

SINTESIS ASAM SINAMAT DARI BENZALDEHIDA DAN ASAM MALONAT DENGAN KATALIS DIETILAMINA

JEFFRY JULIANUS, ELVAN LUCKYVANO

Fakultas Farmasi Universitas Sanata Dharma Yogyakarta

Email korespondensi: jeffry@usd.ac.id

Abstract: Cinnamic acid is a natural compound that has known had activities as: antimicrobia; flavour in food; soap; cosmetic; and inhibitor proliferation of caco-2 cells. Cinammic acid compound commonly got by isolated kayu manis bark with yield 2.2%. There was a limitation amount of cinnamic acid that got by isolation so needed another effort to get much amount of cinnamic acid. There was an effort to get much amount of cinnamic acid that was by synthesized it. Synthesis process was carried out by reacted benzaldehyde 45 mmol (4.9 g) and malonic acid 45 mmol (4.5 ml) with catalyzed diethylamina for 7.5 hours at 80°C. Synthetic compound was carried out organoleptic test, solubility test, melting point test, gas chromatography, structure elucidation with ultraviolet spectrophotometry, infrared spectrophotometry, nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR), mass spectroscopy; and amount of yield.

Synthetic compound was white smooth crystal powder, and had a specific flavour with yield was 4.68% and melting point was 132-133°C. Solubility test showed the synthetic compound dissolved in ethanol, methanol, chloroform, dimethyl sulfoxide, hot water, and acetone; very difficult soluble in water. Gas chromatography chromatogram showed one peak with retention time 13.321 minute. Based on structure elucidation conclude that synthetic compound was cinnamic acid.

Key words: cinnamic acid, diethylamina, benzaldehyde, malonic acid

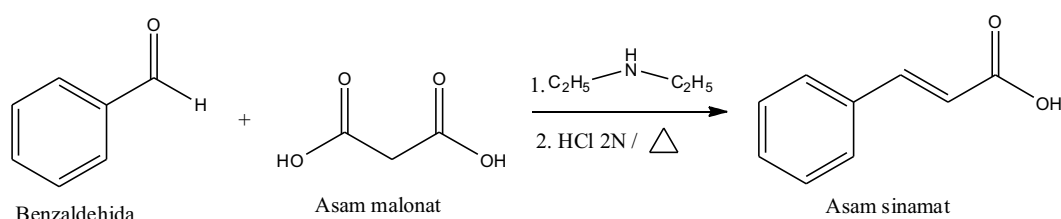
1. Pendahuluan

Asam sinamat atau asam 3-fenil-2-propenoat atau asam β -fenilakrilat merupakan senyawa yang berasal dari isolasi kulit kayu manis (*Cinnamomum burmanni*) famili *Lauraceae*. Kegunaan asam sinamat antara lain sebagai pengawet, pewangi dalam makanan, kosmetik, sabun, dan produk-produk farmasi lainnya (Anwar *et al.*, 1994). Selain itu, asam sinamat dapat menghambat proliferasi sel *caco-2* dan mempunyai aktivitas antibakteri terhadap *Neurospora crassa* (Neves, 2005).

Jumlah asam sinamat yang diperoleh dari isolasi kulit kayu manis hanya sebesar 2,2% (Kanghear *et al.*, 2005). Keterbatasan jumlah asam sinamat yang diperoleh dengan metode isolasi sehingga mendorong upaya lain untuk mendapatkan jumlah asam sinamat yang lebih banyak. Salah satu upaya yang dapat dilakukan untuk meningkatkan jumlah asam sinamat adalah dengan cara mensintesisnya.

Sintesis asam sinamat dapat dilakukan melalui reaksi kondensasi Knoevenagel dan reaksi Perkin. Reaksi kondensasi Knoevenagel lebih sering digunakan karena jumlah senyawa yang diperoleh lebih banyak dibandingkan dengan reaksi Perkin (McMurry, 2012). Pada dasarnya reaksi kondensasi Knoevenagel merupakan reaksi kondensasi antara suatu aldehid dan senyawa yang mempunyai hidrogen α dengan dua gugus karbonil dengan menggunakan katalis suatu basa organik yang memiliki gugus amina (Fessenden and Fessenden, 1986).

