

Sintesis Asam 4-Metil Oktanoat dan Etil-4-Metil Oktanoat Feromon Agregasi Kumbang Badak (*Oryctes rhinoceros* Linn) Menggunakan Reaksi *Mannich* dan Penataan Ulang *Claisen*

Ahmad Kadir Kilo^{1*}, Achmad Zainuddin², Darwati Darwati³

¹Program Studi Kimia, Universitas Negeri Gorontalo, Jl. Jend. Sudirman No.6, Kota Gorontalo, 96128

^{2,3}Program Studi Kimia, Universitas Padjajaran, Jatinangor, Sumedang, Jawa Barat, 45363

ABSTRAK

Telah disintesis Asam 4-Metil Oktanoat dan Etil-4-Metil Oktanoat feromon agregasi Kumbang Badak (*Oryctes rhinoceros* Linn) menggunakan reaksi *Mannich* dan penataan ulang *Claisen*. Sintesis senyawa meliputi lima tahap, yaitu sintesis, pemisahan, pemurnian dan penentuan struktur. Senyawa murni yang dihasilkan dari tiap tahap sintesis selanjutnya dikarakterisasi menggunakan spektroskopi massa dan spektroskopi infra merah. Produk sintesis asam 4-metiloktanoat dan etil-4-metiloktanoat feromon agregasi Kumbang Badak (*Oryctes rhinoceros* Linn) menggunakan reaksi *Mannich* dan penataan ulang *Claisen* masing-masing 50,53% dan 63,69%.

Kata Kunci: Feromon; Reaksi Manich; Penataan Ulang Claisen

ABSTRACT

4-methyl acid octanoat and ethyl-4-methyl Oktanoat aggregation of kumbang badak (*Oryctes rhinoceros* Linn) using Mannich's reaction and Claisen rearrangement has been synthesized. The synthesis of compounds includes five phases: synthesis, separation, purification and structure determination. The pure compounds produced from each stage of further synthesis are characterised using mass spectroscopy and infra-red spectroscopy. 4-Methiloctanoic acid synthesis products and ethyl-4-methyloktanoat pheromone aggregation kumbang badak (*Oryctes rhinoceros* Linn) use Mannich reaction and Claisen rearrangement 50.53% and 63.69% respectively.

Keywords: Pheromones; Mannich Reaction; Claisen Rearrangement

Received: 31-07-2019, Accepted: 16-09-2019, Online: 30-09-2019

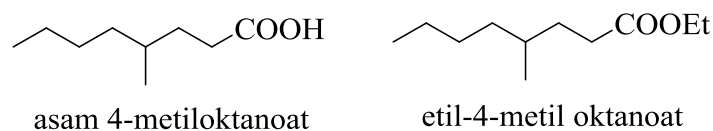
PENDAHULUAN

Menyadari kelemahan pengendalian hama penyakit menggunakan insektisida, maka diperlukan upaya pengendalian yang lebih efektif dan efisien. Sejak tahun 1997 pemerintah telah memperkenalkan program Pengendalian Hama Terpadu (PHT) untuk tanaman perkebunan rakyat, salah satunya dengan menggunakan feromon (Alouw & Palma, 2018). Di dunia penggunaan feromon dalam PHT dilakukan sejak 68 tahun terakhir, hal ini disebabkan penggunaan feromon sangat efektif, optimal dan spesifik menarik spesies target, serta biaya yang relatif murah (Baker, 2009).). Penggunaan feromon untuk mengendalikan populasi dari OPT sudah banyak digunakan oleh negara-negara berkembang dan maju. Khususnya penggunaan feromon untuk mengendalikan hama genus *Oryctes* sudah dilakukan oleh beberapa negara lain seperti India, Srilangka, Pantai Gading, Afrika Utara, Malaysia, Filipina, Thailand, dan termasuk Indonesia (Gries et al., 1994; Allou et al., 2006; Ragoussis et al., 2007; Alouw & Palma, 2018; Chakravarthy et al., 2014).

