



Pengaruh Pelarut Terhadap Reaksi Penataan Ulang Claisen dan Siklisasi Senyawa Alil 1-Naftil Eter dengan Metode *Microwave Assisted Organic Synthesis* (MAOS)

Indah Nur Pramesti ^{a,*}, Yutaka Okada ^b

^aJurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Malang

^bDepartment of Applied Chemistry, Ritsumeikan University, Jepang

* corresponding author : indahnur.pramesti.fmipa@um.ac.id

DOI : [10.20885/ijca.vol5.iss2.art3](https://doi.org/10.20885/ijca.vol5.iss2.art3)

ARTIKEL INFO

Diterima : 26 Juli 2022
Direvisi : 19 Agustus 2022
Diterbitkan : 23 September 2022
Kata kunci : Pelarut, Penataan ulang claisen, Alil 1-naftil eter, MAOS

ABSTRAK

Reaksi penataan ulang Claisen merupakan salah satu reaksi penting untuk pembentukan ikatan baru karbon-karbon dalam sintesis organik. Secara umum, reaksi penataan ulang Claisen hanya dapat berlangsung dalam kondisi reaksi yang cukup ekstrim yaitu suhu yang tinggi 180-225°C dengan waktu yang lama. Dalam penelitian ini dilakukan sintesis alil 1-naftil eter terlebih dahulu melalui reaksi substitusi gugus alil pada senyawa 1-naftol dengan pemanasan pada suhu 58°C selama 8 jam. Produk reaksi alilasi dianalisis kemurniannya dengan menggunakan HPLC dan H-NMR. Selanjutnya, reaksi penataan ulang Claisen pada senyawa hasil sintesis alil 1-naftil eter berhasil dilakukan pada suhu reaksi yang rendah dan waktu yang singkat menggunakan metode *Microwave Assisted Organic Synthesis* (MAOS) dan katalis FeCl₃. Karakterisasi menggunakan GC-MS menunjukkan senyawa yang terbentuk adalah 2-alil-1-naftol (produk penataan ulang Claisen), 2-metil-2,3-dihidronaftofuran (produk siklisasi) dan 1-naftol sebagai produk balik. Hasil penelitian menunjukkan bahwa reaksi penataan ulang Claisen dan siklisasi pada senyawa alil 1-naftil eter berlangsung optimum dengan menggunakan pelarut 1,2-dikloroetana pada suhu 80°C selama 20 menit dengan radiasi *microwave*.

ARTICLE INFO

Received : 26 July 2022
Revised : 19 August 2022
Published : 23 September 2022
Keywords : Solvent, Claisen Rearrangement, Allyl 1-Naphthyl Ether, MAOS

ABSTRACT

The Claisen rearrangement reaction is one of the important methods for new C-C bond formation in organic synthesis. Generally, the Claisen rearrangement reaction only proceeds in extreme reaction conditions which require a high temperature (180-225°C) and long reaction time. In this research, formerly the synthesis of allyl 1-naphthyl ether was done by allyl substitution reaction to 1-naphthol at 58°C for 8 hours. The purity of the allylation product was analyzed using HPLC and H-NMR. Then, the Claisen rearrangement of the one synthesized allyl 1-naphthyl ether was succeeded at low temperature and fast reaction time using *Microwave Assisted Organic Synthesis* (MAOS) method and FeCl₃ catalyst. GC-MS characterization showed the product are 2-allyl-1-naphthol (Claisen rearrangement product), 2-methyl-

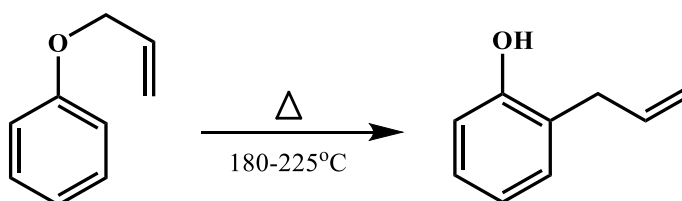


2,3-dihydronaphthofuran (Cyclization product), and 1-naphthol as reverse products. The result showed that the optimum condition for Claisen rearrangement of allyl 1-naphthyl ether is using 1,2-dichloroethane solvent at 80°C for 10 minutes under microwave irradiation.

1. PENDAHULUAN

Alil 1-naftil eter diketahui merupakan senyawa penting yang dapat diturunkan menjadi berbagai senyawa obat dan bahan kimia lainnya. Beberapa penelitian melaporkan bahwa senyawa ini digunakan sebagai bahan baku dalam sintesis obat beta blocker dan antineoplastik. Salah satu turunan dari alil 1-naftil eter adalah 2-alil-1-naftol yang merupakan intermediet serbaguna dalam sintesis senyawa biologis aktif seperti 1,4-naftokuinon dan antrasiklinon. Senyawa alil 1-naftil eter dapat diubah menjadi 2-alil-1-naftol melalui reaksi penataan ulang Claisen [1]–[3].

