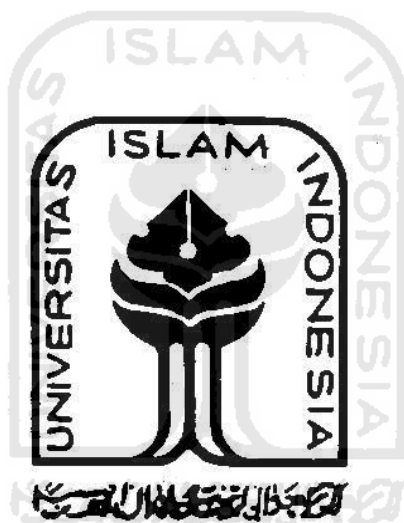


**IDENTIFIKASI METIL SALISILAT DALAM MINYAK GONDOPURO
(*Gaultheria procumbens*, L)
DAN SINTESIS METIL 4-HIDROKSIBENZOAT**

SKRIPSI

**Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat mencapai
gelar Sarjana Sains (S.Si) Program Studi Imu Kimia
Pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Islam Indonesia
Jogjakarta**



Disusun oleh :

**FARIDA NURI HIDAYATI
No Mhs: 03612012**

**JURUSAN ILMU KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS ISLAM INDONESIA
JOGJAKARTA
2007**

IDENTIFIKASI METIL SALISILAT DALAM MINYAK GONDOPURO
(*Gaultheria procumbens, L*)
DAN SINTESIS METIL 4-HIDROKSIBENZOAT

oleh :

FARIDA NURI HIDAYATI
No Mhs : 03612012

Telah dipertahankan di hadapan panitia penguji skripsi
Jurusan Ilmu Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Islam Indonesia
Jogjakarta

Tanggal: 28 Desember 2007

Dewan Penguji

Tanda Tangan

1. Riyanto, M.Si

.....

2. Tatang Shabur Julianto, M.Si

.....

3. Prof.Dr.Hardjono Sastrohamidjojo

.....

4. Dwiwarso Rubiyanto, M.Si

.....

Mengetahui,
Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Islam Indonesia

Akhmad Fauzi, S.Si., M.Si., Ph.D.

HALAMAN PERSEMBAHAN

Aku persembahkan skripsiku ini untuk yang terkasih

1. *Allah SWT, Thanks Allah...Engkau telah memberiku tempat untuk mengadu dan memohon pertolongan atas apa yang aku alami. Semoga engkau selalu memberikan hidayahmu. Amien...*
2. *Nabi Muhammad SAW, keteladananmu dan semangatmu yang tak pernah surut dan selalu taat kepada Allah telah memberikan inspirasi agar tetap berjuang dan semangat menjalani apapun yang terjadi.*
3. *Orang tuaku Bapak dan Ibu Suratman, atas dukungan materiil dan spiritual dan atas segala kesabaran dan doanya yang selalu menyertaiiku.*
4. *Mas Mawan yang memberikan banyak bantuan selama penyusunan dan penelitian.*
5. *Yuan dan Tiara yang telah menyemangatiku.*
6. *Seluruh keluarga besarku, Terutama untuk Almarhumah Mbahku Tercinta.*
7. *Teman-temanku tercinta...Yuris, mbak widhid, Pak eko, Fian, D Endah, D Agus, Mokreet, Agung, Ririk, Kiki, Nisa, Dini, Via, Mbak Tika Amel, Andre, Hepta, Panji, Beng2, Mas Adnan, Mas Eko, Mas Anton, Mas Didik, Anak kimia '03, I LOVE YOU ALL...*
8. *Mas Cecep, Mas Dedi, Pak Dwi mahmudi yang telah banyak membantu..*
9. *Seluruh Dosen dan Bagian Pengajaran F MIPA VII.*
10. *Semua pihak yang telah membantu.*

Aku tak dapat merangkai kata manis untuk dapat aku ucapkan, dan tak banyak yang dapat aku ucapkan. Namun satu yang ingin aku sampaikan. Thanks...Semoga aku tidak akan pernah mengecewakan dan akan terus berjuang untuk mendapatkan yang terbaik. Semoga kita semua selalu dalam lindungan Allah SWT...

KATA PENGANTAR



Assalamu'alaikum Wr. Wb.

Alhamdulillah rabbil 'alamin. Puji dan Syukur penyusun haturkan kehadiran Allah SWT atas karunia-Nya hingga penyusun dapat menyelesaikan tugas akhir yang berjudul **“IDENTIFIKASI METIL SALISILAT DALAM MINYAK GONDOPURO (*Gaultheria procumbens*, L) DAN SINTESIS METIL 4-HIDROKSIBENZOAT .”**

Selama menyusun tugas akhir ini, penyusun telah banyak mendapat bimbingan dan bantuan dari berbagai pihak, untuk itu dalam kesempatan ini penyusun menyampaikan terima kasih kepada :

1. Bapak Akhmad Fauzi, S.Si., M.Si., Ph.D , selaku Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam , Universitas Islam Indonesia, Jogjakarta.
2. Bapak Rudy Syahputra, M.Si, selaku Ketua Jurusan Ilmu Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Islam Indonesia, Jogjakarta.
3. Bapak Prof.Dr. Hardjono Sastrohamidjojo, Selaku Dosen pembimbing I.
4. Bapak Dwiwarso Rubiyanto, M.Si , selaku Dosen Pembimbing II.

5. Bapak Tatang Shabur Julianto, M.Si, dan Bapak Riyanto, M.Si, selaku Dosen Penguji.
6. Kedua orang tua, yang telah memberikan dukungan baik moril maupun materiil sehingga terselesainya tugas akhir ini.

Penyusun menyadari bahwa tugas akhir ini masih banyak kekurangannya. Oleh karena itu, penyusun mengharapkan saran dan kritik yang bersifat membangun demi perbaikan tugas akhir ini dan semoga dapat bermanfaat bagi penyusun khususnya, serta bagi semua pihak yang membutuhkan umumnya.

Wassalaamu'alaikum Wr. Wb.

Jogjakarta, Desember 2007

Penyusun



DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
HALAMAN PERSEMBAHAN	iii
KATA PENGANTAR	iv
DAFTAR ISI	vi
DAFTAR TABEL	viii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR LAMPIRAN	xi
INTISARI	xii
ABSTRACT	xiii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	5
1.3 Tujuan Penelitian.....	5
1.4 Manfaat Penelitian.....	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	6
2.1 Tanaman Gondopuro (<i>Gaultheria procumbens</i> , L).....	6
2.2 Metil Salisilat.....	10
2.3 Asam 4-hidroksibenzoat.....	11
2.4 Metil 4-hidroksibenzoat.....	13

BAB III DASAR TEORI.....	15
3.1 Minyak Atsiri.....	15
3.2 Antioksidan.....	16
3.3 Esterifikasi.....	19
3.4 Penataan ulang asam salisilat.....	20
BAB IV METODOLOGI PENELITIAN.....	24
4.1 Alat dan Bahan.....	24
4.2 Cara Kerja.....	25
BAB V HASIL DAN PEMBAHASAN.....	28
5.1 Pemilihan minyak gondopuro.....	28
5.2 Identifikasi metil salisilat dari minyak gondopuro dengan GC-MS.....	31
5.3 Sintesis asam salisilat.....	33
5.4 Sintesis asam 4-hidroksibenzoat.....	36
5.5 Sintesis metil 4-hidroksibenzoat.....	41
BAB VI PENUTUP.....	46
6.1 Kesimpulan.....	46
6.2 Saran.....	46
DAFTAR PUSTAKA.....	48
LAMPIRAN.....	50

DAFTAR TABEL

Tabel 1. Beberapa Sifat Fisika Metil Salisilat.....	10
Tabel 2. Hasil Spektrum IR asam salisilat.....	35
Tabel 3. Data Spektrum ^1H -NMR asam salisilat.....	36
Tabel 4. Spektrum IR asam 4-hidroksibenzoat.....	40
Tabel 5. Data spektrum ^1H -NMR asam 4-hidroksibenzoat.....	41
Tabel 6. Data spektrum IR metil 4-hidroksibenzoat.....	44
Tabel 7. Data spektrum ^1H -NMR metil 4-hidroksibenzoat.....	45



DAFTAR GAMBAR

Gambar 1. Struktur Metil salisilat.....	11
Gambar 2. Struktur Asam 4-hidroksibenzoat.....	13
Gambar 3. Struktur Metil 4-hidroksibenzoat.....	14
Gambar 4. Reaksi Esterifikasi secara umum.....	19
Gambar 5. Mekanisme Penataan ulang asam salisilat.....	21
Gambar 6. Reaksi pembentukan kalium salisilat.....	22
Gambar 7. Mekanisme dekarboksilasi.....	23
Gambar 8. Mekanisme karboksilasi.....	23
Gambar 9. Kromatogram standar metil salisilat.....	28
Gambar 10. Kromatogram minyak gondopuro merk A.....	29
Gambar 11. Kromatogram minyak gondopuro merk B.....	30
Gambar 12. Kromatogram minyak gondopuro merk C.....	30
Gambar 13. Kromatogram GC-MS metil salisilat	31
Gambar 14. Spektrum Massa metil salisilat.....	32
Gambar 15. Pola fragmentasi metil salisilat.....	32
Gambar 16. Reaksi pembentukan asam salisilat.....	33
Gambar 17. Kromatogram IR asam salisilat.....	34
Gambar 18. Spektrum ^1H -NMR asam salisilat.....	35
Gambar 19. Penataan ulang asam salisilat.....	36
Gambar 20. Mekanisme penataan ulang asam salisilat.....	38

Gambar 21. Kromatogram IR asam 4-hidroksibenzoat.....	39
Gambar 22. Spektrum ^1H -NMR asam 4-hidroksibenzoat.....	40
Gambar 23. Mekanisme reaksi sintesis metil 4-hidroksibenzoat.....	42
Gambar 24. Kromatogram IR metil 4-hidroksibenzoat.....	43
Gambar 25. Spektrum ^1H -NMR metil 4-hidroksibenzoat.....	44
Gambar 26. Struktur metil 4-hidroksibenzoat.....	45



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Perhitungan rendemen hasil sintesis.....	51
Lampiran 2 Perhitungan integrasi proton spektrum ^1H -NMR metil 4-hidroksibenzoat.....	53



IDENTIFIKASI METIL SALISILAT DALAM MINYAK GONDOPURO
(*Gaultheria procumbens, L*)
DAN SINTESIS METIL 4-HIDROKSIBENZOAT

INTISARI

Oleh:
FARIDA NURI Hidayati
03612012

Dilakukan identifikasi metil salisilat dari minyak gondopuro dengan GC-MS. Hasil identifikasi yang diperoleh adalah terdapat satu puncak pada waktu retensi 12,729 menit. Kemurnian senyawa metil salisilat dalam minyak gondopuro adalah 100%.

Telah dilakukan sintesis metil 4-hidroksibenzoat dari metil salisilat dalam minyak gondopuro. Sintesis tersebut dilakukan melalui 3 tahap, yaitu sintesis asam salisilat, penataan ulang asam salisilat menjadi asam 4-hidroksibenzoat dan esterifikasi.

Sintesis asam salisilat dilakukan dengan merefluks metil salisilat dari minyak gondopuro dengan NaOH dan ditambahkan asam sulfat menghasilkan kristal putih dengan titik lebur 160°C dan rendemen 91,68%. Penataan ulang asam salisilat melalui garam kalium salisilat pada suhu 230°C menghasilkan asam 4-hidroksibenzoat yang berupa kristal berwarna kuning kecoklatan dengan titik lebur $211,9^{\circ}\text{C}$ dan rendemen 21,04%. Metil 4-hidroksibenzoat berbentuk kristal berwarna coklat dengan titik lebur 130°C diperoleh dari reaksi esterifikasi antara asam 4-hidroksibenzoat dan metanol dengan katalis asam sulfat pekat dengan rendemen 82,23%. Hasil reaksi diidentifikasi dengan spektrometer IR, $^1\text{H-NMR}$.

KATA KUNCI: Metil salisilat, minyak gondopuro, asam salisilat, asam 4-hidroksibenzoat, metil 4-hidroksibenzoat

IDENTIFICATION OF METHYL SALICYLATE ON WINTERGREEN OIL
(*Gaultheria procumbens, L*)
AND SYNTHESIS OF METIL 4-HIDROKSIBENZOAT

ABSTRACT

By:
FARIDA NURI HIDAYATI
03612012

Methyl salicylate has been identified from wintergreen oil with GC-Mass spectrometry. It yielded one peak with retention time 12,729 minutes. Presentation of methyl salicylate on wintergreen oil is 100 %.

