**SINTESIS 6-NITRO VERATRALDEHID (3,4-DIMETOKSI-6-NITRO
BENZALDEHID) DARI VANILIN DENGAN HNO_3
DAN CAMPURAN HNO_3 - H_2SO_4**

Undri Rastuti¹, Jumina², Sabirin Matsjeh²

¹Jurusan MIPA, Fakultas Sains dan Teknik UNSOED

²Jurusan Kimia, Fakultas MIPA UGM

E mail : undrirastuti@yahoo.co.id, telp. 08122761384

ABSTRACT

The synthesis of 6-nitro veratraldehyde from vanillin was used HNO_3 and a mixture of HNO_3 and H_2SO_4 . The reaction steps were (I) methylation of vanillin and (2) nitration of the methylation product. Methylation of vanillin was conducted using dimethylsulfate and NaOH at 60 °C for 2 hours. Nitration of the methylation product was performed in two methods, which using HNO_3 and using a mixture of HNO_3 and H_2SO_4 both at 5 °C for 2 hours. The products were analyzed by means of TLC, GC; IR, ¹H-NMR and GC-MS spectrometers.

The methylation of vanillin gave 87.7 % yield of veratraldehyde which was found as a white crystal (m.p 43 °C). The nitration of veratraldehyde produced 6-nitro veratraldehyde observed as a yellow crystal having of m.p. 130 °C. Nitration using neat HNO_3 gave a smaller yield (50.35%) of 6-nitro veratraldehyde than nitration with a mixture of HNO_3 and H_2SO_4 (93.63 %).

Keywords : **synthesis, vanillin, HNO_3**

PENDAHULUAN

Vanilin (4-hidroksi-3-metoksi benzaldehid) merupakan senyawa aldehida aromatik yang penting. Pada awalnya vanilin diperoleh dari buah *Vanilla planifolia*, Andr. Vanilin juga terdapat pada kemenyan, perubalsem, tolubalsem dan gula bit (Soekarja, 1965). Vanilin dapat disintesis dari bahan guaiakol, protokhathekkuat aldehid, eugenol, dan safrol (Bedoukian, 1950). Lampmann *et al.* (1977) telah melakukan pembuatan vanilin dari eugenol dan dari serbuk gergaji kayu pinus.

Metode yang paling umum untuk pembentukan ikatan nitrogen dengan sistem aromatis adalah dengan cara nitrasi. Ada beberapa macam metode reaksi nitrasi yang dapat digunakan. Metode yang sering digunakan, sesuai urutan kekuatannya adalah (Norman, 1978):

- Campuran asam sulfat pekat dan asam nitrat pekat
- Uap asam nitrat dalam asetat anhidrida
- Asam nitrat dalam asetat glasia
- Larutan asam nitrat

Dalam penelitian ini dilakukan dua metode dalam nitrasi vanillin yaitu dengan larutan asam nitrat dan campuran asam sulfat pekat dan asam nitrat pekat.

Tahap awal dari sintesis 6-nitro veratraldehid adalah melalui metilasi terhadap vanilin membentuk 3,4 dimetoksi benzaldehid (veratraldehida). Selanjutnya dilakukan penambahan gugus nitro (nitrasi) pada posisi orto terhadap gugus aldehida membentuk 3,4-dimetoksi-6-nitro benzaldehid (6-nitro veratraldehid).

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Alat yang digunakan adalah alat-alat gelas, alat refluks, evaporator Buchi, Desikator, IR, Shimadzu - FTIR 8201 PC, ¹H-NMR, JEOL - MY60, GC-MS, Shimadzu QP - 5000, Lampu UV(Camac UV - Cabinet II), GC, HP 6890 Series.

Bahan yang digunakan adalah Vanilin, NaOH, H₂SO₄, HCl, HNO₃, Dimetil sulfat, Na₂SO₄ anhidrous, Aquades.

