

TRANSFORMASI ETIL-*TRANS*-P-METOKSISINAMAT MENJADI ARIL-P- METOKSISINAMAMIDA

Rizal Fahmi

Staf Pengajar Jurusan Kimia FMIPA Unand

ABSTRACT

It has been investigated, synthesise of some aril-p-methoxysinamamides from ethyl-*trans*-p-methoxycinnamate, (1) via ammonolysis of its acid chloride. In this experiment, ethyl-*trans*-p-methoxycinnamate was hydrolyzed into p-methoxy- cinnamic acid (2) and this acid was converted into its chloride acid, p-methoxycinnamoil chloride. Ammonolysis of p-methoxycinnamoil chloride with a series of aromatic amines, aniline, p-methoxyaniline (p-anisidin), p-nitroaniline and p-aminophenol gave p-methoxycinnamanilide (3), p-methoxycinnamaniside (4), p-methoxycinnam-4-nitroanilide (5), p-methoxycinnam-4-aminophenol (6) and N,O-(bis-p-methoxycinnamoil)-4-aminophenol (7) as by products.

Ethyl p-methoxycinnamate was isolated from kencur, *Kaempferia galanga* L. and structural elucidation of all compounds was confirmed by spectroscopic methods.

PENDAHULUAN

Senyawa-senyawa turunan sinamat dilaporkan memiliki aktifitas biologis yang potensial. Salah satu diantaranya etil-*trans*-p- metoksisinamat (1) ditemukan dalam kadar yang cukup tinggi dan mudah diisolasi dari akar tinggal (Rhizoma) tanaman kencur, *Kaempferia galanga* (Sumatera, M, 1969) Woo, (1969) telah melaporkan bahwa etil-p-metoksisinamat dan beberapa amida aromatik turunan sinamat memperlihatkan aktifitas analgesik dan anti piretik yang baik, sedangkan Gupta, *et al.*, 1976 mengemukakan bahwa disamping memperlihatkan aktifitas anti fungal yang baik, etil-p-metoksisinamat juga menunjukkan aktifitas anti tumor.

Banyak penelitian yang menyangkut aktifitas biologis senyawa turunan sinamat telah dilakukan, namun hanya beberapa peneliti yang

melaporkan transformasi kimia etil-p-metoksisinamat melalui reaksi dengan senyawa-senyawa tertentu yang telah dikenal. Bertitik tolak dari kenyataan ini, dan ditunjang pula oleh aktifitas biologis serta kandungan etil-p-metoksisinamat yang cukup tinggi dalam tanaman kencur, maka etil-p-metoksisinamat dinilai sebagai produk alam yang potensial untuk dijadikan sebagai bahan baku keperluan sintesis, terutama dalam upaya mendapatkan senyawa-senyawa tertentu dengan aktifitas biologis tertentu pula. Oleh sebab itu pengembangan struktur etil-p-metoksisinamat perlu diteliti lebih lanjut, antara lain melalui reaksi transformasi gugus fungsi. Dalam penelitian ini, telah dicoba mensintesis beberapa aril amida turunan p-metoksisinamat (aryl sinamamida) melalui reaksi transformasi gugus fungsi ester dengan beberapa pereaksi amina aromatik, yang beberapa diantaranya belum pernah dilaporkan antara lain : anilin, anisidin (p-metoksianilin), p-nitroanilin, p-aminofenol.

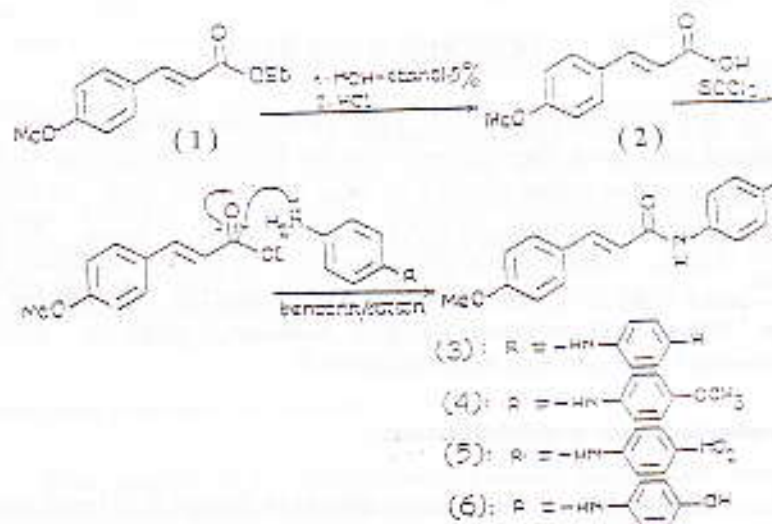
METODOLOGI PENELITIAN

Etil-p-metoksisinamat adalah suatu ester. Untuk merubah suatu ester menjadi amida dapat dilakukan melalui amonolisis dalam hal mana gugus fungsi alkoksi (-OR) dari ester ditukar gantikan oleh gugus amino (-NR₂). Reaksi ini dapat dilakukan baik melalui substitusi langsung gugus alkoksi oleh gugus amino, maupun secara bertahap melalui amonolisis khlorida asamnya.