Penelitian ini dilakukan untuk mensintesis asam sinamat berdasarkan reaksi kondensasi Knoevenagel. Sintesis asam sinamat dilakukan dengan mereaksikan asam malonat yang merupakan senyawa yang mempunyai hidrogen α dan benzaldehid yang merupakan senyawa golongan aldehid dengan katalis dietilamina (Gambar 1). Dietilamina (pK_b = 3,02) merupakan suatu amina sekunder dan memiliki sifat basa lebih



Gambar 1. Reaksi umum sintesis asam sinamat

kuat dibandingkan amonia ($\text{pKb} = 4.74$). Semakin kuat basa yang digunakan maka atom hidrogen α semakin mudah membentuk ion enolat (McMurry, 2012). Dengan demikian, pembentukan asam sinamat diharapkan semakin cepat dan rendemen yang dihasilkan lebih banyak.

2. Bahan dan Metode

Asam malonat (*p.a.*, E-Merck), dietilamina (*p.a.*, E-Merck), benzaldehida (*p.a.*, E-Merck), asam klorida (*p.a.*, E-Merck), etanol (*p.a.*, E-Merck), kloroform (*p.a.*, E-Merck), petroleum eter (*p.a.*, E-Merck), dimetil sulfoksida (*p.a.*, E-Merck), aquadest (laboratorium Farmasi Universitas Sanata Dharma), n-heksan (teknis, Brataco Chemika), etil asetat (teknis, Brataco Chemika), asam asetat glasial (teknis, Asia Lab), aseton (teknis, Asia Lab), eter (teknis, Brataco Chemika), kertas saring, es batu.

Pendingin alihn (Vuline), kompor listrik (Herdolph MR 2002), seperangkat alat gelas untuk sintesis, *stirrer magnetic*, termometer, pompa vakum (Robinair High Vacuum Pump model 15100), alat uji titik lebur (Thermophan), spektrofotometer UV/Vis (MILTON Roy Spectronic 3000 ARR), spektrofotometer infra merah (IR Prestige-21 Shimadzu), spektrometer $^1\text{H-NMR}$ ($^1\text{H-NMR}$ JOEL - MY 60), kromatografi gas-spektrometer massa (Shimadzu QP2010S).

3. Tata Cara Penelitian

Asam malonat 45 mmol (4,9 g) dan benzaldehida 45 mmol (4,5 ml) dimasukkan dalam erlenmeyer, diaduk hingga larut sambil dipanaskan di atas penangas air. Dietilamina 135 mmol (13,9 ml)

ditambahkan dalam campuran tersebut, kemudian diaduk selama 7,5 jam dan dipanaskan pada suhu 80°C . Asam klorida 2N 100 ml ditambahkan dalam larutan, dinginkan dalam *ice bath* dan diaduk sampai terbentuk endapan. Endapan disaring dan dicuci berturut-turut dengan larutan asam klorida 2N, aquades dan petroleum eter. Endapan yang diperoleh dikeringkan dan direkristalisasi dengan aquades panas. Kristal yang terbentuk disaring, dikeringkan, dihitung rendemennya, dan dilakukan serangkaian uji, seperti: uji organoleptis; titik lebur; uji kemurnian dengan kromatografi gas; dan elusidasi struktur dengan spektrofotometri infra merah, spektroskopi resonansi magnetik inti ($^1\text{H-NMR}$), dan spektroskopi massa.

