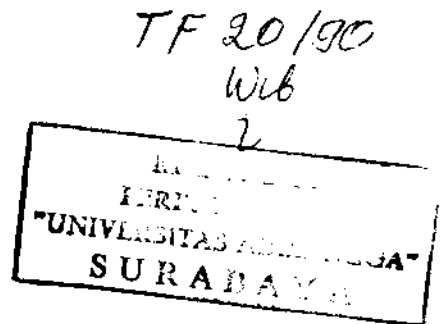


ISOLASI PIPERIN DARI PIPERIS NIGRI FRUCTUS DAN TRANSFORMASINYA MENJADI PIPERONAL



oleh :

Heru Wibowo

NPM : 098610238/M

**UNIVERSITAS AIRLANGGA
FAKULTAS PASCASARJANA
1990**

**ISOLASI PIPERIN DARI PIPERIS NIGRI FRUCTUS
DAN TRANSFORMASINYA MENJADI PIPERONAL**

TESIS

**TELAH DISETUJUI OLEH PANITIA PENGUJI
PADA TANGGAL 24 AGUSTUS 1990**

**MEMENUHI PERSYARATAN PENDIDIKAN
PASCASARJANA PROGRAM GELAR
PROGRAM STUDI ILMU FARMASI**

oleh :
Heru Wibowo
NPM : 098610238/M

PEMBIMBING KETUA :

(DR. AMI SLEWANDI J.S.)

PEMBIMBING :

(DR. NOOR CHOLIES Z.)

MENGETAHUI :
KETUA PROGRAM STUDI ILMU FARMASI

(DR. NOOR CHOLIES Z.)

KATA PENGANTAR

Segala puji syukur kami hadapkan kepada Allah Yang Maha Suci dan Maha Tinggi yang dengan karuniaNya telah memperkenankan kami untuk menyelesaikan tesis kami dengan judul :

Isolasi piperin dari Piperis nigri Fructus dan transformasinya menjadi piperonal.

Ucapan terima kasih kami sampaikan kepada :

Pemerintah Republik Indonesia, dalam hal ini Departemen Pendidikan dan Kebudayaan, khususnya Panitia Tim Manajemen Program Doktor yang telah memberikan beasiswa kepada kami untuk mengikuti pendidikan pada Fakultas Pascasarjana Universitas Airlangga.

Rektor Universitas Airlangga yang telah mengizinkan kami sebagai staf pengajar Universitas Airlangga melaksanakan tugas belajar dalam lingkungan Fakultas Pascasarjana Universitas Airlangga.

Dekan Fakultas Farmasi Universitas Airlangga, Prof. Drs. Soemadi, Apoteker, yang telah mengusulkan kami untuk mengikuti pendidikan pada Fakultas Pascasarjana Universitas Airlangga.

Kepala Laboratorium Sintesis Farmasi Fakultas Farmasi Universitas Airlangga, DR. Gde Nyoman Astika, Apo-

teker, yang telah meringankan beban tugas kami dalam perkuliahan dan praktikum, dan juga telah memberikan kepada kami kemudahan untuk melaksanakan penelitian pada Laboratorium Sintesis Farmasi Fakultas Farmasi Universitas Airlangga.

DR. Ami Soewandi J.S., Apoteker, sebagai Pembimbing Ketua yang telah memberikan bimbingan kepada kami sejak pembuatan usulan penelitian, pelaksanaan penelitian sampai dengan penyelesaian tesis kami.

DR. Noor Cholies Zaini, Apoteker, sebagai Pembimbing yang telah banyak meluangkan waktunya dalam membimbing kami, baik dalam melaksanakan penelitian maupun dalam penyusunan tesis kami sehingga tesis ini dapat terselesaikan.

Sejawat-sejawat kami, staf pengajar Laboratorium Sintesis Farmasi Fakultas Farmasi Universitas Airlangga, Hadi Siswono, Drs., Apoteker, Tutuk Budiati, Dra., Apoteker, Achmad Syahrani, Drs., MS, Apoteker dan Hadi Purwono, Drs., Apoteker yang telah memberikan kerjasamanya dalam pelaksanaan tugas rutin maupun yang telah memberikan dorongan semangat sewaktu kami melaksanakan penelitian.

Para karyawan Laboratorium Sintesis Farmasi Fakultas Farmasi Universitas Airlangga : sdr. Makhrus, Ru-

byanto dan Sunar yang telah membantu kami dalam pelaksanaan fisik penelitian kami.

Para sejawat staf pengajar Jurusan Kimia Farmasi khususnya dan Fakultas Farmasi Universitas Airlangga umumnya yang telah memberikan dorongan selama kami mengikuti pendidikan pada Fakultas Pascasarjana.

Para petugas Perpustakaan Pusat Universitas Airlangga dan Perpustakaan Lembaga Kimia Nasional, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia di Bandung yang telah membantu kami melaksanakan penelusuran ilmiah.

Semua pihak, baik secara perorangan maupun kelembagaan yang tidak dapat kami sebutkan satu persatu, yang dengan tulus ikhlas telah membantu kami didalam pelaksanaan penelitian kami.

Semoga semua kebaikan yang telah diberikan kepada kami mendapatkan balasan yang lebih baik dari Allah Yang Maha Pengasih dan Penyayang.

Adapun tujuan kami di dalam penyusunan tesis ini adalah untuk memanfaatkan salah satu sumber daya alam hayati Indonesia, yang dengan karunia Allah, jumlahnya melimpah. Untuk itu perlu dilakukan pengembangan dan pelestariannya dengan cara peningkatan nilai tambahnya.

Mudah-mudahan tesis ini dapat menjadi sumbangan di dalam pembangunan terutama di dalam lingkungan pendidikan dan ilmu pengetahuan.

ABSTRAK

Telah dilakukan isolasi piperin dari buah lada (Piperis nigri Fructus) dan transformasinya menjadi piperonal. Pada isolasi piperin dari buah lada itu, dilakukan lebih dahulu ekstraksi minyak menguap yang terkandung dalam buah lada tersebut dengan cara destilasi uap dengan memakai gabungan alat destilasi uap dan alat Stahl.

Piperin diisolasi dari residu destilasi uap tersebut dengan menggunakan alat Soxhlet dengan etanol 96 % sebagai pelarut penarik. Dengan cara penguapan solven dan kristalisasi dan rekristalisasi maka didapat piperin yang dengan analisis secara organoleptis, pengujian tetapan alan, reaksi warna, kromatografi lapis tipis dan analisis secara spektroskopi massa, infra merah, ultra violet dan resonansi magnet inti, maka disimpulkan bahwa piperin yang didapat dari isolasi Piperis nigri Fructus adalah identik dengan piperin standar yang didapat dari Fluka Chemie.

Transformasi piperin menjadi piperonal dilakukan dengan cara oksidasi dengan campuran kalium bikromat-asam sulfat pada temperatur awal di bawah 50° C dengan penambahan asam sulfat tetes demi tetes dan pengadukan terus menerus selama tiga jam. Pemisahan hasil reaksi

dilakukan setelah netralisasi dengan larutan natrium karbonat dengan benzena dan kemudian benzena diuapkan. Pemurnian piperonal dilakukan dengan kromatografi kolom.

Analisis hasil transformasi piperonal dari piperin dilakukan dengan cara organoleptis, uji tetapan alam, reaksi warna, kromatografi lapis tipis dan cara spektroskopi massa, infra merah, ultra violet dan resonansi magnet inti. Hasil analisis identifikasi transformasi itu menunjukkan bahwa piperonal yang dihasilkan dari oksidasi piperin adalah identik dengan piperonal hasil oksidasi isosafrol dan piperonal standar.

Rendemen hasil sintesis piperonal dari piperin ternyata lebih kecil (rendemen rata-rata 43,93) daripada rendemen sintesis piperonal dari isosafrol (rendemen rata-rata 78,03 %) yang merupakan prosedur standar, mengingat bahwa pada piperin terdapat lebih banyak gugus-gugus yang dapat teroksidasi oleh campuran oksidator yang dipakai. Walaupun demikian, mengingat bahwa bahan yang digunakan untuk memperoleh piperin adalah limbah lada yang sudah diekstraksi minyaknya, maka sintesis piperonal dari piperin itu patut dipertimbangkan untuk dikembangkan lebih lanjut.

ABSTRACTS

The isolation of piperine from black pepper (Piperis nigri Fructus) and its transformation into piperonal has been done. In the isolation, previous extraction of essential oil contained in the black pepper is carried out by combination of steam distillation with the middle part of Stahl apparatus.

Piperine is isolated from steam distillation residue by Soxhlet apparatus with 96% ethanol as extracting solvent. By solvent evaporation, crystallization and recrystallization, piperine is obtained which by organoleptic analysis, physical constants test, colour reaction, thin layer chromatography and mass, infrared, ultraviolet and nuclear magnetic resonance spectroscopic analysis, it is concluded that the piperine isolated from black pepper is identical to piperine from Fluka Chemie as standard reference.

The transformation of piperine into piperonal is carried out with oxydation method using potassium dichromate-sulfuric acid mixture at initial temperature below 50° C in which sulfuric acid is added dropwise with continuous stirring for three hours. The separation of reaction product is done after neutralization with sodium carbonate solution using benzene, after which the

benzene is evaporated. The purification of piperonal is carried out with column chromatography.

The analysis of transformation product of piperine into piperonal is done with organoleptic method, physical constants test, colour reaction, thin layer chromatography and mass, infrared, ultraviolet and nuclear magnetic resonance spectroscopic method. The result of identification analysis of transformation product showed that the piperonal produced by oxydation of piperine is identical to that which produced by oxydation of isosafrole and to standard reference.

The yield of piperonal synthesis from piperin is lower (average yield : 43,93 %) than that of piperonal synthesis from isosafrole (average yield : 78,03%) which is the standard procedure for piperonal synthesis, since piperine has more oxidizable groups than that of isosafrole. Nevertheless, considering that the raw material used to obtain piperine is the waste product of essential oil extraction of black pepper, the synthesis of piperonal from piperine is worth being considered to be further developed.

DAFTAR ISI

	Halaman
1. Halaman judul.....	i
2. Kata Pengantar.....	ii
3. Abstrak.....	v
4. Daftar isi.....	ix
5. Daftar gambar.....	xi
6. Daftar tabel.....	xiii
7. Pendahuluan.....	1
8. Tinjauan Pustaka.....	5
Tinjauan tentang tanaman lada.....	5
Tinjauan tentang kandungan buah lada.....	7
Tinjauan tentang piperin.....	10
Tinjauan tentang isosafrol.....	15
Tinjauan tentang piperonal.....	17
Tinjauan tentang senyawa aldehida.....	24
Tinjauan tentang reaksi oksidasi dalam senyawa or- ganik.....	26
Tinjauan tentang oksidasi senyawa-senyawa alkena dengan oksidator senyawa Cr(VI).....	28
Tinjauan tentang reaksi oksidasi terhadap piper- in.....	30
9. Bahan, Alat dan Metode Penelitian.....	32

Bahan	32
Alat.....	33
Metode penelitian.....	33
Karakterisasi dan identifikasi piperonal hasil sintesis.....	37
Analisis data.....	42
10. Hasil Penelitian.....	44
Penerian buah lada.....	44
Hasil isolasi.....	50
Identifikasi dan karakterisasi piperin isolat...	52
Hasil sintesis piperonal.....	71
Identifikasi dan karakterisasi piperonal hasil sintesis.....	74
Analisis statistik.....	99
11. Pembahasan.....	101
12. Kesimpulan.....	110
13. S a r a n.....	111
14. Ringkasan.....	112
15. Daftar Pustaka.....	116
16. Lampiran.....	120

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 1.....	45
Gambar 2.....	48
Gambar 3.....	48
Gambar 4.....	49
Gambar 5.....	51
Gambar 6.....	58
Gambar 7.....	58
Gambar 8.....	59
Gambar 9.....	60
Gambar 10.....	61
Gambar 11.....	63
Gambar 12.....	84
Gambar 13.....	68
Gambar 14.....	67
Gambar 15.....	89
Gambar 16.....	70
Gambar 17.....	73
Gambar 18.....	80
Gambar 19.....	81
Gambar 20.....	82

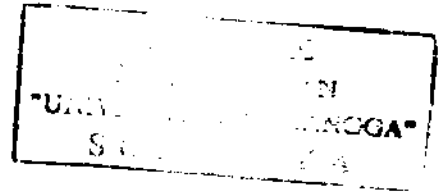
	Halaman
Gambar 21.....	85
Gambar 22.....	88
Gambar 23.....	87
Gambar 24.....	88
Gambar 25.....	89
Gambar 26.....	90
Gambar 27.....	92
Gambar 28.....	93
Gambar 29.....	94
Gambar 30.....	98
Gambar 31.....	97
Gambar 32.....	98

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 1.....	47
Tabel 2.....	50
Tabel 3.....	52
Tabel 4.....	53
Tabel 5.....	54
Tabel 6.....	55
Tabel 7.....	71
Tabel 8.....	72
Tabel 9.....	75
Tabel 10.....	76
Tabel 11.....	77
Tabel 12.....	79

BAB I

PENDAHULUAN



LATAR BELAKANG.

Dengan makin dikembangkannya perkebunan sesuai dengan laju pembangunan di Indonesia, maka akan dihasilkan produk perkebunan dalam jumlah yang melimpah.

Disamping itu, juga akan melimpah pula limbah pengolahan hasil perkebunan, yang tidak seluruhnya harus dibuang karena mungkin masih mengandung bahan yang dapat dimanfaatkan. Salah satu hasil perkebunan yang menonjol di Indonesia adalah lada yang menurut Badan Pengembangan Ekspor Nasional (BPEN) pada tahun 1988 produksi total lada di Indonesia sebanyak 50.000 ton dan yang diekspor sebanyak 40.000 ton. Menurut catatan BPEN harga lada menunjukkan penurunan sejak tahun 1988. Penurunan harga ini antara lain diakibatkan oleh meningkatnya pasokan dari negara produsen, misalnya India dan Malaysia, sedangkan permintaan dari negara konsumen relatif tetap. Penurunan harga ini berpengaruh terhadap pendapatan petani lada dan pekerja yang umumnya didatangkan dari luar daerah perkebunan yang bersangkutan (1).

Untuk meningkatkan nilai tambah suatu hasil tanaman perkebunan, dapat dilakukan antara lain dengan cara mendapatkan bahan-bahan kandungan tanaman tersebut dengan cara isolasi dan memperdagangkannya dalam bentuk hasil

isolasinya. Kandungan buah lada (Piper nigrum L.) yang terutama adalah minyak atsiri dan alkaloida, terutama alkaloida piperin, yang termasuk alkaloida turunan piperidin (2). Piperin dapat digunakan sebagai insektisida yang tidak bersifat toksik terhadap manusia (2). Struktur senyawa piperin terdiri dari metilendioksibenzena yang dihubungkan oleh suatu gugus oksopentadienil dengan piperidin.

Suatu senyawa yang struktur molekulnya serupa dengan piperin adalah piperonal yaitu senyawa metilendioksibenzaldehyda yang merupakan suatu senyawa eter aldehida aromatik, dapat digunakan sebagai komponen parfum, bahan aroma pada minuman, pembasmi kutu dan sebagai intermediat dalam sintesis organik (2,3,4).

Pada umumnya piperonal dibuat dengan berbagai cara oksidasi senyawa isosafrol, yaitu dengan oksidator-oksidator kalium bikromat-asam sulfat, krom(VI)oksida dan hidrogen peroksida (5,6,7). Isosafrol adalah suatu senyawa yang dapat dibuat dengan perubahan struktur safrol, yaitu suatu komponen yang terdapat pada tanaman sasafra (2,8). Isosafrol adalah senyawa eter aromatik yang mengandung ikatan tidak jenuh $-C=C-$.

Oksidasi kuat suatu senyawa yang mengandung ikatan rangkap $-C=C-$ akan menghasilkan pemutusan ikatan $-C=C-$ tersebut dan akan menghasilkan senyawa-senyawa yang ne-

ngandung oksigen, antara lain adalah aldehida (9,10).

Piperin, yang juga mengandung ikatan rangkap $-C=C-$, bila diperlakukan dengan reaksi hidrolisis yang diikuti dengan oksidasi, maka akan menghasilkan antara lain senyawa piperonal (11).

Walaupun isosafrol dan piperin keduanya memiliki ikatan rangkap $-C=C-$, tetapi karena piperin mempunyai dua buah ikatan rangkap dibandingkan dengan satu ikatan rangkap pada isosafrol dan disamping itu pada piperin terdapat gugus karbonil yang tidak terdapat pada isosafrol, maka terdapat perbedaan di dalam reaksi terhadap oksidasi antara isosafrol dan piperin (9,11).

Dalam penelitian ini, dilakukan transformasi piperin menjadi piperonal dengan metode sintesis piperonal dari isosafrol dengan menggunakan oksidator campuran kalium bikromat - asam sulfat, suatu oksidator yang lazim dipakai untuk memutus ikatan rangkap $-C=C-$. Dapat diasumsikan bahwa terdapat perbedaan rendemen hasil oksidasi isosafrol dan piperin menjadi piperonal, mengingat bahwa proses oksidasi yang dilakukan menggunakan bahan oksidator yang sama, dengan bahan yang direaksikan mempunyai ikatan rangkap yang berbeda.

Dari hal-hal di atas dapat diambil hipotesis bahwa piperin dapat ditransformasikan menjadi piperonal dengan metode oksidasi yang sama dengan oksidasi yang lazim di-

pakai untuk sintesis piperonal.

TUJUAN PENELITIAN

Tujuan penelitian ini adalah mengisolasi piperin dari buah lada (*Piperis nigri Fructus*) dan kemudian mentransformasikannya menjadi piperonal dengan cara oksidasi langsung tanpa melalui proses hidrolisis.

HARAPAN PENELITIAN

Dari penelitian ini diharapkan dapat dikembangkan kemungkinan pemanfaatan lada untuk bahan sintesis piperonal, terutama sisa (residu) lada yang sudah diambil minyaknya, sehingga meningkatlah nilai tambahnya.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Tinjauan tentang tanaman lada

Tanaman lada (Piper nigrum L.) merupakan tanaman yang berasal dari Malabar (India Selatan) dan juga merupakan tanaman asli kawasan Asia Tenggara. Theophrastus (372 - 287 S.M.) sudah mengenal Piper nigrum dan Piper longum. Antara tahun 800 - 1500 M pedagang-pedagang Arab mengangkut biji lada dari pantai Malabar ke Timur Tengah, yang selanjutnya diteruskan ke Alexandria dan Venesia, membentuk jalur perdagangan yang mereka kuasai. Orang-orang Eropa berusaha mencari jalur perdagangan lain menuju India, sehingga Columbus menemukan benua Amerika pada tahun 1492 dan Vasco da Gama mengitari Tanjung Harapan pada tahun 1498 dan menemukan daerah lada yang berada di India dan kemudian orang-orang Portugal mendirikan koloni di Goa. Orang-orang Belanda mengikuti orang-orang Portugal dalam perdagangan lada dan rempah-rempah lain, yang kemudian menguasai Kepulauan Nusantara. Dengan demikian, demi lada dan rempah-rempah lain, dimulailah penjajahan orang-orang Barat (Eropa) atas bangsa-bangsa Asia dan Afrika (12, 13).

Klasifikasi tanaman lada adalah sebagai berikut (14,15) :

Divisio : Spermatophyta
Subdivisio : Angiospermae
Classis : Dicotyledonae
Subclassis : Monochlamydeae
Ordo : Piperales
Familia : Piperaceae
Genus : Piper
Species : Piper nigrum L.

Tanaman lada merupakan tumbuhan menjalar yang dalam penanamannya di perkebunan ditopang dengan tonggak atau dengan pohon-pohon penopang. Karangan bunga lada tumbuh berhadapan dengan kedudukan daun. Setiap karangan bunga terdiri dari 50 sampai 60 buah tunggal. Buah lada merupakan buah batu berbiji tunggal. Dalam perdagangan dikenal lada hitam dan lada putih. Lada hitam diperoleh dari buah-buah yang belum masak dan berwarna merah. Buah-buah lada tersebut dituangi dengan air panas kemudian dikeringkan dengan dijemur atau dengan pengasapan. Setelah dibersihkan, lada yang berwarna merah coklat atau hitam diperdagangkan. Lada putih diperoleh dari buah yang sudah masak. Buah masak tersebut dikumpulkan dan dibiarkan mengalami fermentasi atau dicuci dengan air mengalir. Kemudian kulit buah dan daging buahnya dihilangkan dan akhirnya dikeringkan. Dalam perdagangan selain dike-

nal lada putih berupa biji-biji yang berwarna putih ke-labu juga dikenal serbuk lada.

Menurut varietasnya, di Indonesia dikenal dua varietas lada, yaitu varietas lada Lampung dan varietas lada Muntok. Karena tanaman lada merupakan tanaman yang sudah lama dikenal di Indonesia, maka di seluruh Indonesia dikenal lebih dari 20 nama daerah untuk lada.

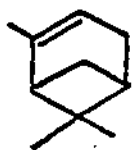
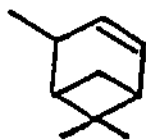
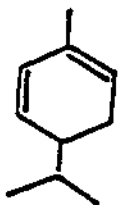
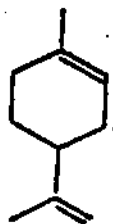
Lada sampai sekarang masih merupakan salah satu rempah-rempah yang terpenting di dunia. Lada dipergunakan sebagai bahan penyedap makanan, dan digunakan sebagai pengawet dalam pembuatan saus dan kecap. Lada juga mempunyai khasiat sebagai perangsang air liur dan cairan lambung sehingga dapat membantu dalam pencernaan makanan (12,13,16).

2.2. Tinjauan tentang kandungan buah lada

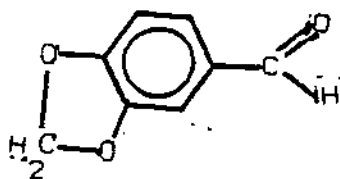
Bahan-bahan yang terpenting yang terdapat pada buah lada adalah :

2.2.1. Minyak atsiri

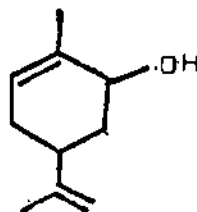
Minyak atsiri yang berasal dari lada disebut minyak lada (Oleum Piperis nigri). Minyak lada diperoleh dengan cara penyulingan uap serbuk biji lada. Minyak lada mengandung komponen-komponen sebagai berikut (12,13, 16,17) :

- α - Pinen- β - Pinen-1- α - Pelandren

-dl-Limonen



-Piperonal



-Dihidrokarveol

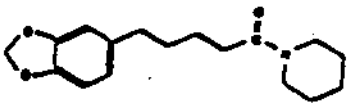
Selain itu juga terdapat senyawa dengan rumus molekul $C_{18}H_{34}O_4$.

Minyak lada digunakan sebagai bahan tambahan untuk penyedap rasa pada daging kalengan, sosis, sop dan minuman tertentu. Minyak lada juga digunakan dalam parfum untuk menimbulkan aroma rempah-rempah (4,12,18).

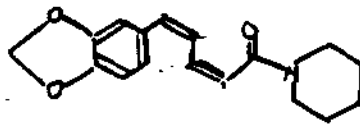
2.2.2. Oleoresin

Oleoresin dari buah lada tidak ikut tertarik pada penyulingan uap. Oleoresin lada dapat ditarik dengan cara ekstraksi dengan pelarut alkohol, aseton atau eter.

Komponen oleoresin adalah :



-Piperin :

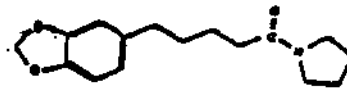


-Kavisin

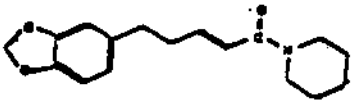
-Senyawa-senyawa piperidida-piperidida yang lain, misalnya (12,16,17) :



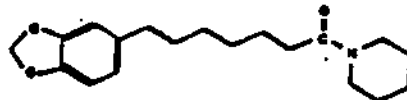
-Piperlongumin



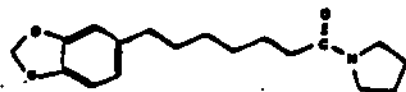
-Piperilin



-Piperanin



-Piperetin



-Piperetilin

Selain itu juga terdapat damar dan minyak menguap.

2.3. Tinjauan tentang piperin

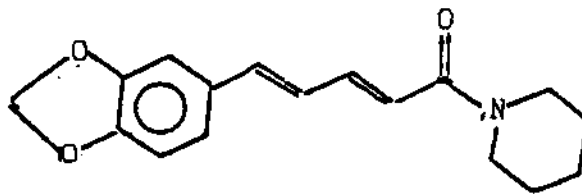
2.3.1. Nama, rumus kimia dan sifat kimia

Piperin merupakan piperida dari asam piperat.

Nama kimianya adalah : 1-[-5-(1,3-Benzodioksol-5-il)-1-okso-2,4-pentadienil]-piperidin.

Sinonim : 1-Piperoil piperidin.

Rumus kimianya adalah : $C_{17}H_{19}NO_3$ B.M. : 285,33



(bentuk trans-trans)

Piperin merupakan prisma monoklinik bila dikristalkan dengan alkohol (2), Piperin bersifat netral terhadap lakmus. Piperin hampir tidak larut dalam air (40 mg tiap liter air) dan dalam petroleum eter. Piperin larut dalam benzena dan asam asetat. Satu gram piperin larut dalam : 15 ml alkohol, 1,7 ml kloroform dan 3,8 ml eter (2).

Kandungan piperin dalam buah lada berkisar antara 8% sampai 9% (2,11.12).

2.3.2. Kegunaan Piperin

Piperin digunakan untuk insektisida dan tidak bersifat toksik terhadap manusia (2).

2.3.3. Identifikasi piperin

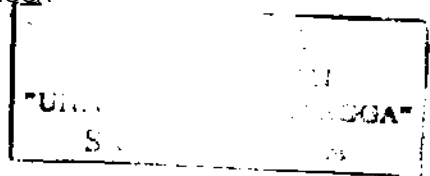
2.3.3.1. Reaksi warna

Piperin membentuk kompleks padat dengan 1,3,5-trinitrobenzena dalam perbandingan 1 : 1 dalam bentuk jarum-jarum merah dengan titik leleh 130° C (11).

Piperin bila dipanaskan dengan asam sulfat pekat akan menghasilkan formaldehida yang dengan asam kromotropat menimbulkan warna ungu, membuktikan adanya gugus metilendioksi (19).

