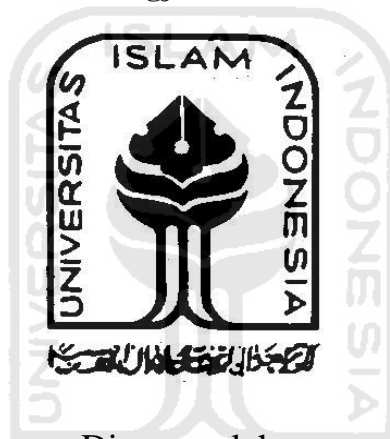


**IDENTIFIKASI KOMPONEN PENYUSUN MINYAK KAYU
MANIS CASSIA (*Cinnamomum cassia*)
SERTA SINTESIS SINAMALASETON DARI
SINAMALDEHIDA**

SKRIPSI

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



Disusun oleh :

**KHOIRU RIZKI
No Mhs: 03 612 013**

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

2007

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 **“IDENTIFIKASI KOMPONEN PENYUSUN MINYAK KAYU MANIS CASSIA (*Cinnamomum cassia*) SERTA SINTESIS SINAMALASETON DARI SINAMALDEHIDA**” ini.

Sesuai dengan kurikulum dan persyaratan akademis, untuk memenuhi salah satu syarat mencapai gelar Sarjana program strata satu (S1) pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Jurusan Kimia, Universitas Islam Indonesia, Jogjakarta, maka setiap mahasiswa diwajibkan membuat tugas akhir.

Selama membuat 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 Rudy Syahputra M.Si, selaku Ketua Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Islam Indonesia, Jogjakarta.
2. Bapak Prof. DR. Hardjono Saatrohamidjojo, selaku Dosen Pembimbing I Tugas akhir.
3. Bapak Dwiarso Rubiyanto M.Si, selaku Dosen Pembimbing II Tugas Akhir.

4. Bapak Riyanto M.Si, dan Bapak Tatang Zabur Julianto M.Si, selaku Dosen Penguji Tugas Akhir.
5. Kedua orang tua yang selalu memberikan dukungan.

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.

Wassalaamu'alaikum Wr. Wb.

Jogjakarta, September 2007



Penyusun

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
KATA PENGANTAR	iii
DAFTAR ISI	v
DAFTAR TABEL	x
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
INTISARI	xiii
ABSTRAK	xiv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	3
1.4 Manfaat Penelitian.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Tanaman Kayu Manis.....	5
2.2 Komponen Utama Minyak Kayu Manis	7
2.3 Manfaat dan Kegunaan Minyak Kayu Manis.....	10
2.4 Reaksi Kondensasi.....	11
BAB III LANDASAN TEORI	13
3.1 Minyak Atsiri.....	13

3.2 Penetapan Sifat Fisika dan Sifat Kimia.....	14
3.2.1 Tetapan Fisika.....	14
3.2.1.1 Indeks Bias.....	14
3.2.1.2 Berat Jenis.....	14
3.2.1.3 Putaran Optik.....	15
3.2.1.4 Kelarutan Dalam Alkohol.....	15
3.2.2 Tetapan Kimia.....	15
3.2.2.1 Penentuan Angka Asam.....	15
3.2.2.2 Penentuan Jumlah Kadar Aldehid Dalam Minyak Kayu Manis cassia	16
3.3 Keasaman Hidrogen Alfa ($H \alpha$).....	16
3.4 Tautomeri Keto-Enol.....	17
3.5 Reaksi Adisi Nukleofilik.....	19
3.6 Reaksi Substitusi α Pada Gugus Karbonil.....	19
3.7 Reaksi Kondensasi Gugus Karbonil.....	20
3.8 Dehidrasi Aldol.....	21
3.9 Reaksi Kondensasi Aldol.....	21
3.10 Kondensasi Aldol Sinamaldehida dengan Aseton.....	23
BAB IV METODOLOGI PENELITIAN.....	25
4.1 Alat dan Bahan.....	25
4.1.1 Alat.....	25
4.1.2 Bahan.....	25
4.2 Cara Kerja.....	26

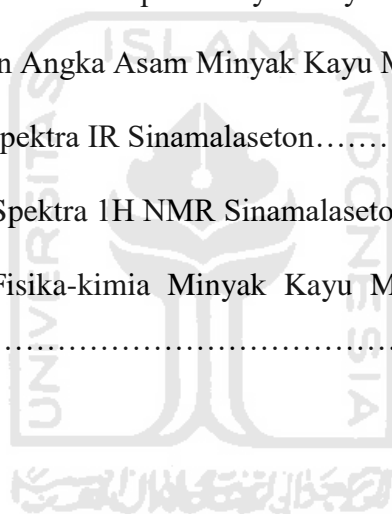
4.2.1 Identifikasi Minyak Kayu Manis Cassia	26
4.2.2 Uji Tetapan Fisika.....	26
4.2.2.1 Penetapan Berat Jenis.....	26
4.2.2.2 Penetapan Indeks Bias.....	27
4.2.2.3 Penentuan Putaran Optik	27
4.2.2.4 Penentuan Kelarutan Dalam Alkohol.....	27
4.2.3 Uji Tetapan Kimia.....	28
4.2.3.1 Penentuan Jumlah Kadar Aldehid Dalam Minyak Kayu Manis Cassia.....	28
4.2.3.2 Penetapan Angka Asam.....	28
4.2.4 Sintesis Sinamalaseton dari Sinamaldehyda.....	28
BAB V HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN.....	30
5.1 Identifikasi Minyak Kayu Manis Cassia.....	30
5.2 Uji Sifat Fisika dan Sifat Kimia Minyak Kayu Manis Cassia.....	35
5.2.1 Pengujian Sifat Fisika.....	35
5.2.1.1 Berat Jenis.....	35
5.2.1.2 Indeks Bias.....	36
5.2.1.3 Putaran Optik.....	38
5.2.1.4 Kelarutan dalam Alkohol.....	40
5.2.2 Pengujian Sifat Kimia.....	40
5.2.2.1 Penentuan Angka Asam.....	40
5.2.2.2 Jumlah Kadar Aldehid Dalam Minyak Kayu Manis Cassia.....	41

5.3 Sintesis Sinamalaseton dari Sinamaldehyda.....	43
BAB VI PENUTUP.....	53
6.1 Kesimpulan.....	53
6.2 Saran.....	54
DAFTAR PUSTAKA.....	55
LAMPIRAN.....	56



DAFTAR TABEL

1. Tabel 1. Sifat Fisika-kimia Minyak Kulit Kayu Manis Cassia.....	8
2. Tabel 2. Sifat Fisika-kimia Minyak Kayu Manis Cassia.....	9
3. Tabel 3. Sifat Fisika-kimia Sinamaldehyda.....	32
4. Tabel 4. Sifat Fisika-kimia Eugenol.....	35
5. Tabel 5. Perbandingan Berat Jenis Minyak Kayu Manis Cassia.....	36
6. Tabel 6. Perbandingan Indeks Bias Minyak Kayu Manis Casia.....	37
7. Tabel 7. Perbandingan Putaran Optik Minyak Kayu Manis.....	38
8. Tabel 8. Perbandingan Angka Asam Minyak Kayu Manis Cassia.....	41
9. Tabel 9. Interpretasi Spektra IR Sinamalaseton.....	46
10. Tabel 10. Interpretasi Spektra ^1H NMR Sinamalaseton.....	48
11. Tabel 11. Sifat Fisika-kimia Minyak Kayu Manis dari Toko Brataco Chemica Jogjakarta.....	53



DAFTAR GAMBAR

1. Gambar 1. Kesetimbangan Keto-Enol.....	17
2. Gambar 2. Pembentukan Enol Netral.....	18
3. Gambar 3. Pembentukan Tautomer Enol.....	18
4. Gambar 4. Mekanisme Reaksi Enolisasi Berkatalisis Asam.....	19
5. Gambar 5. Mekanisme Reaksi Enol Dengan Suatu Elektrofil.....	20
6. Gambar 6. Mekanisme Reaksi Pembentukan Kondensasi Aldol.....	22
7. Gambar 7. Resonansi Aseton Dalam Larutan Basa.....	23
8. Gambar 8. Kromatogram Minyak Kayu Manis Cassia.....	30
9. Gambar 9. Spektrum Massa Sinamaldehyda.....	31
10. Gambar 10. Fragmentasi Sinamaldehyda.....	31
11. Gambar 11. Struktur Benzenepropanal.....	32
12. Gambar 12. Spektrum Massa Benzenepropanal.....	33
13. Gambar 13. Struktur Eugenol.....	33
14. Gambar 14. Spektrum Massa Eugenol.....	34
15. Gambar 15. Fragmentasi Eugenol.....	34
16. Gambar 16. Struktur Sinamil Asetat.....	35
17. Gambar 17. Spektra IR Sinamalaseton.....	46
18. Gambar 18. Spektra ^1H NMR Sinamalaseton.....	49
19. Gambar 19. Struktur Sinamalaseton.....	50
20. Gambar 20. Spektrum Massa Sinamalaseton.....	50
21. Gambar 21. Fragmentasi Sinamalaseton.....	50

DAFTAR LAMPIRAN

1. Lampiran 1. Kromatogram GC-MS Minyak Kayu Manis Cassia.....57
2. Lampiran 2. Penetapan Berat Jenis Minyak Kayu Manis Cassia.....63
3. Lampiran 3. Penetapan Angka Asam Minyak Kayu Manis Cassia.....64
4. Lampiran 4. Kromatogram GC-MS Sinamalaseton.....65
5. Lampiran 5. Perhitungan Rendemen Sinamalaseton.....70



**IDENTIFIKASI KOMPONEN PENYUSUN MINYAK KAYU
MANIS CASSIA (*Cinnamomum cassia*)
SERTA SINTESIS SINAMALASETON DARI
SINAMALDEHIDA**

INTISARI

**KHOIRU RIZKI
NO. Mhs : 03612013**

Telah dilakukan identifikasi minyak kayu manis cassia untuk mengetahui komponen penyusun minyak kayu manis cassia dan uji sifat fisika-kimia minyak kayu manis cassia serta sintesis sinamalaseton.

Identifikasi dilakukan dengan menggunakan GC-MS. Pengujian sifat fisika-kimia minyak kayu manis cassia meliputi berat jenis, indeks bias, putaran optik, kelarutan dalam alkohol 70% dan jumlah kadar aldehida (dihitung sebagai sinamaldehida). Sintesis sinamalaseton dilakukan dengan menggunakan reaksi kondensasi aldol antara sinamaldehida dengan aseton berlebih yang dibasakan dengan NaOH 10%.

Komponen penyusun minyak kayu manis cassia adalah sinamaldehida 94,02%, sinamil asetat 3,82%, benzenepropanal 0,42%, eugenol 0,51% dan 1,2,3-propanetriol 0,43%. Hasil pengujian sifat fisika-kimia minyak kayu manis cassia yaitu berat jenis : 1,040, indeks bias : 1,612, putaran optik : 30,05 °C, larut dalam 2 volume alkohol 70%, angka asam : 6,73, dan jumlah aldehyd : 94,02%. Sinamalaseton dihasilkan dengan rendemen 46% dan kemurnian 96,12%. Kristal yang dihasilkan berwarna kuning dengan titik lebur 58 °C-59°C.

Kata Kunci : Minyak kayu manis cassia, Sinamaldehida, Sintesis sinamalaseton, Reaksi kondensasi aldol.

**IDENTIFICATION OF THE MAIN CASSIA OIL
COMPONENTS (*Cinnamomum cassia*)
AND SYNTHESIS OF CINNAMAL ACETON FROM
CINNAMAL ALDEHYDE**

ABSTRACT

KHOIRU RIZKI
No. Mhs : 03612013

An identification was conducted on commercial cassia oil to analyse the components of cassia oil, the physico-chemical properties of cassia oil, and synthesis of cinnamal acetone.

This identification is using GC-MS. The physico-chemical properties is specific gravity, refractive index, optical rotation, solubility in alcohol 70%, acid value, and percentage of aldehyde (calculated as cinnamal aldehyde). Synthesis of cinnamal acetone was done by aldol condensation reaction between cinnamal aldehyde with much acetone were basified using NaOH 10%.

The main components of cassia oil is cinnamal aldehyde 94,02%, cinnamal acetate 3,82%, benzenepropanal 0,42%, eugenol 0,51%, and 1,2,3-propanetriol 0,43%. The physico-chemical properties of the oil are specific gravity : 1,040, refractive index : 1,612, optical rotation : +30,05°, solute in 2 alcohol 70% volume, acid value : 6,73, and total aldehyde : 94,02%. Cinnamal acetone produced of 46% with 96,12% purify. Yellow crystal produced with melt point at 58°C-59°C.