Kedua reaksi ini merupakan reaksi adisi-eliminasi nukleofilik, sehingga beberapa faktor perlu dipertimbangkan, bagi kelangsungan reaksi. Mengingat gugus ester dalam etil-p-metoksisinamat berkonyugasi langsung dengan gugus fenil melalui gugus fungsi alkena (-C=C-), maka reaktifitas gugus karbonil ester relatif rendah. Agar reaksi amonolisis langsung dapat terjadi dibutuhkan katalis basa kuat, misalnya ion metoksida (CH₃O⁻), serta pemanasan yang lama. Dilain pihak reaktifitas relatif dari khlorida asam yang besar terhadap nukleofil, memungkinkan transformasi berlangsung pada suhu rendah tanpa membutuhkan katalis. Oleh sebab itu transformasi secara bertahap via khlorida asam lebih disukai. Transformasi semacam ini telah pernah dilaporkan oleh Cromwell (1945) dan Woo(1969).

Untuk memungkinkan transformasi via khlorida asam, maka etil-p-metoksisinamat mula-mula dihidrolisa menjadi asam p-metoksisinamat

(2), kemudian asam yang dihasilkan direaksikan dengan tionil klorid dalam benzena menjadi klorida asamnya (p-metoksisinamoil klorid selanjutnya klorida asam ini direaksikan dengan amina yang sesuai, dalam keadaan berlebih (1:2). Kelebihan amina dimaksudkan untuk mengikat hidrogen klorida yang dibebaskan selama reaksi menjadi garam amin bis klorida. Rancangan transformasi, secara skematik digambarkan sebagai berikut :



Skema 1. Rancangan transformasi etil p-metoksisinamat menjadi p-metoksisinamamida

Etil-p-metoksisinamat diisolasi dari kencer. Ester ini dibuktikan strukturnya melalui uji fisika, kimia dan spektroskopi, kemudian ditransmisikan dengan cara yang telah disebutkan. Hasil akhir transformasi difirmasikan dengan cara yang lazim.

BAHAN DAN METODA.

Zat kimia pereaksi dan pelarut yang digunakan berkualitas analisis atau dimurnikan sesuai dengan prosedur standar (Perrin *et.al.*, 15). Khromatografi lapisan tipis menggunakan plat pralapis DC. Alufio

Kiesegel GOF 254 (Merck) dan titik leleh ditentukan dengan Fischer-Jhon Melting Apparatus. Spektrum Ultra violet dibuat dengan menggunakan Spektrofotometer sinar ganda, UV-201-A Shimadzu, spektrum Infra merah dengan Spektrofotometer Shimadzu IR-430, spektrum ^1H -RMI dengan spektrometer JNM-PMX 60, spektrum ^{13}C -RMI diperoleh dengan bantuan University of New South Wales Australia. Spektrum massa direkam dengan alat spektrometer massa JEOL - JMS, D-300 dan spektrometer massa LKB-9000.

EKSPERIMEN DAN HASIL

Etil-p-metoksisinamat (1) yang digunakan dalam penelitian ini diisolasi dari kencur. Data uji kemurnian dan karakterisasi struktur berikut ini menunjukkan bahwa senyawa ini telah murni. Titik leleh : $48-49,0^\circ\text{C}$ (Gupta, 1976; titik leleh: $48-50^\circ\text{C}$), spektrum U.V. $\lambda_{\text{maks}}^{\text{EtOH}}$: 308 nm ($E = 22,708$); 224nm ($E = 30,000$) dan 218 ($E = 29,853$). Spektrum IR, $\lambda_{\text{maks}}^{\text{KBr}}$: 2950, 1705, 1635, 1600, 1510, 1285, 1250, 1205, 1170, 830 dan 765 cm^{-1} (Gambar 1), spektrum ^1H -RMI (Gambar 2) spektrum ^{13}C -RMI (Gambar 3) dan spektrum massa (Gambar 4).

Pembuatan asam -p-metoksisinamat 2.

Didalam labu alas bulat 500 ml dilarutkan 20 gram (0,097 mol) kristal etil-p-metoksisinamat dengan 100 ml etanol. Selanjutnya, kedalam labu dimasukkan 150 ml larutan KOH 5% dalam etanol. Campuran direfluks dibawah pendingin balik selama ± 45 menit diatas penangas air ($80-90^\circ\text{C}$). Larutan didinginkan dan zat padat kristal, kalium p-metoksisinamat yang terbentuk segera disaring dari larutannya dengan menggunakan corong Buchner, kemudian dilarutkan dengan 100 ml air, lalu diasamkan dengan 5 ml HCL pekat.

Zat padat kristal yang terbentuk disaring dan dicuci beberapa kali dengan air, kemudian direkristalisasi dari etanol-air (70:30), menghasilkan kristal jarum berwarna putih, Asam p-metoksisinamat ($t_f = 173-173,5^\circ\text{C}$) sebanyak 16,6 gr atau 0,093 mol (96 %).

Spektrum UV $\lambda_{\text{maks}}^{\text{EtOH}}$: 318 nm ($E = 20536$) dan 224 nm

($E = 26248$); Spektrum IR; $\lambda_{\text{KBr maks}}$: 2910, 2825-2525, 1670, 1620, 1595, 1510, 1310, 1250, 1210, 1170, 825 dan 760 cm^{-1} (Gambar 5) Spektrum ^1H -RMI. (Gambar 6). Spektrum ^{13}C -RMI (Gambar 7), dan Spektrum massa (Gambar 8).

