom kromatografi ke dalam bentuk murninya, sebagai akibat perbedaan kepolaran yang sangat kecil ataupun bahkan hampir sama antara substrat awal dan produk isomerisasinya. Tanpa pemisahan lebih lanjut, produk isomerisasi yang masih bercampur dengan substrat awalnya, langsung dikenai proses oksidasi pemecahan (cleavage oxidation) ikatan rangkap pada rantai 2-propenil dengan larutan KMnO₄ dalam suasana netral yang dikatalisis dengan katalis transfer fase (18)-crown ether-6, dengan kondisi reaksi yang sangat lunak (mild), yaitu pada suhu ruang (RT) dan dalam dua fase yang berbeda (fase air dan fase organik), untuk menghasilkan vanili **4**.

Prinsip dasar metode lama reaksi isomerisasi eugenol **1a** menjadi isoeugenol **2a**, yaitu mereaksikan eugenol **1a** dengan KOH padat suhu 200°C, sebetulnya adalah reaksi penataan ulang prototropik hidrogen (1,3). Hanya saja pada penelitian ini kondisi reaksi tersebut dibuat jauh lebih lunak dengan bantuan katalis transfer fase dan dilakukan dalam kondisi fase heterogen. Dengan penggunaan metode tersebut, maka suhu reaksi dapat diturunkan menjadi 80°C.

Hasil dan Pembahasan

Oleh karena pada reaksi isomerisasi, antara produk isomerisasi dan substrat awalnya sangat sulit dipisahkan, maka untuk menentukan jumlah produk isomerisasi dan sisa substrat awal yang masih ada (tersisa), digunakan metoda GC-MS [6, 7], yaitu kolom yang digunakan pada kromatografi kolom berupa kolom kapiler dengan panjang 50,0 m. Selain itu, spektroskopi ¹H-NMR dapat juga digunakan untuk tujuan tersebut, yaitu dengan membandingkan tinggi atau panjang integrasi dari sinyal gugus tertentu di dalam isoeugenol atau isoeugenil asetat dan di dalam eugenol atau eugenil asetat dari spektrum ¹H-NMR cairan hasil reaksi isomerisasi. Hal ini disebabkan tinggi sinyal atau panjang integrasi, sebanding dengan jumlah proton yang dimiliki gugus yang bersangkutan.



Gambar 1. Rangkaian reaksi pada semi sintesis eugenol ataupun eugenil asetat menjadi vanili

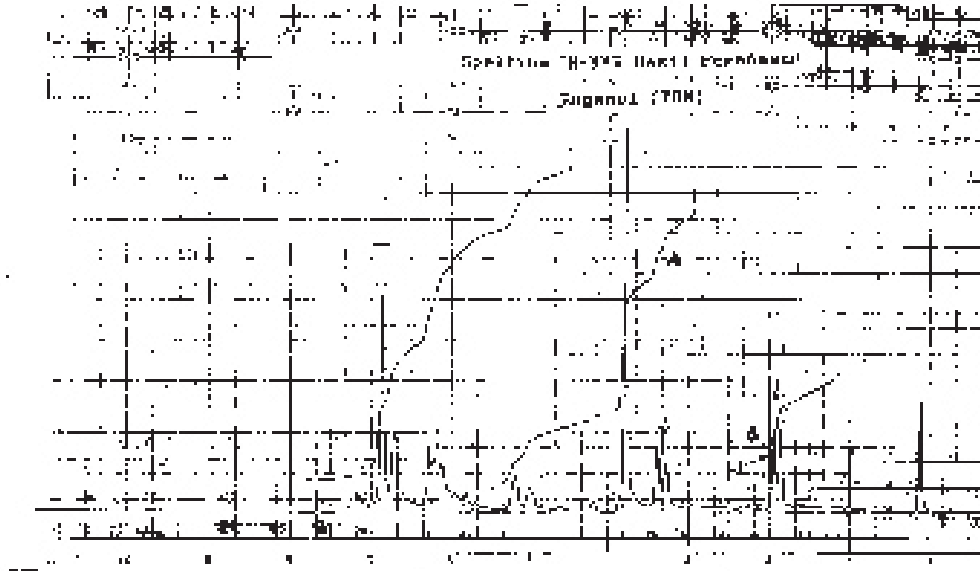
Bila spektrum ¹H-NMR dari cairan hasil reaksi isomerisasi diamati, maka baik produk isomerisasi (isoeugenol ataupun isoeugenil asetat) maupun substrat awal yang tidak bereaksi (eugenol atau eugenil asetat) tetap ada di dalam cairan hasil reaksi dalam perbandingan tertentu. Dalam hal ini, sinyal dari gugus metilena (-CH₂-) tetap merupakan identitas dari substrat awal, sedangkan sinyal dari gugus metil (-CH₃) merupakan identitas dari produk reaksi isomerisasi.