4. Hasil dan Pembahasan

Sintesis asam sinamat dilakukan berdasarkan reaksi kondensasi Knoevenagel antara benzaldehida dan asam malonat dengan katalis dietilamina. Benzaldehida merupakan senyawa golongan aldehida sedangkan asam malonat merupakan senyawa yang mempunyai suatu hidrogen α yang terletak di antara dua gugus karbonil. Penggunaan katalis dietilamina untuk mempercepat reaksi yang terjadi. Dietilamina akan mengabstraksi suatu proton α dari asam malonat sehingga dihasilkan karbanion asam malonat. Karbanion asam malonat ini bersifat lebih reaktif dikarenakan adanya kelebihan pasangan elektron pada atom karbon α . Adanya kelebihan elektron ini akan membuatnya mudah bereaksi dengan atom karbon karbonil dari benzaldehida sehingga dihasilkan senyawa β -hidroksi karbonil

asam. Senyawa β -hidroksi karbonil asam dengan adanya pemanasan dan katalis basa akan mudah sekali menghasilkan senyawaan α, β -unsaturated karbonil asam dimana pada posisi β -nya terdapat gugus karboksil. Senyawaan ini dalam suasana asam dan dengan adanya pemanasan akan mudah mengalami dekarboksilasi yang ditandai dengan terbentuknya gelembung gas karbondioksida pada larutan sehingga akan dihasilkan asam malonat.

Senyawa hasil sintesis yang diperoleh kemudian dilakukan rekristalisasi dengan menggunakan air panas. Hal ini dilakukan karena senyawa hasil sintesis tidak larut dalam air dingin tetapi larut dalam air panas, sehingga ketika larutan senyawa hasil sintesis didinginkan maka senyawa hasil sintesis akan mengkristal. Dari hasil rekristalisasi didapatkan rendemen senyawa hasil sintesis sebesar 4,68%.

Jumlah rendemen sebesar 4,68% ini lebih besar dibanding hasil rendemen asam sinamat yang diperoleh dari isolasi kulit kayu manis sebesar 2,2% (Kanghear *et al.*, 2005). Faktor penyebab jumlah rendemen senyawa hasil sintesis sebesar 4,68% ini diakibatkan oleh adanya efek resonansi yang terjadi pada benzaldehida (Gambar 2) sehingga menurunkan kepositifan pada atom C karbonilnya dari 0,15 menjadi -0,07 (Gambar 3). Muatan positif pada atom C karbonil yang

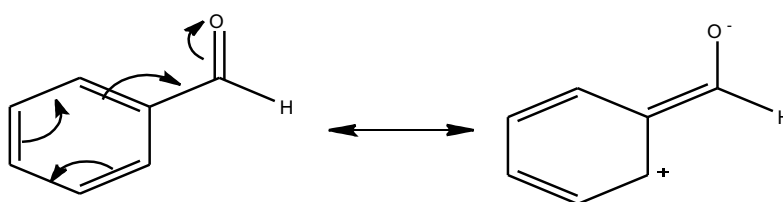
semakin menurun mengakibatkan atom C karbonil tersebut sukar bereaksi dengan karbanion asam malonat. Dari proses sintesis ini tidak terbentuk senyawa lain maupun sisa *starting material* nya, hal ini didukung dari hasil kromatogram kromatografi gas yang hanya terdapat satu puncak saja (Gambar 4).

4.1. Uji organoleptis

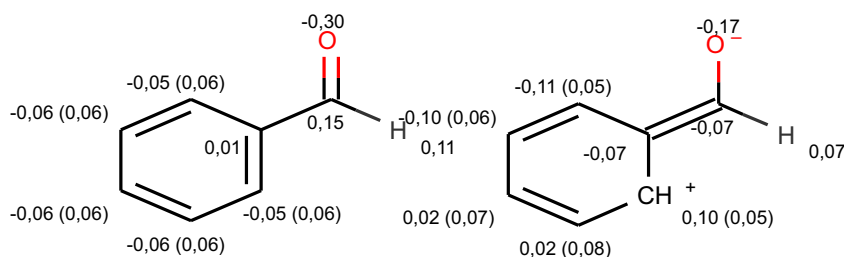
Uji organoleptis dilakukan untuk membandingkan senyawa hasil sintesis dengan *starting material* yang digunakan. Uji ini meliputi warna, bentuk dan bau. Dari hasil uji organoleptis dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil sintesis memiliki ciri-ciri dan jarak lebur yang berbeda dengan *starting material* yang digunakan. Berdasarkan Tabel I dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil sintesis merupakan senyawa baru.