Keywords : Cassia oil, Cinnamal aldehyde, Cinnamal acetone synthesis, Aldol condensation reaction

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Kayu manis sudah ada sejak zaman purbakala. Tanaman kayu manis (*Cinnamomum zeylanicum*) banyak ditanam di luar negeri (Srilangka) sejak zaman Belanda merajai dunia perdagangan, karena kualitas melebihi kualitas dari lain-lain negara seperti India, Brazil, dan sebagainya (Rismunandar, 1990).

Telah dikenal tiga tipe kayu manis, namun minyak atsirinya tidak selalu berbeda satu sama lain.

1. Kayu manis Ceylon. *The National Formulary*, Edisi Kedelapan, mengutarakan kayu manis Ceylon merupakan kulit bagian dalam yang kering dari tanaman *Cinnamomum zeylanicum* Nees (famili *Lauraceae*). *The British Pharmacopoeia* pada tahun 1948 menggunakan batasan yang sama, dan menspesifikasi bahwa minyak atsiri yang disuling dari kulit tersebut mengandung tidak kurang dari 50%, dan tidak lebih dari 60% sinamat aldehid (berdasarkan berat).
2. Kayu manis Saigon. Pohon kayu manis Saigon memiliki ketinggian sedang, yang akhirnya diperkenalkan ke negara Cina. Kulit pohon tersebut dikumpulkan dari pohon-pohon liar yang tumbuh terutama di Pegunungan Anam (Indo-Cina Perancis). Sebagian besar kulit diambil dari cabang atau dari batang pohon yang muda, namun juga termasuk serpihan kulit Saigon, meskipun banyak rempah-rempah yang mencapai Eropa dan Amerika melalui transit via Hongkong. Kulit kayu manis

Saigon hanya digunakan sebagai rempah-rempah dan tidak untuk penyulingan minyak secara komersial.

3. Kayu manis cassia, pohon cassia tumbuh setengah liar dan dibudidayakan di Propinsi Kwangsi dan Kwangtung (Cina bagian tenggara). Di Cina, kulit keringnya digunakan sebagai rempah-rempah (bumbu), atau diekspor melalui Kanton dan Hongkong. Daun dan ranting digunakan sebagai bahan baku penyulingan minyak cassia, yang telah diekspor dalam jumlah besar.

The Federal Security Agency, Food and Drug Administration, Washington, D.C., membuat definisi minyak kayu manis. Minyak cassia, dan minyak kayu manis cassia adalah minyak atsiri bebas tembaga yang diperoleh dari daun dan kulit *Cinnamomum cassia* (L.) Blume. Minyak mengandung tidak kurang dari 80% sinamat aldehyd. Badan yang sama menetapkan bahwa minyak kayu manis Ceylon adalah minyak atsiri bebas tembaga yang diperoleh dari kulit kayu manis Ceylon (*Cinnamomum zeylanicum* Nees). Minyak mengandung tidak kurang dari 65% sinamat aldehyd, dan tidak lebih dari 10% eugenol (Guenther, 1987).

Sinamat aldehyd atau sinamaldehyda merupakan aldehyda aromatik yang mengandung gugus karbonil. Reaksi yang dapat dilakukan terhadap gugus karbonil pada aldehyda aromatik adalah reaksi kondensasi. Bila suatu aldehyda direaksikan dengan basa, maka ion enolat yang terjadi dapat bereaksi dengan gugus karbonil dari aldehyda yang lain menghasilkan suatu reaksi adisi dari molekul aldehyda yang lain. Senyawa aldehyda awal harus mengandung satu atom H α membentuk ion enolat dalam basa. Aseton merupakan sumber anion enolat

nukleofil. Aseton dalam kondisi berlebih yang dibasakan dengan NaOH apabila direaksikan dengan sinamaldehyda maka diperkirakan akan terbentuk sinamalaseton.

Dalam penelitian ini dipilih minyak kayu manis cassia. Dipilihnya minyak kayu manis cassia karena kandungan sinamaldehyda yang terkandung di dalamnya paling banyak diantara jenis minyak kayu manis lainnya. Dalam penelitian ini dilakukan identifikasi komponen minyak kayu manis cassia, uji sifat fisika dan sifat kimia minyak kayu manis cassia, dan mensintesis sinamalaseton yang dibuat dari reaksi kondensasi aldol antara sinamaldehyda dengan aseton, sehingga hal ini dapat meningkatkan manfaat dan nilai ekonomi dari kayu manis cassia.

1.2 Perumusan Masalah

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

- 1. Komponen apa sajakah yang terdapat dalam minyak kayu manis cassia?**
- 2. Bagaimanakah sifat fisika dan sifat kimia minyak kayu manis cassia?**
3. Bagaimanakah cara mensintesis sinamalaseton dari sinamaldehyda?

1.3 Tujuan Penelitian

Untuk mengidentifikasi komponen yang terdapat dalam minyak kayu manis cassia, mengetahui sifat fisika dan sifat kimia minyak kayu manis cassia dan

sintesis sinamalaseton dari sinamaldehyda yang merupakan komponen utama minyak kayu manis cassia.

1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini yaitu untuk meningkatkan manfaat dan nilai ekonomi dari minyak kayu manis.



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tanaman kayu manis

Kayu manis merupakan beberapa spesies dari genus *Cinnamomum*. Genus ini merupakan anggota dari famili *lauraceae* yang meliputi tumbuhan berkayu dengan bentuk daun tunggal, ordo *polycarpicae* (*Ranales* atau *Ranunculales*), anak kelas *Dialypetalae* dan kelas *Dicotyledoneae*.

Daun kayu manis duduknya berseling atau dalam rangkaian spiral dan bersifat liat. Panjangnya sekitar 9 – 12 cm dan lebarnya 3,4 – 5,4 cm, tergantung jenisnya. Warna pucuknya kemerahan, sedangkan daun tuanya hijau tua.

Bunganya berkelamin dua atau bunga sempurna dengan warna kuning. Ukurannya kecil, kelopak bunga berjumlah enam helai dalam dua rangkaian. Bunga ini tidak bertajuk bunga. Benang sarinya berjumlah 12 helai yang terangkai dalam empat kelompok. Kelompok benang sari yang berada di bagian dalam umumnya mandul. Kotak sarinya beruang empat. Persarian berlangsung dengan bantuan serangga (sejenis lalat).

Buahnya adalah buah buni berbiji satu dan berdaging. Bentuknya bulat memanjang. Warna buah muda hijau tua dan buah tua ungu tua. Panjang buah sekitar 1,3 – 1,6 cm dan diameter 0,35–1,68 cm, tergantung jenis kayu manis. Kulit batang pokok, cabang, dan ranting mengandung minyak atsiri dan merupakan komoditas ekspor. Kandungan minyak atsirinya tidak terbatas hanya pada kulitnya saja, tetapi juga hingga ke bagian tanaman lainnya.

Umumnya kayu manis relatif cepat pertumbuhannya, mempunyai mahkota pohon cukup padat, berakar dalam, dan berdaya regenerasi kuat. Karakter tanaman ini menjadikan kayu manis sebagai tanaman penghijauan (Rismunandar dan Paimin, 2001).

Minyak atsiri kayu manis merupakan produk samping dari tanaman kayu manis. Minyak ini hanya mengandung bahan kimia organik yang membentuk aroma khas secara terpadu. Menurut Gilddmeister, minyak atsiri ini mulai diusahakan sejak tahun 1574 (Guenther,1987).

Minyak atsiri dapat diperoleh dari kulit ranting dan daun. Di dunia perdagangan kayu manis, produk yang diminta dari minyak kayu manis didasarkan pada jenis kayu manis dan asal bahan, yaitu *Cinnamon leaf oil*, *Cinnamon bark oil*, dan *Cassia oil*. *Cinnamon leaf oil* adalah minyak yang diperoleh dari daun kayu manis jenis *Cinnamon zeylanicum*. *Cinnamon bark oil* adalah minyak yang diperoleh dari kulit. Sementara *Cassia oil* adalah minyak yang diperoleh dari daun, ranting, dan bubuk kulit kayu manis jenis *Cinnamomum burmanni* atau *Cinnamomum cassia* (Rismunandar, 1990).

Di dalam perdagangan, maupun dalam standar mutu resmi, masih terdapat kesimpangsiuran berkaitan dengan asal-usul botani tanaman penghasil kulit dan minyak kayu manis. Dalam kenyataan, hampir tidak mungkin untuk menetapkan termasuk spesies atau varietas manakah tipe kulit kayu manis tertentu. Kondisi iklim dan tanah berpengaruh terhadap tanaman kayu manis, sehingga pohon tersebut jika ditanam di negara lain, akan menghasilkan kulit yang berbeda dari kayu manis yang tumbuh di daerah asal. Selanjutnya, rupa dan mutu kulit

tergantung dari umur pohon, metode pengumpulan, dan dalam pemisahan kulit (Guenther, 1987).

2.2 Komponen kimia minyak kayu manis

Penyelidikan tentang komposisi kimia minyak kayu manis Ceylon, pertama kali dilakukan oleh Blanchet, lebih dari satu abad yang lampau. Beberapa saat kemudian, Dumas dan Peligot melaporkan bahwa konstituen utama minyak kulit kayu manis Ceylon, seperti halnya dalam minyak cassia adalah sinamat aldehyd. Komponen lainnya yang kini telah diketahui terdapat dalam minyak kulit kayu manis Ceylon diidentifikasi oleh ahli kimia Scimmel dan Co. Menurut para penyelidik ini, kadar eugenol dari minyak yang berasal dari kulit kayu manis Ceylon hanya berjumlah 4-10%, sedangkan kadar tersebut lebih tinggi (mencapai 95%) di dalam minyak yang disuling dari daun kayu manis Ceylon. Konstituen yang telah berhasil diidentifikasi dalam minyak atsiri yang berasal dari kulit kayu manis Ceylon adalah *meta*-*n*-amil keton, furfural, *l*- α -pinen, *l*-felandren, *p*-simen, benzaldehyd, nonil aldehyd, hidrosinamat aldehyd (fenilpropil aldehyd), kuminaldehyd, sinamat aldehyd (sinamaldehyda), *l*-linalool, dan eugenol (Guenther, 1987).

Gildemeister dan Hoffmann melaporkan sifat-sifat minyak kulit kayu manis Ceylon sebagai berikut:

Tabel 1. Sifat fisika-kimia minyak kulit kayu manis Ceylon

Bobot jenis pada 15°C	1,023 sampai 1,04
Putaran optik	<i>Laevorotasi</i> sampai -1
Indeks bias pada 20°C	1,581 sampai 1,591
Kadar aldehid	65 sampai 76%
Kadar eugenol	4 sampai 10%
Kelarutan	Larut dalam 2-3 volume alkohol

Komposisi minyak cassia mirip dengan minyak kulit kayu manis Ceylon karena konstituen utama kedua jenis minyak tersebut adalah sinamat aldehid, dimana minyak cassia kasar (alamiah) kadarnya berkisar antara 80 sampai 95%. Sedangkan minyak kayu manis Ceylon memiliki kadar sinamaldehyda yang lebih rendah. Komposisi kimia minyak kayu manis cassia telah diselidiki oleh Blanchet, Dumas, dan Peligot. Adapun konstituennya adalah sinamaldehyda, sinamil asetat, salisilaldehid, asam sinamat, asam salisilat, asam benzoat, koumarin, benzaldehid, *o*-metoksi benzaldehid, metal-*o*-koumaraldehid.

**Sifat-sifat minyak cassia yang telah direktifikasi oleh Fritzsche
Brother Inc., New York memiliki sifat-sifat yang bervariasi dalam batas-
batas nilai sebagai berikut:**

Tabel 2. Sifat fisika-kimia minyak kayu manis cassia

Bobot jenis 25°C	1,046 sampai 1,059
Putaran optik pada 25°C	-0° 40' sampai +0° 30'
Indeks bias pada 20°C	1,6045 sampai 1,6315
Kadar aldehid	88 sampai 99%
Bilangan asam	6 sampai 15
Kelarutan	Larut dalam 2 volume alkohol 70%

Kayu manis Cina dan daun kayu manis Ceylon merupakan spesies *Cinnamomum* yaitu *C. cassia* (Nees) Nees ex Blume, dan *C. zeylanicum* Nees, yang berbeda dari segi morfologi dan fisiologi. Daun *C. zeylanicum* mengandung minyak dengan eugenol sebagai konstituen utama (kurang lebih 70 sampai 95%), sedangkan daun kayu manis Cina atau cassia mengandung minyak dengan sinamat aldehid sebagai komponen utama (jumlahnya kurang lebih 70 sampai 95%). Daun kulit cassia memiliki komposisi kimia yang identik, sedangkan untuk daun kayu manis dan kulit kayu manis Ceylon sangat berbeda dalam hal komposisi (Guenther, 1987). Isolasi sinamaldehida dari minyak kayu manis (cassia vera) pernah dilakukan oleh Rustamsyah (1982). Bahan yang digunakan dari Jogjakarta (Pasar Beringharjo) dan Padang. Jumlah sinamaldehida hasil fraksinasi dengan pengurangan tekanan dari minyak cassia vera asal Padang 73%

(b/b), titik didih 105-107°C/5mmHg, sedangkan asal Toko Panca Karya sebesar 45,4% (b/b).