Piperin bila ditetesi dengan larutan pekat natrium hidroksida dalam gliserol kemudian dipanaskan sampai $220-230^{\circ}$ C akan menghasilkan piperidin dalam bentuk gas yang menimbulkan warna violet pada kertas saring yang telah ditetesi dengan larutan 0,5% natrium 1,2-naftokui-non-4-sulfonat (19).

Piperin padat bila dipanaskan dengan larutan asam klorida 1 : 1 sampai kering kemudian ditetesi dengan larutan kupri sulfat 5% dan satu tetes amonia pekat, kemu-



dian dikocok dengan dua - tiga tetes campuran karbon disulfida dan benzena 1:3, maka lapisan benzena akan berwarna kuning, yang menunjukkan adanya piperidin (19).

2.3.3.2. Kromatografi

Piperin dapat dideteksi dengan cara kromatografi lapis tipis pada lapisan Silika Gel G dengan eluens kloroform/etanol/amonium hidroksida 25% (18 : 2 : 2) dengan penanpapak noda pereaksi Dragendorff (20).

2.3.3.3. Spektrum infra merah piperin (dalam KBr)

Terdapat beberapa puncak yang dihasilkan dalam analisis spektra infra merah piperin dalam KBr disk, yaitu pada bilangan gelombang :

3000 cm^{-1} : ulur C-H aromatik.

1635, 1638 : ulur simetrik dan asimetrik C=C (diena).

1608, 1580, 1495 : ulur C=C aromatik (cincin fenil).

1635 : ulur gugus -CO-N.

Gugus metilendioksi :

2925, 2840 : tekuk simetrik dan asimetrik CH_2 , ulur C-H alifatik.

1450 : tekuk CH_2 .

1250, 1190 : ulur asimetrik C-O-C .

930 : paling khas, mungkin, berhubungan dengan ulur C-O.

1132 : tekuk dalam bidang dari CH fenil.

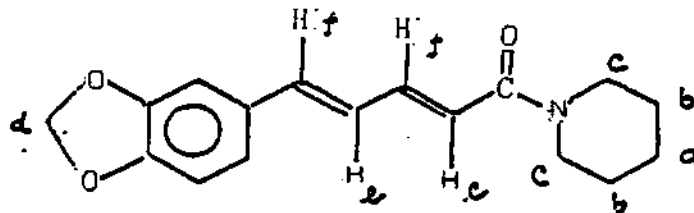
995 : tekuk C-H bagi $-\text{CH}=\text{CH}-$ trans.

13

850,830,805 : tekuk keluar bidang, fenil tersubstitusi pada posisi 1,2,4 ; atom-atom hidrogen yang bersebelahan (11).

2.3.3.4. Spektrum resonansi magnet inti (NMR) dari piperin

NMR proton (11) :

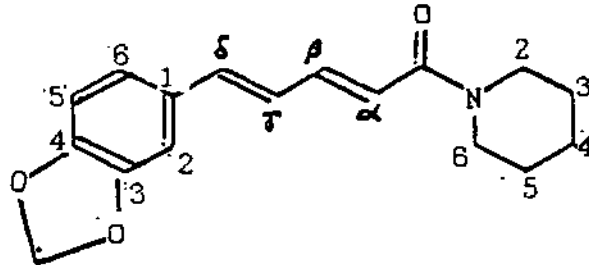


Keterangan :

Posisi H	ppm	Posisi H	ppm
a	1,62	d	5,93
b	1,62	e	6,43
c	3,57	f	7,40

NMR C-13 :

Hasil observasi NMR C-13 terhadap piperin adalah sebagai berikut (21):



Keterangan :

Posisi C	Resonansi C-13 (dalam CHCl ₃)
Ar-C-1	61,6
Ar-C-2	87,0
Ar-C-3	44,5
Ar-C-4	44,5
Ar-C-5	64,3
Ar-C-6	70,2
α -C	72,5
β -C	50,4
γ -C	67,4

2.3.3.5. Spektrum Ultra Violet piperin

$$\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} \quad 245 \text{ mu} \quad (\log \epsilon \quad 4,47)$$

1-Fenilbutadiena dalam konyugasi dengan -CO-R dan kromofor metilendioksi (11).

2.3.4. Isolasi piperin

Suatu cara isolasi piperin yang langsung dari serbuk lada adalah sebagai berikut (11):

Serbuk biji lada sebanyak 10 gram diekstraksi dengan 150 ml etanol 95% dalam alat Soxhlet selama 2 jam. Larutannya disaring dan dipisahkan dalam vakum di atas penangas air pada 60° C. Ditambahkan 10 ml larutan kalium hidroksida 10% dalam alkohol ke dalam filtrat dan setelah beberapa saat didekantasikan dari endapan yang tidak larut. Larutan alkoholik itu kemudian dibiarkan senalam sehingga akhirnya terbentuk kristal-kristal jarum berwarna kuning dengan titik leleh 125 - 126° C.

Komponen oleoresin dari lada tidak terikutkan dalam proses penyulingan uap minyak lada (12). Dengan demikian piperin dapat diekstraksi dari residu sisa penyulingan uap minyak lada.

2.4. Tinjauan tentang isosafrol

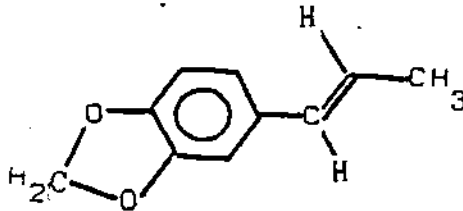
2.4.1. Nama, rumus kimia dan sifat kimia

Nama kimia bagi isosafrol adalah 5-(-1-Propenil)-

1,3-benzodioksol.

Sinonim : 1,2-(metilendioksi)-4-propenilbenzena

Rumus kimia isosafrol adalah : $C_{10}H_{10}O_2$. B.M. : 162,18



(bentuk trans)

Isosafrol mempunyai bentuk trans dan cis. Bentuk trans merupakan cairan dengan titik didih pada 760 mm Hg: $253^{\circ}C$ dan titik leleh: $8,2^{\circ}C$. Bobot Jenis (n_D^{20}) : 1,5782. Absorpsi maksimum dalam alkohol 96% adalah pada panjang gelombang 305, 267 dan 259,5 mu. Isosafrol bersifat saling campur dengan alkohol, eter dan benzena. Isosafrol larut dalam delapan bagian alkohol 90%.

Bentuk cis merupakan cairan dengan titik didih pada 3,5 mm Hg : $77-79^{\circ}C$ dan titik leleh : $21,5^{\circ}C$. Bobot Jenis (d_4^{20}) : 1,1182. Indeks bias (n_D^{20}) : 1,5691. Absorpsi maksimum dalam alkohol 96% adalah pada panjang gelombang 296,5 dan 259 mu (2).

2.4.2. Kegunaan isosafrol

Isosafrol digunakan untuk pembuatan piperonal.

Isosafrol digunakan juga untuk modifikasi parfum dan memperkuat keharuman sabun. Dalam jumlah kecil bersama dengan metil salisilat digunakan untuk mendapatkan rasa sarsaparilla (2).

2.4.3. Asal isosafrol

Ekstraksi minyak sassafras Brazil telah dilakukan dari kayunya dengan kandungan minyak sebesar 1% dengan cara destilasi uap air. Kandungan minyak sassafras terutama adalah hidrokarbon alisiklik, furfural, sineol, kamfer dan safrol. Safrol tersebut dapat diubah menjadi isosafrol dengan mereaksikannya dengan kalium hidrok-sida, alkohol dan air dalam autoklaf selama dua jam (8).

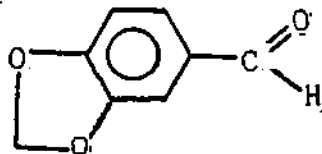
2.5. Tinjauan tentang piperonal

2.5.1. Nama, rumus kimia dan sifat kimia

Piperonal merupakan eter aldehida aromatik, dengan nama kimia : 1,3-Benzodioksol-5-karboksaldehida.

Sinonim : 3,4-(Metilendioksi)-benzaldehida ; piper-onil aldehida ; dioksimetilen protokatekuat aldehida ; heliotropin.

Rumus kimia piperonal adalah: $C_8H_6O_3$. B.M. 150,13.



Piperonal merupakan kristal tak berwarna, mengkilat dan berbau harum. Piperonal mempunyai titik leleh 37° C. Titik didih pada tekanan 1 atmosfer : 263° C dan pada 0,5 mm Hg : 88° C. Piperonal larut dalam 500 bagian air dan larut bebas dalam alkohol dan eter (2).

2.5.2. Kegunaan piperonal

Piperonal digunakan dalam pembuatan parfum, bahan aroma, dalam sintesis organik dan untuk pembasmi kutu (2,3,4).

2.5.3. Sintesis piperonal

2.5.3.1. Sintesis piperonal dari isosafrol

Isosafrol dapat dioksidasi menjadi piperonal (2). Isosafrol sebanyak 50 gram direaksikan dengan campuran 80 gram kalium bikromat, 130 gram asam sulfat, empat tetes asam nitrat dan 800 ml air pada suhu 50° C dan menghasilkan 66,9% piperonal (5).

Bila isosafrol direaksikan dengan larutan hidrogen peroksida 6,3% dalam tert-amil alkohol dan 0,02 gram V_2O_5 , maka akan dihasilkan 68% piperonal (7).

Larutan isosafrol dalam asam asetat bila direaksikan dengan campuran CrO_3 , 85% H_3PO_4 dan $NaHPO_4$ akan menghasilkan 87% piperonal (6).

2.5.3.2. Sintesis piperonal dari 3,4-(metilendioksi)-benzil alkohol

Piperonal telah dapat dibuat dengan cara mengoksidasi 3,4-(metilendioksi)-benzil alkohol dengan campuran kompleks Cr(VI)oksida-piridina (2).

2.5.3.3. Sintesis piperonal dari 4-bromo-1,2-metilendioksibenzena

Piperonal juga telah dapat dibuat dari 4-bromo-1,2-metilendioksibenzena (2).

2.5.3.4. Sintesis piperonal dengan metode nitroso

Campuran reaksi antara p-nitroso-(N,N-di-metilamino)-benzena, HCl, aluminium, o-metilen-dioksibenzena dan urotropin selama 8 jam pada suhu 50° C, kemudian dipanaskan selama 8 jam dengan air pada suhu 50° C, menghasilkan 42% piperonal (22).

2.5.4. Identifikasi piperonal

2.5.4.1. Reaksi warna

Reaksi warna aldehida dapat dilakukan dengan pereaksi Schiff, reaksi formazan (asam diazobenzensulfonat ditambah fenilhidrazina) dan m-fenilendiamina (3).

Reaksi deteksi senyawa-senyawa metilendioksi aromatik dapat dilakukan dengan memanaskan senyawa tersebut dengan asam sulfat yang akan menghasilkan formaldehida.

Bila gas formaldehida tersebut bersinggungan dengan asam sulfat yang mengandung asam kromotropat, maka akan menghasilkan gas yang berwarna violet. Dengan cara ini adanya eter-eter metilen sebanyak 0,15 γ dapat dianali (23).

Bila aldehida bereaksi dengan larutan asam azobenzenfenilhidrazinsulfonat 0,2% dalam air akan menghasilkan warna merah tua atau biru (19).

Aldehida dapat bereaksi dengan natrium bisulfit membentuk senyawa kristal. Senyawa bisulfit itu berbeda dengan senyawa bisulfit bebas, yaitu tidak dapat bereaksi dengan iodium (19).

Aldehida aromatik atau aldehida tidak jenuh, dapat mengadakan kondensasi dengan p-nitrofenilhidrazina, dan bila hasil kondensasi ini bereaksi dengan alkali hidroksida akan mengalami penataan ulang proton membentuk garam p-kinoid nitronat (19).

Aldehida dapat bereaksi dengan senyawa indol dalam asam klorida membentuk kondensasi yang dapat teroksidasi dengan oksigen dari udara membentuk senyawa yang berwarna merah (19).

Aldehida alifatik dan aromatik dapat bereaksi dengan 1,2-dianilinoetana membentuk hasil kondensasi yang tidak berwarna yang tidak larut dalam air, yang dapat memisah dalam keadaan murni dan mempunyai titik leleh



yang khas dari aldehida awalnya (19).

Senyawa aldehida dapat mereduksi senyawa perak oksida (19).

Senyawa aldehida aromatik dapat bereaksi dengan natriumpentasioaminoferoat dengan adanya hidrogen sulfida membentuk senyawa yang berwarna biru tua (19).

Senyawa aldehida aromatik dapat bereaksi dengan fenilhidrazina hidroklorida dan p-nitrosifenol menghasilkan produk yang berwarna merah coklat tua atau biru hitam. Senyawa aldehida aromatik dapat juga bereaksi dengan floroglusinol dan asam klorida pekat menghasilkan monometina klorida yang berwarna merah muda. Senyawa aldehida aromatik juga dapat bereaksi dengan naftoresorsinol dalam asam klorida pekat dengan menimbulkan warna antara hijau kekuningan sampai biru (19).

Senyawa aldehida aromatik dapat bereaksi dengan N,N-dimetil-p-fenilendiamina membentuk hasil kondensasi yang dapat mengalami protonasi dan memberikan warna merah tua (19).

Senyawa aldehida aromatik dapat bereaksi dengan asam tiobarbiturat dan asam fosfat dengan pemanasan pada suhu $120 - 140^{\circ} \text{C}$ menghasilkan produk yang berwarna kuning atau oranye (19).

2.5.4.2. Kromatografi

2.5.4.2.1. Kromatografi kertas

Uraian analisis kualitatif dan kuantitatif telah diberikan tentang kromatografi kertas dari senyawa piperonal dengan campuran benzena, petroleum eter dan metanol sebagai larutan pengembang campur dan sinar ultra violet sebagai penunjuk (24).

Kromatografi kertas dapat dilakukan terhadap senyawa-senyawa aldehida aromatik dengan kertas yang telah dijenuhi dengan natrium sulfit dan dengan penampak noda 2,4-dinitrofenilhidrazina (25).

2.5.4.2.2. Kromatografi lapis tipis

Kromatografi lapis tipis telah dilakukan terhadap senyawa-senyawa turunan benzaldehida, antara lain piperonal, dengan eluens-eluens benzena/etilasetat/asam asetat (90 : 5 : 5) ; kloroform, benzena-piridina (9 : 1) pada lapisan Silika Gel G. Juga telah dilakukan kromatografi turunan dinitrofenilhidrazina dari benzaldehida pada lembaran Silika Gel Eastman Chromagram dan pada Silika Gel G di atas lempeng gelas dengan benzena sebagai eluen (26).

2.5.4.2.3. Kromatografi gas

Kromatografi gas dari senyawa-senyawa turunan 3,4-metilendioksifenil telah dilakukan dengan menggunakan kolom kumaran gelas dengan ukuran 0,25 inci X 6 kaki dengan 3% Carbowax 20 M di atas Chromosorb G (60 - 80 mesh) yang telah diperlakukan dengan heksametildisilazan (HDMS). Hasilnya antara lain adalah bahwa untuk piperonal, waktu retensi adalah masing-masing 4,25 dan 1,25 menit pada suhu 160° C dan 200° C (27).

2.5.4.3. Analisis spektral

2.5.4.3.1. Spektra infra merah

Pada piperonal, gugusan metilendioksi yang terikat pada inti aromatik memberikan 12 pita utama, terutama pada bilangan gelombang $938-919\text{ cm}^{-1}$ merupakan pita yang paling khas bagi gugus metilendioksi (28).

2.5.4.3.2. Spektra massa

Senyawa-senyawa aldehida aromatik mempunyai ciri khas pada spektra massanya, yaitu puncak molekul ion yang besar dan puncak $M-1$ ($\text{Ar-C}\equiv\text{O}^+$) yang selalu besar dan mungkin lebih besar dari puncak molekul ion. Ion $M-1$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{O}^+$ mengeliminasi CO menjadi ion fenil (m/e 77) yang selanjutnya mengeliminasi $\text{HC}\equiv\text{CH}$ menjadi ion C_4H_3^+ (29).

2.5.4.3.3. Spektra resonansi magnet inti

NMR (RMI) C-13 memungkinkan penganatan langsung terhadap gugus-gugus fungsional yang mengandung atom karbon. Atom-atom karbon pada $R_2C=O$ dan $RCH=O$ mengabsorpsi pada daerah yang khas, downfield. Penggantian gugus CH_3 pada aseton dan asetaldehida oleh gugus fenil menyebabkan pergeseran upfield dari absorpsi gugus $C=O$ (aseton : 203,8 ppm, asetaldehida : 199,3 ppm, asetonofenon : 195,7 ppm, dan benzaldehida : 190,7 ppm) (29).

2.5.4.3.4. Spektra ultra violet

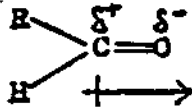
Telah diuraikan tentang absorpsi dari aldehida dan keton yang tak jenuh pada posisi alfa dan beta. Spektra dari suatu gugus karbonil yang berkonyugasi dengan gugus etilen (gugus enon) mempunyai ciri khas yaitu adanya pita absorpsi intensif (pita K) pada daerah 215-250 nm (ϵ_{max} biasanya antara 10.000 - 20.000) dan suatu pita $n \rightarrow \pi^*$ yang lemah (pita R) pada daerah 310 - 330 nm (29).

2.6. Tinjauan tentang senyawa aldehida

2.6.1. Tinjauan tentang struktur aldehida

Senyawa aldehida mempunyai rumus bangun $R-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$

yang dapat digambarkan dengan rumus kepolaran sebagai berikut :



Dalam penggambaran resonansi, aldehida dapat mempunyai rumus sebagai berikut (30,31) :



Dari penggambaran tersebut, dapat diperkirakan bahwa senyawa aldehida merupakan senyawa yang reaktif, dan reaksi-reaksi yang dapat dialami oleh aldehida antara lain adalah reaksi oksidasi, reduksi, adisi nukleofilik dan halogenasi (30,31).

2.6.2. Tinjauan tentang pemisahan senyawa aldehida

Senyawa aldehida dapat dipisahkan dengan cara sebagai berikut:

2.6.2.1. Pemisahan aldehida dengan metode bisulfit

Aldehida dapat bereaksi dengan natrium bisulfit menghasilkan senyawa adisi bisulfit yang berbentuk kris-

tal :



Karena reaksi tersebut bersifat reversibel, maka senyawa aldehida dapat diperoleh kembali dengan penambahan larutan natrium karbonat atau asam klorida (32).

2.6.2.2. Pemisahan dengan cara pertukaran ion

Aldehida dan keton dapat dipisahkan dengan cara elektroforesis, hal ini karena aldehida dan keton dapat bermigrasi menuju suatu elektrolit yang mengandung bisulfit sehingga membentuk kompleks (33).

lh 16

2.7. Tinjauan tentang reaksi oksidasi dalam senyawa organik

2.7.1. Tinjauan tentang definisi reaksi oksidasi

Istilah oksidasi telah dipakai oleh Lavoisier. Selama hampir dua abad, beberapa definisi tentang oksidasi telah diajukan (34).

Dalam kimia organik, oksidasi didefinisikan sebagai perubahan suatu gugus fungsional di dalam suatu molekul dari suatu katagori menjadi katagori yang lebih tinggi (24).

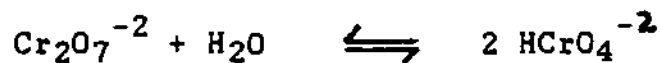
2.7.2. Tinjauan tentang bahan pengoksidasi (oksidator)

Beberapa zat telah digunakan dalam oksidasi se-

nyawa organik, antara lain yang dipakai dalam penelitian ini adalah :

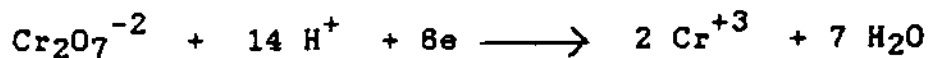
2.7.2.1. Senyawa Cr(VI)

Contoh senyawa Cr(VI) adalah kromium trioksida CrO_3 , kromil fluorida CrO_2F_2 , kromil klorida, CrO_2Cl_2 , kalium bikromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dan kalium kromat, K_2CrO_4 . Yang paling banyak dijumpai adalah kalium kromat dan kalium bikromat. Dalam larutan basa, di atas pH 6, CrO_3 membentuk ion CrO_4^{-2} yang berwarna kuning, yang berada dalam kesetimbangan dengan ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ yang berwarna jingga. Pada pH di bawah 1, ion yang terutama adalah $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$. Hal ini dapat digambarkan dengan kesetimbangan sebagai berikut :



dengan harga $K = 10^{-2,2}$.

Larutan asam bikromat merupakan oksidator yang kuat :



dengan harga $E_0 : 1,33$ Volt.

Dalam larutan basa, ion kromat merupakan oksidator yang lebih lemah :



dengan harga $E_0 : 0,13$ Volt (35,36,37,38).

2.8. Tinjauan tentang oksidasi senyawa-senyawa alkena dengan oksidator senyawa Cr(VI)

2.8.1. Kinetika reaksi

Oksidasi senyawa-senyawa alkena oleh asam kromat merupakan reaksi tingkat pertama bagi masing-masing pe-reaksi (3).

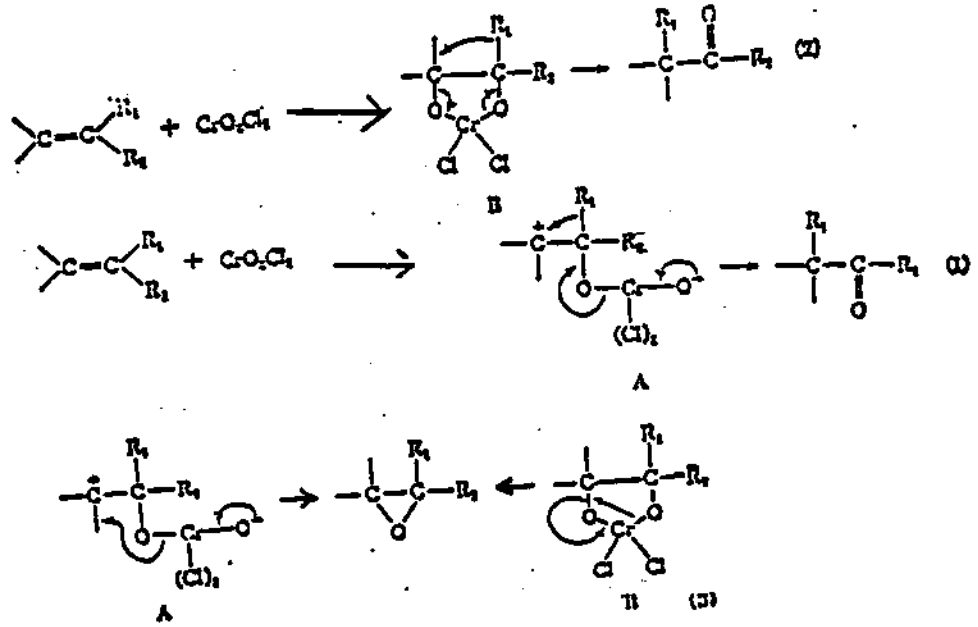
Dalam contoh reaksi antara sikloalkena dan kromil klorida, kecepatan pembentukan hasil reaksi kromil klorida-sikloalkena (1:1) mengikuti reaksi tingkat dua :

$$v = k [\text{Cr}_2\text{O}_2\text{Cl}_2][\text{sikloalkena}] \quad (40)$$

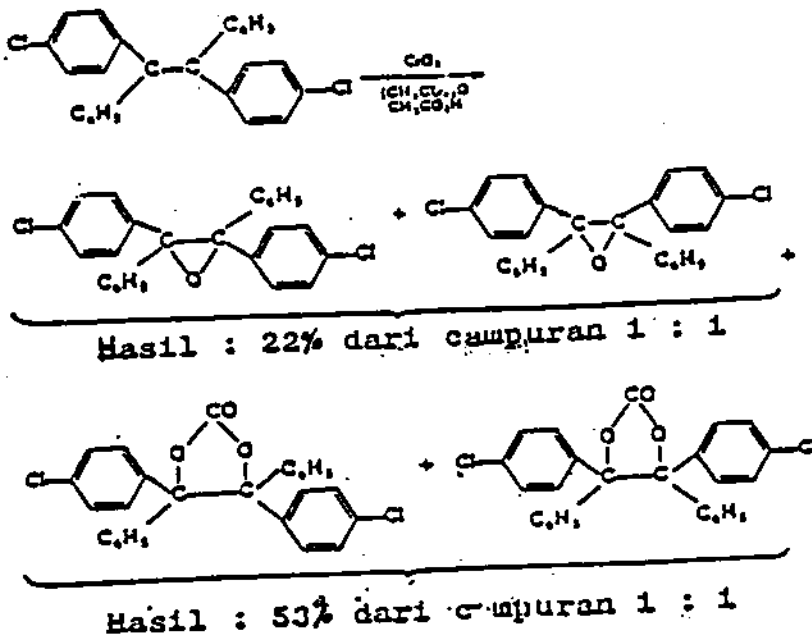
2.8.2. Mekanisme reaksi

Oksidasi senyawa-senyawa alkena oleh asam kromat berlangsung melalui pembentukan epoksida, glikol dan akhirnya terjadi pemutusan ikatan (39).

