

# SINTESIS 'WARMING AGENT' AMIL VANILIL ETER DARI BAHAN DASAR VANILIN

## *SYNTHESIS OF AMYL VANILLIL ETHER AS WARMING AGENT FROM VANILLIN*

C. Budimarwanti\* dan Karim Theresih

Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Yogyakarta

\*email: [cbudimarwanti@gmail.com](mailto:cbudimarwanti@gmail.com)

diterima 20 Agustus 2015 disetujui 3 September 2015

### Abstrak

Sintesis amil vanilil eter dengan bahan dasar vanilin dalam penelitian ini dilakukan dengan dua metoda yang berbeda, yaitu dengan metoda dua tahap reaksi dan metoda satu tahap reaksi. Metoda dua tahap reaksi diawali dengan tahap pertama dilakukan reduksi vanilin dengan  $\text{NaBH}_4$  untuk mendapatkan vanilil alkohol. Selanjutnya dilakukan dehidrasi vanilil alkohol dan amil alkohol dengan asam sulfat pekat. Identifikasi produk sintesis dilakukan dengan KLT, spektroskopi IR dan GCMS. Dalam metoda satu tahap reaksi vanilil alkohol hasil reduksi vanilin dengan  $\text{NaBH}_4$  tidak diisolasi terlebih dahulu, langsung direaksikan dengan amil alkohol dan pembentukan senyawa amil vanilil eter dilakukan dengan dehidrator HCl pekat. Hasil penelitian dengan dua tahap reaksi menunjukkan bahwa reduksi vanilin dengan  $\text{NaBH}_4$  menghasilkan vanilil alkohol. Senyawa vanilil alkohol yang dihasilkan berbentuk serbuk, berwarna putih dan rendemen sebesar 41,28%. Senyawa amil vanilil eter belum dapat disintesis dengan dehidrasi vanilil alkohol hasil reduksi vanilin dan amil alkohol. Senyawa eter yang dihasilkan dari dehidrasi vanilil alkohol hasil reduksi vanilin dan amil alkohol adalah diamil eter. Metode satu tahap reaksi berhasil disintesis senyawa amil vanilil eter, dengan metode ini diperoleh amil vanilil eter dengan bentuk cair, tidak berwarna, dengan rendemen 86,42%.

Kata kunci: amil vanilil eter, vanilin, vanilil alkohol, amil alkohol

### Abstract

*Synthesis of amyl vanillyl ether from vanillin was carried out by two different methods, two-steps reaction method and one-step reaction method. In two-steps reaction method beginning with the first stage reduction of vanillin with  $\text{NaBH}_4$  to obtain vanillyl alcohol. Then, dehydration vanillyl alcohol and amyl alcohol with concentrated sulfuric acid. Synthesized compound were identification by TLC, IR spectroscopy and GCMS. In one step reaction method the vanillyl alcohol as a result of reduction of vanillin with  $\text{NaBH}_4$  are not isolated in advance, immediately reacted with amyl alcohol to form amyl vanillyl ether compound with concentrated HCl dehydrator. The results of two-steps reaction method showed that the reduction reaction of vanillin with  $\text{NaBH}_4$  produced vanillyl alcohol. Vanillyl alcohol compound that produced is white powder and yield 41.28%. Vanillyl amyl ether compound could not synthesis by dehydration from vanillyl alcohol from reduction of vanillin and amyl alcohol. Ether compound from dehydration of vanillyl alcohol from reduction of vanillin and amyl alcohol is diamyl ethers. Method one reaction step successfully synthesized amyl vanillyl ether compound. Amyl vanillyl ether compound that produced is liquid, colorless and yield 86.42%.*

*Keywords: amyl vanillyl ether, vanillin, vanillyl alcohol, amyl alcohol*

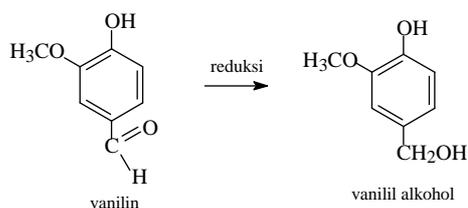
## Pendahuluan

Vanilin atau 4-hidroksi-3-metoksi-benzaldehida, vanilik aldehida, metil vanilin merupakan senyawa aldehida aromatik dengan rumus molekul  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$  [1,2] Dilihat dari struktur kimianya, vanilin merupakan senyawa fenol tersubstitusi gugus metoksi pada posisi *orto* dan gugus aldehida pada posisi *para* [3]. Dari

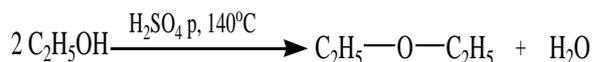
strukturnya tersebut vanilin dapat dikelompokkan sebagai senyawa antioksidan [4].

