

## STUDI TENTANG PEMBUATAN 1-(3,4-METILENDIOKSIFENIL)-2-PROPILALKOHOL

Feti Fatimah<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,  
Universitas Sam Ratulangi, Manado

Diterima 10-10-2009; Diterima setelah direvisi 25-10-2009; Disetujui 29-10-2009

### ABSTRACT

**Fatimah, F.** 2009. Study about how to make 1-(3,4-methylenedioxyphenil)-2-propylalcohol

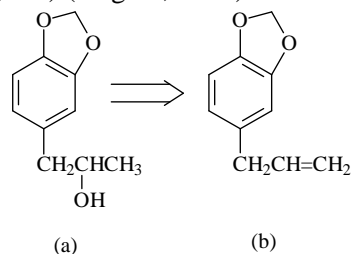
A study has been carried out to synthesis of 1-(3,4-methylenediooxyphenil)-2-propylalcohol from safrole. The synthesise was done using react the oxymercuration-demercuration by means of mercury of acetate and sodium of boronhydride, while identifying conducted with the liquid gas chromatography and spectrometer. The experimental result show that the percentage yield of 1-(3,4-methylenedioxyphenil)-2-propylalcohol was 77,78%.

**Keywords:** 1-(3,4-methylenedioxyphenil)-2-propylalcohol.

### PENDAHULUAN

Senyawa 1-(3,4-metilendioksifenil)-2-propilalkohol atau disingkat MDPA merupakan suatu senyawa zat-antara yang banyak digunakan sebagai bahan baku pembuatan obat-obatan, seperti L-DOPA atau obat-obat turunan amfetamin (Torii *et al.*, 1984; French, 1995). Senyawa ini sangat mudah dikonversi menjadi senyawa-senyawa derivat karbonil seperti keton.

Sumber utama pembuatan senyawa MDPA tersebut adalah safrol yakni dengan melakukan reaksi hidrasi terhadap gugus alil yang dimiliki oleh safrol. Menurut Zaidlewicz *et al.* (2004), terhadap gugus alkena dapat dilakukan reaksi hidrasi oksimerkurasi-demerkurasi untuk menghasilkan suatu alkohol. Struktur safrol dan 1-(3,4-metilendioksifenil)-2-propilalkohol, dapat dilihat melalui gambar reaksi retrosintesis berikut ini (gambar 1). Safrol merupakan salah satu komponen utama dari minyak lawang (*Cinnamomum cullilawan*, BL) (Gugule, 2003)



**Gambar 1.** (a) 1-(3,4-metilendioksifenil)-2-propilalkohol (MDPA); (b) safrol

Bila melihat Gambar 1, dengan adanya gugus alil pada safrol maka sangat memungkinkan

mensintesis MDPA dari bahan dasar safrol. Disamping itu, oleh karena mudahnya mendapatkan safrol maka penelitian ini menggunakan bahan baku hasil isolasi dari minyak lawang serta mensintesisnya menjadi MDP *via* reaksi oksimerkurasi-demerkurasi.

Reaksi oksimerkurasi-demerkurasi adalah suatu metode untuk mengkonversi gugus alkena menjadi alkohol dengan orientasi produk Markovnikov dan tidak melibatkan suatu karbokation serta tidak ada penataan ulang (McMurry, 1986; Furniss *et al.*, 1986). Lebih lanjut Wade (1991), mengemukakan bahwa reaksi hidrasi oksimerkurasi-demerkurasi sangat selektif terhadap gugus alkena.

Oksimerkurasi-demerkurasi dari olefin, pertama dikembangkan oleh Brown yakni memberikan suatu metoda yang sangat umum dan populer untuk hidrasi terhadap ikatan karbon-karbon rangkap dua. Pada tahap merkurasi, merkuri asetat diaduk dalam tetrahidrofuran-air, diikuti dengan reaksi demerkurasi yakni reduksi dengan natrium boronhidrida tanpa isolasi terhadap zat-antara (merkuri hidroksil) (Einhorn *et al.*, 1989). Reaksi terhadap mono olefin tersebut diperoleh hasil yang tinggi (Vardhan dan Bach., 1992).

Berdasarkan uraian tersebut, maka fokus penelitian ini adalah mensintesis senyawa 1-(3,4-metilendioksifenil)-2-propilalkohol (MDPA) dari bahan dasar safrol serta mengidentifikasi senyawa tersebut secara spektroskopi (kromatografi gas-spektrometer massa, spektrofotometer inframerah, spektrometer resonansi magnetik inti <sup>1</sup>H).