*Corresponding author:
ahmad@ung.ac.id

Feromon adalah zat kimia yang berasal dari kelenjar endokrin dan digunakan oleh makhluk hidup untuk mengenali sesama jenis, individu lain, kelompok, dan untuk membantu proses reproduksi (Haryati & Nurawan, 2017). Feromon diproduksi serangga yang umumnya merupakan campuran senyawa kimia yang bersifat spesifik bagi setiap serangga. Senyawa kimia yang umum terkandung dalam feromon adalah asam-asam lemak tak jenuh dengan molekul rendah seperti hidrokarbon, alkohol, aldehida, keton, ester, epoksida, lakton, terpenoid, dan sesquiterpene (Alouw & Palma, 2018). Feromon yang dihasilkan oleh serangga dibagi dalam dua kelompok yaitu feromon primer (utama) yang terdapat pada serangga sosial dan belum banyak dipelajari karena sulitnya mengisolasi feromon tersebut dari serangga, dan feromon *releaser* (bebas) yang dikelompokkan berdasarkan fungsi atau tingkah laku yang ditunjukkan oleh penerima yaitu feromon seks, feromon agregasi, feromon tanda bahaya, feromon pengikut jejak dan distribusi atau feromon penanda lokasi (Klowden, 2013; Alouw & Palma, 2018).

Feromon dalam serangga dapat diperoleh dengan dua cara, yaitu dengan mengekstraksi dari serangga langsung menggunakan pelarut organik dan mensintesis senyawa kimia penyusun feromon tersebut. Teknik isolasi feromon menggunakan metode ekstraksi dinilai kurang efektif, karena disamping tidak bisa diketahui kadar konsentrasi yang tepat dari feromon untuk mengendalikan hama, juga sulit dibuat dalam jumlah banyak karena terbatasnya bahan baku. Teknik sintesis merupakan pilihan yang paling tepat untuk mendapatkan feromon. Kelebihan teknik sintesis adalah dapat dibuat skala besar (industri), waktu yang relatif pendek, pemilihan rute yang lebih banyak dan nilai ekonomis yang relatif murah. Senyawa asam 4-metil oktanoat dan etil-4-metil oktanoat merupakan contoh feromon agregasi yang diproduksi oleh sebagian besar kumbang genus *Oryctes* dengan molekul yang sederhana, sehingga mudah disintesis.

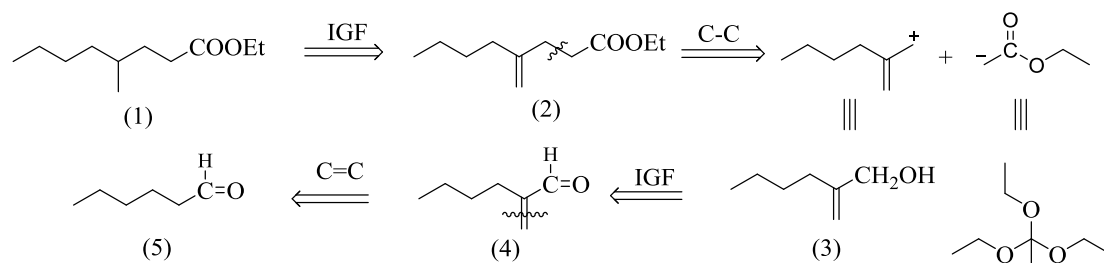


Gambar 1. Struktur senyawa asam 4-metil oktanoat dan etil-4-metil oktanoat sebagai penyusun feromon agregasi genus *Oryctes*

Masalah utama dalam mensintesis suatu molekul target adalah merancang atau memilih jalur sintesisnya. Suatu pendekatan yang dinilai efektif pada sintesis total untuk mendapatkan jalur yang logis melalui pendekatan diskoneksi. Rancangan jalur sintesis melalui pendekatan ini dilakukan dua tahap yaitu (a) tahap analisis yang meliputi pengenalan gugus fungsi, diskoneksi/retrosintesis dengan reaksi yang dikenal dan terandal, (b) tahap sintesis (Warren & Wyatt, 2011).