Aldehida dapat direduksi menjadi suatu alkohol primer. Secara umum reduksi aldehida dapat dilakukan dengan metode hidrogenasi katalitik, reduksi dengan logam hidrida dan reaksi reduksi dengan logam dalam suatu larutan [5]. Logam hidrida mempunyai dua keuntungan

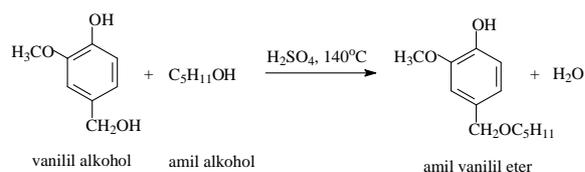
utama [6], yaitu: (1) tidak mereduksi ikatan karbon-karbon rangkap dua dan tiga dan (2) mempunyai jumlah hidrogen yang lebih besar dalam reagen yang kecil, misalnya  $\text{LiAlH}_4$ , ke-4 hidrogennya dapat digunakan untuk mereduksi. Selain  $\text{LiAlH}_4$  senyawa logam hidrida yang sering digunakan adalah  $\text{NaBH}_4$ , meskipun kurang reaktif, tetapi lebih selektif daripada  $\text{LiAlH}_4$  [7]. Apabila vanilin dikenai reaksi reduksi dengan  $\text{NaBH}_4$  maka gugus aldehida akan tereduksi menjadi gugus alkohol primer, dan akan diperoleh senyawa vanilil alkohol menurut persamaan reaksi berikut :



Metode yang umum digunakan untuk sintesis eter adalah metode sintesis Williamson, yaitu reaksi antara halida organik dengan anion alkoksida atau fenoksida. Tetapi banyak juga eter yang dibuat dengan metode dehidrasi alkohol, metode ini memerlukan suhu yang tinggi sekitar  $140\text{--}145^\circ\text{C}$ . Jika suhu reaksi lebih tinggi yaitu  $165\text{--}185^\circ\text{C}$  maka senyawa yang terbentuk adalah alkena dan aldehida [2] Salah satu contoh sintesis eter dengan metode dehidrasi alkohol yaitu sintesis dietil eter, dengan persamaan reaksi [8]:



Senyawa vanilil alkohol memiliki dua gugus fungsi hidroksil ( $-\text{OH}$ ), yaitu gugus  $-\text{OH}$  fenolik dan gugus  $-\text{OH}$  alkohol primer. Vanilil alkohol apabila dikenai reaksi eterifikasi dengan amil alkohol dan asam sulfat pekat diharapkan dapat menghasilkan senyawa amil vanilil eter menurut persamaan reaksi berikut:



Dalam bidang keilmuan penelitian ini memiliki manfaat untuk lebih memahami reaksi-

reaksi senyawa organik, yaitu memahami reaksi reduksi dan reaksi eterifikasi. Disamping itu penelitian ini diharapkan dapat meningkatkan nilai guna dari vanilin. Vanilin yang semula hanya digunakan sebagai cita rasa dan aroma maka perlu dibuat turunan lain yang dapat meningkatkan kegunaannya.

Amil vanilil eter dapat digunakan sebagai *warming agent*. *Warming agent* adalah senyawa yang digunakan untuk memberikan efek hangat ketika diaplikasikan pada kulit tubuh. *Warming agent* disebut juga sebagai *warming sensates*. Efek hangat yang ditimbulkan dari *warming agent* akan meningkat ketika dikombinasikan dengan senyawa yang mengandung silikon [9].

*Warming agent* dapat digunakan dalam kosmetik, parfum, pengharum ruangan, farmasi dan lainnya. Senyawa yang termasuk *warming agent* diantaranya bubuk paprika merah, tingtur paprika merah, ekstrak paprika merah, capsaicin, homocapsaicin, homodihidrocapsaicin, turunan vanilil alkil eter seperti vanilil etil eter, vanilil butil eter, vanilil heksil eter, isovanilil alkil eter, turunan veratril alkohol, substitusi turunan benzil alkohol, substitusi benzil alkil eter, vanilin propilena glikol asetat, etilvanilin propilena glikol asetat, ekstrak jahe, minyak jahe, gingeol dan gingeron [10].

Nakatsu (2005) [6] melaporkan senyawa alkil vanilil eter seperti butil vanilil eter memiliki manfaat sebagai zat penghangat, sehingga banyak digunakan dalam *lotion, astringent, cream, shampoo, conditioner, parfum, colon, hair tonic, sabun, detergent, softener, pasta gigi, obat kumur, soft drink, permen karet* dan lain-lain. Senyawa alkil vanilil eter lainnya yaitu etil vanilil eter, senyawa ini dapat disintesis dari vanilil alkohol dengan etanol [11].

Sintesis amil vanilil eter dalam penelitian ini dilakukan dengan dua metoda yang berbeda, yaitu :

1. Sintesis amil vanilil eter dilakukan dalam 2 tahap, tahap pertama dilakukan reaksi reduksi vanilin dengan  $\text{NaBH}_4$  menjadi vanilil alkohol. Kemudian dilanjutkan tahap kedua yaitu dilakukan reaksi eterifikasi, vanilil alkohol hasil reduksi vanilin dan amil alkohol didehidrasi dengan asam sulfat pekat pada suhu  $140^\circ\text{C}$ .
2. Sintesis amil vanilil eter dilakukan dalam satu tahap, reduksi vanilin dan pembentukan eter dilakukan dalam satu tahap dalam satu labu.