Reaksi penataan ulang Claisen merupakan salah satu reaksi penting untuk pembentukan ikatan baru karbon-karbon dalam sintesis organik. Penataan ulang Claisen dapat terjadi dengan memanaskan O-alil eter dari fenol dan akan dihasilkan senyawa C-alil (Gambar 1). Reaksi ini didasari oleh penataan ulang sigmatropik, yaitu reaksi suatu atom atau gugus yang terpisah dari satu atom ke atom yang lain di sepanjang sistem elektron phi terkonjugasi secara serentak. Secara umum, reaksi penataan ulang Claisen dapat berlangsung dalam kondisi waktu reaksi yang lama dan suhu yang tinggi (180-225°C) [4]. Kondisi reaksi yang ekstrim ini akan memicu banyaknya produk samping yang dihasilkan. Oleh karena itu, perlu dikembangkan kondisi reaksi yang lebih aman dan efisien serta ramah lingkungan.



Gambar 1. Reaksi Penataan Ulang Claisen

Secara konvensional, pemanasan dalam reaksi organik menggunakan hot plate dan penangas air atau minyak. Metode pemanasan ini dipengaruhi oleh faktor arus konveksi dan konduktivitas termal dari sampel reaksi, sehingga proses transfer panas ke dalam sampel tidak efisien. Selain itu, dinding bejana reaksi bisa lebih panas dari sampel yang ada didalamnya sehingga menyebabkan dekomposisi produk. Dalam kurun waktu terakhir ini, pemanasan dengan microwave menarik banyak perhatian peneliti karena dilaporkan dapat mempercepat beberapa reaksi organik. Microwave dapat memanaskan sampel dengan melibatkan interaksi molekul dalam sampel dengan medan listrik dari radiasi gelombang mikro [5]. Metode *Microwave Assisted Organic Synthesis* (MAOS) dianggap efisien karena dapat mempercepat reaksi, menghasilkan rendemen yang lebih tinggi, selektivitas reaksi yang tinggi, serta menghasilkan produk samping yang rendah [6], [7]. Berdasarkan penelitian Lin (2007) dilaporkan bahwa reaksi penataan ulang Claisen alil aril eter dengan ionic liquid pada suhu 200°C menggunakan microwave dapat mempercepat waktu reaksi dari 4 jam dengan metode konvensional menjadi 17 menit dengan jumlah rendemen yang hampir sama [8].

Di sisi lain, penggunaan katalis logam juga telah banyak digunakan dalam mengkatalisis reaksi penataan ulang Claisen. Grant dan Liu (2005) melaporkan katalis $\text{IrCl}_3/\text{AgOTf}$ adalah katalis yang efisien terhadap reaksi siklisasi dan penataan ulang Claisen alil aril eter untuk menghasilkan dihidrobenzofuran. Reaksi berlangsung pada suhu 60°C selama 24 jam dan menghasilkan rendemen sebanyak 60% [9]. Besi(III) klorida (FeCl_3) menjadi katalis logam yang menarik untuk digunakan. FeCl_3 merupakan asam lewis yang dapat membentuk kompleks logam transisi yang akan mendorong dan memfasilitasi penataan ulang intramolekul. Penggunaan katalis FeCl_3 memiliki keunggulan

karena harganya yang terjangkau, tidak beracun, mudah didapatkan, dan mudah disimpan dalam waktu lama [10].

Saat ini, berbagai masalah lingkungan seperti pemanasan global dan polusi yang disebabkan oleh proses industri menjadi perhatian dunia. Karena adanya dampak lingkungan yang cukup besar, maka produksi bahan kimia menggunakan prinsip-prinsip kimia hijau menjadi topik penting dalam sintesis organik. Penggunaan metode dan katalis yang efisien sangat diperlukan untuk mengurangi biaya produksi. Oleh karena itu, penulis melaporkan reaksi penataan ulang Claisen terhadap alil 1-naftil eter menggunakan metode MAOS dan katalis FeCl_3 pada suhu yang relatif rendah.