Diperkirakan bahwa mekanisme reaksi antara kromil klorida dengan alkena meliputi penyerangan elektrofilik kromil klorida pada ikatan rangkap melalui persamaan 1 atau 2 menghasilkan intermediat A atau B. Baik A atau B dapat mengalami penataan ulang menjadi senyawa karbonil atau melalui intermediat epoksida yang akhirnya mengalami penataan ulang menjadi senyawa karbonil juga, seperti reaksi berikut ini (40) :



Pembentukan epoksida dan glikol karbonat tidak bersifat stereospesifik, seperti digambarkan dalam reaksi berikut, dari campuran reaksi 1 : 1 (41) :

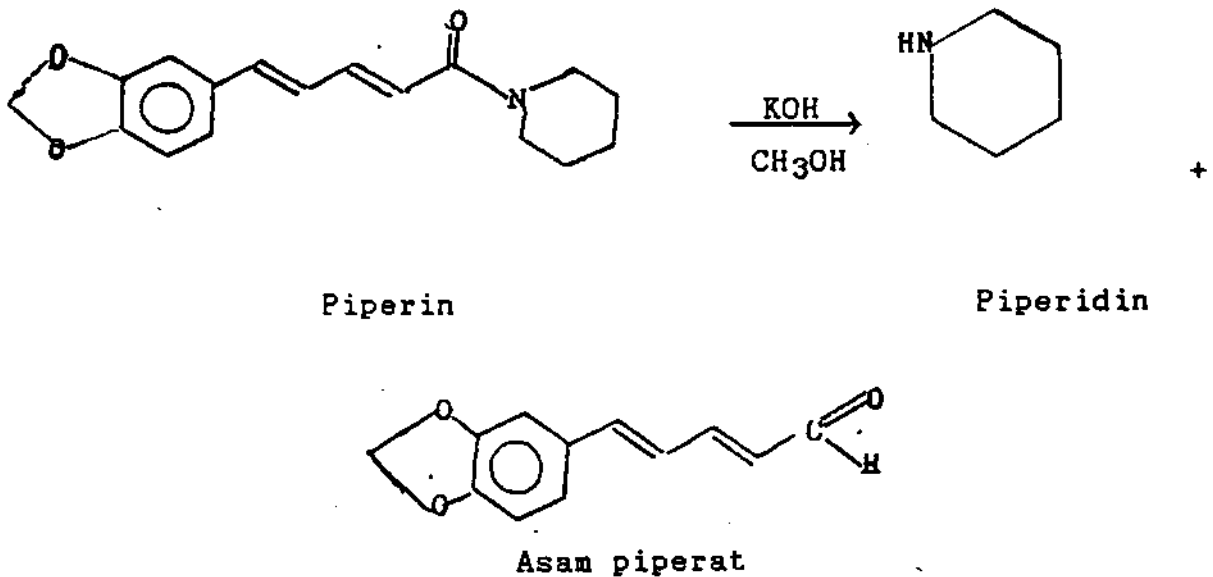


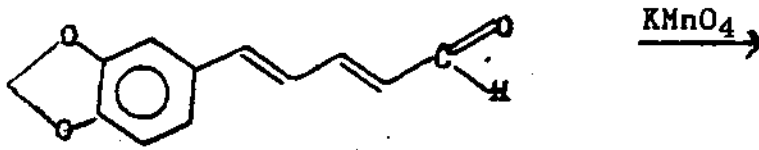
2.8.3. Katalisis

Oksidasi senyawa-senyawa alkena oleh pereaksi senyawa Cr(VI) dikatalisis oleh senyawa merkuri(II) (42).

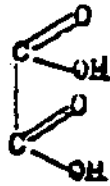
2.9. Tinjauan tentang reaksi oksidasi terhadap piperin

Bila piperin dihidrolisis dengan natrium hidroksida atau asam nitrat akan menghasilkan asam piperat. Bila asam piperat itu dioksidasi dengan kalium permanganat dalam suasana basa akan menghasilkan campuran piperonal, asam piperat dan asam oksalat (11):

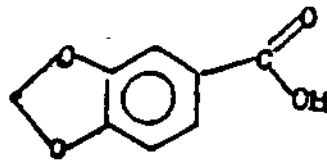




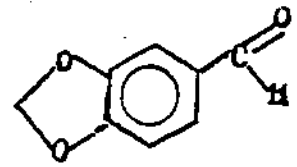
Asam piperat



Asam oksalat



Asam piperonilat



Piperonal

BAB III**BAHAN, ALAT DAN METODE PENELITIAN****3.1. Bahan.****3.1.1. Bahan penelitian**

Bahan penelitian yang digunakan adalah buah lada yang diperoleh dari pasaran di Surabaya yang kemudian dilakukan pemerian dengan buah lada pembanding secara makroskopik dan identifikasi secara mikroskopik, kemudian diisolasi kandungan piperinnya.

3.1.2. Bahan pembanding

Bahan pembanding yang dipakai adalah isosafrol, terdiri dari campuran cis dan trans, dipakai untuk membandingkan reaksi ; piperonal dan piperin untuk senyawa standar. Baik isosafrol, piperin maupun piperonal yang dipakai adalah dengan kualitas purum yang diperoleh dari Fluka Chemie

3.1.3. Bahan Kimia untuk reaksi

Bahan kimia berikut digunakan untuk melangsungkan reaksi dari tahap awal sampai didapat piperonal yang murni. Bila tidak disebut lain maka bahan yang digunakan adalah bahan dengan kualitas pro analisis :

- Alkohol (etanol)
- Dietil eter
- Kalium bikromat
- Kalium hidroksida

- Asam sulfat
- Asam nitrat
- Natrium karbonat
- Natrium bisulfit
- Asam klorida
- Benzena kualitas pure

3.2. Alat

- Penggiling
- Alat penyulingan uap
- Alat penyulingan vakum
- Alat penentuan titik leleh ; Fisher-Johns Melting Point Apparatus
- Alat-alat spektroskopi
 - Spektrofotometer infra merah (IR) ; Shimadzu IR 435
 - Spektrometer resonansi magnetik inti (NMR) ; JNM-PMX 60 Spectrometer
 - Spektrofotometer ultra violet dan visible ; Shimadzu UV-260
 - Spektrometer massa GCMS JEOL-DX-303

3.3. Metode penelitian

3.3.1. Penyiapan bahan

Biji lada diperoleh dari pasaran di Surabaya dan

dilakukan pemerian di Laboratorium Botani Farnasi dan Farmakognosi Fakultas Farnasi UNAIR, dengan cara membandingkan sampel dengan simplisia yang ada secara makroskopik dan identifikasi secara mikroskopik.

3.3.2. Isolasi

3.3.2.1. Pemisahan minyak atsiri

Pemisahan minyak atsiri dari buah lada dilakukan dengan kombinasi alat destilasi uap dan alat Stahl.

Buah lada yang sudah dihaluskan dengan penggiling disuling uap sampai didapatkan destilat air yang jernih. Destilat tersebut ditampung pada bagian tengah (buret) dari alat Stahl sehingga minyak yang didapatkan langsung memisah dan sekaligus diketahui volume minyak yang dihasilkan pada tiap destilasi uap.

3.3.2.2. Isolasi piperin

Residu serbuk lada yang sudah diambil minyaknya dikeringkan dan diekstraksi dengan alat Soxhlet dengan pelarut alkohol selama dua jam. Ekstrak alkohol diuapkan dengan pengurangan tekanan dan ditambahkan 10 ml larutan KOH 10% dalam alkohol dan dibiarkan sesaat. Maka akan terbentuk kristal piperin berupa jarum-jarum kuning (11), kemudian dikristalisasi ulang dengan etanol 96%, yaitu larutan etanol 96% ditambah kristal sedikit-sedikit sampai larut kemudian ditambah sedikit norit sampai larutan jernih akhirnya etanol diuapkan sehingga didapat

kristal yang bersih.

3.3.2.3. Karakterisasi dan identifikasi piperin

Setelah piperin didapatkan, maka diadakan karakterisasi dan identifikasi dengan cara :

3.3.2.3.1. Uji Kelarutan

Diambil 100 mg piperin dan dilarutkan ke dalam pelarut-pelarut etanol, eter, benzena, kloroform, air dan petroleum eter, masing-masing sebanyak 10 ml pada temperatur 29° C.

3.3.2.3.2. Penentuan titik leleh

Diambil sedikit kristal piperin dan diletakkan di atas pemanas pada alat Fischer Johns dan dipanaskan perlahan-lahan. Titik leleh diamati pada awal terjadinya pelelehan.

3.3.2.3.3. Reaksi warna

Dilakukan reaksi warna bagi piperin untuk membuktikan gugus-gugus :

- aromatik : zat ditambah HNO₃ pekat, akan menghasilkan warna kuning
- metilendioksi : zat dipanaskan dengan H₂SO₄ dan gas yang terjadi dikenakan pada asan kromotropat dalam H₂SO₄ akan menghasilkan warna ungu
- ikatan rangkap : zat ditambah dengan aqua bromata, warna kuning akan hilang
- inti piperidin : zat ditambah dengan HCl (1 : 1)

kemudian dikeringkan, ditambah dengan CuS_4 5% dan NH_4OH pekat, dikocok dengan campuran benzena dan CS_2 , maka lapisan benzena akan berwarna kuning.

3.3.2.3.4. Kromatografi lapis tipis.

Dilakukan KLT terhadap piperin hasil isolasi dengan fase diam silika gel G 60 dan pelarut pengembang campur benzena : etilasetat : amoniak 25% = 9 : 1 : 1, dengan penampak noda pereaksi Dragendorff. Sebagai pembanding dipakai piperin standar.

3.3.2.3.5. Identifikasi dengan cara spektroskopi

3.3.2.3.5.1. Penentuan spektrum ultra violet.

Dilakukan penentuan spektrum ultra violet baik spektrum dasar (D_0) maupun derivat pertama (D_1) terhadap piperin hasil isolasi dan piperin standar, yang dilarutkan dalam pelarut etanol absolut, dengan konsentrasi kira-kira 3 ppm.

3.3.2.3.5.2. Penentuan spektrum infra merah

Dilakukan penentuan spektrum infra merah terhadap piperin hasil isolasi dan piperin standar dengan menggunakan pellet KBr.

3.3.2.3.5.3. Penentuan spektrum resonansi magnet inti

Dilakukan penentuan spektrum resonansi magnet inti

piperin hasil isolasi dan piperin standar dengan pelarut CDCl_3 .

3.3.2.3.5.4. Penentuan spektrum massa

Dilakukan penentuan spektrum massa terhadap piperin hasil isolasi dan piperin standar, dengan metode direct-pro dan electron impact (EI).

3.3.3. Sintesis Piperonal

Sintesis piperonal dilakukan terhadap piperin hasil isolasi dan isosafrol dengan cara yang sama, yaitu oksidasi dengan campuran kalium bikromat, asam sulfat, air dan asam nitrat.

3.3.3.1. Proses oksidasi

3.3.3.1.1. Oksidasi isosafrol

Isosafrol dioksidasi dengan kalium bikromat, asam sulfat, air dan asam nitrat dengan perbandingan isosafrol : kalium bikromat : asam sulfat dan air adalah 5 : 8 : 13 : 80 dengan 4 tetes asam nitrat, dengan pemanasan pada suhu 50°C selama 3 jam (5).

3.3.3.1.2. Oksidasi piperin

Piperin dioksidasi dengan cara yang sama dengan oksidasi isosafrol dengan mencari kesetaraan berat molekul sehingga perbandingan yang diambil adalah piperin : kalium bikromat : asam sulfat : air adalah 8,8 : 8 : 13 :

80 dengan empat tetes asam nitrat.

3.3.3.2. Pemisahan hasil oksidasi

Masing-masing hasil oksidasi diekstraksi dengan benzena menurut metoda SBP (22) yaitu dengan memasukkan 50 ml benzena, diaduk dengan pengaduk magnetik selama seperempat jam, kemudian dibiarkan sampai lapisan benzena memisah dan lapisan benzena diambil. Ekstraksi diulangi dengan 25 ml benzena dengan cara yang sama sebanyak dua kali. Ekstrak benzena yang diperoleh dikumpulkan, kemudian dicuci dengan air dan dinetralkan dengan larutan natrium karbonat, dan diuapkan dengan pengurangan tekanan, maka akan didapatkan piperonal hasil reaksi yang masih kasar.

3.3.3.3. Isolasi piperonal

Untuk memisahkan piperonal dari hasil samping reaksi maupun piperin awal yang tak teroksidasi, yang ikut terekstraksi dengan benzena, maka diadakan kristalisasi piperonal tersebut dengan natrium bisulfit. Untuk mempersiapkan larutan natrium bisulfit tersebut, maka ditimbang empat gram garam natrium bisulfit dan dilarutkan dalam air sehingga tepat larut menjadi larutan jenuh. Kemudian ditambahkan alkohol sebanyak 70% volume larutan yang dihasilkan, sehingga timbul endapan. Larutan yang mengandung endapan ini ditambahkan air secukupnya

sehingga tepat larut kembali. Piperonal kasar yang dihasilkan dilarutkan dalam sedikit alkohol dan dituangkan dalam larutan natrium bisulfit yang disiapkan dan dibiarkan selama satu jam sambil sekali-sekali diaduk. Akhirnya endapan dipisahkan, dicuci dengan alkohol dan dikeringkan. Endapan piperonal-natrium bisulfit ini selanjutnya disimpan dan digunakan untuk analisis identifikasinya.

3.3.3.4. Pemurnian piperonal

Senyawa piperonal-natrium bisulfit yang dihasilkan direaksikan dengan larutan HCl encer sehingga piperonal bebas dari natrium bisulfit, dan piperonal yang bebas diekstraksi dengan benzena dan larutan benzena yang dihasilkan diberi sedikit norit. Kemudian larutan benzena disaring dan benzena diuapkan dengan pengurangan tekanan. Pemurnian akhir dilakukan dengan kromatografi kolom dengan fasa diam Silica Gel G untuk kromatografi kolom dan pelarut campuran kloroform/n-heksana (9:1) sebanyak 150 ml untuk tiap percobaan. Piperonal yang dihasilkan ditimbang.

3.3.4. Karakterisasi dan identifikasi piperonal hasil sintesis

Terhadap hasil sintesis piperonal yang diperoleh

diadakan karakterisasi dan analisis struktur dengan cara :

3.3.4.1. Uji Kelarutan

Diambil 100 mg piperonal dan dilarutkan ke dalam pelarut-pelarut etanol, eter, benzena, kloroform, air dan petroleum eter masing-masing sebanyak 10 ml pada temperatur 29° C.

3.3.4.2. Penentuan titik leleh

Diambil sedikit kristal piperonal dan diletakkan di atas pemanas pada alat Fisher-Johns dan dipanaskan perlahan-lahan. Titik leleh diamati pada awal terjadinya pelelehan.

3.3.4.3. Reaksi warna

Dilakukan reaksi warna bagi piperonal untuk membuktikan gugus-gugus :

- aromatik : zat ditambah HNO_3 pekat, akan menghasilkan warna kuning.
- metilendioksi : zat dipanaskan dengan H_2SO_4 dan gas yang terjadi dikenakan pada asam kromotropat dalam H_2SO_4 akan menghasilkan warna ungu.
- ikatan rangkap : zat ditambah dengan aqua bromata, warna kuning akan hilang.

3.3.4.4. Kromatografi lapis tipis.

Dilakukan KLT terhadap piperonal hasil sintesis dengan fase diam silika gel G 60 dan pelarut pengembang campur sebagai berikut :

- kloroform,
- kloroform : n heksana = 9 : 1,
- benzena : etilasetat : asam asetat = 9 : 1 : 1,

dengan penampak noda pereaksi 2,4-dinitrofenilhidrazina dalam HCl 2 N. Sebagai pembanding dipakai piperonal standar.

3.3.4.5. Identifikasi dengan cara spektroskopi

3.3.4.5.1. Penentuan spektrum ultra violet.

Dilakukan penentuan spektrum ultra violet baik spektrum dasar (D_0) maupun spektrum derivat pertama (D_1) terhadap piperonal hasil sintesis dan piperonal standar, yang dilarutkan dalam pelarut etanol absolut, dengan kon sentrasi kira-kira 3 ppm.

3.3.4.5.2. Penentuan spektrum infra merah

Dilakukan penentuan spektrum infra merah terhadap piperonal hasil sintesis dan piperonal standar dengan menggunakan pelarut CCl_4 .

3.3.4.5.3. Penentuan spektrum resonansi magnet inti

Dilakukan penentuan spektrum resonansi magnet inti

piperonal hasil sintesis dan piperonal standar dengan pelarut CDCl_3 .

3.4. Analisis Data

Hasil sintesis piperonal diidentifikasi terhadap piperonal standar baik dengan cara organoleptis, tetapan alam, reaksi warna maupun hasil spektroskopinya.

Dari berat piperonal yang diperoleh dihitung rendemen hasil sintesis piperonal, baik dari isosafrol maupun dari piperin dengan perhitungan sebagai berikut :

Rendemen piperonal :

$$\text{Dari isosafrol} : \frac{\text{Jumlah mol piperonal}}{\text{Jumlah mol isosafrol}} \times 100 \%$$

$$= \frac{\text{Berat piperonal}}{\text{B.M. piperonal}} \times \frac{\text{B.M. isosafrol}}{\text{Berat isosafrol}} \times 100 \%$$

$$\text{Dari piperin} : \frac{\text{Jumlah mol piperonal}}{\text{Jumlah mol piperin}} \times 100 \%$$

$$= \frac{\text{Berat piperonal}}{\text{B.M. piperonal}} \times \frac{\text{B.M. piperin}}{\text{Berat piperin}} \times 100 \%$$

Dari perhitungan tersebut, dicari kemaknaan perbedaan antara rendemen hasil piperonal dari piperin dan

dari isosafrol dengan cara Uji T Student.

BAB IV**HASIL PENELITIAN**

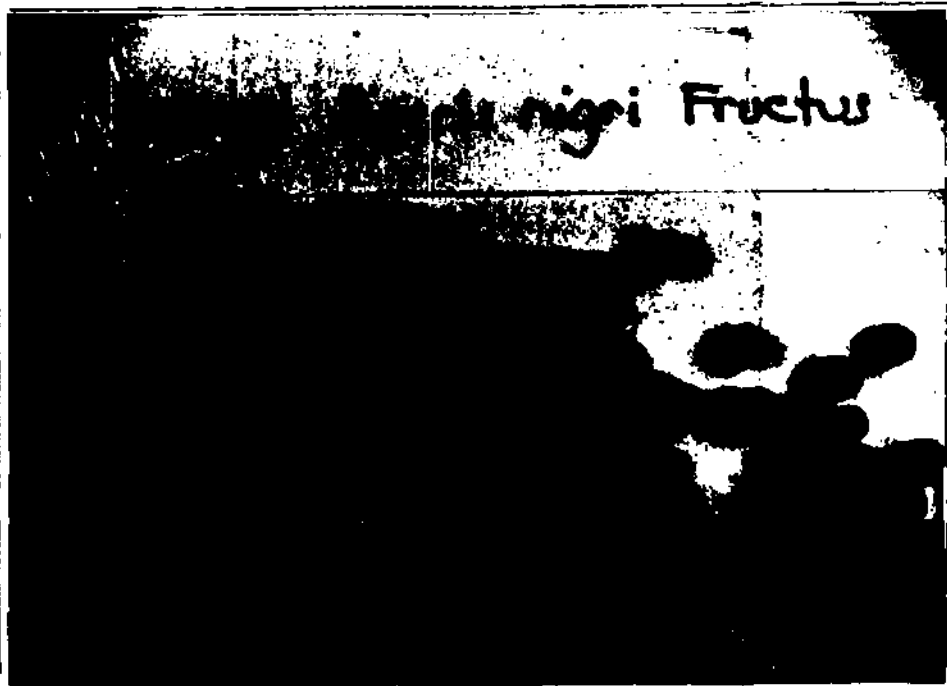
Dalam bab ini disajikan hasil penelitian baik dalam bentuk tabel, gambar, kurva maupun bentuk lain yang disusun sesuai dengan pola penelitian.

4.1. Pemerian buah lada

Pemerian buah lada sampel dilakukan dengan jalan membandingkannya dengan buah lada (*Simplisia Piperis nigri Fructus*), yang ada di laboratorium Farmakognosi Fakultas Farmasi Universitas Airlangga. Perbandingan kedua buah lada tersebut dapat dilihat pada gambar 1 dan 2.

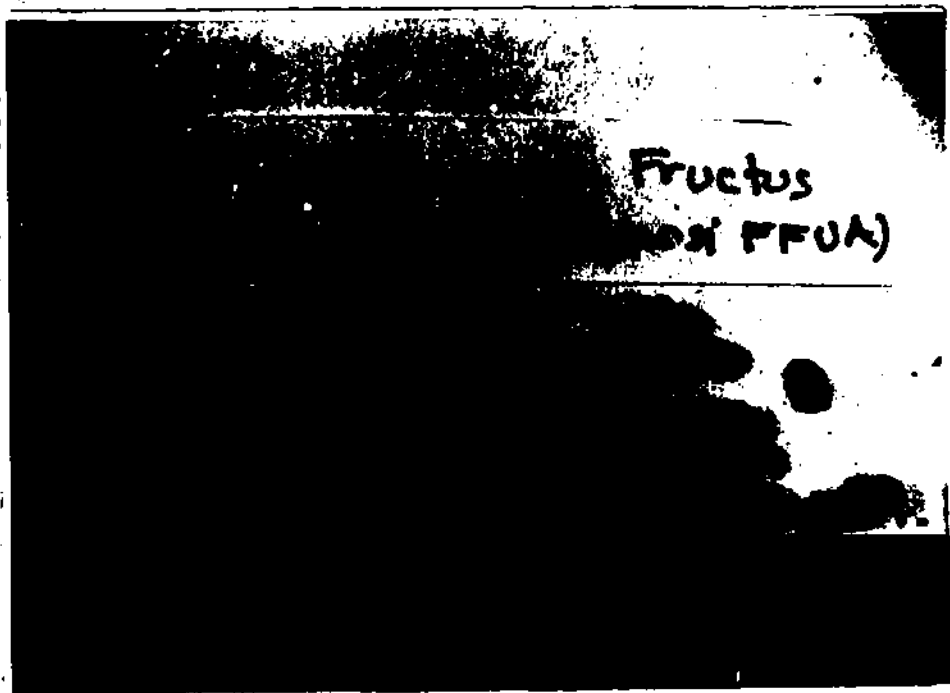
Dari pemerian buah lada bahan percobaan, maka terdapat kesamaan antara buah lada bahan percobaan dengan buah lada pembanding dari Laboratorium Farmakognosi Fakultas Farmasi Universitas Airlangga.

Dengan melihat fragmen-fragmen spesifik yang terdapat pada gambaran mikroskopik serbuk lada bahan percobaan dan serbuk lada pembanding, maka kesamaan antara buah lada bahan percobaan dan buah lada pembanding makin jelas.



Gambar 1.

Buah lada sebagai bahan percobaan yang didapat
dari pasaran di Surabaya.



Gambar 2.
Buah lada perbandingan dari Laboratorium Farmakog-
nosi Fakultas Farmasi Unair

4.1.1. Identifikasi secara organoleptis dan mikroskopis**4.1.1.1. Identifikasi secara organoleptis**

Serbuk buah lada secara organoleptis dibandingkan dengan serbuk simplisia Piperis nigri Fructus yang ada di Laboratorium Farmakognosi Fakultas Farmasi Universitas Airlangga. Hasil pengamatan organoleptis dapat dilihat pada tabel 1.

Tabel 1

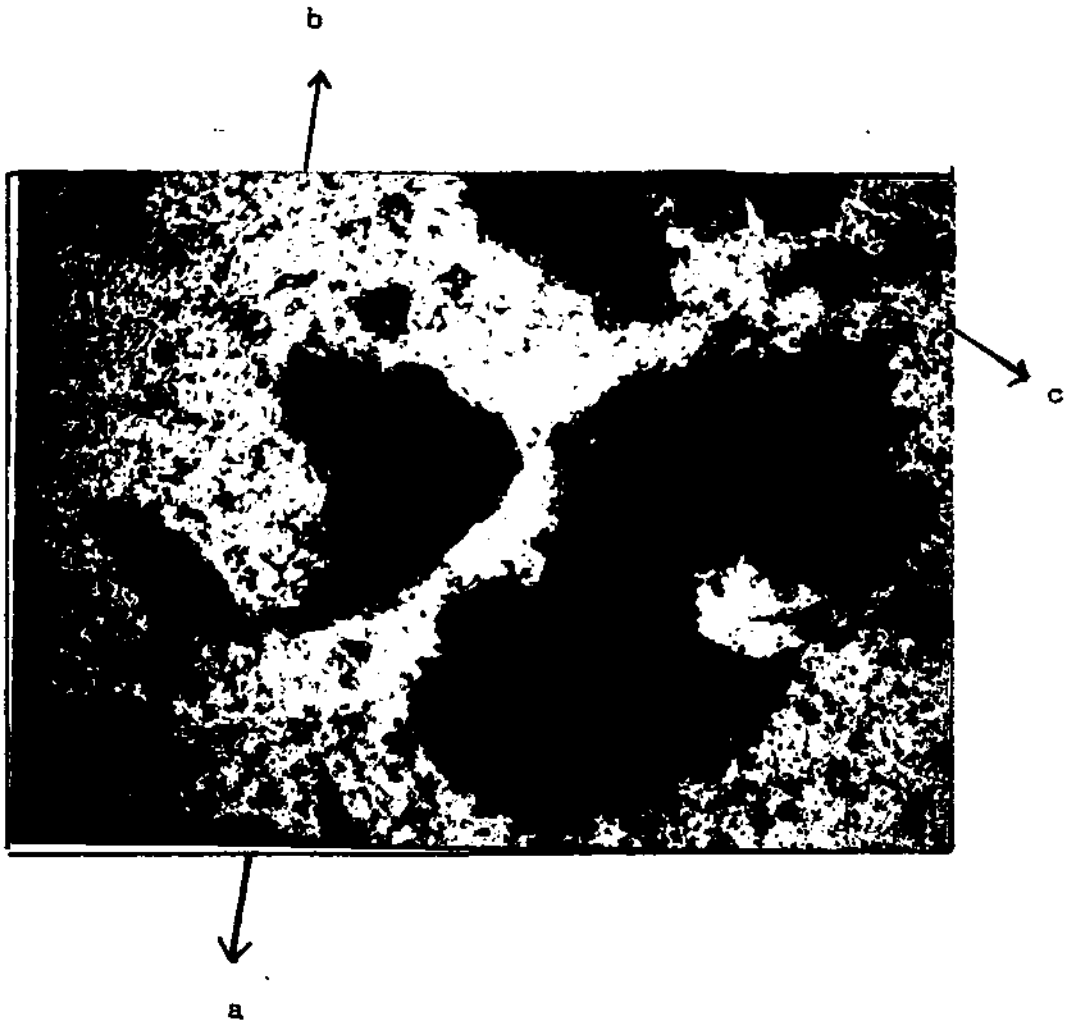
Identifikasi serbuk buah lada sampel dibandingkan dengan serbuk buah lada simplisia secara organoleptis

Organoleptis	Sampel	Simplisia
R a s a	Pedas	Pedas
B a u	Aromatik	Aromatik
Warna	Putih-coklat	Putih-coklat

4.1.1.2. Identifikasi secara mikroskopis

Serbuk buah lada sampel setelah direaksikan dengan kloral hidrat dilihat dibawah mikroskop dan dibandingkan dengan serbuk buah lada simplisia. Pengamatan di bawah mikroskop terhadap kedua serbuk lada tersebut menunjukkan fragmen spesifik berupa sel-sel minyak

yang dapat dilihat pada gambar 3 dan 4 :



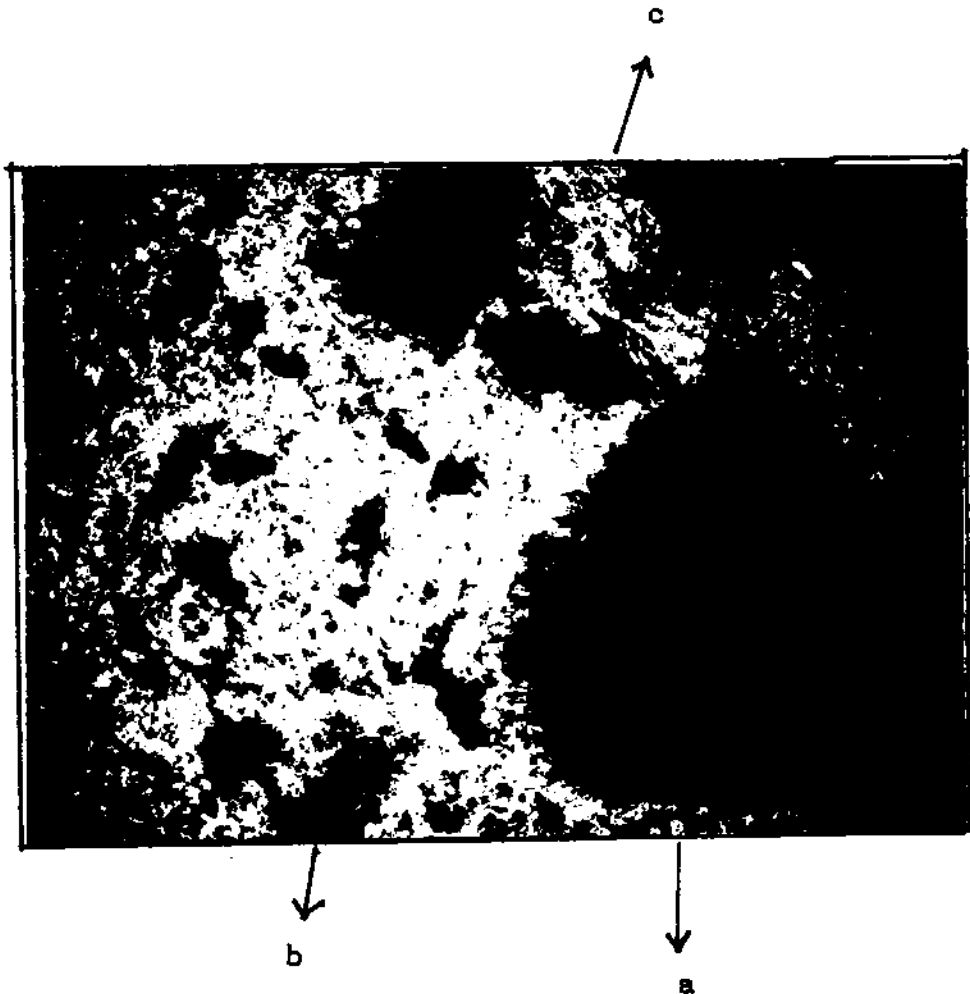
Gambar 3.