## Metode Penelitian

*Sintesis amil vanilil eter dengan 2 tahap reaksi.*

1. Reduksi vanillin dengan  $\text{NaBH}_4$ . Ke dalam labu leher tiga kapasitas 250 mL yang dilengkapi dengan termometer, pendingin balik dan pengaduk magnet serta penangas air dimasukkan 1,5 gram (0,04 mol)  $\text{NaBH}_4$  dan 3 gram (0,0197 mol) vanilin dalam pelarut etanol. Campuran diaduk selama 40 menit pada suhu kamar. Campuran kemudian diasamkan dengan HCl 2,5 M sampai pH 4,5, kemudian diekstraksi dengan  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ditambah dengan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidrous, disaring dan dievaporasi. Analisis senyawa hasil dilakukan dengan KLT, spektrometer IR dan GC-MS.
2. Reaksi eterifikasi senyawa hasil reduksi vanilin dengan amil alkohol. Prosedur ini mengadaptasi prosedur sintesis vanilil etil eter oleh Shen Wei [11]. Ke dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan *magnetic stirrer*, termometer dan pendingin dimasukkan 1,23 gram vanilil alkohol (0,005 mol), 8,82 gram amil alkohol dan 1 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$ p. Kemudian didestilasi selama 1 jam pada suhu 140-145°C. Selanjutnya dipindahkan ke dalam corong pisah dan ditambahkan NaOH 10% selanjutnya dipisahkan antara fasa organik dan fasa air, fasa organik ditambahkan  $\text{CaCl}_2$  anhidrat dan didiamkan 20 menit. Kemudian dilakukan filtrasi. Senyawa eter yang didapatkan diidentifikasi dengan KLT, spektroskopi IR dan GC-MS.

*Sintesis amil vanilil eter dengan 1 tahap reaksi.* Sebanyak 1,52 gram vanilin (0,01 mol) dan 17,62 gram pentanol (0,20 mol) dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan penangas air. Kemudian ditambahkan NaOH 5% sebanyak 8 ml, campuran direfluks pada suhu 35°C selama 1 jam. Vanilin larut dan campuran berwarna kuning jernih. Campuran ditambahkan  $\text{NaBH}_4$  sebanyak 0,19 gram, diaduk dan dijaga pada suhu 35°C selama 3 jam. Kemudian pada suhu ruang ditambahkan HCl p sebanyak 3 ml (pH awal 12, setelah penambahan HCl pH=0). Kemudian direfluks pada suhu 70°C selama 1 jam. Campuran didiamkan pada suhu ruang, kemudian pada suhu ruang ditambahkan NaOH 10% (18 ml), pH menjadi netral. Pada tahap ini terbentuk dua lapisan, lapisan atas diambil dan ditambahkan

$\text{CaCl}_2$  anhidrat, kemudian disaring. Selanjutnya filtrat diidentifikasi dengan KLT dan GCMS.

## Hasil dan Pembahasan

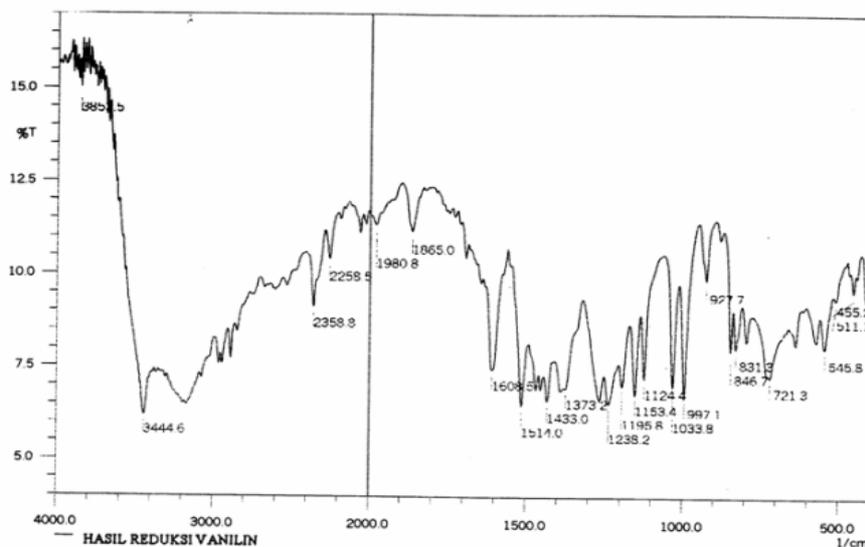
*Sintesis amil vanilil eter dengan 2 tahap reaksi*

