

## Sintesis 3,4-Metilendioksibenzaldehid dari Safrol pada Minyak Lawang (*Cinnamomum cullilawan*, Bl) sebagai Senyawa Antibakteri

Purbowatiningrum RS, Ngadiwiyana, Nor Basid AP  
Laboratorium Kimia Universitas Diponegoro Semarang

### ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian sintesis 3,4-metilendioksibenzaldehid dari minyak lawang (*Cinnamomum cullilawan* Bl.). Tujuan penelitian ini untuk mengisolasi safrol dan sintesis 3,4-metilendioksibenzaldehid. Isolasi safrol melalui redistilasi dan ekstraksi menggunakan NaOH. Sedangkan sintesis 3,4-Metilendioksibenzaldehid melalui reaksi isomerisasi safrol dan reaksi oksidasi menggunakan Kalium Permanganat ( $\text{KMnO}_4$ ). Hasil yang diperoleh dianalisis menggunakan spektrofotometer FTIR dan GC-MS.

Safrol yang diperoleh berupa cairan minyak kekuningan dengan rendemen 22,22%. Hasil isomerisasi safrol yaitu isosafrol berupa cairan minyak kuning kecoklatan. Spektra FTIR menunjukkan adanya gugus metilendioksi, C=C, dan =CH pada gugus alil. Sedangkan hasil oksidasi isosafrol berupa bubuk putih. Spektra FTIR menunjukkan telah terjadi konversi gugus C=C menjadi gugus aldehid.

Aktivitas antibakteri dari senyawa 3,4 metilendioksibenzaldehid terhadap bakteri gram positif (*Staphylococcus aureus*) dan bakteri gram negatif (*Escherichia coli*), dengan metode difusi cakram kertas menunjukkan hasil yang potensial dengan semakin meningkatnya konsentrasi.

*Keywords: safrol, isosafrol, 3,4-metilendioksibenzaldehid, minyak lawang*

### PENDAHULUAN

Indonesia termasuk salah satu negara penghasil utama minyak atsiri di dunia. Sekitar 45 jenis tanaman penghasil minyak atsiri tumbuh di Indonesia, 15 jenis diantaranya sudah menjadi komoditi ekspor, salah satu contohnya adalah minyak lawang (Ma'mun, 2006). Kandungan utama minyak lawang adalah eugenol (69%) dan safrol (21%) (Sastrohamidjojo, 2005). Sejauh ini penggunaan minyak lawang di dalam negeri masih terbatas, diantaranya digunakan sebagai obat gosok (Worabai dkk, 2001), obat kuat (Howay dkk, 2003), penghilang rasa sakit seperti sakit tulang dan rematik (Tokede, 2002). Selebihnya, minyak lawang masih diekspor keluar negeri berupa bahan mentah dengan harga yang sangat rendah (Ma'mun, 2006). Penelitian ini merupakan upaya meningkatkan nilai guna dari minyak lawang dengan memanfaatkan salah satu kandungan utamanya yaitu safrol.

Safrol (4-alil-1,2-metilendioksibenzena,) dapat diisolasi dari minyak lawang perdagangan dengan cara redistilasi dan ekstraksi menggunakan larutan NaOH. Gugus alil pada safrol dapat diubah menjadi isosafrol sekunder melalui reaksi isomerisasi safrol (French, 1995).

Pengubahan gugus alil menjadi aldehid dapat dilakukan melalui reaksi oksidasi (Huang, 2001; Lee, 2008). Reaksi oksidasi ini akan menghasilkan suatu 3,4-Metilendioksibenzaldehid, yang nantinya dapat digunakan sebagai senyawa antibakteri.

Oksidasi gugus alkena menjadi senyawa karbonil telah banyak dilakukan dengan menggunakan oksidator  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  namun penggunaan oksidator-oksidator ini perlu dikontrol kondisi reaksinya karena akan terjadi oksidasi lanjut menjadi asam karboksilat (Murry, 2010). Berdasarkan uraian di atas, diharapkan dapat terbentuk senyawa 3,4-Metilendioksibenzaldehid yang nantinya dapat digunakan sebagai senyawa antibakteri yang lebih efektif terhadap bakteri E.coli dan S. aureus.