Serbuk lada bahan percobaan dilihat dalam kloral hidrat dengan mikroskop, perbesaran 40 X.

Keterangan : a. Fragmen sel-sel minyak

b. Fragmen parenkim

c. Fragmen sel batu



Gambar 4

Serbuk lada pembeding dari Laboratorium Farmakognosi Fakultas Farmasi Unair dilihat dalam kloral hidrat dengan mikroskop, perbesaran 40 X.

Keterangan : a. Fragmen sel-sel minyak
b. Fragmen parenkim
c. Fragmen sel batu

4.2. Hasil isolasi

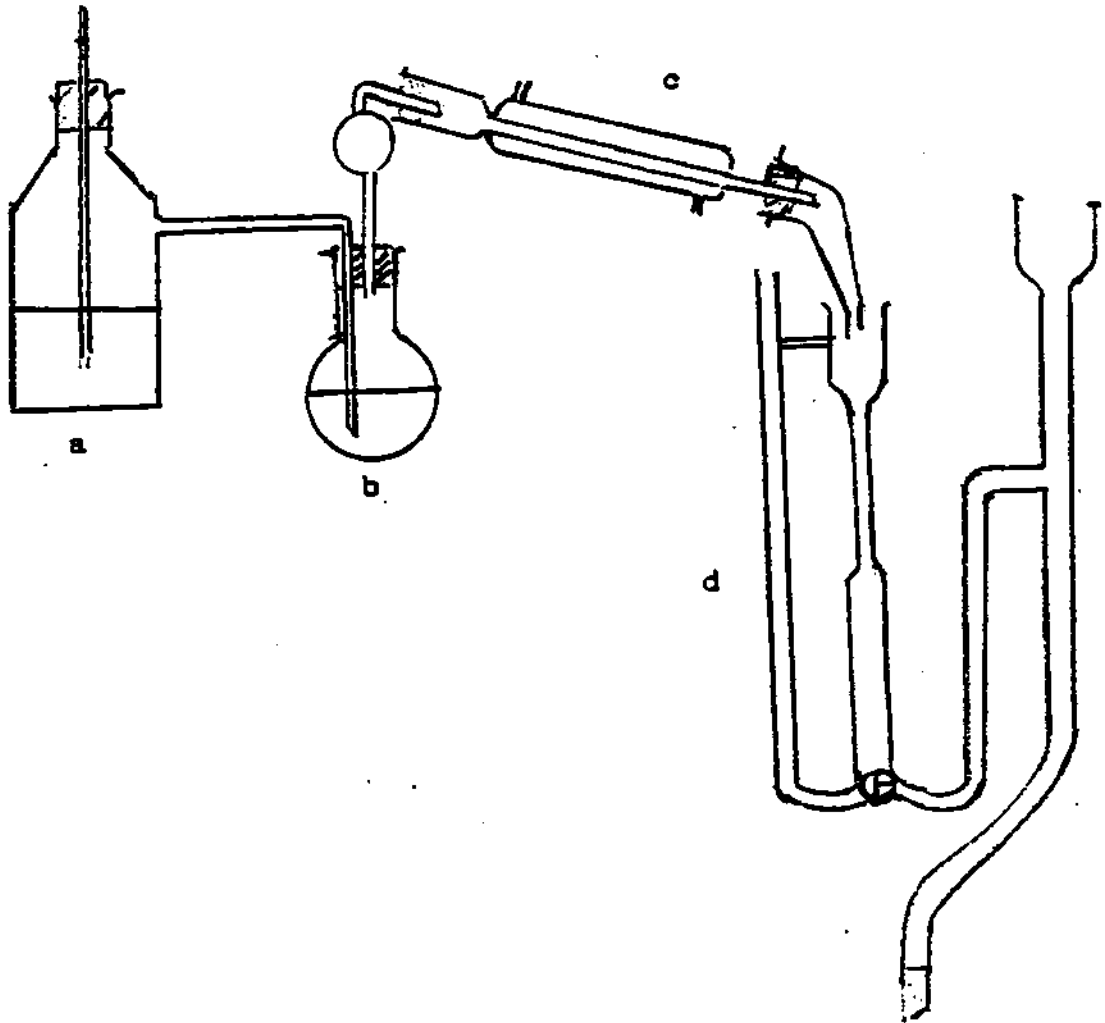
4.2.1. Isolasi minyak atsiri

Hasil isolasi minyak atsiri dari buah lada sampel dapat dilihat pada Tabel 2 dan susunan alat gabungan destilasi uap dan alat Stahl dapat dilihat pada gambar 5.

TABEL 2

Hasil isolasi minyak atsiri buah lada sampel

No.	Berat serbuk (gram)	Waktu destilasi (jam)	Volume minyak (ml)
1.	100	3	4,25
2.	100	3	4,50
3.	100	3	4,00
4.	100	3	4,50
5.	100	3	4,25



Gambar 5

Susunan gabungan alat destilasi uap dan alat Stahl

- Keterangan :
- a. Sumber uap
 - b. Labu alas bulat
 - c. Pendingin Liebig
 - d. Buret Stahl

4.2.2. Isolasi piperin

Hasil isolasi piperin dari buah lada dapat dilihat pada Tabel 3.

TABEL 3

Hasil isolasi piperin dari serbuk lada

No.	Berat serbuk (gram)	Waktu Isolasi (jam)	Berat piperin (gram)
1.	500	2	20,57
2.	500	2	20,25
3.	500	2	15,90

4.3. Identifikasi dan karakterisasi piperin isolat

4.3.1. Identifikasi secara organoleptis

Hasil identifikasi piperin isolat dibandingkan dengan piperin standar dapat dilihat pada tabel 4.

Dari hasil identifikasi piperin isolat dengan cara organoleptis, maka terdapat kesamaan antara sifat-sifat organoleptis piperin isolat dengan piperin standar.

TABEL 4

Hasil identifikasi piperin secara organoleptis

Organoleptis	Piperin isolat	Piperin standar
R a s a	P e d a s	P e d a s
B a u	Tak berbau	Tak berbau
W a r n a	Putih kekuning-an	Putih kekuning-an

4.3.2. Identifikasi dan karakterisasi secara tetapan alam

Hasil identifikasi piperin isolat dibandingkan dengan piperin standar dengan cara tetapan alam dapat dilihat pada tabel 5. Dari hasil identifikasi dan karakterisasi piperin isolat dengan cara membandingkan tetapan alamnya berupa titik leleh dan kelarutan dalam berbagai pelarut, maka ternyata bahwa tetapan alam piperin isolat adalah sama dengan piperin standar

TABEL 5

Hasil identifikasi dan karakterisasi piperin dengan cara tetapan alam

1.Kelarutan	Piperin isolat	Piperin standar
A i r	Tidak larut	Tidak larut
Petroleum eter	Tidak larut	Tidak larut
Etanol	Larut	Larut
Dietil eter	Larut	Larut
Benzena	Larut	Larut
Kloroform	Larut	Larut
2.Titik leleh	124 ^o C	123 ^o C

4.3.3. Identifikasi dengan reaksi warna

Hasil identifikasi secara reaksi warna dengan gugus fungsi yang bersangkutan dapat dilihat pada tabel 6. Dengan melihat kesamaan reaksi warna antara piperin isolat dan piperin standar, maka gugus-gugus yang terdapat pada piperin isolat adalah sama dengan gugus-gugus yang terdapat pada piperin standar.

TABEL 6

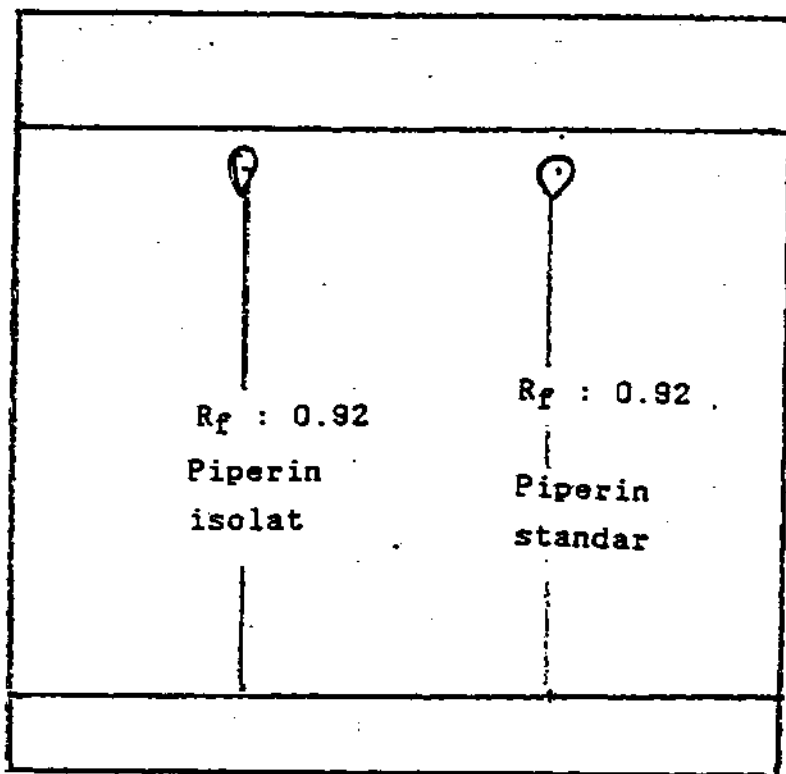
Hasil identifikasi dengan reaksi warna dari piperin isolat dan piperin standar

Gugus fungsi	Pereaksi	Piperin isolat	Piperin standar
-O-CH ₂ -O- (netilendioksi)	As. Kromotropat	Ungu	Ungu
Inti benzena	HNO ₃	Kuning	Kuning
Ikatan rangkap	Aqua brom	Warna brom hilang	Warna brom hilang
Inti piperidin	CuSO ₄ -Amoniak pekat	Kuning	Kuning

Uraian reaksi dapat dilihat pada 3.3.2.3.3.

4.3.4. Identifikasi secara kromatografi lapis tipis

Hasil identifikasi piperin isolat secara kromatografi lapis tipis, yang membuktikan kemurnian piperin, dibandingkan dengan piperin standar dapat dilihat pada gambar 6 :



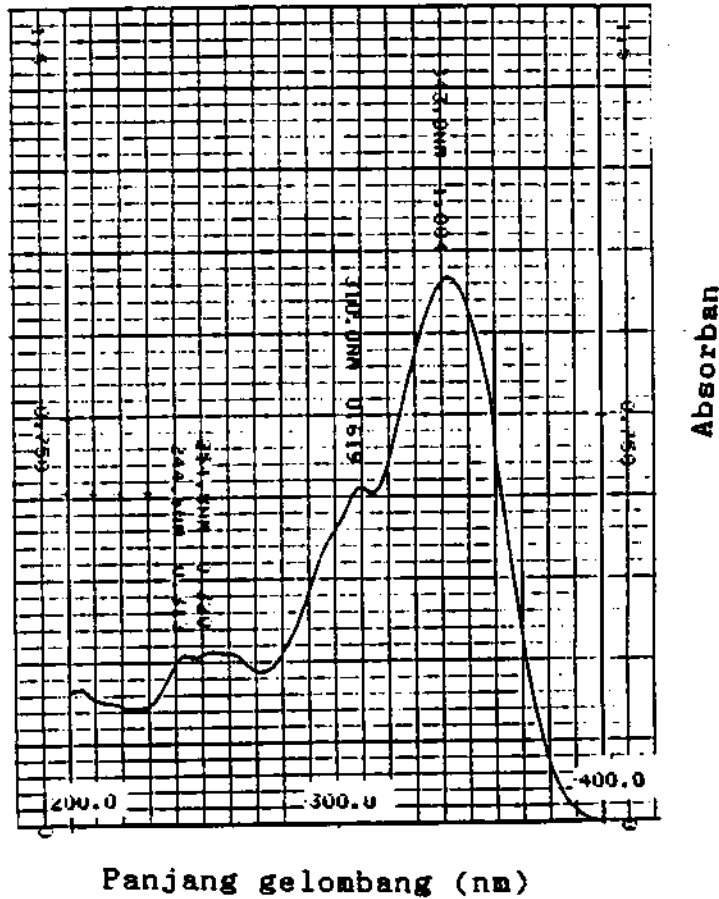
Gambar 8

Kromatogram KLT piperin isolat dan piperin standar dengan fasa diam Silica Gel G 60, pelarut pengembang kloroform : etanol : NH_4OH 25% (18 : 2 : 2) dan penampak noda pereaksi Dragendorff

4.3.5. Identifikasi piperin isolat secara spektrometri

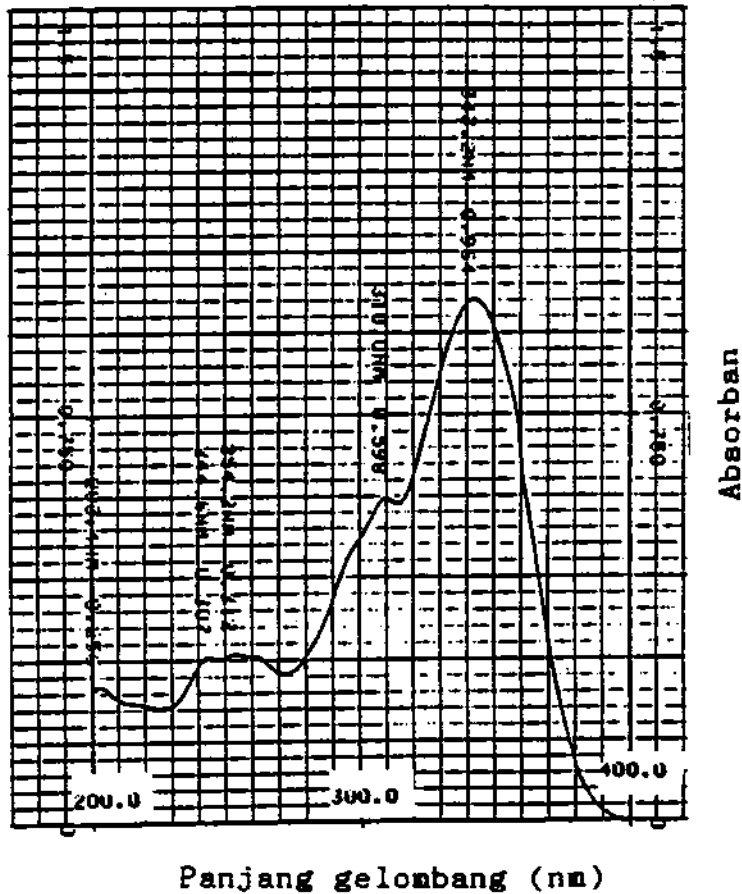
4.3.5.1. Identifikasi piperin secara spektrofotometri ultra violet

Hasil identifikasi piperin isolat dibandingkan dengan piperin standar dengan mengambil spektrum dasar (D_0) dan spektrum derivatif pertama (D_1) dapat dilihat pada gambar-gambar 7, 8, 9 dan 10. Dari spektrum dasar (D_0) piperin isolat yang menunjukkan puncak-puncak absorpsi pada panjang gelombang 343,0 ; 310,0 ; 254,3 dan 244,6 nm dan dibandingkan dengan spektrum dasar (D_0) piperin standar yang menunjukkan puncak-puncak absorpsi pada panjang gelombang 343,2 ; 310,0 ; 254,2 dan 244,6 nm, maka struktur ikatan rangkap terkonyugasi piperin isolat adalah identik dengan piperin standar. Keidentikan itu diperkuat dengan spektrum derivatifnya yang pertama (D_1).



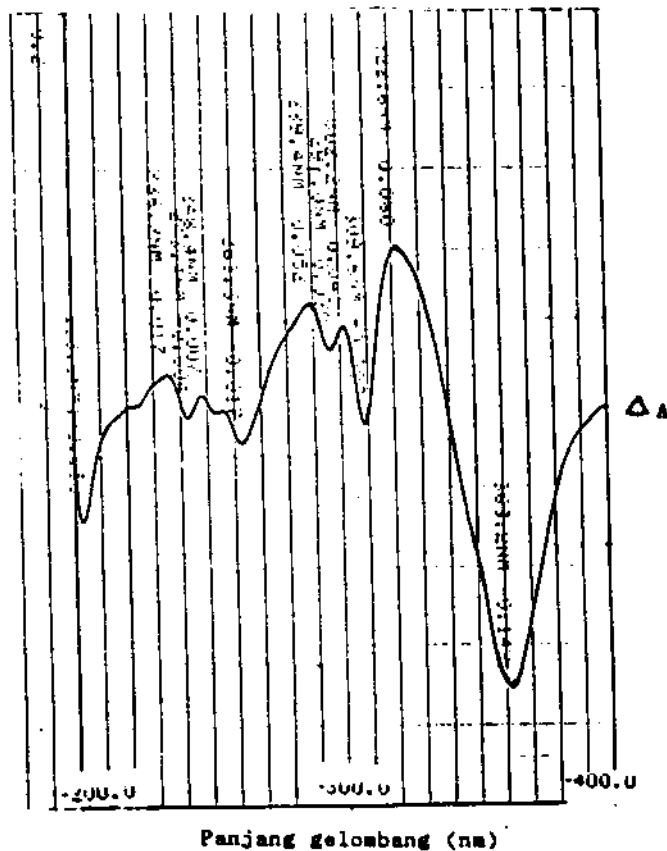
Gambar 7

Spektrum ultra violet dasar (D_0) larutan piperin isolat dalam etanol absolut dengan konsentrasi 3 ppm menggunakan spektrofotometer UV-VIS Shimadzu 260, diperoleh puncak pada panjang gelombang 343,0 ; 310,0 ; 254,8 dan 244,6 nm.



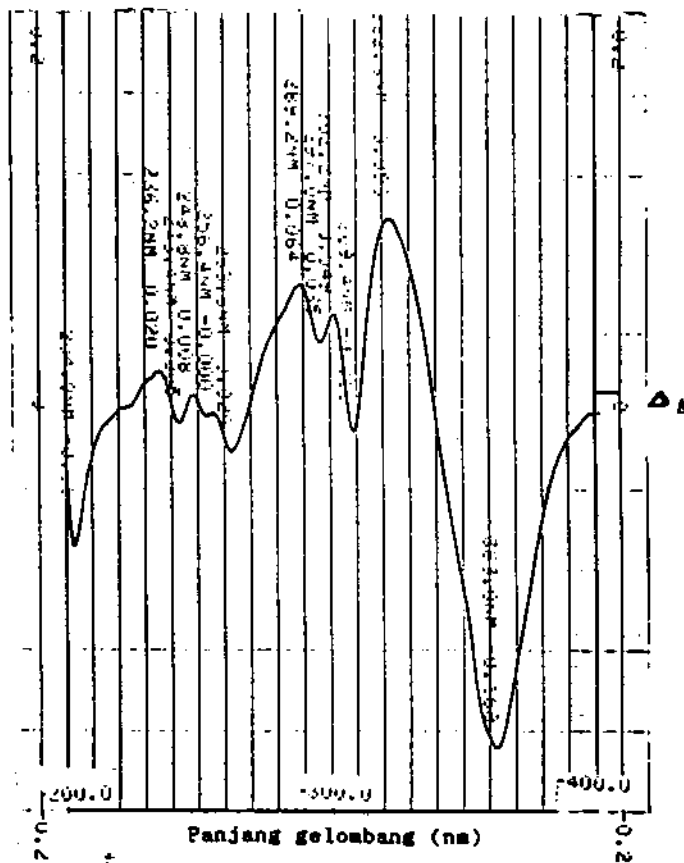
Gambar 8

Spektrum ultra violet dasar (D_0) larutan piperin standar dalam etanol absolut dengan konsentrasi 3 ppm menggunakan spektrofotometer UV-VIS Shimadzu 260, diperoleh puncak pada panjang gelombang 343,2 ; 310,0 ; 254,2 dan 244,8 nm.



Gambar 9

Spektrum ultra violet derivatif pertama (D_1) larutan piperin isolat dalam etanol absolut dengan konsentrasi 3 ppm menggunakan spektrofotometer UV-VIS Shimadzu 260, diperoleh puncak pada 322,6 ; 302,2 ; 289,4 ; 248,4 dan 236,2 nm dengan lembah pada 363,2 ; 309,6 ; 297,0 ; 263,6 ; 243,4 dan 203,8 nm.

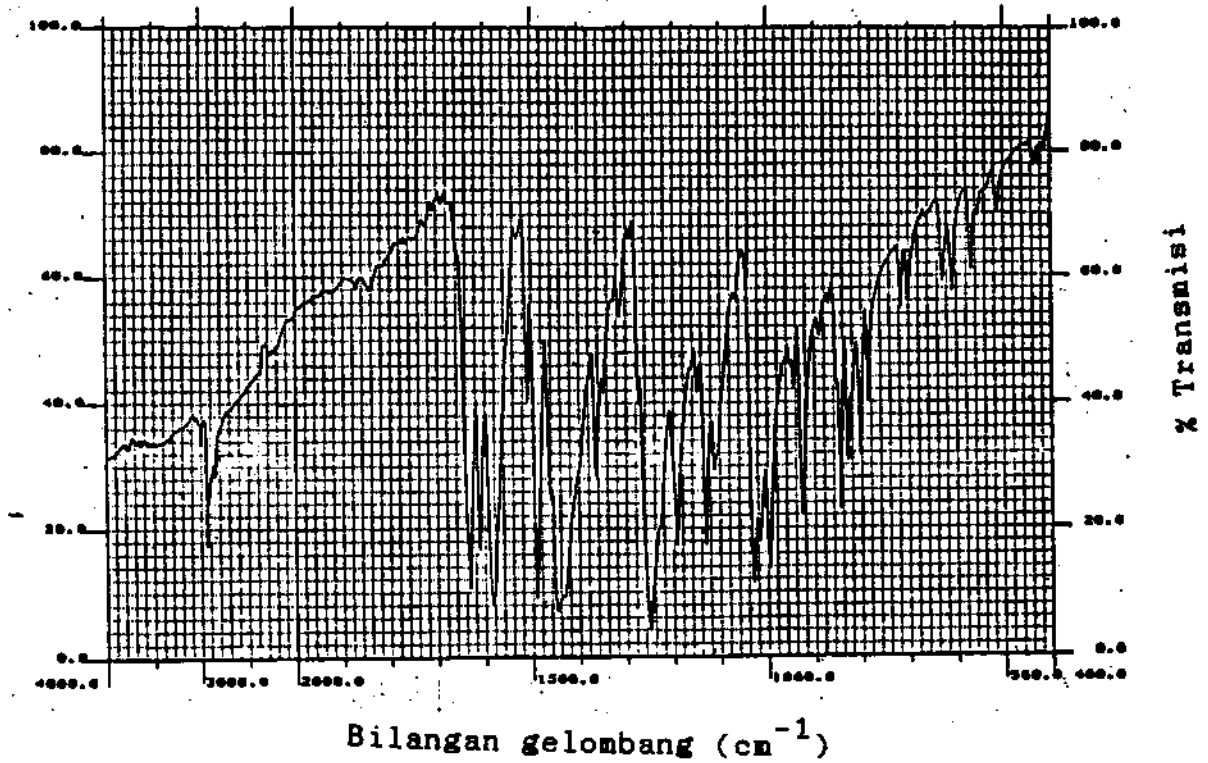


Gambar 10

Spektrum ultra violet derivatif pertama (D_1) larutan piperin standar dalam etanol absolut dengan konsentrasi 3 ppm menggunakan spektrofotometer UV-VIS Shimadzu 260, diperoleh puncak pada 322,8 ; 302,2 ; 269,2 ; 248,8 dan 238,2 nm dengan lembah pada 363,0 ; 309,4 ; 297,0 ; 263,6 ; 243,4 dan 204,8 nm.