Methyl 4-hidroksibenzoat has been synthesized from methyl salicylate on wintergreen oil. Synthesis was conducted via three steps reaction, that are synthesis salicylic acid, rearrangement of salicylic acid to 4-hydroxy benzoic acid and esterification.

Synthesis salicylic acid was carried out with refluxing methyl salicylate and NaOH and added sulfuric acid, yielded white solid melting point 160 °C and rendement 91,68%. Thermal rearrangement of salicylic acid was carried out via potassium salicylate at 230°C produce a yellow solid 4-hydroxy benzoic acid 21,04%. Brown solid methyl 4-hydroxybenzoate 82,23%, it was esterification with methanol in the presence of sulphuric acid as catalyst. The product was analyzed using IR, ¹H-NMR.

Key Word: Methyl salicylate, wintergreen oil, salicylic acid, 4-hydroxy benzoic acid, Methyl 4-hidroksibenzoat

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Masalah

Indonesia merupakan salah satu penghasil minyak atsiri yang terkemuka di dunia. Hampir seluruh tanaman penghasil minyak atsiri yang saat ini tumbuh di wilayah Indonesia sudah dikenal oleh sebagian masyarakat. Bahkan beberapa jenis tanaman atsiri menjadi bahan yang sangat penting dalam kehidupan sehari-hari.

Dari sekitar 70 jenis minyak atsiri yang selama ini diperdagangkan di pasar dunia ternyata 40 jenis diantaranya dapat diproduksi oleh Indonesia. Namun kenyataannya sampai dengan tahun 1993 barulah tercatat sekitar 14 jenis minyak atsiri produksi Indonesia yang cukup nyata peranannya sebagai komoditas ekspor.

Hal ini tentunya menjadi tantangan, karena potensi Indonesia untuk mengembangkan minyak atsiri sebenarnya cukup luar biasa. Peluang pemasaran minyak atsiri juga tidak hanya terbuka untuk pasar luar negeri melainkan juga untuk pasar dalam negeri.

Minyak atsiri berasal dari tumbuhan, dan mempunyai banyak kegunaan diantaranya sebagai bahan dasar wangi-wangian (parfum) dan sebagai obat dari banyak penyakit karena mempunyai efek penyembuhan.

Salah satu minyak atsiri yang cukup banyak digunakan adalah minyak Gondopuro. Minyak Gondopuro merupakan minyak atsiri yang banyak terdapat di Indonesia. Minyak ini diperoleh dari tanaman Gondopuro (*Gaultheria procumbens*,

L) yang banyak terdapat di Jawa dan Sumatra. Tanaman ini dikenal dalam berbagai bahasa, dalam bahasa latin disebut *Gaultheria fragrantissima*, dalam bahasa Inggris disebut *Indian Wintergreen*, dalam bahasa Indonesia disebut Gondopuro.

Menurut Heyne (1950), daun tanaman Gondopuro mengandung minyak atsiri dengan kadar sekitar 1,2%. Minyak tersebut sebagian besar terdiri dari metil salisilat, dalam tanaman tidak terdapat dalam bentuk bebas, tetapi sebagai glikosida, yang dengan pengaruh enzim primeverosidase terurai menjadi metil salisilat.

Berdasarkan hasil penelitian Power dan Kleber (Guenter,1990), komponen utama yang terdapat dalam minyak Gondopuro atau minyak *Wintergreen* adalah metil salisilat. Kadar metil salisilat dalam minyak Gondopuro kurang lebih mencapai 96-99%.

Minyak Gondopuro digunakan sebagai obat, yaitu untuk mengobati penyakit rheumatik akut, anti inflamasi, mengobati *Sciatica* dan *neuralgia*, untuk meredakan rasa sakit dan melegakan pernafasan, *analgesic*, *astringent*, *carminative*, *diuretic*, *stimulant*, *anti rheumatic*, *antispasmodic*, *antiseptic*, *aromatic*, *emmenagogue*, *diuretic*. Selain itu juga dapat digunakan sebagai aroma pada permen karet, pasta gigi, minuman non alkohol, dan penyegar mulut.

Minyak Gondopuro memiliki khasiat yang sangat banyak, tetapi belum didapatkan pengetahuan yang memadai tentang minyak tersebut, maka perlu diadakan penelitian tentang minyak Gondopuro.

Metil salisilat dalam minyak gondopuro merupakan suatu fenol tersubstitusi gugus metil ester pada posisi orto sehingga dapat dikelompokkan dalam golongan

antioksidan. Dalam dunia industri, antioksidan digunakan sebagai zat aditif untuk menghambat turunnya mutu bahan, ketengikan atau perubahan warna yang disebabkan oleh proses oksidasi.

Antioksidan menurut U.S Food and Drug Administration (FDA) adalah bahan yang digunakan untuk mengawetkan bahan makanan dengan memperlambat proses ketengikan atau kerusakan warna karena proses oksidasi yang terjadi. Sedangkan menurut Considine dan Considine (1982), senyawa antioksidan sebagai zat aditif pada bahan makanan yang mempunyai syarat efektif pada konsentrasi rendah, tidak bersifat racun, stabil pada saat pengolahan dan penyimpanan, tidak volatil, tidak terekstrak selama penggunaannya, mudah dan aman penanganannya serta tidak mengubah bau dan warna bahan makanan. Toschi *et al* (2000) menggolongkan antioksidan sebagai zat untuk menghambat reaksi radikal bebas dan memutus rantai reaksi radikal bebas.

Senyawa antioksidan sintetik mempunyai aktivitas yang baik, namun penggunaan yang berlebihan banyak menimbulkan kekhawatiran akan efek sampingnya terhadap kesehatan. Antioksidan sintetik dapat menghasilkan komponen toksik dalam tubuh manusia.

Adanya efek samping dari penggunaan antioksidan sintetik mendorong para konsumen untuk menggunakan bahan alam sebagai bahan tambahan yang disukai pada makanan, minuman dan obat-obatan.

Senyawa bahan alam yang mempunyai aktivitas antioksidan umumnya berasal dari golongan fenol. Senyawa fenolik antioksidan harus memiliki substituen yang

mampu memberi elektron pada cincin aromatik. Gugus pemberi elektron akan efektif bila berada pada posisi orto atau para dari gugus fenol. Beberapa gugus pemberi elektron yang menunjukkan kenaikan aktivitas antioksidan adalah metoksi dan alkil. Sedangkan jumlah gugus hidroksil pada suatu senyawa antioksidan tidak berhubungan langsung dengan aktivitas antioksidan. Pada posisi tertentu gugus hidroksil pada cincin aromatik juga dapat menentukan sifat aktivitas antioksidan (Purwono,1994).

Penggunaan metil salisilat sebagai bahan dasar pembuatan antioksidan dapat dilakukan dengan memanfaatkan gugus yang ada. Gugus ester dapat dengan mudah mengalami hidrolisis dalam suasana basa. Hidrolisis metil salisilat diperoleh asam salisilat. Gugus karboksilat dari asam salisilat mempunyai sifat reaksi penataan ulang apabila dipanaskan pada suhu dan kondisi tertentu. Reaksi penataan ulang terhadap asam salisilat akan merubah posisi gugus karboksilat dari posisi orto ke posisi para, sehingga diperoleh asam 4-hidroksibenzoat.

Senyawa antioksidan pada umumnya akan efektif apabila dalam bentuk ester dibandingkan turunan asam karboksilatnya, oleh sebab itu asam 4-hidroksibenzoat perlu diubah melalui reaksi esterifikasi agar menjadi efektif sebagai antioksidan.

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan beberapa uraian sebelumnya, maka dapat dirumuskan beberapa permasalahan sebagai berikut :

1. Komponen apakah yang terdapat dalam minyak Gondopuro?
2. Bagaimana cara mengidentifikasi metil salisilat dalam minyak Gondopuro?
3. Bagaimanakah cara mensintesis metil 4-hidroksibenzoat dari metil salisilat dalam minyak Gondopuro ?

1.3 Tujuan Penelitian

Untuk mengidentifikasi metil salisilat dalam minyak Gondopuro dan sintesis metil 4-hidroksibenzoat.

1.4 Manfaat Penelitian

1. Manfaat yang diharapkan bagi bangsa dan industri minyak atsiri, yaitu memberikan informasi kandungan minyak atsiri dalam tanaman.
2. Manfaat bagi ilmu pengetahuan, yaitu mengembangkan analisis kualitatif kandungan minyak atsiri dalam tanaman.



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tanaman Gondopuro (*Gaultheria procumbens*, L)

Tanaman ini dikenal dalam berbagai bahasa, dalam bahasa latin disebut *Gaultheria fragrantissima*, dalam bahasa Inggris disebut *Indian Wintergreen*, dalam bahasa Indonesia disebut Gondopuro.

Klasifikasi tanaman :

Kingdom : Plantae

Subkingdom : Tracheobionta

Superdivisi : Spermatophyte

Divisi : Magnoliophyta

Klass : Magnoliopsida

Subklass : Dilleniidae

Ordo : Ericales

Famili : Ericaceae

Genus : Gaultheria L

Species : Gaultheria procumbens, L



Menurut Heyne (1950), Gondopuro adalah suatu tanaman obat yang cukup dikenal di Indonesia. Tanaman ini termasuk famili Ericaceae. Umumnya sebagai tanaman liar di daerah pegunungan.

Gondopuro termasuk tanaman perdu tegak atau merambat, panjangnya sangat beragam dari 25-300 cm, dengan tangkai berbentuk segitiga, berdaun tipis, bentuknya jorong sampai bulat telur, berbunga putih tersusun dalam malai yang tumbuh pada ujung-ujung tangkai. Buah Gondopuro berbentuk bundar, berwarna merah kehitaman. Rasanya mula-mula manis kemudian pahit.

Kegunaan tanaman ini sebagai obat, terutama diperoleh dari minyak yang berasal dari daunnya. Minyak ini dikenal dengan nama minyak Gondopuro dan banyak digunakan baik sebagai obat luar maupun obat dalam.

Minyak Gondopuro merupakan minyak atsiri yang banyak terdapat di Indonesia. Minyak ini diperoleh dari tanaman Gondopuro (*Gaultheria procumbens*, L) yang banyak terdapat di Jawa dan Sumatra. Umumnya sebagai tanaman liar yang hidup di daerah pegunungan pada ketinggian 1200-2000 meter di atas permukaan laut (Rusmartini, 1986).

Daun tanaman Gondopuro mengandung minyak atsiri dengan kadar sekitar 1,2%. Minyak tersebut sebagian besar terdiri dari metil salisilat dalam tanaman tidak

terdapat dalam bentuk bebas, tetapi sebagai glikosida, yang dengan pengaruh enzim primeverosidase terurai menjadi metil salisilat (Heyne,1950).

Minyak Gondopuro digunakan sebagai obat, yaitu untuk mengobati penyakit rheumatik akut, anti inflamasi, mengobati *Sciatica* dan *neuralgia*, untuk meredakan rasa sakit dan melegakan pernafasan, *analgesic*, *astringent*, *carminative*, *diuretic*, *stimulant*, *anti rheumatic*, *antispasmodic*, *antiseptic*, *aromatic*, *emmenagogue*. Selain itu juga bisa digunakan sebagai aroma pada permen karet, pasta gigi, minuman non alkohol, penyegar mulut.

Minyak Gondopuro dapat digunakan sebagai obat untuk encok. Minyak Gondopuro juga digunakan sebagai bahan pembuat minyak rambut yang berkhasiat mencegah kerontokan rambut. Minyak Gondopuro juga berguna sebagai obat batuk atau demam dengan diseduh langsung seperti teh, minyak Gondopuro juga digunakan sebagai bahan penambah aroma (Heyne,1950).

Sifat fisika minyak *wintergreen*, seperti dilaporkan Gildemeister dan Hoffmann (Guenter, 1950) adalah sebagai berikut:

Berat jenis pada 15° C	: 1,180- 1,193 gr/mL
Berat jenis pada 25° C	: 1,72-1,185 gr/mL
Sudut putar optis	: -0° 25'- 1° 30'
Indeks bias pada 200° C	: 1,535- 1,536

Bilangan ester : 354-365

Kandungan ester dihitung sebagai metil salisilat : 96-99%

Senyawa-senyawa yang terkandung dalam minyak *wintergreen* berdasarkan hasil penelitian Power dan Kleber dalam (Guenther,1950) adalah sebagai berikut:

1. Metil salisilat, sebagai komponen utama mencapai 96-99%
2. Tri akontan, melebur pada 65,5 °C
3. Aldehida, keton. Pada pemurnian dengan senyawa bisulfit zat ini baunya seperti enantaldehida, dan pada oksidasi dengan KMnO_4 memberikan asam yang garam peraknya mempunyai rumus $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Ag}$.
4. Alkohol, dengan rumus molekul $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$, dan mempunyai titik didih 160-165°C.
5. Ester dengan rumus molekul $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2$, titik didih 230-235°C, pada hidrolisis menghasilkan alkohol $\text{C}_3\text{H}_{16}\text{O}$ dan $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$.