Bila A sama dengan tinggi integrasi sinyal proton-proton dari gugus metilena (-CH₂-), dan B sama dengan tinggi integrasi sinyal proton-proton dari gugus metil (-CH₃), maka penghitungan persentase (%) jumlah produk isomerisasi secara kasar di dalam campuran produk reaksi adalah sebagai berikut:

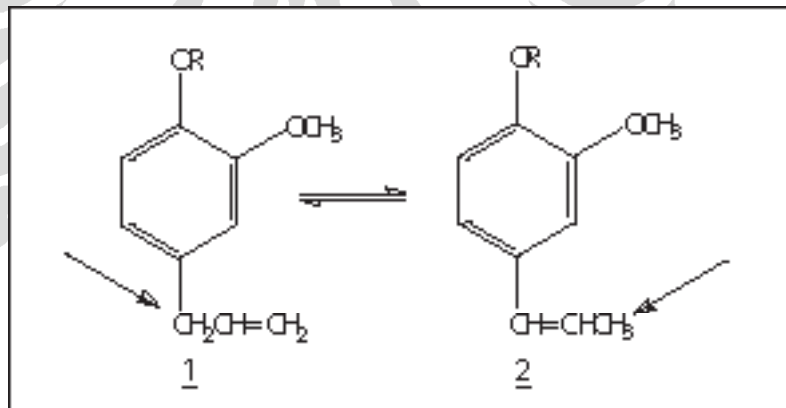
Jumlah substrat : $\frac{B}{A+B} \times 100\%$ yang masih tersisa atau belum bereaksi

Dengan mengukur tinggi integrasi sinyal-sinyal yang disebutkan di atas, maka dapat ditentukan komposisi antara produk isomerisasi dan substrat awal yang masih tersisa di dalam campuran hasil isomerisasi.

Data hasil reaksi isomerisasi tersebut di atas, ditunjang lagi dengan data puncak-puncak serapan maksimum pada spektrum ultra ungu (UV), dapat dilihat pada Tabel 2. Dalam hal ini dapat diamati terbentuknya produk reaksi isomerisasi yang membentuk ikatan rangkap terkonjugasi dengan ikatan rangkap yang ada pada inti benzena, sehingga akan menggeser puncak serapan maksimum ke arah panjang gelombang yang lebih panjang (*bathochromic-* atau *red shift*).



Gambar 2. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , TMS) hasil pemanasan eugenol (antara produk reaksi dengan substrat awal tidak dipisahkan)



Gambar 3. Posisi pergeseran kimia (δ) gugus metilena ($-\text{CH}_2-$) sebagai identitas dari eugenol atau eugenil asetat dan gugus metil ($-\text{CH}_3$) sebagai identitas dari isoeugenol atau isoeugenil asetat

keterangan :

R = H, eugenol, $\delta = 3,30$ ppm (d)

R = COCH_3 , eugenil asetat,

$\delta = 3,30$ ppm (d)

R = H, isoeugenol, $\delta = 1,80$ ppm (d)

R = COCH_3 , isoeugenil asetat,

$\delta = 1,76$ ppm

(d)

Tabel 1. Komposisi produk isomerisasi dan sisa substrat awal di dalam campuran hasil reaksi isomerisasi

No.	Substrat awal	Metode Isomerisasi	Tinggi Integrasinya (cm)		%Komposisi	
			A	B	Prod. Isomerisasi	Subst. awal
01.	Eugenol	r.p.u. sigmatropik [1,3] hidrogen secara termal	1,10	1,20	52,20	47,80
02.	Eugenilasetat	r.p.u. sigmatropik [1,3] hidrogen secara termal	0,40	1,15	65,70	34,30
03.	Eugenol	r.p.u. prototropik [1,3]	0,90	2,25	71,40	28,60
04.	Eugenilasetat	r.p.u. sigmatropik [1,3]	-	-	52,0	48,0