### METODOLOGI PENELITIAN

#### Bahan

Sampel yang digunakan dalam penelitian ini adalah safrol hasil isolasi dari minyak lawang. Reagen yang digunakan  $\text{KMnO}_4$  p.a. (Merck),  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  p.a. (Merck),  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%, NaOH p.a. (Merck), KOH p.a. (Merck), dietil eter p.a. (Merck),  $\text{HCOOH}$  p.a. (Merck), etanol p.a.

(Merck),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  p.a. (Merck),  $\text{NaHCO}_3$  p.a. (Merck),  $\text{KOH}$  p.a. (Merck),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidrat p.a. (Merck),  $\text{HCl}$  6M,  $\text{CrO}_3$  p.a. (Merck), piridin p.a. (Merck), es, garam dan aquades.

#### Alat

Penelitian ini menggunakan satu set alat distilasi pengurangan tekanan untuk proses redistilasi minyak lawang perdagangan, satu set corong pemisah untuk isolasi safrol, satu set alat refluks untuk proses pembuatan PCC, reaksi hidroborasi dan oksidasi, satu set alat tabung gas nitrogen untuk pengkondisian inert, sejumlah peralatan gelas yang diperlukan, *rotary evaporator* untuk pemisahan pelarut, spektrofotometer FTIR-8201 PC merk Shimadzu, dan GC-MS merk Shimadzu QP-5000 untuk menganalisis senyawa yang dihasilkan.

### PROSEDUR PENELITIAN

#### Redistilasi Minyak Lawang Perdagangan

Sebanyak 225 mL minyak lawang perdagangan diredistilasi pada suhu sekitar  $82^\circ\text{C}$  dengan tekanan pada 200 mmHg. Residu dipisah dan dilanjutkan dengan isolasi safrol.

#### Isolasi Safrol dari Minyak Lawang

Sebanyak 63 mL minyak lawang murni diekstraksi menggunakan 75 mL larutan  $\text{NaOH}$  10 %. Terbentuk dua lapisan, lapisan atas (safrol) dan lapisan bawah (eugenolat). Lapisan safrol dipisahkan sedangkan lapisan eugenolat diekstraksi dengan 3 x 50 mL dietil eter. Lapisan atas (safrol) dipisahkan dan digabung dengan lapisan safrol yang telah diperoleh sebelumnya. Lapisan safrol dicuci dengan aquades, dikeringkan dengan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidrat, lalu disaring dan pelarutnya dievaporasi. Safrol yang diperoleh dimurnikan dengan distilasi penurunan tekanan pada suhu  $115\text{-}137^\circ\text{C}/4\text{mmHg}$ . Hasilnya dianalisis menggunakan GC-MS dan FTIR (Sastrohamidjojo, 2004).

#### Sintesis isosafrol

Sebanyak 4 gram  $\text{KOH}$  dalam 50 mL etanol dimasukkan ke labu leher tiga, diaduk dengan magnetik stirer kemudian ditambahkan 2 gram safrol secara perlahan melalui corong penambah, selanjutnya direfluks selama 7 jam. Campuran hasil refluks didinginkan terlebih dahulu kemudian dilarutkan dengan 75 mL aquades dan

diekstraksi sebanyak 2 kali dengan 50 mL dietil eter untuk mengambil lapisan organik. Ekstrak yang diperoleh dicuci dengan aquades, kemudian dikeringkan dengan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidrat lalu disaring dan dievaporasi pelarutnya. Residu dimurnikan dengan distilasi fraksinasi dengan pengurangan tekanan.

#### Sintesis 3,4 Metilendioksibenzaldehid

Ke dalam labu leher tiga 500 mL dimasukkan 2,64 gram isosafrol (0,02 mol), 1,5 gram  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,1 gram KTF Tween 20, 100 mL air dan 100 mL diklorometan. Sambil diaduk ditambahkan 7,9 gram kristal  $\text{KMnO}_4$  (0,05 mol) sedikit-sedikit. Setelah penambahan  $\text{KMnO}_4$  selesai, campuran dipanaskan dengan penangas air dan diaduk selama 30 menit. Campuran didinginkan menggunakan penangas es pada suhu  $4\text{-}5^\circ\text{C}$  kemudian dibiarkan campuran mencapai suhu kamar. Selanjutnya campuran disaring untuk memisahkan  $\text{MnO}_2$  yang mengendap. Lapisan air diekstrak dengan diklorometan dan lapisan organik dikumpulkan. Lapisan organik yang diperoleh selanjutnya dikeringkan dengan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidrous dan dievaporasi dengan evaporator Buchi. Hasil yang diperoleh dianalisis menggunakan spektrofotometer infra merah (FT-IR), GC-MS, UV-Vis.