Menurut Greshft's Schetsen (Guenther, 1990) minyak Gondopuro diperoleh dari distilasi daun *Gaultheria procumbens*, L. Di Amerika minyak gondopuro dikenal dengan nama *Wintergreen*.

2.2 Metil Salisilat

Metil salisilat dapat diisolasi dari minyak Gondopuro dengan distilasi pengurangan tekanan atau distilasi fraksinasi (Maryanto, 1999). Metil salisilat larut dalam alkohol dan sukar larut dalam air.

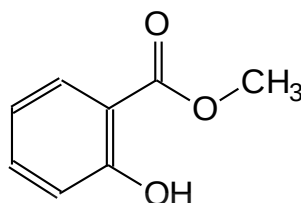
Selain diperoleh dari distilasi pengurangan tekanan dari minyak Gondopuro, metil salisilat juga dapat diperoleh dengan cara sintetik, yaitu dengan mereaksikan asam salisilat dengan metanol bebas air (murni), dengan asam sulfat sebagai katalisator (Fieser dan Fieser, 1957).

Metil salisilat digunakan sebagai zat iritan dan zat tambahan. Selain itu, metil salisilat merupakan satu diantara tiga turunan ester yang terdapat dalam obat-obatan. Pada suhu kamar, metil salisilat berupa cairan bening tak berwarna, berbau khas minyak gosok, sukar larut dalam air, namun larut dalam alkohol dan eter. Metil salisilat berpotensi sebagai antioksidan karena mempunyai struktur sebagai fenol tersubstitusi.

Tabel 1. Beberapa sifat fisika Metil salisilat

Data	Besarnya
Berat molekul	152 gram/ mol
BJ	1,180- 1,185 gr/mL (sintetik)
BJ	1,176- 1,182 gr/mL (alam)
Indeks bias	1,535-1,538
Titik lebur	-8 °C
Titik didih	219 °C-224° C

Menurut IUPAC, metil salisilat dinamakan metil 2-hidroksibenzoat. Dilihat dari struktur kimianya, metil salisilat memiliki dua gugus fungsional yang tersubstitusi pada gugus benzena, yaitu gugus ester dan gugus hidroksi



Gambar 1. Struktur Metil salisilat

2.4 Asam 4-hidroksibenzoat

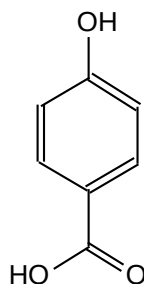
Struktur kimia dari asam 4-hidroksibenzoat menunjukkan bahwa senyawa ini merupakan senyawa fenol tersubstitusi gugus karboksilat pada posisi para sehingga lebih dikenal sebagai asam p-hidroksibenzoat. Senyawa ini mempunyai rumus molekul $C_7H_6O_3$ dengan massa 138,12 g/mol. Sifat-sifat fisik asam 4-hidroksibenzoat adalah bubuk berwarna kuning pucat dengan titik lebur $211-212^{\circ}C$, larut dalam metanol, eter dan aseton (Furniss *et al.*, 1978).

Menurut Frost *et al.*, (2001), asam 4-hidroksibenzoat merupakan senyawa kimia yang sering digunakan dalam industri cat, obat-obatan dan pestisida. Contohnya adalah metil, etil, propil dan butil p-hidroksibenzoat yang lebih dikenal sebagai parabens yang merupakan agen antimikrobia yang banyak ditemukan dalam

makanan, obat-obatan dan kosmetika. Selain itu, senyawa ini juga dikembangkan sebagai komponen dari polimer kristal cair (*liquid Crystalline Polymers*) seperti Xydar dan vectra.

Sintesis asam 4-hidroksibenzoat telah banyak dilakukan dengan berbagai cara. Asam 4-hidroksibenzoat dapat diperoleh dengan merefluks larutan HCl pekat dengan asam sikimat. Cara lain adalah dengan reaksi Kolbe-Schmitt, yaitu mereaksikan kalium fenoksida dengan karbondioksida pada tekanan 20 atm dan suhu 180-250 °C. Reaksi ini lebih mengarah pada pembentukan asam salisilat (asam 2-hidroksibenzoat) dan menghasilkan asam 4-hidroksibenzoat sebagai produk samping. Namun melalui penataan ulang suhu tinggi (*thermal rearrangement*) terhadap garam kalium salisilat, yaitu pada suhu di atas 150 °C maka pembentukan asam 4-hidroksibenzoat akan lebih dominan. Selain dua cara tersebut, asam 4-hidroksibenzoat dapat diperoleh dari sintesis mikrobial glukosa. Beberapa bakteri *Escherichia coli* mempunyai kemampuan untuk mensintesis asam 4-hidroksibenzoat dari glukosa pada kondisi tertentu (*fed-batch fermentor condition*).

Antioksidan semakin efektif apabila mempunyai gugus penyumbang elektron yang lebih baik. Oleh karena itu, asam 4-hidroksibenzoat diubah menjadi bentuk esternya melalui reaksi esterifikasi dengan menggunakan metanol sebagai pelarut dan katalis asam sulfat menghasilkan senyawa metil-4hidroksibenzoat.

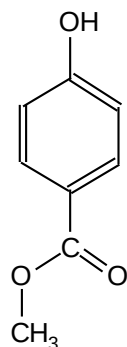


Gambar 2. Struktur Asam 4-hidroksibenzoat

2.5 Metil 4-hidroksi benzoat

Suatu fenol (ArOH) ialah senyawa dengan gugus $-\text{OH}$ yang terikat pada cincin aromatisnya. Aromatisitas suatu senyawa ditentukan oleh beberapa kriteria. Menurut Fessenden dan Fessenden (1995), dua kriteria pertama adalah molekul tersebut harus siklik dan datar, sedang syarat yang ketiga adalah setiap atom cincin harus memiliki orbital p tegak lurus pada bidang cincin.

Metil 4-hidroksibenzoat, yang lebih dikenal dengan nama metil paraben, merupakan senyawa yang terdiri dari cincin benzena tersubstitusi gugus hidroksi ($-\text{OH}$) dan metil ester ($-\text{COOCH}_3$) dimana letak gugus hidroksi berada pada posisi para dari gugus metil ester.



Gambar 3. Struktur Metil 4-hidroksibenzoat

Berdasarkan struktur kimia tersebut, tata nama menurut IUPAC adalah metil 4-hidroksibenzoat dan senyawa ini dapat digolongkan sebagai antioksidan.

BAB III

DASAR TEORI

3.1 Minyak Atsiri

Minyak atsiri, atau dikenal juga sebagai minyak eteris (*aetheric oil*), minyak esensial, adalah kelompok besar minyak nabati yang berwujud cairan kental pada suhu ruang namun mudah menguap sehingga memberikan aroma yang khas. Minyak atsiri merupakan bahan dasar dari wangi-wangian atau minyak gosok (untuk pengobatan) alami. Dalam perdagangan, sulingan minyak atsiri dikenal sebagai bibit minyak wangi.

Para ahli biologi menganggap, minyak atsiri merupakan metabolit sekunder yang biasanya berperan sebagai alat pertahanan diri agar tidak dimakan oleh hewan (hama) ataupun sebagai agen untuk bersaing dengan tumbuhan lain dalam mempertahankan ruang hidup. Walaupun hewan kadang-kadang juga mengeluarkan bau-bauan (seperti kesturi dari beberapa musang atau cairan yang berbau menyengat dari beberapa kepik), zat-zat itu tidak digolongkan sebagai minyak atsiri.

Minyak atsiri bersifat mudah menguap karena titik uapnya rendah. Selain itu, susunan senyawa komponennya kuat mempengaruhi saraf manusia (terutama di hidung) sehingga seringkali memberikan efek psikologis tertentu (baunya kuat).

Setiap senyawa penyusun memiliki efek tersendiri, dan campurannya dapat menghasilkan rasa yang berbeda.

Secara kimiawi, minyak atsiri tersusun dari campuran yang rumit berbagai senyawa, namun suatu senyawa tertentu biasanya bertanggung jawab atas suatu aroma tertentu. Sebagian besar minyak atsiri termasuk dalam golongan senyawa organik terpena dan terpenoid yang bersifat larut dalam minyak/lipofil.

3.2 Antioksidan

Antioksidan adalah senyawa yang dapat menghambat atau memperlambat proses oksidasi dengan udara. Antioksidan yang ditambahkan ke dalam bahan pangan biasanya berfungsi untuk mencegah kerusakan, yaitu berupa ketengikan dengan jalan menghambat proses reaksi oksidasi yang terjadi. Menurut Dziezak (1986), antioksidan berfungsi untuk mengawetkan bahan makanan dengan jalan menunda kerusakan, ketengikan atau penghilangan warna sebagai akibat oksidasi. Antioksidan hanya berfungsi sebagai penghambat reaksi oksidasi dan tidak dapat menghentikan sama sekali proses auto oksidasi pada lemak atau minyak walaupun dalam jumlah banyak sekalipun, sehingga pada akhirnya proses ketengikan akan selalu terjadi pada suatu lemak atau minyak. Mekanisme penghambatan atau memperlambat proses oksidasi adalah dengan bertindak sebagai donor elektron atau donor atom hidrogen pada asam lemak yang mengandung radikal bebas kemudian

membentuk suatu kompleks antara antioksidan dengan rantai asam lemak (Stuckey,1986).

Terdapat empat kemungkinan mekanisme yang dilalui antioksidan dalam menghambat oksidasi atau menghentikan reaksi berantai radikal bebas pada lemak yang troksidasi, yaitu:

1. Pelepasan hidrogen dari antioksidan
2. Pelepasan elektron dari antioksidan
3. Adisi lemak ke dalam cincin aromatis pada antioksidan
4. Pembentukan senyawa kompleks antara lemak dan cincin aromatis dari antioksidan.

Menurut Ketaren (1986) berdasarkan strukturnya, antioksidan dibedakan menjadi tiga golongan, yaitu golongan fenol, amina dan amino-fenol. Golongan fenol meliputi sebagian besar antioksidan yang dihasilkan oleh alam dan sejumlah kecil antioksidan yang dihasilkan secara sintesis, misalnya eugenol. Golongan amina adalah antioksidan yang mengandung gugus amina yang terikat pada cincin benzena, misalnya N, N-difenil-p-fenilen-diamin. Golongan yang ketiga adalah golongan amino-fenol yaitu antioksidan yang mengandung gugus fenol dan amino, misalnya N-butil-p-amino fenol.

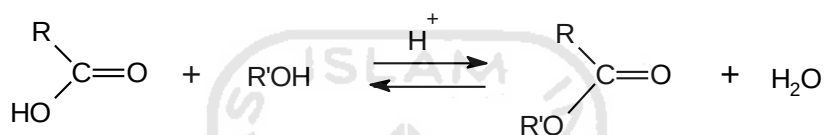
Berdasarkan fungsinya, antioksidan dibedakan menjadi antioksidan primer dan antioksidan sekunder. Antioksidan primer adalah senyawa yang dapat memberikan atom hidrogen secara cepat ke radikal lipid, mengubahnya ke bentuk yang lebih stabil, seperti tokoferol, BHA dan BHT. Antioksidan sekunder adalah senyawa yang memperlambat laju antioksidasi dengan pengubahan radikal lipid ke bentuk yang lebih stabil. Contoh golongan antioksidan ini adalah asam sitrat, asam askorbat dan etilendiamintetraasetat (EDTA) (Gordon,1990).

Antioksidan seperti t-butil hidroksi anisol (BHA), t-butil hidroksi toluene (BHT), dan propil Galat (PG) digunakan sebagai zat aditif makanan baik secara individual maupun dikombinasikan, akan tetapi tingkat keamanannya kurang meyakinkan. Seperti BHA yang bersifat karsinogen telah dihapus dalam daftar GRAS (*Generally Recognized As Safe*). Oleh karena itu, banyak dilakukan penelitian mengenai pembuatan antioksidan dari bahan alam.

