

*Ulasan ilmiah / Review*

**PROSPEK PENGEMBANGAN DERIVATISASI MINYAK ADAS (*Foeniculum vulgare*. Mill) DI INDONESIA**  
*The Prospect of Derivated Fennel Oil ((*Foeniculum vulgare*. Mill) Development in Indonesia*

M. Maman Rohaman, Sumarsi dan Eddy Sapto Hartanto

Balai Besar Industri Agro  
Jl. Ir. H. Juanda No. 11, Bogor 16122

**ABSTRACT :** Fennel (*Foeniculum Vulgare* Mill ) has been well known by Indonesian people. Fennel seeds have strong pleasant odour because of essential oil. The major essential oil constituents of fennel were anethole and limonene, with more than 80 % of the total oil. The other chemical constituents were  $\alpha$ -pinene, myrcene,  $\gamma$ -terpinene, fenchone, estragole and fenchyl acetate. To increase the use of fennel oil, anethole constituent can be converted to its derivations by oxydation, acetylation, reduction, esterification and alcylation processes. Fennel seeds are used as a flavoring for foods and beverages and the essential oil from seed and plant has flavoring, cosmetic and pharmaceutical uses. The tendency in consuming medicine from natural plant material source, cause in the increasing use fennel as medicine raw material, especially the simplified usage which was used in traditional medicine.

*Keywords: fennel, fennel essential oil, anethole, anethole's derivations, traditional medicine.*

**PENDAHULUAN**

Tanaman adas (*Foeniculum vulgare*. Mill) merupakan jenis tanaman yang sudah lama dikenal oleh masyarakat Indonesia. Buah adas mengandung minyak atsiri, yang menyebabkan buah adas memberikan aroma yang khas. Adanya aroma wangi inilah, maka bagi sebagian masyarakat, adas banyak digunakan sebagai bahan penyedap makanan dan kue-kue tradisional. Selain sebagai bahan penyedap makanan dan kue basah dan kering, buah adas juga sering digunakan sebagai bahan obat maupun campuran obat tradisional. Walaupun masyarakat banyak menggunakan adas untuk berbagai keperluan, namun saat ini budidaya tanaman adas belum dilakukan secara optimal.

Prospek pengembangan buah adas sebagai bahan baku obat tradisional sangat memungkinkan, mengingat kebutuhan adas untuk bahan baku obat tradisional tiap tahun sebesar 321,53 ton dan diperkirakan akan terjadi peningkatan tiap tahun mencapai 30,15 ton. Berdasarkan data yang ada pada tahun 1993 adas menduduki urutan ke 7 dalam urutan 50 besar simplisia yang banyak digunakan oleh industri obat tradisional (Muhammad *et al.*, 1998). Tingginya kebutuhan adas sebagai bahan baku obat tradisional mempunyai nilai ekonomis dan strategis pada industri obat/jamu. Adanya permintaan pasar dari produsen obat tradisional akan mendorong petani adas bergairah menanam adas, karena berapapun hasil produksi adas akan terserap oleh produsen obat tradisional. Nilai

strategisnya penggunaan adas sebagai bahan baku obat akan mendorong produsen obat dalam negeri menggunakan bahan baku lokal, yang banyak tumbuh di Indonesia. Disamping itu penggunaan bahan tumbuh-tumbuhan sebagai bahan baku obat akan cenderung meningkat, sejalan dengan adanya gerakan *back to nature* yaitu gerakan kembali ke alam, yang mengutamakan produk yang berasal dari bahan alam seperti tumbuh-tumbuhan.

Untuk mengimbangi peningkatan permintaan pasar akan buah adas sebagai bahan baku obat tradisional, maka diperlukan pengembangan produksi adas yang berkesinambungan. Dengan berkembangnya produksi adas di Indonesia dalam satu sisi dapat menyediakan bahan baku obat yang berasal dari dalam negeri dan di sisi lainnya dapat meningkatkan pendapatan petani adas melalui budidaya tanaman adas, teknologi proses dan pemanfaatan lainnya. Dalam tulisan ini akan diuraikan mengenai tanaman adas, komposisi kimia, minyak atsiri dan kegunaan adas, sehingga dapat bermanfaat bagi semua pihak yang berminat tentang adas.

**DESKRIPSI TANAMAN ADAS**

Tanaman adas (*Foeniculum vulgare*. Mill) merupakan tanaman yang berasal dari Eropa Selatan dan sebagian Asia. Di Indonesia nama adas dikenal dengan berbagai nama sesuai dengan

daerahnya, seperti hades dalam bahasa Sunda, adas pedas ( Aceh), adas londo (Jawa), adhas (Madura ), adeh, manih (Minang), paapang, paampas (Menado), denggu-denggu (Gorontalo), adasa, rempasu (Makasar), adase (Bugis). Sedangkan di beberapa tempat lain di luar Indonesia , adas dikenal dengan nama jintan manis (Malaysia), anis, haras ( Filipina), hsiao hui (Cina), phong karee, mellet karee (Thailand), barisaunf, madhurika (India/Pakistan), fennel, commaon fennel, sweet fennel, fenkel, spigel (Inggris), venkel (Belanda), finocchio (Italia), uiky, fenneru ( Jepang), Hinojo (Spanyol). (Heyne, 1987 ; BPPT, 2002 ; Anonim, 2004a).

Tanaman adas dapat tumbuh pada daerah dataran rendah sampai dengan ketinggian 1800 meter Diatas permukaan laut, namun pada daerah dataran tinggi tanaman adas dapat tumbuh dengan baik, dengan produksi adas berkualitas baik (Muhammad, 1998). Terna berumur panjang, tinggi 50 cm – 2m, tumbuh merumpun yang terdiri dari 3 – 5 batang. Batang berwarna hijau kebiru-biruan, beralur, beruas, berlubang, bila memar baunya wangi. Letak daun berseling, majemuk, menyirip ganda dua dengan sirip-sirip yang sempit, bentuk jarum, ujung dan pangkal runcing, tepi rata, berseludang warna putih, seludang berselaput dengan bagian atasnya berbentuk topi.