### 1. Reduksi vanillin dengan $\text{NaBH}_4$

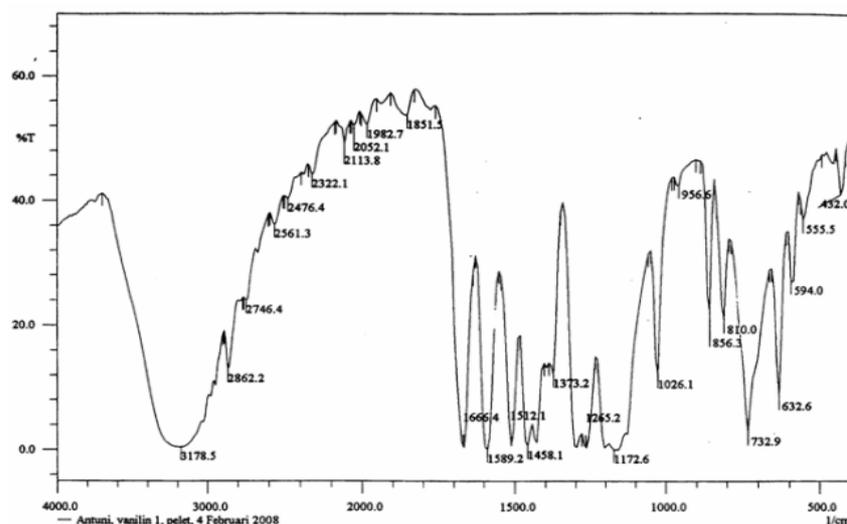
Hasil reduksi vanillin dengan  $\text{NaBH}_4$  diperoleh serbuk berwarna putih, tidak berbau, titik leleh 100-101°C, dengan rendemen 41,28%. Hasil analisis KLT dengan eluen campuran diklorometana: benzena:asam asetat (50:1:1), reaksi reduksi vanilin dengan  $\text{NaBH}_4$  sudah berlangsung. Hal ini terlihat dari noda antara vanilin dengan vanilil alkohol yang berbeda, noda vanillin memiliki  $R_f = 0,675$ , sedangkan noda hasil reduksi memiliki  $R_f = 0,612$ . Berdasarkan analisis KLT menunjukkan bahwa senyawa hasil reduksi lebih polar dari pada vanilin.

Analisis dengan spektrometer IR dilakukan untuk mengetahui gugus-gugus fungsi yang khas dari suatu senyawa. Spektrum IR hasil reduksi vanilin bila dibandingkan dengan spektrum IR vanilin menunjukkan bahwa reduksi vanilin sudah berjalan. Reduksi vanilin akan merubah gugus fungsi aldehida menjadi gugus alkohol primer. Spektrum IR senyawa hasil reduksi vanilin dapat dilihat pada Gambar 1.

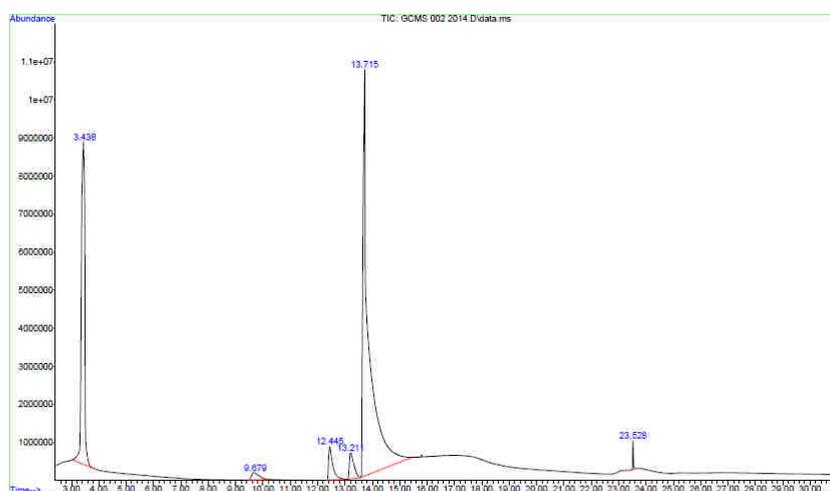
Hasil analisis spektrum IR senyawa hasil reduksi vanilin menunjukkan tidak adanya serapan gugus karbonil aldehida, hal ini menunjukkan bahwa gugus aldehida vanilin sudah mengalami reaksi reduksi menjadi alkohol primer. Terjadinya alkohol primer didukung adanya serapan -OH bebas (tidak ada ikatan hidrogen) di 3444,6  $\text{cm}^{-1}$ . Di samping muncul serapan dari -OH bebas juga tetap muncul serapan melebar di 3400-3100  $\text{cm}^{-1}$ , yang menunjukkan serapan gugus fenolik (ada ikatan hidrogen). Serapan -OH bebas ini tidak dimiliki oleh spektrum IR vanilin. Adanya alkohol primer juga didukung oleh serapan di daerah 1433  $\text{cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya gugus metilen  $\text{CH}_2$ . Serapan gugus metilen tidak dijumpai pada spektrum IR vanilin. Spektrum IR vanilin disajikan pada Gambar 2.