## BAHAN DAN METODE

### Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan adalah: Minyak Lawang diperoleh dari pasar tradisional,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ,  $\text{NaOH}$ , THF,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidrat,  $\text{MgSO}_4$  anhidrat, Dietileter diperoleh dari Merck (Darmstadt, Germany), Aseton teknis, Akuades. Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah: Satu set alat distilasi fraksinasi pengurangan tekanan, manometer, alat-alat gelas, Satu set evaporator Buchii, satu set kromatografi gas cair Shimadzu GC-14B, satu set kromatografi gas-spektrometer massa (KG-SM) Shimadzu QP-5000, spektrofotometer inframerah (IM) JASCO FT/IR-5300, spektrometer resonansi magnetik inti (RMI)  $^1\text{H}$  Hitachi FT-NMR R-1900.

### Metode

#### Isolasi Safrol dari Minyak Lawang

Cara kerja ini, hasil modifikasi pemisahan eugenol dari minyak cingkeh (Sastrohamdjojo, 1981). Ke dalam gelas piala 1 L, dimasukkan 200 g minyak lawang, diaduk dengan larutan dingin 280 mL  $\text{NaOH}$  10%. Dua lapisan terbentuk, lapisan atas dipisahkan sedangkan lapisan bawah dipartisi sekali lagi dengan 10 mL larutan dingin  $\text{NaOH}$  10% dan dipartisi lanjut dengan 3 x 50 mL dietil eter. Lapisan atas digabung dengan lapisan eter, dicuci dengan air, dikeringkan dengan  $\text{MgSO}_4$  anhidrat, disaring dan pelarutnya dievaporasi. Selanjutnya, residu didistilasi fraksinasi dengan pengurangan tekanan. Distilat ditimbang, ditentukan indeks bias dan massa jenis, kemurnian distilat diuji dengan kromatografi lapis tipis. Selanjutnya, struktur diidentifikasi dengan kromatografi gas-spektrometer massa (KG-SM), spektrofotometer inframerah (IM), spektrometer resonansi magnetik inti (RMI)  $^1\text{H}$ .

#### Sintesis 1-(3,4-Metilendioksifenil)-2-Propilalkohol dari Safrol

Ke dalam labu laher tiga 100 mL yang dilengkapi dengan thermometer, corong tetes, pendingin refluks, tabung kalsium klorida serta pengaduk magnet, dimasukkan 3,19 g merkuri asetat (10 mmol) dan 10 mL akuades, kemudian diaduk. Setelah merkuri asetat larut, selanjutnya ditambahkan 10 mL tetrahidrofur (THF) (larutan akan berubah menjadi warna kuning). Kemudian dimasukkan tetes demi tetes 1,62 g safrol (10 mmol) melalui corong tetes. Temperatur reaksi dijaga  $\pm 25^\circ\text{C}$  serta diaduk terus menerus selama

kurang lebih 15 menit. Selanjutnya ditambahkan tetes demi tetes 10 mL  $\text{NaOH}$  3 M, diikuti 10 mL larutan  $\text{NaBH}_4$  0,5 M dalam  $\text{NaOH}$  3 M. Reaksi reduksi ini dibiarkan selama 10 menit. Merkuri dibiarkan mengendap, kemudian ditambahkan larutan  $\text{NaCl}$  sehingga terbentuk dua lapisan yaitu lapisan atas (A) dan lapisan bawah (B). Lapisan atas (A) dipisahkan dan dikeringkan dengan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidrat. Selanjutnya disaring dan pelarutnya dievaporasi. Hasil ditimbang dan kemurnian diuji dengan kromatografi gas cair, sedangkan struktur diidentifikasi dengan spektrofotometer inframerah dan RMI.

