

STUDI OKSIDASI ANETOL HASIL ISOLASI ADAS MANIS (*FOENICULUM VULGARE MILL*) DENGAN KMnO_4 DAN KTF TWEEN 80

Dwimaryam Suciati¹

¹Analisis Kimia, Politeknik ATI Padang, Jln. Bungo Pasang Tabing Padang, 25171

*email : dwimaryamsuciati@yahoo.com

Abstrak

Anetol merupakan minyak atsiri hasil isolasi tanaman adas manis (*Foeniculum vulgare Mill*) yang banyak dimanfaatkan sebagai bahan baku sintesis obat disamping peranan lainnya sebagai minyak atsiri pada umumnya. Reaktifitas senyawa ini disebabkan karna adanya gugus propenil sebagai substituenya. Reaksi oksidasi pada ikatan rangkap ini merupakan tahap dasar dalam rangkaian sintesis lanjutan menghasilkan berbagai macam obat yang sangat bermanfaat dalam dunia medis. Beberapa oksidator dan KTF telah dikenal dalam bidang sintesis organik. Pada penelitian ini, dilakukan oksidasi anetol menggunakan KMnO_4 dengan memanfaatkan kalor yang dihasilkan dan bantuan KTF Tween 80. Reaksi dipantau dengan KLT. Oksidasi anetol ini menghasilkan cairan kekuningan *p*-anisaldehid dengan rendemen 83,6% dan kemurnian 90,2%. Identifikasi produk yang dihasilkan menggunakan spektrofotometer FT-IR, Spektrometer ¹H-NMR dan GC-MS.

Kata kunci: anetol, *p*-anisaldehid, Tween 80, oksidasi.

A STUDY ON THE OXIDATION OF ANETHOLE FROM *FOENICULUM VULGARE MILL* BY USING KMnO_4 AND TWEEN 80 AS CATALYST

Abstract

Anethole is an essential oil that isolated from the fruit of aniseed (*Foeniculum vulgare Mill*) which be used to be raw material in synthesis of some medicine. Many kinds of reactions can be done because the presence of propenyl substituted. Oxidation to carbon double bond is the preliminary reaction to next pathway in medicinal synthesis. Some oxidator and phase transfer catalyst have been well known in organic synthesis. In this research, oxidation of anethole was conducted by using KMnO_4 in a presence of concentrated H_2SO_4 at 30 °C for two hours using Tween 80 as catalyst. TLC was used to monitoring reaction. This reaction produced *p*-anisaldehyde in 83.6% yield with 90.2% purity. The identification of the products were carried out by means of gas chromatography (GC), GC-MS, ¹H-NMR spectrometers and FT-IR spectrophotometer.

Key words: anethole, *p*-anisaldehyde, Tween 80, oxidations.

PENDAHULUAN

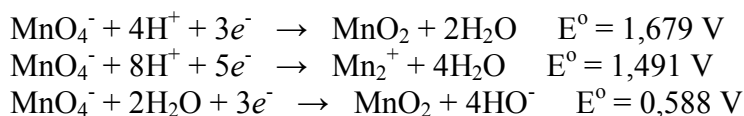
Indonesia merupakan negara terbesar kedua setelah Brazil untuk hutan tropis dan subtropis. Hampir seluruh wilayah Indonesia yang luas ini sangat kaya dengan tumbuhan penghasil minyak atsiri aromatik yaitu minyak atsiri yang kandungan utamanya adalah senyawa aromatik. Salah satu minyak atsiri yang terdapat di Indonesia adalah minyak adas dan minyak adas manis dengan kandungan anetol sekitar 50-60% untuk minyak adas (fennel oil) dan 80-90% pada minyak adas manis (anise oil).

Apabila minyak adas digunakan untuk mensintesis isoflavon sebagai obat anti kanker dan berbagai obat lainnya, maka potensi tanaman adas dan adas manis serta kesejahteraan petani adas akan meningkat. Salah satu tahapan penting dalam pemanfaatan anetol sebagai bahan dasar obat adalah dengan melakukan oksidasi terhadap ikatan rangkap pada gugus propenilnya. Dari gugus aldehid atau asam karboksilat yang

dihasilkan dari oksidasi dapat dikonversi menjadi berbagai gugus lain yang bermanfaat dalam rangkaian sintesis senyawa obat.

