

## Sintesis Senyawa Komponen Parfum Etil *p*-Anisat dari Anetol

### *Synthesis of perfume compound etil p-anisate from anethole*

TRIANA KUSUMANINGSIH\*, DESI SUCI HANDAYANI, ANDI MAKRUH

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Sebelas Maret Surakarta 57126.

\* Korespondensi: Jl. Ir. Sutami 36A Surakarta 57126. Tel. & Fax.: +62-271-663375. e-mail: triana@mipa.uns.ac.id

Diterima: 4 Juni 2004. Disetujui: 28 Juli 2004.

**Abstract.** Synthesis of ethyl *p*-anisate from anethole has been done. Ethyl *p*-anisate is an ester compound used as a perfume component. *p*-anisic acid was synthesized from anethole (1 mole) which was oxidized by  $\text{KMnO}_4$  (3 moles) at  $40^\circ\text{C}$  for 2 hours. Esterification with ethanol was carried out at  $78.5^\circ\text{C}$  for 6 hours. Identification and determination structure compound of product synthesis used spectroscopic methods (GC, GC-MS, and IR). Anethole has been isolated from anise oil as 90,3%. *p*-Anisic acid and ethyl *p*-anisate as-synthesized products got 45% and 79.9%, respectively.

**Keywords:** anethole, *p*-anisic acid, esterification, ethyl *p*-anisate.

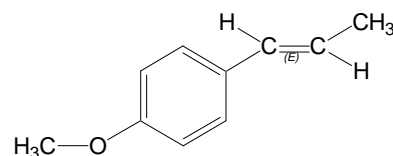
### PENDAHULUAN

Minyak atsiri merupakan salah satu komoditas ekspor non-migas yang memiliki peluang pasar cukup besar untuk menambah pendapatan negara, karena minyak atsiri dibutuhkan dalam berbagai bidang industri. Minyak atsiri yang diekspor dari Indonesia antara lain minyak cengkeh, minyak serih, minyak adas, minyak akar wangi, dan minyak pala. Pada umumnya minyak atsiri diekspor dalam bentuk mentah atau belum diolah, oleh karena itu nilainya masih rendah dan kurang memberikan tambahan pendapatan bagi negara. Peningkatan nilai tambah minyak atsiri dapat dilakukan dengan mengisolasi komponen-komponen utamanya, kemudian mengubah komponen-komponen tersebut menjadi senyawa derivatnya yang lebih bermanfaat.

Minyak adas (*Phoeniculum Vulgare L.*) merupakan salah satu minyak atsiri yang terdapat di Indonesia, diperoleh dengan cara penyulingan uap biji adas. Minyak adas digunakan sebagai zat aditif dalam berbagai jenis makanan, roti, kembang gula, serta dalam industri farmasi dan kosmetik (Guenther, 1948). Penduduk Indonesia memanfaatkan biji adas sebagai pengharum masakan dan simplisia jamu.

Senyawa komponen minyak adas dapat diketahui dengan melakukan isolasi dan identifikasi minyak adas (Guenther, 1948). Wijisekera (1973) telah melakukan identifikasi minyak adas dari Srilanka, sedangkan Ashraf (1975) mempelajari minyak adas dari Pakistan. Anwar (1985) telah melakukan penelitian tentang isolasi minyak adas dari buah *Phoeniculum Vulgare L* dan identifikasi komponen utamanya.

Salah satu komponen utama minyak adas adalah anetol dengan struktur seperti pada Gambar 1 (Budavari, 1989):



Gambar 1. Struktur senyawa anetol

Brown (1982) telah melakukan oksidasi terhadap beberapa alkena terminal dengan oksidator  $\text{KMnO}_4$  menggunakan katalis transfer fasa adogen 464. Salah satu model senyawa yang digunakan adalah stirena, yaitu senyawa yang terdiri atas cincin aromatis dan gugus vinil. Oksidasi stirena dengan prosedur ini menghasilkan asam benzoat dengan rendemen sebesar 76%.