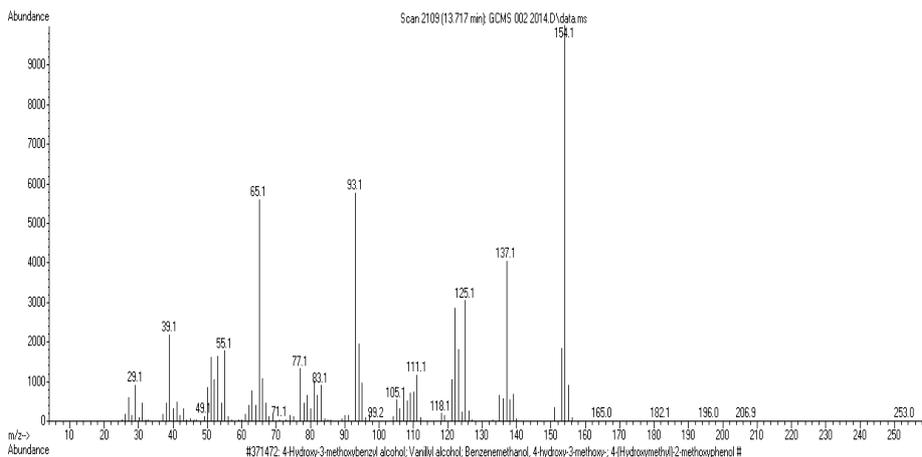
Gambar.1: Spektrum IR Senyawa Hasil Reduksi Vanilin



Gambar. 2: Spektrum IR Vanilin



Gambar. 3: Kromatogram GC Senyawa Hasil Reduksi Vanilin



Gambar.4: Spektrum massa dari puncak ke-5 dengan waktu retensi 13,715 menit

Analisis dengan menggunakan instrumen GC-MS digunakan untuk mengetahui kemurnian (kadar) serta massa molekul, serta fragmentasi senyawa hasil reduksi vanilin. Kromatogram GC senyawa hasil reduksi vanilin terlihat pada Gambar 3. Kromatogram menunjukkan adanya 5 puncak, dimana puncak dengan area terbesar (62,318%) adalah puncak ke-5 dengan waktu retensi 13,715 menit merupakan puncak dari senyawa vanilil alkohol. Senyawa vanilil alkohol adalah senyawa yang diharapkan sebagai produk reaksi reduksi vanilin. Spektrum massa untuk puncak ke-5 disajikan pada Gambar 4.

Spektrum massa pada Gambar 4 menunjukkan puncak dasar pada m/z 154, dan juga merupakan ion molekul dari vanilil alkohol (Mr=154). Fragmentasi dan penataan ulang yang terjadi ditunjukkan pada Gambar 5.

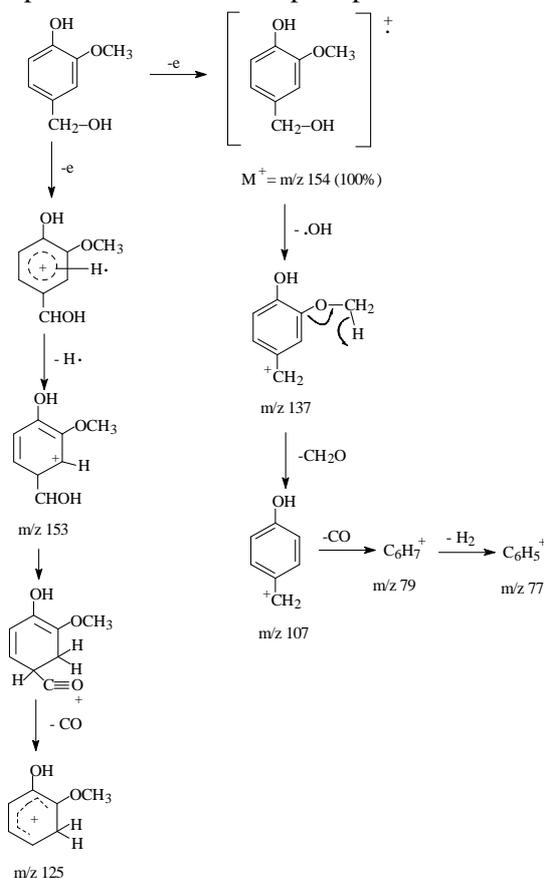
Vanilil alkohol merupakan produk reaksi yang dikehendaki. Berdasarkan analisis spektrum IR serta analisis GCMS dapat disimpulkan bahwa reduksi vanilin berhasil diperoleh senyawa vanilil alkohol.