* ditentukan dengan metoda GC-MS (Priyono Suwarso & Setiyatno, 1991:110-118)

Tabel 2. Perbandingan puncak-puncak serapan maksimum pada spektrum UV dari substrat awal murni dan campuran hasil reaksi isomerisasi

No.	Wujud fisik	Metode reaksi isomerisasi	Puncak-puncak serapan maksimum λ_{max} nm
01.	Eugenol	-	240,0 ; 280,4
02.	Campuran hasil	r.p.u. sigmatropik [1,3] secara termal	253,6 ; 282,6
03.	Campuran hasil	r.p.u. prototropik [1,3]	253,6 ; 281,8
04.	Eugenilasetat	-	238,4 ; 274,0
05.	Campuran hasil	r.p.u. sigmatropik [1,3] secara termal	255,6 ; 294,0

Keterangan: r.p.u = reaksi penataan ulang

Rendemen vanili yang dihasilkan dari oksidasi produk isomerisasi (yang masih berupa campuran reaksi), dapat dilihat pada Tabel 3. Produk oksidasi, yang berupa vanili 4, sangat mudah dikarakterisasi dengan spektrofotometer infra merah (IR), yaitu dengan mengamati munculnya pita serapan pada bilangan gelombang, (ν) = 1670 cm^{-1} , yang merupakan pita serapan spesifik karbonil dari gugus aldehida pada vanili yang terikat langsung pada cincin aromatik (benzena).

Reaksi penataan ulang sigmatropic hidrogen (1,3) dapat dilihat sebagai proses perpindahan hidrogen atau ikatan σ (sigma) pada sistem allil, yang berlangsung melalui mekanisme radikal bebas [13].

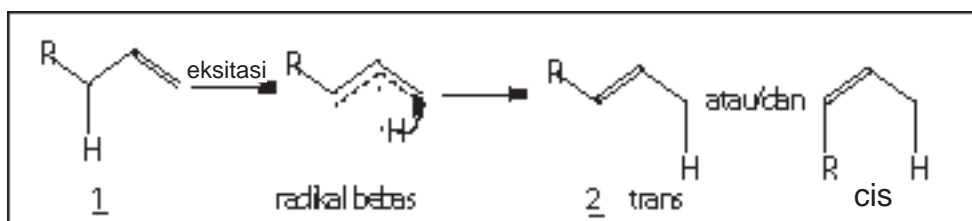
Pada penelitian sebelumnya [7] telah dapat dibuktikan bahwa reaksi penataan ulang sigmatropik hidrogen (1,3) dapat dilakukan secara fotokimia (dengan pemberian cahaya/foton/hv). Pada penelitian ini juga dapat dibuktikan bahwa reaksi penataan ulang hidrogen (1,3) dapat dilakukan dalam kondisi pemanasan yang cukup tinggi (termal), yaitu pada suhu 220°C.

Gambaran keadaan dasar (ground state) dan keadaan eksitasi elektron tingkat I (first excitation state) dari sistem radikal allil di dalam fungsi gelombang (ψ) orbital molekulnya (OM) dapat dilihat dari Gambar 5.

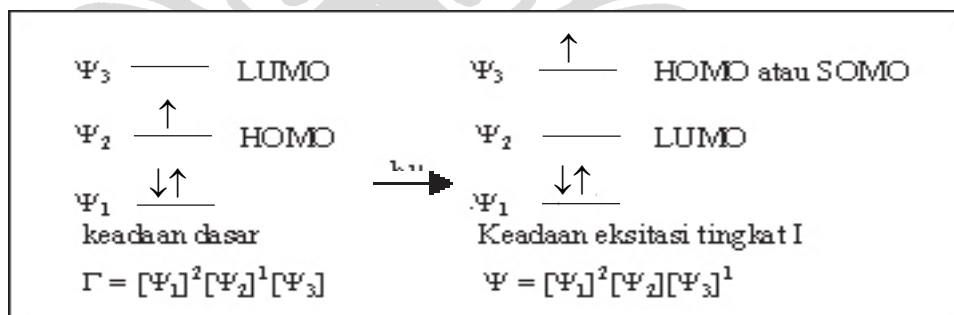
Tabel 3. Rendemen vanili yang dihasilkan dari oksidasi produk reaksi isomerisasi