Tanaman adas mempunyai buah lonjong, berusuk, panjang 6 – 10 mm, lebar 3 – 4 mm, masih muda hijau setelah tua coklat agak hijau atau coklat agak kuning sampai sepenuhnya coklat. Namun warna buahnya ini berbeda-beda tergantung negara asalnya. Buah masak mempunyai bau khas aromatik, bila dicicipi rasanya relatif seperti kamfer (BPPT, 2002).

Di Indonesia tanaman adas dikenal dua jenis adas yang termasuk keluarga *Umbelliferae* yaitu adas (*Foeniculum vulgare*. Mill) dan adas sowa (*Anethum graveolens*, Linn). Saat ini kedua jenis adas sudah banyak dibudidayakan di Indonesia. Secara umum jenis adas *Foeniculum vulgare* Mill, banyak dibudidayakan di daerah dataran tinggi, sedangkan adas jenis *Anethum graveolens*, Linn banyak dibudidayakan di dataran rendah. Selain kedua jenis adas ini masih ada jenis adas yang lain, yaitu *Illicium* sp dari keluarga *Magnoliaceae* Genus *Illicium religiosum* Sib dan Zucc, senyawa ini dilaporkan mengandung senyawa beracun. Sedangkan spesies yang kedua adalah *Illicium verum* Hook atau yang lebih dikenal dengan nama adas bintang, adas cina. *Illicium verum* Hook, memiliki rasa manis dan harum bila diremas-remas akan mengeluarkan bau seperti *Foeniculum vulgare*. Mill. (Heyne, 1987).

## KOMPOSISI KIMIA BIJI DAN MINYAK ADAS

Menurut Plant Resources of South East Asia (Prosea, 1999) komposisi kimia dalam 100 g biji adas adalah seperti terlihat dalam Tabel 1 :

Tabel 1. Komposisi kimia biji adas

No	Komposisi kimia biji adas (dalam 100 g biji adas)	Satuan	Jumlah
1	Air	gram	8,8
2	Protein	gram	15,8
3	Lemak	gram	14,9
4	Karbohidrat	gram	36,6
5	Serat	gram	15,7
6	Abu	gram	8,2
7	Calcium	gram	1,2
8	Besi (Fe)	mg	0,019
9	Magnesium (Mg)	mg	0,385
10	Fosfor (P)	mg	0,487
11	Kalium (K)	gram	1,7
12	Natrium (Na)	mg	88
13	Seng (Zn)	mg	4
14	Vitamin A	IU	135
15	Niacin	mg	6
16	Thiamin	mg	0,41
17	Riboflavin	mg	0,35
18	Energi untuk 100 g	kJ	1440

Sumber : Prosea ( 1999 )

Biji adas mengandung minyak atsiri sebesar 0,3 – 1,34 %, disamping itu juga mengandung senyawa kalsium oksalat, lemak kumarin, bergapten, columbianetin, ostenol, prosalen, skoparon, seselin, vanillin, b-sitosterol, stigmasterol (Mendes *et al.*, 1986) dan anetol (Lewis, 1976). Selanjutnya Masada (1976) melaporkan bahwa komposisi kimia minyak adas mengandung  $\alpha$ -pinen, kamfen,  $\beta$ -pinen,  $\beta$ -filandren, dipenten, limonene, sineol terpinen, cymen, anetol, anisaldehyde, fenson dan asam anisat. Kandungan terpen dalam minyak adas lebih kurang 5 %.

Menurut Guenther (1977), destilasi uap terhadap biji adas yang berasal dari Eropa Timur menghasilkan minyak adas sebesar 2,5 – 4 % dengan senyawa penyusun  $\alpha$  pinen, kamfen,  $\alpha$ -fellandren, dipenten, anetol, fenson, estragol,

foenikulin, anisaldehyd dan asam anisat. Sedangkan hasil penelitian Anwar (1985) dalam Sastrohamidjojo (2004) mengemukakan bahwa destilasi uap biji adas yang berasal dari Boyolali (Jawa Tengah) menghasilkan minyak adas sebesar 2,66 – 3,23 % dengan komposisi senyawa utama fenson ( 20,0 %), estragol ( 22,31 %) dan anetol (45,35 %).

Menurut Callan *et al.* (1999), destilasi uap biji adas segar dan biji adas yang dikeringkan dahulu, lalu ditumbuk dan dihancurkan menghasilkan minyak adas sebesar 1 – 1,5 % dengan komposisi senyawa utama anetol (56 – 67%), limonen (22 – 34 %) dan fenson ( 0,9 – 2,1 %)

Kandungan minyak atsiri adas dapat diekstraksi dengan cara distilasi selama lebih kurang 4 jam (Agusta dan Harapini, 1998). Dilaporkan bahwa minyak atsiri adas dapat diidentifikasi menggunakan GCMS (Gas Chromatography Mass Spectra) dan dapat diketahui bahwa minyak adas mengandung senyawa anisol-p- alil,  $\alpha$ - bergamoten, cis-anetol, 3,5 dodecadin-2-metil, p – anisaldehyd dan trans-anetol sebagai komponen utama dengan kadar sekitar 98 %.

## KOMPONEN MINYAK ATSIRI ADAS

Minyak atsiri adas (*fennel oil*) dihasilkan dari penyulingan buah tanaman adas (*Foeniculum vulgare*. Mill). Menurut Gunther (1977) *Foeniculum vulgare*. Mill terbagi dalam 2 subspecies, yaitu *piperitrum* dan *capillaceum*. Tanaman adas yang menghasilkan minyak atsiri termasuk subspecies *capillaceum*. Spesies ini terbagi atas 2 varietas, yaitu varietas *vulgare* dan *dulce*. ( Callan *et al.* , 1999).