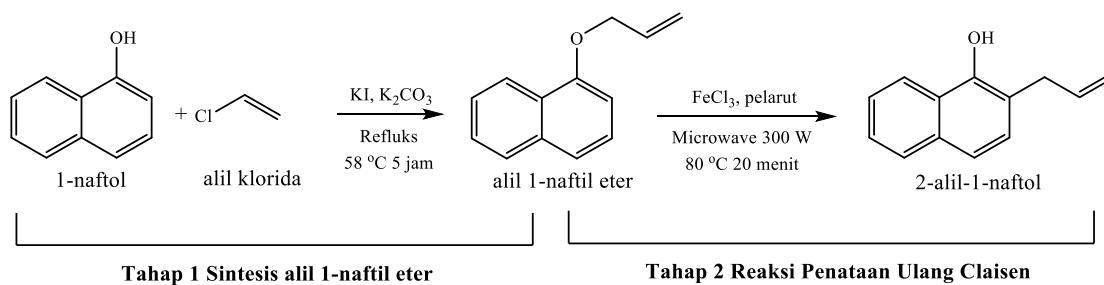
2. METODE

2.1. Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: labu leher tiga, pipet tetes, gelas arloji, spatula, penangas air, corong buchner, *vacuum evaporator*, gelas kimia, set alat distilasi, tabung reaksi, termometer, balon, *microwave single mode* 300 W. Bahan yang digunakan antara lain: aseton teknis, 1-naftol (99%, merck), kalium iodida (99%, merck), kalium karbonat (99%, merck), alil klorida (99%, merck), diklorometana, NaOH 10%, natrium klorida, aquades, natrium sulfat anhidrat, FeCl_3 anhidrat (*reagent grade 97%*, Sigma-Aldrich), gas Argon, 1,2 dikloroetana p.a, dekalin p.a dan etanol p.a.

2.2. Alur Penelitian

Alur sintesis yang diusulkan pada penelitian ini ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Alur Penelitian

2.2.1 Sintesis Alil 1-Naftil Eter

Sintesis alil 1-naftil eter dilakukan dengan menggunakan metode refluks. Aseton sebanyak 400 mL dimasukkan ke dalam labu leher tiga, kemudian ditambahkan dengan 0,3 mol 1-naftol (43,25 g), 0,6 mol kalium iodida (99,6 g), 0,6 mol kalium karbonat (82,9 g) dan alil klorida 0,9 mol (68,9 g). Refluks dilakukan menggunakan penangas air dengan suhu 58 °C selama 8 jam. Setelah dingin, garam anorganik yang ada dalam larutan dihilangkan dengan menggunakan filtrasi vakum. Kemudian aseton dihilangkan dengan *vacuum evaporator*. Selanjutnya residu dilarutkan dalam 100 mL diklorometana. Larutan tersebut dicuci dengan 10% larutan NaOH 150 mL, 5% larutan natrium klorida, dan aquades 150 mL berturut-turut sebanyak 3 kali. Larutan kemudian dikeringkan dengan natrium sulfat anhidrat. Diklorometana dihilangkan dengan *vacuum evaporator* dan residu dimurnikan dengan menggunakan distilasi vakum.

2.2.2 Identifikasi Struktur Alil 1-Naftil Eter

Alil naftil eter hasil sintesis diidentifikasi kemurniannya menggunakan *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) dan analisis strukturnya menggunakan *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR). NMR yang digunakan adalah FT-NMR ECS 400 (JOEL). Pelarut yang digunakan adalah CDCl_3 . Frekuensi pengukuran H-NMR sebesar 399.65 MHz.

2.2.3 Reaksi Penataan Ulang Claisen

Sebanyak 0,5 mmol alil naftil eter, katalis FeCl_3 (0,121 g) dan 7 mL pelarut dimasukkan ke dalam tabung reaksi yang telah dilengkapi dengan termometer dan seperangkat alat pendingin yang terhubung dengan balon Argon. Reaksi dilakukan pada suhu 80°C dengan pengadukan. Suhu reaksi dikontrol oleh microwave (single mode) dengan daya yang digunakan sebesar 300 W. Selanjutnya setelah 20 menit sampel diambil dengan menggunakan pipet. Setelah itu sampel disaring dan dicuci menggunakan aquades. Untuk mengetahui pengaruh pelarut pada reaksi ini maka digunakan variasi pelarut. Pelarut yang digunakan adalah 1,2-dikloroetana, dekalin, etanol dan etanol:air (1:1). Pada saat menggunakan pelarut dekalin, sampel diekstrak terlebih dahulu dengan metanol. Pemurnian produk penataan ulang Claisen dilakukan dengan ekstraksi menggunakan 10% natrium hidroksida, kemudian dinetralkan dengan asam klorida. Selanjutnya produk diekstrak dengan kloroform sebanyak 3 kali. Fase organik yang didapatkan dikeringkan dengan magnesium sulfat anhidrat.