Pembuatan p-metoksisinamoil klorida.

Kedalam labu alas bulat berleher tiga (100 ml) kering (bebas air), dengan pendingin balik yang dilengkapi dengan tabung CaCl_2 , termometer, dan pipa kaca (untuk mengalirkan gas-gas berbahaya), dimasukkan 0,0562 mol (10 g) asam p-metoksisinamat dan 0,0843 mol (6,2 ml) tionil klorida (SOCl_2) redestilasi. Campuran dibiarkan sampai isi labu menjadi cair dan berwarna coklat (± 15 menit), kemudian dipanaskan pada suhu $40\text{-}50^\circ\text{C}$ selama 2 jam sambil diaduk dengan pengaduk magnet. Kelebihan tionil klorida serta gas-gas yang terbentuk selama reaksi, dihilangkan dengan cara mengurangi tekanan dalam labu dan gas-gas yang keluar dialirkan kedalam larutan KOH alkoholik 5%. Pada kondisi ini warna larutan menjadi bening dan pembentukan p-metoksisinamoil klorida dianggap selesai dan senyawa ini siap digunakan untuk keperluan sintesis.

Sintesis aril p-metoksisinamamida.

Pada sintesis ini p-metoksisinamoil klorida direaksikan dengan beberapa senyawa amina aromatik antara lain : Anilin, p-metoksianilin (p-anisidin), p-nitroanilin dan p-hidroksianilin (p- amino fenol), menurut cara berikut:

Larutan yang mengandung 0,023 mol amina aromatik yang sesuai dalam benzena (bebas air) didinginkan pada $0\text{-}5^\circ\text{C}$. Melalui corong pisah ditetaskan perlahan-lahan 0,014 mol p-metoksisinamoil klorida dalam benzena dan suhu campuran reaksi tetap dijaga agar tidak melebihi 10°C (reaksi bersifat sangat eksotermis); selama reaksi berlangsung.

Selanjutnya, kedalam campuran reaksi dituangkan 25 ml HCl 2% dan lalu diaduk dengan pengaduk magnet selama ± 15 menit. Fraksi benzena dipisahkan dan fraksi berair diekstrak dengan benzena (3×25 ml). Fraksi benzena dikumpulkan, dicuci dengan larutan Natrium bikarbonat kemudian dengan air dan dikeringkan dengan natrium sulfat, lalu dipekatkan dengan rotary evaporator. Kepada larutan pekat ini ditambahkan perlahan-lahan petroleum eter dan dihentikan pada saat massa padat mulai terbentuk. Zat padat kristal

yang terbentuk direkristalisasi dengan benzena-petroleum eter.

Senyawa-senyawa aril-p-metoksisinamamida yang dihasilkan memberikan data sebagai berikut:

- a. p-Metoksisinam-4-anilida (3). 2,55 g (74%); kristal putih $C_{16}H_{15}O_2N$; titik leleh: $137 - 138,5^{\circ}C$; kromatografi lapisan tipis : $R_f = 0,67$ (kloroform:aseton = 2:1), spektrum UV: $\lambda_{\text{EtOH}}^{\text{maks}}$: 318 nm ($E = 31313$); 226 nm ($E = 35525$). Spektrum IR, $\lambda_{\text{KBr}}^{\text{maks}}$: 3300, 3020, 2900, 1650, 1600, 1570, 1360, 1070, 8975, 825 dan 690 cm^{-1} ; spektrum massa: m/e : 253 (M^+); 161 (100%); 133; 103; 92 dan 77.
- b. p-Metoksinam-4-metoksianilida (p-metoksisinamanisida)(4). $C_{17}H_{17}O_3N$. 2,44 g (61%), kristal ungu, titik leleh: $182-184^{\circ}C$. $R_f = 0,64$ (kloroform:aseton; 2:1), UV, $\lambda_{\text{EtOH}}^{\text{maks}}$: 318 nm ($E = 33864$) dan 226 nm ($E = 43050$); spektrum IR: $\lambda_{\text{KBr}}^{\text{maks}}$: 3315, 3020, 1660, 1665, 1525, 1455, 985, 830, 690 cm^{-1} . Spektrum massa: $m/e = 283 (M^+)$; 161 (100%); 133; 122 dan 77.
- c. p-Metoksisinam-4-nitro anilida (5). $C_{16}H_{14}O_4N_2$, 2,9 g (69%), kristal kuning, titik leleh: $217-220^{\circ}C$; $R_f = 0,57$ (kloroform:aseton = 2:1), UV, $\lambda_{\text{EtOH}}^{\text{maks}}$: 356 ($E = 28571$), 216 ($E = 32538$); spektrum IR: $\lambda_{\text{KBr}}^{\text{maks}}$: 3375, 2950, 2860, 1690, 1625, 1600, 1530, 1300, 1265, 985 dan 850 cm^{-1} . spektrum massa: $m/e = 298 (M^+)$; 162; 161 (100%); 133.

Untuk sintesis p-metoksisinam-4-hidroksianilida (6); 0,014 mol 4- hidroksianilin dalam piridine direaksikan dengan 0,014 mol tionil khlorida dalam benzena. Pada perlakuan diatas campuran hasil reaksi dengan larutan HCl 2%, ternyata ditemukan massa padat yang tak larut. Rekristalisasi massa padat ini dengan aseton memberikan kristal jarum putih (titik leleh $193-195^{\circ}C$) sebagai hasil samping selanjutnya rekristalisasi fraksi benzena dengan benze- petroleum eter menghasilkan kristal putih.