Minyak atsiri varietas *vulgare* besar agak pahit atau biasa disebut dengan *bitter fennel*, sedang varietas *dulce* berasa manis, sehingga disebut *sweet fennel* atau *roman fennel* dan *french sweet fennel*. Adas varietas *vulgare* banyak terdapat di Indonesia, Rumania, Jerman, Itali, India, Argentina, Jepang, Amerika Serikat. Sedang adas varietas *dulce* banyak terdapat di Eropa Selatan, China dan Vietnam.

Risfaheri dan Ma'mun (1998) menyatakan bahwa sifat fisika dan kimia minyak atsiri adas, dipengaruhi oleh kondisi agroklimat dan jenis klon tanaman. Sifat fisika, kimia dan kandungan anetol minyak atsiri adas dari jenis dan tempat tumbuh yang berbeda disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Sifat Fisika (pada suhu 25 °C) dan kandungan anetol minyak adas berdasarkan jenis dan tempat tumbuh yang berbeda

Jenis Adas	Bobot jenis	Indeks bias	Putaran optik	Kelarutan dlm etanol	Kadar anetol (%)
Varietas <i>vulgare</i> (tumbuh di daerah 1500 m dpl)	0,9840	1,5169	-159,3	2 : 3	43,1
Varietas <i>vulgare</i> (tumbuh di daerah 1200 m dpl)	0,9918	1,5168	- 159,1	2 : 3	28,3
Adas jamu asal Jawa	0,9461	1,1020	- 158,0	1 : 3	44,5
Varietas <i>dulce</i>	0,9688	1,5414	- 172,2	1 : 5	73,0
Anis	0,9631	1,5426	- 1,4	1 : 6	82,8
Klausena asal Solok	1,0017	1,5552	- 0,2	Tidak larut	96,1

Sumber : Risfaheri dan Ma'mun (1998)

Menurut Charles *et. al* (1993), ekstraksi minyak atsiri adas yang berasal dari biji dan daun adas dari berbagai kultivar menunjukkan tidak ada perbedaan yang sangat nyata dalam komponen penyusun minyak atsiri adas (Tabel 3 dan 4 ). Kandungan minyak atsiri adas yang berasal dari biji dan daun adas dari berbagai kultivar rata-rata sebanyak 0,05 %. Hasil tersebut sangat kecil dibandingkan dengan kandungan minyak atsiri yang dilaporkan oleh Anwar (1985)

dalam Sastrohamidjojo (2004) yaitu sebesar 2,66 – 3,23 %.

Berdasarkan Tabel 3 dan 4 , komponen utama minyak atsiri dari biji adas adalah anetol dan limonen dengan kandungan > 80 % dari total komponen minyak atsiri adas. Komponen kimia yang lain adalah  $\alpha$  -pinen, mirsen,  $\gamma$  -terpinen, fenson, estragol dan fensil asetat. Komponen minyak atsiri dari daun adas diketahui hampir sama seperti yang terdapat dalam biji adas.

Tabel 3. Komponen utama minyak atsiri biji adas

Kultivar	Komponen minyak atsiri adas (% total minyak atsiri adas)							
	$\alpha$ -pinen	Mirsen	Limonen	$\gamma$ -terpinen	Fenson	Estragol	Fensil asetat	Anetol
Mantovano	0,51	0,74	53,95	3,36	0,00	0,82	4,61	28,92
Grossissimo Mammuth	0,92	0,83	33,92	1,18	0,51	1,48	3,55	50,38
Zefa fino	0,56	0,79	41,81	1,92	0,16	1,28	4,36	43,08
Cristallino Bianco	1,16	0,96	40,64	0,82	0,50	1,45	2,78	48,51
Firenze tondo	1,27	1,00	37,90	0,83	0,23	1,42	5,60	48,31
Florence	1,19	0,91	40,69	1,09	0,29	1,43	4,80	45,60
Napoli gigante	1,16	0,95	34,62	1,32	0,67	1,74	4,91	51,16
Romagna	2,26	1,13	34,22	1,56	0,34	1,43	6,08	47,34
Romano precoce	1,38	1,19	36,94	0,77	0,61	1,52	4,74	48,13

Sumber : Charles *et. al* (1993)

Tabel 4. Komponen utama minyak atsiri daun adas

Kultivar	Komponen minyak atsiri adas (% total minyak atsiri adas)							
	$\alpha$ -pinen	Mirsen	Limonen	$\gamma$ -terpinen	Fenson	Estragol	Fensil asetat	Anetol
Mantovano	0,73	0,98	63,60	0,97	0,20	1,1	2,6	25,5
Grossissimo Mammuth	1,62	1,34	66,1	0,66	0,6	0,9	1,8	24,8
Zefa fino	0,97	0,94	62,7	0,14	0,3	1,1	2,8	28,1

Sumber : Charles *et. al* (1993)

Menurut Ketaren (1985) komposisi kimia tanaman adas bervariasi tergantung varietas dan tempat tumbuhnya, namun secara umum komponen utama minyak atsiri adas adalah anetol. Adanya anetol dalam adas akan menimbulkan rasa khas dan menyegarkan. Oleh sebab itu kandungan anetol ini digunakan sebagai penentu kualitas minyak atsiri adas, dimana semakin tinggi kandungan anetol akan semakin baik kualitas minyak adas tersebut. Anetol merupakan kristal berwarna putih dengan bau dan rasa yang manis seperti adas manis (anis). Pada temperatur 22,5 °C berwujud cairan yang tidak berwarna dan bersifat tidak optis aktif (Guenther, 1977).