2.2.4 Identifikasi Produk Penataan Ulang Claisen

Produk hasil reaksi diidentifikasi berat molekul dan fragmentasi massanya dengan menggunakan *Gas Chromatography Mass Spectrometer* (GC-MS). GC-MS yang digunakan adalah GC-MS QP5050A dari Shimadzu. Selanjutnya untuk penentuan rasio produk digunakan *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC). HPLC yang digunakan adalah LC-20AD dengan SPD-10A. Pelarut yang digunakan metanol:air dengan perbandingan 9:1 dan kolom ODS.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

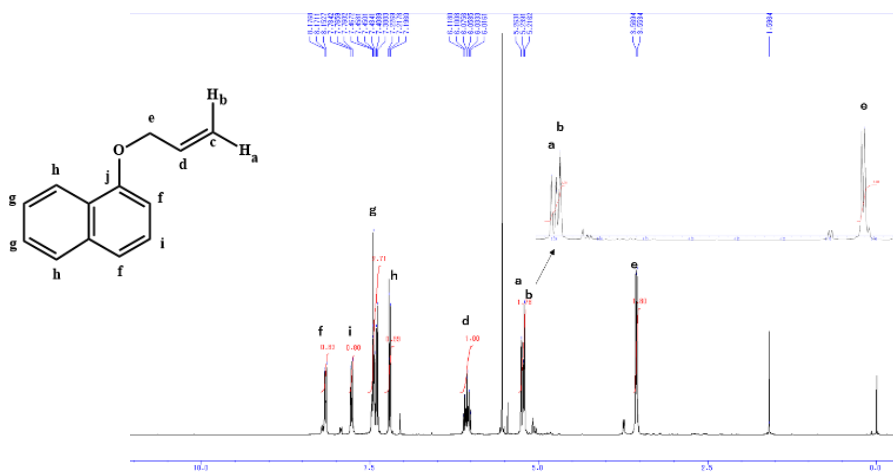
3.1 Sintesis dan Identifikasi Struktur Alil 1-Naftil Eter

Sintesis senyawa alil 1-naftil eter dilakukan melalui reaksi alilasi 1-naftol dengan alil klorida. Untuk menentukan kemurnian senyawa tersebut dilakukan pengukuran titik didih dan identifikasi menggunakan HPLC. Karakterisasi senyawa alil 1-naftil eter hasil sintesis disajikan dalam Tabel 1. Dari data tersebut didapatkan bahwa sintesis alil 1-naftil eter menghasilkan rendemen yang relatif tinggi dan kemurnian yang tinggi yaitu sebesar 97,3 %.

TABEL I. Karakterisasi Senyawa Alil 1-Naftil Eter Hasil Sintesis

Karakterisasi	Hasil
Fase	Cair
Warna	Orange Kecoklatan
Rendemen	75,2 %
Kemurnian ^a	97,3 %
Titik didih / $^\circ\text{C}$ (mmHg)	95-100 (2)

^a kemurnian didapatkan dari analisis menggunakan HPLC



Gambar 3. Spektra H-NMR Alil 1-Naftil Eter

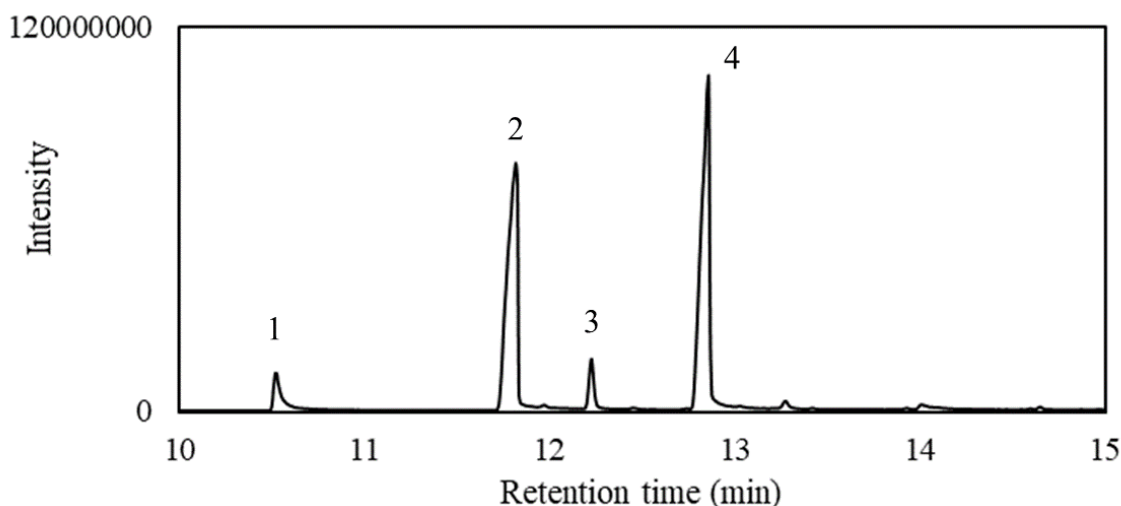
Selanjutnya untuk mengkonfirmasi struktur senyawa alil 1-naftil eter hasil sintesis tersebut dianalisis menggunakan H-NMR. Spektra H-NMR senyawa alil 1-naftil eter disajikan pada Gambar 3 dan data pergeseran kimia dari H-NMR dapat dilihat pada Tabel 2. Dari hasil spektra H-NMR tersebut didapatkan puncak-puncak spesifik yang sesuai dengan struktur senyawa alil 1-naftil eter. Puncak a dan b yang menunjukkan integral 2H dengan splitting doublet-doublet mengindikasikan atom H dari $\text{CH}_2=\text{R}$. Puncak d menunjukkan integral 1H dengan splitting multiplet mengindikasikan atom H dari $\text{R}_1=\text{CH}-\text{R}_2$. Puncak e menunjukkan integral 2H dengan splitting doublet dan pergeseran kimianya bergeser ke arah downfield yang mengindikasikan atom H yang berdekatan dengan atom elektronegatif yaitu oksigen. Berdasarkan pada hasil spektra H-NMR tersebut, struktur dari alil 1-naftil eter telah terkonfirmasi.