2. Reaksi eterifikasi senyawa hasil reduksi vanilin dengan amil alkohol.

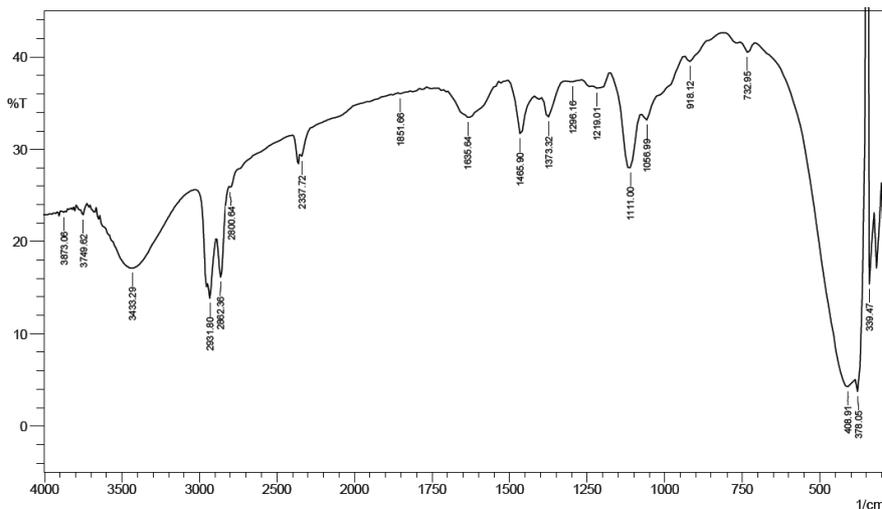
Identifikasi dengan kromatografi lapis tipis menunjukkan reaksi sintesis eter sudah terjadi, hal ini ditunjukkan dari hasil pengembangan diperoleh kromatogram dengan noda mempunyai Rf yang berbeda dari Rf vanilil alkohol. Eluen yang digunakan untuk pengembangan digunakan campuran diklorometana:etanol (50:1). Hasil pengembangan menunjukkan Rf dari vanilil alkohol=0,75, sedangkan hasil reaksi eterifikasi

diperoleh dua noda dengan Rf= 0,35 dan Rf= 0,97.

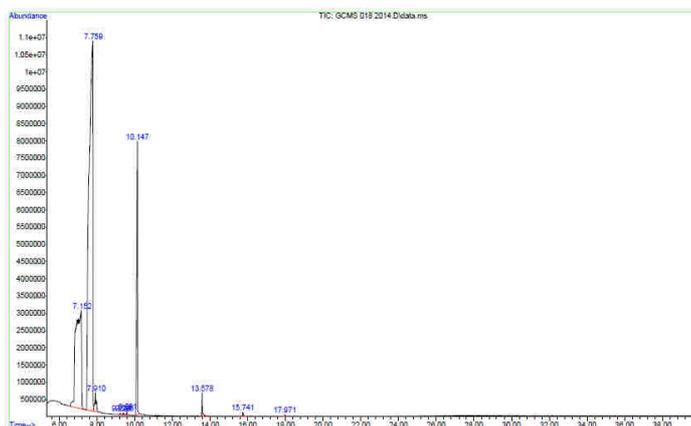
Senyawa hasil reaksi eterifikasi yang didapatkan diidentifikasi secara spektroskopi infra merah dengan tujuan untuk mengetahui daerah serapan yang terjadi oleh gugus-gugus fungsi yang ada pada senyawa hasil sintesis. Daerah serapan tersebut terlihat seperti pada Gambar 6.



Gambar 5: Pola Fragmentasi Vanilil Alkohol

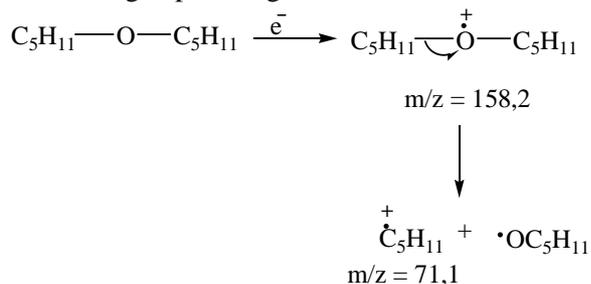


Gambar 6. Spektrum IR senyawa hasil dehidrasi alkohol

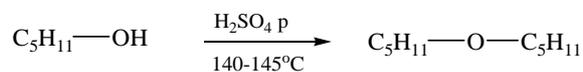


Gambar 7. Kromatogram senyawa eter hasil dehidrasi alkohol menggunakan kolom fenil metil siloksan dan pelarut etanol absolut

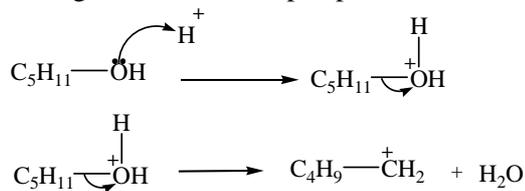
Analisis spektrum massa senyawa hasil dehidrasi alkohol menunjukkan senyawa eter yang diperoleh adalah diamil eter yang ditunjukkan oleh spektrum massa dengan m/z 158,2 dan berdasarkan kromatogram GC kadar senyawa diamil eter yaitu 62,018 %. Hal ini sesuai dengan pola fragmentasi berikut:

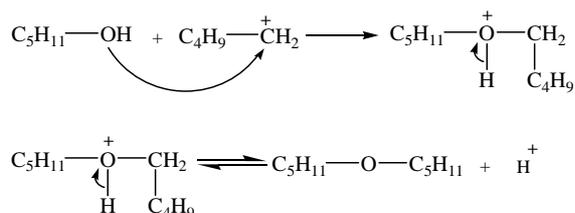


Reaksi dehidrasi amil alkohol menghasilkan diamil eter sebagai berikut:



Mekanisme reaksi pembentukan diamil eter diawali dengan protonasi amil alkohol membentuk ion oksonium, dilanjutkan dengan serangan nukleofil dan pelepasan molekul air.