Prosedur Penelitian

1. Metilasi Vanilin

Vanilin 10 g (0,065 mol) dalam 25 mL air panas dimasukkan ke dalam labu leher tiga, yang telah dilengkapi dengan pendingin balik, pengaduk magnet dan dua corong penetes. Ke dalam labu leher tiga ditambahkan 24 mL larutan NaOH yang terbuat dari 9,8 g (0,25 mol) NaOH pelet dalam 50 mL air. Campuran dipanaskan sampai suhu 60 °C dan ditambahkan dimetil sulfat sebanyak 9,2 mL (0,09 mol) tetes demi tetes. Penambahan terakhir dari dimetil sulfat tersebut menunjukkan campuran reaksi bersifat asam. Setelah dipanaskan kira-kira 45 menit, ditambahkan lagi 2,6 mL dimetil sulfat tetes demi tetes dengan kecepatan yang sama seperti pada penambahan pertama.

Selanjutnya campuran reaksi dipanaskan 10 menit dan ditambahkan 6 mL larutan NaOH tetes demi tetes. Penambahan larutan NaOH dan dimetil sulfat dilakukan secara bergantian lebih dari dua kali, sehingga total dimetil sulfat yang ditambahkan adalah 16,8 mL (22,4 g, 0,18 mol). Penambahan reagen terakhir ke dalam campuran reaksi dilakukan dengan penambahan 8 mL larutan NaOH sehingga campuran reaksi bersifat basa dan pemanasan dihentikan setelah 15 menit dari penambahan terakhir dimetil sulfat. Campuran didinginkan hingga 25 °C. Campuran diekstraksi menggunakan kloroform (3x30 mL), lapisan organik

dicuci dengan air (2x50 mL), dikeringkan dengan Na₂SO₄ anh. dan disaring. Kloroform diuapkan dengan evaporator, diperoleh cairan kental berwarna kuning. Cairan kental didiamkan dalam cawan porselin dalam keadaan terbuka hingga terbentuk kristal. Kristal diidentifikasi dengan TLC. Analisis struktur dilakukan dengan spektra IR, ¹H-NMR dan GC-MS.

2. Nitration Veratraldehyde

2.1 Nitration Veratraldehyde with Nitric Acid

Asam nitrat (12,6 g, 0,194 mol) dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang telah dilengkapi dengan termometer, corong penetes dan pengaduk magnet. Labu didinginkan, kemudian dimasukkan veratraldehyde (5 g; 0,03 mol) disertai pengadukan. Suhu dijaga kurang lebih 5 °C. Setelah 2 jam campuran didiamkan pada suhu kamar selama semalam. Kemudian campuran dituang ke dalam gelas yang berisi pecahan es sambil diaduk. Endapan yang terbentuk disaring dengan penyaring Buchner, dicuci dan dikeringkan dalam desikator. Hasil yang telah kering kemudian dianalisa dengan menggunakan spektrometer IR, ¹H-NMR dan GC-MS.

2.2 Nitration Veratraldehyde with Sulfuric Acid and Nitric Acid

Asam sulfat pekat (1,67 g; 0,017 mol) dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang telah dilengkapi dengan termometer, corong penetes dan pengaduk magnet. Labu didinginkan, kemudian dimasukkan asam nitrat (12,6 g; 0,194 mol) disertai pengadukan. Suhu campuran dipertahankan kurang lebih 5 °C. Kemudian veratraldehyde (5 g; 0,03 mol) ditambahkan dan pengadukan diteruskan selama 2 jam. Campuran didiamkan pada temperatur kamar selama satu malam.

Campuran kemudian dituang ke dalam gelas yang berisi pecahan es sambil diaduk. Endapan yang terbentuk disaring dengan penyaring Buchner, dicuci, dikeringkan dalam desikator. Analisa hasil reaksi dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer IR, ^1NMR dan GC-MS.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Metilasi Vanilin

Metilasi vanilin dilakukan melalui reaksi vanilin dengan NaOH dan dimetil sulfat dalam pelarut air pada suhu 60°C selama 2 jam (Vogel, 1978).

Hasil metilasi adalah 3,4-dimetoksi benzaldehida (veratraldehid). Veratraldehid yang diperoleh berupa kristal jarum berwarna putih dan titik lebur 43°C (literatur $43\text{--}44^\circ\text{C}$) dengan rendemen 87,7 %.