Secara umum antioksidan mempunyai struktur yang sama, yaitu mempunyai cincin benzena serta gugus hidroksil pada cincinnya (Sherwin,1972). Menurut Trenggono dkk (1990), efektivitas antioksidan fenolat tergantung pada gugus hidroksil bebas. Adanya substitusi gugus yang terikat pada posisi orto dan para juga dapat memperbesar aktivitas antioksidan. Aktivitas ini disebabkan oleh jumlah elektron atom oksigen gugus hidroksil yang bersifat penyumbang elektron dan bentuk resonansi radikal bebasnya.

3.3 Esterifikasi

Esterifikasi merupakan suatu reaksi pembentukan ester. Suatu ester dapat dibentuk dengan reaksi langsung antara asam karboksilat dan suatu alkohol. Esterifikasi menggunakan katalis asam dan merupakan reaksi dapat balik (Fessenden dan Fessenden, 1995).



Gambar 4. Reaksi Esterifikasi Secara Umum

Laju esterifikasi suatu asam karboksilat tergantung terutama pada halangan sterik dalam alkohol dan asam karboksilat. Kekuatan asam dari asam karboksilat hanya memerankan peranan kecil dalam laju pembentukan ester.

Kereaktifan alkohol terhadap esterifikasi:



(berlaku bila digunakan alkil / R yang sama)

Kereaktifan asam karboksilat terhadap esterifikasi



Reaksi esterifikasi bersifat dapat balik. Untuk memperoleh rendemen tinggi dari ester itu, keseimbangan harus digeser ke arah sisi ester.

Bertambahnya halangan sterik pada zat antara, laju pembentukan ester akan menurun, rendemen esternya pun berkurang. Hal ini disebabkan karena reaksi esterifikasi itu merupakan suatu reaksi yang dapat balik dan spesi yang kurang terintangi akan lebih disukai. Jika suatu ester yang meruah harus disintesis, maka lebih baik digunakan jalur sintetik lain, seperti reaksi antara suatu alkohol dan suatu anhidrida asam atau suatu halida asam, yang lebih reaktif daripada asam karboksilat (Fessenden dan Fessenden, 1995)

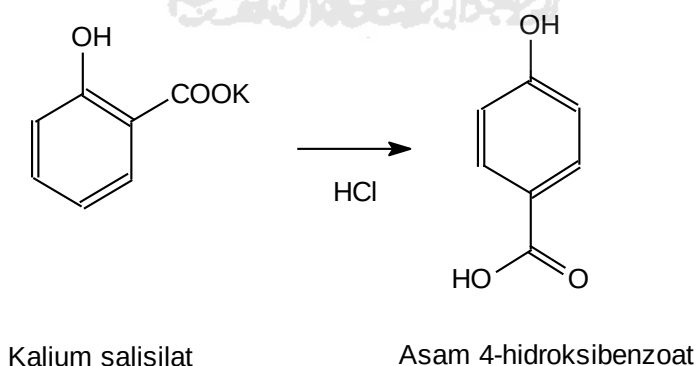
Ester dapat dengan mudah dan cepat diperoleh melalui reaksi antara alkohol dan suatu halida asam, misal asil klorida. Asil klorida lebih reaktif terhadap adisi eliminasi nukleofilik (substitusi asil nukleofilik) daripada asam karboksilat, maka reaksi antara asil klorida terjadi lebih cepat dan tidak memerlukan katalis asam. Biasanya piridin ditambahkan pada reaksi untuk mengambil HCl yang terbentuk saat reaksi (Solomon dan Fryhle, 2000).

3.4 Penataan Ulang Asam Salisilat

Reaksi penataan ulang merupakan reaksi yang melibatkan perubahan struktur molekul. Pada umumnya fenol akan mengalami karboksilasi secara langsung bila bentuk garamnya dipanaskan pada tekanan tinggi dengan CO₂. Reaksi ini dikenal dengan nama reaksi Kolbe-Schmitt (Furniss *et al*, 1978).

Asam salisilat merupakan padatan kristal berwarna putih yang dapat disintesis dengan cara mengalirkan karbondioksida kering terhadap fenol kering pada suhu 190°C (Siklus Kolbe-Schmitt). Asam salisilat juga dapat diisolasi dari tumbuhan, sehingga asam salisilat merupakan bahan berharga yang diperoleh dari alam. Selain itu asam salisilat juga dapat diturunkan dari metil salisilat melalui reaksi penyabunan yang dilanjutkan dengan pengasaman.

Salah satu sifat khas asam salisilat adalah mudah mengalami suatu reaksi penataan ulang pada pemanasan pada suhu dan kondisi tertentu. Reaksi penataan ulang asam salisilat akan merubah posisi gugus karboksilat dari posisi orto ke posisi para. Pemanasan kalium salisilat atau kalium hidroksibenzoat pada suhu 230°C akan mengalami penataan ulang gugus karboksilat dari posisi orto ke para, sehingga diperoleh asam 4-hidroksibenzoat (Furniss *et al.*, 1978).

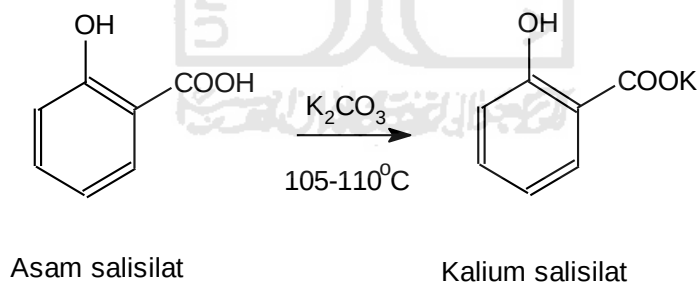


Gambar 5. Mekanisme penataan ulang asam salisilat

Asam 4-hidroksibenzoat dapat diperoleh dengan penataan ulang pada suhu tinggi dari garam kalium salisilat. Tahap awal reaksi ini adalah dengan mencampurkan asam salisilat dan garam kalium karbonat dengan dipanaskan sehingga terbentuk garam kalium salisilat. Tahap selanjutnya adalah merefluks garam kalium salisilat pada suhu 230 °C. Hal senada diungkapkan oleh Sandler dan Karo (1983), yaitu saat asam salisilat dipanaskan hingga mencapai suhu 240 °C dengan kalium karbonat, maka akan diperoleh asam 4-hidroksibenzoat.

Pada tahap pertama, terjadi pelepasan atom hidrogen yang digantikan kation kalium.

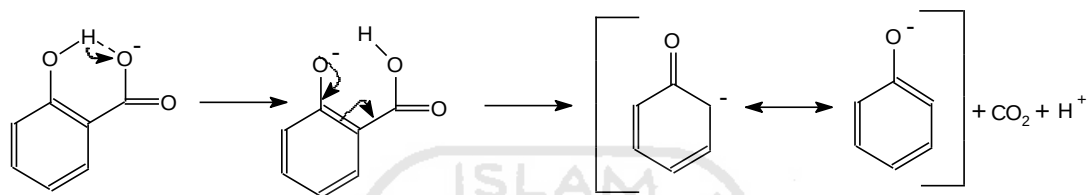
Reaksinya:



Gambar 6. Reaksi pembentukan kalium salisilat

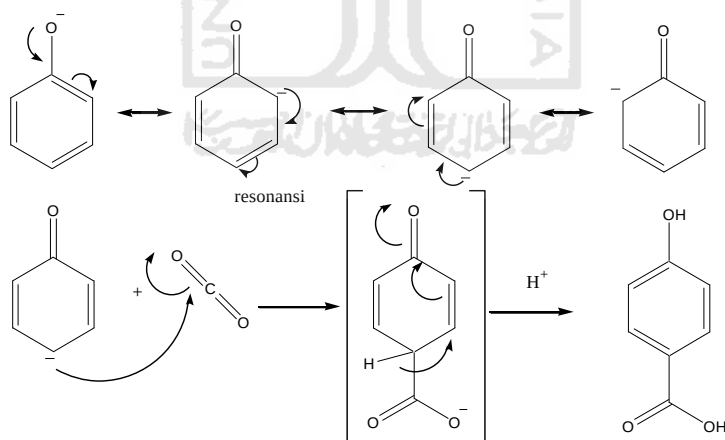
Pada tahap kedua, saat refluks dilakukan terjadi dua tahapan, yaitu dekarboksilasi dan karboksilasi. Pada tahap dekarboksilasi, terjadi pelepasan gugus karboksil (-CO₂-), yang kemudian akan berlanjut pada tahap karboksilasi, dimana

gugus ini akan terikat kembali. Reaksi dilakukan pada suhu tinggi sehingga gugus karboksil tersebut akan masuk pada posisi para dari cincin benzena, mengingat adanya gugus hidroksi pada senyawa asam 4-hidroksibenzoat yang merupakan gugus pengarah orto-para. Mekanisme dekarboksilasi reaksi penataan ulang asam salisilat



Gambar 7. Mekanisme dekarboksilasi

Mekanisme karboksilasi pada reaksi penataan ulang asam salisilat



Gambar 8. Mekanisme karboksilasi

BAB IV

METODOLOGI PENELITIAN

1.1 Alat dan Bahan

1.1.1 Alat

1. Alat gelas
2. Penangas air
3. Pengaduk magnet
4. Thermometer 100 °C dan 250 °C
5. Kertas saring
6. Timbangan digital
7. Oven
8. Satu set alat refluks
9. Evaporator Buchi
10. Alat uji titik lebur
11. Spektrometer IR SHIMADZHU FTIR-8201PC
12. Spektrometer ¹H-NMR
13. GC HEWLETT PACKARD 5890
14. GC-MS SHIMADZHU QP 5000

1.1.2 Bahan

1. Minyak Gondopuro merk A, merk B, merk C

2. Standar Metil Salisilat (pa)
3. H_2SO_4 pekat (pa) Merck
4. H_2SO_4 5M
5. K_2CO_3 (pa) Merck
6. Metanol (pa) Merck
7. Kloroform (pa) Merck
8. HCl pekat 37% (pa) Merck
9. Akuades yang dibuat oleh laboratorium kimia F MIPA UII.
10. NaOH 5M
11. Carbon aktif (pa) Merck

1.2 Cara kerja

1.2.1 Pemilihan Minyak Gondopuro

Standar metil salisilat murni disiapkan dan dianalisis menggunakan Kromatografi Gas (GC).

Beberapa sampel minyak Gondopuro di pasaran dengan merk dagang A, merk dagang B dan merk dagang C dianalisis dengan kromatografi gas (GC). Minyak Gondopuro yang dipilih adalah minyak dengan kandungan metil salisilat paling tinggi.

1.2.2 Identifikasi Metil salisilat dari Minyak Gondopuro

Metil salisilat dari minyak gondopuro, dianalisis menggunakan kromatografi gas spektrometer massa (GC-MS).

1.2.3 Sintesis Asam salisilat

18,75 gram metil salisilat dari minyak gondopuro dimasukkan ke dalam labu alas bulat dilengkapi dengan pendingin balik dan pengaduk magnet, ditambahkan 162,5 mL NaOH 5 M. Setelah itu direfluks selama 15 menit, didinginkan sampai suhu kamar, kemudian ditambahkan 225 mL H₂SO₄ 5M sambil diaduk. Endapan dimurnikan dengan rekristalisasi menggunakan air panas. Kristal yang diperoleh diukur titik leburnya dan diidentifikasi dengan spektrometer IR dan ¹H-NMR.

1.2.4 Sintesis Asam 4-hidroksibenzoat

Asam salisilat 12,5 gram dan 18,75 mL akuades dalam cawan porselen kemudian diaduk perlahan sambil ditambahkan 7,5 gram K₂CO₃. Larutan diuapkan sampai terbentuk pasta yang padat. Padatan dikeringkan dalam oven pada temperatur 105-110 °C selama 30 menit. Padatan yang telah kering dihaluskan, kemudian dikeringkan lagi dalam oven pada temperatur 105-110 °C selama 30 menit. Padatan dipindahkan dalam labu alas bulat yang telah dilengkapi dengan pendingin. Labu berisi padatan tersebut dipanaskan sampai suhu 240 °C dan sesekali diaduk menggunakan pengaduk gelas. Pemanasan dilakukan selama 25 menit. Campuran

kemudian dipindahkan ke dalam labu yang berisi 125 mL air panas. Larutan kemudian diasamkan dengan HCl pekat 9,5 mL. Larutan kemudian dipanaskan hingga hampir mendidih kemudian ditambahkan karbon aktif. Larutan kemudian disaring dan filtrat didinginkan lalu padatan coklat yang diperoleh dikumpulkan. Padatan yang diperoleh diukur titik leburnya dan diidentifikasi dengan spektrometer IR dan $^1\text{H-NMR}$.