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### Redistilasi Minyak Lawang Perdagangan

Minyak lawang yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak lawang perdagangan yang kemungkinan banyak mengandung senyawa-senyawa tambahan sebagai penambah volum minyak lawang yang diperdagangkan, sehingga perlu dimurnikan dengan metode redistilasi penurunan tekanan untuk memperoleh minyak lawang yang murni. Pemurnian menggunakan redistilasi penurunan tekanan karena minyak lawang merupakan campuran senyawa-senyawa yang memiliki titik didih tinggi, sehingga perlu adanya penurunan tekanan agar senyawa-senyawa yang ingin dipisahkan dapat menguap pada titik didih yang lebih rendah (Vogel, 1978). Proses redistilasi penurunan tekanan dipilih karena senyawa organik yang terkandung dalam minyak lawang pada umumnya bersifat mudah menguap dan cenderung mengalami kerusakan pada temperatur yang tinggi. Hasil dari redistilasi

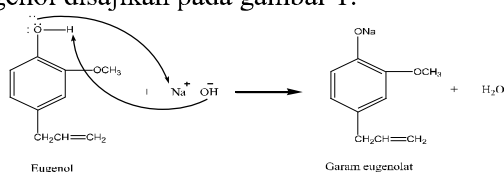
minyak lawang perdagangan disajikan pada tabel 1.

**Tabel 1.** Data hasil redistilasi penurunan tekanan minyak lawang perdagangan

Distilasi	V, mL
Distilasi I	16
Distilasi II	15
Distilasi III	16
Distilasi IV	16

### Isolasi Safrol dari Minyak Lawang

Safrol merupakan senyawa organik yang berwarna kuning jernih, dapat diisolasi dari minyak lawang murni dengan cara menambahkan NaOH. Penambahan NaOH akan membentuk 2 lapisan, lapisan atas adalah safrol sedangkan lapisan bawah adalah garam eugenolat. Penambahan NaOH bertujuan untuk memisahkan komponen utama minyak lawang yaitu safrol dan eugenol, karena NaOH akan bereaksi dengan eugenol membentuk garam eugenolat, maka safrol dapat terpisahkan. Reaksi NaOH dengan eugenol disajikan pada gambar 1.

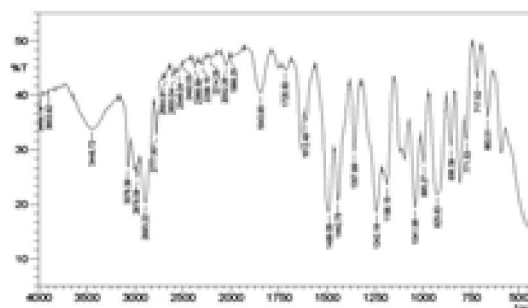


**Gambar 1.** Reaksi NaOH dengan Eugenol

Lapisan atas (safrol) diambil sedangkan lapisan bawah (garam eugenolat) diekstraksi menggunakan dietil eter sebanyak 3 kali. Garam eugenolat bersifat polar, dengan penambahan dietil eter yang bersifat nonpolar diharapkan safrol yang masih terdapat dalam garam eugenolat, dapat terdistribusi ke dalam dietil eter. Penambahan dietil eter ini akan menghasilkan dua lapisan. Lapisan atas (safrol) dipisahkan dan digabungkan dengan safrol yang telah diperoleh sebelumnya. Selanjutnya safrol dicuci dengan akuades untuk melarutkan garam eugenolat yang kemungkinan masih tertinggal dalam safrol. Kemudian lapisan air dipisahkan dengan safrol menggunakan corong pisah. Safrol yang diperoleh ditambahkan dengan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidrat yang berfungsi untuk menyerap akuades yang tertinggal dalam safrol sehingga safrol bebas dari air. Selanjutnya dievaporasi untuk menguapkan dan menghilangkan dietil eter dalam safrol. Dietil