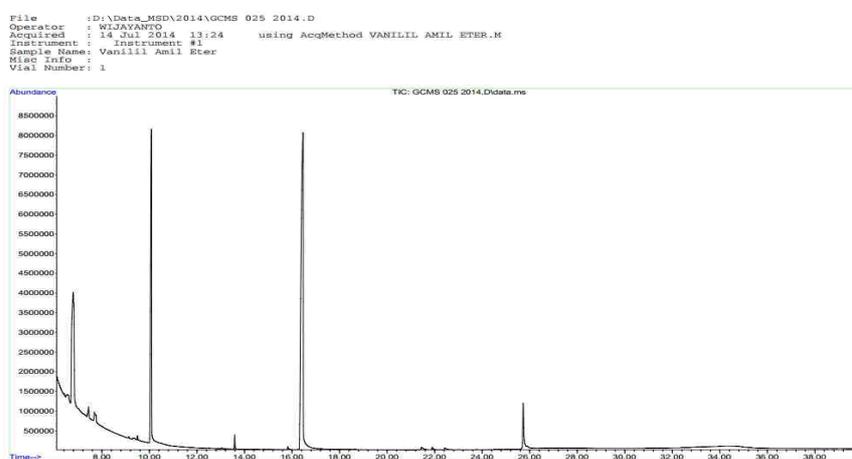
Dari keseluruhan data identifikasi dan analisis struktur senyawa hasil dehidrasi alkohol menunjukkan bahwa senyawa target yaitu amil vanilil eter belum terbentuk dengan metode ini. Hal ini dikarenakan vanilil alkohol merupakan molekul yang besar sehingga memiliki hambatan sterik yang besar. Hambatan sterik mempengaruhi

kemudahan nukleofil untuk menyerang substrat, semakin besar hambatan sterik maka semakin sulit nukleofil untuk menyerang substrat.

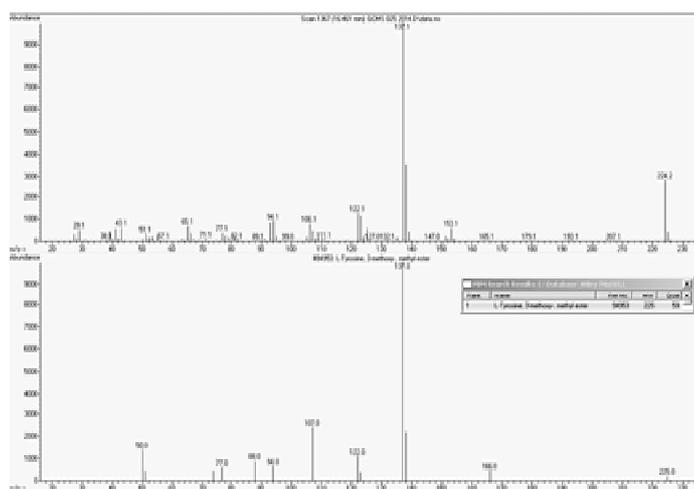
### Sintesis amil vanilil eter dengan 1 tahap reaksi

Hasil sintesis amil vanilil eter dengan melakukan reduksi vanillin dan mensintesis amil vanilil eter langsung dalam satu labu diperoleh hasil berbentuk cair, tidak berwarna, dengan massa 3,85 gram.

Hasil analisis GCMS diperoleh kromatogram pada Gambar 8 dan fragmentasi puncak dengan waktu retensi 16,643 menit pada Gambar 9.

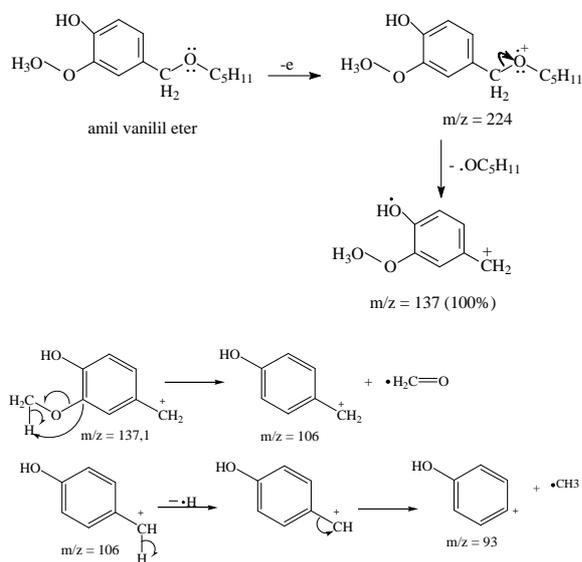


Gambar 8. Kromatogram GC hasil analisis GC-MS senyawa hasil reaksi sintesis amil vanilil eter langsung dari vanillin