Data kedua senyawa hasil sintesis adalah sebagai berikut :

- d. p-Metoksisinam-4-hidroksi anilida (p-metoksisinam-4-amino fenol). (6); kristal putih. 1,08 g (40%), titik leleh : $193-195^{\circ}C$; (Lee et al, 1968, titik leleh: $192-193^{\circ}C$). $R_f = 0,52$ (Kloroform:aseton = 2:1), spektrum UV, $\lambda_{\text{EtOH}}^{\text{maks}}$: 318 nm ($E = 18100$) dan 226 nm ($E = 29350$); spektrum IR; $\lambda_{\text{KBr}}^{\text{maks}}$: 3450, 3500-3250, 1670, 1625, 1615, 1250 dan $850-830 \text{ cm}^{-1}$; Spektrum massa; m/e : 269 (M^+); 161 (100%); 133 dan 108.
- e. Pada sintesis p-metoksisinam-4-amino fenol, diperoleh massa padat yang

tak larut dengan panambah HCl 2%. Rekrystalisasi massa padat ini dengan aseton menghasilkan kristal jarum putih (0,6 g); titik leleh : 237-238,5^oC. Rf=0,62. Spektrum UV : Asetonmaks = 332 nm (E = 99040) dalam aseton. Spektrum IR : KBrmaks: 2950-2850, 1710, 1650, 1620, 1595, 1250, 1025, dan 815 cm⁻¹, spektrum massa : m/e : 429 (M⁺), 268, 161 (100%) dan 133. Senyawa ini diduga sebagai : N,O-(bis-p-metoksisinamil)-4-aminofenol (7).

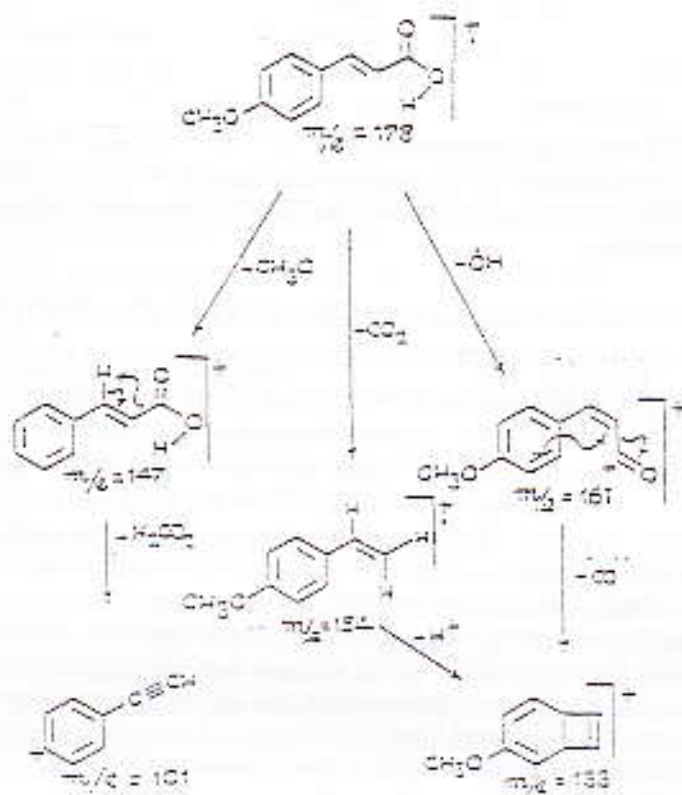
DISKUSI

Etil *trans*-p-metoksisinamat (1), tl = 48-49^oC (Gupta; tl: 48- 50^oC) disolasi dari tanaman kencur, *Kaempferia galanga* L. Struktur senyawa ini telah dibuktikan dengan cara kimia dan metoda spektroskopi antara lain sebagai berikut.

Analisis unsur senyawa ini, memberikan kadar C (67,30 %) H (5,60 %) dan O (27,10 %). Struktur kerangka karbon ditentukan berdasarkan spektrum ¹³C-RMI (Gambar 3) memberikan 10 dari kemungkinan 12 atom C dalam molekul. Keadaan ini disebabkan oleh atom karbon aromatik, C3 dan C5 serta C2 dan C6 yang masing-masingnya mempunyai lingkungan kimia yang sama, sehingga hanya terlihat sebagai dua sinyal dalam spektrum. Selanjutnya spektrum ¹H-RMI memperlihatkan penjodohan gugus metil-metilen dengan sistim AX, yang muncul sebagai sinyal triplet pada δ 1,36 ppm (J_{AB} = 7Hz), sedangkan proton metilen muncul sebagai kuartet pada δ 4,2 ppm (J_{BA} = 7 Hz), pada medan magnet yang lebih rendah (deshielding). Pergeseran kimia proton metilen ini, menyarankan bahwa gugus metilen ini mestilah terikat pada atom elektronegatif. Indikasi ini menyarankan adanya gugus etoksi dalam molekul. Sinyal singlet pada δ 3,9 ppm diduga berasal dari gugus metoksi (-OCH₃), sedangkan proton-proton aromatik muncul sebagai sinyal multiplet pada δ 6,83 - 7,40 ppm. Sinyal duplet masing-masing pada δ 6,35 dan 7,67 ppm memberikan indikasi adanya proton-proton *trans*-olefinik dalam molekul. (Kemp, 1971 dan Silverstein, 1981).