eter memiliki titik didih rendah dan bersifat volatile sehingga mudah diuapkan. Setelah itu, dilakukan distilasi pengurangan tekanan pada suhu sekitar 115-137°C/4mmHg akan diperoleh safrol yang murni (Sastrohamidjojo, 2004). Hasil senyawa safrol yang diperoleh berwarna kuning jernih dengan bau khas minyak. Hasil perhitungan pada lampiran D (halaman 44) menunjukkan bahwa safrol yang diperoleh sebanyak 14 mL memiliki hasil rendemen sebesar 22,22%.

Safrol yang diperoleh, dianalisis menggunakan spektrofotometer FTIR dan GC-MS. Spektra FTIR hasil isolasi safrol disajikan pada gambar 2. Gugus fungsi yang ditunjukkan oleh spektra FTIR isolasi safrol merupakan gugus fungsi spesifik untuk senyawa safrol yaitu adanya gugus eter, metilen, ikatan C=C alkena dan cincin aromatis.



**Gambar 2.** Spektra FTIR isolasi safrol

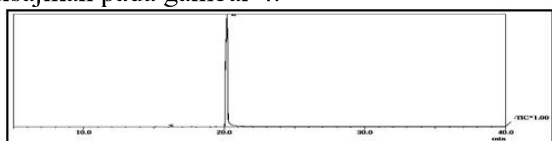
Perbandingan bilangan gelombang dan gugus fungsi isolasi safrol dengan gugus fungsi safrol ditunjukkan pada tabel 2.

**Tabel 2.** Perbandingan bilangan gelombang dan gugus fungsi isolasi safrol dengan gugus fungsi safrol pembanding

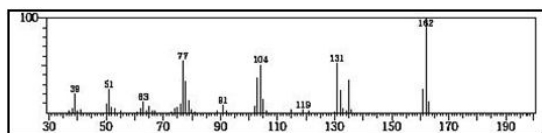
Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang Isolasi Safrol (cm <sup>-1</sup> )	Bilangan Gelombang Safrol Pembanding (cm <sup>-1</sup> ) (Sastrohamidjojo, 2001)
C-O Eter	1442,16	1442,18
C=C Aromatik	1489,05	1488,9
Alkena	1612,49	1610
C-H Aromatik	2978,39	2965,18
Alifatik	2893,22	2888
	2978,09	-
CH <sub>2</sub> Metilen	1442,7	1442,7

Berdasarkan data FTIR dapat disimpulkan bahwa hasil isolasi merupakan senyawa safrol. Selanjutnya untuk mengetahui berat molekul hasil isolasi dilakukan analisis menggunakan GC-MS. Kromatogram hasil isolasi safrol

tercantum pada gambar 3 dan spektra massa disajikan pada gambar 4.



Gambar 3. Kromatogram isolasi safrol

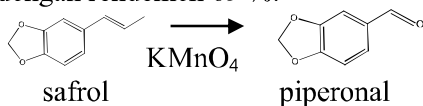


Gambar 4. Spektra massa isolasi safrol

Data kromatogram menunjukkan keberadaan senyawa safrol terdapat pada puncak nomor 2 ( $t_R = 20,198$  menit, 99,68%). Hal ini diperkuat dengan adanya data fragmentasi  $M^+ = 162$ , yang merupakan puncak dasar sekaligus berat molekul dari safrol. Berdasarkan hasil analisis FTIR dan GC-MS yang diperoleh dapat diambil kesimpulan bahwa hasil isolasi ini merupakan senyawa safrol.

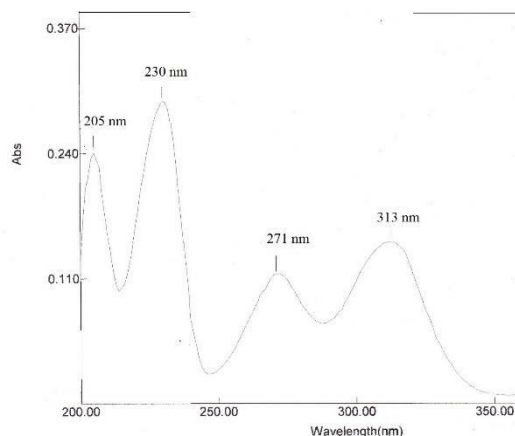
#### Sintesis 3,4-metilendioksibenzaldehid

Sintesis 3,4-metilendioksibenzaldehid dilakukan melalui reaksi oksidasi safrol menggunakan  $KMnO_4$  diperoleh 3,4-metilendioksibenzaldehid berupa serbuk berwarna putih dengan titik leleh  $36^\circ C$  dengan rendemen 69 %.