No.	Komposisi substrat	Metode malaisomerisasi	Rendemen vanili *
01.	Campuran isoeugenol & eugenol (52,20% : 47,80%)	r.p.u. sigmatropik [1,3] secara termal	14,50 %
02.	Campuran isoeugenol & eugenol satat (45,70% : 54,30%)	r.p.u. sigmatropik [1,3] secara termal	14,90 %
03.	Campuran isoeugenol & eugenol (71,40% : 28,60%)	r.p.u. prototropik [1,3]	22,90 %
04.	Campuran isoeugenol & eugenol satat (52,0% : 48,0%)	r.p.u. sigmatropik [1,3] secara termal	15,40 %

* dihitung dari jumlah mol substrat awal, dan r.p.u. = reaksi penataan ulang



Gambar 4. Mekanisme reaksi penataan ulang sigmatropik hidrogen [1,3]



Keterangan: HOMO = Highest Occupied Molecule Orbital; SOMO = Single Occupied Molecule Orbital, dan LUMO = Lowest Unoccupied Molecule Orbital

Gambar 5. Keadaan dasar (ground state, Γ) dan keadaan eksitasi tingkat I (1st exitation state, ψ) dari sistem radikal alilil

Gambaran susunan elektron-elektron dalam keadaan dasar dan dalam keadaan eksitasi tingkat I, dapat menjelaskan orbital molekul (OM) tertinggi yang diduduki oleh elektron dari dua keadaan tersebut, yaitu:

- Simetri orbital π yang diduduki elektron pada posisi yang paling tinggi (HOMO atau SOMO) untuk keadaan dasar (ground state) terletak pada fungsi gelombang ψ_2
- Simetri orbital π yang diduduki elektron pada posisi yang paling tinggi (HOMO atau SOMO) untuk keadaan eksitasi tingkat I terletak pada fungsi gelombang ψ_3

Eksitasi elektronik, seperti yang terlihat pada Gambar 5, dapat berlangsung apabila molekul diberi energi melalui penyinaran dengan cahaya (fotokimia). Apabila pemberian energi berupa panas (termal), maka tidak akan terjadi eksitasi elektronik, sehingga, molekul akan tetap mempertahankan keadaan dasarnya. Oleh karena itu, bila reaksi sigmatropik hidrogen (1,3) dilakukan secara termal, maka proses pergeseran atau perpindahan hidrogen di dalam molekul hanya dapat terjadi melalui proses *antarafacial*. Itu berarti bahwa pergeseran hidrogen tersebut haruslah menembus sistem elektron π molekul induknya, dan oleh karena itu dibutuhkan energi yang cukup besar. Keadaan tersebut tercermin kembali dalam pelaksanaan penelitian ini, yaitu bahwa untuk reaksi sigmatropik hidrogen (1,3) secara termal dibutuhkan suhu reaksi yang cukup tinggi, yaitu 220°C, selama 8 jam. Bila reaksi sigmatropik hidrogen (1,3) dilakukan secara fotokimia (dengan pemberian sinar Ultra Lembayung /UV), maka akan terjadi eksitasi elektronik ke tingkat eksitasi tingkat I (Gambar 5). Dengan demikian pergeseran hidrogen di dalam molekul berlangsung melalui proses *suprafacial* (Gambar 6), artinya perpindahan atau

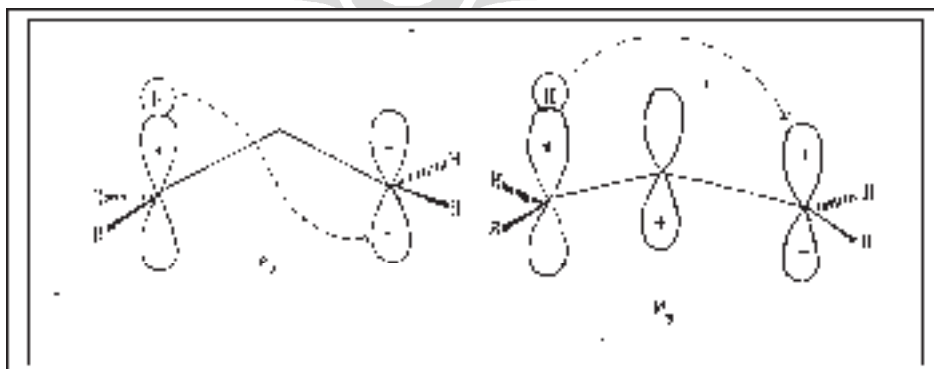
pergeseran hidrogen tersebut tidak perlu menembus sistem elektron π molekul induknya. Hal itu tercermin dari hasil penelitian sebelumnya [7], yaitu bahwa bila reaksi penataan ulang sigmatropik hidrogen (1,3) dilakukan secara fotokimia, maka penyinaran dengan sinar UV dapat dilakukan pada suhu ruang dengan $\lambda = 253$ nm, selama 12 jam.