Gambar 1 Spektrum IR veratraldehid

Gambar 2 Spektrum $^1\text{H-NMR}$ veratraldehid

Gambar 1 merupakan spektrum IR Veratraldehid. Spektrum IR veratraldehid menunjukkan bahwa serapan gugus karbonil aldehyd berada pada 1681 cm^{-1} . Keberadaan gugus aldehyda tersebut diperkuat oleh dua serapan pada 2841 cm^{-1} dan 2725 cm^{-1} yang berasal dari vibrasi rentangan (*stretching*) C-H aldehyd. Adapun keberadaan cincin benzena ditunjukkan oleh munculnya vibrasi rentangan C=C aromatik pada serapan 1585 cm^{-1} dan 1514 cm^{-1} (kuat). Adanya gugus alkil

ditunjukkan oleh serapan pada 2939 cm^{-1} , 1425 cm^{-1} dan 1340 cm^{-1} yang masing-masing berasal dari vibrasi rentangan dan bengkokan (*bending*) C-H alifatik. Adanya gugus eter dalam veratraldehid ditunjukkan oleh serapan kuat pada 1136 cm^{-1} dan 1022 cm^{-1} . Tidak munculnya serapan lebar pada daerah sekitar 3100 cm^{-1} menunjukkan bahwa gugus OH sudah tidak ada. Hal ini membuktikan bahwa metilasi telah berhasil.

Tabel 1 Data spektrum $^1\text{H-NMR}$ veratraldehid

Puncak	Pergeseran Kimia δ (ppm)		Kenampakan	Jumlah dan Kedudukan Atom H
	Teori	Terukur		
A	9,8	9,8	Singlet	1H dari - CHO
B	6,46-7,24	6,8-7,5	Multiplet	3 H dari benzana
C	3,84	4,0	Singlet	5H dari $(-\text{OCH}_3)_2$

Struktur yang diharapkan :

Gambar 3. Proton-proton pada veratraldehid

Gambar 4. Kromatogram veratraldehid

Gambar 5 Spektrum massa veratraldehid

Berdasar kromatogram (Gambar 4), kadar veratraldehid dalam sampel adalah 100 % ($t_R = 11,7$). Spektrum massa veratraldehid seperti yang terlihat pada gambar V. 5 menunjukkan puncak dasar (*base peak*) pada m/z 166 yang

sekaligus merupakan ion molekuler dan sesuai dengan berat molekul veratraldehid.

Mekanisme yang terjadi pada reaksi metilasi ini adalah:

Berdasarkan data-data yang telah diperoleh, yaitu dari spektrum IR, ¹H-NMR dan GC-MS dapat disimpulkan bahwa vanilin telah berhasil diubah menjadi veratraldehid.

Untuk melakukan metilasi terhadap vanilin terdapat dua tahap percobaan. Tahap pertama, vanilin direaksikan dengan NaOH. Pada tahap ini terjadi reaksi asam basa antara vanilin dengan ion hidroksida sehingga diperoleh ion vanilat. Ion vanilat merupakan basa yang diperkirakan lebih lemah daripada ion hidroksida. Pada tahap yang kedua terjadi reaksi SN₂, yaitu reaksi antara ion vanilat sebagai nukleofil dengan dimetil sulfat sebagai substrat. Pada kondisi ini hanya sebuah gugus metil yang terlibat dalam metilasi, sedangkan anion metil

sulfat akan bergabung dengan kation logam alkali.

Nitrasi Veratraldehid (sintesis 6-nitro veratraldehid)

Nitrasi Veratraldehid dengan Asam Nitrat

Nitrasi dengan asam nitrat ini dilakukan berdasarkan prosedur pada "*Organic Synthesis Collective*" (1965). Reaksi antara veratraldehid dan asam nitrat dilakukan pada suhu 5 °C. Hasil nitrasi ini adalah senyawa 6-nitro veratraldehid yang berbentuk kristal, berwarna kuning dan mempunyai titik lebur 130 °C (Literatur 132-133 °C). Rendemen yang diperoleh adalah 50,35%.