Anetol dengan nama lain *p*-propenilanisol, *p*-metoksi propenilbenzena mempunyai rumus kimia C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O, berat molekul 148,20 dan mempunyai dua isomer yaitu bentuk *cis* dan *trans*. *Cis* anetol mempunyai titik didih 79 – 79,5 °C/2,3 mmHg,  $n^{20} = 1,55455$ ,  $d^{20} = 0,9878$ . *Trans* anetol mempunyai titik didih 81–81,5 °C/2,3 mmHg,  $n^{20} = 1,56145$ ,  $d^{20} = 0,9883$  (Windholz, 1983 dalam Sastrohamidjojo, 2004). Lebih lanjut Sastrohamidjojo (2004) mengemukakan bahwa adanya dua gugus fungsional yaitu gugus propenil dan gugus eter pada molekul anetol, memungkinkan untuk mengubah anetol menjadi senyawa lain yang bermanfaat dengan mengkonversikan anetol menjadi derivat-derivatnya.

Menurut Guenther (1977) anetol mempunyai titik didih 234 °C pada tekanan 763 mm Hg, sedangkan komponen minyak atsiri adas yang lain yaitu estragol mempunyai titik didih 213 °C pada tekanan 760 mmHg. Isolasi anetol yang mempunyai titik didih tinggi dan hampir berdekatan dengan estragol dapat dilakukan dengan destilasi fraksinasi pengurangan tekanan, untuk mencegah rusaknya senyawa karena peruraian atau terjadinya oksidasi pada suhu tinggi.

Menurut Agusta dan Harapini (1998), komponen *trans*-anetol yang terkandung dalam minyak atsiri adas merupakan komponen yang tidak stabil, dengan adanya cahaya komponen *trans*-anetol akan mengalami oksidasi dan reduksi menjadi *p*-anisaldehid, anisketon dan senyawa benzil metilketon.

Oleh sebab itu agar komponen minyak atsiri adas, tidak mengalami kerusakan selama penyimpanan, maka disarankan dalam penyimpanan minyak atsiri adas menggunakan botol berwarna coklat. Penggunaan botol berwarna coklat ini akan menghindari minyak atsiri adas terkena sinar matahari langsung.

#### KEGUNAAN ADAS

Adas merupakan salah satu tumbuhan obat yang mempunyai peranan penting dalam industri obat tradisional di Indonesia. Seluruh bagian tanaman adas bagi masyarakat Indonesia

telah banyak digunakan untuk berbagai keperluan. Daun adas dapat digunakan sebagai sayuran (Anonim, 2004a), sedangkan buah yang sudah tua dapat digunakan sebagai bahan pencampur jamu, sumber minyak atsiri (*fennel oil*) dan penyedap atau pengharum makanan.

Dalam pengobatan buah adas berkhasiat sebagai obat batuk, obat sakit kembung, obat sariawan dan obat haid tidak teratur (Syamsuhidayat dan Hutapea, 1991; Perry, 1980). Buah adas juga bermanfaat untuk mengatasi sakit kuning (*jaundice*), kurang nafsu makan, sesak napas (asma), air susu ibu (ASI) sedikit, susah tidur (*insomnia*), putih telur dalam kencing (*proteinuria*), buah pelir turun (*orchidoptosis*), usus turun ke lipat paha (*hernia inguinalis*), pembengkakan saluran sperma (*epididinus*), penimbunan cairan didalam kantung buah zakar (*hidrokel testis*), mengurangi rasa sakit akibat batu dan membantu menghancurkannya, reumatik goat dan keracunan tumbuhan obat/jamur. Sedangkan daun adas berkhasiat mengatasi batuk, perut kembung, rasa haus dan meningkatkan penglihatan (BPPT, 2002 ; Anonim, 2004 b).

Dari hasil penelitian yang dilakukan oleh Pudjiastuti dkk (1998) menyebutkan bahwa infus buah adas dapat memperpanjang waktu tidur mencit putih sebagai binatang percobaan yang disebabkan oleh fenobarbitol (analeptikum), yaitu obat yang berkhasiat sebagai obat tidur, dimana semakin besar dosis, maka akan semakin panjang masa tidur.

Ekstrak buah adas juga berkhasiat sebagai hormon estrogen, hal ini diuraikan dalam penelitian yang dilakukan oleh Soegiarso dan Avacuasiy (1998), yaitu melalui uji pada tikus dengan perbandingan berdasarkan bobot uterus hewan percobaan. Saat ini penggunaannya pada penderita defisiensi hormon kelamin, terutama pada wanita untuk menambah hormon estrogen.

Minyak adas digunakan sebagai zat aditif dalam bahan penambah rasa berbagai jenis makanan, roti, kembang gula dan digunakan pula untuk menghasilkan bau dan rasa yang enak dalam pembuatan obat-obatan dan kosmetik (Guenther, 1977). Menurut Sastrohamidjojo (2004), penduduk Indonesia memanfaatkan biji

adas sebagai pengharum masakan dan simplisia jamu. Minyak adas banyak digunakan sebagai obat gosok dan di pulau Jawa minyak ini dikenal dengan nama minyak telon untuk keperluan bayi.

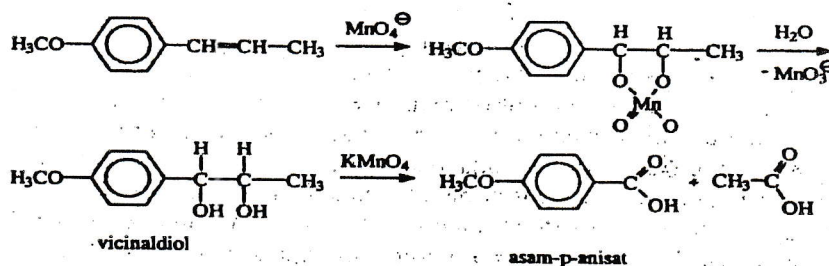
## DERIVATISASI MINYAK ATSIRI ADAS

Usaha untuk meningkatkan nilai ekonomi minyak atsiri adas dapat dilakukan dengan cara mengkonversi anetol menjadi senyawa-senyawa turunannya. Proses-proses yang terjadi melalui reaksi anetol dengan penambahan suatu zat kimia menjadi senyawa lain yang lebih bermanfaat. Proses yang melibatkan derivatisasi anetol meliputi :