2.3 Manfaat dan kegunaan minyak kayu manis

Rismunandar dan Paimin (2001) menjelaskan bahwa pada pemanfaatannya, selain digunakan untuk bumbu makanan dan pembalseman mayat, minyak atsiri kayu manis dimanfaatkan sebagai antiseptik. Ini disebabkan minyak atsiri kayu manis memiliki daya bunuh mikroorganisme. Dari beberapa penelitian diperoleh bahwa minyak kayu manis membunuh baksil tipus hanya dalam waktu 12 menit, berbeda dengan minyak cengkeh yang waktunya 25 menit.

Minyak atsiri juga dapat dipakai sebagai komponen obat tradisional.

Koppenburg Versteegh menganjurkan pemakaian kayu manis untuk penyakit desentri. Selain itu kulit kayu manis mampu mengobati batuk, sariawan, encok, maag, sakit perut, kembung, sakit kepala, meningkatkan sirkulasi darah, peluruh kencing, dahak, dan menimbulkan aroma.

Menurut Sukandar dkk. (1999) minyak atsiri kayu manis juga mempunyai aktivitas yang kuat terhadap semua bakteri dan fungi. Hal ini menandakan bahwa minyak atsiri kayu manis sangat besar manfaatnya dalam pengobatan.

Menurut Ulfah (2002) selain pemanfaatannya untuk manusia, minyak atsiri kayu manis juga dapat digunakan untuk menutrisi ternak yakni sebagai pemacu metabolisme dan pencernaan ternak. Dalam industri minyak atsiri digunakan sebagai obat kumur dan pasta penyegar bau sabun, deterjen, *lotion*, dan *cream*. Untuk pengolahan makanan, minyak kayu manis sudah lama

dimanfaatkan sebagai pewangi atau peningkat cita rasa diantaranya untuk minuman keras, minuman ringan, agar-agar, kue, kembang gula, bumbu gulai, dan sup.

2.4 Reaksi kondensasi

Reaksi kondensasi adalah reaksi dimana dua molekul atau lebih bergabung menjadi satu molekul yang lebih besar dengan atau tanpa hilangnya suatu molekul kecil (seperti air), (Fessenden dan Fessenden, 1989). Reaksi kondensasi secara umum dapat berlangsung jika tersedia suatu molekul yang mempunyai gugus karbonil dan molekul lain yang mempunyai suatu hydrogen alfa ($H\alpha$) yang bersifat asam.

Furniss (1989) terdapat penelitian tentang sintesis benzalaseton dari benzaldehida dan aseton kemudian ditambah NaOH tetapi tanpa penambahan air. Wahyuningsih (1996) berhasil mensintesis veratralaseton dari veratraldehida dan propanon. Kristal kuning dihasilkan dengan rendemen 44,96% dan titik lebur 67°C - 68°C . Selain itu juga dilakukan sintesis benzalaseton melalui reaksi kondensasi aldol benzaldehida dengan aseton dan ditambah NaOH. Kristal kuning dihasilkan dengan rendemen 91,42% dan titik lebur 110°C - 111° . Darminto (1999) melakukan reaksi kondensasi aldol terhadap veratraldehida dan aseton menggunakan dua metode. Metode pertama berdasarkan metode Drake and Allen. Padatan berwarna kuning kecoklatan dihasilkan dengan rendemen 61,29% dan titik lebur 64°C - 65°C . Metode kedua berdasarkan metode Furniss namun memberikan hasil yang kurang memuaskan. Sedyasti (2002), telah mensintesis anisalaseton dari anisaldehida dan aseton dengan penambahan air, dilakukan pada suhu 25°C - 30°C . Hasil yang diperoleh berupa kristal kuning

oranye dengan rendemen 81,82%. Farida (2003), telah melakukan sintesis sinamalaseton melalui reaksi kondensasi aldol antara sinamaldehida (100%) dengan aseton yang berlebih ditambah NaOH dan air. Dihasilkan kristal berwarna kuning dengan rendemen 51% dan titik lebur 58 °C-59 °C.



BAB III

DASAR TEORI

3.1 Minyak atsiri

Menurut Halim Fuad (1994) minyak atsiri, atau dikenal juga sebagai minyak eteris (*aetheric oil*) atau 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 Penetapan sifat fisika dan sifat kimia minyak kayu manis

3.2.1 Tetapan fisika

3.2.1.1 Indeks bias

Indeks bias suatu zat adalah perbandingan kecepatan cahaya dalam ruang hampa dengan kecepatan cahaya zat tersebut atau perbandingan sinus sudut datang dengan sinus sudut bias. Indeks bias dapat digunakan untuk menentukan tingkat kemurnian suatu minyak.

Jika seberkas sinar dilewatkan pada dua media yang berbeda, maka sinar akan dibiaskan (dibelokkan) dari garis normal. Cairan atau larutan akan mempunyai indeks bias yang spesifik untuk masing-masing macamnya. Oleh karena itu dengan mengamati indeks bias ini maka salah satu dari sifat zat yang diteliti dapat ditetapkan.

3.2.1.2 Berat jenis

Berat jenis merupakan kriteria yang sangat penting untuk menentukan kualitas dari minyak kayu manis ini. Minyak atsiri mempunyai berat jenis antara 0,696-1,188 pada 15°C, namun pada umumnya kurang dari satu.

Berat jenis ini dilakukan berdasarkan pengukuran volume dan berat dari suatu sampel dan dibandingkan dengan berat air pada volume dan temperatur yang diinginkan

3.2.1.3 Putaran optik

Sebagian besar minyak atsiri jika ditempatkan dalam sinar atau cahaya yang dipolarisasikan mempunyai sifat memutar bidang polarisasi ke arah kanan (*dextrorotary*) atau ke kiri (*laevorotary*). Sifat optis aktif suatu minyak ditentukan dengan polarimeter, dan nilainya dinyatakan dalam derajat rotasi.

3.2.1.4 Kelarutan dalam alkohol

Selama minyak atsiri hanya sedikit larut atau tidak larut dalam air dan dapat larut dalam alkohol adalah mungkin untuk menetapkan jumlah volume yang larut dalam volume tertentu dari alkohol. Penetapan ini merupakan pengamatan langsung dari minyak atsiri dan alkohol.

Pemalsuan dengan bahan yang tidak larut dalam alkohol praktis akan segera dapat dilihat. Misalnya pemalsuan minyak sitronella, yang mana aslinya larut dalam alkohol 70% dengan adanya sejumlah petroleum akan menjadi kurang kelarutannya pada alkohol 70% ini, dan campuran ini akan terpisah.

3.2.2 Tetapan kimia

3.2.2.1 Penentuan angka asam

Sebagian besar minyak atsiri mengandung sejumlah kecil asam bebas. Bilangan asam dari suatu minyak didefinisikan sebagai sejumlah miligram

KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam bebas dalam 1 gram minyak. Besarnya angka asam tergantung dari kemurnian dan umur dari minyak atau lemak tadi (Guenther,1987).

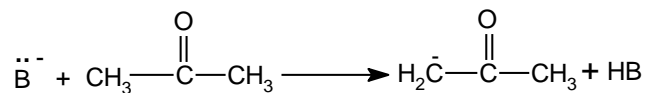
3.2.2.2 Penentuan jumlah kadar aldehida dalam minyak kayu manis

Untuk menentukan kadar komponen yang terdapat dalam minyak kayu manis digunakan alat GC-MS.

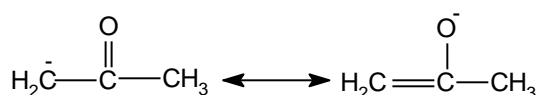
3.3 Keasaman hidrogen alfa ($H\alpha$)

Atom hidrogen α ($H\alpha$) adalah hidrogen yang terikat pada atom karbon, yang terikat langsung pada karbon karbonil. Atom karbon yang terikat atom $H\alpha$ disebut atom karbon α . Pengaruh efek induksi dari atom oksigen menyebabkan atom karbonil bermuatan positif dan pada atom karbon α mengambil sebagian muatan positif. Akibat efek induksi ini ikatan C-H menjadi lemah (Fessenden-Fessenden, 1989).

Keasaman $H\alpha$ dapat dibuktikan dengan mudahnya suatu basa nukleofil (B:) menyerang $H\alpha$ tersebut. Jika atom $H\alpha$ telah lepas, atom karbon α berubah SP^3 menjadi SP^2 , sehingga akan terjadi ikatan delokal yang menyebabkan ion enolat menjadi stabil.



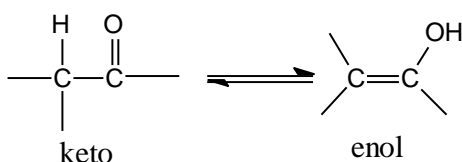
Struktur resonansinya :



dari struktur resonansi tersebut terlihat bahwa muatan negatif dimiliki oleh oksigen karbonil maupun karbon α . Delokalisasi ini menstabilkan ion enolat dan mendorong pembentukannya (Fessenden dan Fessenden, 1985).

3.4 Tautomeri keto-enol

Aldehida dan keton yang mempunyai H_α dapat berada dalam kesetimbangan bentuk keto-enol. Kesetimbangan bentuk keto-enol:

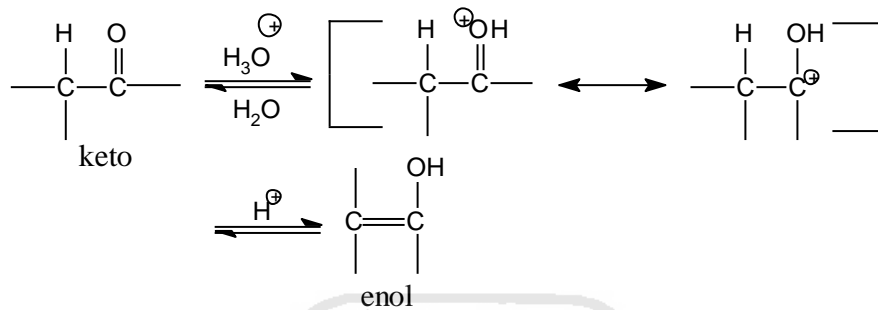


Gambar 1. Kesetimbangan keto-enol

Walaupun merupakan reaksi kesetimbangan namun pada kebanyakan senyawa karbonil, senyawa keto biasanya berada dalam jumlah besar yang lebih besar daripada senyawa enolnya.

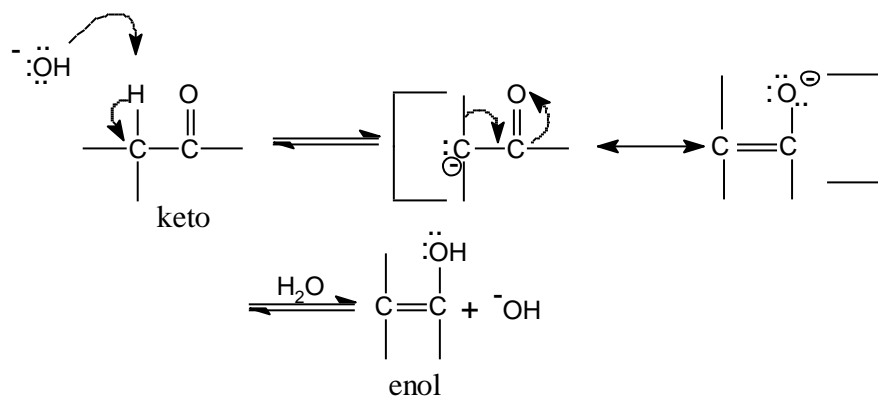
Tautomeri keto-enol pada senyawa karbonil terkatalisis oleh asam maupun basa.

- a. Katalis asam akan memprotonasi atom oksigen karbonil menghasilkan zat antara kation dan diikuti lepasnya $H\alpha$ menghasilkan bentuk enol netral.



Gambar 2. Pembentukan enol netral

- b. Katalis basa akan menyerang atom $H\alpha$ membentuk ion enolat yang terprotonasi menghasilkan enol netral. Ion enolat memiliki dua bentuk hibrida resonansi sehingga dapat terprotonasi pada atom karbon α membentuk tautomer keto, atau terprotonasi pada atom oksigen membentuk tautomer enol.