Anetol mempunyai struktur yang mirip dengan stirena, yaitu adanya ikatan rangkap dua yang terkonjugasi dengan cincin aromatik, dan mempunyai atom hidrogen yang terikat pada karbon  $\text{sp}^2(\text{Csp}^2)$ . Hasil oksidasi anetol yang diharapkan adalah aldehida dan asam karboksilat.

Usaha untuk meningkatkan pemanfaatan minyak adas dapat dilakukan dengan mengkonversi anetol menjadi derivat-derivatnya. Kusumaningsih (2000) telah melakukan derivatisasi anetol menjadi *p*-anisaldehid, asam *p*-anisat, metil *p*-anisat dan *p*-anisil alkohol. Firdaus (2002) juga telah melakukan derivatisasi

anetol menjadi etil *p*-metoksisinamat melalui pembentukan *p*-anisaldehid.

Pada penelitian ini dilakukan derivatisasi anetol, yakni esterifikasi terhadap asam *p*-anisat hasil oksidasi anetol menggunakan etanol. Produk yang diharapkan berupa senyawa ester, yaitu etil *p*-anisat. Sebagai senyawa ester, diharapkan etil *p*-anisat berguna sebagai komponen parfum (Poucher, 1974).

## BAHAN DAN METODE

### *Bahan dan bahan*

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak adas perdagangan (Schimmel Rect-DAB), akuades, asam asetat glasial pa (E-Merck), asam sulfat pekat pa (E-Merck), polisorbata 80 pa (E-Merck), diklorometana pa (E-Merck), kalium permanganat (KMnO<sub>4</sub>) pa (E-Merck), natrium bisulfit (NaHSO<sub>3</sub>) 39% pa (E-Merck), natrium sulfat anhidrous (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pa (E-Merck), etanol pa (E-Merck), propanol pa (E-Merck), dietil eter pa (E-Merck), natrium bikarbonat (NaHCO<sub>3</sub>) pa (E-Merck), magnesium sulfat (MgSO<sub>4</sub>) pa (E-Merck), dan es batu.

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi satu set alat refluks, satu set alat Rotary evaporator (Buchi Rotavapor R-114), *hot plate*, timbangan digital, kromatografi Gas (GC, Hewlett Packard 5890 series II), spektrometer GC-MS (GC-MS, Shimadzu QP-5000), spektrometer Inframerah (IR, Shimadzu FTIR-8201 PC, peralatan gelas lainnya yang biasa dipakai di Laboratorium Kimia UNS Surakarta).

### *Cara kerja*

#### **Sintesis asam *p*-anisat dari anetol**

Ke dalam labu leher tiga 500 ml dimasukkan 3,048 g (0,02 mol) anetol, 100 ml akuades, 2 ml asam asetat glasial, 15 ml asam sulfat pekat 50%, 0,1 g polisorbata 80 dan 100 ml diklorometan. Sambil diaduk, ditambahkan 9,798 g (0,062 mol) kristal KMnO<sub>4</sub> sedikit demi sedikit dalam campuran dan temperatur dijaga agar tidak lebih dari 30°C, kemudian direfluks selama 2 jam pada temperatur 40 °C, yakni titik didih diklorometana. Larutan diuji dengan kertas pH dan jika belum asam dapat diasamkan dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50% sampai pH = 1-2. Selanjutnya labu didinginkan dan ditambahkan 3 g NaHSO<sub>3</sub> sedikit demi sedikit. Campuran diekstrak dengan diklorometan dan dikeringkan dengan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidrous, kemudian diklorometan dievaporasi dan diperoleh kristal putih kekuningan, yang selanjutnya direkristalisasi menggunakan etanol. Analisis struktur asam *p*-anisat dilakukan dengan GC-MS dan IR.