- Sintesis Asam p-Anisat dari Anetol
- Esterifikasi Asam p-Anisat
- Sintesis p-Anisaldehyd dari Anetol
- Reaksi Asetilasi p-Anisaldehyd
- Reaksi Canizzaro p-Anisaldehyd
- Reaksi Reduksi p-Anisaldehyd
- Reaksi Alkilasi Friedel Crafts pada Anetol

### a. Sintesis Asam p-Anisat dari Anetol

Oksidasi anetol menggunakan oksidator  $\text{KMnO}_4$  menghasilkan asam p-anisat seperti yang dilakukan oleh Brown (1992) dalam Sastrohamidjojo (2004). Esterifikasi asam p-anisat dilakukan dengan menggunakan metanol dan katalis  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat. Usaha untuk meningkatkan hasil dilakukan dengan pemakaian metanol berlebihan. Kelebihan metanol setelah reaksi diuapkan dengan *evaporator* Buchii, kemudian dilakukan pemisahan produk berupa kristal putih kekuningan dengan ekstraksi menggunakan akuades dan  $\text{CCl}_4$ . Pemurnian kristal metil p-anisat dilakukan dengan rekristalisasi dan diperoleh produk kristal putih jarum, berkilau dengan titik lebur  $183-184^\circ\text{C}$  dan mempunyai kemurnian 96,63 %. Pada reaksi oksidasi anetol dengan  $\text{KMnO}_4$  disamping diperoleh asam p-anisat (72,77 %), juga diperoleh p-anisaldehyd (27,23 %). Rendemen reaksi sintesis asam p-anisat dari anetol sebesar 80 %.



Gambar 1. Reaksi sintesis asam p-anisat dari anetol

Asam p-anisat dapat digunakan sebagai antiseptik lokal dan antireumatik (Windholz, 1983 dalam Sastrohamidjojo, 2004). Reaksi pembentukan asam p-anisat seperti terlihat pada Gambar 1.

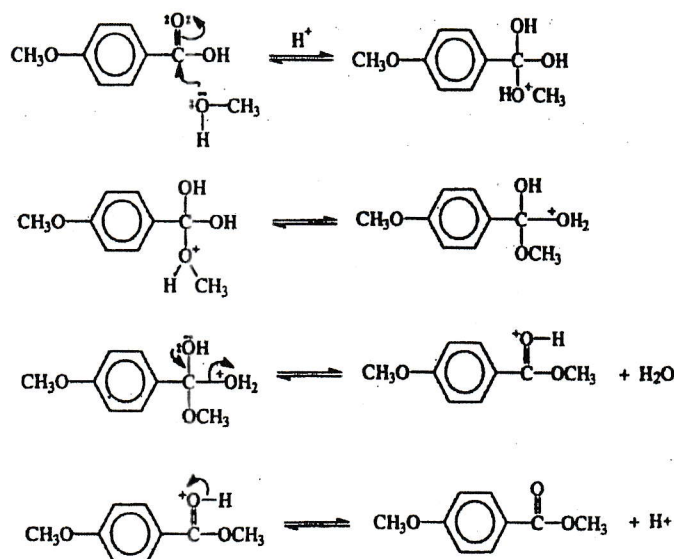
#### b. Esterifikasi Asam p-Anisat

Sintesis senyawa metil p-anisat yang merupakan salah satu komponen parfum Hawthorn dan Mimosa dapat dilakukan dengan reaksi esterifikasi asam p-anisat menggunakan metanol absolut (Sastrohamidjojo, 2004). Reaksi esterifikasi dilakukan dengan menggunakan katalis asam

$\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat. Usaha untuk menghasilkan rendemen yang tinggi dilakukan dengan penggunaan metanol absolut yang berlebihan.

Senyawa metil p-anisat yang diperoleh dari esterifikasi asam p-anisat mempunyai sifat-sifat sebagai berikut : Bentuk : Kristal; Warna : putih berkilau (rekristalisasi dengan akuades); Titik lebur:  $48^\circ\text{C}$

Mekanisme reaksi esterifikasi asam p-anisat dengan metanol dapat dilihat pada Gambar 2.



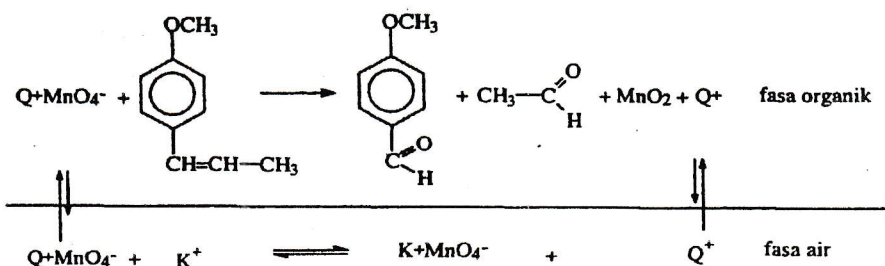
Gambar 2. Reaksi esterifikasi asam p-anisat

#### c. Sintesis p-Anisaldehyd dari Anetol

Menurut Sastrohamidjojo (2004), reaksi oksidasi anetol menjadi p-anisaldehyd dilakukan dengan menggunakan oksidator  $\text{KMnO}_4$  dan katalis transfer fasa polisorbate 80 dalam suasana asam. Tujuan penggunaan katalis transfer fasa adalah untuk meningkatkan hasil reaksi, karena dalam sistem dua fasa yaitu air dan diklorometan, kedua pelarut tidak saling bercampur sehingga reaksi hanya terjadi pada antar permukaan kedua lapisan pelarut tersebut. Kalium permanganat yang dapat larut dalam air akan berada pada fasa air, sedangkan anetol yang dapat larut dalam diklorometan akan berada pada fasa organik. Ion permanganat mempunyai kemampuan yang

rendah untuk terdistribusi ke fasa organik. Dengan penambahan polisorbate 80 sebagai katalis transfer fasa (KTF) ke dalam campuran, maka katalis akan memudahkan ion pemanganat dari fasa air ke fasa organik, sehingga reaksi dapat terjadi dalam fasa organik maupun pada daerah antar permukaan. Mekanisme reaksi yang terjadi dalam sintesis p-anisaldehyd dari anetol dapat dilihat pada Gambar 3.