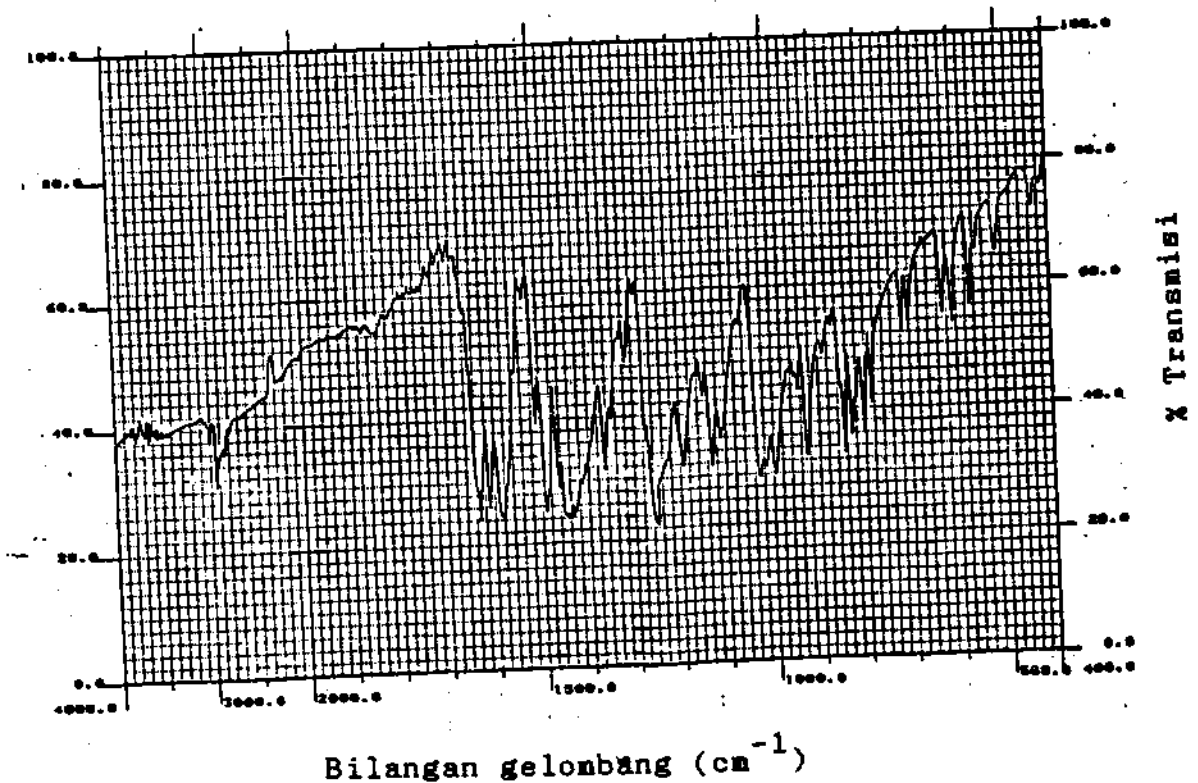
4.3.5.2. Hasil identifikasi secara spektrofotometri infra merah

Hasil identifikasi secara spektrofotometri infra merah piperin isolat dan piperin standar dengan alat spektrofotometer Shimadzu IR - 435 dengan pellet KBr dapat dilihat pada gambar 11 dan 12. Dari spektrum infra merah piperin isolat yang dibandingkan dengan spektrum infra merah piperin standar, maka terdapat kesamaan vibrasi pada gugus-gugus yang menyusun kedua senyawa itu. Dengan demikian terdapat kesamaan antara piperin isolat dan piperin standar.



Gambar 11

Spektrum infra merah dari piperin isolat dengan alat spektrofotometer Shimadzu IR - 435 dalam pelet KBr dengan puncak-puncak vibrasi yang penting pada bilangan gelombang 2937,5 ; 1632,8 ; 1611,4 ; 1583,5 ; 1534,8 ; 1509,6 ; 1491,3 ; 1448,3 ; 1365,1 ; 1251,7 ; 1193,7 ; 1131,1 ; 1030,4 ; 996,7 ; 927,9 ; 845,8 ; 830,1 ; 803,4 ; 785,8 ; 717,4 ; 701,7 ; 629,5 ; 609,2 ; 569,7 dan $514,1 \text{ cm}^{-1}$.

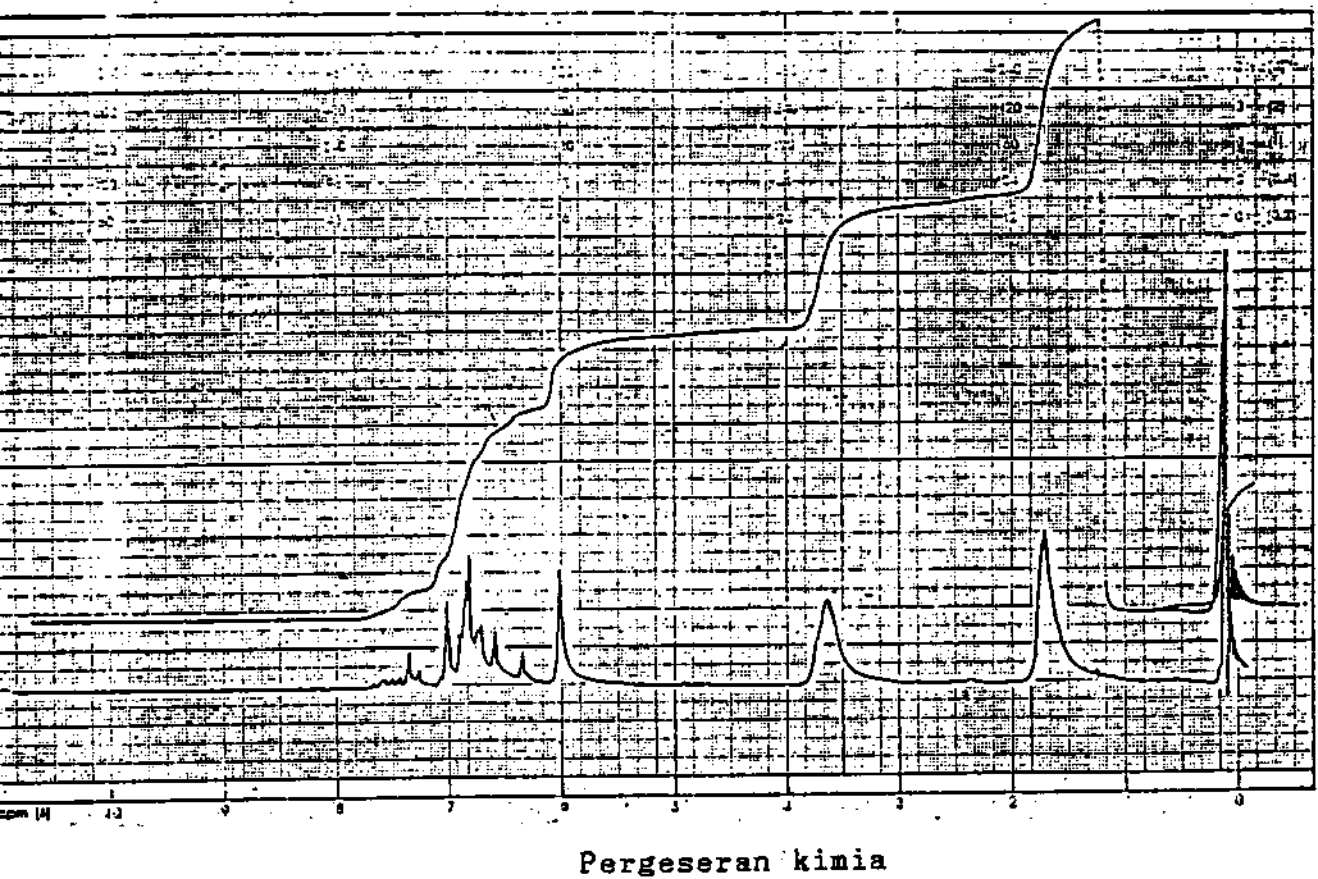


Gambar 12

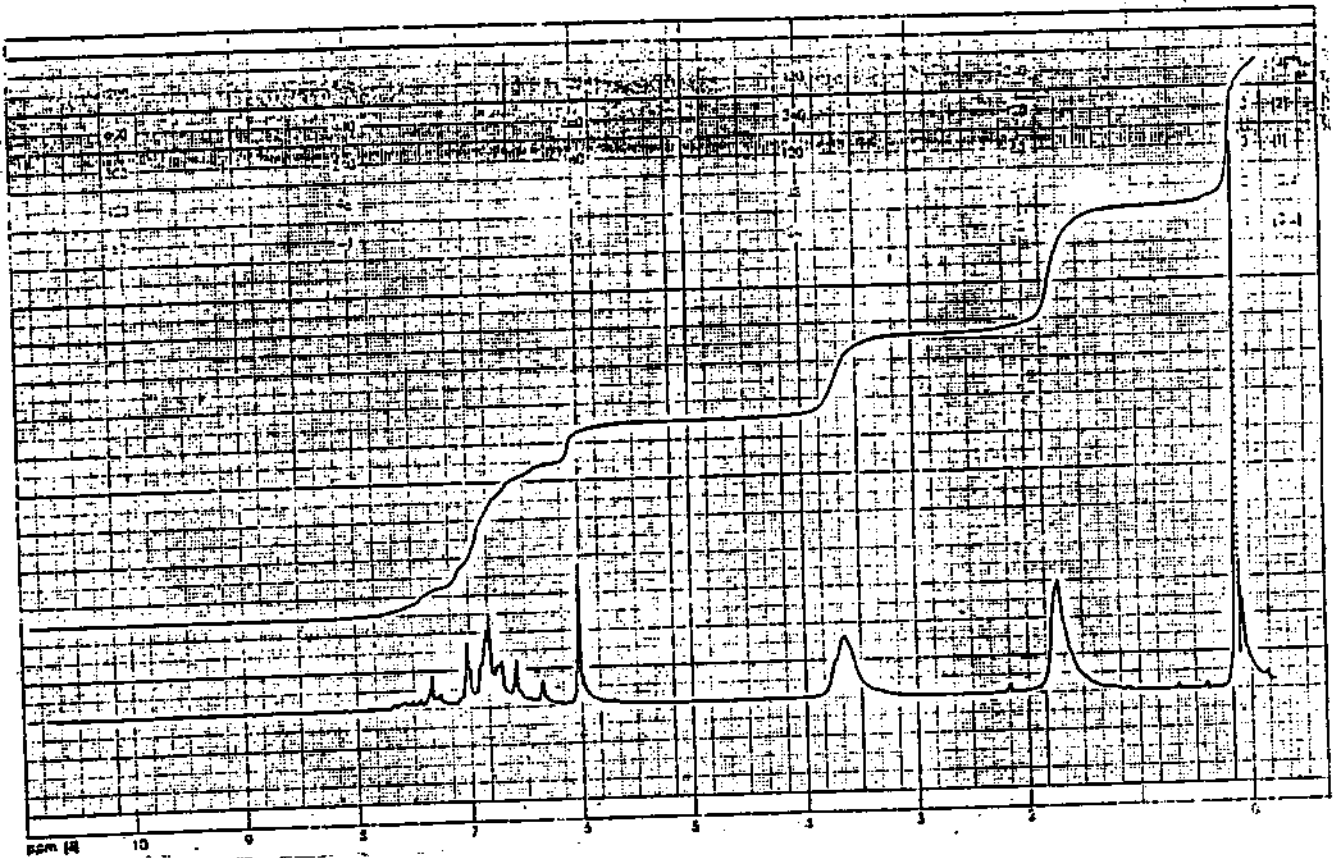
Spektrum infra merah dari piperin standar dengan alat spektrofotometer Shimadzu IR - 435 dalam pelet KBr dengan puncak-puncak vibrasi yang penting pada bilangan gelombang 2937,0 ; 1632,4 ; 1612,0 ; 1584,1 ; 1535,4 ; 1529,7 ; 1510,2 ; 1492,9 ; 1451,4 ; 1385,6 ; 1251,0 ; 1193,8 ; 1131,1 ; 1030,6 ; 996,4 ; 927,7 ; 845,8 ; 829,9 ; 803,3 ; 785,9 ; 717,5 ; 701,9 ; 629,6 ; 609,3 ; 569,8 dan 514 cm^{-1} .

4.3.5.3. Identifikasi secara spektrometri resonansi magnet inti (RMI)

Hasil identifikasi secara spektrometri resonansi magnet inti dari piperin isolat dan piperin standar dengan menggunakan alat JNM - PMX 80 Spectrometer dalam pelarut $CDCl_3$ dapat dilihat pada gambar 13 dan 14. Dari pergeseran kimia yang ditunjukkan oleh piperin isolat yang mempunyai profil yang sama dan harga pergeseran kimia dalam ppm yang kecil selisihnya, maka terlihat bahwa macam atom hidrogen yang terdapat pada kedua senyawa itu sama.

**Gambar 13**

Spektrum RMI dari piperin isolat dalam CDCl_3 dengan alat JNM - PMX 60 SPECTROMETER dengan pergeseran kimia pada : 1,72 ; 3,63 ; 6,03 ; 6,36 ; 6,61 ; 6,83 ; 7,03 7,36 ppm



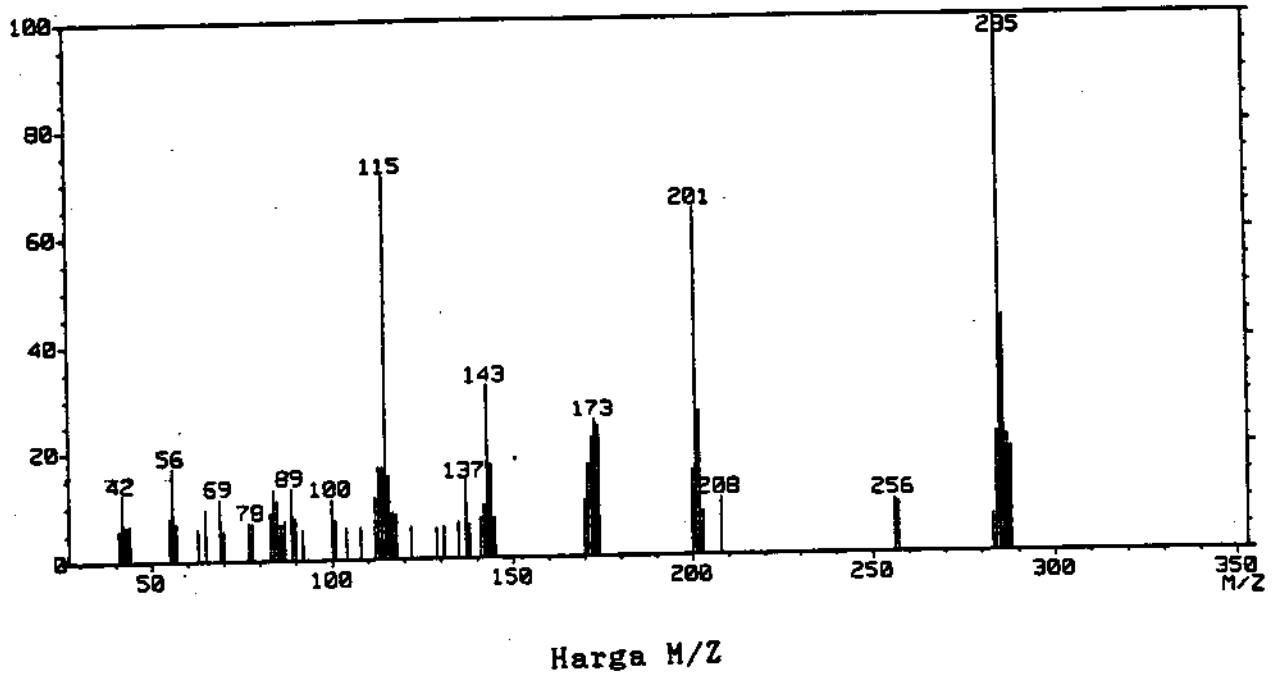
Pergeseran kimia

Gambar 14

Spektrum RMI dari piperin standar dalam CDCl_3 dengan alat JNM - PMX 60 SPECTROMETER, menunjukkan pergeseran kimia pada : 1,72 ; 3,64 ; 6,03 ; 6,36 ; 6,61 ; 6,81 ; 7,03 dan 7,33 ppm

4.3.5.4. Identifikasi dengan cara Spektrometri Massa

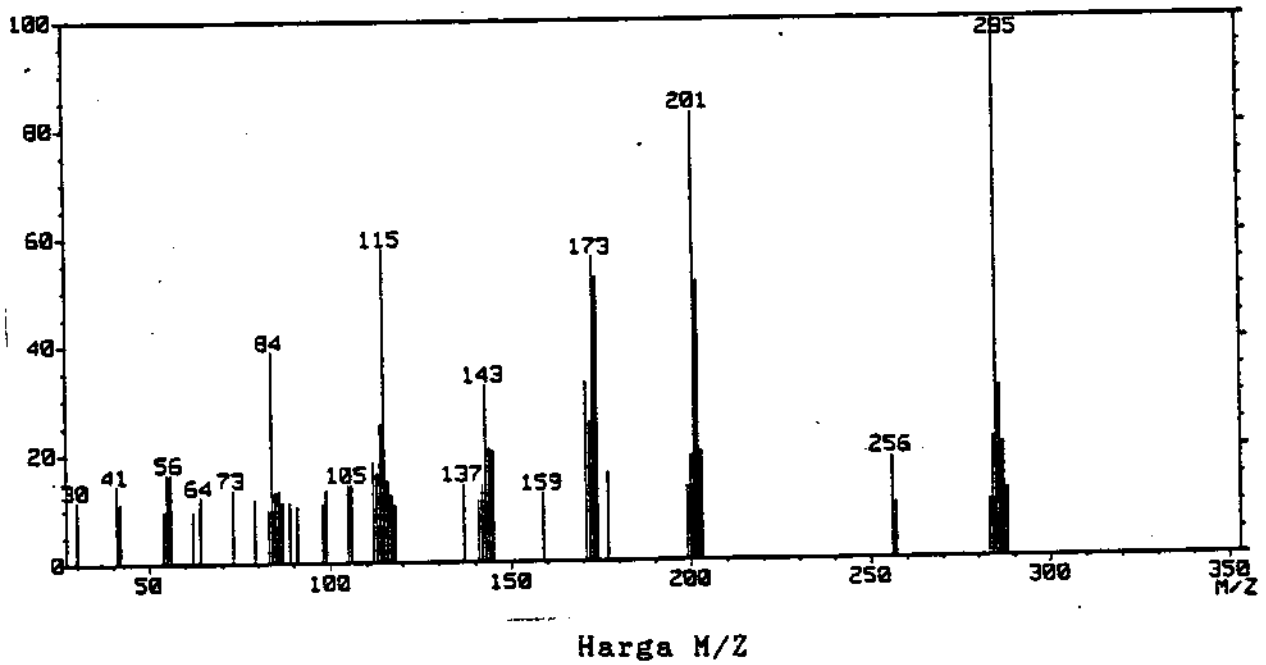
Hasil identifikasi piperin isolat dan piperin standar secara spektrometri massa dengan metode direct pro, dan elektron impact menggunakan spektrometer massa JEOL-DX-303 dapat dilihat pada gambar 15 dan 16. Dari spektrum massa piperin isolat yang menunjukkan fragmentasi dengan harga M/Z sebesar 285 ; 256 ; 208 ; 201 ; 173 ; 143 ; 137 ; 115 ; 100 ; 89 ; 78 ; 69 ; 58 dan 42 dibandingkan dengan spektrum massa piperin standar yang menunjukkan fragmentasi pada harga M/Z sebesar 285 ; 256 ; 201 ; 173 ; 159 ; 105 ; 84 ; 73 ; 64 ; 56 ; 41 dan 30, maka terlihatlah bahwa massa dan pola fragmentasi kedua piperin tersebut sama.



Gambar 15

Spektrum massa piperin isolat dengan alat spektrometer massa JEOL-DX-303 dengan fragmentasi utama mempunyai harga M/Z : 285, 256, 208, 201, 173, 159, 143, 137, 115, 100, 89, 78, 69, 56 dan 42.

70



Gambar 16

Spektrum massa piperin standar dengan metode direct pro, electron impact menggunakan alat JEOL-DX-303 dengan fragmentasi utama mempunyai harga M/Z : 285, 256, 201, 173, 143, 137, 115, 105, 84, 73, 64, 56, 41 dan 30.

4.4. Hasil sintesis piperonal

4.4.1. Rendemen hasil sintesis piperonal

Rendemen hasil sintesis piperonal dari piperin isolat dan isosafrol dapat dilihat pada tabel 7 dan 8, dan susunan alat untuk melaksanakan oksidasi dapat dilihat pada gambar 17 :

TABEL 7

Hasil rendemen sintesis piperonal dari piperin isolat dengan metode Koh Kim Hok (5), setelah dimurnikan dengan kromatografi kolom, dengan perhitungan rendemen seperti pada 3.4.

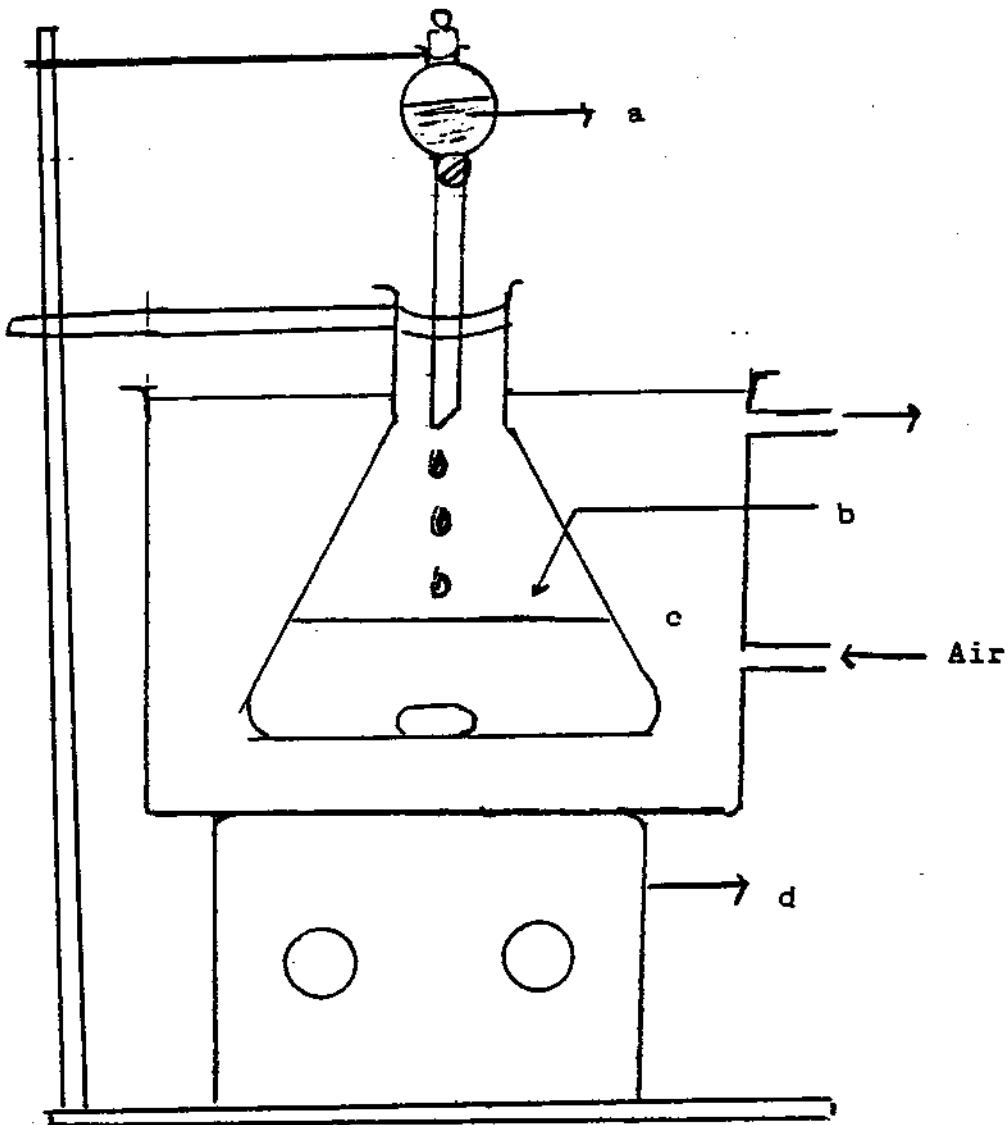
Berat piperin (gram)	Berat piperonal (gram)	Rendemen (%)
4	1,00	47,51
4	0,90	42,76
4	1,00	47,51
4	0,80	38,01

Tabel 8

Hasil rendemen sintesis piperonal dari isosafrol dengan metode Koh Kim Hok (5), setelah dimurnikan dengan kromatografi kolom, dengan perhitungan rendemen seperti pada 3.4.

Berat isosafrol (gram)	Berat piperonal (gram)	Rendemen (%)
5,70	4,10	77,70
6,30	4,98	85,39
4,53	3,27	77,97
5,31	3,57	72,67

73



Gambar 17

Susunan alat untuk melangsungkan oksidasi

- Keterangan :
- a. Corong pisah (berisi H_2SO_4)
 - b. Labu Erlenmeyer (berisi $K_2Cr_2O_7$, air dan piperin)
 - c. Mantel pendingin
 - d. Pengaduk

4.4.2. Identifikasi dan karakterisasi piperonal hasil sintesis dari piperin

4.4.2.1. Identifikasi dan karakterisasi dengan cara organoleptis

Hasil identifikasi piperonal hasil sintesis dari piperin dengan cara organoleptis dapat terlihat pada tabel 9. Dari hasil identifikasi piperonal hasil sintesis dari piperin dengan cara organoleptis dan dibandingkan dengan hasil identifikasi dengan cara yang sama terhadap piperonal dari isosafrol dan piperonal standar, maka sifat-sifat yang dapat diamati secara organoleptis dari ketiga senyawa itu sama.

Tabel 9

Hasil identifikasi piperonal dari piperin dengan cara organoleptis dibandingkan dengan piperonal standar

Organoleptis	Piperonal dr. piperin	Piperonal dr. isosafrol	Piperonal standar
Warna	Putih kekuningan	Putih kekuningan	Putih kekuningan
Rasa	Manis-pedas	Manis-pedas	Manis-pedas
Bau	Harum	Harum	Harum

4.4.2.2. Identifikasi dan karakterisasi dengan cara tetapan alam

Hasil identifikasi piperonal hasil sintesis dari piperin dibandingkan dengan piperonal dari isosafrol dan piperonal standar dengan cara tetapan alam dapat dilihat pada Tabel 10. dari hasil identifikasi dan karakterisasi dengan membandingkan tetapan alam yang berupa titik leleh dan kelarutan dalam berbagai pelarut, maka ternyata bahwa tetapan alam piperonal hasil sintesis dari piperin adalah sama dengan piperonal dari isosafrol dan piperonal standar

TABEL 10

Identifikasi dan karakterisasi piperonal dengan cara membandingkan kelarutan dengan cara melarutkan 100 mg piperonal ke dalam 10 ml pelarut dan membandingkan titik leleh piperonal dengan alat Fisher-Johns.