#### Identifikasi dengan KG-SM

Sedikit sampel diinjeksikan ke dalam alat KG-SM, kemudian dibuat kromatogram dan spektrum massa. Dianalisis dan diidentifikasi fragmentasi struktur, posisi m/e ion-ion hasil fragmentasi. Kondisi alat KG-SM Shimadzu QP-5000 adalah sebagai berikut:

Jenis pengionan	: EI (electron impact)
Jenis Kolom	: DB1 (panjang 30 meter)
Suhu Kolom	: $100^\circ\text{C}$ ( $5/10^\circ/\text{menit}$ ) s/d $270^\circ\text{C}$ ( $40 - 220^\circ\text{C}$ )
Gas Pembawa	: Helium 10 Kpa (100 Kpa)
Injektor Mode	: Split 1 : 80; suhu $280^\circ\text{C}$ ( $230^\circ\text{C}$ )
Suhu detector	: $280^\circ\text{C}$ ( $230^\circ\text{C}$ )

#### Uji kemurnian dengan Kromatografi Gas Cair

Sedikit sampel diinjeksikan ke dalam alat KGC, kemudian dibuat kromatogram. Kondisi alat KGC Shimadzu GC-14B adalah sebagai berikut:

Jenis detector	: FID
Jenis Kolom	: FFAP – 2 meter
Suhu Kolom	: $100-200^\circ\text{C}$ , kenaikan $10^\circ\text{C}/\text{menit}$ , waktu akhir 19mnt
Gas Pembawa	: $\text{N}_2$
Suhu injektor	: $260^\circ\text{C}$
Total flow	: 40 mL
Jumlah Inj	: 0,5 $\mu\text{L}$

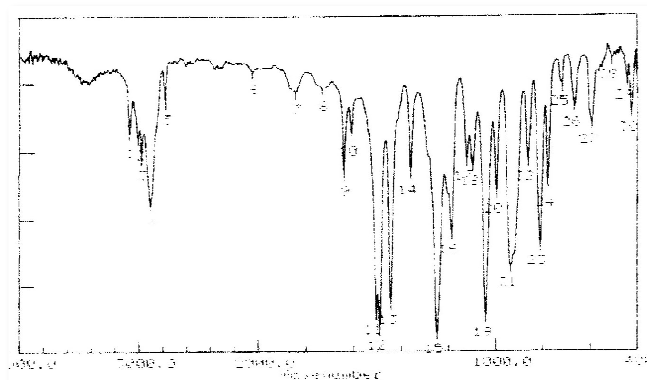
#### Identifikasi dengan spektrofotometer IM

Sedikit sampel dicampur dengan bubuk KBr dan dibuat pellet berbentuk cakram tipis, dimasukkan ke dalam alat spektrometer IM. Kemudian dibuat spektrum kurva persen transmisi terhadap bilangan gelombang ( $\gamma$ ) pada daerah  $400-4600\text{ cm}^{-1}$ . Diidentifikasi karakteristik pita serapan dari gugus-gugus fungsi yang terjadi berdasarkan

daftar peta korelasi (Sastrohamidjojo, 1985; Silverstein dan Webster, 1998).

### Identifikasi dengan spektrometer RMI<sup>1</sup>H.

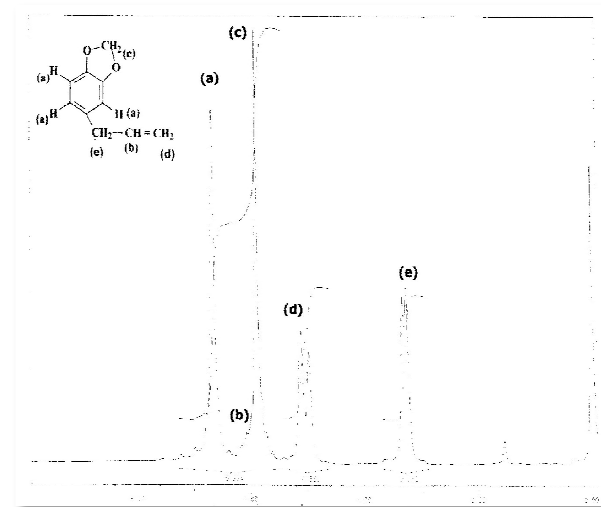
Sedikit sampel dilarutkan dalam kloroform *deuterated* (CDCl<sub>3</sub>) yang telah mengandung tetrametilsilan (TMS). Dibuat resonansi proton senyawa pada daerah geseran kimia (δ) 0 – 10 ppm (RMI<sup>1</sup>H). Diidentifikasi intensitas, jumlah dan posisi pada daerah geseran kimia dari puncak-puncak proton (<sup>1</sup>H) pada spektrum RMI yang terjadi (Silverstein dan Webster, 1998).