1.2.5 Sintesis Metil 4-hidroksibenzoat

Asam 4-hidroksibenzoat 1,75 gram dimasukkan ke labu leher tiga yang telah dilengkapi pendingin balik. Ke dalamnya ditambahkan 8 gram metanol absolut dan 0,5 mL H_2SO_4 pekat. Kemudian direfluks selama 30 menit. Setelah itu didinginkan sampai suhu kamar. Kelebihan metanol diuapkan dengan evaporator buchi. Residu kemudian diambil dan dilarutkan dalam kloroform. Pelarut kloroform diuapkan dengan evaporator buchi. Residu yang tersisa kemudian dianalisis diukur titik leburnya dan diidentifikasi dengan Spektrometer IR, $^1\text{H-NMR}$.

BAB V

HASIL DAN PEMBAHASAN

5.1 Pemilihan Minyak Gondopuro

Pemilihan minyak gondopuro bertujuan untuk memilih minyak gondopuro yang akan digunakan untuk penelitian. Minyak gondopuro yang dipilih adalah minyak gondopuro dengan kadar atau kandungan metil salisilat paling banyak dari beberapa sampel yang digunakan. Hal ini untuk memaksimalkan produk yang dihasilkan pada sintesis metil 4-hidroksibenzoat. Hasil analisis GC standar metil salisilat dapat dilihat pada gambar 9.

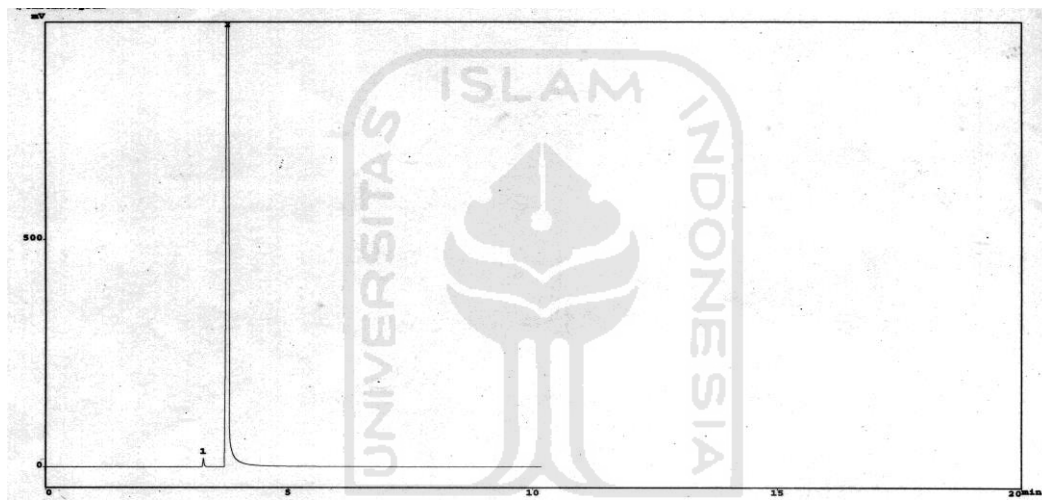


Gambar 9. Kromatogram standar metil salisilat

Analisis standar metil salisilat murni hasil kromatogram menunjukkan satu puncak pada waktu retensi 3,743. Itu menunjukkan bahwa waktu retensi metil

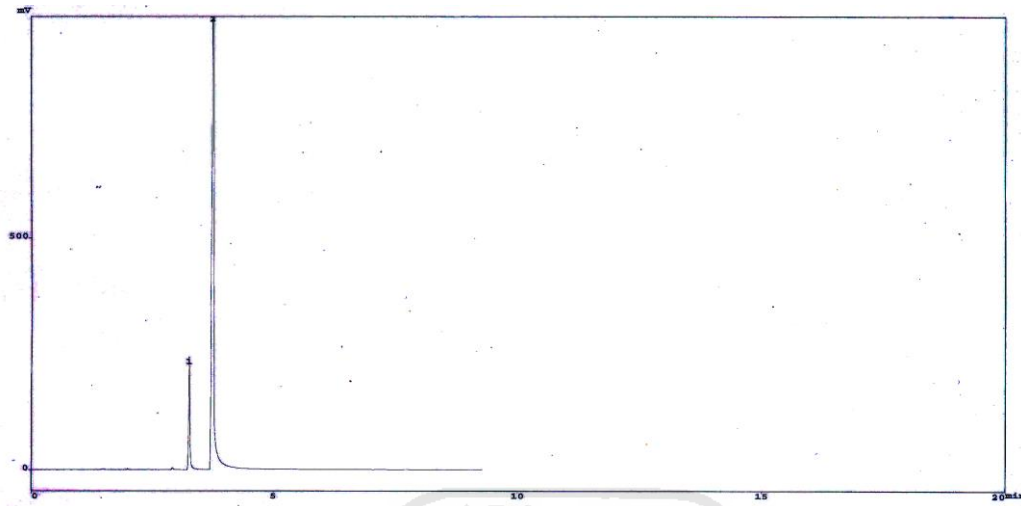
salisilat adalah 3,743. Sehingga untuk memilih minyak gondopuro yang akan dipakai untuk penelitian ini adalah melihat puncak kromatogram pada waktu retensi yang mendekati 3,743 dengan konsentrasi paling besar.

Pemilihan minyak gondopuro ini dilakukan pada minyak gondopuro dengan tiga merk dagang yang berbeda, yaitu merk A, merk B, dan merk C.



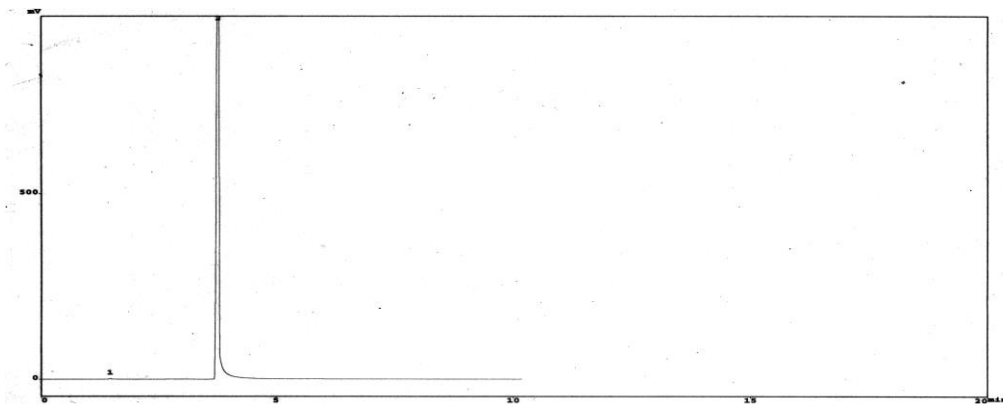
Gambar 10. Kromatogram minyak gondopuro merk A

Hasil kromatogram merk A pada gambar 10 menunjukkan dua puncak, yaitu puncak pertama pada waktu retensi 3,272 dengan konsentrasi 0,66% dan puncak kedua pada waktu retensi 3,775 dengan konsentrasi 99,33%. Puncak kedua ini adalah puncak dari metil salisilat karena memiliki waktu retensi yang mendekati waktu retensi standar metil salisilat murni. Berarti kadar metil salisilat pada merk A adalah 99,33%.



Gambar 11. Kromatogram minyak gondopuro merk B

Gambar 11 menunjukkan kromatogram minyak gondopuro merk B. Pada merk B juga terdapat dua puncak, puncak pertama pada waktu retensi 3,272 dengan konsentrasi 11,26%. Puncak kedua yang juga merupakan puncak metil salisilat yaitu pada waktu retensi 3,762 dengan konsentrasi 88,73%. Kadar metil salisilat pada merk B ini adalah 88,73%.



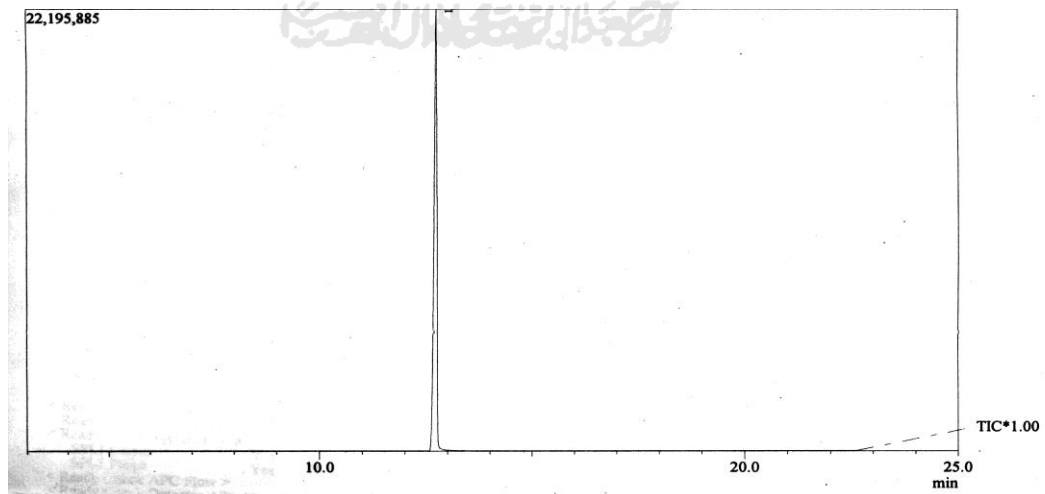
Gambar 12. Kromatogram minyak gondopuro merk C

Kromatogram minyak gondopuro merk C, pada gambar 12 juga menunjukkan dua puncak, yang pertama pada waktu retensi 1,487 dengan konsentrasi 0,07. Puncak kedua pada waktu retensi 3,783 dengan konsentrasi 99,92%. Itu menunjukkan puncak metil salisilat. Kadar metil salisilat pada merk C adalah 99,92%.

Dari hasil yang diperoleh pada pemilihan minyak gondopuro ini menunjukkan bahwa minyak gondopuro dengan merk dagang C memiliki kadar metil salisilat paling tinggi dari ketiga merk yang digunakan, yaitu 99,92%. Sehingga minyak gondopuro yang digunakan untuk analisis selanjutnya adalah merk dagang C.

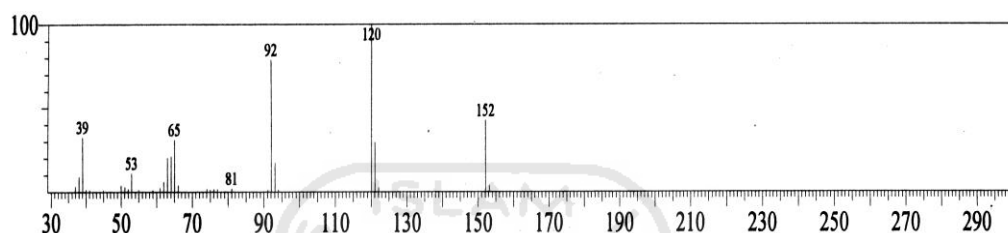
5.3 Identifikasi Metil Salisilat dari minyak Gondopuro dengan Kromatografi Gas Spektrometer Massa (GC-MS)

Identifikasi metil salisilat dalam minyak gondopuro ini menggunakan minyak gondopuro merk dagang C.



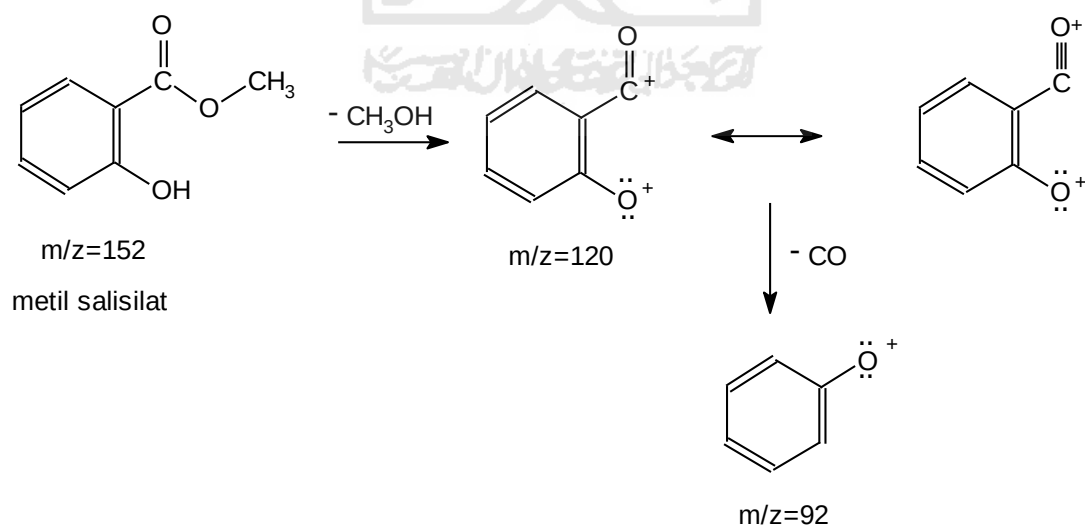
Gambar 13. Kromatogram GC-MS metil salisilat

Kromatogram GC-MS dari minyak gondopuro tersebut menunjukkan adanya satu puncak dengan waktu retensi 12,729 menit. Dari kromatogram GC-MS dapat diketahui bahwa kemurnian senyawa adalah 100%. Seperti ditunjukkan pada gambar 13.