Spektrum Infra Merah senyawa ini memperlihatkan beberapa pita serapan penting sesuai dengan struktur yang diharapkan antara lain: 1700 cm⁻¹ (ν C=O ester berkonyugasi); 1635 cm⁻¹ (ν C=C, ν karbonil berkonyugasi); 1600, 1570 dan 1510 cm⁻¹ (sistim aromatik); dan 835 cm⁻¹

(sistem aromatik tersubstitusi para). Spektrum massa memberikan puncak ion molekul (M^+) pada $m/e = 206$ (100%) yang sesuai dengan berat molekul etil p-metoksisinamat. Ion-ion fragmen, antara lain pada m/e : 178, 161, 134 dan 133 sesuai dengan pola fragmentasi yang diharapkan untuk etil trans-p-metoksisinamat (skema 2). Ion pada m/e 161 ialah ion p-metoksisinamoylium.



Skema 2. pola fragmentasi spektrum massa etil *trans*-p- metoksisinamat (1).

Hidrolisis etil *trans*-p-metoksisinamat menghasilkan asam *trans*-p-metoksisinamat (2). Spektrum H-RMI senyawa hasil hidrolisis tidak memperlihatkan sinyal proton-proton metil dan metilen dari gugus etoksi, begitu pula spektrum ^{13}C -RMI senyawa ini, hanya memberikan 8 sinyal atom

karbon yang sesuai dengan hilangnya atom-atom karbon gugus etoksi dari molekul.

Sinyal proton gugus karboksilat yang diharapkan muncul pada 110-13 ppm, ternyata tak terlihat dalam spektrum. Diduga karena proton-proton gugus karboksilat yang bersifat labil, memungkinkan terjadinya reaksi pertukaran proton dengan pelarut dimetil sulfolksida, sehingga sinyal proton ini tidak teramati pada spektrum. Namun spektrum infra merah senyawa hasil hidrolisis memperlihatkan pita serapan melebar di daerah $3000-2500\text{ cm}^{-1}$ yang memberikan indikasi vibrasi ulur OH terikat untuk gugus karboksilat.

Spektrum massa senyawa hasil hidrolisis memperlihatkan ion molekul (M^+) pada $m/e : 178$, sesuai dengan berat molekul asam *trans*-p-metoksisisinamat. Kecuali itu ion-ion fragmen pada $m/e : 161$ dan 133 , menyarankan bahwa kerangka dasar senyawa hasil hidrolisis sama dengan etil *trans*-p-metoksisisinamat. Dengan demikian senyawa hasil hidrolisis adalah asam *trans*-p-metoksisisinamat.

Reaksi asam *trans*-p-metoksisisinamat dengan tionil klorida (SOCl_2) dalam kondisi bebas air, menghasilkan p-metoksisisinamoil klorida. Senyawa ini berwujud cair dan sangat reaktif meskipun terhadap uap air di udara, oleh sebab itu senyawa ini langsung digunakan untuk keperluan sintesis tanpa pemurnian (Vogel, Al. 1956, Woo 1969).

Aminolisis p-metoksisisinamoil klorida dengan beberapa senyawa amina aromatik yakni, anilin, p-metoksi anilin (p-anisidin), o-nitroanilin dan p-hidroksi anilin (p-amino fenol) diharapkan menghasilkan senyawa-senyawa p-metoksisinamamida yang sesuai. Reaksi bersifat sangat eksotermik dan membebaskan gas HCl sebagai hasil samping. Untuk mengatasi hal ini, maka kondisi reaksi dipertahankan pada suhu rendah ($0-19^\circ\text{C}$) dan digunakan amina aromatik berlebihan atau piridin untuk mengikat gas HCl menjadi garam amino hidroklorida yang tak larut, sehingga mudah dipisahkan dari fasa organik.

Spektrum infra merah senyawa-senyawa hasil aminolisis tidak memperlihatkan pita serapan melebar di daerah $3000-2500\text{ cm}^{-1}$ (u OH terikat), tetapi sebagai gantinya muncul pita tunggal di daerah $3300-3500$

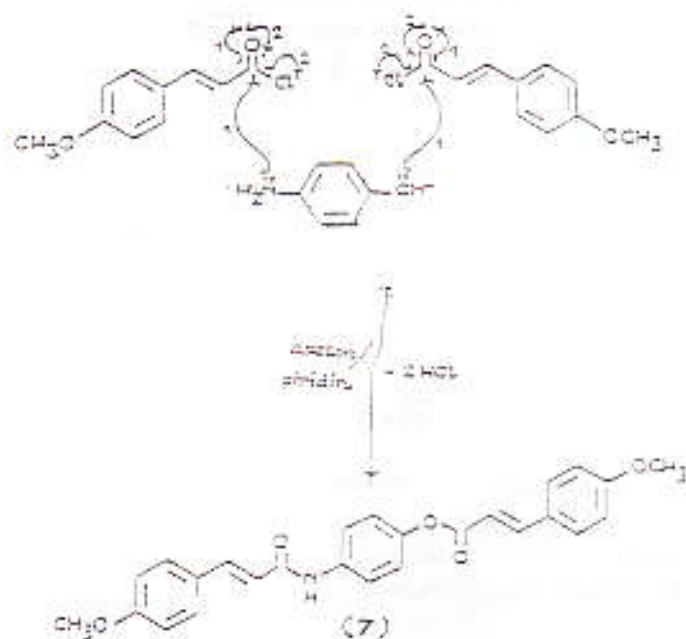
m^{-1} untuk masing-masing senyawa. Pita tunggal ini muncul berupa pita tajam yang jelas untuk vibrasi ulur N-H amina sekunder. Oleh sebab itu pita tunggal ini dapat dijadikan sebagai bukti adanya gugus : -NH-R dalam molekul.