Gambar 3. Pembentukan tautomer enol

3.5 Reaksi adisi nukleofilik

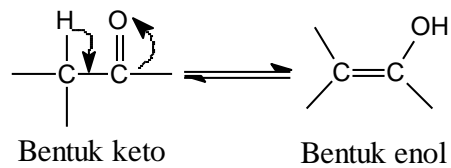
Adisi nukleofilik dapat terjadi pada ikatan rangkap C=C atau C=O (pada salah satu dari dua karbon yang bermuatan positif parsial). Halangan sterik di sekitar ikatan rangkap atau sekitar gugus karbonil dapat menyebabkan serangan tertuju pada posisi yang terintangi. Untuk aldehida biasanya yang diserang pada gugus karbonil. Nukleofilik yang sangat bersifat basa (seperti RMgX atau LiAlH₄) lebih menyukai menyerang gugus karbonil, sedangkan basa yang lebih lemah (seperti CN⁻ atau R₃NH) biasanya menyerang ikatan rangkap C=C (Fessenden dan Fessenden, 1989).

3.6 Reaksi substitusi α pada gugus karbonil

Reaksi substitusi α pada gugus karbonil terjadi pada atom karbon tepat di sebelah atom karbon karbonil, reaksi substitusi α melibatkan penggantian H α oleh gugus atau atom yang lain. Hasil reaksi ini terbentuk zat antara ion enolat.

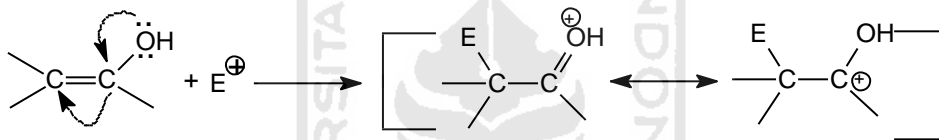
Mekanisme reaksinya adalah melalui langkah-langkah sebagai berikut:

- a. Enolisasi berkatalisis asam



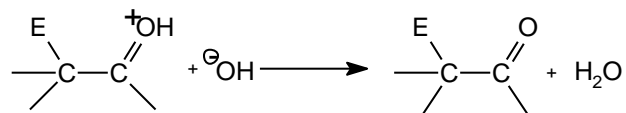
Gambar 5. Mekanisme reaksi enolisasi berkatalisis asam

- b. Reaksi enol dengan suatu elektrofil menghasilkan ikatan sigma baru antara C_{α} dengan elektrofil melalui pembentukan zat antara yang distabilkan oleh delokalisasi muatan positif.



Gambar 6. Mekanisme reaksi enol dengan suatu elektrofil

- c. Oleh pengaruh basa terjadi deprotonasi menghasilkan produk substitusi yang bersifat netral.



3.7 Reaksi kondensasi gugus karbonil

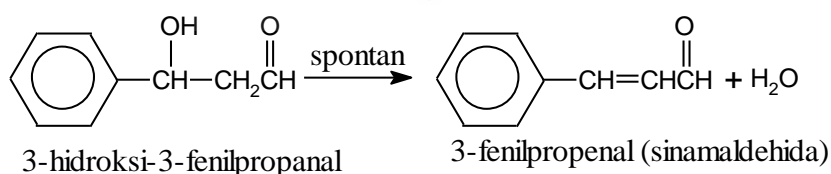
Reaksi kondensasi adalah reaksi dimana dua molekul atau lebih bergabung menjadi satu molekul yang lebih besar dengan atau tanpa hilangnya suatu molekul yang lebih kecil (seperti air) (Fessenden dan Fessenden, 1989).

Secara umum, reaksi kondensasi gugus karbonil terjadi antara dua gugus karbonil. Reaksi ini merupakan gabungan reaksi adisi nukleofilik dan substitusi α terhadap gugus karbonil. Pada reaksi adisi nukleofilik, satu senyawa karbonil bersifat sebagai donor pasangan elektron, sedangkan senyawa karbonil yang lain sebagai akseptor pasangan elektron.

3.8 Dehidrasi aldol

Suatu senyawa aldol yang terjadi pada reaksi kondensasi aldol dengan mudah mengalami dehidrasi, karena ikatan rangkap dalam produk berkonjugasi dengan gugus karbonilnya, maka suatu aldehida tak jenuh α,β dapat dengan mudah diperoleh sebagai produk suatu kondensasi aldol.

Reaksi dapat dikatalisis dengan asam maupun basa. Bila kondensasi menghasilkan suatu ikatan rangkap yang berkonjugasi dengan suatu cincin aromatik seringkali dehidrasi berlangsung secara spontan, bahkan dalam larutan basa sekalipun.

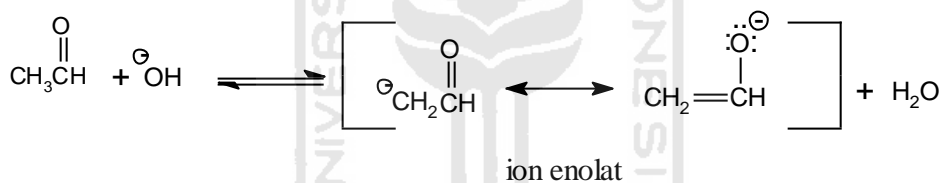


3.9 Reaksi kondensasi aldol

Pembentukan senyawa aldol terjadi bila suatu aldehida atau keton direaksikan dengan basa seperti NaOH dalam air. Ion enolat yang terjadi dapat

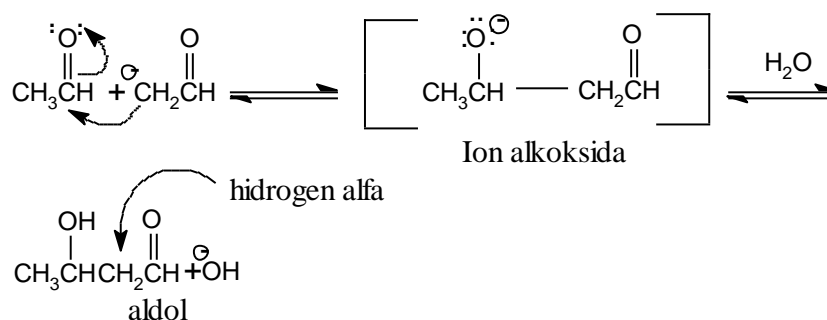
bereaksi dengan gugus karbonil dari molekul aldehida yang lain. Kata aldol berasal dari aldehida dan alkohol yang merupakan suatu aldehida β -hidroksi. Kondensasi aldol merupakan suatu reaksi di mana tidak dilepaskan suatu molekul kecil. Syarat terjadinya reaksi kondensasi aldol adalah senyawa aldehida awal harus mempunyai hidrogen alfa ($H\alpha$) sehingga aldehida ini dapat membentuk ion enolat dalam basa (Fessenden dan Fessenden, 1989). Mekanisme pembentukan kondensasi aldol adalah sebagai berikut :

- a. Jika aldehida direaksikan dengan suatu basa berair akan terbentuk ion enolat dalam konsentrasi rendah. Reaksi ini dapat balik yaitu saat ion enolat bereaksi, akan terbentuk lagi yang lain.



- b. Ion enolat bereaksi dengan suatu molekul aldehida yang lain dengan cara mengadisi pada karbon karbonil untuk membentuk suatu ion alkoksida, yang kemudian mengambil sebuah proton dari air untuk menghasilkan aldol.

Reaksinya adalah sebagai berikut :



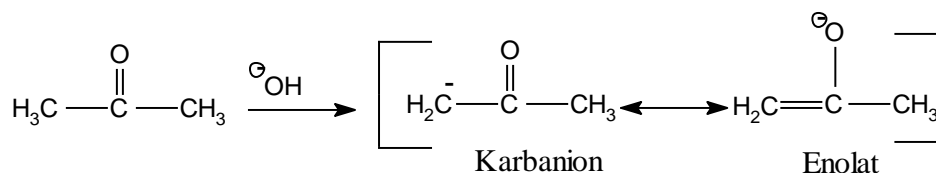
Gambar 8. Mekanisme pembentukan kondensasi aldol

Dalam suatu kondensasi aldol dapat dihasilkan dua produk yaitu aldehida atau keton β -hidroksi dan aldehida atau keton tak jenuh α,β (Fessenden dan Fessenden, 1989).

3.10 Kondensasi aldol sinamaldehida dengan aseton

Aseton merupakan keton yang memiliki H alfa sehingga dalam reaksi kondensasi aldol dengan sinamaldehida dapat bertindak sebagai nukleofil. Gugus karbonil dari aldehida pada umumnya lebih reaktif melalui adisi nukleofilik daripada gugus karbonil keton. Aseton merupakan keton simetris sehingga dapat bereaksi dengan dua ekuivalen sinamaldehida menghasilkan produk kondensasi ganda. Tahap kondensasi melibatkan pembentukan karbanion pada aseton sehingga tahap ini tidak berpengaruh pada laju reaksi. Tahap reaksi yang mungkin dipengaruhi oleh aldehida aromatis adalah tahap penyerangan karbanion aseton terhadap aldehida aromatis, tahap eliminasi atau pelepasan air dan dua tahap penggabungan aldehida aromatis.

Dalam larutan basa aseton mengalami resonansi.



Gambar 9. Resonansi aseton dalam larutan basa

Enolat ini berperan sebagai nukleofil yang dapat menyerang gugus karbonil dari sinamaldehida. Meskipun muatan negatif karbon dari karbanion dan muatan negatif oksigen dari enolat dapat berperan sebagai nukleofil, namun ikatan yang lebih kuat akan terbentuk apabila karbon berperan sebagai nukleofil. Hal ini akan menghasilkan ion alkoksida yang mengambil sebuah proton dari air untuk membentuk produk netral. Produk awal kadangkala akan terdehidrasi secara spontan membentuk α,β sistem tidak jenuh. Enolat yang terbentuk dengan hilangnya hidrogen alfa ($H\alpha$) dari aseton yang kemudian menyerang C karbonil dari sinamaldehida. Sinamalaseton akan terbentuk jika aseton dalam kondisi berlebih (Farida, 2003).



BAB IV

METODOLOGI PENELITIAN

4.1 Alat dan bahan

4.1.1 Alat :

1. Alat gelas
2. Termometer 100°C
3. Spet suntik
4. Polarimeter
5. Refraktometer ABBE
6. GC-MS QP2010S SHIMADZHU
7. Spektrometer IR, SHIMADZHU 8201 PC
8. Spektrometer ¹H NMR, JEOL JNM-MY 60

4.1.2 Bahan :

1. Minyak kayu manis cassia dari Toko Brataco Chemica Jogjakarta
2. Akuades dari LPPT UGM
3. NaOH p.a (Merck)
4. HCl 37 % p.a (Merck)
5. KOH p.a (Merck)
6. Aseton p.a (Merck)
7. Na₂SO₄ anhidrous (Merck)
8. Etanol p.a (Merck)

4.2 Cara kerja :

4.2.1 Identifikasi minyak kayu manis

Minyak kayu manis cassia dianalisis dengan menggunakan GC-MS untuk mengetahui komponen penyusun dalam minyak kayu manis cassia.

4.2.2 Uji sifat fisika

4.2.2.1 Penetapan Berat Jenis

Piknometer dibersihkan dan dikeringkan lalu ditimbang dalam keadaan kosong (a gram). Piknometer dipindahkan ke atas piring petri dan dibuka tutupnya yang berlubang (tutup ujung kapiler), lalu diisi dengan air suling melalui lubang besar (tempat termometer) kemudian piknometer direndam dalam air es. Karena pendinginan, volume zat cair akan menyusut sehingga terjadi ruangan kosong pada kedua ujungnya, air ditambahkan lagi. Tutup termometer dipasang lalu didinginkan sampai suhu 15°C. Piknometer dipindahkan lagi ke atas piring petri. Temperatur akan naik perlahan-lahan dan apabila temperatur sudah mencapai 20°C, ujung kapiler segera ditutup dengan tudung. Temperatur dibiarkan mencapai suhu kamar terlebih dahulu setelah itu bagian luar dari piknometer dikeringkan dengan lap. Piknometer dan isinya ditimbang (b gram).

Piknometer digunakan untuk menimbang minyak kayu manis dengan menggunakan cara yang sama seperti tersebut di atas (c gram) seperti persamaan:

$$\text{Bobot jenis pada } 25\text{ }^{\circ}\text{C} : \frac{c-a}{b-a}$$

4.2.2.2 Pemeriksaan indeks bias

Indeks bias diperiksa dengan menggunakan refraktometer ABBE. Refraktometer dihubungkan dengan aliran listrik, lalu lensa dibersihkan dengan aseton dan dibiarkan kering. Minyak kayu manis diteteskan pada lensa, lalu lensa ditutup. Dengan mengatur slide akan diperoleh garis batas yang jelas antara bidang yang gelap dan terang. Jika garis ini berimpit dengan titik potong dari kedua garis yang bersilangan, maka indeks bias dapat dibaca pada skala..