#### **Sintesis etil *p*-anisat**

Ke dalam labu leher tiga 250 ml dimasukkan 1,00 g (0,007 mol) asam *p*-anisat, 14,398 g

(0,313 mol) etanol dan 0,5 g asam sulfat pekat. Campuran direfluks pada suhu 78,5°C selama 6 jam. Selanjutnya campuran didinginkan dan kelebihan etanol dievaporasi. Residu diekstrak dengan 20 ml akuades dan 20 ml dietileter. Lapisan dietileter hasil ekstraksi ditambah larutan NaHCO<sub>3</sub> pekat, kemudian dicuci dengan akuades dan dikeringkan dengan MgSO<sub>4</sub> anhidrous. Pelarut dievaporasi dengan rotary evaporator sehingga diperoleh etil *p*-anisat murni. Analisis struktur etil *p*-anisat dilakukan dengan GC-MS dan IR.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

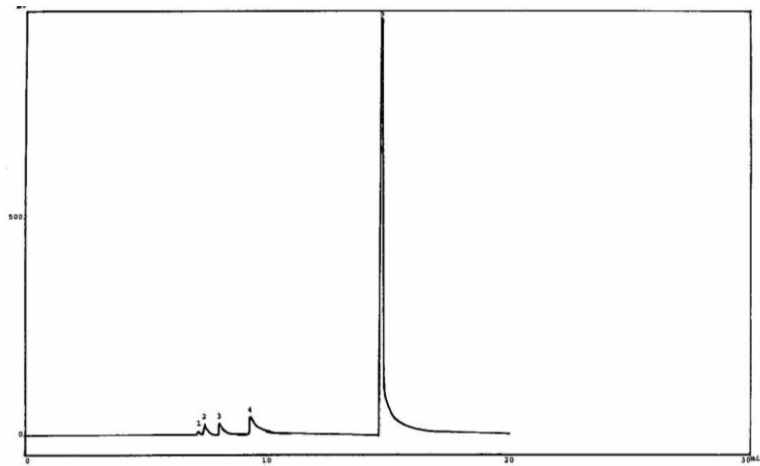
### *Identifikasi anetol dalam minyak adas*

Minyak adas yang digunakan adalah minyak adas perdagangan dengan merk Schimmel Rect DAB. Minyak adas berupa cairan bening tak berwarna dengan bau khas "minyak telon". Untuk mengetahui adanya kandungan anetol dalam minyak adas dilakukan analisis menggunakan instrumen GC, GC-MS dan spektrometer Inframerah.

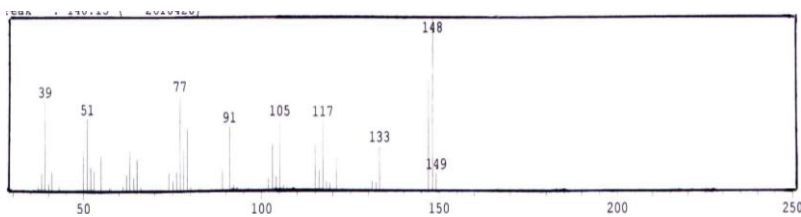
Analisis menggunakan kromatografi gas (GC) diperoleh kromatogram seperti pada Gambar 2. Kromatogram minyak adas pada Gambar 2 tersebut menunjukkan bahwa minyak adas perdagangan Schimmel Rect-DAB mengandung lima komponen senyawa. Komponen ke-1 (0,4898%) pada waktu retensi 7,230 menit, komponen ke-2 (1,2972%) pada waktu retensi 7,449 menit, komponen ke-3 (2,0988%) pada waktu retensi 8,605 menit, komponen ke-4 (5,7961%) pada waktu retensi 9,325 menit dan komponen ke-5 (90,3183%) pada waktu retensi 14,775 menit. Komponen ke-5 pada waktu retensi 7,230 menit 14,775 merupakan komponen terbesar dengan konsentrasi relatif 90,3183% diduga adalah anetol.

Analisis dengan instrumen GC-MS menghasilkan spektra massa untuk komponen ke-5 sebagaimana tertera pada Gambar 3. Spektra massa pada Gambar 3 mempunyai nilai *SI*=90 terhadap spektra massa untuk anetol dan memiliki bobot molekul 148 sebagaimana bobot molekul dari anetol. Puncak dasar dengan *m/z*=148 merupakan puncak dasar yang khas untuk anetol, karena struktur anetol terstabilkan oleh resonansi. Pecahan dengan *m/z*=117 dihasilkan dari lepasnya radikal H dan O=CH<sub>2</sub>. Fragmentasi anetol adalah seperti pada Gambar 4 dan 5. Analisis terhadap anetol menggunakan spektrofotometer inframerah didapatkan spektra seperti Gambar 6.