Spektrum massa senyawa-senyawa hasil aminolisis masing-masingnya memperlihatkan ion-ion molekul yang sesuai untuk senyawa p-tetoksisinamamida yang diharapkan yakni : $m/e = 253 (M^+)$ untuk p-tetoksisinamanilida (3); $m/e = 283 (M^+)$ untuk p-tetoksisinamanisida (4); $m/e = 298 (M^+)$ untuk p-tetoksisinam-4-nitroanilida (5); dan $m/e = 269 (M^+)$ untuk p-tetoksisinam-4-amino fenol (6).

Lebih jauh lagi spektrum massa masing-masing senyawa ini memperhatikan corak fragmentasi yang karakteristik, yakni dengan munculnya ion-ion fragmen pada $m/e = 133$ dan $m/e = 161$ pada semua spektrum, bahwa ion fragmen pada $m/e = 161$ muncul sebagai base peak (puncak dasar). Ion-ion pada $m/e = 133$ dan 161 juga muncul pada spektrum massa dari *trans*-p-tetoksisinamat. Ion fragmen $m/e = 161$ ialah ion p-tetoksinamoylium.

Dengan demikian senyawa-senyawa hasil aminolisis p-tetoksinamoyl klorida mempunyai kerangka dasar yang sama dengan asam p-tetoksisinamat dan struktur masing-masing senyawa sesuai dengan yang diharapkan.

Dilain pihak pada sintesis senyawa p-tetoksisinam-4-amino fenol (6), juga diperoleh senyawa yang diduga sebagai N,O-(bis-p-tetoksinamoyl) 4-amino fenol. Spektrum IR dan spektrum massa senyawa ini diduga terjadi akibat reaksi serempak gugus amino dan gugus hidroksil terhadap gugus karbonil p-tetoksinamoyl klorida (Skema 3). Faktor inilah yang mungkin menyebabkan prosentase relatif p-tetoksisinam-4-aminofenol yang dihasilkan relatif lebih rendah dibandingkan senyawa-senyawa p-tetoksinamamida lainnya.

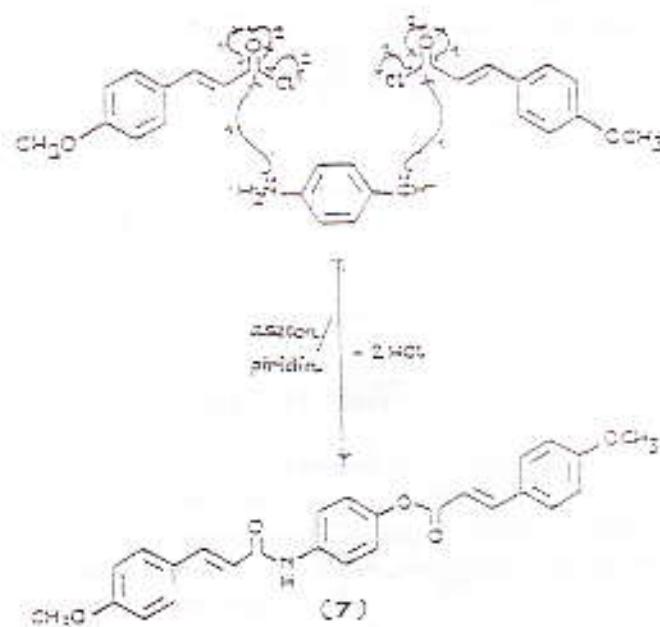


Skema 3. Pola Reaksi Pembentukan senyawa N,O-(bis-p- metoksisinamoil)-4-amino fenol(7)

Secara umum pola fragmentasi senyawa-senyawa p-metoksisinamamida, hasil sintesis terlihat dalam (Skema 4)

KESIMPULAN

Transformasi etil *trans*-p-metoksisinamat via amonolisis klorida asamnya dengan suatu seri pereaksi amino aromatik tersubstitusi para pada suhu 0-5^oC, menghasilkan aril-p-metoksisinamamida yang sesuai, yaitu: p-metoksisinamanilida, p- metoksisinamanisida, p-metoksisinam-4-nitroanilida dan p- metoksisinam-4-hidroksianilida, masing-masing: 74, 61, 69 dan 40%. Disamping itu sintesis p-metoksisinam-4-hidroksianilida juga memberikan hasil samping, yaitu suatu senyawa ester amida, N,O- (bis-p-metoksisinamoil)-4-aminofenol.