4.2.2.3 Penentuan putaran optik

Tabung polarimeter 100 mm yang berisi minyak kayu manis yang diperiksa ditempatkan di bawah alat pemeriksa dan diantara polariser dan analiser. Secara perlahan-lahan analiser diputar sampai setengahnya yang dapat dilihat arah rotasi ke kanan atau ke kiri berdasarkan intensitas penerangan kedua bagian bidang. Setelah arah rotasi ditentukan, dengan hati-hati analiser diatur kembali sampai didapatkan intensitas penerangan yang sama dengan kedua bagian bidang. Kemudian dengan mengamati lewat mikroskop sambil memutar tombol analiser maka garis diantara kedua bidang itu menjadi jelas dan selanjutnya dapat dibaca nilai derajat dan menitnya.

4.2.2.4 Penentuan kelarutan terhadap alkohol

Minyak kayu manis sebanyak 1 mL dimasukkan ke dalam gelas ukur yang sudah dibersihkan dan dikeringkan. Alkohol 70% ditambahkan ke dalamnya sedikit demi sedikit sambil dikocok dan diamati perubahan yang

terjadi pada setiap kali penambahan alkohol. Jika dihasilkan larutan berwarna jernih, dicatat jumlah mL alkohol yang ditambahkan.

4.2.3 Uji sifat kimia

4.2.3.1 Penentuan jumlah kadar aldehida dalam minyak kayu manis cassia

Untuk mengetahui jumlah kadar aldehida (dihitung sebagai sinamaldehida) yang terkandung dalam minyak kayu manis digunakan GC-MS.

4.2.3.2 Penetapan angka asam

Sampel minyak kayu manis sebanyak 1-2 gram dimasukkan ke dalam Erlenmeyer dan ditambahkan 50 mL alkohol 95% netral. Larutan tersebut dibubuhi batu didih dan ditutup dengan pendingin balik dan dipanaskan sampai mendidih dan dikocok untuk melarutkan asam lemaknya. Setelah kurang lebih 10 menit, larutan didinginkan dan dibubuhi beberapa tetes indikator PP 1% dan dititrasi dengan larutan KOH 0,1 N standar. Akhir titrasi tercapai bila warna merah muda yang tidak hilang selama 1 menit.

$$\text{Angka asam} = \frac{\text{mL KOH} \times \text{N KOH} \times 56,1}{\text{Berat sampel}}$$

Di mana 5,61 g/mol : Berat molekul asam (Guenther, 1987).

4.2.4 Sintesis sinamalaseton dari sinamaldehida.

Aseton sebanyak 6,40 gram dimasukkan pada labu leher tiga kapasitas 100 mL yang dilengkapi spet suntik, termometer, dan pengaduk magnet. Tempat reaksi dicelupkan dalam penangas air dan ditambahkan perlahan-lahan (sekitar 30 menit) 1 mL NaOH dari spet suntik. Kemudian ditambahkan akuades sebanyak 4 mL, dan sinamaldehida dalam minyak kayu manis cassia sebanyak 5,30 gram.

Suhu reaksi dijaga pada 25°C-30°C. Campuran diaduk selama 3 jam. Setelah pengadukan selesai, larutan ditambahkan dengan HCl 10% sampai campuran menjadi asam (pH =1-2) bila diuji dengan kertas lakmus.

Larutan dipindahkan ke dalam corong pisah sampai terbentuk dua lapisan. Lapisan atas dicuci dengan akuades, sehingga terbentuk dua lapisan lagi. Lapisan bawah dikeringkan dengan menambahkan Na₂SO₄ anhidrous lalu disaring dan ditampung dalam gelas beker, kemudian didiamkan selama 24 jam pada suhu kamar. Padatan yang diperoleh dimurnikan secara rekristalisasi dengan pelarut etanol. Produk yang diperoleh dianalisis dengan spektrometer IR, spektrometer ¹H NMR, dan GC-MS.

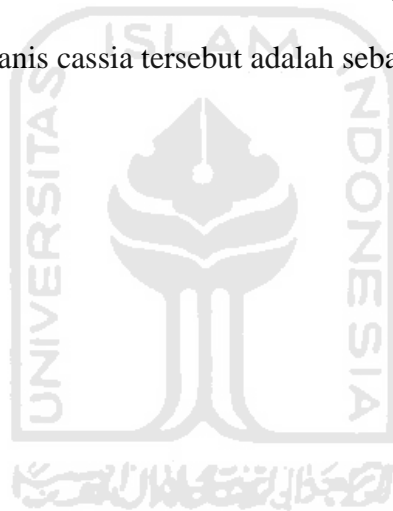


BAB V

HASIL DAN PEMBAHASAN

5.1 Identifikasi minyak kayu manis cassia

Minyak kayu manis cassia yang diperoleh dari Toko Brataco Chemica Jogjakarta dianalisis dengan menggunakan GC-MS untuk mengetahui komponen penyusun dalam minyak kayu manis cassia tersebut. Kromatogram dari minyak kayu manis cassia tersebut adalah sebagai berikut:

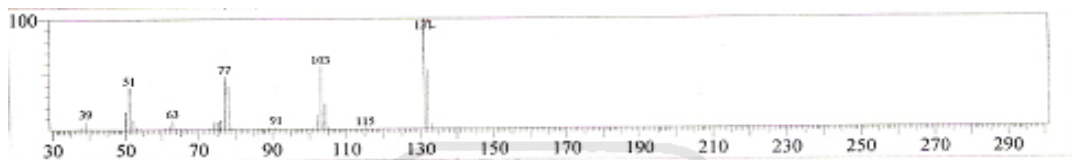


Gambar 10. Kromatogram minyak kayu manis cassia

Kromatogram yang dihasilkan menunjukkan adanya sembilan puncak, termasuk empat puncak yang diabaikan dengan persentase kurang dari 0,4%. Puncak ke dua dengan waktu retensi 14,124 menit dengan persentase 94,02%. Puncak ke tiga pada waktu retensi 14,56 menit dengan persentase 0,43%. Puncak ke empat pada waktu retensi 15,06 menit dengan persentase 0,42%. Puncak ke

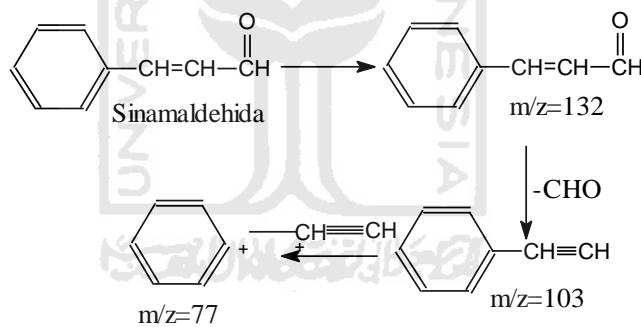
lima pada waktu retensi 15,34 menit dengan persentase 0,51%. Puncak ke tujuh pada waktu retensi 16,63 menit dengan persentase 3,82%.

Puncak kedua diperkirakan adalah sinamaldehida, berdasarkan pada spektrum massa yang menghasilkan puncak ion molekular (M) pada $m/z=132$, yang sesuai dengan berat molekul sinamaldehida. Puncak pada $m/z=103$ merupakan hasil fragmentasi sinamaldehida yang berasal dari lepasnya gugus -CHO.



Gambar 11. Spektrum Massa Sinamaldehida

Fragmentasi yang terjadi pada sinamaldehida adalah sebagai berikut:



Gambar 12. Fragmentasi sinamaldehida

Sinamaldehida berupa cairan berwarna kuning, mempunyai bau yang kuat, dan tidak larut dalam petroleum eter.

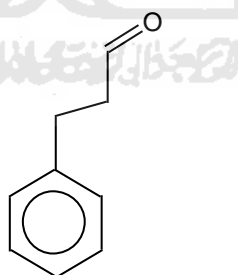
Gildemeister dan Hoffmann (Guenther, 1987) melaporkan sifat-sifat sinamaldehida sebagai berikut :

Tabel 3. Sifat fisika-kimia sinamaldehyda

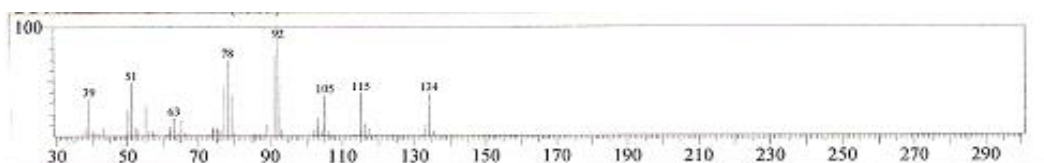
Titik lebur	-7,5°C
Titik didih	252°C/760 mmHg
Titik didih	128-130°C/20 mmHg
Indeks bias pada 20°C	1,6194
Indeks bias pada 16,7°C	1,6235
Berat jenis	1,1102 gr/mL

Sinamaldehyda apabila dibiarkan di udara terbuka akan berubah menjadi asam sinamat ($C_6H_5CH=CHCOOH$) dan kemudian menjadi benzaldehyda (C_6H_5CHO), selanjutnya terbentuk asam benzoat (C_6H_5COOH).

Puncak ke tiga diperkirakan adalah benzenepropanal, dengan struktur sebagai berikut:

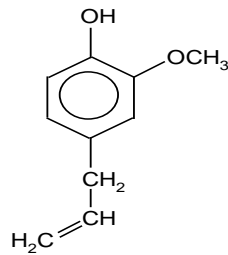


Gambar 13. Struktur benzenepropanal

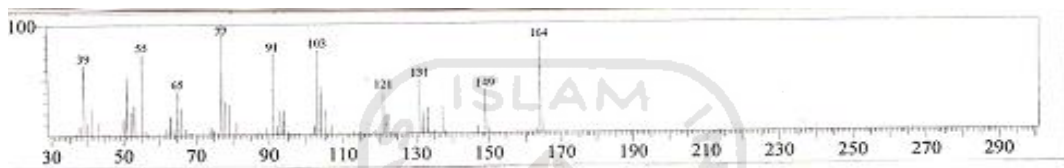


Gambar 14. Spektrum massa benzenepropanal

Puncak ke empat diperkirakan adalah 1,2,3-propanetriol. Puncak ke lima diperkirakan adalah eugenol.



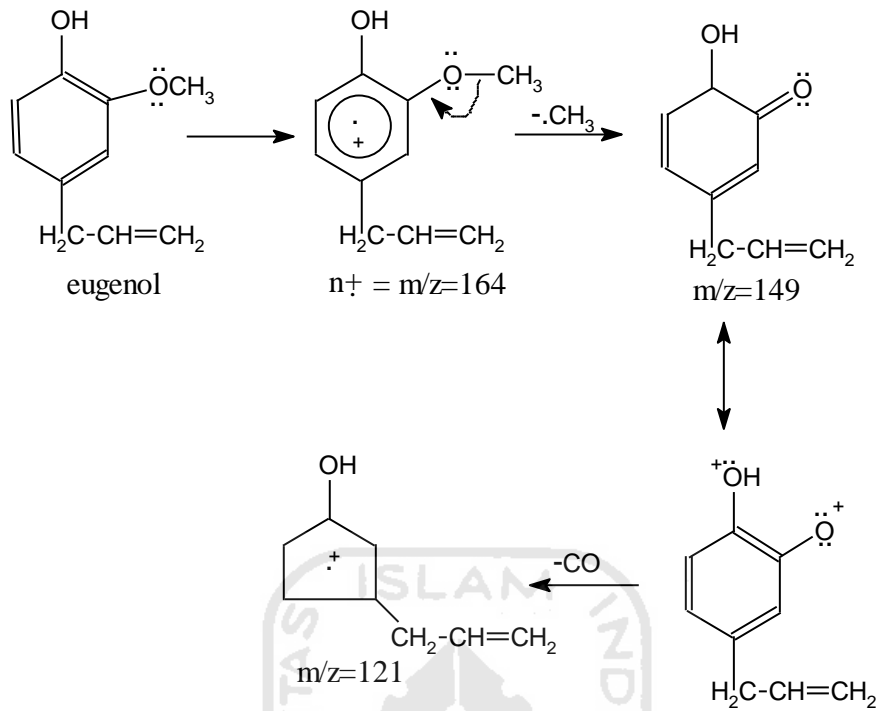
Gambar 15. Struktur eugenol



Gambar 16. Spektrum massa eugenol

Puncak ion molekul pada $m/z = 164$ sesuai dengan berat molekul eugenol. Pola fragmentasi eugenol dapat dijelaskan sebagai berikut, pemecahan pertama terjadi pada ikatan O-CH₃ yang menghasilkan fragmen pada $m/z = 149$ yang kemudian terurai lebih lanjut. Pemecahan selanjutnya adalah lepasnya CO yang menghasilkan puncak pada $m/z = 121$. Pola fragmentasi yang terjadi mirip dengan pola fragmentasi eugenol hasil penelitian Hardjono (2004).