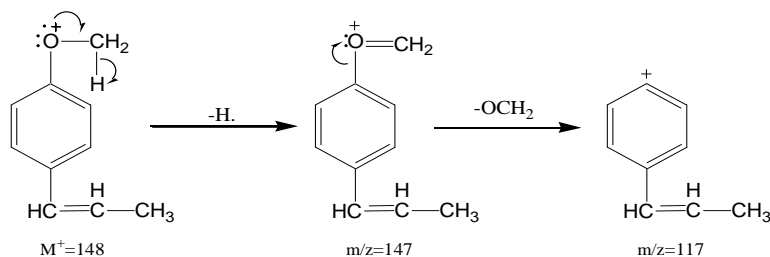
Spektra IR anetol menunjukkan adanya pita serapan di atas 3000 cm<sup>-1</sup> dan serapan pada 1608 cm<sup>-1</sup>, 1577,7 cm<sup>-1</sup>, 1510,2 cm<sup>-1</sup> dan 1460 cm<sup>-1</sup> yang serapan-serapan tersebut merupakan serapan karakteristik untuk senyawa aromatis. Serapan pada 839 cm<sup>-1</sup> mengindikasikan bahwa



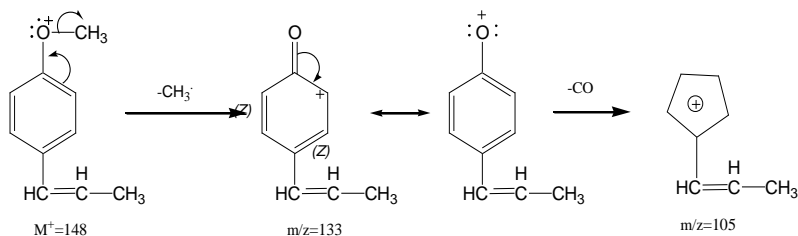
Gambar 2. Kromatogram minyak adas.



Gambar 3. Spektra massa komponen ke-5



Gambar 4. Fragmentasi anetol.



Gambar 5. Fragmentasi anetol.

senyawa aromatis tersebut tersubstitusi para. Serapan pada  $2958,6 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya ulur C-H  $sp^3$  sedang serapan pada  $2835,2 \text{ cm}^{-1}$

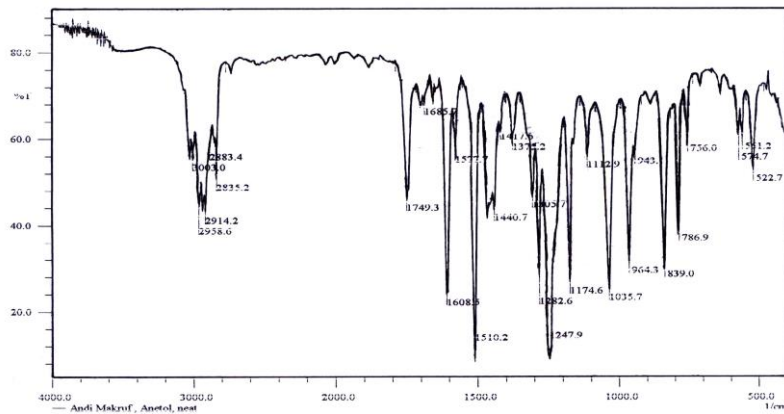
merupakan serapan gugus  $CH_3$  yang berikatan dengan atom O ( $CH_3-O$ ). Serapan di atas  $3000 \text{ cm}^{-1}$  dan pada  $965 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya gugus C=C yang terdisubstitusi pada posisi trans. Jadi senyawa mengandung inti aromatis yang terdisubstitusi pada posisi para, ada gugus C-O,  $-CH_3$  dan gugus C=C terdisubstitusi pada posisi trans.