Skema 3. Pola Reaksi Pembentukan senyawa N,O-(bis-p- metoksisinamoyl)-4-amino fenol(7)

Secara umum pola fragmentasi senyawa-senyawa p-metoksisinamamida, hasil sintesis terlihat dalam (Skema 4)

KESIMPULAN

Transformasi etil *trans*-p-metoksisinamat via amonolisis khlorida asamnya dengan suatu seri pereaksi amino aromatik tersubstitusi para pada suhu 0-5^oC, menghasilkan aril-p-metoksisinamamida yang sesuai, yaitu: p-metoksisinamanilida, p- metoksisinamanisida, p-metoksisinam-4-nitroanilida dan p- metoksisinam-4-hidroksianilida, masing-masing: 74, 61, 69 dan 40%. Disamping itu sintesis p-metoksisinam-4-hidroksianilida juga memberikan hasil samping, yaitu suatu senyawa ester amida, N,O- (bis-p-metoksisinamoyl)-4-aminofenol.

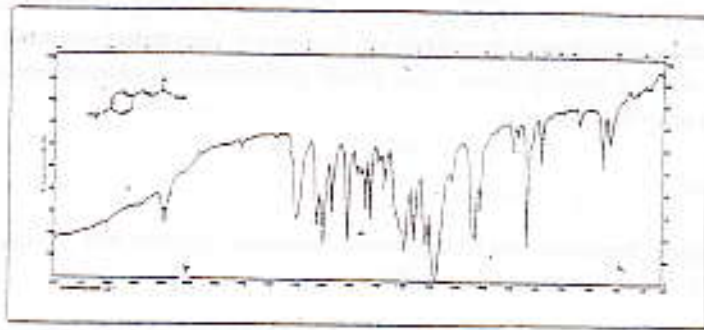
Karakteristik struktur senyawa-senyawa aril p-metoksisinamamida, menunjukkan bahwa senyawa-senyawa ini memiliki corak spektrum massa yang khas, yaitu dengan munculnya ion fragmen p- metoksisinamamium ($m/e : 161$) sebagai puncak dasar (base peak) pada semua spektrum massa aril amida hasil sintesis.

Cacatan :

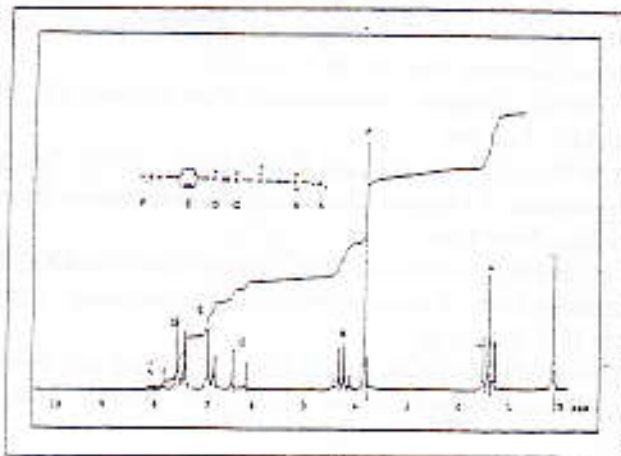
Bagi yang berminat, spektrum massa senyawa-senyawa aril amida hasil sintesis dapat diminta pada penulis.

DAFTAR PUSTAKA

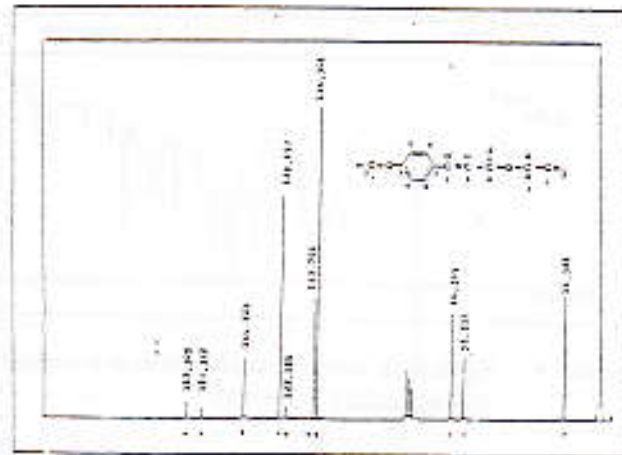
- Cromwell N.H. and J.A. Coughlan, (1945), "Cinnamides I. a, b- Diamino Derivatives", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol 67, 903-905.
- Gupta S.K., A.B. Banerjee and B. Achari, (1959), "Isolation of Ethyl p-Metokxycinnamate The Major Antifungal Principle of Curcuma Zedoria", *Lloydia*, Vol. 39, No. 4, 212-218.
- Kemp. W., (1971), "Organic Spectroscopy", First Edition, The Macmillan Press Ltd., London.
- Silverstein R.M., G.C. Bassler and T.C. Morill, (1981), "Spectrometric Identification of Organic Compounds", Fourth edition, Jhon Wiley & Sons Inc., New York.
- Sumatera M. and S.A. Achmad, (1969), "Isolasi Dan Identifikasi Beberapa Konstituen Kimia Kencur (*Kaempferia galanga* Linn)", Tesis, Bagian Kimia ITB, Bandung.
- Woo W.S., Lee E.B. and K.H. Shin, (1969), "Synthesis and Pharmacology of p-Methoxycinnamic Acids Derivatives", *NOTES*, Vol. 11, 1262-1263.
- Vogel A.I., (1956), "A Teks Book of Practical Organic Chemistry Including Qualitative Organic Analysis", Longmans Green and Co., London.