4.2. Uji kemurnian dengan kromatografi gas

Dari hasil uji dengan kromatografi gas menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis telah murni. Hal ini dapat ditunjukkan dengan hanya adanya satu puncak tunggal pada kromatogram kromatografi gas dengan Rt 13,321 menit (Gambar 4). Data dari kromatografi gas ini dapat memperkuat data dari uji jarak lebur bahwa senyawa hasil sintesis telah murni.



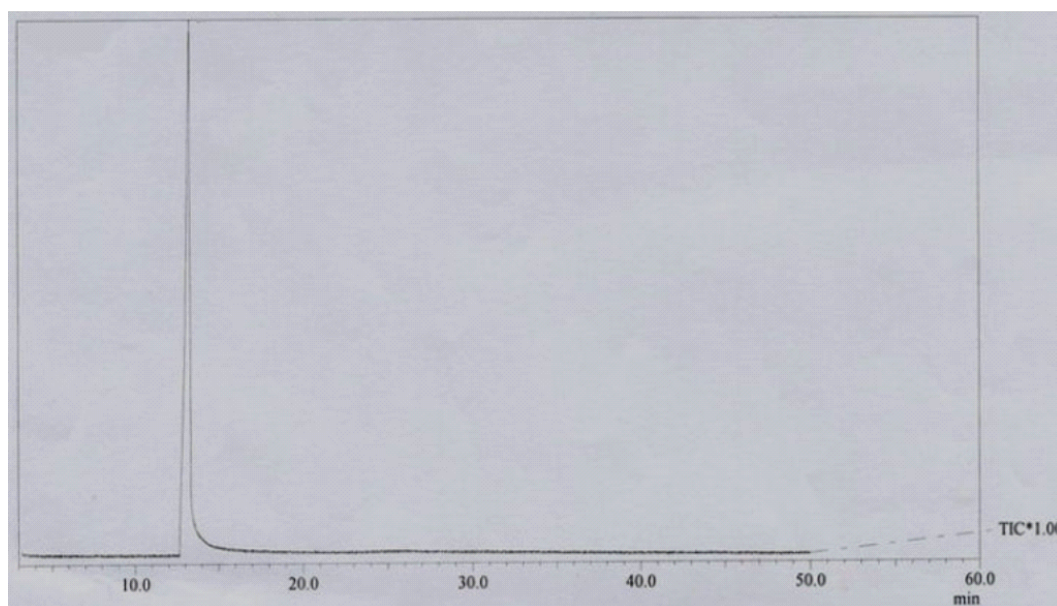
Gambar 2. Mekanisme resonansi yang terjadi pada benzaldehida



Gambar 3. Perhitungan muatan pada benzaldehida (A) dan struktur hasil resonansinya (B) dengan program MarvinSketch 5.2.5.1

Tabel I. Hasil Uji Organoleptis Senyawa Hasil Sintesis

Pengamatan	Senyawa hasil sintesis	Benzaldehid	Asam malonat
Bentuk	Kristal	Cair	Serbuk
Warna	Jingga	Kuning	Putih
Bau	Khas	Khas	Khas
Jarak lebur	132 - 133 °C	-56,5 °C	135°C