Perbedaan hasil oksidasi anetol dengan  $\text{KMnO}_4$  untuk menghasilkan asam p-anisat dan p-anisaldehyd dapat dikontrol berdasarkan waktu reaksi untuk menghasilkan p-anisaldehyd dengan membutuhkan waktu refluks yang lebih pendek.

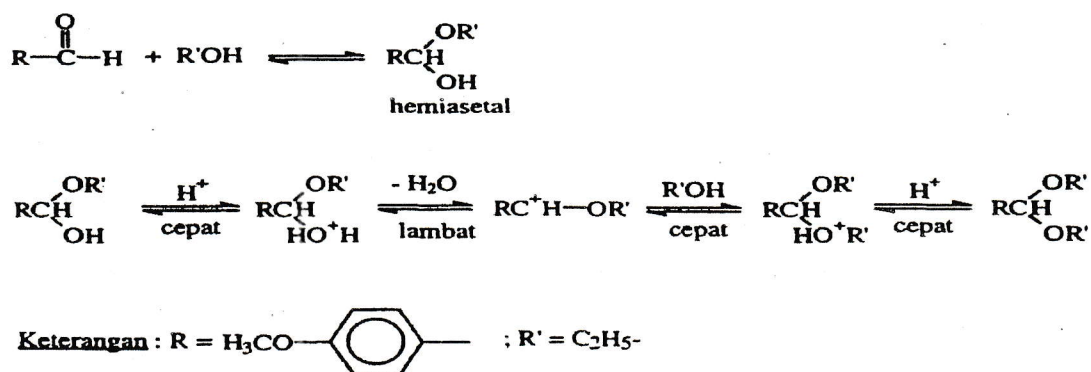


Gambar 3. Reaksi sintesis p-anisaldehyd dari anetol

#### d. Reaksi Asetilasi p-Anisaldehyd

Reaksi asetilasi p-anisaldehyd dilakukan dengan menggunakan etanol dan  $\text{CaCl}_2$  sebagai katalis. Katalis  $\text{CaCl}_2$  digunakan untuk menyerap air yang dibebaskan dari reaksi asetilasi sehingga akan menggeser kesetimbangan reaksi kearah produk. Reaksi asetilasi pada dasarnya merupakan reaksi pembentukan hemiasetal dan merupakan reaksi bolak-balik, arah kesetimbangan reaksi ditentukan oleh jumlah alkohol ( $\text{ROH}$ ) berlebih (Sykes, 1975 dalam Sastrohamidjojo, 2004). Reaksi asetilasi terhadap p-anisaldehyd akan

lebih sulit dibandingkan reaksi asetilasi antara asetaldehyd dan etanol. Hal ini karena senyawa p-anisaldehyd mengikat gugus metoksifenil. Pasangan elektron bebas atom O dari gugus metoksi yang terikat pada cincin aromatis dapat menimbulkan adanya delokalisasi muatan sampai ke atom C karbonil, sehingga elektrofilitas atom C karbonil menjadi berkurang. Keadaan ini mengakibatkan serangan etanol ke atom C karbonil menjadi lebih sukar (Sastrohamidjojo, 2004). Mekanisme reaksi asetilasi p-anisaldehyd dapat dilihat pada Gambar 4.



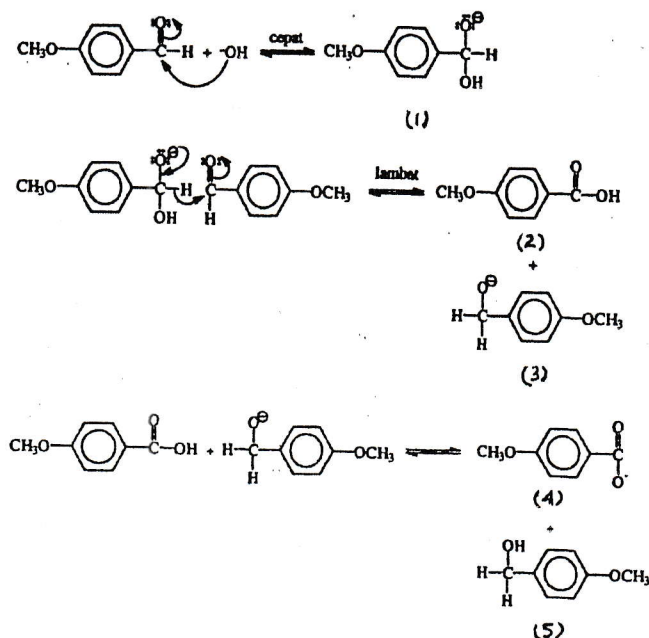
Gambar 4. Reaksi asetilasi p-anisaldehyd

#### e. Reaksi Canizzaro p-Anisaldehyd

Senyawa p-anisaldehyd merupakan aldehyd aromatik yang tidak mempunyai  $\text{H}-\infty$ , sehingga dapat mengalami reaksi Canizzaro bila direaksikan dengan basa kuat (March, 1992 dalam Sastrohamidjojo, 2004). Pada reaksi ini, molekul p-anisaldehyd mengoksidasi molekul p-anisaldehyd yang lain menjadi asam p-anisat dan molekul p-anisaldehyd tersebut menjadi p-anisilalkohol. Mekanisme reaksi Canizzaro p-anisaldehyd bila berdasarkan mekanisme reaksi

Canizzaro pada benzaldehyd, dapat dilihat pada Gambar 5.