Hasil analisis menggunakan instrumen GC, GC-MS dan IR terhadap minyak adas perdagangan Schimmel Rect DAB menunjukkan bahwa komponen utama pada waktu retensi 14,775 menit dengan konsentrasi relatif 90,3183% adalah anetol. Senyawa ini selanjutnya digunakan sebagai bahan awal sintesis asam *p*-anisat.

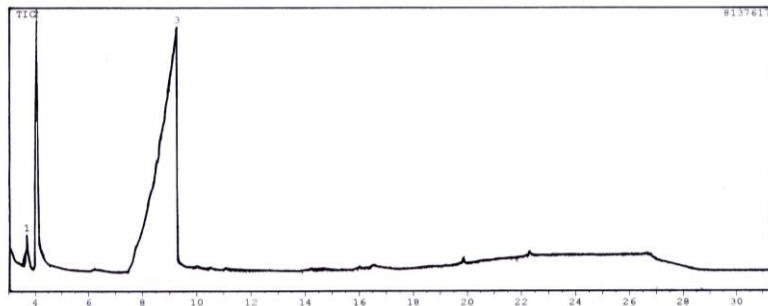
#### Sintesis asam *p*-anisat dari anetol

Sintesis asam *p*-anisat dilakukan dengan mengoksidasi anetol dengan kalium permanganat. Penggunaan polisorbitat 80 (Tween 80) sebagai katalis transfer fasa diperlukan karena anetol larut dalam diklorometana sedangkan kalium permanganat larut dalam air.

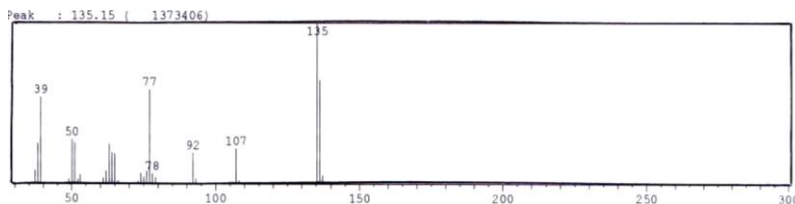
Hasil analisis menggunakan spektrometer GC-MS menunjukkan bahwa oksidasi anetol menghasilkan 3 senyawa sebagaimana ditunjukkan oleh Gambar 7. Senyawa 1 pada waktu retensi 3,683 menit dengan konsentrasi relatif 4,51% merupakan produk oksidasi yang tidak diharapkan dan sukar diidentifikasi. Senyawa 2 pada waktu retensi 4,608 menit dengan konsentrasi relatif 41,67% memiliki spektra massa pada Gambar 8. Pola fragmentasi dari spektra massa pada Gambar 8 bersesuaian dengan pola fragmentasi dari *p*-anisaldehid dimana indek kemiripannya adalah 93. Nilai  $m/z = 135$  merupakan puncak dasar *p*-anisaldehid yang terstabilkan oleh resonansi. Fragmentasi *p*-anisaldehid adalah seperti pada Gambar 9. Senyawa 3 pada waktu retensi 9,308 menit dengan konsentrasi relatif 53,82% memiliki spektra massa seperti pada Gambar 10. Pola fragmentasi dari spektra massa



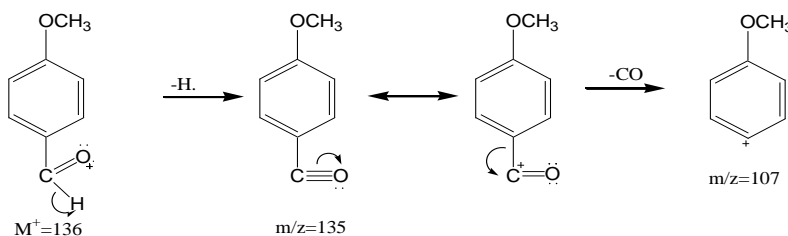
**Gambar 6.** Spektra IR anetol.



**Gambar 7.** Kromatogram produk oksidasi anetol.



**Gambar 8.** Spektra massa senyawa 2 produk oksidasi anetol.



**Gambar 9.** Fragmentasi *p*-anisaldehid.

pada Gambar 10 mempunyai kemiripan dengan pola fragmentasi dari asam *p*-anisat. Nilai indeks kemiripannya adalah 90. Fragmentasi asam *p*-anisat ditunjukkan pada Gambar 11.