Pola fragmentasinya adalah sebagai berikut:



Gambar 17. Pola Fragmentasi Eugenol

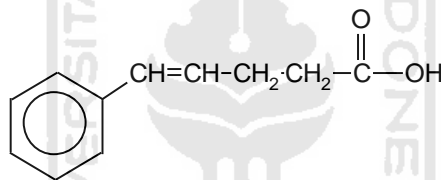
Eugenol mudah menguap pada suhu kamar berupa cairan tak berwarna, berwarna agak kekuningan, mempunyai rasa getir, jika kena kulit seperti terbakar. Eugenol mudah larut dalam pelarut organik seperti eter, kloroform, alkohol, dan asam asetat glasial, tidak larut dalam air.

Dalam bukunya Guenther (1987) menerangkan bahwa Gildmeister dan Hoffmann melaporkan sifat-sifat eugenol sebagai berikut :

Tabel 4. Sifat fisika-kimia eugenol

Titikdidih	253-254°C
Titik lebur	-9,2°C
Berat jenis	1,0664 gr/mL
Indeks bias	1,5410
Warna cairan	Kuning jernih

Puncak ke tujuh diperkirakan adalah sinamil asetat dengan struktur sebagai berikut :



Gambar 18. Struktur sinamil asetat

5.2 Uji sifat fisika dan sifat kimia minyak kayu manis cassia

5.2.1 Pengujian sifat fisika

5.2.1.1. Berat jenis

Berat jenis dari minyak kayu manis diukur dengan menggunakan piknometer. Piknometer yang telah dibersihkan ditimbang sebagai berat kosong, kemudian piknometer diisi dengan akuades lalu didinginkan dengan menggunakan es batu hingga suhu 15°C setelah mencapai suhu 15°C piknometer diangkat dan dibiarkan hingga mencapai suhu ruang (25°C). Piknometer beserta isinya ditimbang (maka akan didapat berat air). Hal

serupa juga dilakukan untuk sampel minyak kayu manis. Berat jenis minyak dipengaruhi oleh ukuran dan lama penyulingan. Bahan berukuran kecil menghasilkan berat jenis minyak yang semakin besar. Nilai berat jenis minyak ditentukan oleh komponen kimia yang terkandung didalamnya. Semakin tinggi fraksi berat maka berat jenis semakin tinggi. Pada waktu penyulingan, penetrasi uap pada bahan berukuran kecil berlangsung lebih mudah karena jaringannya lebih terbuka sehingga jumlah uap air panas yang kontak dengan minyak lebih banyak. Kondisi tersebut mengakibatkan komponen fraksi berat, minyaknya lebih mudah dan cepat diuapkan (Sumangat, 2003). Pada minyak kayu manis cassia yang dianalisis komponen fraksi berat (termasuk sinamaldehida) tinggi. Nilai berat jenis dari Minyak kayu manis cassia adalah 1,040. Nilai berat jenis sesuai dengan nilai berat jenis yang ditetapkan oleh Fritzsche Brother Inc. New York yaitu antara 1,039-1,056.

Tabel 5. Perbandingan berat jenis minyak kayu manis cassia

Berat jenis sampel	Berat jenis standar
1,040	1,039-1,056

5.2.1.2. Indeks bias.

Penentuan indeks bias dilakukan dengan menggunakan alat refraktometer ABBE yang dilakukan pada suhu ruang yaitu 25°C. Sebelum digunakan lensa dibersihkan dengan menggunakan aseton dan dilap sampai kering. Minyak kayu manis diteteskan pada lensa, lalu ditutup. Dengan

mengatur slide akan diperoleh garis batas yang jelas antara bidang yang gelap dan terang. Jika garis berimpit dengan titik potong dari dua garis bersilangan maka indeks bias dapat dibaca pada skala. Perlakuan ukuran bahan dan lama penyulingan berpengaruh terhadap nilai indeks bias. Semakin kecil ukuran bahan, maka nilai indeks bias minyaknya semakin besar. Hal ini disebabkan karena penguapan minyak dari bahan berukuran kecil berlangsung lebih mudah sehingga fraksi berat minyaknya lebih banyak terkandung dalam minyak, yang mengakibatkan kerapatan molekul minyak lebih tinggi dan sinar yang menembus minyak sukar diteruskan. Semakin sukar sinar diteruskan dalam suatu medium (minyak) maka nilai indeks bias minyak tersebut semakin tinggi. Sebagian besar komponen minyak kayu manis cassia yang dianalisis terdiri atas kelompok senyawa terpen-o atau terpenoid (terpen yang mengandung unsur-unsur lain disamping C dan H) yaitu sinamaldehyda, eugenol, sinamil asetat, dan benzenepropanal yang mempunyai berat molekul dan kerapatan lebih tinggi dibanding kelompok senyawa terpen, tetapi mudah larut dalam air (Sumangat, 2003). Nilai indeks bias minyak kayu manis cassia yang dianalisis pada 25 °C adalah sebesar 1,602. Nilai indeks bias ini sesuai dengan nilai indeks bias pada 25°C yang ditetapkan oleh Fritzsche Brother Inc. New York yaitu antara 1,6005 sampai 1,6106.

Tabel 6. Perbandingan indeks bias minyak kayu manis cassia

Indeks bias sampel	Indeks bias standar
1,602	1,6045-1,6135

5.2.1.3 Putaran optik

Tabung polarimeter 100 mm yang berisi minyak kayu manis yang diperiksa ditempatkan di bawah alat pemeriksa dan diantara polariser dan analiser. Secara perlahan-lahan analiser diputar sampai setengahnya yang dapat dilihat arah rotasi ke kanan atau ke kiri berdasarkan intensitas penerangan kedua bagian bidang. Setelah arah rotasi ditentukan, dengan hati-hati analiser diatur kembali sampai didapatkan intensitas penerangan yang sama dengan kedua bagian bidang. Kemudian dengan mengamati lewat mikroskop sambil memutar tombol analiser maka garis diantara kedua bidang itu menjadi jelas dan selanjutnya dapat dibaca nilai derajatnya. Ukuran bahan berpengaruh terhadap nilai putaran optik minyak. Putaran optik tergantung pada jenis dan konsentrasi senyawa, panjang jalan yang ditempuh sinar melalui senyawa tersebut dan suhu pengukuran (Guenther,1987). Besar putaran optik minyak merupakan gabungan nilai putaran optik senyawa penyusunnya. Penyulingan bahan berukuran kecil akan menghasilkan minyak yang komponen senyawa penyusunnya lebih banyak (lengkap) dibanding dengan bahan ukuran besar, sehingga putaran optik yang terukur adalah putaran optik dari gabungan (interaksi) senyawa-senyawa yang biasanya lebih kecil dibanding putaran optik gabungan senyawa yang kurang lengkap (sedikit) yang dihasilkan bahan berukuran besar (Sumangat, 2003). Nilai putaran optik minyak kayu

manis cassia +30,05, yang berarti memutar bidang polarisasi cahaya kekanan.

Tabel 7. Perbandingan putaran optik minyak kayu manis cassia

Putaran optik sampel	Putaran optik standar
+30,05	-40°- +30°

Nilai ini sedikit lebih tinggi dari nilai putaran optik yang ditetapkan oleh Fritzsche Brother Inc. New York yaitu -40° sampai +30°. Ini terjadi karena tidak semua jenis komponen yang terdapat dalam minyak kayu manis cassia yang dianalisis terungkap, yang mengakibatkan nilai putaran optik sedikit lebih tinggi.

5.2.1.4 Kelarutan dalam alkohol

Selama minyak atsiri hanya sedikit larut atau tidak larut dalam air dan dapat larut dalam alkohol adalah mungkin untuk menetapkan jumlah volume yang larut dalam volume tertentu dari alkohol. Penetapan ini merupakan pengamatan langsung dari minyak atsiri dan alkohol. Pemalsuan dengan bahan yang tidak larut dalam alkohol praktis akan segera dapat dilihat. Misalnya pemalsuan minyak sitronella, yang mana aslinya larut dalam alkohol 70% dengan adanya sejumlah petroleum akan menjadi kurang kelarutannya pada alkohol 70% ini, dan campuran ini akan terpisah. Minyak kayu manis tidak larut dalam air dan dapat larut dalam alkohol, sehingga kelarutan dalam volume alkohol dapat ditetapkan, yaitu alkohol 70% ditambahkan pada 1 mL minyak kayu manis dalam gelas ukur sedikit demi sedikit sambil dikocok. Pada penambahan 1 mL alkohol 70% tidak

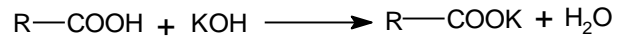
terjadi perubahan, kemudian ditambahkan kembali 1 mL alkohol 70% sambil dikocok. Pada penambahan ini minyak kayu manis berubah jernih. Ini menandakan bahwa minyak kayu manis cassia larut dalam 2 volume larutan alkohol 70%. Tingkat kelarutan minyak dalam alkohol dipengaruhi oleh jenis dan konsentrasi senyawa yang dikandungnya. Menurut Heath (1978), minyak atsiri yang konsentrasi senyawa terpenya tinggi sukar larut. Sedangkan yang banyak mengandung senyawa terpen-o atau terpenoid (terpen yang mengandung unsur-unsur lain disamping C dan H) mudah larut dalam alkohol. Bahan yang berukuran lebih besar lebih sukar larut daripada bahan yang berukuran lebih kecil. Bahan yang berukuran lebih besar lebih sukar diuapkan minyak atsirinya sehingga senyawa fraksi berat dalam minyak akan terpolimerisasi akibat pengaruh panas terus menerus dalam penyulingan dan polimer yang terbentuk tidak dapat diuapkan. Kondisi tersebut mengakibatkan komposisi terpen-o atau terpenoid dalam minyaknya lebih rendah sehingga minyaknya sukar larut dalam alkohol. Pada minyak kayu manis cassia yang dianalisis kandungan senyawa terpen-o atau terpenoid tinggi, yaitu sinamaldehida, eugenol, benzenopropanal, dan sinamil asetat, sehingga minyak kayu manis cassia yang dianalisis mudah larut dalam alkohol 70%.

5.2.2 Pengujian sifat kimia

5.2.2.1 Penentuan angka asam

Angka asam adalah jumlah milligram KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam-asam lemak bebas dari satu gram minyak atau lemak.

Angka asam dipergunakan untuk mengukur jumlah asam lemak bebas yang terdapat dalam minyak atau lemak (Guenther, 1987).



Angka asam dari minyak kayu manis cassia adalah sebesar 6,73. Hal ini sesuai dengan angka asam yang ditetapkan oleh Fritzsche Brother Inc., New York pada minyak kayu manis cassia, yaitu berkisar antara 6 sampai 15. Untuk menentukan kualitas minyak atau lemak dari suatu angka asam adalah semakin tinggi angka asam maka semakin rendah mutu minyak atau lemak tersebut, begitu juga sebaliknya jika angka asam kecil maka dapat dikatakan mutu minyak atau lemak tersebut bagus. Dengan angka asam yang rendah kemungkinan terjadi hidrolisis sangatlah kecil.

Jika asam lemak bebas yang terdapat dalam minyak atau lemak dalam jumlah yang besar maka akan menaikkan keasaman dari minyak atau lemak, karena suasana asam tersebut minyak atau lemak akan mudah mengalami hidrolisis dan akan mengurangi kualitas minyak. Besarnya angka asam tergantung dari kemurnian dan umur dari minyak atau lemak tadi.

Tabel 8. Perbandingan angka asam minyak kayu manis cassia

Angka asam sampel	Angka asam standar
6,73	6-15

Pada minyak kayu manis cassia yang dianalisis kandungan sinamil asetat tinggi, sehingga dapat menghambat terbentuknya asam sinamat dari

sinamaldehyda karena sinamil asetat merupakan pengawet alamiah dalam minyak kayu manis. Ini menyebabkan angka asam dari minyak kayu manis cassia yang dianalisis rendah.