Gambar 6 Spektrum IR hasil nitrasi veratraldehid dengan HNO₃

Gambar 6 merupakan spektrum IR hasil nitrasi veratraldehid dengan HNO₃. Spektrum IR tersebut menunjukkan adanya gugus karbonyl aldehid pada serapan 1685 cm⁻¹. Keberadaan gugus ini diperkuat oleh serapan pada 2852 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi rentangan (*stretching*) dari C-H aldehida. Adapun keberadaan cincin benzena ditunjukkan oleh munculnya vibrasi rentangan C=C aromatik pada

serapan 1573 cm⁻¹. Adanya gugus alkil ditunjukkan oleh serapan pada 2939 cm⁻¹, 1440 cm⁻¹ dan 1396 cm⁻¹ yang masing-masing berasal dari vibrasi rentangan dan bengkokan (*bending*) C-H alifatik. Keberadaan gugus eter ditunjukkan oleh serapan kuat pada 1284 cm⁻¹ dan 1062 cm⁻¹. Munculnya serapan yang tajam pada 1523 cm⁻¹ dan 1332 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus nitro.

Gambar 7 Spektrum $^1\text{H-NMR}$ hasil nitiasi veratraldehid dengan HNO_3 Tabel 2 Data spektrum $^1\text{H-NMR}$ hasil nitiasi veratraldehid dengan HNO_3

Puncak	Pergeseran Kimia δ (ppm)		Kenampakan	Jumlah dan Kedudukan Atom H
	Teori	Terukur		
A	9,4-10,8	10,2	Singlet	1H dari - CHO
B	7,5 & 7,8	7,5 & 7,8	Doublet	3 H dari benzana
C	3,85	4,0	Singlet	6 H dari $(-\text{OCH}_3)_2$

Berdasarkan data spektrum IR dan $^1\text{H-NMR}$ diketahui bahwa nitiasi terhadap veratraldehid dengan menggunakan asam nitrat secara langsung telah menghasilkan senyawa 6-nitro veratraldehid. Terikatnya gugus nitro di C-6 diduga merupakan akibat relatif lebih kecilnya halangan sterik pada posisi tersebut dibandingkan halangan sterik pada C-2 dan C-5.

HNO_3 dapat berperan sebagai agen penitiasi secara langsung, tetapi pembentuk an ion nitronium yang lambat

menyebabkan hasil reaksi yang kurang optimal. Oleh karena itu digunakan campuran HNO_4 dan H_2SO_4 sebagai penitiasi.

Mekanisme yang terjadi adalah sebagai berikut :

Nitrasi Veratraldehid dengan Campuran Asam Nitrat dan Asam Sulfat

Nitrasi dengan campuran asam nitrat dan asam sulfat ini dilakukan berdasarkan prosedur yang dilakukan Friest (1999). Hasil nitrasi ini adalah

senyawa 6-nitro veratraldehid. Senyawa ini berbentuk kristal, berwarna kuning dan mempunyai titik lebur 130 °C (Literatur 132-133 °C). Rendemen yang diperoleh dengan cara ini adalah 93,63%.

Gambar 8 Spektrum IR hasil nitrasi veratraldehid dengan HNO₃ dan H₂SO₄

Gambar 9 Spektrum $^1\text{H-NMR}$ hasil nitration veratraldehid dengan HNO_3 dan H_2SO_4 Tabel 3 Data Spektrum $^1\text{H-NMR}$ hasil nitration veratraldehid dengan HNO_3 - H_2SO_4

Puncak	Pergeseran Kimia δ (ppm)		Kenampakan	Jumlah dan Kedudukan Atom H
	Teori	Terukur		
A	9,4-10,8	10,2	Singlet	1H dari -CHO
B	7,5 & 7,8	7,5 & 8,0	Doublet	2 H dari benzana
C	3,85	4,0	Singlet	6 H dari $(-\text{OCH}_3)_2$

Spektrum IR dan $^1\text{H-NMR}$ hasil nitration veratraldehid dengan HNO_3 dan H_2SO_4 (Gambar 8 dan 9) ternyata mempunyai kemiripan dengan spektrum IR dan $^1\text{H-NMR}$ hasil nitration veratraldehid dengan HNO_3 (Gambar 6 dan 7). Berdasarkan data spektrum IR dan $^1\text{H-NMR}$

dapat dilihat bahwa nitration veratraldehid dengan menggunakan asam nitrat dan asam sulfat sebagai pereaksi nitration telah menghasilkan senyawa 6-nitro veratraldehid.