Berdasarkan beberapa penelitian terdahulu, dalam penelitian ini akan dilakukan oksidasi ikatan *pi* dengan pemutusan ikatan *sigma* pada ikatan rangkap dua karbon-karbon pada gugus propenil yang merupakan *para* substituen dari metoksi fenil dalam senyawa anetol. Dengan menggunakan oksidator kalium permanganat dalam suasana asam serta KTF polisorbitat 80 (Tween 80) tanpa pemanasan, diharapkan terjadi produk reaksi *p*-anisaldehid.

Permanganat (MnO_4^-) berfungsi sebagai oksidan yang kuat dalam media asam, basa maupun netral. Dalam larutan asam permanganat memiliki potensial reduksi 1,679 atau 1,491 V, sedangkan dalam larutan basa potensial reduksinya 0,588 V, sesuai dengan reaksi berikut:



Oleh sebab itu, diharapkan jika anetol dioksidasi dengan larutan kalium permanganat dalam media asam tanpa pemanasan akan terbentuk dua senyawa aldehid, sedangkan menurut Sastrohamidjojo dan Pranowo (2009) bila reaksi dijalankan dalam suhu tinggi atau dengan adanya larutan kalium permanganat pekat, maka senyawa alkena akan terputus menjadi diasam.

METODE PENELITIAN

Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian meliputi alat gelas laboratorium (antara lain labu alas bulat leher tiga, kondenser, gelas beker, erlenmeyer, corong pisah, dll), pengaduk magnit, evaporator Buchii R-124, neraca analitik Mettler AE-200, ice bath, water

bath, termometer, spektrofotometer infra merah (FT-IR, Shimadzu 8210 PC), kromatografi gas (GC, Hewlett Packard 5890 Series II), kromatografi gas-spektrometer massa (GC-MS, Shimadzu QP 5000), spektrometer resonansi magnetik inti proton ($^1\text{H-NMR}$, Jeol JNM-MY 60).

Bahan

Bahan yang dibutuhkan untuk penelitian ini adalah: asam asetat glasial, H_2SO_4 , Tween 80, CH_2Cl_2 , KMnO_4 , NaHSO_3 , Na_2SO_4 anhydrous, aquades, plat KLT, indikator universal. Sampel yang digunakan adalah anetol hasil isolasi.

Prosedur

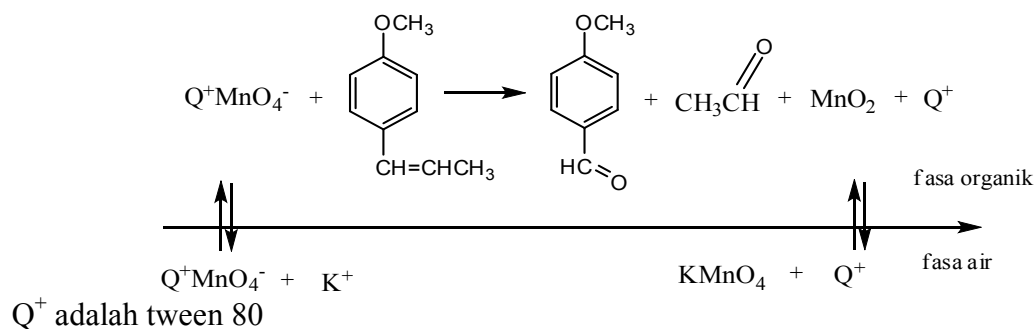
Ke dalam labu alas bulat leher tiga kapasitas 250 mL yang dilengkapi dengan pendingin bola, pengaduk magnet dan corong gelas dimasukkan 1,55 g anetol (0,01 mol), 100 mL air, 1 mL asam asetat glasial, 7,5 mL asam sulfat 50%, 0,1 g KTF Tween 80 dan 50 mL diklorometana. Sambil diaduk ke dalam campuran ditambahkan 5 g kristal KMnO_4 sedikit demi sedikit, dengan suhu dijaga agar tidak melebihi 30°C dengan menambahkan es pada penangas air. Campuran diaduk selama 2 jam. pH larutan diuji dengan kertas pH, jika campuran belum asam dilakukan pengasaman dengan asam sulfat 50% sampai pH 2. Selanjutnya, labu didinginkan dan ditambahkan 3 g NaHSO_3 sedikit demi sedikit sampai campuran menjadi bening. Larutan selanjutnya diasamkan sampai pH 1-2. Selanjutnya larutan didekantasi ke dalam corong pisah dan dua lapisan yang diperoleh dipisahkan. Lapisan air