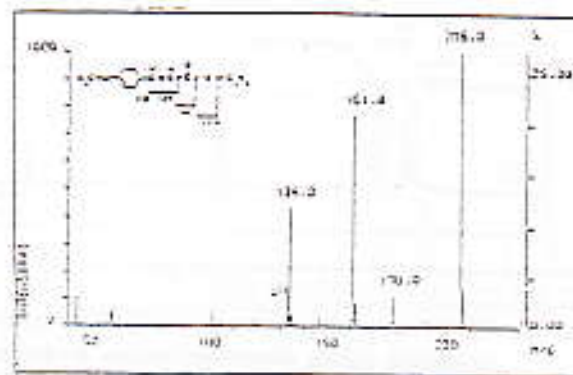
Gambar 1 : Spektrum infra merah etil p-metoksisinamat menggunakan pellet KBr



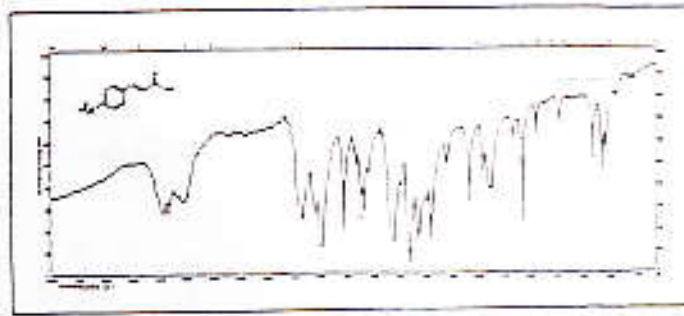
Gambar 2 : Spektrum resonansi magnet inti proton etil p-metoksisinamat dalam khloroform terdeuterasi dengan pembanding TMS



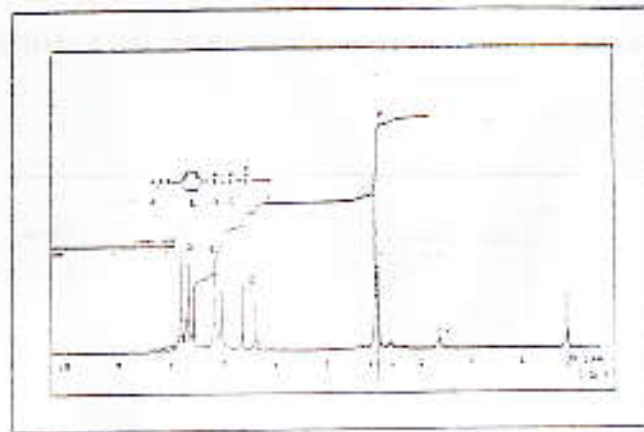
Gambar 3 : Spektrum resonansi magnet inti ^{13}C dari etil p-metoksisinat



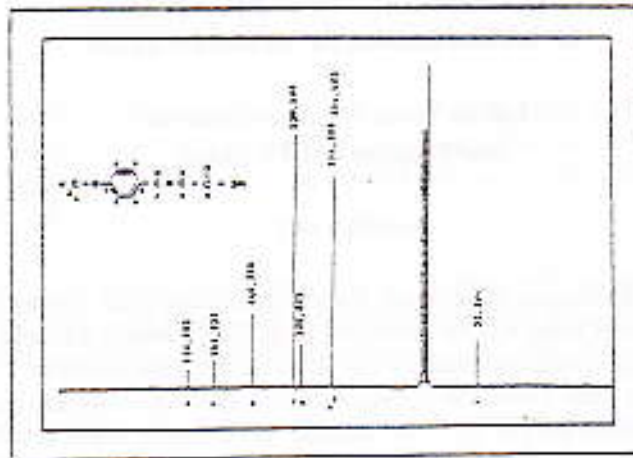
Gambar 4 : Spektrum massa etil p-metoksisinat



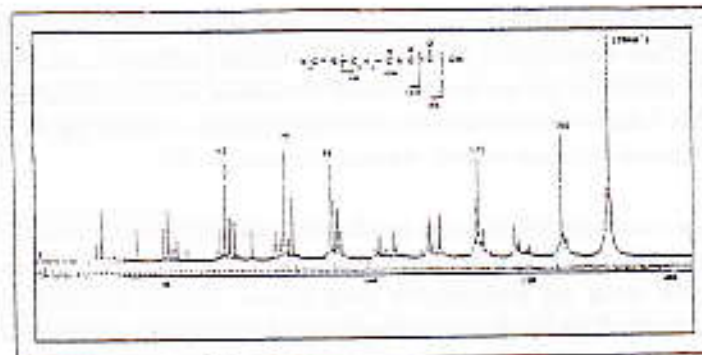
Gambar 5 : Spektrum infra merah asam-p-metoksisinamat, menggunakan pellet KBr



Gambar 6 : Spektrum resonansi magnet inti proton asam-p-metoksisinamat dalam dimetilsulfoksida terdeuterasi dengan pembanding TMS



Gambar 7 : Spektrum Resonansi Magnit Inti 13C Asam p-metoksisinamat



Gambar 8 : Spektrum Massa Asam p-metoksisinamat