Reaksi Canizzaro dimulai dengan adisi  $-\text{OH}$  ke p-anisaldehyd yang berlangsung cepat dan dapat balik, menghasilkan senyawa penyumbang hidrida yang potensial (1). Tahap ini diikuti dengan peralihan hidrida secara lambat ke atom C karbonil molekul p-anisaldehyd kedua dihasilkan bentuk (2) dan (3). Selanjutnya terjadi pertukaran proton yang cepat dan menghasilkan pasangan yang lebih mantap yaitu (4) dan (5).



Gambar 5. Reaksi Canizzaro p-Anisaldehyd

Menurut Sastrohamidjojo (2004), reaksi Canizzaro dilakukan dengan mereaksikan senyawa p-anisaldehyd dengan KOH sebanyak 1 gram dalam 10 ml akuades. Reaksi dilakukan pada temperatur kamar (30 ° C) dengan waktu reaksi 2, 3 dan 4 jam serta pada temperatur 50 ° C selama 4 jam.

Hasil reaksi dianalisis dengan GC seperti dapat dilihat pada Tabel 5.

Berdasarkan Tabel 5, dapat disimpulkan bahwa p-anisaldehyd merupakan aldehid yang cukup stabil, tidak rentan oleh serangan basa. Senyawa p-anisilalkohol tidak ditemukan sebagai hasil reaksi dan hanya dihasilkan asam p-anisat < 10 %.

Tabel 5. Hasil reaksi Canizzaro p-anisaldehyd

No.	Senyawa	Waktu pengadukan (jam)							
		2		3		4		4 (suhu = 50 ° C)	
		Berat	%	Berat	%	Berat	%	Berat	%
1.	Anetol	0,02	-	0,05	-	0,07	-	-	-
2.	p-Anisaldehyd	0,54	-	0,45	-	0,27	-	0,55	-
3.	Anisilalkohol	-	-	-	-	-	-	-	-
4.	Asam p-anisat	0,01	0,94	0,03	4,70	0,04	7,33	0,01	0,92

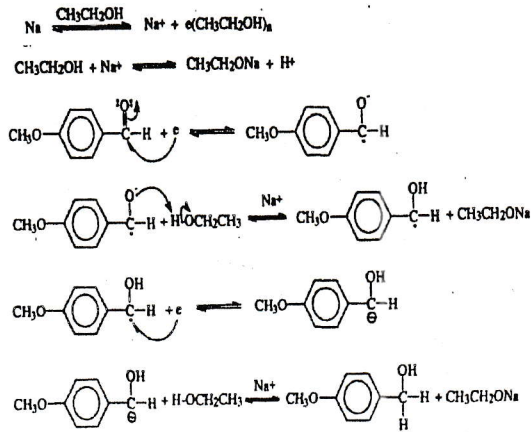
#### f. Reaksi Reduksi p-Anisaldehyd

Senyawa p-anisaldehyd yang digunakan dalam reaksi reduksi dengan logam natrium dalam etanol adalah p-anisaldehyd hasil oksidasi anetol dengan  $\text{KMnO}_4$  yang mempunyai kemurnian 94,78 %. Produk yang dihasilkan adalah p-anisilalkohol yang merupakan salah satu komponen parfum Lilac (Sastrohamidjojo, 2004).

Menurut Sastrohamidjojo (2004), usaha untuk memperoleh hasil dengan rendemen yang tinggi dilakukan dengan

menggunakan etanol berlebihan. Keberhasilan reaksi ditentukan oleh sistem yang bebas air sehingga etanol yang digunakan harus dikeringkan terlebih dahulu dengan penambahan magnesium sulfat anhidrat. Etanol bermanfaat sebagai sumber proton dan media reaksi. Mekanisme reaksi reduksi p-anisaldehyd dengan logam natrium dalam etanol mengikuti langkah-langkah sebagai berikut (March, 1992 dalam Sastrohamidjojo, 2004), seperti dapat dilihat pada Gambar 6.





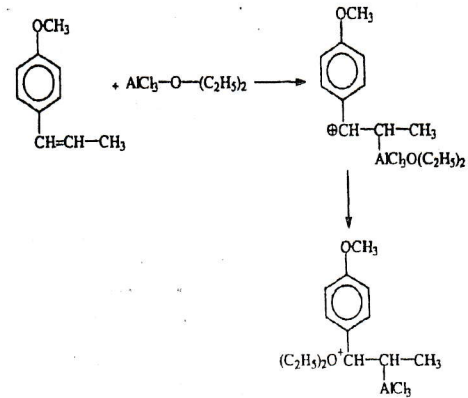
Gambar 6. Reaksi reduksi p-anisaldehyd

### g. Reaksi Alkilasi Friedel Crafts pada Anetol

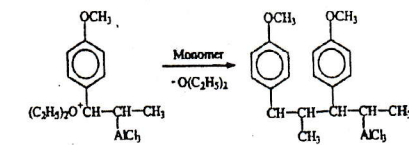
Reaksi alkilasi Friedel Crafts pada anetol merupakan reaksi substitusi elektrofilik dengan menggunakan tersier butanol (March, 1992 dalam Sastrohamidjojo, 2004). Katalis asam lewis yang digunakan adalah  $\text{AlCl}_3$ . Anetol dapat dipandang sebagai turunan benzena yang mengikat gugus metoksi ( $-\text{OCH}_3$ ) dan gugus propenil yang berposisi para satu sama lain. Reaksi antara tersier butanol dengan  $\text{AlCl}_3$  dapat menghasilkan karbokation tersier butil, merupakan reagen elektrofilik yang diharapkan dapat mensubstitusi atom H pada cincin aromatis.