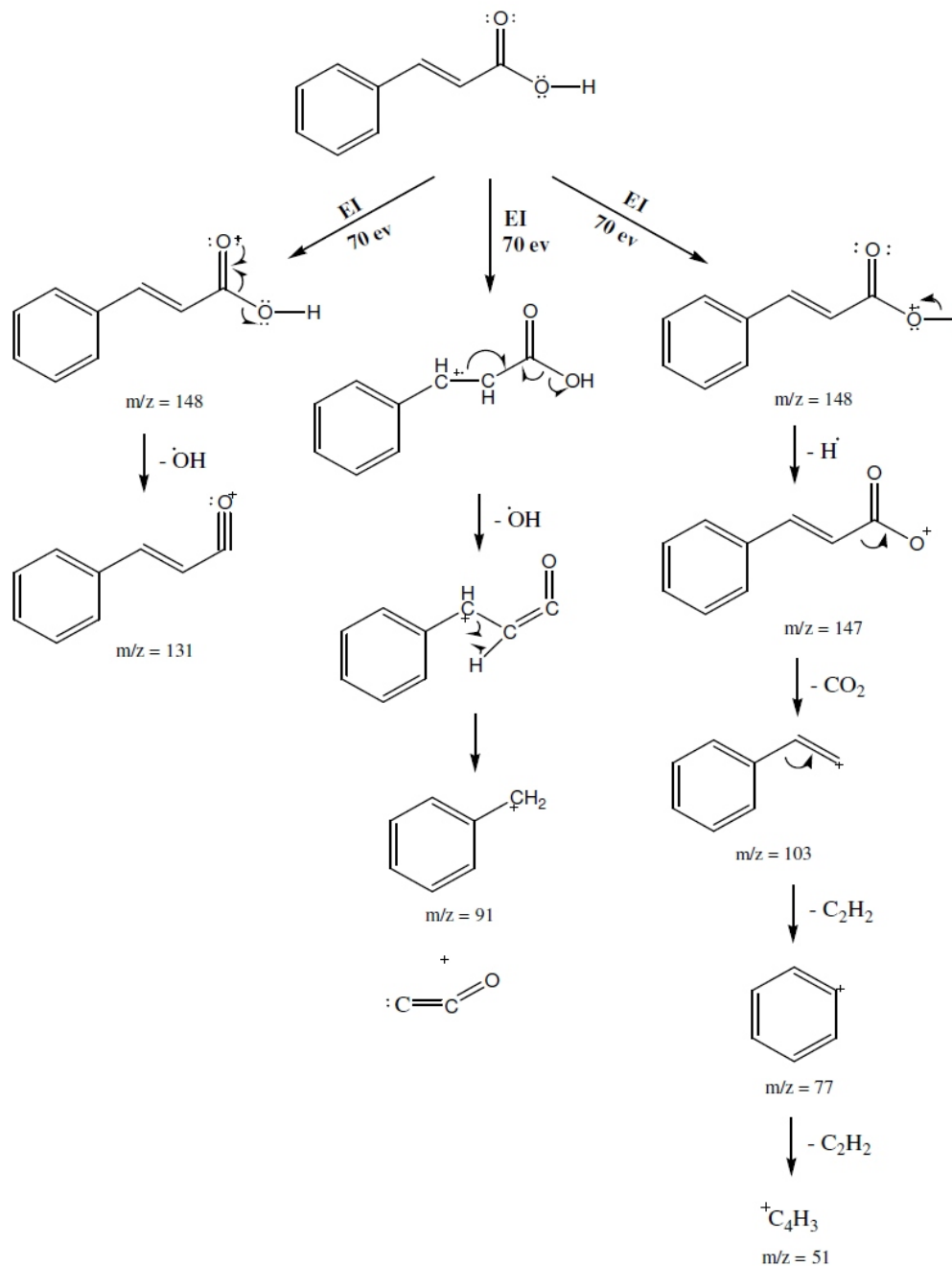
Gambar 4. Kromatogram kromatografi gas senyawa hasil sintesis.