Gambar 14. Spektrum massa metil salisilat

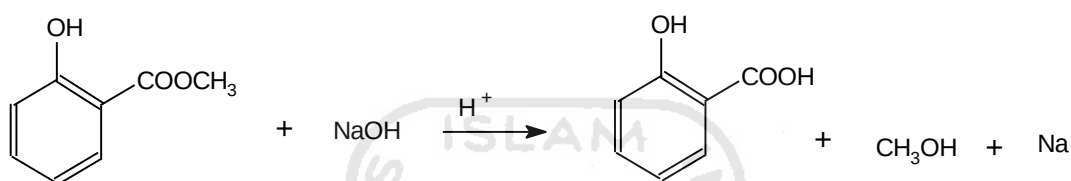
Spektrum massanya pada gambar 14 menunjukkan puncak ion molekuler pada m/z 152 dengan pola fragmentasi:



Gambar 15. Pola fragmentasi metil salisilat

5.4 Sintesis Asam salisilat dari Metil salisilat

Asam salisilat dalam penelitian ini disintesis dari metil salisilat dalam minyak gondopuro. Asam salisilat diturunkan dari metil salisilat melalui reaksi penyabunan dengan NaOH yang dilanjutkan pengasaman dengan H_2SO_4 .



Gambar 16. Reaksi pembentukan asam salisilat

Hasil yang diperoleh adalah:

Bentuk : padatan kristal

Warna : putih

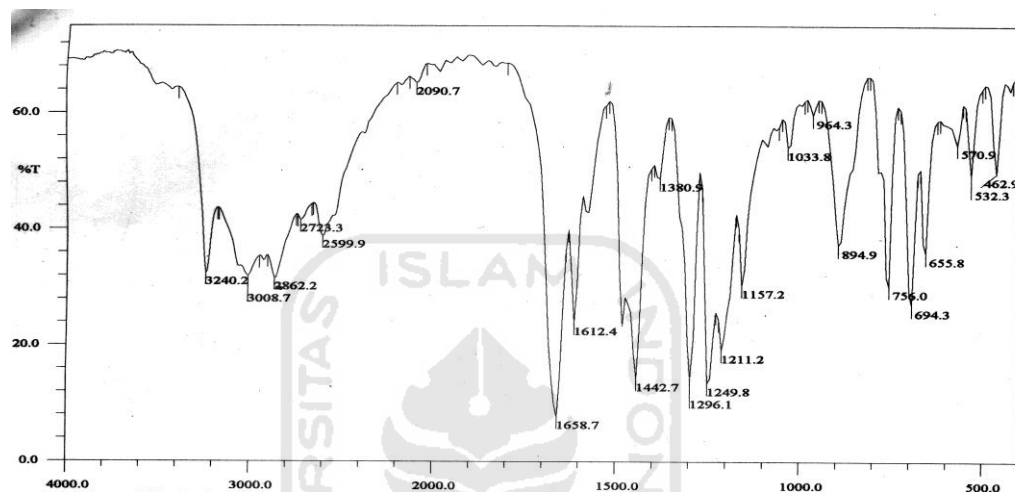
Berat : 15,6 gram

Titik lebur: 160°C

Rendemen: 91,68%

Titik lebur asam salisilat yang didapat sesuai dengan titik lebur asam salisilat teoritis, yaitu $158-161^{\circ}\text{C}$ (Furniss et al., 1978). Sehingga kristal asam salisilat hasil tersebut murni.

Untuk menguatkan hasil tersebut, maka asam salisilat hasil sintesis tersebut dianalisis menggunakan spektrometer IR dan $^1\text{H-NMR}$. Hasilnya ditunjukkan pada gambar 17.



Gambar 17. Kromatogram IR asam salisilat

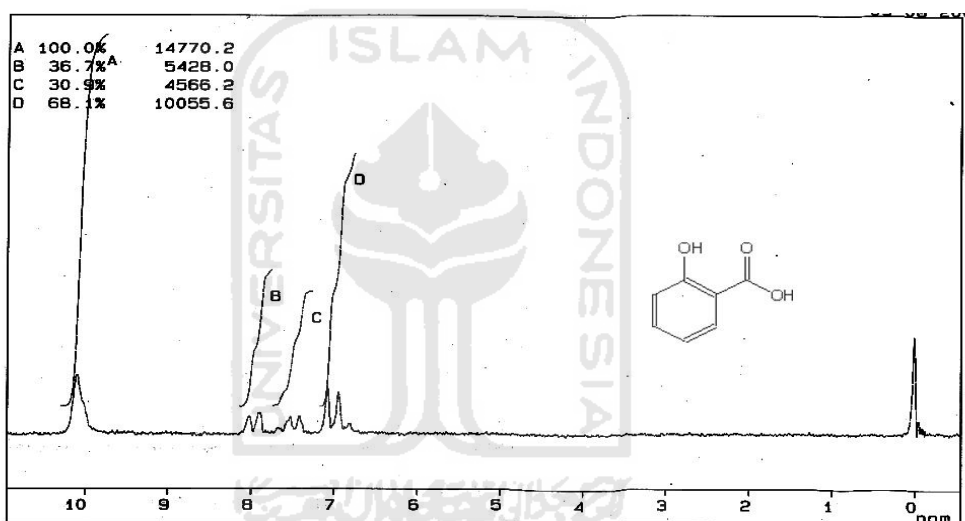
Dari spektrum di atas terlihat adanya pita serapan -OH pada daerah $3240,2 \text{ cm}^{-1}$. Adanya pita serapan antara $3100\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus aromatis yang diperkuat dengan adanya vibrasi untuk rentangan $\text{C}=\text{C}$ muncul pada daerah $1612,4 \text{ cm}^{-1}$. Serapan khas gugus karbonil ($\text{C}=\text{O}$) muncul pada $1658,7 \text{ cm}^{-1}$. Pita serapan kuat pada $756,0 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya substitusi orto.

Spektrum di atas dapat dituliskan dalam tabel 2

Tabel 2. Hasil spektrum IR asam salisilat

No	Bilangan gelombang (cm ⁻¹)	Serapan gugus
1.	3240,2	-OH
2.	1658,7	C=O
3.	1612,4	C=C
4.	756,0	Benzena tersubstitusi orto

Hasil analisis asam salisilat dengan spektrometer ¹H-NMR diperoleh spektrum seperti gambar 18 berikut :

Gambar 18. Spektrum ¹H-NMR asam salisilat

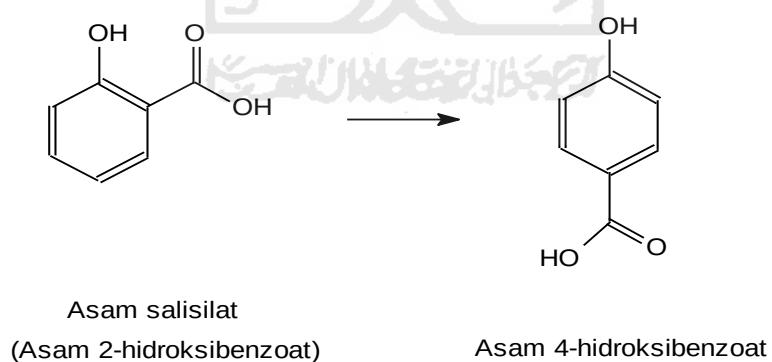
Puncak A singlet pada daerah pergeseran 10 ppm menunjukkan proton pada gugus hidroksi (-OH). Puncak B doublet pada daerah pergeseran 8 ppm menunjukkan proton dari benzena. Puncak C doublet pada daerah pergeseran 7,5 ppm menunjukkan proton dari benzena. Puncak D doublet pada daerah pergeseran 7 ppm merupakan proton gugus karboksil .

Tabel 3. Data Spektrum ^1H -NMR asam salisilat

Puncak	Pergeseran kimia	Keterangan
A	10	Singlet
B	8	Doublet
C	7,5	Doublet
D	7	Doublet

5.5 Sintesis Asam 4-hidroksibenzoat

Pembuatan asam 4-hidroksibenzoat dalam penelitian ini dilakukan dengan penataan ulang asam salisilat.



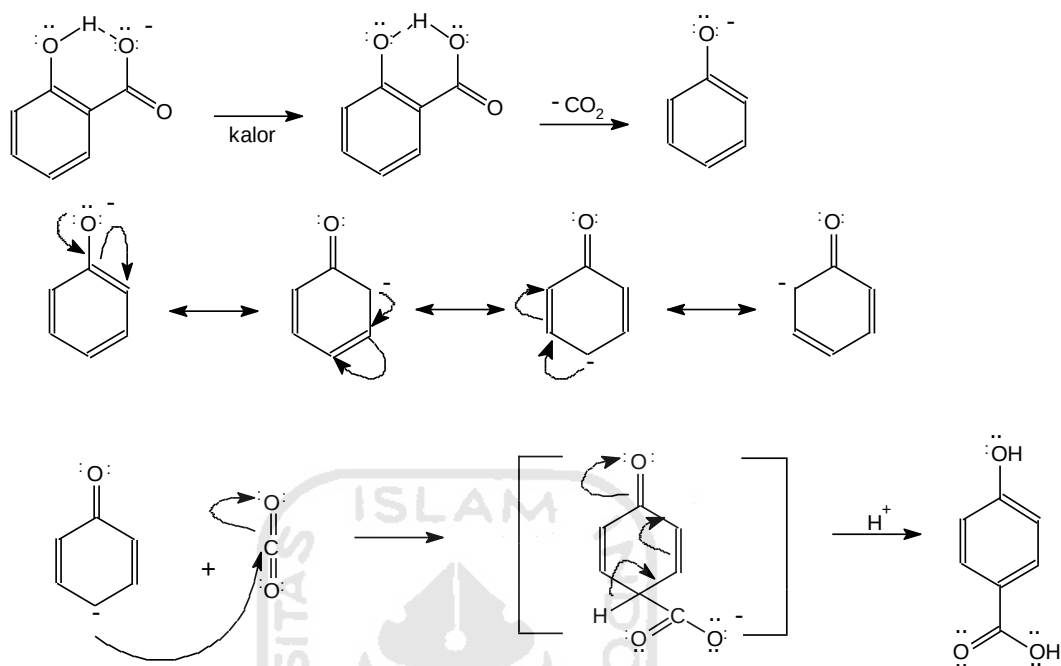
Gambar 19. Penataan ulang asam salisilat

Sintesis asam 4-hidroksibenzoat dilakukan melalui penataan ulang asam salisilat pada suhu 240°C . Asam salisilat direaksikan dengan K_2CO_3 sehingga terbentuk garam kalium salisilat. Pemanasan terhadap garam tersebut menyebabkan

terjadinya penataan ulang gugus karboksilat ($\text{C}-\text{OOH}$) dari posisi orto menjadi posisi para terhadap gugus hidroksi ($-\text{OH}$). Senyawa yang dihasilkan kemudian direkristalisasi dengan akuades panas dan karbon aktif.

Penataan ulang posisi gugus karboksilat pada asam salisilat melalui dua tahap reaksi, yaitu dekarboksilasi dan karboksilasi. Garam kalium salisilat secara geometri memungkinkan terjadinya ikatan hidrogen intramolekuler. Adanya ikatan hidrogen intramolekuler ini memberikan ini memberikan struktur intermediet siklis.

Pemanasan terhadap kalium salisilat pada suhu 240°C mengakibatkan ikatan hidrogen tersebut putus yang dilanjutkan dengan pembentukan ikatan phi dengan atom karbon karbonil dan pemutusan ikatan sigma $\text{C}-\text{C}$ karbon karbonil sehingga garam kalium salisilat mengalami dekarboksilasi atau kehilangan CO_2 dan diperoleh suatu fenoksida.