Gambar 2: Spektrum IM safrol

Tabel 1: Data spektrum inframerah safrol

Data IM (KBr)	
Vmaks	Gugus fungsi
3078,3007	= CH benzena
2050, 1844, 1732	Benzena trisubstitusi
1639 – 1489	C = C tak terkonjugasi
1246, 1186, 1122, 1097	C – O eter
1442, 1358	-CH <sub>2</sub> - metilen
2978 – 2775	CH alkil



Gambar 3: Spektrum RMI<sup>1</sup>H (safrol)

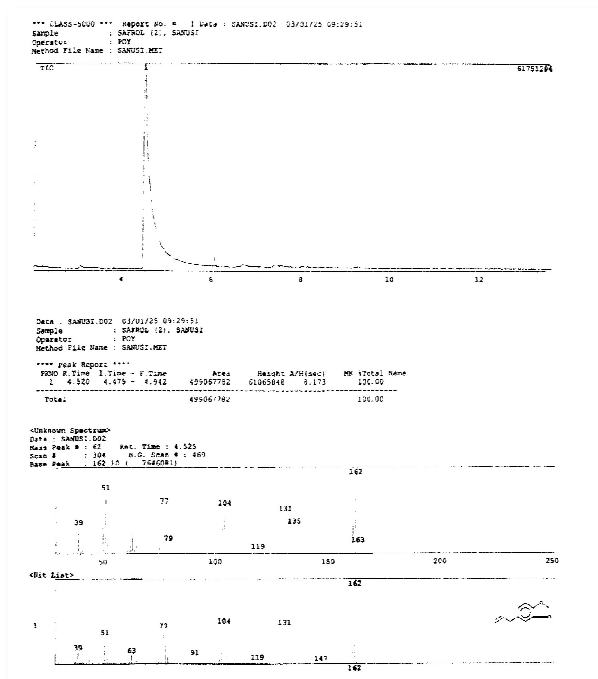
## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Karakteristik Safrol Hasil Isolasi dari Minyak Lawang

Sebanyak 15 g atau 7,5% komponen safrol diperoleh dari 200 g minyak lawang. Selanjutnya, dilakukan identifikasi struktur safrol secara spektroskopi. Identifikasi struktur safrol, dilakukan dengan spektrofotometer IM, spektrometer RMI<sup>1</sup>H serta KG-SM. Hasil spektrum tersebut, disajikan pada tabel 1-2 dan gambar 2-4.

Tabel 2: Data spektrum RMI<sup>1</sup>H safrol

Data RMI <sup>1</sup> H		
δ (ppm)	Multiplisitas	Kedudukan Atom H
6,50-6,80	m	3H arom.(a)
5,60-6,20	m	=CH (b)
5,80	s	O-CH <sub>2</sub> -O (c)
4,80-5,40	d, J = 13,23 Hz	=C H <sub>2</sub> (d)
2,90-3,60	d, J = 6,12 Hz	-CH <sub>2</sub> - (e)



Gambar 4. Kromatogram KG-SM safrol

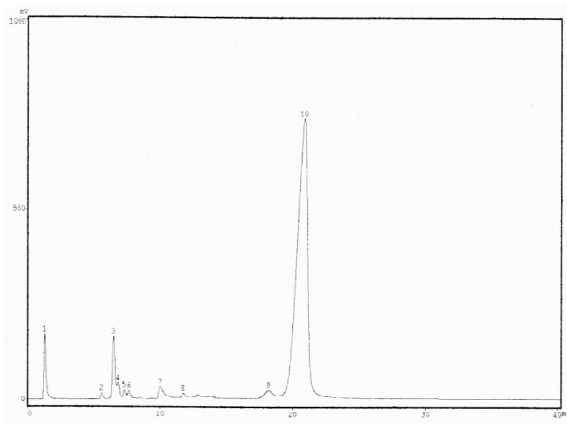
Hasil pengujian KG-SM pada Gambar 4, ternyata safrol memperlihatkan adanya satu puncak dengan waktu retensi 4,52. Dengan demikian senyawa yang diisolasi adalah benar-benar murni.

Senyawa safrol di pasaran Internasional, hampir sebagian besar diperoleh dari minyak sassafras yakni sekitar 80-90% (Zubillaga dan

Maeker, 1989). Untuk itu, safrol dapat diperoleh dan dikembangkan dengan sumber utama minyak lawang atau *Cinnamomum cullilawan*, BL. Di Indonesia, kajian dan penelitian tentang efek maupun penggunaan safrol masih jarang dilakukan. Padahal safrol banyak terkandung dalam tumbuh-tumbuhan yang banyak tumbuh di Indonesia dan umumnya hanya digunakan sebagai bahan bumbu masakan, bahkan menurut Liu *et al.* (2000) dan Chang *et al.* (2002), dalam buah pinang pun terdapat kandungan safrol.