Proses isomerisasi eugenol maupun eugenil asetat melalui reaksi penataan ulang sigmatropik hidrogen (1,3) tersebut tidak dapat berjalan secara sempurna, yaitu rendemennya berkisar $\pm 50\%$, baik dilakukan secara fotokimia maupun secara termal. Dalam hal ini penyebabnya diperkirakan, bahwa reaksi sigmatropik (1,3) tersebut berlangsung dalam keadaan setimbang [13, 18].

Prinsip reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol dengan basa (KOH), adalah reaksi penataan ulang prototropik (1,3), yang mekanisme reaksinya terdiri dari dua tahapan reaksi, yaitu :

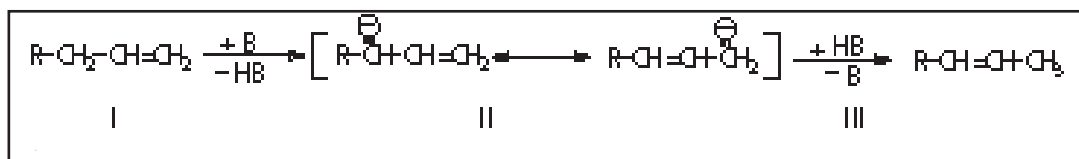
- Penarikan (abstraksi) proton dari atom karbon alilik atau benzylik I oleh basa B, sehingga akan terbentuk karbanion alilik atau benzylik IIa dan pelepasan HB, dan diikuti struktur resonansi yang akan membentuk karbanion yang stabil, Iib.
- Pemasukan kembali proton (H^+) oleh HB (kompleks basa dengan proton) pada posisi karbanion yang stabil tersebut, dan diikuti dengan pembentukan olefina yang stabil, yaitu pembentukan *non terminal double bond* III (ikatan rangkap yang terletak bukan pada ujung rantai).

Motor penggerak utama reaksi penataan ulang prototropik (1,3) dalam kasus isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol, adalah pertama pembentukan olefina yang stabil, III



Proses antarafacial (Ψ_2 , termal) Proses suprafacial (Ψ_3 , fotokimia)

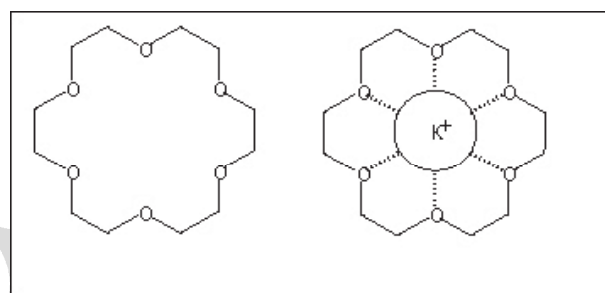
Gambar 6. Proses perpindahan atau pergeseran hidrogen pada reaksi penataan ulang hidrogen [1,3] baik secara antarafacial (termal) maupun secara suprafacial (fotokimia)