Namun reagen elektrofilik tersebut memungkinkan juga menyerang ikatan pada propenil, sehingga akan terjadi kompetisi serangan elektrofilik pada cincin benzena dan pada ikatan rangkap gugus propenil. Mekanisme reaksi alkilasi Friedel Crafts pada anetol melalui tahap inisiasi, propagasi dan terminasi dengan langkah-langkah sebagai berikut (March, 1992 dalam Sastrohamidjojo, 2004), seperti dapat dilihat pada Gambar 7.

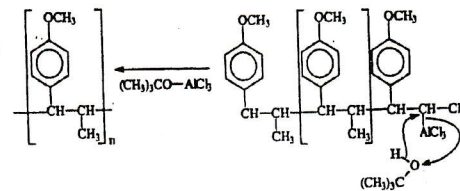
#### Tahap I (tahap inisiasi)



#### Tahap II (tahap propagasi)



#### Tahap III (tahap terminasi)



Gambar 7. Reaksi alkilasi Friedel Crafts

### BUAH ADAS DALAM BENTUK FORMULASI

Dalam penggunaan obat tradisional buah adas telah dipakai dari sejak zaman dahulu hingga sekarang. Beberapa macam formulasi telah dibuat untuk bermacam-macam jenis penyakit (BPPT, 2002) antara lain adalah sebagai berikut :

- Obat Amandel
 

Buah adas	5 gram
Benalu pada pohon jeruk nipis	1 batang
Air	400 cc
Direbus hingga tersisa	200 cc
diminum satu kali sehari @	100 cc
- Obat Untuk Mencegah Tumor
 

Buah adas	5 gram
Akar alang-alang	100 gram
Benalu the	1 - 2 batang
Air	1500 cc
Direbus hingga mendidih	
Diminum satu kali sehari @	100 cc

3. Obat Demam  
 Buah adas 5 gram  
 Pulosari 5 gram  
 Daun asam Jawa 30 gram  
 Air 400 cc  
 Direbus hingga tersisa 200 cc  
 Diminum satu kali sehari @ 100 cc
4. Obat Batuk  
 Buah adas (serbuk) 5 gram  
 Air mendidih 100 cc  
 Madu Secukupnya

#### DAFTAR PUSTAKA

- Agusta dan Harapini 1998. "Perubahan Komposisi Komponen Kimia Minyak Adas (*Foeniculum vulgare* Mill) Karena Penyimpanan". *Warta Tumbuhan Obat Indonesia* Vol 4 No. 1: 16 – 18.
- Anonim. 2004 a. *Fennel (Foeniculum Vulgare. Mill)*. <http://www.ang.khnigraz.ac.at/katzer/engl/foen-vul.htm>.
- Anonim. 2004 b. *Fennel (Foeniculum vulgare Mill)*. Tropical Plant Database. Raintree Nutrition. [http://www.rain\\_tree.com/fennel.htm](http://www.rain_tree.com/fennel.htm).
- BPPT (Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi). 2002. *Tanaman Obat Indonesia : Adas (Foeniculum vulgare Mill)*. [http://www.iptek.net.id/ind/cakra-obat/tanaman\\_obat.php?id=106](http://www.iptek.net.id/ind/cakra-obat/tanaman_obat.php?id=106).
- Callan, N.W, M. P Wescott, S.W. MacLane dan J. B. Miller. 1999. *Sweet Fennel*. Western Agricultural Research Center. Montana State University. <http://www.ag.montana.edu/warc/sweet-fennel.htm>.
- Charles, D.J, M.R. Morales dan J.E. Simon. 1993. *Essential Oil Content and Chemical Composition of Finocchio Fennel*. [http://www.hort.purdue.edu/newcrop/proceeding\\_1993/v2-579.htm](http://www.hort.purdue.edu/newcrop/proceeding_1993/v2-579.htm).
- Gunther, E. 1977. *The Essential Oils*, Vol II. D Van Nostrand Company, New York.
- Heyne, K. 1987. *Tumbuhan Berguna Indonesia*. Balitbang Kehutanan, Jakarta.
- Mendez. J., Castro-Poicero J. Coumarin. 1986. "Foeniculum vulgare". *Medicinal and Aromatic Plants Abstract* 1986 : (6) : 567.
- Ketaren, S. 1985. *Pengantar Teknologi Minyak Atsiri*, Balai Pustaka Jakarta.
- Lewis, E. 1976. *Medical Botani Plant and Affecting Man's Health*, John Willey & Sons, New York .
- Masada Y. 1976. *Analysis of Essential Oils by Chromatography and Mass Spectrometry*. John Willey & Sons, New York.
- Muhammad, H., C. Indrawanto dan Sudiarto. 1998. "Analisis Serapan Simplisia Adas dan Brotowali pada Industri Obat Tradisional Indonesia" *Warta Tumbuhan Obat Indonesia* Vol 4 No. 1 : 19-20.
- Perry.1980 *LM Medicinal Plants of East and Southeast Asia*. The MIT Press. London.
- Prosea 1999. *Plant Resources of South – East Asia 13. Spices*. Prosea, Bogor.
- Pudjiastuti, L. Widowati dan W. Winarno. 1998. "Pengaruh Infus buah Adas (*Foeniculum vulgare* Mill)". *Warta Tumbuhan Obat Indonesia* Vol 4 No. 1 hal. 11-12.
- Risfaheri dan Ma'mun. 1998. "Karakteristik Minyak Adas (*Foeniculum vulgare* Mill)". *Warta Tumbuhan Obat Indonesia* Vol 4 No. 1 : 16-18.
- Sastrohamidjojo, H. 2004. *Kimia Minyak Atsiri*. Gadjah Mada University Press. Yogyakarta.
- Syamsuhidayat S.S. dan J.R. Hutapea. 1991. *Inventaris Tanaman Obat Indonesia* Jilid I, Depkes, Badan Litbangkes, Jakarta.
- Soegiarso dan Evacuasiyany, 1998. "Efek Estrogenik dari Ekstrak Biji Adas (*Foeniculum vulgare* Mill)". *Warta Tumbuhan Obat Indonesia* Vol 4 No. 1 : 13.