5.2.2.2 Kadar komponen dalam minyak kayu manis

Minyak kayu manis cassia yang dianalisis dengan GC-MS menunjukkan bahwa komponen utama yang terdapat dalam minyak kayu manis cassia adalah sinamaldehyda yaitu dengan persentase 94,02%. Dalam bukunya Guenther (1987) menerangkan bahwa dalam minyak kayu manis cassia kandungan sinamaldehyda tidak kurang dari 80%, yaitu berkisar antara 88% sampai 99%. Persentase eugenol dalam minyak kayu manis cassia kandungan eugenolnya hanya 0,51%. Pada minyak kayu manis cassia, kandungan eugenol yang sedikit tidak bisa untuk menentukan berasal dari bagian apakah minyak tersebut disuling, karena pada kayu manis cassia minyak yang berasal dari kulit dan daun memiliki komposisi kimia yang identik. Berbeda dengan minyak kulit kayu manis Ceylon yang apabila kandungan eugenolnya sedikit berarti minyak tersebut memang berasal dari kulitnya tidak dicampur dengan ranting-ranting yang dekat dengan daun atau bahkan daunnya, karena ranting-ranting yang dekat dengan daun dan daun kayu manis Ceylon sendiri kandungan eugenolnya tinggi. Persentase sinamil asetat dalam minyak kayu manis cassia adalah 3,82%. Dari analisis dengan menggunakan GC-MS, tidak terdeteksi adanya asam sinamat. Kemungkinan asam sinamat terdapat dalam jumlah yang sangat kecil sekali. Asam sinamat mudah sekali terbentuk dari autooksidasi sinamaldehyda yang

merupakan konstituen minyak, terutama minyak kayu manis cassia yang telah lama disimpan. Ahli kimia Scimmel dan Co menerangkan rendahnya kadar asam ini dihambat oleh adanya sinamil asetat dalam minyak alamiah, yang berfungsi sebagai zat pengawet yang sangat efisien. Para peneliti tersebut pernah membiarkan contoh minyak kayu manis cassia yang sangat lama (kadar aldehid 77,7%) terkena panas, udara, dan cahaya selama satu tahun, dan menemukan bahwa pada kondisi tersebut kadar asam sinamat bebas (pada mulanya 0,7%) meningkat menjadi hanya mencapai 8,5%, sedangkan sinamaldehida murni pada kondisi yang sama, berubah seluruhnya menjadi asam sinamat bebas. Benzenepropanal terdapat dalam minyak kayu manis cassia yang dianalisis dengan persentase 0,43%, dan 1,2,3-propanetriol dengan persentase 0,42%.

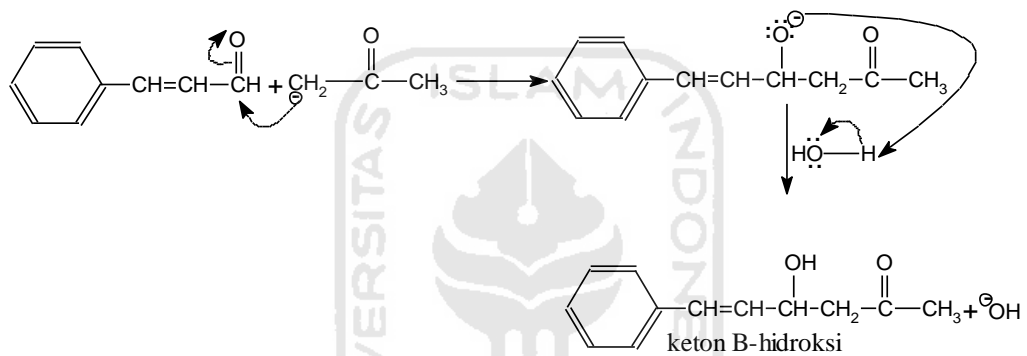
5.3 Sintesis sinamalaseton dari sinamaldehida

Sintesis sinamalaseton menggunakan sinamaldehida dalam minyak kayu manis cassia. Sinamaldehida tidak diisolasi terlebih dahulu karena kandungan sinamaldehida pada minyak kayu manis cassia yang dianalisis cukup tinggi, yaitu 94,02 %.

Sintesis sinamalaseton dilakukan melalui reaksi kondensasi aldol antara sinamaldehida dan aseton. Sebanyak 6,40 gram aseton dimasukkan dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan termometer dan spet suntik. Kemudian dibasakan dengan 1 mL NaOH 10 %. Penambahan NaOH dilakukan secara perlahan-lahan bertetes-tetes selama 30 menit agar reaksi pembentukan ion enolat berlangsung sempurna. Adanya basa NaOH akan menyebabkan aseton yang memiliki hidrogen alfa ($H\alpha$) dikonversi menjadi ion enolat.

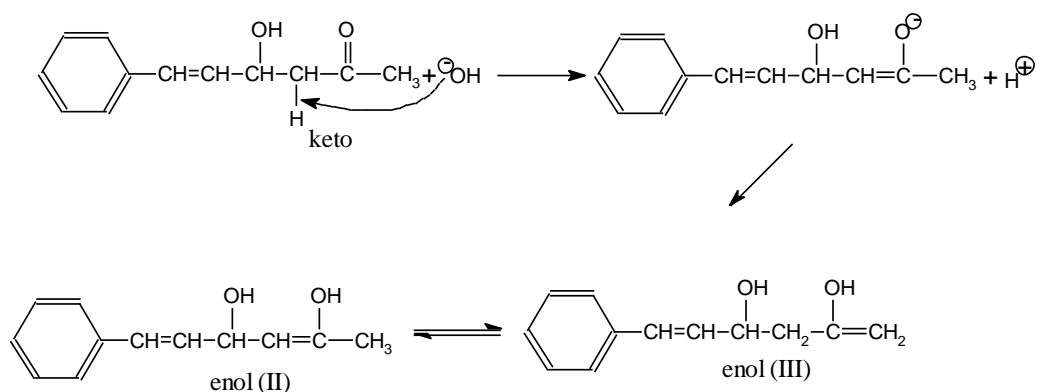


Pada reaksi kondensasi ini, ion enolat berperan sebagai nukleofil yang akan menyerang gugus karbonil sinamaldehida menghasilkan suatu keton β-hidroksi yang bersifat netral. Setelah itu ditambah dengan sinamaldehida sebanyak 5,30 gram dan akuades.

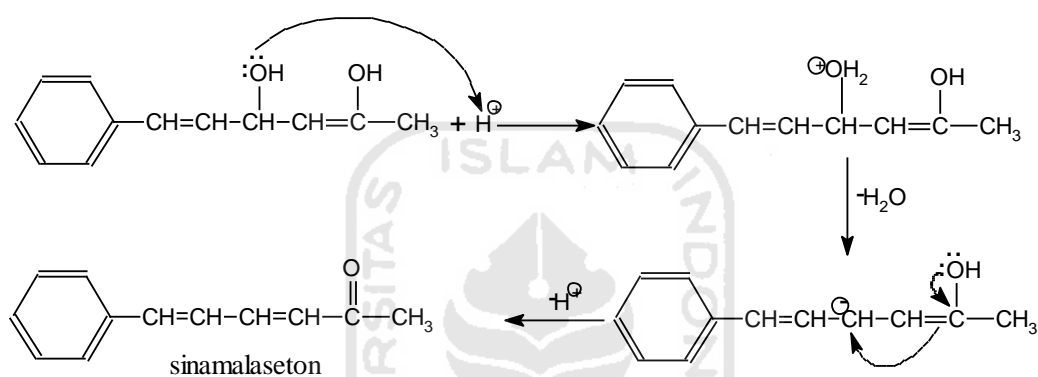


Untuk menyempurnakan reaksi yang terjadi larutan diaduk selama 3 jam pada suhu 25°C-30°C. Keton β-hidroksi ini mengalami tautomerisasi dan terjadi kesetimbangan keto-enol.

Reaksi kesetimbangan yang terjadi adalah:

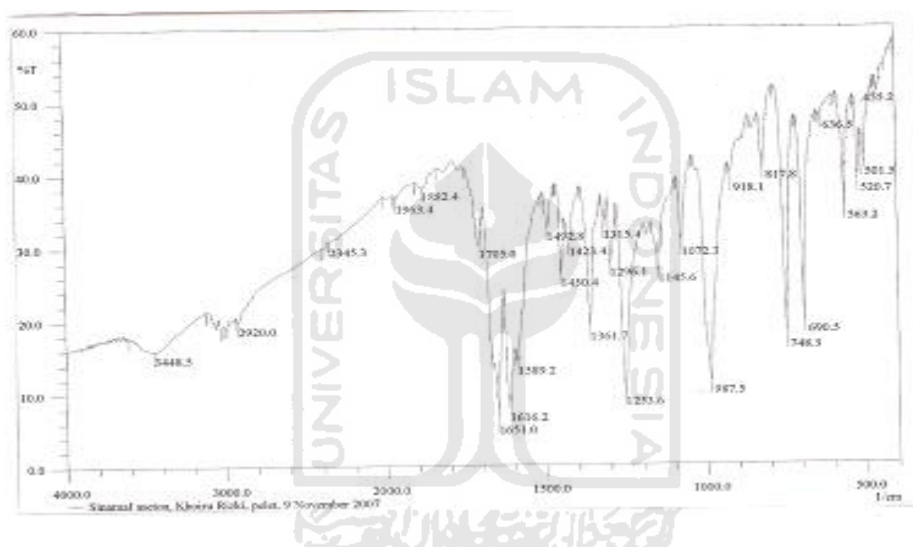


Campuran yang telah diaduk ditambah dengan HCl 10% secara bertetes-tetes sampai pH larutan menjadi asam (pH=1-2). Adanya katalis asam ini akan menyebabkan bentuk keto (I) cenderung menjadi enol (II). Gugus hidroksi pada bentuk enol tersebut terprotonasi dan diikuti lepasnya molekul air sehingga dihasilkan suatu keton tidak jenuh α , β atau enon terkonjugasi yaitu sinamalaseton. Jadi dehidrasi yang terjadi berlangsung dalam suasana asam.



Larutan dipindahkan ke dalam corong pisah dan didiamkan selama beberapa jam sampai terbentuk dua lapisan, lalu dipisahkan dengan cara ekstraksi. Lapisan atas dicuci dengan akuades dan didiamkan selama beberapa jam, sehingga terbentuk lagi dua lapisan. Lapisan bawah diambil dan dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrous untuk menyerap air yang masih tersisa, kemudian didiamkan dalam suhu kamar selama 24 jam sehingga terbentuk padatan yang berwarna kuning. Pemurnian dilakukan dengan menggunakan etanol sebagai pelarut. Hasilnya yaitu kristal berwarna kuning dengan berat 2,7 gram (rendemen 46%) dengan titik lebur $58^\circ\text{C}-59^\circ\text{C}$. Untuk mengetahui bahwa kristal yang dihasilkan adalah sinamalaseton maka kristal dianalisis dengan spektroskopi IR, $^1\text{H NMR}$ dan GC-MS.

Hasil spektra IR adalah sebagai berikut :



Gambar 19. Spektra IR Sinamalaseton

Tabel 9. Interpretasi spektra IR

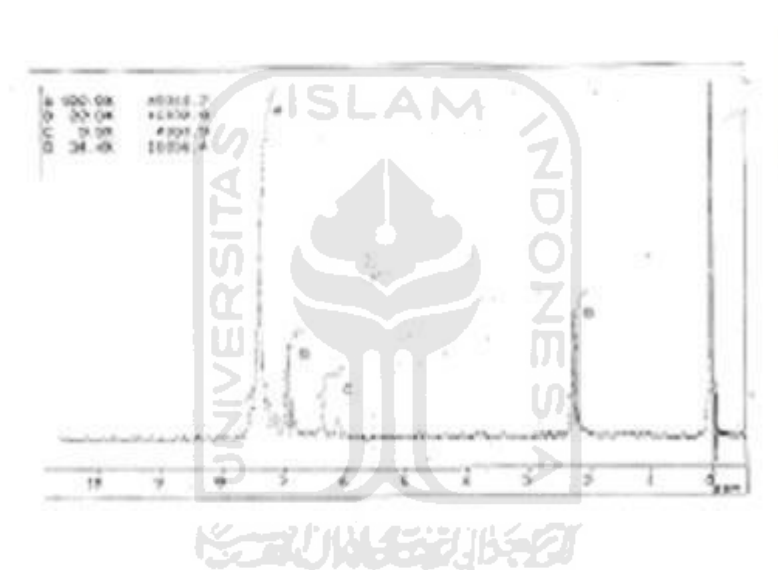
No.	Gugus fungsi	Daerah serapan (cm^{-1})
1.	C=O terkonjugasi	Sekitar 1650 cm^{-1}
2.	-CH senyawa aromatis	Sekitar $3100\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$
3.	-C=C- senyawa aromatis	Sekitar 1600 cm^{-1}
4.	Senyawa aromatis monosubstitusi	2 puncak pada daerah sekitar $690\text{-}770 \text{ cm}^{-1}$
5.	-C-C- aromatis	4 puncak pada daerah sekitar $1450\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$

6.	-OH dari asam karboksilat	Sekitar 3300 cm ⁻¹
7.	-CH ₂	Sekitar 1450 cm ⁻¹
8.	=CH alkena	Sekitar 3100-3000 cm ⁻¹
9.	-C=C- alkena	Sekitar 1650 cm ⁻¹