Gambar 7. Proses reaksi penataan ulang prototropik [1,3] pada substrat eugenol

(terminal double bond menjadi nonterminal double bond), dan kedua, terbentuknya konjugasi ikatan rangkap antara ikatan yang baru terbentuk dengan ikatan rangkap yang ada di dalam cincin benzena (isoeugenol). Dengan metode yang umum, reaksi isomerisasi dilakukan dengan KOH sebagai basa pada suhu reaksi sekitar 200°C. Pada penelitian ini, dilakukan pada kondisi fase heterogen, oleh karena larutan eugenol dan larutan KOH tidak saling bercampur. Untuk itu, dibutuhkan suatu media yang dapat mempertemukan kedua zat yang akan direaksikan. Media tersebut adalah katalis transfer fase (PTC), yang dapat membawa pereaksi dari fase air ke dalam fase organik, dan kemudian kembali lagi ke fase air, demikian seterusnya. Pada penelitian ini digunakan katalis transfer fase [18]-crown ether-6, yang merupakan suatu senyawa eter makrosiklis, yaitu di tengah senyawa tersebut terdapat lubang (cavity) dengan ukuran diameter tertentu. Diameter lubang tengah senyawa [18]-crown ether-6 adalah hampir sama dengan diameter kation Kalium (K^+), sehingga ion K^+ dapat terperangkap dengan baik di lubang tengah katalis tersebut. Akhirnya, senyawa [18]-crown ether-6 tersebut akan membawa kation K^+ beserta pasangannya (counter ion), dalam hal ini adalah anion OH^- , dari fase air ke dalam fase organik, sehingga akan terjadi reaksi antara eugenol dan anion OH^- . Penggunaan katalis transfer fase tersebut akan dapat menurunkan suhu reaksi, yaitu dari 200°C (metode yang umum), menjadi hanya pada suhu 80°C. Itu adalah sesuai dengan keunggulan katalis transfer fase dalam penggunaannya pada reaksi organik dalam kondisi fase heterogen [19], antara lain :

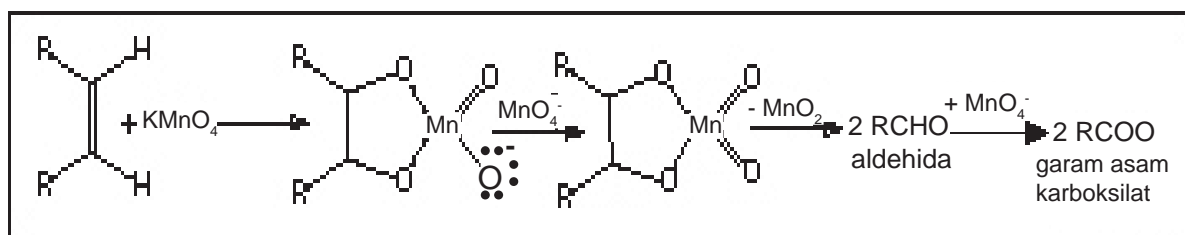
- Tidak membutuhkan pelarut yang bebas air (pelarut absolut/kering)
- Hanya memerlukan suhu reaksi yang rendah hingga tidak terlalu tinggi (moderat)
- Memudahkan penyelesaian akhir reaksi (final work-up atau isolasi produk reaksi)
- Tidak memerlukan larutan atau padatan basa kuat, seperti misalnya senyawa alkoholat, alkali amida, natrium hidroksida, logam kalium (K), ataupun natrium (Na).

Gambar 8. Struktur molekul katalis [18]-crown ether-6 dan bentuk kompleksnya dengan K^+

Demikian juga katalis transfer fase tersebut digunakan untuk mengkatalisis reaksi oksidasi produk reaksi isomerisasi isoeugenol 2a atau isoeugenil asetat 2b menjadi vanili 4 atau vanilil asetat 3. Pada reaksi oksidasi tersebut terjadi pemecahan ikatan rangkap menjadi gugus aldehida (cleavage oxidation). Oleh karena substrat yang akan dioksidasi (fase organik) terletak pada fase yang berlainan (fase heterogen), maka pada reaksi ini, seperti halnya pada reaksi penataan ulang prototropik (1,3) dengan basa (KOH), juga diperlukan suatu media yang dapat mempertemukan kedua zat yang akan bereaksi tersebut. Oleh karena itu, pada reaksi oksidasi ini juga digunakan katalis transfer fase (18)-crown ether-6 untuk mengkatalisis oksidasi produk isomerisasi menjadi vanili. Proses oksidasi dengan larutan KMnO_4 sebagai oksidatornya, kemungkinan dapat berlangsung dalam tiga kondisi, yaitu, asam, basa atau netral. Dalam hal ini, kation K^+ akan ditangkap oleh katalis transfer fase, sedangkan anion MnO_4^- sebagai pasangan ion akan ikut masuk ke fase organik, sehingga proses oksidasi isoeugenol atau isoeugenil asetat oleh anion MnO_4^- akan berlangsung dalam suasana netral. Mekanisme reaksi oksidasi dengan KMnO_4 sebagai oksidator dalam suasana netral dapat dilihat pada Gambar 9. [20, 21, 22, 23].

Vanili yang dihasilkan dalam penelitian ini belum begitu baik, yaitu 15-23% (dari substrat awalnya, dalam dua tahap reaksi). Diduga, ada sebagian vanili sebagai produk utama reaksi mengalami oksidasi lebih lanjut menjadi asam vanilinat (lihat Gambar 9).