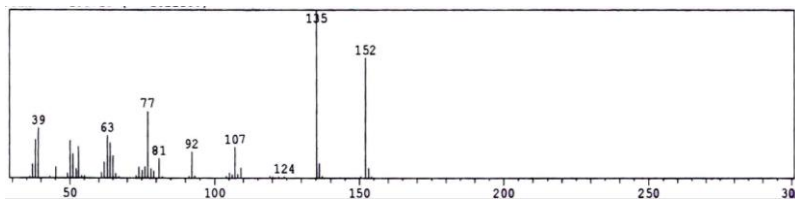
Kristal asam *p*-anisat yang masih ada pengotornya, kemudian dimurnikan dengan cara rekristalisasi menggunakan etanol. Analisis asam *p*-anisat menggunakan spektrometer inframerah diperoleh spektra seperti pada Gambar 12. Spektra inframerah Gambar 12 menunjukkan adanya serapan lebar antara 3300-2500  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan serapan khas dari vibrasi ulur O-H dari asam karboksilat yang membentuk ikatan hidrogen. Kemudian serapan kuat pada 1685,7  $\text{cm}^{-1}$  merupakan serapan khas ulur C=O dari gugus karboksil yang terkonjugasi dengan senyawa aromatik.

Dibandingkan dengan spektra IR dari anetol (Gambar 2.), tampak bahwa serapan pada 964  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan serapan vibrasi tekuk =C-H keluar bidang untuk trans anetol hilang. Adanya serapan lebar pada 3300-2500  $\text{cm}^{-1}$  merupakan serapan ulur O-H berikatan hydrogen, serta muncul serapan pada 1685,7  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan serapan ulur C=O terkonjugasi dengan gugus aromatis. Jadi gugus propenil pada anetol telah berubah menjadi gugus karboksil. Jadi dapat disimpulkan bahwa produk oksidasi anetol adalah asam *p*-anisat.

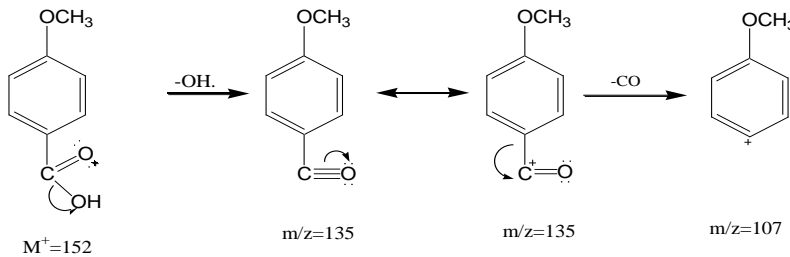
#### Sintesis etil *p*-anisat

Sintesis etil *p*-anisat dilakukan dengan mereaksikan asam *p*-anisat hasil oksidasi anetol yang berbentuk padatan putih dengan etanol dan asam sulfat pekat. Asam sulfat pekat berfungsi sebagai katalis asam. Produk sintesis berupa cairan berwarna kuning dengan bau yang cukup wangi. Rendemen yang diperoleh sebesar 79,9%. Analisis produk esterifikasi asam *p*-anisat menggunakan spektrometer GC-MS didapatkan kromatogram dan spektra massa seperti pada Gambar 13 dan 14. Analisis dengan instrumen GC-MS menunjukkan bahwa pada waktu retensi 12,840 adalah senyawa

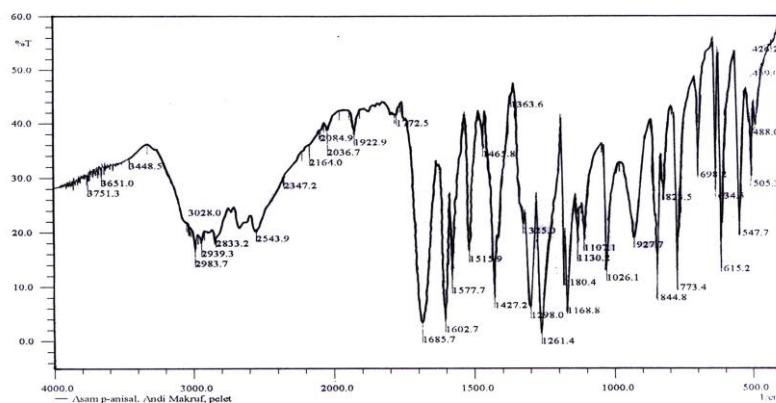
etil *p*-anisat dengan konsentrasi 100%. Pecahan dengan  $m/z=135$  merupakan puncak dasar yang dihasilkan dari terlepasnya radikal  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  dari