4.3. Elusidasi struktur

Berdasarkan hasil elusidasi struktur dengan spektroskopi infra merah menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis mempunyai pita yang khas pada bilangan gelombang $1689,64 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan pita dari suatu gugus karbonil yang terkonjugasi dengan suatu gugus alkena. Hasil spektra $^1\text{H-NMR}$ menunjukkan adanya geseran kimia pada 6,2 ppm dan 8,2 ppm yang merupakan milik dari suatu proton pada gugus alkena yang terkonjugasi dengan gugus karbonil sehingga proton alkena ini akan muncul lebih *down field*. Spektra massa menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis mempunyai nilai m/z 148 dimana nilai ini sesuai dengan bobot molekul asam sinamat. Fragmen-fragmen spektra massa yang dihasilkan menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis adalah asam sinamat (gambar

5). Berdasarkan hasil elusidasi struktur dengan menggunakan spektrofotometri inframerah, $^1\text{H-NMR}$, dan spektroskopi massa maka dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil sintesis adalah asam sinamat. Berdasarkan hasil elusidasi struktur ini maka mekanisme reaksi sintesis asam sinamat dapat dilihat pada gambar 6.

Elusidasi struktur dilakukan untuk menentukan struktur senyawa hasil sintesis. Spektra ultraviolet (etanol) λ_{max} : 274 nm. Spektra infra merah $V_{\text{max}} (\text{cm}^{-1})$ (KBr): 3425,29 (*w*); 3030 (*w*); 1689,64 (*s*); 1627,92 (*m*); 1288,45 (*m*); 871,82 (*m*); 771,53 (*m*); Spektra $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 6,2 (*d*, 1H, $-\text{CH}=\text{C}$); 7,4 (*m*, 5H, Ar-**H**); 8,2 (*d*, 1H, $-\text{C}=\text{CH}$); 11,8 (*s*, 1H, $-\text{COOH}$). Spektra EI-MS (m/z): 148 ($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$)⁺; 147 ($\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2$)⁺; 131 ($\text{C}_9\text{H}_7\text{O}$)⁺; 103 (C_8H_7)⁺; 91 (C_7H_7)⁺; 77 (C_6H_5)⁺.