Adanya gugus C=O pada serapan 1600 cm⁻¹, menunjukkan gugus C=O terkonjugasi dengan suatu ikatan rangkap sehingga letak serapan bergeser ke frekuensi yang sedikit lebih rendah dari 1700 cm⁻¹. Adanya senyawa aromatis ditunjukkan dengan adanya serapan yang lemah sekitar 3100-3000 cm⁻¹. Pita serapan pada daerah sekitar 1600 cm⁻¹ yaitu serapan pada 1616.2 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan -C=C- pada senyawa aromatis. Senyawa aromatis monosubstitusi ditunjukkan dengan munculnya 2 puncak pada serapan sekitar 690-770 cm⁻¹, yaitu 690.5 cm⁻¹ dan 748.3 cm⁻¹. Ikatan -C-C- dari senyawa aromatis ditunjukkan dengan munculnya 4 puncak pada daerah serapan sekitar 1450 cm⁻¹-1600 cm⁻¹, yaitu pada serapan 1450.4 cm⁻¹, 1492.8 cm⁻¹, 1589.2 cm⁻¹, dan 1616.2 cm⁻¹. Serapan pada daerah sekitar 3300 cm⁻¹ menunjukkan adanya serapan dari gugus -OH dari asam karboksilat dan serapan pada daerah 1450 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus CH₂. Serapan OH dan CH₂ dimungkinkan berasal dari sinamil asetat. Adanya serapan gugus =C-H alkena ditunjukkan adanya serapan pada daerah sekitar 3100 cm⁻¹-3000 cm⁻¹. Adanya serapan dari gugus -C=C- ditunjukkan dengan munculnya serapan pada daerah sekitar 1650 cm⁻¹ yaitu 1651.0 cm⁻¹. Spektra IR yang dihasilkan menunjukkan adanya gugus-gugus fungsi yang terdapat dalam senyawa sinamalaseton. Adanya serapan dari gugus-

gugus fungsi selain gugus fungsi yang terdapat pada sinamalaseton diperkirakan adalah serapan dari gugus-gugus fungsi yang berasal dari komponen minyak kayu manis cassia selain sinamaldehida, karena sinamaldehida yang disintesis masih bercampur dengan komponen-komponen lain yang terdapat dalam minyak kayu manis cassia.

Hasil spektra ^1H NMR adalah sebagai berikut :



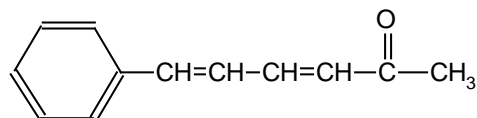
Gambar 20. Spektra ^1H NMR sinamalaseton

Tabel 10. Interpretasi spektra ^1H NMR

Sinyal	Pergeseran kimia (ppm)	Jenis Serapan	Jumlah dan kedudukan atom H
A	7,2-7,5	Singlet	5 H dari benzene
B	6,9-7	Singlet	3 H dari -CH=CH-CH=
C	6,67-6,3	Singlet	1 H dari =CHCO
D	2,35	Singlet	3 H -CH ₃

Berdasarkan hasil analisis spektra IR dan spektra ^1H NMR di atas maka dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil kondensasi aldol tersebut diperkirakan adalah sinamalaseton.

Dengan struktur sebagai berikut :



Gambar 21. Struktur sinamalaseton

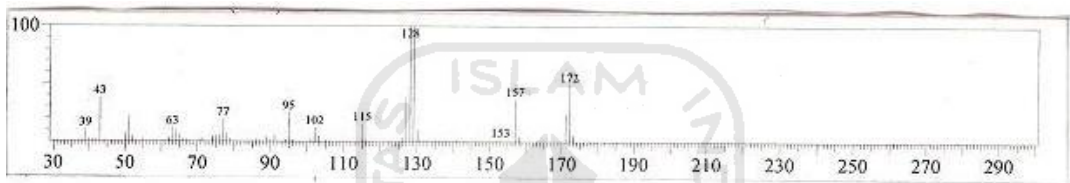
Untuk mengetahui bahwa senyawa yang dianalisis adalah sinamalaseton maka dilakukan analisis dengan menggunakan GC-MS.

Kromatogram yang dihasilkan adalah sebagai berikut :



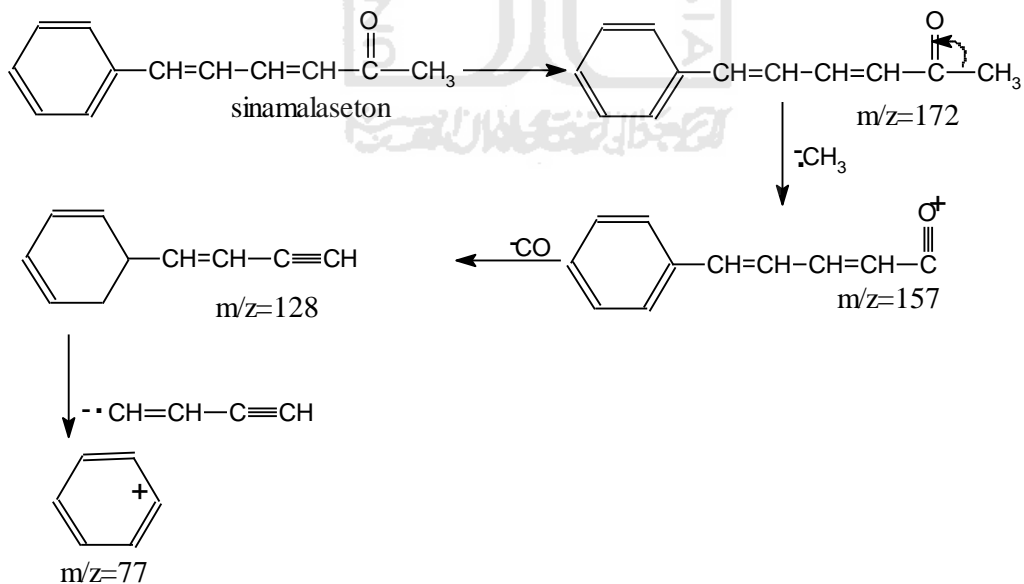
Gambar 22. Kromatogram sinamalaseton

Kromatogram yang dihasilkan menunjukkan adanya empat puncak. Puncak ke empat dengan waktu retensi 15,996 menit dengan persentase 96,12% diperkirakan adalah sinamalaseton. Berdasarkan pada spektrum massa yang menghasilkan puncak ion molekuler (M) pada $m/z=172$ yang sesuai dengan berat molekul sinamalaseton. Puncak dasar (base peak) pada $m/z=128$ merupakan hasil fragmentasi sinamalaseton yang berasal dari COCH_3 .



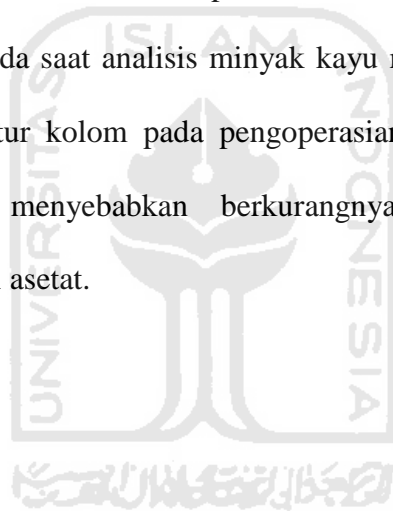
Gambar 23. Spektrum massa sinamalaseton

Fragmentasi sinamalaseton adalah sebagai berikut :



Gambar 24. Fragmentasi sinamalaseton

Puncak pertama adalah sinamaldehyda dengan waktu retensi 9,979 menit dan persentase 1,81%. Ini menunjukkan bahwa sinamaldehyda tidak habis bereaksi dalam sintesis ini. Puncak ke dua adalah sinamil asetat dengan waktu retensi 12,882 menit dan persentase 0,62%. Puncak ke tiga dengan waktu retensi 14,997 menit diperkirakan adalah senyawa hasil samping dari reaksi kondensasi aldol sinamaldehyda dengan aseton. Waktu retensi sinamaldehyda dan sinamil asetat berbeda dengan waktu retensi pada saat analisis awal minyak kayu manis cassia. Hal ini disebabkan karena perbedaan temperatur kolom pada pengoperasian GC-MS pada saat analisis minyak kayu manis cassia dan analisis sinamalaseton. Temperatur kolom pada pengoperasian GC-MS sinamalaseton lebih tinggi sehingga menyebabkan berkurangnya waktu retensi pada sinamaldehyda dan sinamil asetat.



BAB VI

PENUTUP

6.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil dan pembahasan yang telah dipaparkan maka dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut :

1. Komponen yang terkandung dalam minyak kayu manis cassia dari adalah sinamaldehyda 94,02%, benzenepropanal 0,43%, eugenol 0,51%, sinamil asetat 3,82% dan 1,2,3-Propanetriol 0,42%.
2. Hasil pengujian sifat fisika dan sifat kimia minyak kayu manis cassia meliputi :

Tabel 10. Sifat fisika-kimia minyak kayu manis cassia dari Toko Brataco
Chemica Jogjakarta

Berat jenis pada 25°C	1,040
Indeks bias pada 25°C	1,602
Putaran optik pada 25°C	30,05°
Kelarutan dalam alkohol 70%	Larut dalam 2 volume alkohol 70 %
Angka asam	6,73
Kadar komponen aldehida (dihitung sebagai sinamaldehyda)	Sinamaldehyda 94,02%

3. Sinamalaseton dihasilkan dari reaksi kondensasi aldol antara sinamaldehyda dengan aseton yang berlebih. Dihasilkan rendemen

46% dengan kemurnian 96,12%, berupa kristal berwarna kuning, dan titik lebur 58 °C-59 °C.

6.2 Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut tentang sintesis turunan sinamaldehida yang lain dari minyak kayu manis cassia untuk meningkatkan nilai ekonominya.



DAFTAR PUSTAKA

- Darminto, 1999, *Mempelajari Reaksi Kondensasi Aldol Pada Veratraldehida dan Aseton*, Skripsi Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada, Jogjakarta
- Farida, H., 2003, *Mempelajari Reaksi Aldol Kondensasi Sinamaldehida Dengan Aseton Melalui Sintesis Sinamaseton*, Skripsi, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada, Jogjakarta
- Fessenden dan Fessenden, 1989, *Kimia Organik*, Jilid I, Penerbit Erlangga, Surabaya
- Fessenden dan Fessenden, 1985, *Kimia Organik*, Jilid II, Penerbit Erlangga, Surabaya
- Furniss, B. S., AJ. Hammoford, P. W. G. Smith and A. R. Tatchel, 1989, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, edisi 5, John Willey and Son, New York
- Guenther, E., 1987, *Minyak Atsiri*, diterjemah oleh S. Ketaren, Jilid I, Universitas Indonesia, Jakarta
- Heath, H.B., 1978. *Flavor Technology: Profiles, Product, Application*, The AVI Publishing Co., Inc., Wesport
- Halim, F., 1994, *Isolasi dan Identifikasi Penyusun Minyak Daun dan Ranting Kayu Manis Cinnamomum Burmanni BL dengan KG.SM*, Skripsi, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada, Jogjakarta
- Rismunandar dan Paimin, Farry B., 2001, *Kayu Manis : Budidaya dan Pengolahan*, Edisi revisi, Penebar swadaya, Jakarta
- Rismunandar, 1990, *Destilasi Minyak Kayu Manis*, Penebar Swadaya, Jakarta
- Rustamsyah, 1982, *Isolasi Sinnamonaldehyd dari Minyak kayu Manis (Cassiavera) dan Pembuatan Derivat-derivatnya*, Skripsi, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada, Jogjakarta
- Sastrohamidjojo, H., 2004, *Kimia Minyak atsiri*, Gadjah Mada Press, Jogjakarta

- Sedyasti, T.Q., 2002, *Pengaruh Gugus Metoksi Pada Reaksi Kondensasi Aldol Veratraldehida dan Anisaldehida Menggunakan Aseton*, Skripsi, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada, Jogjakarta
- Sukandar, Erlin Y., Suganda, AG dan Muslikhati., 1999, *Efek Minyak Atsiri Kulit Kayu dan Daun Cinnamomum Burmanni Terhadap Bakteri dan Fungi*, Jurnal, Majalah Farmasi Indonesia, Volume 10, No 1
- Sumangat, Djajeng, 2003, *Pengaruh Ukuran dan Susunan Bahan Baku Serta Lama Penyulingan Terhadap Rendemen dan Mutu Minyak Kayu Manis Srilangka (Cinnamomum Zeylanicum)*, Buletin TRO Volume XIV No. I
- Ulfah, Maria., 2002, *Minyak Essensial : Pengganti Antibiotika ?*, IPTEK, Harian Kompas, 26 Agustus 2002
- Wahyuningsih, 1996, *Mempelajari Reaksi Aldol Kondensasi Melalui Sintesis Diveratralaseton dari Veratraldehida dengan Propanon*, Skripsi Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada Jogjakarta