diekstrak dengan diklorometana lalu gabungan lapisan organik dicuci dengan air hingga netral, sisa air dikeringkan dengan Na_2SO_4 *anhydrous*. Selanjutnya pelarut dievaporasi dengan evaporator Buchii. Residu hasil evaporasi dianalisis dengan spektrometer GC-MS, $^1\text{H-NMR}$ dan spektrofotometer FT-IR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Reaksi oksidasi ikatan rangkap yang terdapat pada gugus propenil dalam anetol dilakukan dengan menggunakan kalium permanganat dalam suasana asam dengan bantuan katalis transfer fasa tween 80. Pada reaksi ini dihasilkan produk *p*-anisaldehid berupa cairan kekuningan.

Skema reaksi yang mungkin terjadi dalam proses reaksi oksidasi anetol menjadi *p*-anisaldehid dengan tween 80 dapat digambarkan sebagai berikut:



Gambar 1. Skema reaksi oksidasi anetol

KTF Tween 80 digunakan dalam reaksi ini untuk meningkatkan hasil reaksi dan meminimalisir waktu. Penggunaan asam asetat glasial adalah sebagai pelarut tween 80. Sifat asam asetat yang dapat melarutkan baik senyawa organik maupun senyawa anorganik dimaksudkan untuk menambah kelarutan tween 80 dalam pelarut organik, sehingga semakin banyak tween 80 yang larut dalam fasa organik semakin banyak pula KMnO_4 yang terlarut dalam fasa organik. Dengan demikian reaksi oksidasi terhadap anetol akan

memberikan hasil yang maksimal. Penambahan kalium permanganat sebagai oksidator, dilakukan secara bertahap agar reaksi dapat terkendali karena reaksi bersifat eksotermis sehingga suhu harus dipertahankan maksimal 30°C untuk mencegah terjadinya oksidasi lebih lanjut menjadi karboksilat yang tidak diharapkan.

Reaksi oksidasi anetol menggunakan kalium permanganat ini merupakan reaksi oksidasi dengan pemaksapisahan ikatan. Menurut Sastrohamidjojo dan Pranowo (2009),

permanganat (MnO_4^-) berfungsi sebagai oksidator yang sangat kuat dalam asam dengan potensial reduksi 1,679 atau 1,491 V. Reaksi dengan kalium permanganat pekat yang dijalankan

meski tanpa pemanasan ini akan memutus alkena menjadi dua aldehid. Selanjutnya jika reaksi dilanjutkan dengan pemanasan, akan terjadi oksidasi lebih lanjut membentuk diasam.

Tabel 1. Data spektrum IR *p*-anisaldehid hasil oksidasi anetol

Bilangan gelombang (cm^{-1})	Serapan gugus
1689,64	-C=O
2738,92	-C-H aldehid
3062,96	=C-H (Csp^2)
1597,06 dan 1512,19	-C=C- aromatik
833,25	Aromatik disubstitusi para
1165	-C-O-C- eter
2839,22	Metoksi pada cincin aromatik

Tabel 2. Data pergeseran kimia (δ ppm) dari spektrum $^1\text{H-NMR}$ *p*-anisaldehid

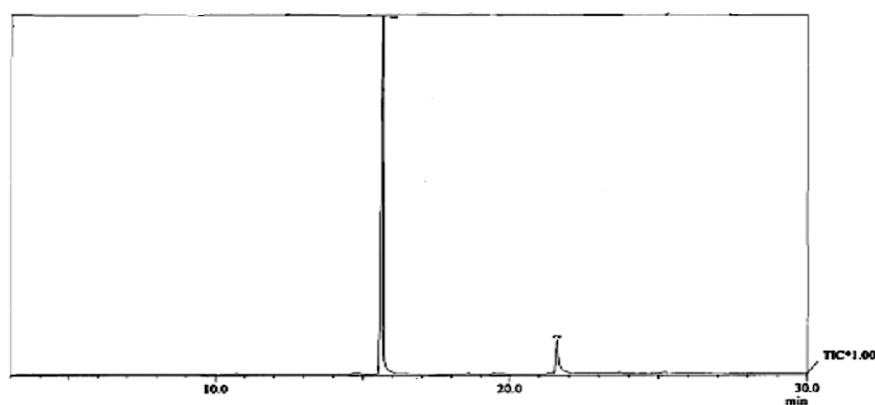
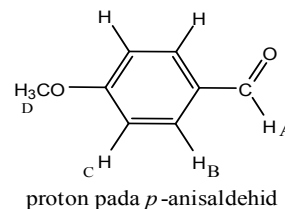
Puncak	Pergeseran kimia (δ dlm ppm)		Kenampakan Signal	Keterangan
	Terukur	Teoritis*		
A	9,9	9,86	Singlet	1H (aldehid)
B	7,85	7,82	Dublet	2H (aromatik)
C	6,95	6,98	Dublet	2H (aromatik)
D	3,85	3,86	Singlet	3H (metoksi)