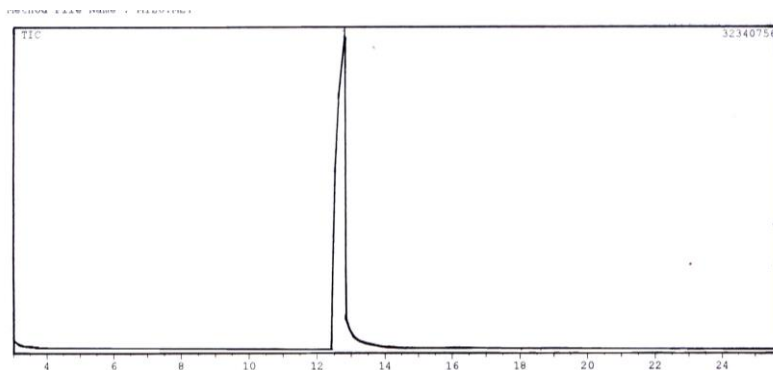
**Gambar 10.** Spektra massa senyawa 3 produk oksidasi anetol.



**Gambar 11.** Fragmentasi asam *p*-anisat.



**Gambar 12.** Spektra IR asam *p*-anisat.



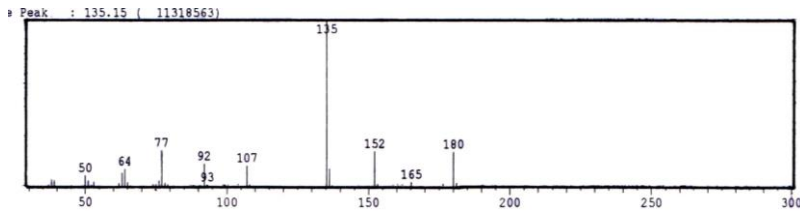
**Gambar 13.** Kromatogram Hasil esterifikasi asam *p*-anisat dengan etanol.

molekul induk, yang terstabilkan oleh resonansi. Fragmentasi senyawa etil *p*-anisat adalah seperti pada Gambar 15. Analisis etil *p*-anisat dengan menggunakan spektrofotometer IR diperoleh spektra seperti pada Gambar 16.

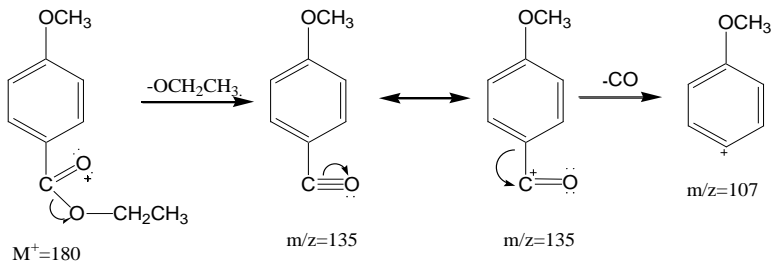
Analisis spektra IR etil *p*-anisat pada Gambar 16 menunjukkan bahwa pita sangat kuat pada  $1708,8 \text{ cm}^{-1}$  adalah karakteristik gugus karbonil, dan diperkuat pita tajam pada  $1257,5 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1168,8 \text{ cm}^{-1}$  disebabkan sitem CO-O-C menunjukkan adalah ester. Pita pada daerah sekitar  $3000 \text{ cm}^{-1}$  dan didukung serapan pada  $1608,5 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1512,1 \text{ cm}^{-1}$  menyatakan bahwa ini adalah senyawa aromatis. Serapan kuat pada  $848,6 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan bahwa senyawa aromatis ini tersubstitusi para. Pita pada daerah sekitar  $2841 \text{ cm}^{-1}$  dan  $2981,7 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya gugus metilen dan metil dan dikuatkan oleh pita-pita pada  $1436 \text{ cm}^{-1}$ . Jadi senyawa yang dianalisis mengandung inti aromatic, kemungkinan tersubstitusi para mengandung gugus  $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-$ . Analisis terhadap produk esterifikasi asam *p*-anisat pada percobaan ini dengan menggunakan instrumen IR dan GC-MS disimpulkan adalah etil *p*-anisat.