TABEL II. Pergeseran Kimia H-NMR Senyawa Alil 1-Naftil Eter

Kode	H-NMR (δ/ppm)	Integral (splitting)
a	5,32	1H (d)
b	5,52	1H (d)
c	-	-
d	6,17	1H (m)
e	4,69	2H (d)
f	6,78	1H (d)
g	7,41	2H (t)
h	7,80	2H (d)
i	8,32	1H (t)

3.2. Identifikasi Produk Reaksi Penataan Ulang Claisen

Reaksi penataan ulang Claisen dilakukan pada senyawa alil 1-naftil eter hasil sintesis yang telah terkonfirmasi, Hasil kromatogram GC-MS untuk reaksi penataan ulang Claisen alil 1-naftil eter disajikan pada Gambar 4. Dari kromatogram GC-MS menunjukkan bahwa terdapat 4 puncak yang menunjukkan adanya 4 senyawa dalam hasil reaksi.



Gambar 4. Kromatogram GC-MS

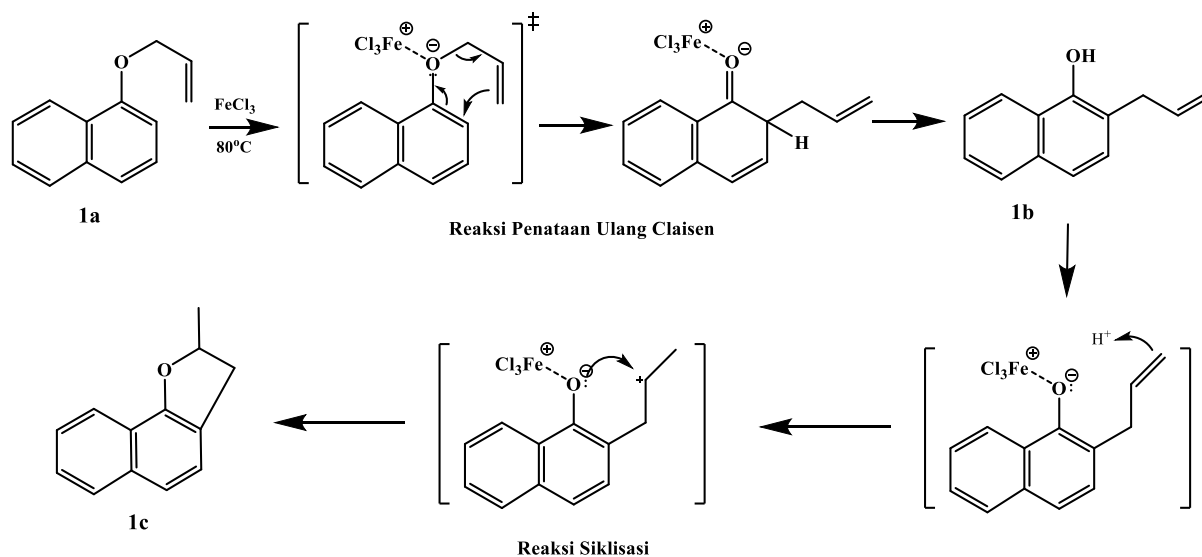
Berdasarkan fragmentasi massa GC-MS diatas, puncak 1, 2, 3 dan 4 telah teridentifikasi dan disajikan pada Tabel 3. Puncak 1 teridentifikasi sebagai 1-naftol yang merupakan produk balik yaitu pemutusan gugus alil yang terikat pada oksigen. Puncak 2 teridentifikasi sebagai *starting material* yaitu alil 1-naftil eter. Sedangkan produk penataan ulang Claisen ditunjukkan oleh puncak 4, yaitu senyawa 2-alil-1-naftol. Puncak 3 merupakan senyawa 2-metil-2,3-dihidronaftofuran.