No.	Cara identifikasi	Piperonal dr. piperin	Piperonal dr. isosafrol	Piperonal standar
1.	Kelarutan			
	A i r	Tidak larut	Tidak larut	Tidak larut
	Petroleum eter	Tidak larut	Tidak larut	Tidak larut
	Etanol	L a r u t	L a r u t	L a r u t
	Dietil eter	L a r u t	L a r u t	L a r u t
	Kloroform	L a r u t	L a r u t	L a r u t
	Benzena	L a r u t	L a r u t	L a r u t
2.	Titik Leleh	37° C	37° C	37° C

4.4.2.3. Identifikasi dengan reaksi warna

Hasil identifikasi piperonal hasil sintesis dari piperin dibandingkan dengan piperonal dari isosafrol dan piperonal standar dapat dilihat pada Tabel 11. Dari hasil identifikasi dengan reaksi warna tersebut, maka gugus-gugus yang ditunjukkan oleh reaksi warna pada piperonal dari piperin adalah sama dengan gugus-gugus pada piperonal dari isosafrol dan piperonal standar.

TABEL 11

Hasil identifikasi piperonal hasil sintesis dengan cara reaksi warna dengan membandingkannya dengan piperonal standar

Gugus fungsi	Pereaksi	Piperonal dr. piperin	Piperonal dr. isosafrol	Piperonal standar
-O-CH ₂ -O-	As.kromotropat	U n g u	U n g u	U n g u
Inti aromatik	HNO ₃	Kuning	Kuning	Kuning
Karbonil	Fehling	Merah bata	Merah bata	Merah bata

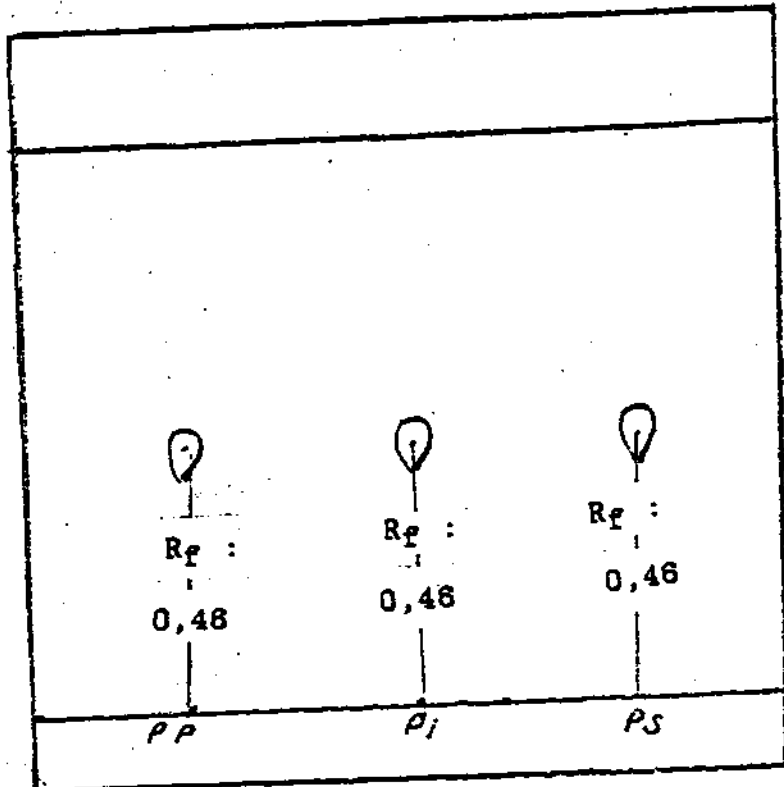
4.4.2.4. Identifikasi dengan cara kromatografi lapis tipis

Hasil identifikasi piperonal hasil sintesis dari piperin dengan cara kromatografi lapis tipis (KLT) dibandingkan dengan piperonal dari isosafrol dan piperonal standar dengan menggunakan berbagai pelarut pengembang kloroform / n-heksana (9 : 1), benzena/ etil asetat / asan asetat (9 : 1 : 1) dan kloroform, dengan penampak noda larutan 2,4-dinitrofenilhidrazina dalam HCl 2 N dapat dilihat pada Tabel 12 dan gambar-gambar 18, 19 dan 20. Dari hasil KLT tersebut maka ketiga piperonal yang ditunjukkan oleh noda tunggal dengan warna dan harga R_f yang sama, mempunyai sifat-sifat kepolaran dan absorpsi terhadap fasa diam yang sama.

Tabel 12

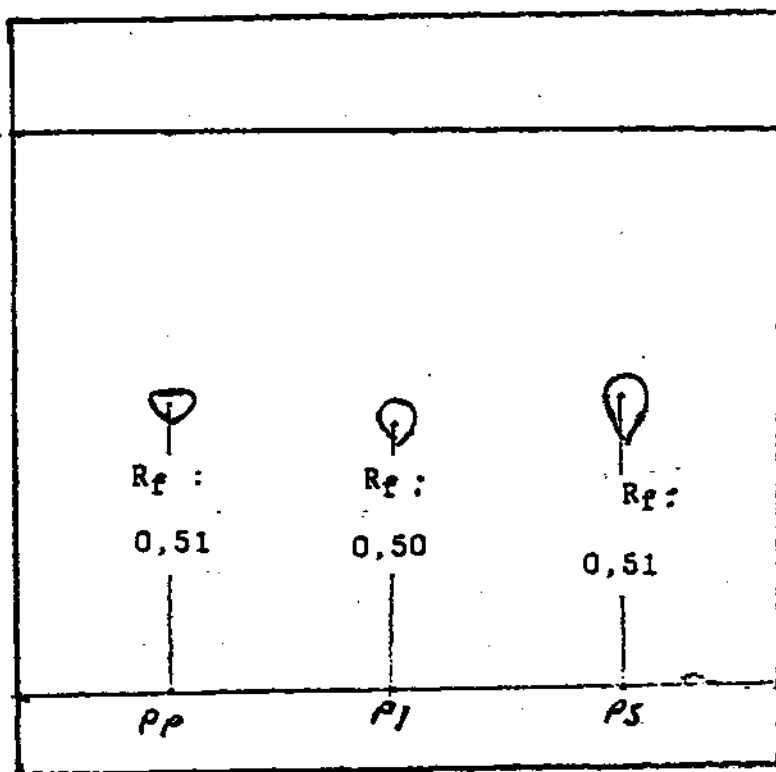
Hasil kromatografi lapis tipis piperonal dari piperin, piperonal dari isosafrol dan piperonal standar dengan pelarut pengembang kloroform/n-heksana (9:1), benzena/etil asetat/asam asetat (9:1:1) dan kloroform dengan fasa diam Silica Gel G 60 dan penampak noda larutan 2,4-dinitrofenilhidrazina dalam HCl 2 N.

	Piperonal standar	Piperonal dr isosafrol	Piperonal dr piperin
Pelarut pengembang	R_f	R_f	R_f
Kloroform/n-heksana (9:1)	0,46	0,46	0,46
Benzena/asam asetat/etil asetat(9:1:1)	0,51	0,50	0,51
Kloroform	0,73	0,73	0,73



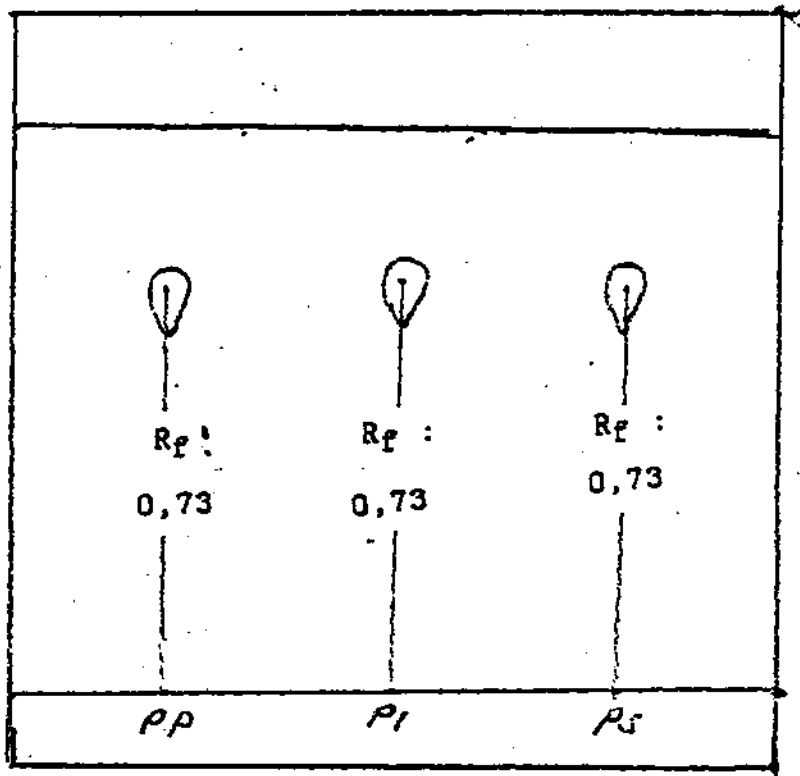
Gambar 18

Kromatogram piperonal dari piperin (PP), piperonal dari isosafrol (PI) dan piperonal standar dengan (PS) fasa diam Silica Gel G 60, pelarut pengembang campur kloroform/n-heksana (9:1) dengan penampak noda larutan 2,4-dinitrofenilhidrazina dalam HCl 2N.



Gambar 19

Kromatogram piperonal dari piperin (PP), piperonal dari isosafrol (PI) dan piperonal standar (PS) dengan fasa diam Silica Gel G 60, pelarut pengembang campur benzena/etil asetat/asam asetat (9:1:1) dengan penampak noda larutan 2,4-dinitrofenilhidrazina dalam HCl 2N.



Gambar 20

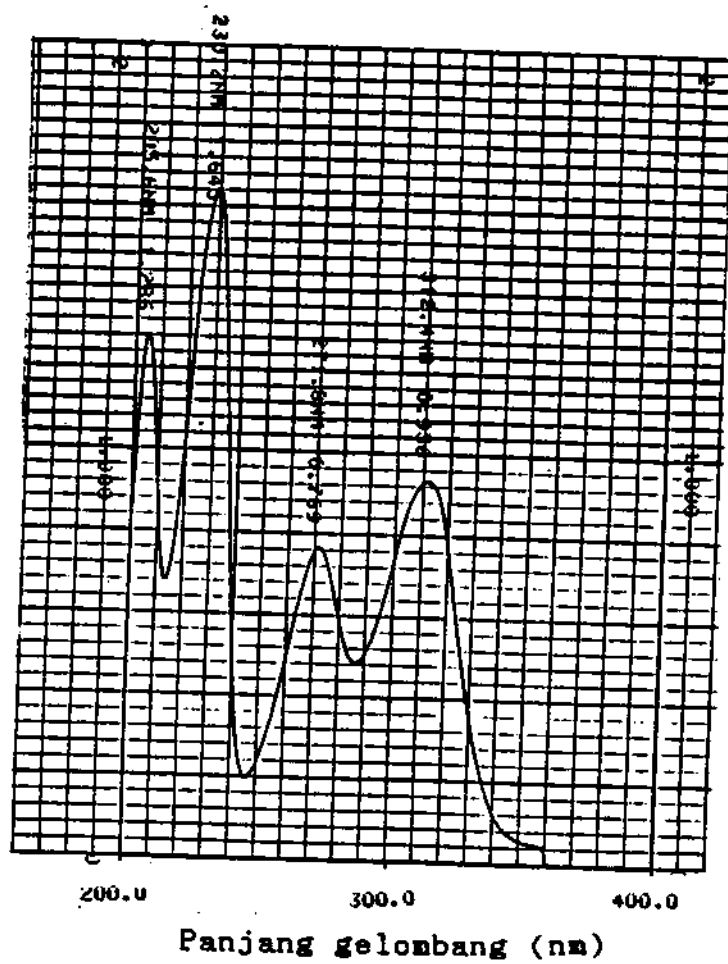
Kromatogram piperonal dari piperin (PP), piperonal dari isosafrol (PI) dan piperonal standar (PS) dengan fasa diam Silica Gel G 60, pelarut pengembang kloroform dengan penampak noda larutan 2,4-

4.4.2.5. Identifikasi piperonal hasil sintesis dengan cara spektrometri

4.4.2.5.1. Identifikasi secara spektrofotometri ultra violet

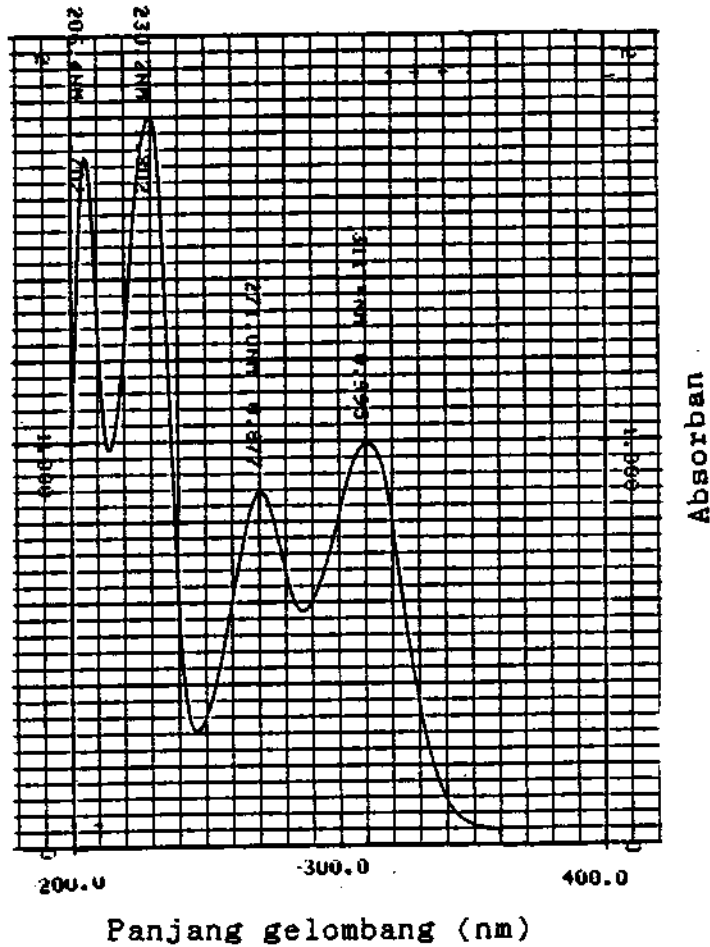
Hasil identifikasi piperonal hasil sintesis dari piperin dibandingkan dengan piperonal dari isosafrol dan piperonal standar secara spektrofotometer ultra violet dengan menggunakan alat spektrofotometer UV-VIS Shimadzu 260 dengan mengambil spektrum dasar (D_0) dan spektrum derivatif pertama (D_1) dapat dilihat pada gambar 21, 22, 23, 24, 25 dan 26. Dari hasil identifikasi piperonal hasil sintesis dari piperin secara spektrofotometri ultra violet, pada spektrum dasar (D_0) ditunjukkan puncak-puncak absorpsi pada panjang gelombang 311,4 ; 271,0 ; 230,2 dan 205,6 nm, sedangkan pada piperonal dari isosafrol pada panjang gelombang 311,4 ; 271,0 ; 230,2 dan 206,4 nm dan piperonal standar pada panjang gelombang 311,6 ; 271,8 ; 230,4 dan 205,4 nm. Pada derivasi pertama (D_1), spektrum piperonal dari piperin memberikan puncak pada panjang gelombang 296,8 ; 258,8 dan 218,8 nm dan lembah pada panjang gelombang 320,6 ; 275,8 ; 234,2 dan 208,6 nm, piperonal dari isosafrol memberikan puncak pada panjang gelombang 297,8 ; 258,4 ; dan 219,0 nm dan lembah pada panjang gelombang 320,4 ; 275,2 ; 234,0 dan

206,8 nm sedangkan piperonal standar memberikan puncak pada panjang gelombang 296,8 ; 258,8 dan 218,8 nm dan lembah pada panjang gelombang 320,8 ; 275,8 ; 234,2 dan 206,6 nm. Dengan demikian pola absorpsi dan struktur konjugasi ikatan rangkap ketiga senyawa tersebut sama.



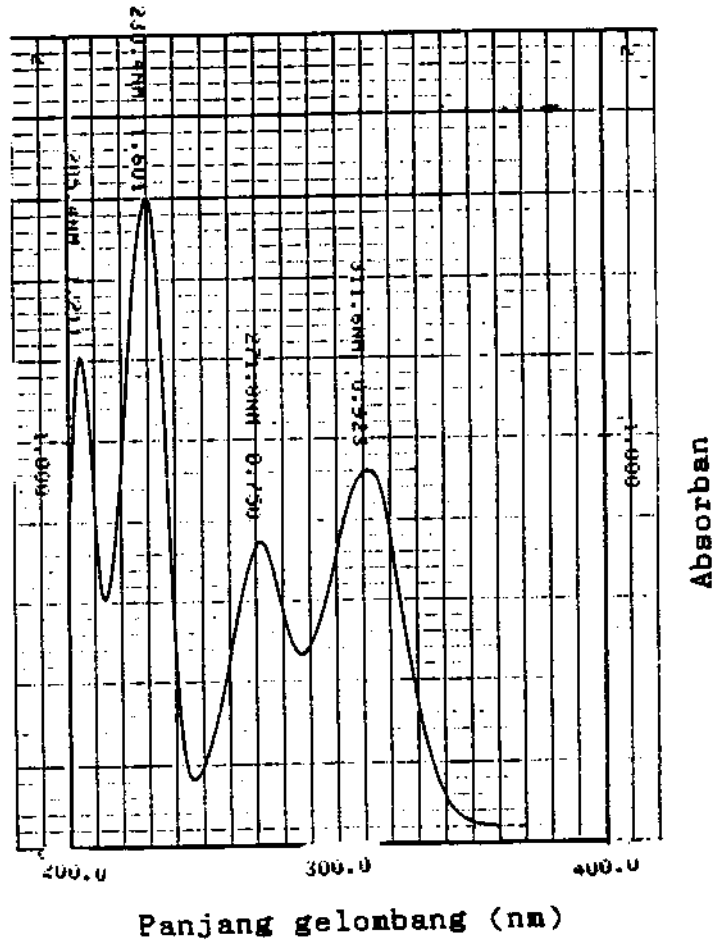
Gambar 21

Spektrum ultra violet dasar (D_0) dari piperonal hasil sintesis dari piperin dengan alat spektrofotometer UV - VIS Shimadzu 260 dengan konsentrasi 3 ppm memberikan puncak-puncak absorpsi pada panjang gelombang 312,4 ; 271,8 ; 230,2 dan 205,8 nm.



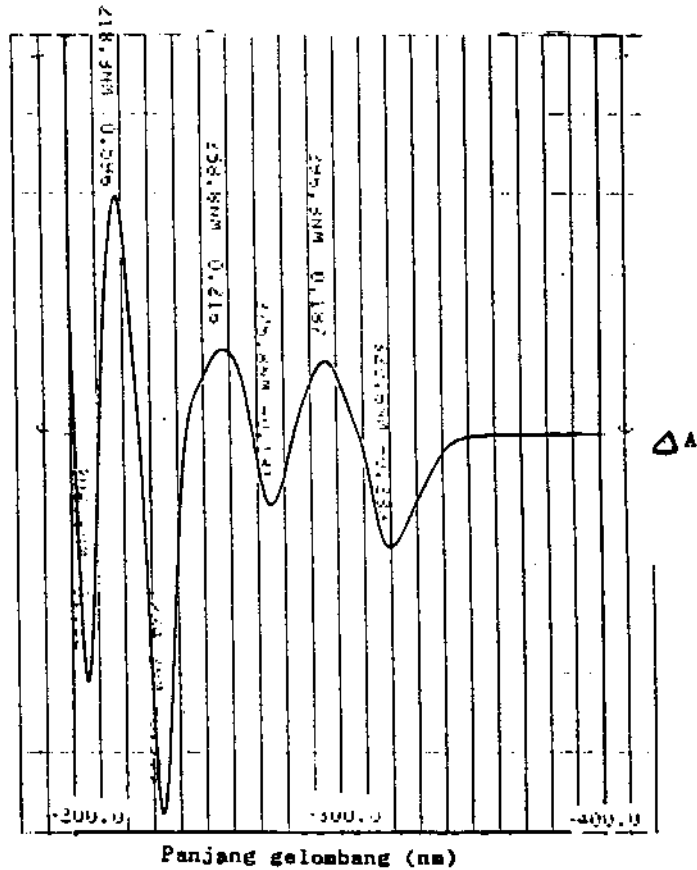
Gambar 22

Spektrum ultra violet dasar (D_0) dari piperonal hasil sintesis dari isosafrol dengan alat spektrofotometer UV - VIS Shimadzu 260 dengan konsentrasi 3 ppm memberikan puncak-puncak absorpsi pada panjang gelombang 311,4 ; 271,0 ; 230,2 dan 206,4 nm.



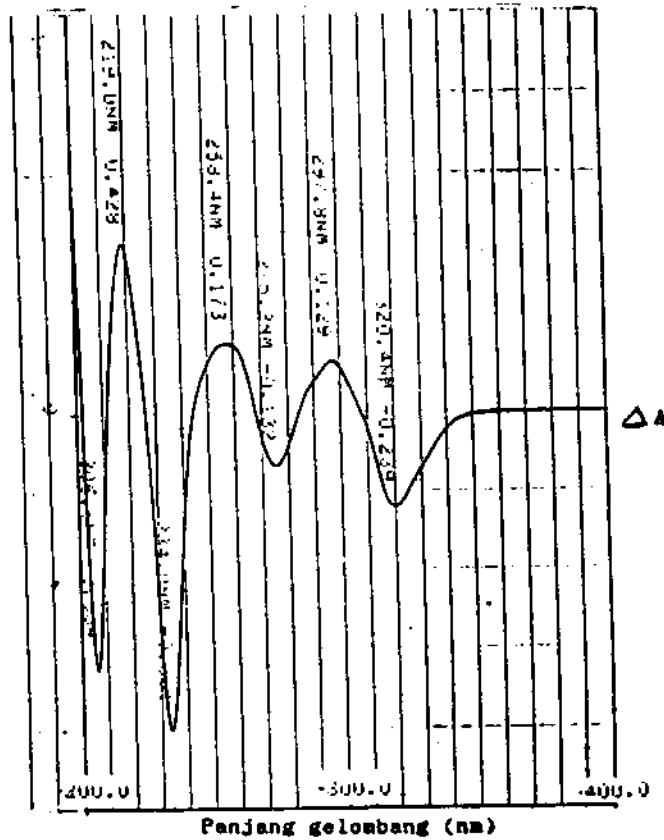
Gambar 23

Spektrum ultra violet dasar (D_0) dari piperonal standar dengan alat spektrofotometer UV -VIS Shimadzu 280 dengan konsentrasi 3 ppm memberikan puncak-puncak absorpsi pada panjang gelombang 311,4 ; 271,8 ; 230,4 dan 205,4 nm.



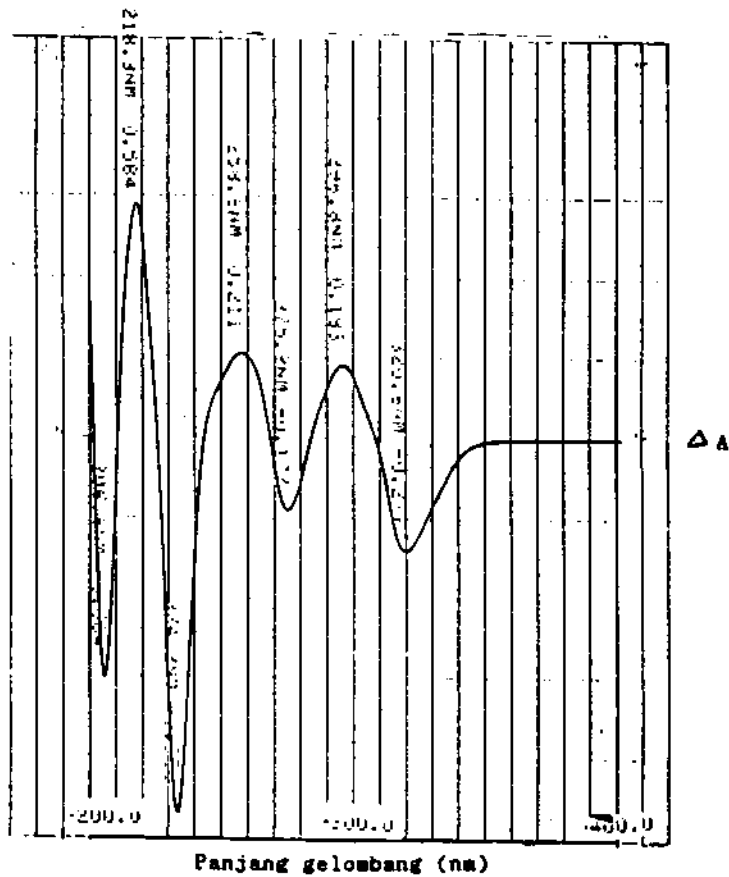
Gambar 24

Spektrum ultra violet derivatif pertama (D_1) dari piperonal hasil sintesis dari piperin dengan alat spektrofotometer UV - VIS Shimadzu 260 dengan konsentrasi 3 ppm memberikan puncak-puncak absorpsi pada panjang gelombang 296,8 ; 258,8 dan 218,8 nm dan lembah-lembah absorpsi pada panjang gelombang 320,6 ; 275,8 ; 234,2 dan 206,8 nm.



Gambar 25

Spektrum ultra violet derivatif pertama (D_1) dari piperonal hasil sintesis dari isosafrol dengan alat spektrofotometer UV - VIS Shimadzu 280 dengan konsentrasi 3 ppm memberikan puncak-puncak absorpsi pada panjang gelombang 297,8 ; 258,4 dan 219,0 nm dan lembah-lembah absorpsi pada panjang gelombang 320,4 ; 275,2 ; 234,0 dan 208,6 nm.