### Karakteristik Senyawa 1-(3,4-Metilendioksifenil)-3-Propilalkohol

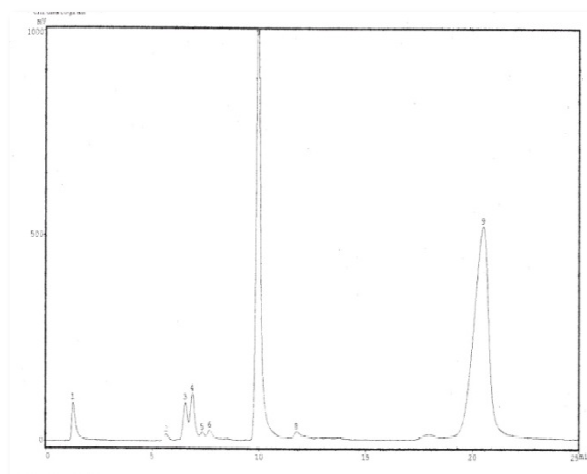
Sebanyak 1,4 g atau 77,78 % (*percentage yield*) komponen MDPA diperoleh dari 1,62 g safrol. Selanjutnya, dilakukan identifikasi ujikemurnian dengan KGC serta identifikasi struktur MDPA secara spektroskopi. Identifikasi struktur MDPA, dilakukan dengan spektrofotometer IM serta spektrometer RMI  $^1\text{H}$ . Gambar kromatogram dan spektrum tersebut, disajikan pada tabel 1-2 dan Gambar 5-8.



**Gambar 5.** Kromatogram hasil reaksi oksimerkurasi-demerkurasi (MDPA)

Kromatogram tersebut pada Gambar 5 memperlihatkan bahwa komponen 1-(3,4-metilendioksifenil)-2-propilalkohol (MDPA) yang diperoleh dari hasil reaksi oksimerkurasi-demerkurasi dengan bahan dasar safrol

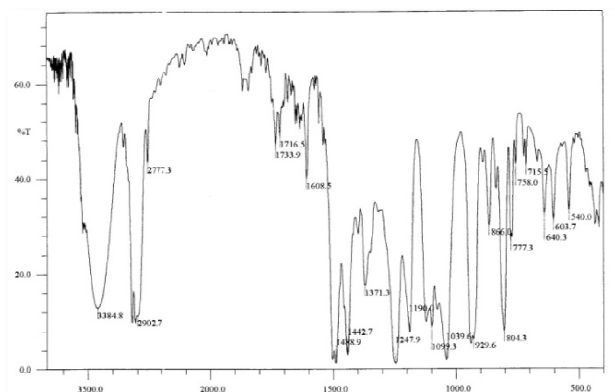
mengandung 84,5% dengan waktu retensi 20,87 menit, luas area 39618509, nomor dan tinggi puncak 10 dan 729176.



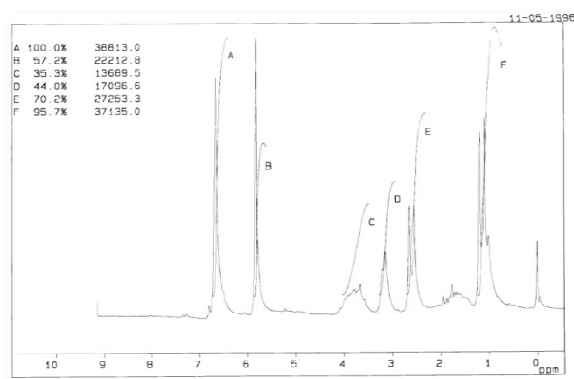
**Gambar 6.** Kromatogram MDPA hasil *spiking* dengan safrol

Selanjutnya, hasil reaksi tersebut di "*spiking*" dengan bahan awal, ternyata bahwa reaksi sudah berlangsung dengan baik. Hal ini, dapat dilihat pada kromatogram hasil *spiking* dengan bahan awal

safrol pada Gambar 6. Gambar tersebut, menunjukkan bahwa senyawa MDPA berada pada puncak nomor 7 sedangkan bahan awal terdapat pada puncak nomor 9.