TABEL III. Fragmentasi Massa Produk Penataan Ulang Claisen

Puncak ke-	Fragmentasi Massa (m/z)	Senyawa
1	50, 57, 72, 89, 115 (<i>base peak</i>), 144	1-naftol
2	50, 63, 89, 115 (<i>base peak</i>), 143, 184	alil 1-naftil eter (1a)
3	51, 63, 77, 91, 102, 115, 128, 141, 165, 184 (<i>base peak</i>)	2-metil-2,3-dihidronaftofuran (1c)
4	51, 63, 77, 91, 102, 115, 128, 141, 165, 184 (<i>base peak</i>)	2-alil-1-naftol (1b)

Dari analisis GC-MS dapat disimpulkan bahwa terbentuk 2 produk reaksi yaitu produk reaksi penataan ulang Claisen dan produk reaksi siklisasi. Mekanisme reaksi diusulkan melalui reaksi penataan ulang alil 1-naftil eter (**1a**) yang memberikan orto-dienon kemudian dengan mudah dienolisasi menjadi 2-alil-1-naftol (**1b**), selanjutnya diikuti oleh reaksi siklisasi yang mengarah ke pembentukan 2-metil-2,3-dihidronaftofuran (**1c**). Berdasarkan penelitian sebelumnya, pemanfaatan katalis logam pada reaksi penataan ulang Claisen dapat menginduksi reaksi berurutan [11].

Secara umum, katalis asam Lewis untuk reaksi penataan ulang Claisen dapat dibagi menjadi dua kelompok yaitu asam Lewis keras yang akan mengkatalisis melalui koordinasi dengan atom oksigen, dan asam Lewis lunak yang mengkatalisis melalui koordinasi dengan ikatan π [12]. Katalis FeCl_3 diklasifikasikan sebagai asam Lewis keras menurut prinsip HSAB. Atom oksigen pada senyawa alil naftil eter memiliki densitas elektron yang tinggi, sehingga katalis FeCl_3 mengkatalisis reaksi penataan ulang Claisen melalui koordinasi dengan atom oksigen pada keadaan transisi.



Gambar 5. Mekanisme Katalisis Reaksi Penataan Ulang Claisen dan Reaksi Siklisasi

Terbentuknya **1c** menunjukkan bahwa katalis FeCl_3 juga diduga mengkatalisis reaksi siklisasi **1b**. Untuk membuktikan hal tersebut, **1b** dipanaskan dengan adanya katalis FeCl_3 di bawah iradiasi gelombang mikro dan didapatkan **1c** sebagai produk tunggal. Hasil ini menunjukkan bahwa katalis FeCl_3 dapat mengkatalisis reaksi siklisasi serta reaksi penataan ulang Claisen. Diasumsikan bahwa katalis FeCl_3 memulai reaksi siklisasi sebagai mekanisme yang sama dengan reaksi penataan ulang Claisen. FeCl_3 akan berinteraksi dengan atom oksigen dan menstabilkan muatan negatif yang ada pada atom oksigen sehingga reaksi berlangsung lebih cepat. Mekanisme katalisis reaksi penataan ulang Claisen dan siklisasi oleh katalis FeCl_3 disajikan pada Gambar 5.

Hasil ini didukung oleh penelitian yang dilakukan oleh Zhang (2019), yaitu dilaporkan bahwa katalis FeCl_3 mengkatalisis reaksi penataan ulang Claisen dan siklisasi turunan naftopiran dan naftofuran dengan regio dan kemoselktifitas yang tinggi. Dengan metode refluks menggunakan

pelarut asetonitril dan waktu reaksi selama 36 jam dihasilkan rendemen produk siklisasi cukup tinggi yaitu 50-60%. Katalis FeCl_3 juga memiliki keunggulan cakupan substrat yang luas [13].