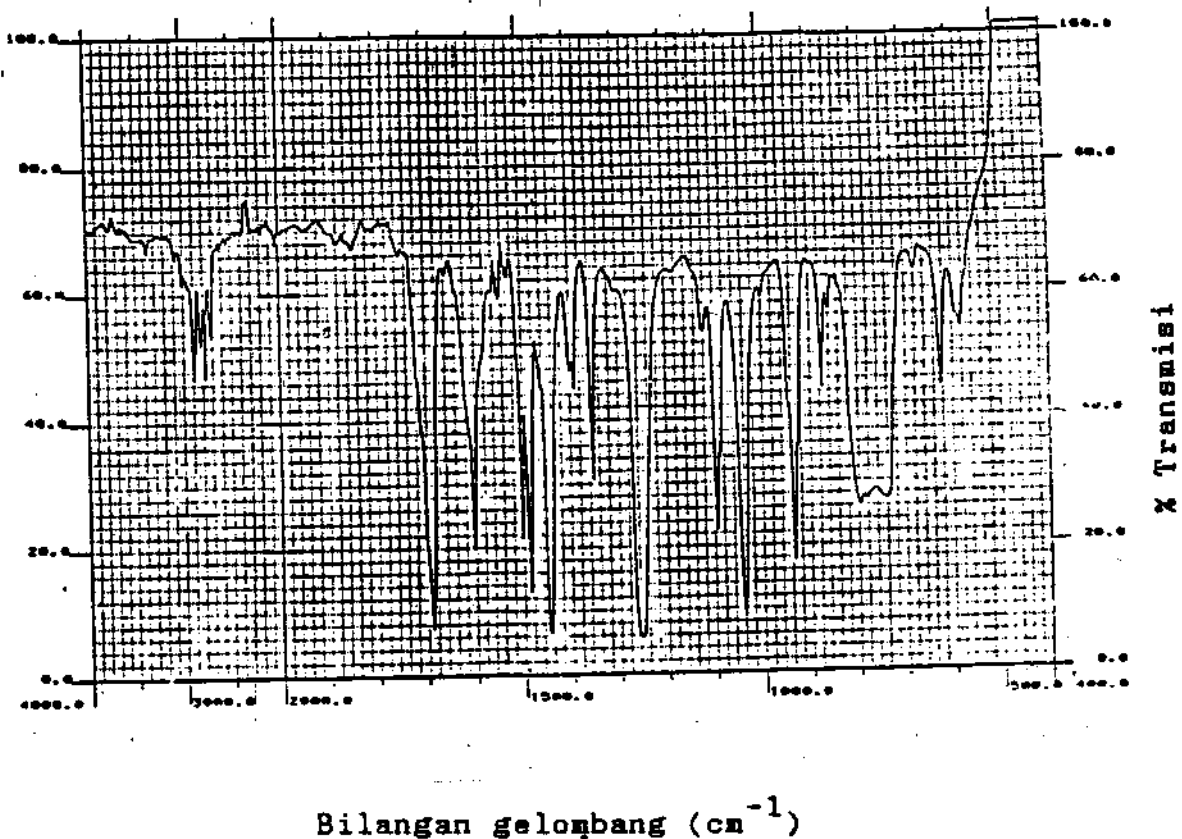


Gambar 26

Spektrum ultra violet derivatif pertama (D_1) dari piperonal standar dengan alat spektrofotometer UV - VIS Shimadzu 260 dengan konsentrasi 3 ppm memberikan puncak-puncak absorpsi pada panjang gelombang 296,8 ; 258,6 ; dan 218,8 nm dan lembah-lembah absorpsi pada panjang gelombang 320,6 ; 275,8 ; 234,2 dan 206,6 nm.

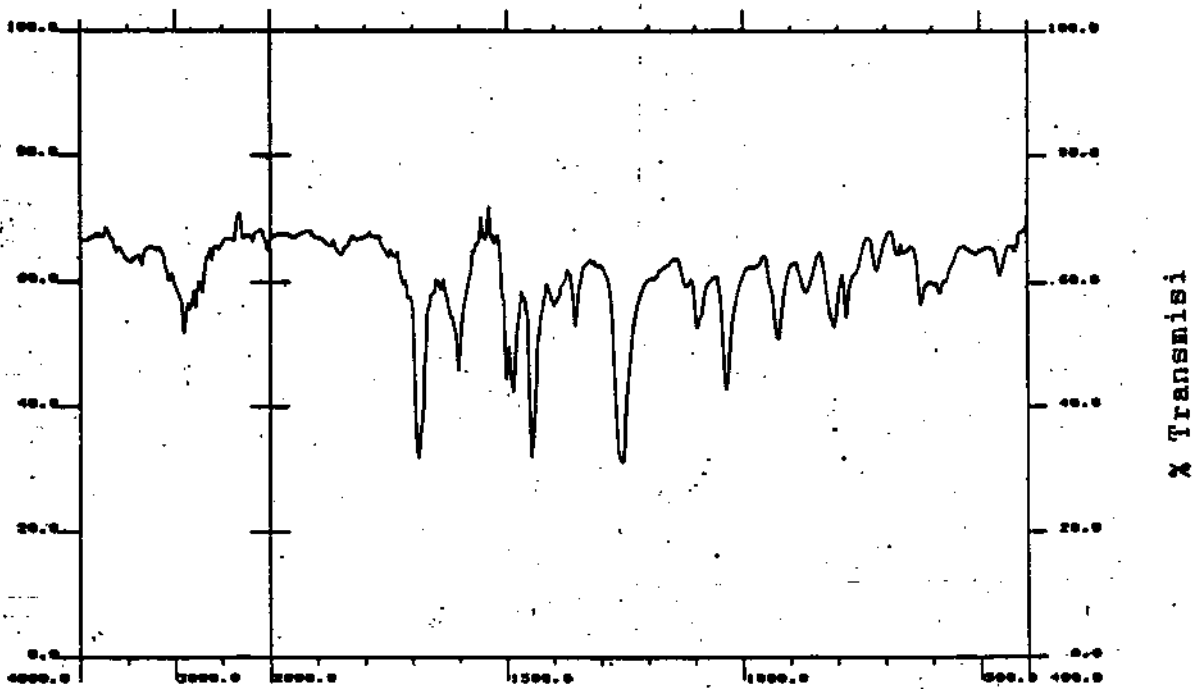
4.4.2.5.2. Identifikasi secara spektrofotometri infra merah

Hasil identifikasi secara spektrofotometri infra merah dari piperonal hasil sintesis dari piperin, piperonal hasil sintesis dari isosafrol dan piperonal standar dengan menggunakan alat Shimadzu IR-435 dengan pelet KBr maupun dalam larutan CCl_4 dapat dilihat pada gambar 27, 28 dan 29. Dari hasil spektra infra merah yang ditunjukkan oleh piperonal dari piperin, piperonal dari isosafrol dan piperonal standar, dengan puncak-puncak vibrasi utama yang sama, maka gugus-gugus yang terdapat pada piperonal dari piperin, piperonal dari isosafrol dan piperonal standar adalah sama.



Gambar 27

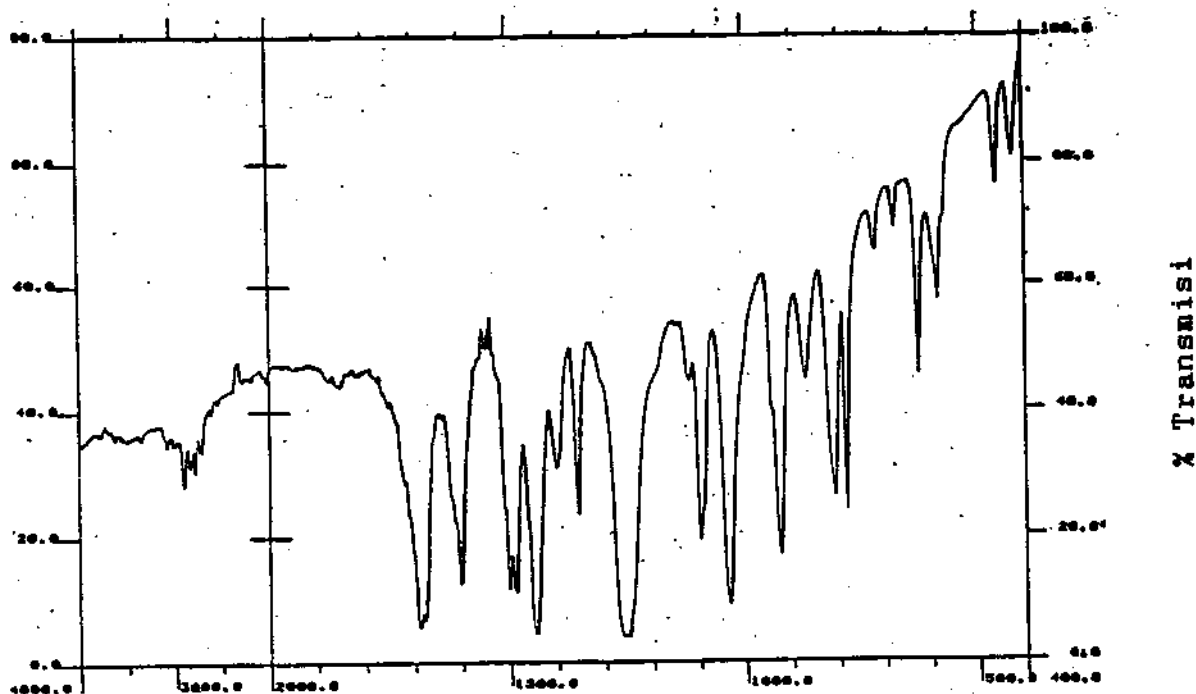
Spektrum infra merah piperonal hasil sintesis dari piperin dalam larutan CCl_4 dengan menggunakan alat Shimadzu IR - 435 dengan puncak-puncak vibrasi pada bilangan gelombang 2895,5 ; 1691,2 ; 1503,2 ; 1486,8 ; 1446,8 ; 1254,0 ; 1096,1 ; 1040,2 ; 935,4 ; 861,0 ; 799,7 ; 787,1 ; 784,0 ; 737,5 ; 699,8 ; 680,0 dan 660,9 cm^{-1}



Bilangan gelombang (cm^{-1})

Gambar 28

Spektrum infra merah piperonal hasil sintesis dari isosafrol dalam larutan CCl_4 dengan menggunakan alat Shimadzu IR - 435 dengan puncak-puncak vibrasi pada bilangan gelombang 2909,5 ; 1886,3 ; 1509,5 ; 1486,6 ; 1466,0 ; 1254,8 ; 1096,7 ; 1034,9 ; 925,8 ; 868,1 ; 809,5 ; 782,5 ; 719,0 ; 689,6 ; 664,0 ; 624,8 ; 595,9 ; 571,5 dan $459,4 \text{ cm}^{-1}$.



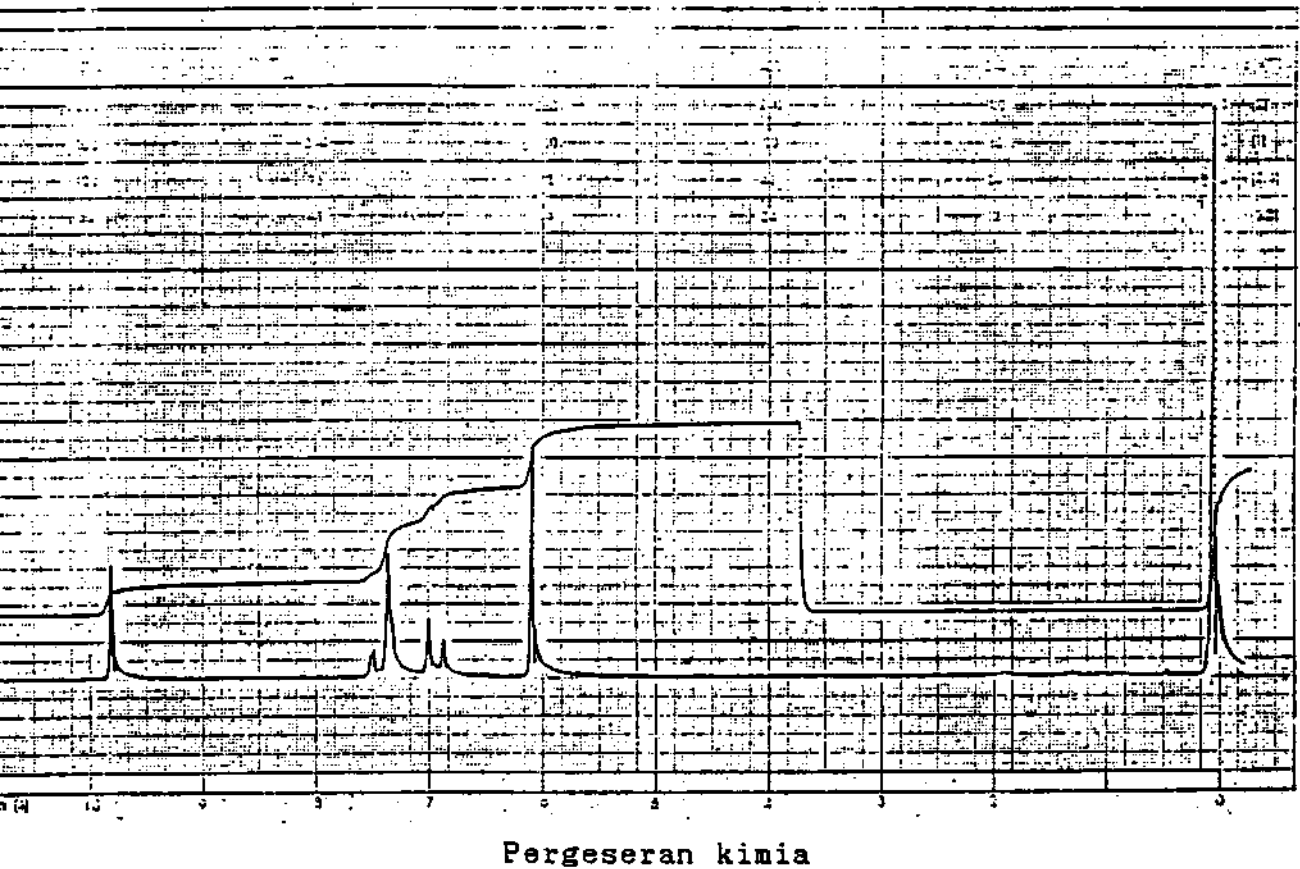
Bilangan gelombang (cm^{-1})

Gambar 29

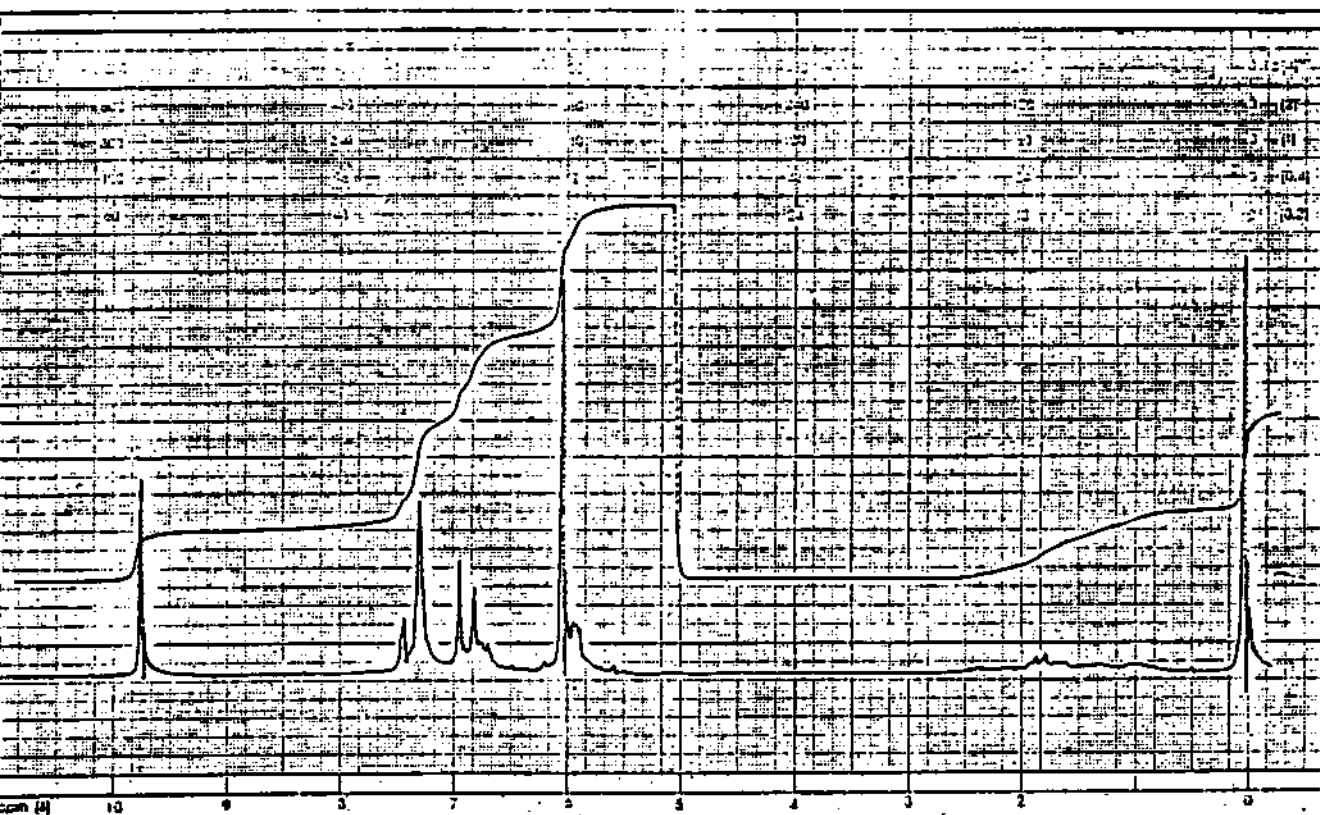
Spektrum infra merah piperonal standar dalam pelet KBr dengan menggunakan alat Shimadzu IR - 435 dengan puncak-puncak vibrasi pada bilangan gelombang 2910,0 ; 1688,2 ; 1620,0 ; 1574,4 ; 1448,5 ; 1400,9 ; 1355,5 ; 1261,8 ; 1096,8 ; 1034,9 ; 944,0 ; 870,8 ; 809,4 ; 783,2 ; 719,0 ; 693,3 ; 664,3 ; 626,6 ; 586,0 ; 477,4 dan 424,4 cm^{-1} .

4.4.2.4.3. Identifikasi dengan cara spektrometri resonansi magnet inti (RMI)

Hasil identifikasi piperonal hasil sintesis dari piperin dengan cara spektrometri resonansi magnet inti dengan menggunakan alat JNM-PMX 60 Spectrometer dibandingkan dengan piperonal hasil sintesis dari isosafrol dan dengan piperonal standar dapat dilihat pada gambar 30, 31 dan 32. Dari pergeseran kimia yang ditunjukkan oleh spektra RMI piperonal dari piperin, piperonal dari isosafrol dan piperonal standar, yang memberikan harga ppm yang kecil perbedaannya dan profil keseluruhan yang sama, maka macam hidrogen yang terdapat pada ketiga senyawa tersebut adalah sama.

**Gambar 30**

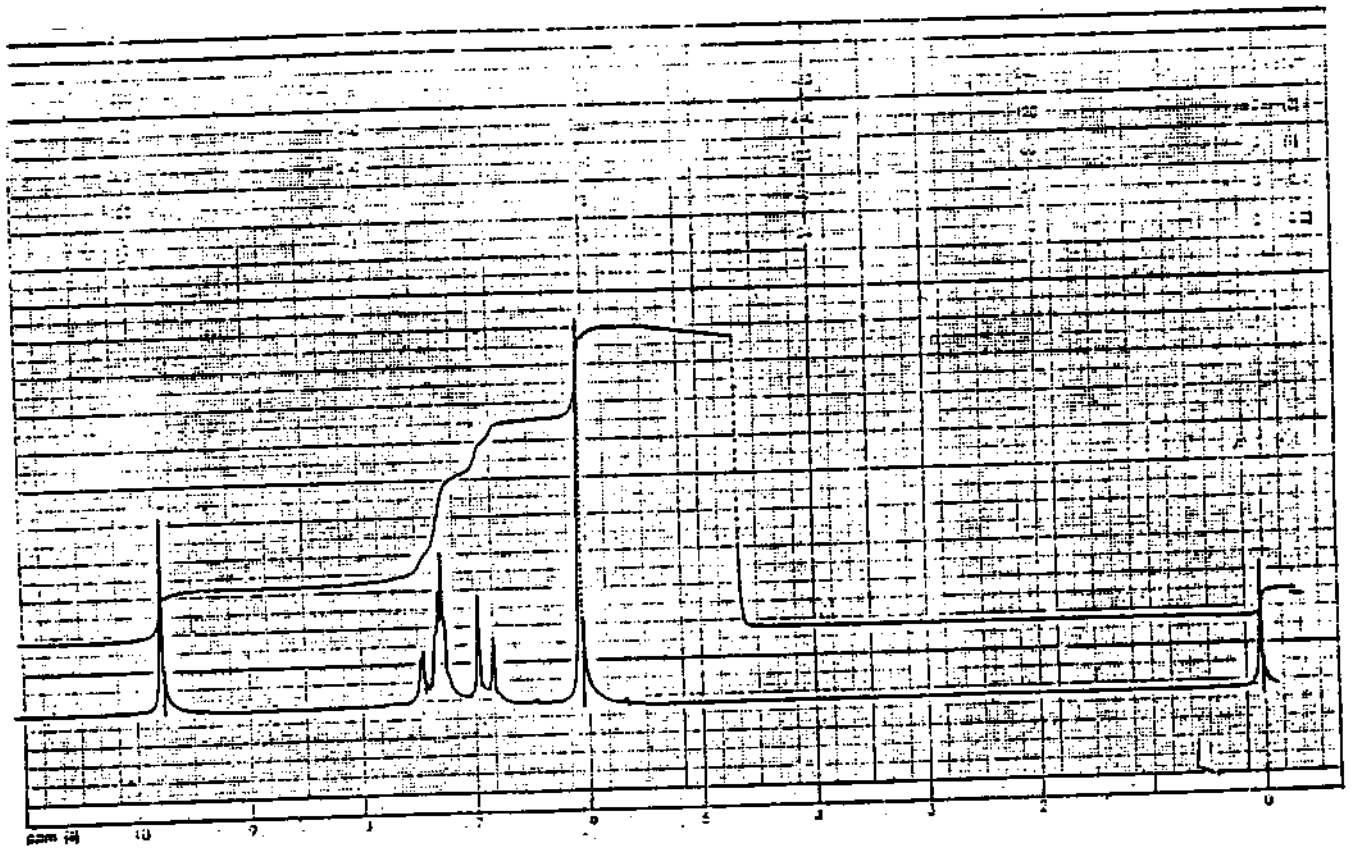
Spektrum RMI piperonal hasil sintesis dari piperin dalam larutan CDCl_3 dengan menggunakan alat JNM-PMX 60 NMR SPECTROMETER dengan pergeseran kimia pada 6,11 ; 6,86 ; 7,0 ; 7,30 ; 7,47 dan 9,80 ppm.



Pergeseran kimia

Gambar 31

Spektrum RMI piperonal hasil sintesis dari isosafrol dalam larutan CDCl_3 dengan menggunakan alat JNM-PMX 60 SPECTROMETER dengan pergeseran kimia pada 6,06 ; 6,81 ; 6,94 ; 7,41 dan 9,75 ppm.



Pergeseran kimia

Gambar 32

Spektrum RMI piperonal standar dalam larutan CDCl_3 dengan menggunakan alat JNM-PMX 60 SPECTROMETER dengan pergeseran kimia pada 6,04 ; 6,83 ; 6,97 ; 7,31 ; 7,44 dan 9,78 ppm.

4.5. Analisis Statistik

Dalam analisis statistik ini dilakukan perhitungan kenaknaan perbedaan antara rendemen hasil piperonal dari piperin dan piperonal dari isosafrol dengan cara Student's T - test dengan uraian sebagai berikut :

Rendemen piperonal dari isosafrol dalam % (A)	Rendemen Piperonal dari piperin dalam % (B)
1. 77,70	1. 47,51
2. 85,39	2. 42,76
3. 77,97	3. 47,51
4. 72,67	4. 38,01
Rata-rata (A) :	Rata-rata (B) :

$$\bar{X}_A = 78,43$$

$$\bar{X}_B = 43,95$$

Dari harga rata-rata tersebut dapat dicari harga t_{hitung} , yang ditemukan sebesar 9,95 (perhitungan lihat pada lampiran).

Pada tabel, harga t untuk $P = 0,05$ dengan Derajat Bebas : $N - 1 = 3$, didapat sebesar 3,18.

Karena itu harga $t_{hitung} > t_{tabel}$ sehingga H_a (hipotesis alternatif) diterima sedangkan H_0 (hipotesis nol) ditolak.

Dengan demikian terdapat perbedaan yang bernakna antara rendemen sintesis piperonal dari piperin dan dari isosafrol.

BAB VI

PEMBAHASAN

Telah dilakukan isolasi piperin dari Piperis nigri Fructus dengan bahan buah lada yang didapat dari pasaran di Surabaya. Buah lada yang didapat itu dibandingkan dengan Piperis nigri Fructus pembanding yang terdapat pada Laboratorium Farmakognosi Fakultas Farmasi Universitas Airlangga secara makroskopik dan mikroskopik. Dari perbandingan tersebut ternyata bahwa buah lada yang terdapat dari pasaran di Surabaya adalah sama dengan buah lada pembanding yang ada pada Laboratorium Farmakognosi Fakultas Farmasi Universitas Airlangga.

Piperin yang diekstraksi merupakan hasil samping serbuk buah lada yang telah diambil minyaknya. Ternyata bahwa ekstraksi piperin dari limbah serbuk lada yang sudah diambil minyaknya adalah lebih mudah daripada bila piperin tersebut diambil langsung dari serbuk lada segar. Dalam proses pengambilan minyak dengan cara destilasi uap, ternyata bahwa cara yang paling menguntungkan adalah dengan gabungan alat destilasi uap dan alat Stahl, karena dengan cara gabungan tersebut minyak lada yang didapat langsung mengumpul dan langsung dapat diketahui volumenya, tanpa memerlukan pelarut lain untuk me-

nisahkannya. Bila dilakukan dengan alat Stahl semata, maka akan terjadi pengarangan, karena buah lada tersebut banyak mengandung anilum sehingga terjadi penggumpalan dan mengakibatkan pemanasan setempat. Kedua hal ini diketahui dari orientasi yang dilakukan dalam penelitian ini.