*Perhitungan teoritis berdasarkan data SDBS

Tabulasi data interpretasi Spektrum infra merah yang diperoleh dapat dilihat pada tabel 1 diatas. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ yang diperoleh menguatkan hasil analisis pada spektrum infra merah. Serapan singlet dari puncak A pada $\delta=9,9$ ppm (1H) menunjukkan adanya proton yang terikat pada gugus karbonil dari gugus aldehid. Proton ini berada pada sisi tidak terlindungi (*down field*) karena adanya efek induksi dari atom oksigen karbonil yang bersifat elektronegatif. Dua serapan dublet dari puncak B pada $\delta=7,85$ ppm (2H) dan puncak C pada $\delta=6,95$ ppm (2H) merupakan proton-proton aril dalam

cincin benzena. Puncak D pada $\delta=3,85$ ppm (3H) yang berupa serapan singlet adalah proton dari gugus metoksi. Data interpretasi hasil analisis $^1\text{H-NMR}$ dinyatakan dalam tabel 2.

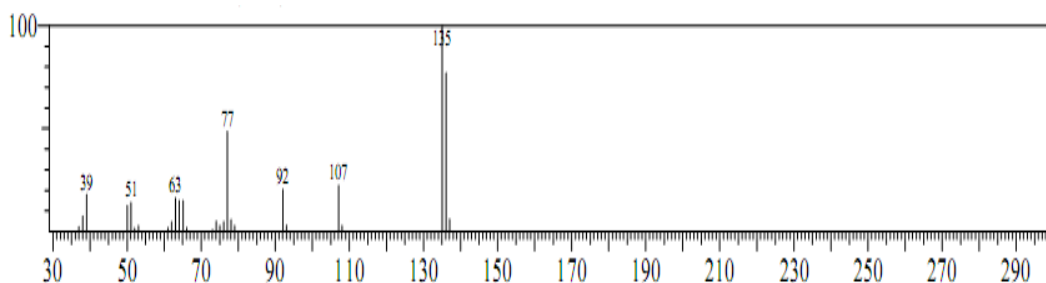
Berdasarkan analisis spektrum tersebut struktur *p*-anisaldehid hasil oksidasi dapat digambarkan sebagai berikut:



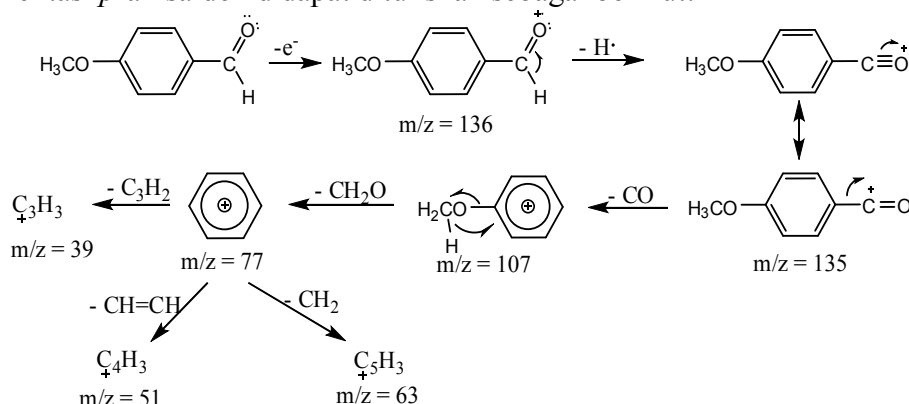
Gambar 2. Kromatogram senyawa hasil oksidasi anetol