Gambar 20. Mekanisme penataan ulang asam salisilat

Pada penelitian ini hasil sintesis asam-4hidroksibenzoat adalah sebagai berikut:

Bentuk : padat kristal

Warna : kuning kecoklatan

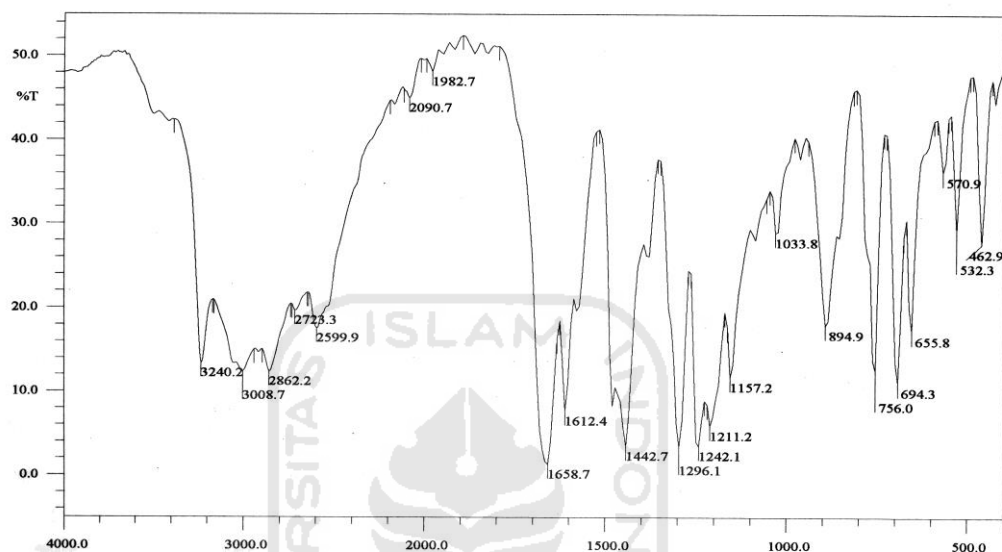
Berat : 2,63 gram

Titik lebur: 211,9 °C

Rendemen: 21,04%

Titik lebur yang didapat sesuai dengan titik lebur teoritis asam 4-hidroksibenzoat, yaitu 211-212 °C (Furniss *et al.*, 1978). Itu berarti kristal yang

didapat sesuai, yaitu asam 4-hidroksibenzoat Untuk mendukung hasil tersebut dilakukan analisis dengan spektrometer IR dan $^1\text{H-NMR}$.



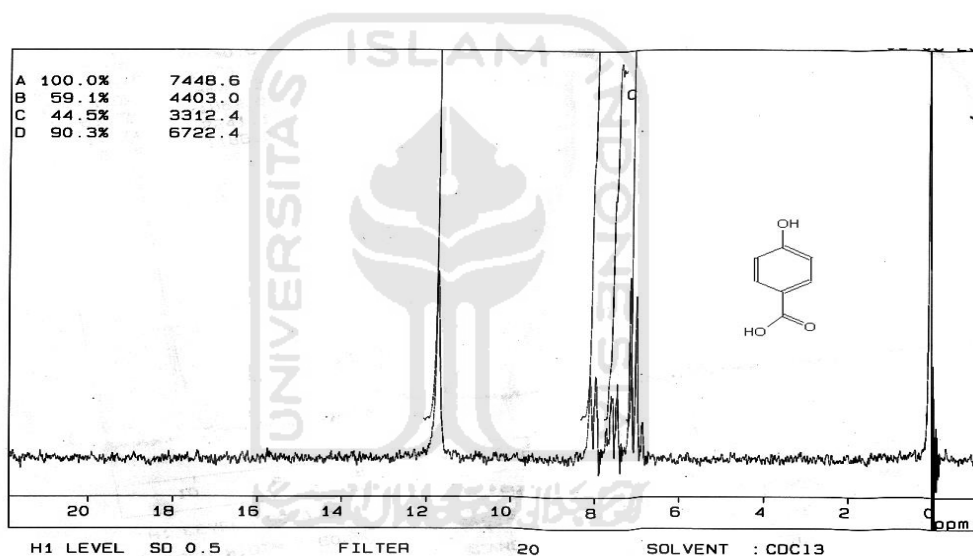
Gambar 21. Kromatogram IR asam 4-hidroksibenzoat

Identifikasi spektrum IR pada gambar 21 memperlihatkan adanya pita serapan karakteristik gugus hidroksi ($-\text{OH}$) pada $3240,2 \text{ cm}^{-1}$. Serapan pada $3100\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya serapan vibrasi rentangan $=\text{CH}$ aromatik yang diperkuat adanya serapan vibrasi $\text{C}=\text{C}$ pada $1612,4 \text{ cm}^{-1}$. Serapan khas pada $1658,7 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya serapan gugus karbonil ($\text{C}=\text{O}$). Serapan tajam pada $894,9 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan senyawa aromatis tersubstitusi pada posisi para.

Tabel 4. Spektrum IR Asam 4-hidroksibenzoat

No	Bilangan gelombang (cm^{-1})	Serapan gugus
1.	3240,2	-OH
2.	1658,7	C=O
3.	1612,4	C=C
4.	894,9	Benzena tersubstitusi para

Hasil analisis asam 4-hidroksibenzoat dengan spektrometer $^1\text{H-NMR}$ diperoleh spektrum seperti gambar 22 berikut :

Gambar 22. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ asam 4-hidroksibenzoat

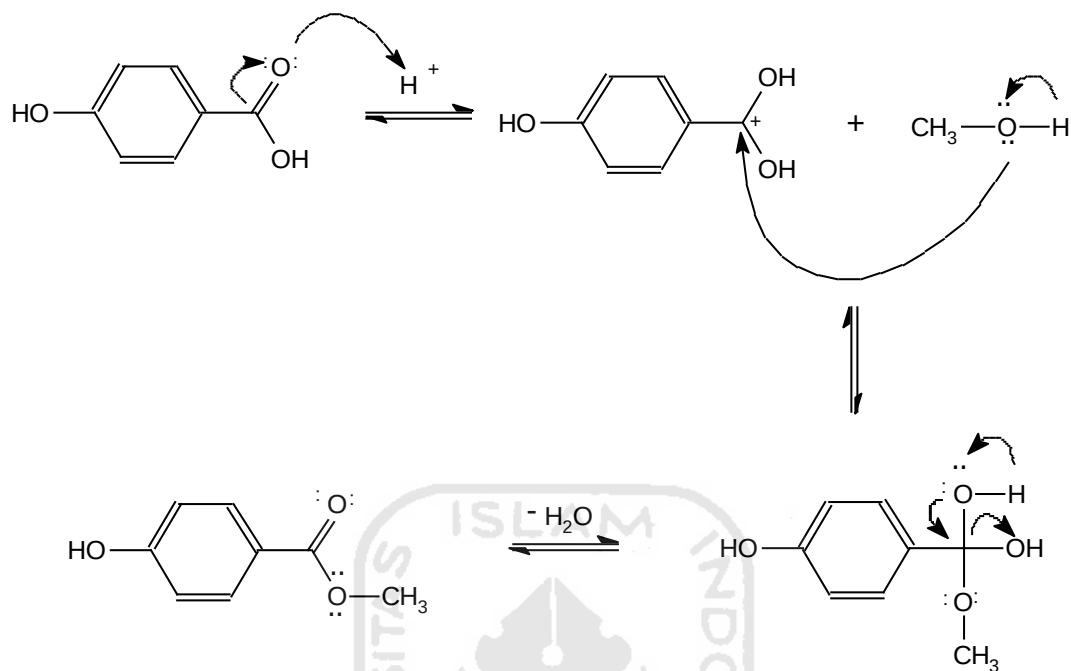
Puncak A singlet pada daerah pergeseran 11,8 ppm menunjukkan proton gugus hidroksi (-OH). Puncak B doublet pada daerah pergeseran 8 ppm merupakan atom hidrogen berasal dari dua proton pada benzena. Puncak C doublet pada daerah pergeseran 7,5 ppm merupakan dua proton dari benzena. Puncak D doublet pada daerah pergeseran 7 ppm merupakan iproton gugus karboksil.

Tabel 5. Data Spektrum $^1\text{H-NMR}$ asam 4-hidroksibenzoat

Puncak	Pergeseran kimia	Keterangan
A	11,8	Singlet
B	8	Doublet
C	7,5	Doublet
D	7	Doublet

5.6 Sintesis Metil 4-hidroksibenzoat

Senyawa metil 4-hidroksibenzoat disintesis dari reaksi esterifikasi asam 4-hidroksibenzoat dan metanol absolut dengan katalis H_2SO_4 pekat. Pada reaksi esterifikasi tersebut tidak diperlukan pelarut karena metanol dapat juga berfungsi sebagai pelarut. Pada penelitian ini digunakan metanol berlebih untuk menggeser kesetimbangan reaksi ke arah produk dan sekaligus metanol berfungsi sebagai pelarut. Isolasi produk dilakukan dengan ekstraksi menggunakan kloroform.



Gambar 23. Mekanisme reaksi sintesis metil 4-hidroksibenzoat

Pada penelitian ini hasil sintesis metil 4-hidroksibenzoat adalah sebagai berikut:

Bentuk : padat

Warna : coklat

Bau : Harum seperti balsem

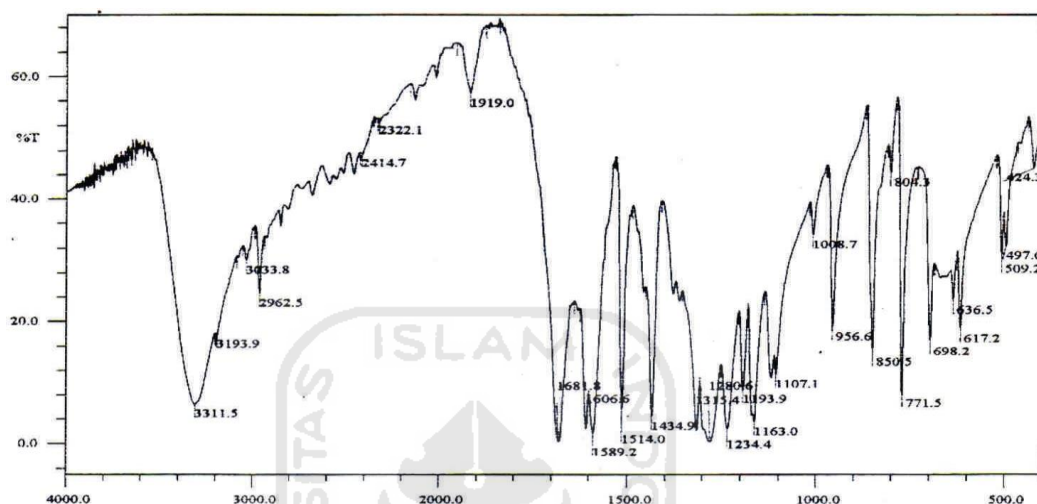
Berat : 1,5 gram

Titik lebur: $130^{\circ}C$

Rendemen: 82,236%

Titik lebur yang didapat mendekati titik lebur teoritis metil 4-hidroksibenzoat, yaitu $131^{\circ}C$ (Howard and Meylan,1997). Itu berarti bahwa kristal

yang diperoleh adalah metil 4-hidroksibenzoat. Untuk mendukung hasil tersebut dilakukan analisis dengan spektrometer IR dan $^1\text{H-NMR}$.