3.3. Pengaruh Pelarut

Pelarut memiliki peran yang penting dalam reaksi yang dilakukan dengan menggunakan metode MAOS. Oleh karena itu, dalam penelitian ini digunakan beberapa macam pelarut untuk menguji pengaruh pelarut dalam radiasi microwave. Pelarut yang digunakan antara lain dekalin sebagai pelarut nonpolar, 1,2-dikloroetana sebagai pelarut dengan kepolaran rendah, etanol:air (1:1) dan etanol sebagai pelarut polar. Hasil reaksi penataan ulang Claisen dengan variasi pelarut dapat dilihat pada Tabel 4. Pada umumnya interaksi pelarut dan radiasi *microwave* tergantung pada polaritas pelarut. Polaritas sendiri memiliki korelasi yang kuat dengan konstanta dielektrik yang merupakan fungsi dari momen dipol. Konstanta dielektrik mengindikasikan secara langsung berapa banyak energi yang dapat disimpan oleh suatu material dalam bentuk medan listrik. Dengan konstanta dielektrik yang tinggi artinya suatu pelarut dapat dengan mudah mentransfer energi dari *microwave* menjadi panas ke dalam suatu molekul [14].

TABEL IV. Persentase Konversi Produk pada Berbagai Pelarut

Pelarut	% Area ^a			% Konversi
	1b	1c	1-naftol	
1,2-dikloroetana	49,82	18,06	11,12	79,01
Dekalin	28,34	6,38	5,54	40,27
Etanol	4,26	0	0	4,26
Etanol:air (1:1)	0	0	0	0

^a analisis produk dengan HPLC pada kondisi: suhu reaksi 80 °C dan waktu reaksi 20 menit

Data konstanta dielektrik dari pelarut yang digunakan dapat dilihat pada Tabel 5. Berdasarkan Tabel 5, urutan konstanta dielektrik pelarut adalah sebagai berikut: dekalin < 1,2-dikloroetana < etanol < etanol:air (1:1). Dekalin memiliki konstanta dielektrik yang sangat rendah yaitu 2,24 sehingga reaksi dengan pelarut dekalin menghasilkan konversi yang rendah yaitu 40,27%. Pelarut 1,2-dikloroetana memiliki konstanta dielektrik yang lebih tinggi dari dekalin sehingga menghasilkan konversi produk yang lebih tinggi yaitu sebesar 79,01%. Berdasarkan penelitian Okada [15], penataan ulang Claisen dapat berlangsung lebih cepat dengan pelarut yang lebih polar karena *transition state* dimana atom oksigen memiliki densitas elektron yang lebih besar dapat terstabilkan oleh pelarut.

TABEL V. Konstanta Dielektrik Pelarut [16]

Pelarut	Konstanta Dielektrik (ϵ)
Dekalin	2,24
1,2-Dikloroetana	10,3
Etanol	24,5
Etanol:air (1:1)	36,5

Akan tetapi berdasarkan hasil penelitian ini, reaksi tidak dapat berlangsung dalam pelarut polar etanol:air (1:1) yang memiliki konstanta dielektrik yang tinggi. Dalam hal ini, konstanta dielektrik pelarut bukan satu-satunya faktor yang mempengaruhi reaksi. Namun, kelarutan substrat dan katalis FeCl_3 di dalam pelarut juga memainkan peran penting agar reaksi dapat berlangsung. Urutan kelarutan substrat (**1a**) dalam pelarut sebagai berikut: etanol:air (1:1) < dekalin < 1,2-dikloroetana < etanol. Substrat (**1a**) memiliki kelarutan yang sangat rendah dalam etanol:air (1:1), sehingga diasumsikan bahwa **1a** tidak membentuk interaksi yang baik dengan pelarut, sehingga reaksi tidak terjadi. Dalam pelarut etanol, **1a** memiliki kelarutan yang tinggi, tetapi reaksi tidak berjalan dengan baik. Hal ini diduga karena kelarutan katalis FeCl_3 juga mempengaruhi reaksi. Berdasarkan hasil percobaan, urutan kelarutan katalis FeCl_3 dalam pelarut pada suhu 80 °C sebagai berikut: dekalin < 1,2-dikloroetana < etanol < etanol: air (1:1).

FeCl₃ tidak larut dalam dekalin, sedikit larut dalam 1,2-dikloroetana dan sangat larut dalam air dan alkohol. Ketika FeCl₃ dilarutkan dalam air atau alkohol, FeCl₃ berinteraksi kuat dengan oksigen dari gugus -OH air atau alkohol. Katalis FeCl₃ lebih dahulu berinteraksi dengan pelarut daripada substrat, hal ini menjelaskan mengapa katalis FeCl₃ tidak dapat mengkatalisis reaksi penataan ulang Claisen dalam etanol dan air. Sehingga dalam penelitian ini didapatkan bahwa reaksi dapat berlangsung dengan baik apabila dalam kondisi berikut: substrat dapat larut di dalam pelarut, sedangkan untuk katalis FeCl₃ tidak larut sempurna dalam pelarut.