Gambar 5. Reaksi sintesis 3,4-metilendioksibenzaldehid

Dari senyawa hasil oksidasi tersebut dilakukan analisis UV-Vis dengan hasil sebagai berikut :



Gambar 6. Spektra UV-Vis 3,4-metilendioksibenzaldehid

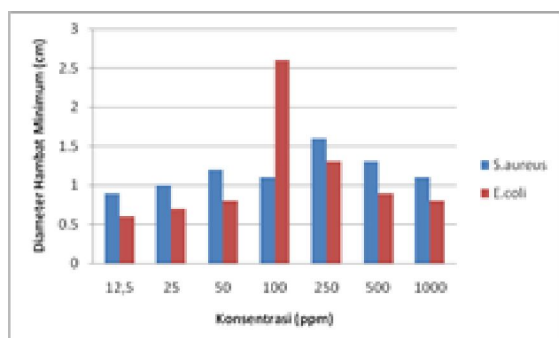
Berdasarkan data spektra UV menunjukkan bahwa pada puncak serapan 230 nm menunjukkan adanya gugus benzen terkonjugasi dan pada puncak serapan 313 nm menunjukkan adanya senyawa karbonil tidak jenuh (Roth, H.J., 1998). Dari data tersebut menunjukkan bahwa senyawa hasil oksidasi memiliki senyawa karbonil tidak jenuh.

Tahap berikutnya adalah uji aktivitas senyawa 3,4-metilenbenzaldehyd dengan metode difusi cakram kertas.

#### Uji Aktivitas Antibakteri

Uji aktivitas antibakteri ini bertujuan untuk mengetahui potensi dari senyawa 3,4-metilenbenzaldehyd dalam menghambat pertumbuhan bakteri. Bakteri yang digunakan dalam uji ini adalah bakteri patogen, yaitu *Staphylococcus aureus* yang merupakan bakteri gram positif, serta *Escherichia coli* yang merupakan bakteri gram negatif. Uji antibakteri dilakukan dengan metode difusi cakram kertas, karena metode ini cukup sederhana dan sering digunakan serta efektif untuk mengetahui aktivitas antibakteri (Brooks *et al.*, 2005). Cakram kertas yang digunakan berdiameter 0,55 cm. Data aktivitas anti bakteri senyawa 3,4-metilendioksibenzaldehid ditunjukkan pada gambar 7 berikut:





**Gambar 7.** Grafik aktivitas antibakteri senyawa 3,4 metilendioksibenzaldehid

Dari grafik di atas menunjukkan aktivitas antibakteri dari piperonal dalam menghambat pertumbuhan bakteri *E. coli*. Aktivitas antibakteri tersebut ditunjukkan dalam pembentukan zona bening. Hubungan antara konsentrasi piperonal dengan luas zona hambat rata-rata pada waktu inkubasi 24 jam pada bakteri *Escherichia coli*, dan *Staphylococcus aureus* dapat ditunjukkan oleh grafik pada gambar IV.9. Dari bakteri yang digunakan, *E. coli* tidak menunjukkan grafik linear artinya pada konsentrasi 3,4-metilenbenzaldehyd yang tinggi, luas zona hambat juga menjadi semakin tinggi. Pada konsentrasi 12,5 ppm sampai 100 ppm luas zona hambat semakin tinggi dengan naiknya konsentrasi, namun menurun pada konsentrasi 250 ppm, 500 ppm dan 1000 ppm. Zona bening yang tertinggi dicapai pada konsentrasi 100 ppm. Hal ini menunjukkan bahwa konsentrasi optimal 3,4-metilenbenzaldehyd pada *S. aureus* menunjukkan pola yang sama seperti pada aktivitas antibakteri terhadap *E. coli*, dimana pada aktivitas penghambatan terhadap pertumbuhan *S. aureus* juga menunjukkan aktivitas optimal pada konsentrasi 250 ppm. Walaupun kedua grafik tersebut menunjukkan pola yang sama, namun zona bening pada bakteri *E. coli* yang dibentuk pada konsentrasi 100 ppm menunjukkan diameter zonabening lebih besar. Pada gambar IV.9 menunjukkan kenaikan yang sangat mencolok pada konsentrasi 50 ppm ke 100 ppm.