## KESIMPULAN DAN SARAN

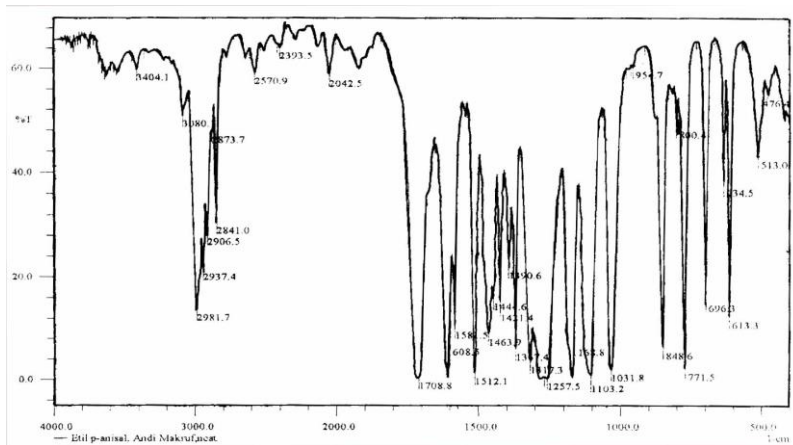
Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan yang telah disajikan sebelumnya, dapat disimpulkan bahwa sintesis etil *p*-anisat melalui esterifikasi asam *p*-anisat diperoleh produk sintesis dengan rendemen 79,86%. Perlu dilakukan kajian lebih lanjut terhadap reaksi esterifikasi asam *p*-anisat dengan senyawa alkohol yang lain agar diperoleh produk ester yang lebih bermanfaat.



Gambar 14. Spektra massa etil p-anisat.



Gambar 15. Fragmentasi etil p-anisat.



Gambar 16. Spektra IR etil p-anisat.

## DAFTAR PUSTAKA

- Anwar, C. 1985. *Isolasi Minyak Adas dari Buah **Phoeniculum vulgare L** dan Identifikasi Komponen Utama*. [Skripsi]. Yogyakarta: Universitas Gadjah Mada.
- Ashraf, M. and M.K. Bhatti. 1975. Studies on the essentials oils of Pakistan species of the family Umbeliferae, part II **Phoeniculum vulgare L** (fennel) seed oil. *Journal of Sci. Indian Research* 18:5
- Brown, K.C. and V.S. Chang. 1982. The oxidation of the terminal alkenes by permanganate. *Journal of Chemical Education* 8: 696-697.
- Budavari, S. 1989. *The Merck Index, An Encyclopedia Of Chemical, Drugs And Biological*. 11th edition. New Jersey: Merck And Co. Inc.
- Firdaus, M. 2002. *Sintesis Etil p-Metoksisinamat dari Anetol*. [Skripsi]. Surakarta: Universitas Sebelas Maret.
- Guenther, E. 1948. *Minyak Atsiri*. Jilid II. Penerjemah: Ketaren, S. Jakarta: UI Press.
- Kusumaningsih, T. 2000. Derivatisasi anetol hasil isolasi minyak adas. *Teknosains*. 13: 247-261.
- Poucher, W.A. 1974. *Perfumes, Cosmetics And Soap*. 7th edition. Volume 1. London: Chapman and Hall.
- Wijesekera, R.O.B and L.S. Rajapakse. 1973. The chemical constituents of essential oil fennel grown in Srilanka. *Annual Session 2, Proceedings Institute of Chemistry, Ceylon*, 37-40.