Kesimpulan



Gambar 9. Mekanisme reaksi oksidasi olefina dengan oksidator MnO_4^- dalam suasana netral

Dari penelitian ini dapat diambil beberapa kesimpulan:

1. Penggunaan panas (termal) pada reaksi isomerisasi eugenol atau eugenil asetat menjadi isoeugenol atau isoeugenil asetat dengan rendemen sekitar $\pm 60\%$ menampilkan suatu contoh reaksi penataan ulang sigmatropik hidrogen (1,3) secara termal (sangat jarang diamati), dan diduga bahwa reaksi tersebut berlangsung dalam keadaan setimbang.
2. Penggunaan katalis transfer fase (PTC) [18]-crown ether-6 akan dapat menurunkan suhu reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol dalam suasana basa KOH dan dalam kondisi fase yang berbeda (fase heterogen), yang memberikan rendemen sebanyak 71%, menampilkan suatu modifikasi reaksi penataan ulang prototropik (1,3).
3. Reaksi oksidasi isoeugenol atau isoeugenil asetat dengan $KMnO_4$ sebagai oksidator dalam suasana netral dan dalam kondisi fase yang berbeda, yang dikatalisis dengan katalis transfer fase (PTC) (18)-crown ether-6, merupakan suatu alternatif metode oksidasi dalam semi-sintesis vanili dari eugenol sebagai substrat awalnya.

Daftar Acuan

1. C. Anwar. Laporan Penelitian : Pembuatan Vanili dari Limbah Pabrik Kertas, Lembaga Penelitian UGM, Yogyakarta, 1982.
2. R. L. Augustine, J.F. van Peppen. Chem. Commun., (1970) 493.
3. P. Z. Bedaukin, Perfumery and Flavoring Synthetics, 2nd ed., Elsevier Publ. Co, New York, 1967.
4. A. J. Birch, G.S.R. Subba Rao, Tetrahedron Lett. 9 (1968) 3797.
5. J. Boescher, Recl. Tract. Chim. Pays-Bas. 41 (1922) 199.
6. A. J. Chalk, Chem. Abstr. 83 (1975) 205922n.
7. D. Craig, Method of Producing Vanillin and Other Useful Products From Lignosulfuric Acid Compounds, The Ontario Paper Co. Ltd., Ontario, Canada, 1962.
8. E. V. Dehmlow, Dehmlow, S.S. Phase Transfer Catalyst, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1980.
9. C. H. DePuy, O.C. Chapman, Molecule Reaction and Photochemistry, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, (1972).
10. I. Kirk, F. Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1977.
11. H. Kwart, J. Slutsky, J. Am. Chem. Soc. 79 (1972) 251
12. P. M. Pillai, T. Ravikumar, In: Proceeding of the First Malaysian International Conference on Essential Oils, Kuala Lumpur, Malaysia, December 5-7, 1988, p.89.
13. W. Priyono Suwarso, In: Proceeding of the Second Malaysian International Conference on Essential Oils and Aroma Chemical, Kuala Lumpur, Malaysia, December 15-19, 1990, p.71.
14. W. Priyono Suwarso, Setiyatno, H, In; Prosiding Seminar Ilmiah Nasional Himpunan Kimia Indonesia ke IV, Surabaya, 28 Juli-1 Agustus, 1991, p.110
15. W. Priyono Suwarso, E. Budianto, I. Jayadi. Akan diterbitkan di Majalah Makara-LP-UI, Depok, (2002).
16. W. Priyono Suwarso, E. Budianto, Suyanto. Prosiding 2nd International Joint Seminar on Chemistry UKM (Malaysia)-ITB, Bandung, July 23-24, 1995, p.41.
17. W. Priyono Suwarso, In: Prosiding Seminar Nasional Kimia dan Pembangunan, Himpunan Kimia Indonesia, Bandung, 23-26 Desember, 1992, p.362.
18. J. D. San, H.F. Simmons, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 4024.
19. D. Soemadhiharga, D. Somaatmadja, D. Ali. Laporan Penelitian Balai Kimia Bogor, 1973, p.157.
20. S. Torii, J. Org. Chem. 44 (1979) 3305.
21. G. Wagner, J. Russ. Chem. Soc. 27 (1895). 219
22. F. V. Wells, M. Billot, Perfumery Technology : Art,