Untuk mendukung data di atas dilakukan analisa dengan GC-MS.

Gambar 11. Kromatogram hasil nitration veratraldehid dengan HNO_3 dan H_2SO_4

Berdasar kromatogram (Gambar 11), kadar 6-nitro veratraldehid dalam sampel adalah 100 % ($t_R = 15,8$). Spektrum massa 6-nitro veratraldehid (Gambar 12) menunjukkan puncak dasar

(*base peak*) pada m/z 181 dan ion molekuler yang menunjukkan berat molekul 6-nitro veratraldehid pada m/z 211.

Gambar 12 Spektrum masa hasil nitrasi veratraldehid dengan HNO_3 dan H_2SO_4

Asam nitrat di dalam asam sulfat diubah sempurna menjadi ion nitronium (NO_2^+). Dengan demikian asam sulfat akan menambah kecepatan reaksi melalui penambahan konsentrasi elektrofilik, ion nitronium (Solomons, 1989).

Mekanisme reaksi nitrasi benzena dengan asam nitrat dan asam sulfat adalah sebagai berikut:

1. Asam nitrat berperan sebagai basa dan menerima proton dari asam yang lebih kuat, asam sulfat.

2. Dissosiasi pada asam nitrat yang telah terprotonasi, dan menghasilkan ion nitronium.

3. Ion nitronium bereaksi dengan benzena melalui awan $7c$ dan terbentuk suatu ion arenium.

4. Ion arenium mentransfer proton ke beberapa basa yang ada dalam campuran, yaitu HSO_4^- dan terbentuklah nitrobenzena

Untuk nitrasi terhadap veratraldehid diharapkan akan terjadi substitusi elektrofilik NO_2^+ pada karbon dengan posisi ortho dari gugus aldehid, karena gugus metoksi merupakan pengaruh orto-para yang aktif (pengaktif) dan -CHO merupakan pengaruh meta yang tidak aktif (pendeaktif) (Fessenden, 1982).

KESIMPULAN

Berdasar hasil penelitian disimpulkan sebagai berikut :

1. Metilasi terhadap vanilin dengan menggunakan dimetil sulfat dan NaOH pada suhu 60°C menghasilkan veratraldehid dengan rendemen sebesar 87,7 %.
2. Sintesis 6-nitro veratraldehid dapat dilakukan dengan dua cara, yaitu mereaksikan langsung antara veratraldehid dengan asam nitrat yang memberikan rendemen 50,35 % atau mereaksikan veratraldehid dengan campuran asam nitrat dan 2asam sulfat yang memberikan rendemen 93,63 %.

DAFTAR PUSTAKA

- Bedoukian, P.Z., 1951, *Perfumery Synthetics and Isolates*, D. Van Nostrand Company Inc., New York.
- Fessenden, R.J. dan J.S. Fessenden, *Organic Chemistry*, diterjemahkan oleh Pudjaatmaka, A. H., 1982, Kimia Organik, Jilid 1, Edisi Ketiga, Erlangga, Jakarta.
- Friest, D. B. M., 1998, *Mempelajari Reaksi Asetilasi, Nitrasi, dan Alkilasi Metil Salisilat*, Skripsi, F MIPA UGM, Yogyakarta. Tidak dipublikasikan
- Lampmann, G. M., J. Andrews, W. Bratz, O. Hanssen, K. Kelley, D. Perry

and A. Ridgeway, 1977, The Preparation of Vanilin from Eugenol and Sawdust, *J.Chem. Educ.*, 54 (12), 776-778.

Norman, R. O. C., 1978, *Principles of Organic Synthesis*, 2nd edition, John Wiley and Sons, New York.

Soekarja, T.G., 1965, *Vanilin (Vanillium)*, Thesis, Bagian Farmasi, ITB. Tidak dipublikasikan.

Solomons, T. W. G., 1889, *Fundamental of Organic Chemistry*, 4th edition, John Wiley and Sons, New York.

Vogel, A. L, 1978, *A Textbook of Practical Organic Chemistry*, diperbaiki oleh B. S. Furniss, *et al.*, ELBS dan Longman, London.

Warren, 5.,1982, *Organic Synthesis : The Disconnection Approach*, John Wiley & Son, New York.