## KESIMPULAN DAN SARAN

### Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Safrol dapat diisolasi dari minyak lawang berupa cairan minyak berwarna kuning jernih dengan hasil rendemen 22,22%.
2. Senyawa 3,4-metilendioksibenzaldehid dapat disintesis dari senyawa safrol melalui reaksi isomerisasi yang dilanjutkan dengan reaksi oksidasi dengan  $\text{KMnO}_4$ .
3. Senyawa 3,4-metilendioksibenzaldehid mampu menghambat pertumbuhan bakteri *E. coli* dan bakteri *S. aureus*.

### Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut tentang pengkondisian waktu serta suhu pada proses hidroborasi dan oksidasi sehingga dihasilkan produk yang lebih optimal.

### DAFTAR PUSTAKA

- [1] Brooks, G.F., Butel, J. S. and Morse, S. A., 2005, "Jawetz, Melnick & Adelbergh's: Mikrobiologi Kedokteran". Buku I, Edisi I, Alih bahasa: Bagian Mikrobiologi, FKU Unair, Salemba Medika, Jakarta.
- [2] French, L.G., 1995, "The Sassafras Tree and Designer Drugs", *J.Chem.Educ.*, Vol.72, No.6, 484-491
- [3] Howay, M., N.I. Sinaga, dan E.M. Kesaulija, 2003, "Pemanfaatan Tumbuhan Sebagai Obat Tradisional oleh Masyarakat Suku Maibrat di Kampung Sembaro Distrik Ayamaru Kabupaten Sorong". *Buletin Penelitian Botani* 5 (1): 24 – 34. *J. Ilmu & Teknologi Kayu Tropis* Vol.5 • No. 2 • 2007.
- [4] Huang, S.W, Wei-Li Peng, Zi-Xing Shan and De-Jie Zhao, 2001, "A New Facile Approach to Highly Selective Hydroboration of Alkenes with Sodium Malonyloxyborohydride", *New J. Chem.*, 25, pp 869-871
- [5] Lee, Y., Ken-Ichi Fukukawa, Joon Bang, Craig J.Hawker, Jin Kon Kim, 2008, "A High Purity Approach to Poly(3-hexylthiophene) Diblock Copolymers", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 46, 8200–8205
- [6] Ma'mun, 2006, "Karakteristik Beberapa Minyak Atsiri dalam Perdagangan", *Balai Penelitian Obat dan Aromatik*, Vol XVII No. 2 hal 91-98
- [7] Murry, Mc., 2010. "Organic Chemistry", Sixth edition, Brooks/Cole, USA

- [8] Roth, H.J., Blaschke, G., 1998, *Pharmazeutische Analytik* (diterjemahkan oleh Dr. Sarjono dan Dr. Slamet Ibrahim), Analisis Farmasi, Jilid III, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
- [9] Sastrohamidjojo, H., 2004, *Kimia Minyak Atsiri*, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
- [10] Sastrohamidjojo, H., 2005. "*Prospek Minyak Atsiri Indonesia*". Makalah. Disampaikan pada Seminar Nasional Peningkatan Produktivitas Hutan. Fakultas Kehutanan UGM, 26-27 Mei 2005. Proyek ITTO. (Personal Comm.)
- [11] Tokede, Max J, Cicilia M.E Susanti, 2002, "Sustainable Harvesting Technique Of The Lawang Cinnanommum Culillawan Blume. Tree Bark", *Beccariana* Vol 4 No 1 Mei pp 15-1
- [12] Worabai, S.; E.M. Kesaulija dan R.A. Maturbongs. 2001. "*Pemanfaatan Jenis Tumbuhan Pohon oleh Suku Wondama di Desa Tandia*", Wasior Kabupaten Manokwari. *Beccariana*. Buletin Penelitian Botani 3.