4. KESIMPULAN

Penggunaan katalis FeCl₃ pada reaksi penataan ulang Claisen alil 1-naftil eter juga menginisiasi terjadinya reaksi siklisasi, sehingga didapatkan produk 2-alil-1-naftol dan 2-metil-2,3-dihidronaftofuran. Reaksi penataan ulang Claisen dan siklisasi pada senyawa alil 1-naftil eter berlangsung optimum dengan menggunakan pelarut 1,2-dikloroetana pada suhu 80°C selama 20 menit dengan radiasi microwave. Keefektifan pelarut dalam reaksi dipengaruhi oleh kepolaran pelarut, kelarutan substrat dan kelarutan katalis.

Daftar Pustaka

- [1] I. A. Sayyed, V. v. Thakur, M. D. Nikalje, G. K. Dewkar, S. P. Kotkar, and A. Sudalai, "Asymmetric synthesis of aryloxypropanolamines via OsO₄-catalyzed asymmetric dihydroxylation," *Tetrahedron*, vol. 61, no. 11, pp. 2831–2838, 2005.
- [2] N. Kongkathip *et al.*, "Potent antitumor activity of synthetic 1,2-naphthoquinones and 1,4-naphthoquinones," *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, vol. 11, no. 14, pp. 3179–3191, 2003.
- [3] C. G. Pancote, B. S. de Carvalho, C. v. Luchez, J. P. S. Fernandes, M. J. Politi, and C. A. Brandt, "Simple and efficient access to 3-ethoxycarbonylpyrroles, naphthofurans," *Synthesis (Stuttg)*, no. 23, pp. 3963–3966, 2009.
- [4] A. M. M. Castro, "Claisen rearrangement over the past nine decades," *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 6, pp. 2939–3002, 2004.
- [5] M. Oberthür, "Experiments in Green and Sustainable Chemistry. Edited by Herbert W. Roesky and Dietmar Kennepohl.," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, no. 1, pp. 25–25, 2010.
- [6] K. Nushiro, S. Kikuchi, and T. Yamada, "Microwave effect on catalytic enantioselective Claisen rearrangement," *Chemical Communications*, vol. 49, no. 75, pp. 8371–8373, 2013.
- [7] A. de la Hoz, À. Díaz-Ortiz, and A. Moreno, "Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects," *Chemical Society Reviews*, vol. 34, no. 2, pp. 164–178, 2005.
- [8] Y. L. Lin, J. Y. Cheng, and Y. H. Chu, "Microwave-accelerated Claisen rearrangement in bicyclic imidazolium [b-3C-im][NTf₂] ionic liquid," *Tetrahedron*, vol. 63, no. 45, pp. 10949–10957, 2007.
- [9] V. H. Grant and B. Liu, "Iridium(III)-catalyzed tandem Claisen rearrangement-intramolecular hydroaryloxylation of aryl allyl ethers to form dihydrobenzofurans," *Tetrahedron Letters*, vol. 46, no. 8, pp. 1237–1239, 2005.
- [10] R. M. Gay, F. Manarin, C. C. Schneider, D. A. Barancelli, M. D. Costa, and G. Zeni, "FeCl₃-Diorganyl dichalcogenides promoted cyclization of 2-alkynylanisoles to 3-chalcogen benzo[b]furans," *Journal of Organic Chemistry*, vol. 75, no. 16, pp. 5701–5706, 2010.
- [11] Martin. Hiersemann and Udo. Nubbemeyer, *The Claisen rearrangement : methods and applications*. Wiley-VCH, 2007.
- [12] B. D. Sherry and F. D. Toste, "Gold(I)-catalyzed propargyl claisen rearrangement," *J Am Chem Soc*, vol. 126, no. 49, pp. 15978–15979, 2004.

- [13] C. Zhang, L. Zhen, Z. Yao, and L. Jiang, "Iron(III)-Catalyzed Domino Claisen Rearrangement/Regio-And Chemoselective Aerobic Dehydrogenative Cyclization of β -Naphthyl-Substituted-Allenylmethyl Ether," *Organic Letters*, vol. 21, no. 4, pp. 955–959, 2019.
- [14] S. Horikoshi, T. Watanabe, M. Kamata, Y. Suzuki, and N. Serpone, "Microwave-assisted organic syntheses: Microwave effect on intramolecular reactions-the Claisen rearrangement of allylphenyl ether and 1-allyloxy-4-methoxybenzene," *RSC Advances*, vol. 5, no. 110, pp. 90272–90280, 2015.
- [15] Y. Okada and D. Imanari, "Claisen and Intermolecular Rearrangement of Cinnamyloxynaphthalenes," *International Journal of Organic Chemistry*, vol. 02, no. 01, pp. 38–43, 2012.
- [16] Burdick and Jackson, "Dielectric Constant," <https://macro.lsu.edu/howto/solvents/Dielectric%20Constant%20.htm>.