Gambar 9. Fragmentasi senyawa puncak dengan Rt 16,643 menit senyawa hasil reaksi sintesis amil vanilil eter langsung dari vanillin

Berdasarkan analisis GCMS di atas muncul puncak pada Rt 16,643 menit dimana dari fragmentasinya muncul  $m/z = 224$  yang merupakan Mr dari senyawa amil vanilil eter. Pola fragmentasi senyawa amil vanilil eter seperti Gambar 10. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa senyawa amil vanilil eter dapat disintesis dengan metode langsung dengan reaksi reduksi vanillin dengan  $\text{NaBH}_4$  yang akan menghasilkan senyawa vanilil alkohol yang langsung bereaksi dengan pentanol, mengalami dehidrasi dengan adanya HCl pekat membentuk amil vanilil eter. Dari hasil perhitungan rendemen diperoleh hasil yang cukup memuaskan yaitu sebesar 86,42%.



Gambar 10. Fragmentasi senyawa amil vanilil eter

## Simpulan

Dalam penelitian ini senyawa amil vanilil eter belum dapat dihasilkan dengan 2 tahap reaksi. Reduksi vanillin dengan reduktor  $\text{NaBH}_4$  diperoleh vanilil alkohol berbentuk serbuk berwarna putih dengan kadar 62,318% dan rendemen sebesar 41,28%. Senyawa amil vanilil eter belum dapat dihasilkan dengan metode dehidrasi amil alkohol dan vanilil alkohol menggunakan dehidrator  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat. Berdasarkan spektrum massa menunjukkan senyawa eter yang dihasilkan dari dehidrasi vanilil alkohol hasil reduksi vanillin dan amil alkohol adalah diamil eter yang memiliki Mr 158

gram/mol, senyawa ini cair, tidak berwarna dan berbau tajam.

Senyawa amil vanilil eter dapat dihasilkan dengan satu tahap reaksi dimana reduksi vanillin dan pembentukan eter dalam satu labu. Dengan metode ini diperoleh amil vanilil eter dengan bentuk cair, tidak berwarna, dengan rendemen 86,42%.

## Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Dekan FMIPA UNY yang telah memberikan kesempatan kepada penulis untuk melakukan penelitian dengan dana DIPA BLU Universitas Negeri Yogyakarta.

## Pustaka

- [1] Berger, R.G. (2007) *Flavour and Fragrances Chemistry, Bioprocessing and Sustainability*. Jerman: Springer
- [2] Brewster, R. Q & McEwen, W. E. (1961) *Organic Chemistry third Edition*. USA: Prentice-Hall Inc.
- [3] Onyeji (2011) The Effect of Additive on The Viscosity Index of Lubricating Oil (engine oil). *IJEST* (Vol, 3 No. 3, Maret 2011. Halaman 1864-1869
- [4] Kumar, Ravendra (2012) A Review on the Vanillin Derivatives Showing Various Biological Activities. *International Journal of PharmTech Research*. Vol.4. No.1.
- [5] Mackie, R. K. & Smith, D. M. (1982) *Guidebook to Organic Chemistry*. New York : Logman, Inc.
- [6] Nakatsu, et.al. (2005) *Sensate Composition Imparting Initial Sensation Upon Contact*. *United States Patent*. No. 6,890, 567 B2.
- [7] Reimer, et.al. (2006) *Topical Warming Composition*. *United States Patent*. No. 2006/0269500 A1.
- [8] Rodhia. (2011) *MSDS Vanillin*. Diakses di Google Scholar. Pada tanggal 18 Maret 2013, Jam 21:19 WIB
- [9] Sarifudin. (2002) *Sintesis Antioksidan Turunan Amina dari Vanilin*. *Skripsi*. Yogyakarta:FMIPA UGM.
- [10] Sastrohamidjojo, Hardjono. 2009. *Sintesis Senyawa Organik*. Jakarta: Erlangga

- [11] Shen Wei, Zhang Ping Yi, dan Huan Lu.  
CN101165038 A. Tanggal publikasi paten  
23 April 2008
- [12] Undri Rastuti. (2000) Sintesis 6-Nitroveratril  
Alkohol dan 6-Nitroveratraldoksime dari  
Vanilin Sebagai Senyawa Antara dalam  
Pembuatan Turunan Antibiotik C-9154.  
*Tesis*. Yogyakarta : Pascasarjana UGM.
- [13] Wade, L. G. J. R. (2003) Organic Chemistry  
Fifth Edition. Pearson Education inc.
- [14] Wilbraham, Antony C. & Michael S. Matta.  
(1992) *Pengantar Kimia Organik Hayati*.  
Bandung: ITB.