Kromatogram hasil analisis *p*-anisaldehid menggunakan GC-MS seperti terlihat pada gambar 2. menunjukkan bahwa produk yang diperoleh dari reaksi oksidasi anetol adalah *p*-anisaldehid dengan kemurnian 90,2% yang muncul

pada waktu retensi 15,63 menit (puncak 1). Sedangkan puncak 2 pada waktu retensi 21,58 menit merupakan produk samping berupa senyawa dimer. Spektrum massa senyawa *p*-anisaldehid dapat dilihat pada gambar 3.

**Gambar 3.** Spektrum massa *p*-anisaldehid

Fragmentasi *p*-anisaldehid dapat dituliskan sebagai berikut:

**Gambar 4.** Fragmentasi *p*-anisaldehid

Berdasarkan ketiga hasil analisis tersebut di atas, maka dapat disimpulkan bahwa reaksi oksidasi anetol menggunakan kalium permanganat dalam suasana asam dengan KTF tween 80 dapat menghasilkan produk *p*-anisaldehid dengan rendemen 83,6% dan kemurnian 90,2%.

Reaksi dengan variasi waktu terhadap lama pengadukan tanpa pemanasan juga dilakukan dengan variasi: 30 menit, 1 jam, 2 jam, 3 jam dan 5 jam. Diperoleh data rendemen maksimal *p*-anisaldehid yang dihasilkan yaitu pada lama pengadukan 2 jam tanpa pemanasan. Fakta ini dapat diterangkan bahwa saat reaksi dilakukan selama < 2 jam, belum semua anetol teroksidasi

menjadi *p*-anisaldehid, sedangkan pada waktu > 2 jam, saat anetol sudah hampir bereaksi semua kemungkinan *p*-anisaldehid akan teroksidasi lanjut. Jadi dapat dikatakan kondisi optimum reaksi oksidasi anetol ini adalah dengan pengadukan selama 2 jam tanpa pemanasan.

KESIMPULAN

1. Reaksi oksidasi anetol dengan KMnO₄ dan KTF Tween 80 menghasilkan *p*-anisaldehid dengan rendemen 83,6% dan kemurnian 90,2%.
2. KTF Tween 80 merupakan katalis yang efektif digunakan pada reaksi oksidasi alkena menjadi aldehid.

DAFTAR PUSTAKA

- Guenther, E., 1990, *Minyak Atsiri*, Jilid IVB, (diterjemahkan oleh : Ketaren, S.), Penerbit UI, Jakarta.
- Haines, A. H., 1985, *Methods for Oxidation of Organic Compounds*, Academic Press Inc., New York.
- Handayani, S., 2000, *Sintesis 4'-metoksiflavanon Menggunakan o-Hidroksiasetofenon dan p-Anisaldehyd dari Minyak Adas*, Tesis, Program Pascasarjana Kimia FMIPA UGM, Yogyakarta.
- Pranowo, D., Martono, E., Suputa., Muchalal., Wahyuningsih, T. D. & Afandi, M. Y. 2008. *Synthesis of 4-(4-methoxy-phenyl)-3-butene-2-on and The Activity Test as a Fruit Flies Atractant*. Indo. J. Chem., 2008, 8 (2), p.231-235.
- Rahyu, M. G. 2002. *Pemanfaatan Anetol dalam Minyak Adas untuk Pembuatan Turunan Antibiotik C-9154*. Tesis S2, Pascasarjana UGM, Yogyakarta.
- Risfaheri & Makmun, 1998, *Karakteristik Minyak Adas*, Warta Tumbuhan Obat Indonesia, 4, 1, 14-15.
- Sastrohamidjojo, H. & Pranowo, H. D., 2009, *Sintesis Senyawa Organik*, Erlangga, Jakarta.
- Smith, M. B. & March, J., 2001, *March Advanced Organic Chemistry, Reaction, Mechanism, and Structure*, 5th edition, John Willey & Sons, Inc. New York.
- Waumans, D., Bruneel, N. & Tytgat, J., 2008, *Anise Oil as Precursor for Phenylethylamine Designer Drugs of The 2C-X Family*, Belgium, www.toxicology.be, diakses tanggal 20 Maret 2010.