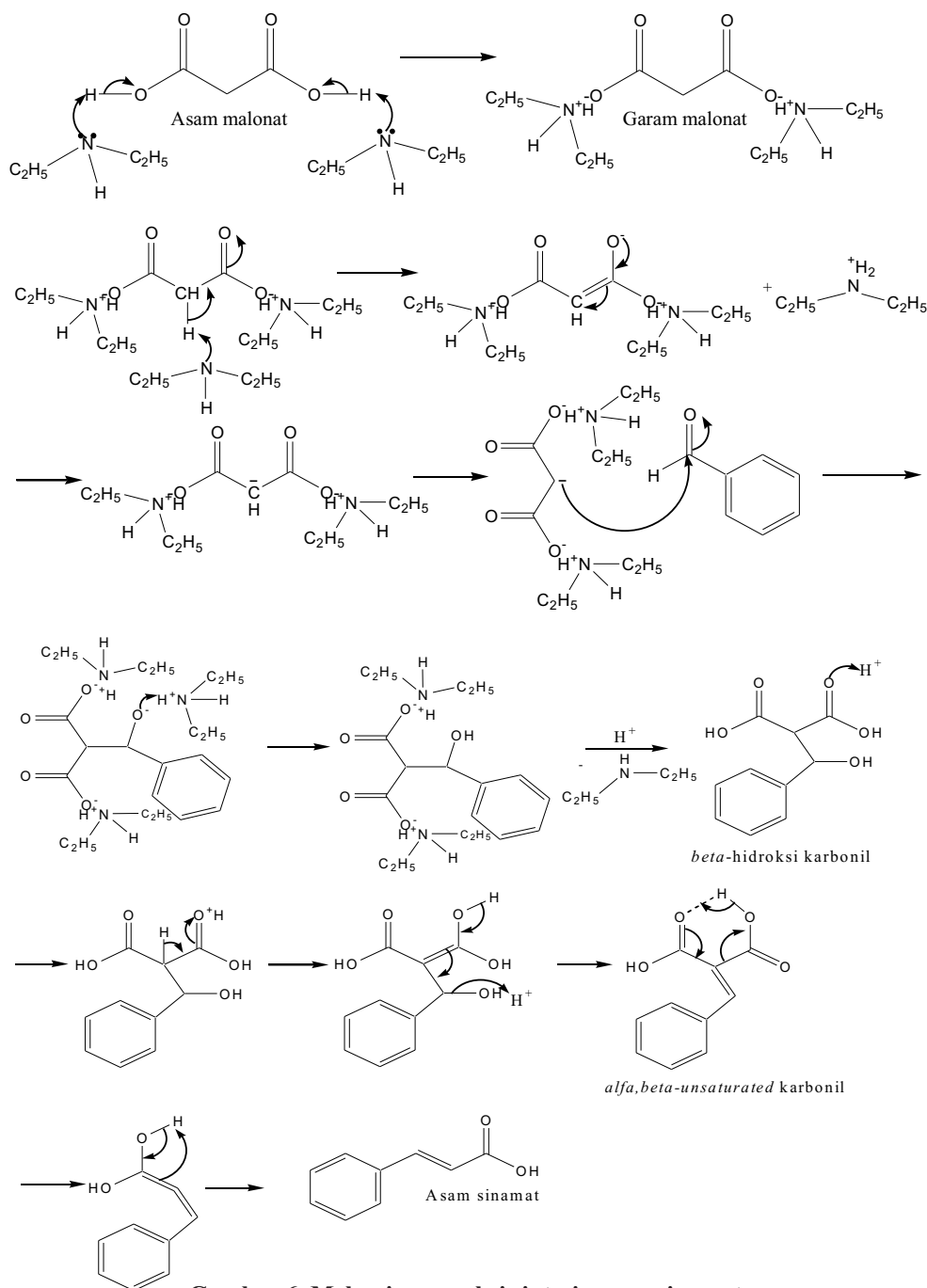
Gambar 5. Usulan mekanisme fragmentasi senyawa hasil sintesis

5. Kesimpulan

Berdasarkan pada berbagai hasil analisis yang dilakukan terhadap senyawa hasil sintesis maka dapat disimpulkan bahwa asam sinamat dapat disintesis dari asam malonat dan benzaldehid dengan katalis dietilamina dengan rendemen sebesar 4,68%.

Daftar Pustaka

- Anwar, C., Purwono, B., Pranowo, H.D., Wayuningsih, T.D., 1994, *Pengantar Praktikum Kimia Organik*, 335, 341-342. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.
- Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S., 1986, *Kimia Organik*, diterjemahkan oleh Pudjaatmaka, A.H., Edisi III, Jilid 2, Penerbit Erlangga,



Gambar 6. Mekanisme reaksi sintesis asam sinamat.

Jakarta.
 Kanghear, H., Suanyuk, N., Khongpradit, R., Subhadhirasakul, S., Supamattaya, K., 2005, Effect of cinnamon bark oil (*Cinnamomum zeylanicum* Blume) on the prevention of streptococcus in sex-reversed red tilapia (*Oreochromis niloticus* x *O. mossambicus*), *Songklanakar J. Sci. Technol.*, 27 (Suppl. I): 347-358.
 McMurry, J., 2012, *Organic Chemistry*, 8e edition, Brooks/Cole-Thomson Learning, USA.
 Neves, F.M., Kawano, C.Y., Said, S., 2005, Effect of

benzene compounds from plants on the growth and hyphal morphology in *Neurospora crassa*, *Brazilian Journal of Microbiology*, 2005, Vol.36 No.2, ISSN 1517-8382

Silverstein, M.R., and Webster, X.F., 1998, *Spectrometric Identification of Organic compounds*, Sixth edition, 206-213, John Wiley and sons, Inc., USA