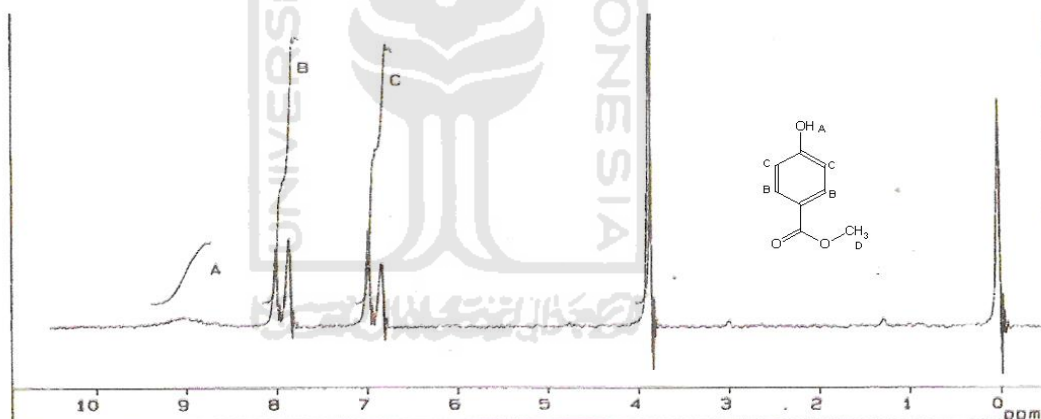
Gambar 24. Kromatogram IR metil 4-hidroksibenzoat

Identifikasi spektra IR pada gambar 24 memperlihatkan adanya pita serapan gugus hidroksi (-OH) yang muncul melebar pada daerah $3311,5\text{ cm}^{-1}$. Serapan pada daerah $3193,9\text{ cm}^{-1}$ dan $3033,8\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya rentangan vibrasi $=\text{C-H}$ aromatik yang diperkuat dengan munculnya serapan pita-pita kuat pada $1606,6\text{ cm}^{-1}$ akibat rentangan $\text{C}=\text{C}$. Serapan pada $2962,5\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya serapan $-\text{C-H}$ dengan atom karbon jenuh yang didukung oleh adanya pita kuat pada $1315,4\text{ cm}^{-1}$ serapan dari gugus metil. Serapan pada daerah $1681,8\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus karbonil ($\text{C}=\text{O}$). Serapan pada daerah $850,5\text{ cm}^{-1}$ memperlihatkan adanya senyawa aromatis tersubstitusi pada posisi *para*. Spektrum di atas dituliskan dalam Tabel 6 berikut :

Tabel 6. Data spektrum IR metil 4-hidroksibenzoat

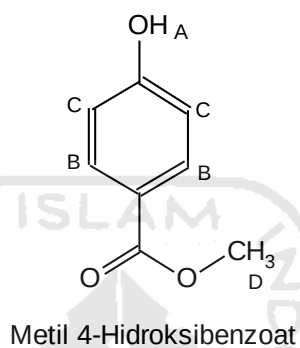
No	Bilangan gelombang (cm^{-1})	Serapan gugus
1.	3311,5	-OH
2.	3193,9 dan 3033,8	=C-H aromatik
3.	2962,5	-C-H
4.	1681,8	C=O
5.	1606,6	C=C
6.	1315,4	-CH ₃
7.	850,5	Benzena tersubstitusi para

Hasil analisis metil 4-hidroksibenzoat dengan spektrometer $^1\text{H-NMR}$ diperoleh spektrum seperti gambar 25 sebagai berikut :

Gambar 25. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ metil 4-hidroksibenzoat

Puncak A melebar pada daerah pergeseran 9,0 ppm setara dengan 1 atom hidrogen berasal dari satu proton gugus hidroksi (-OH). Puncak B doublet pada

daerah pergeseran 7,8 ppm menunjukkan intergrasi dari dua proton pada benzena. Puncak C doublet pada daerah pergeseran 6,84 ppm merupakan integrasi dari dua buah proton pada benzena. Puncak D singlet pada daerah pergeseran 3,88 ppm setara dengan 3H merupakan proton dari dari gugus metil ester.



Gambar 26. Struktur metil 4-hidroksibenzoat

Tabel 7. Data Spektrum ^1H -NMR metil 4-hidroksibenzoat

Puncak	Pergeseran kimia	Integrasi	Keterangan
A	9,0	1H	Melebar
B	7,8	2H	Doublet
C	6,84	2H	Doublet
D	3,88	3H	Singlet

BAB VI

PENUTUP

6.1 KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan dapat diperoleh kesimpulan sbb:

1. Komponen utama minyak gondopuro adalah metil salisilat.
2. Asam salisilat dapat disintesis dari metil salisilat dalam minyak gondopuro dengan reaksi penyabunan dan pengasaman dengan rendemen 91,68%.
3. Asam 4-hidroksibenzoat dapat dihasilkan dari reaksi penataan ulang pada suhu tinggi 240 °C dengan rendemen 21,04%.
4. Metil 4-hidroksibenzoat dapat disintesis melalui reaksi esterifikasi antara asam 4-hidroksibenzoat dan metanol dengan rendemen 82,23%.

6.2 SARAN

Setelah melakukan penelitian ini, beberapa saran yang dapat diberikan:

1. Minyak Gondopuro dapat ditingkatkan lagi nilai jualnya dengan pemanfaatan yang lebih luas baik dalam bentuk minyak gondopuro secara langsung atau dalam bentuk metil salisilat.
2. Kebutuhan antioksidan yang berasal dari bahan alam meningkat pesat dewasa ini. Oleh karena itu diperlukan penelitian lebih lanjut mengenai isolasi dan

sintesis antioksidan dari bahan alam dan diharapkan akan mempunyai aktivitas yang lebih besar dari antioksidan sintetis.



DAFTAR PUSTAKA

- Considine, D.N dan G.D Considine, 1982, *Food and Foods Production Encyclopedia*, Van Nostrand Reinhold Co., New York
- Dziezak, J.D, 1986, Antioxidant the Ultimat Power Oxidation, *J. Food Techno.*, 11, 94-104.
- Fessenden, R.J. and Fessenden J. S. , 1995, *Kimia Organik* (diterjemahkan oleh Pudjaatmaka, A. H) Jilid 1 dan Jilid 2, edisi 3, Erlangga, Jakarta.
- Fieser, L. F. , and Fieser, M. , 1957, *Introduction to Organic Chemistry*, Maruzen Company Ltd, Tokyo.
- Frost, J. W. , Draths, K. M. , Knop, D. R. , Harrup, M. K. , Barker, J. L. , and Niu, W. , 2001, *Chemical from Plants*, diambil dari <http://www.nap.edu/>
- Furniss, B. S. , Hannaford, A.J. , Rogers, V. , Smith, P. W. G. , and Tatchel, A.R. , 1978, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry Including Qualitative Organic Analysis*, 4th edition, Longman Inc. , New York.
- Gordon, M. H. , 1990, *The Mechanism of Antioxidants Action In Vitro*, Elsevier Applied Science, London.
- Guenther, E. , 1950, *The Essential Oils: Individual Essential Oils of The Plant Families*, vol. IV, Van Nostrand Company Inc. , New York.
- Guenther, E. , 1990, Minyak Atsiri, (diterjemahkan oleh S. Ketaren), jilid IVA, Universitas Indonesia, Jakarta.
- Hart, H. , 1990, *Kimia Organik : Suatu Kuliah Singkat*, (diterjemahkan oleh Achmadi, S.), edisi keenam, Erlangga, Jakarta.
- Heyne, K. , 1950, *De Nattige Planten van Indonesie*, Edisi ketiga, volume 1, N. V, Uit geveerijw van Hoeve-S- Gravenhage, Bandung.
- Howard, T.H. dan W.M. Meylan, 1997, *Handbook of Physical Properties of Organic Chemical*, Lewis Publisher, Boca Raton, USA.

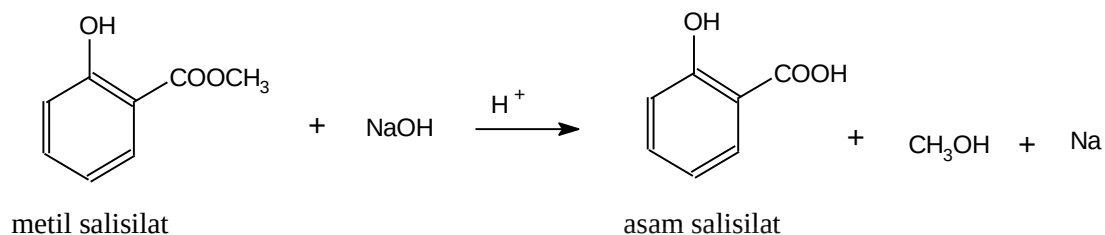
- Ketaren, S. , 1986, *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*, edisi I, cetakan I, Penerbit UI, Jakarta.
- Maryanto, A. D. , 1999, *Sintesis 2-metoksi Khalkon dari Metil Salisilat dan Asetofenon*, Skripsi, F MIPA UGM, Yogyakarta.
- Purwono, B. , 1994, *Pembuatan Antioksidan Alam dari Kulit Jeruk untuk Minyak Kelapa Sawit*, Laporan Penelitian FMIPA UGM, Yogyakarta.
- Rusmartini, S. I. , 1986, *Isolasi dan Identifikasi Komponen Minyak Gandapura*, Skripsi, F MIPA UGM, Yogyakarta.
- Sandler, S. R. , and Karo, W. , 1983, *Organic Functional Group Preparation*, volume 2, 2nd edition, Academic Press Inc. , New York
- Sherwin, E. R. , 1972, Methods for Stability and Antioxidant Measurement, *J. Am. Oil Chem.* , 49, 632A-649A.
- Solomon, T.W.G. dan C.B. Fryhle. , 2000, *Organic Chemistry*, edisi 7, John Willey & Sons Inc. , New York.
- Toschi, T. G. , A. Bordony, S. Hrelia, A. Bendini, G. Lecker and P. L. Biagi, 2000, “The Protective Role of Different Green Tea Extract After Oxidative Damage is Related to Their Catechin Composition”, *J. Agric. Food Chem.* , 49,622-649.
- Trenggono, Sutardi, Haryadi, Suparno, A. Murdilah, S. Sudarmadji dan Rahayu, S. Nasuki M. Astuti, 1990, *Bahan Tambahan Makanan (Food Additive)*. PAU Pangan dan Gizi, Yogyakarta



Lampiran 1

Perhitungan Rendemen Hasil Sintesis

1. Sintesis Asam Salisilat



Metil salisilat yang dipakai 18,75 gram (0,1233 mol)

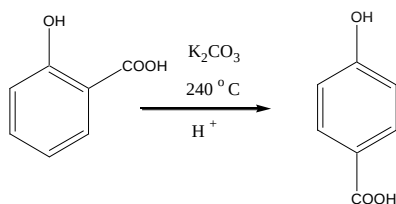
Asam salisilat yang diperoleh secara teoritis = 0,1233 mol

Berat asam salisilat teoritis = 0,1233 mol x 138 gram/mol = 17,0154 gram

Berat asam salisilat percobaan = 15,6 gram

$$\text{Rendemen } (\eta) = \frac{15,6 \text{ gr}}{17,0154 \text{ gr}} \times 100 \% = 91,6816 \%$$

2. Sintesis asam 4-hidroksibenzoat



Asam salisilat yang dipakai = 12,5 gram (0,0905 mol)

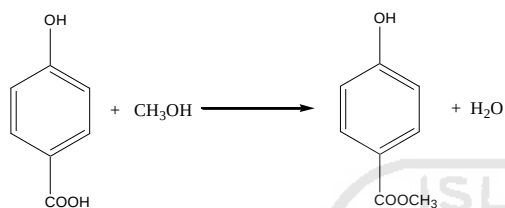
asam 4-hidroksibenzoat yang diperoleh = 0,0905 mol

Berat teoritis asam 4-hidroksibenzoat = 0,0905 mol x 138 gram/mol = 12,5 gram

Berat hasil percobaan = 2,63 gram

$$\text{Rendemen } (\eta) = \frac{2,63 \text{ gram}}{12,5 \text{ gram}} \times 100 \% = 21,04\%$$

3. Sintesis metil 4-hidroksibenzoat



asam 4-hidroksibenzoat yang digunakan = 1,75 gram (0,012mol) = pembatas

Metanol yang dipakai = 8 gram (0,25 mol)

Metil 4-hidroksibenzoat yang diperoleh teoritis = 0,012 mol

Berat metil 4-hidroksibenzoat teoritis = 0,012 mol x 152 g/mol = 1,824 gram

Berat percobaan = 1,5 gram

$$\text{Rendemen } (\eta) = \frac{1,5 \text{ gram}}{1,824 \text{ gram}} \times 100 \% = 82,236 \%$$

Lampiran 2

Perhitungan Integrasi proton Spektrum ^1H -NMR metil 4-hidroksibenzoat

Perbandingan ketinggian puncak = A : B : C : D = 1,0 : 4,4 : 4,3 : 6,5

Integrasi total = 1,0 + 4,4 + 4,3 + 6,5

$$= 16,2$$

Rumus molekul = $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$

Harga tiap satuan tinggi = $8 \text{ H} / 16,2 = 0,4938 \text{ H}$ tiap satuan

- Proton A = $0,4938 \times 1,0 = 0,494 \sim 1\text{H}$
- Proton B = $0,4938 \times 4,4 = 2,172 \sim 2\text{H}$
- Proton C = $0,4938 \times 4,3 = 2,123 \sim 2\text{H}$
- Proton D = $0,4938 \times 6,6 = 3,210 \sim 3\text{H}$