Ekstraksi piperin dilakukan dengan alat Soxhlet dengan pelarut etanol menurut metode Ikan (11). Ekstraksi dihentikan apabila cairan etanol dalam alat Soxhlet tersebut tidak lagi berwarna, kemudian larutan ekstraknya dipisahkan dengan penguapan dan pengurangan tekanan dengan alat Rotavapor. Proses pemekatan ini ternyata merupakan proses yang penting, karena bila solven terlalu banyak menguap, maka residu menjadi terlalu kental sehingga piperin terlalu banyak tertahan pada penyaringan selanjutnya, karena pada cairan ekstrak tersebut terdapat residu amorf yang kental sehingga banyak menahan piperin ; sedangkan bila terlalu banyak solven tertinggal pada residu, maka kristalisasi piperin lebih sukar karena banyak piperin yang tertinggal pada cairan induk. Kristal-kristal piperin terbentuk sebagai jarum-jarum kuning, yang dapat dikristalkan kembali dengan etanol dengan sedikit norit. Bila kristalisasi berlang-

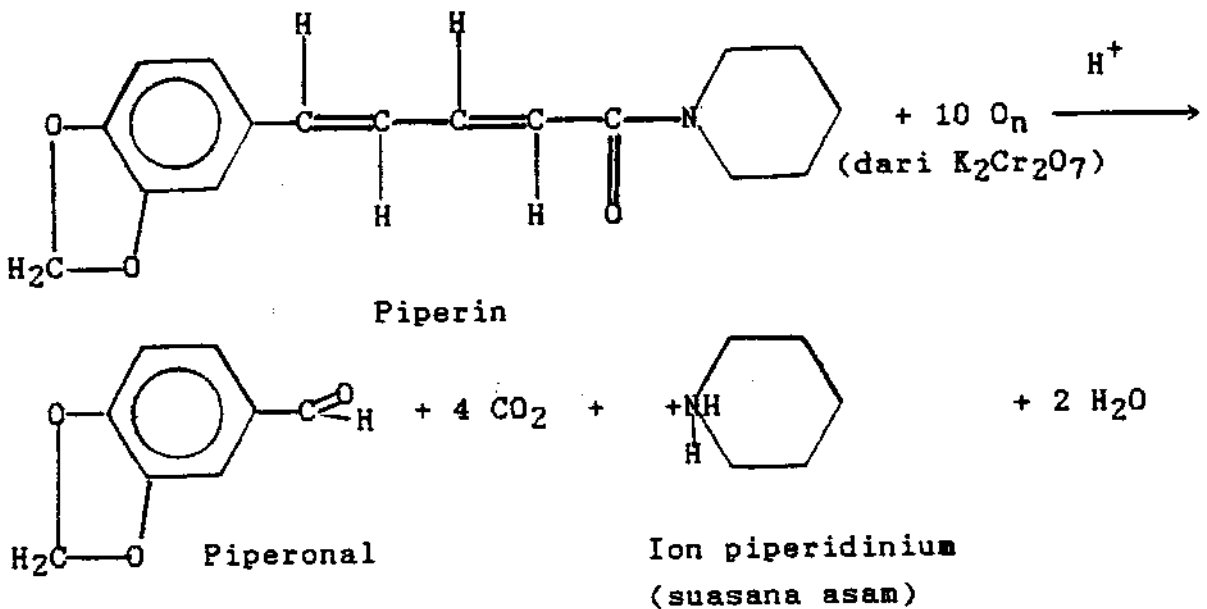
sung terlalu lambat, maka cairan induk itu dapat didinginkan untuk mempercepatnya, tetapi kristal piperin yang dihasilkan ukurannya lebih kecil. Cairan induk sisa kristalisasi kemungkinan mengandung komponen-komponen lain misalnya kavisin yang merupakan isomer geometrik dari piperin, yang berupa bahan coklat seperti minyak, dan cairan sisa ini dapat diteliti lebih lanjut kegunaannya.

Dari hasil analisis piperin isolat dengan cara organoleptis, karakterisasi dengan cara membandingkan tetapan alam dengan piperin standar, reaksi warna dan kromatografi, maka dapat diambil kesimpulan bahwa senyawa piperin isolat adalah sama dengan piperin standar. Pembuktian identitas struktur molekul piperin isolat diperkuat dengan hasil analisis spektroskopi, yaitu dengan spektrum ultra violet dasar (D_0) dan spektrum turunan pertama (D_1). Pada spektrum ultra violet dasar, puncak yang terlihat adalah puncak yang dihasilkan dari panjang gelombang terhadap absorban. Karena spektrum ultra violet tergantung kepada struktur elektroniknya, yaitu sistem konjugasi elektronnya dan tidak tergantung kepada struktur molekulnya, maka ada kemungkinan bahwa dua senyawa yang berbeda, misalnya mesitil oksida dan

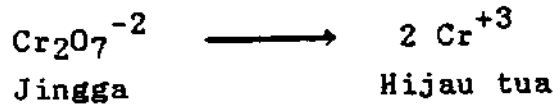
kolest-4-en-3-on memberikan profil spektrum ultra violet yang sama (29). Dengan mengubah spektrum dasar menjadi spektrum derivasinya, maka spektrum berubah menjadi berorientasi pada beda absorpsi terhadap selisih panjang gelombang, sehingga suatu zat akan memberikan lebih banyak puncak-puncak beda serapan, dan perbedaan spektrum yang kecil pada D_0 akan terlihat besar pada D_1 . Dengan demikian, spektrum D_1 ini akan menjadi sidik jari (fingerprint) pada analisis kualitatif. Jadi dengan kesamaan profil spektrum D_0 pada piperin isolat dengan piperin standar, keidentikan kedua senyawa tersebut akan diperkuat dengan kesamaan profil spektrum D_1 dari kedua senyawa tersebut. Dengan spektrum massa, yang menunjukkan harga M/Z piperin isolat dan piperin standar, terlihat bahwa massa dan pola fragmentasi molekular kedua senyawa tersebut sama. Ini jelas terlihat pada puncak ion molekul dengan harga M/Z 285 dengan kelimpahan relatif sebesar 100 pada kedua macam piperin tersebut, sehingga dari spektrum massanya, piperin isolat adalah identik dengan piperin standar. Dengan spektrometri resonansi magnet inti, yang menunjukkan pergeseran kimia dengan profil yang sama, terlihat bahwa macam-macam proton yang terdapat pada kedua senyawa tersebut adalah sama.

Dalam sintesis piperonal, suhu dijaga di bawah 50° C dengan memasukkan labu Erlenmeyer tempat reaksi ke dalam mantel pendingin yang berupa kotak plastik yang berisi air mengalir. Selama reaksi berlangsung dilakukan pengadukan dengan pengaduk magnetik. Dalam reaksi awal, dilakukan oksidasi dengan oksidator kalium bikromat, yang dapat berfungsi dengan adanya asam sulfat pekat yang diteteskan dari corong tetes selama tiga jam, menurut metode Koh Kim Hok (5). Proses reaksi dapat diamati dengan perubahan warna cairan dari warna jingga menjadi hijau tua. Reaksi oksidasinya diperkirakan sebagai berikut :

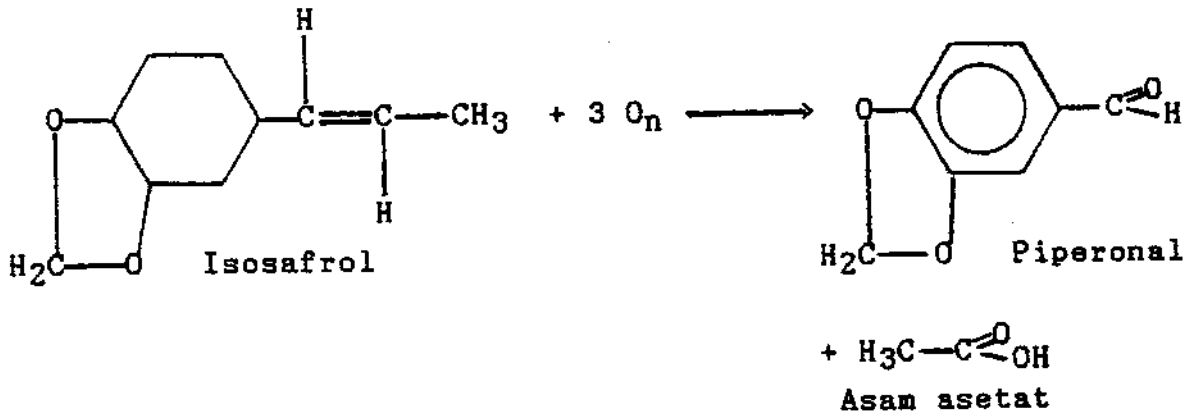
Oksidasi piperin :



106



Oksidasi isosafrol :

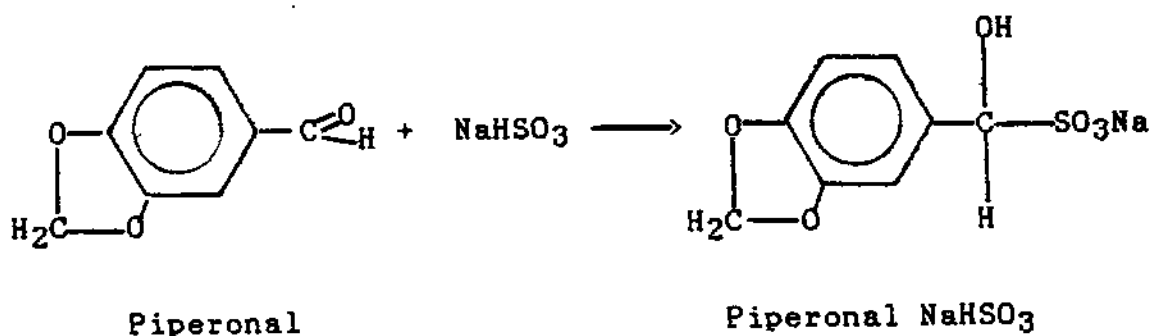


Adanya CO₂ sebagai hasil samping reaksi oksidasi piperin dapat diamati dengan mengalirkan gas yang dihasilkan reaksi di atas ke dalam larutan Ba(OH)₂ yang menghasilkan endapan putih.

Untuk memisahkan piperonal hasil reaksi dengan piperin yang belum bereaksi dan zat-zat hasil samping yang lain, maka dilakukan kromatografi kolom dengan fasa diam Silica Gel dan fasa bergerak campuran kloroform/n-heksana (9 : 1) sebanyak 150 ml. Hasil kromatografi kolom ini dikumpulkan dan diadakan kromatografi lapis tipis bagi tiap-tiap fraksi eluat kromatografi kolom. Piperonal dikumpulkan dari fraksi yang menunjukkan satu noda pada KLT yang sesuai dengan piperonal standar dan kemu-

dian ditimbang.

Karena piperonal merupakan senyawa aldehida yang tidak stabil bila kena udara dan cahaya, maka dalam penyimpanannya, piperonal diubah menjadi turunan natrium bisulfitnya, selain dilindungi terhadap cahaya. Keuntungan cara penyimpanan dalam bentuk turunan natrium bisulfit adalah bahwa senyawa piperonal NaHSO_3 lebih stabil daripada piperonal sendiri, mengingat bahwa dalam senyawa piperonal NaHSO_3 gugus karbonil telah berubah menjadi gugus hidroksil yang lebih sukar teroksidasi. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



Untuk memperoleh piperonal bebas kembali, maka ke dalam piperonal NaHSO_3 tersebut ditambahkan larutan HCl 2N dan dilakukan penarikan dengan benzena dan benzena diuapkan kembali.

Dari hasil yang diperoleh dari cara analisis dengan kromatografi lapis tipis awal terhadap hasil oksidasi

piperin maka ternyata bahwa oksidasi piperin lebih sukar daripada oksidasi isosafrol, yaitu pada suasana reaksi yang sama, pada hasil oksidasi piperin ditemukan hasil samping reaksi berupa senyawa hasil oksidasi yang kurang sempurna. Penelitian tentang struktur senyawa tersebut dapat diteliti lebih lanjut.

Dari hasil analisis identifikasi piperonal hasil sintesis dari piperin, dibandingkan dengan piperonal hasil sintesis dari isosafrol dan piperonal standar, dengan cara organoleptis, tetapan alam, reaksi warna dan kromatografi, maka terlihatlah bahwa gugus-gugus yang terdapat pada piperonal dari piperin adalah sama dengan piperonal dari isosafrol yang merupakan prosedur sintesis yang baku untuk pembuatan piperonal, serta piperonal standar. Penguatan pembuktian ini dapat dilihat pada hasil analisis identifikasi secara spektroskopi, yaitu pada spektrum ultra violet dasar (D_0) dan spektrum turunan pertama (D_1) yang menunjukkan keidentikan struktur konjugasi ikatan rangkap ketiga jenis piperonal tersebut, yang dapat dianalogkan dengan spektrum D_0 dan D_1 yang dihasilkan oleh piperin isolat dan piperin standar. Spektrum infra merah yang menunjukkan puncak-puncak vibrasi yang profilnya sama mengarah pada pembuktian kesa-

maan gugus-gugus yang ada pada ketiga jenis piperonal tersebut, dan sedikit perbedaan yang ada disebabkan oleh perbedaan konsentrasi pada penyiapan sampel, baik pada cara pellet maupun larutan. Spektra resonansi magnet inti ketiga jenis piperonal tersebut memberikan gambaran kesamaan jenis proton yang terdapat pada ketiga jenis piperonal itu.

Bila meninjau rendemen hasil sintesis piperonal dari piperin dan dari isosafrol, maka terlihat bahwa rendemen sintesis piperonal dari piperin adalah lebih kecil daripada rendemen sintesis piperonal dari isosafrol. Hal ini dapat dimengerti bila meninjau struktur molekul piperin yang mempunyai gugus-gugus yang dapat teroksidasi lebih banyak daripada pada isosafrol. Pada isosafrol, gugus yang dapat teroksidasi adalah satu ikatan rangkap dua, sedangkan pada piperin terdapat dua ikatan rangkap dan satu gugus karbonil yang dapat teroksidasi. Walaupun demikian, sintesis piperonal dari piperin patut dipertimbangkan, mengingat bahwa piperin yang didapat dari buah lada itu diambil dari residu serbuk buah lada yang berasal dari limbah ekstraksi minyak lada, sehingga cara sintesis piperonal dari piperin ini menggunakan bahan dasar yang murah.

BAB-VII

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan sebagai berikut :

1. Piperis nigri Fructus mengandung piperin rata-rata sebesar 3,78 %.
2. Piperin hasil isolasi dari Piperis nigri Fructus dapat ditransformasikan menjadi piperonal dengan rendemen sebesar 43,95 %.

BAB VIII

SARAN

1. Dilakukan uji kelayakan untuk pemanfaatan limbah residu lada yang sudah diambil minyaknya guna diekstraksi kandungan piperinnya, baik secara teknis maupun ekonomis.
2. Dilakukan penelitian optimasi rendemen sintesis piperonal dari piperin dengan memakai berbagai metode.
3. Dilakukan penelitian mekanisme reaksi transformasi piperin menjadi piperonal.

RINGKASAN

Dengan makin berkembangnya perkebunan di Indonesia, maka bertambah banyak pulalah hasil perkebunan itu dan limbah pengolahan hasil perkebunan. Salah satu tanaman perkebunan yang banyak terdapat di Indonesia adalah tanaman lada (Piper nigrum), yang dapat diusahakan minyaknya dengan cara destilasi uap. Limbah pengusahaan minyak lada masih mengandung bahan-bahan yang berguna, misalnya piperin yang termasuk golongan alkaloida.

Telah dilakukan isolasi piperin dari buah lada (Piperis nigri Fructus) yang didapat dari pasaran di Surabaya. Isolasi piperin itu dilakukan terhadap residu serbuk lada yang telah diambil minyaknya dengan cara destilasi uap yang menggunakan gabungan alat destilasi uap dengan alat Stahl. Ternyata dengan cara ini ekstraksi minyak menguap yang terdapat pada buah lada lebih menguntungkan karena minyak lada yang didapat langsung dapat dibaca dan proses pengarangan dapat dihindari, mengingat buah lada banyak mengandung amilum.

Isolasi piperin dilakukan dengan alat Soxhlet dengan memakai etanol 96% sebagai pelarut pengestraksi. Setelah dilakukan penguapan etanol dan pembasaan, maka

didapat kristal piperin kasar. Dengan rekristalisasi menggunakan pelarut yang sama, maka didapat kristal piperin yang bersih.

Identifikasi piperin isolat dilakukan dengan cara organoleptis, yaitu dengan mengamati warna, rasa dan baunya ; dengan uji tetapan alam, yaitu dengan menentukan titik leleh dan kelarutan dalam berbagai pelarut ; dengan reaksi warna untuk membuktikan adanya gugus-gugus metilendioksi, inti benzena, ikatan rangkap dan inti piperidin ; dengan kromatografi lapis tipis menggunakan pelarut pengembang campur kloroform : etanol : NH_4OH 25 % (18 : 2 : 2) dengan penampak noda Dragendorff ; dengan cara spektroskopi massa, ultra violet, infra merah dan resonansi magnet inti. Hasil yang didapat ialah bahwa piperin hasil isolasi adalah identik dengan piperin standar yang didapat dari Fluka Chemie.

Dilakukan sintesis piperonal dari piperin menggunakan oksidator campuran kalium bikromat-asam sulfat sesuai dengan metode Koh Kim Hok dengan menggunakan oksidasi isosafrol dengan bahan pengoksidasi yang sama sebagai pembanding. Oksidasi dilakukan selama tiga jam dengan pengadukan terus menerus. Hasil oksidasi dipisahkan de-

ngan benzena menurut metode SBP (India) dan hasil pemisahannya diendapkan dengan natrium bisulfit. Pemurnian dilakukan dengan kromatografi kolom.

Identifikasi piperonal hasil sintesis dari piperin dilakukan dengan cara organoleptis, penentuan tetapan alam, reaksi warna, kromatografi kolom dan cara spektroskopi massa, ultra violet, infra merah dan resonansi magnetik inti, dibandingkan dengan piperonal hasil sintesis dari isosafrol dan piperonal standar dari Fluka Chemie. Dari hasil-hasil identifikasi di atas, dapat disimpulkan bahwa piperonal hasil sintesis dari piperin adalah identik dengan piperonal dari isosafrol dan piperonal standar.

Rendemen rata-rata hasil sintesis piperonal dari piperin dalam penelitian ini adalah 43,93 %, sedangkan rendemen hasil rata-rata sintesis piperonal dari isosafrol adalah 78,03 %. Dari analisis statistik dengan uji T Student, maka dapat disimpulkan bahwa rendemen hasil sintesis piperonal dari piperin secara bermakna lebih sedikit dibandingkan dengan rendemen hasil sintesis piperonal dari isosafrol.

Meskipun sintesis piperonal dari piperin lebih sukar daripada sintesis piperonal dari isosafrol, yang mungkin diakibatkan oleh lebih banyaknya gugus-gugus yang dapat dioksidasi pada piperin, tetapi dengan bahan asal piperin yang berupa limbah ekstraksi minyak lada, maka dapat dipertimbangkan lebih lanjut pengembangan sintesis piperonal dari piperin ini, untuk meningkatkan nilai tambah lada yang sekaligus juga dapat meningkatkan pendapatan petani.

DAFTAR PUSTAKA

1. Surabaya Post, 2 Maret 1990, hal. 10
2. Stecher, P.G. 1968, **The Merck Index**, 8th ed. Merck & Co., Inc. Rahway, N.J. 838-839.
3. Rosenthaler, L. and G. Vegezzi, (1954), **Chemical Abstracts**, Vol. 48, 13543g.
4. **Small Business Consultants and Engineers** (Ed.), tanpa tahun. **Aromatic Chemicals, Perfumes and Flavour Technology**, Small Business Publications (SBP), Delhi, 82 - 84.
5. Koh Kimhok, and Roh Siente, (1955), **Chemical Abstracts**, Vol. 49, 5367a.
6. Farinacci, N.T., 1957, **Chemical Abstracts**, Vol. 51, 16572g.
7. Milas, N.A., 1947, **Chemical Abstracts**, Vol. 41, 5894i.
8. Raoul, W. and A. Iachan, 1951, **Chemical Abstracts**, Vol. 45, 3691a.
9. Muller, E. (Ed.), 1975, **Methoden der Organischen Chemie**, Band IV/Ib, Georg Thieme Verlag Stuttgart, hal. 440 444.
10. Freeman, F. and K.W. Arledge, 1972, **Chromyl Chloride Oxidations**, J. Org. Chem., Vol. 37, No. 17, 2656 - 2662.
11. Ikan, R., 1969, **Natural Products**, Academic Press, London-New York, 185 - 189.
12. Guenther, E., **The Essential Oils**, Vol. 5, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 135 - 147.
13. Rismunandar, 1988, **Lada Budidaya dan Tataniaganya**, Penebar Swadaya, Jakarta, 4 - 16
14. Van Steenis, C.G.G.J., 1951, **Flora voor de scholen in Indonesie**, 2de druk, Noordhoff-Kolff N.V., Jakarta, 158.

15. Fitting, H. et al. 1954, *Lehrbuch der Botanik*, 26 Auflage, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 53 - 55.
16. Verma, V., 1982, *A Textbook of Economic Botany*, 3rd revised edition, Enkay Publications, Delhi, 186 - 189.
17. Weaver, K.M. and M.E. Neale, 1988, *Liquid Chromatographic Method for Determination of Piperine in Piper nigrum*, J. Assoc. Off. Anal. Chem., Vol 71, No. 1, 53 - 55
18. Tsuji, S and T. Naito, 1954, *Chemical Abstracts*, Vol. 48, 14134b.
19. Feigl, F. et al. 1983, *Spot Tests In Organic Analysis*, 7th English Edition, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 191.
20. Randerath, K., 1968, *Thin Layer Chromatography*, 2nd Edition, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 99.
21. Wenkert, E. et al., 1971, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy with the Aid of a Paramagnetic Shift Agent*, J. Chem. Assoc., Vol. 93, No. 23, 8271 - 8273.
22. Eliseyeva, V.N. and T.A. Devitskaya, 1957, *Chemical Abstracts*, Vol. 51, 7326c.
23. Feigl, F. et al., 1955, *Chemical Abstracts*, Vol. 49, 13836f.
24. ter Heide, R. and J.F. Lannens, 1954, *Chemical Abstracts*, Vol. 48, 7852i.
25. Hais, I.M. und K. Macek, 1963, *Handbuch der Papier Chromatographie*, 2^{te} Auflage, V.E.B. Gustav Fischer Verlag, Jena, 322 - 323.
26. Kirchner, J.G., 1978, *Thin Layer Chromatography*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 538 - 555.
27. Zielinsky Jr., W. and L. Fishbein, 1968, *Gas Chromatography of 3,4-Methylenedioxyphenyl Derivatives*, Analytical Chemistry, Vol. 38, No. 1, 41 - 43.
28. Briggs, L.H. and L.D. Colebrook, 1957, *Chemical*

Abstracts, Vol. 51, 7326c.

29. Silverstein, R.M. et al., 1981, **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 4th edition, John Wiley & Sons, New York, 3 - 333.
30. Pine, S.H. et al., 1981, **Organic Chemistry**, 4th Edition, McGraw-Hill International Book Company, Singapore, 242.
31. Morrison, R.T. and R.N. Boyd, 1973, **Organic Chemistry**, 2nd Edition, Prentice-Hall of India Private Ltd., New Delhi, 630 -634.
32. Vogel, A.I., 1968, **Practical Organic Chemistry**, 3rd Edition, English Language Book Society and Longmans, Green & Co. Ltd, London, 331.
33. Dean, J.A., 1969, **Chemical Separation Methods**, 1st Edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 16.
34. March, J., 1977, **Advanced Organic Chemistry**, 2nd Edition, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., Tokyo, 1095.
35. Udy, M.J., 1958, **Chemistry of Chromium and its Compounds**, Am. Chem. Soc. Monograph Series, Vol. I, Reinhold Publishing Corporation, New York, 113 -155.
36. Sidgwick, N.V., 1950, **The Chemical Elements and their compounds**, Vol. II, Oxford University Press, London, 1000 - 1026.
37. Nekrasov, B., tanpa tahun, **Textbook of General Chemistry**, Peace Publishers, Moscow, 227 - 233.
38. Cotton, W.A. dan G. Wilkinson, 1989, **Kimia Anorganik Dasar**, Penerbit Universitas Indonesia, Jakarta, 439 - 458.
39. Steward, R., 1965, **Oxidation Mechanisms**, W.A. Benjamin, Inc., New York, 33 - 57.
40. Freeman F. et al., 1968, **Chromyl Chloride Oxidations**, J. Org. Chem., Vol. 33, No. 10, 3970 - 3972.
41. Mosher, W.A. et al., 1961, **The Chromic Acid Oxidation of Tetraarylethylenes**, J. Org. Chem., Vol. 28,

670 - 679.

42. Rogers, H.R. et al., 1975, **The Oxidation of Terminal Olefins to Methyl Ketones by Jones Reagent Is Catalyzed by Mercury(II)**, J. Org. Chem., Vol. 40, No. 24, 3577 - 3580.
43. Skoog, D.A. and D.M. West, 1980, **Principles of Instrumental Analysis**, 2nd edition, Saunders College, Philadelphia, 376 - 412.
44. Willians, D.H. and I. Fleming, 1973, **Spectroscopic methods in organic chemistry**, McGraw-Hill, London, 35 - 197.

LAMPIRAN

Perhitungan harga t untuk Uji T Student

Dari hasil percobaan sintesis piperonal dari piperin dan dari isosafrol, didapat rendemen sebagai berikut :

Rendemen piperonal
dari isosafrol
dalam % (A)

1. 77,70
2. 85,39
3. 77,97
4. 72,67

Rata-rata (A) :

$$\bar{X}_A = 78,43$$

Varian = S^2

$$S^2_A = 27,3619$$

Rendemen piperonal
dari piperin
dalam % (B)

1. 47,51
2. 42,78
3. 47,51
4. 38,01

Rata-rata (B) :

$$\bar{X}_B = 43,95$$

$$S^2_B = 20,6823$$

$$t = \frac{(\bar{X}_A - \bar{X}_B)}{\sqrt{\frac{S^2_A}{N_A} + \frac{S^2_B}{N_B}}} =$$

$$\sqrt{\frac{78,43 - 43,95}{\frac{27,3619 + 20,6823}{4}}} = 9,95$$

t hitung : 9,95