Gambar 7. Spektrum IM senyawa MDPA



Gambar 8. Spektrum RMI <sup>1</sup>H senyawa MDPA

Oleh karena karakteristik bahan awal dan produk reaksi hanya ditunjukkan oleh adanya perubahan gugus fungsional dari alil (C = C) ke gugus hidroksil (-OH), maka dengan mudah diamati dengan spektrofotometer infra merah. Spektrum infra merah pada Gambar 7, menunjukkan adanya serapan gugus hidroksil dari MDPA pada daerah 3400 – 3600 cm<sup>-1</sup>. Spektrum pada daerah tersebut, tidak ditemukan pada bahan awal safrol pada Gambar 2. Demikian pula adanya serapan dari gugus metil pada daerah 1370 cm<sup>-1</sup>, serapan ini diperkuat adanya serapan gugus alil pada daerah 2900-3000 cm<sup>-1</sup>. Selanjutnya, spektrum RMI <sup>1</sup>H senyawa MDPA pada Gambar 8 jika dibandingkan dengan bahan awal safrol (Gambar 3), menunjukkan adanya pergeseran kimia ( $\delta$ ) pada 1,1 ppm (triplet) yakni gugus metil (f) yang tidak terdapat pada bahan awal.

## KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan, dapat disimpulkan bahwa senyawa 1-(3,4-metilendioksifenil)-3-propilalkohol atau MDP dapat disintesis dari bahan dasar safrol hasil isolasi dari minyak lawang. Produk reaksi mengandung

MDPA 84% sedangkan rendemennya 77%. Konsentrasi tersebut masih dapat ditingkatkan dengan cara memurnikan kembali produk reaksi.

## DAFTAR PUSTAKA

- Chang, M.J., Ko, C.Y., Lin, R.F., Hsieh, L.L., 2002., "Biological Monitoring of Environment Exposure to Safrole and Eugenol the Taiwanese Betel Quid Chewing", *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 43:4., pp. 432-437.
- Einhorn, J., Einhorn, C., Michel, J., 1989., "Selective Oxymercuration Via Sonochemically In Situ Generated Mercury Salts", *Communication, J. Org Chem.*, 4479.
- French G., 1995., "The sassafras Tree and Designer Drugs", *J. Chem. Educ.* 72:6. pp.485-489
- Furniss., B.S., Hannaford, A.J., Rogers, V., 1986., "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry", 4<sup>th</sup> Edition, 545-546
- Gugule, S., 2000., Analisis dan Identifikasi Komponen-Komponen Utama Minyak Lawang (*Cinnamomum cullilawan*, BL.), *J. Pen. IKIP Manado*, No.1a – IV., 299-306
- Liu, C.J., Chen, C.L., Chang, K.W., Chu, C.H., Liu, T.Y., 2000., "Safrole in Betel Quid may be a Risk Factor for Hepatocellular Carcinoma: Case Report". *CMAJ.* 162:3., pp. 359-360.
- McMurry.J., 1988., "Organic Chemistry", Brooks/Cole

- Publishing Company California, 210-211
- Sastrohamidjojo, **H.**, 1985., "**Spektroskopi**", Penerbit Liberty Yogyakarta.
- Silverstein, R.M., Webster, **F.X.**, 1998., "**Spectrometric Identification of Organic Compounds**", Sixth Edition, John Wiley & Sons, INC, New York.
- Torii, S., Uneyama, K., Ueda, K., 1984., "Electrochemical Procedure for a Practical of Piperonal from Isosafrole"., **J.Org.Chem.**, **49.**, pp 1830-1832
- Vardhan, B.H., Bach, D.R., 1992, "Comparisons of The Mechanisms of The Bromination and Oxymercuration Reactions of Alkenes", **J. Org. Chem.**, 4949.
- Wade, L.G., 1991., "**Organic Chemistry**", 2<sup>nd</sup> Edition, Prentice Hall Int. INC, 325-326
- Zaidlewicz, M, Joanna Cytarska, Adam Dzielendziak, and Marta Ziegler-Borowska., 2004., "Synthesis of Boronated Phenylalanine Analogues with a Quaternary Center for Boron Neutron Capture Therapy", **Arkivoc (iii)**, 11-21
- Zubillaga, M.P., And G.Maeker., 1989., "Measurement of Safrole and Isosafrole in Ham", **J. Food Sci.**, pp. 1475-1477