Sampai saat ini telah banyak dilaporkan jalur sintesis asam 4-metil oktanoat dan esternya, namun semuanya terkendala pada ketersediaan bahan awal, reaksi yang sederhana dan memungkinkan produk yang lebih besar. Sehingga penentuan bahan awal murah, reaksi terandal dan produk sintesis yang lebih besar menjadi faktor penentu dalam memilih metode dan material awal yang digunakan. Muñoz et al., (2009) mensintesis kedua enantiomer asam 4-metil oktanoat (R dan S). Metode sintesis yang digunakan berdasarkan pada alkilasi stereospesifik (alkil iodida alkohol-terlindungi) menggunakan turunan pseudoefedrin sebagai bahan awal. Sultanov et al., (2013) mengembangkan jalur sintesis yang didasarkan pada *carbomagnesiatio*n katalitik 1-heksena menggunakan etil magnesium klorida (EtMgCl) dan katalis talium klorida (TlCl₅).

Analisis retrosintesis sangat diperlukan dalam merancang sintesis suatu senyawa, dimana dalam prosesnya menguraikan molekul target sampai diperoleh bahan awal dengan melakukan diskoneksi dan perubahan gugus fungsi (interkonversi gugus fungsi/ IGF). Gambar 2 adalah analisis retrosintesis dari etil-4-metil oktanoat sampai mendapatkan prekursor.



Gambar 2. Analisis retrosintesis etil-4-metil oktanoat

Dibandingkan dengan prekursor yang selama ini dilaporkan dalam sintesis feromon kumbang badak, heksanal merupakan prekursor yang paling memungkinkan digunakan karena harganya yang relatif murah. Oleh karena itu, dalam penelitian ini untuk mendapatkan senyawa target (asam 4-metil oktanoat dan etil esternya) digunakan heksanal (senyawa 5) sebagai prekursor, yang berlangsung dalam lima tahap reaksi, melalui reaksi *Mannich*, reduksi dan penataan ulang *Claisen*.

METODE PENELITIAN

Metode penelitian ini adalah eksperimen yang dilakukan di laboratorium, sintesis senyawa yang meliputi lima tahap sintesis, pemisahan, pemurnian dan penentuan struktur.

Alat

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah: satu set syriis atlas, Spektrometer massa (TQD-ESI-UPLC-MS/MS Waters), spektrofotometer FTIR Spectrum One Perkin-Elmer, satu set alat kromatografi kolom dan kromatografi lapis tipis, neraca analitik, corong pisah dan peralatan yang umum digunakan di Laboratorium Penelitian.

Bahan

Bahan kimia yang digunakan pada penelitian ini adalah pelarut organik pro-analisis yang diperoleh dari *Merck* dan *Sigma-Aldrich*, yaitu: metanol, etanol, dietil eter, heksanal, dimetilamin hidroklorida, natrium sulfat anhidrat, natrium borohidrida, natrium bikarbonat, asam klorida, petroleum eter, trietil ortoasetat, asam propionat, dan kalium hidroksida. Bahan kimia lain yang digunakan adalah larutan formaldehid 37%, silika gel 60 F₂₅₄ (kromatografi lapis tipis), silika gel 60 (0,063-0,2 mm) (kromatografi kolom), dan ODS RP-18.

Prosedur Kerja

Sintesis 2-metilenheksanal (4)

Heksanal (5) sebanyak 10 g (0,1 mol) dicampurkan dengan 9,85 g (0,12 mol) dimetilamin hidroklorida dan 9,73 g (0,12 mol) larutan formaldehid 37% yang diaduk selama 24 jam pada suhu 70 °C. Selanjutnya fasa air dipisahkan dan diekstrak dengan 20 mL dietil eter sebanyak 3 kali. Fasa campuran organik dikeringkan dengan natrium sulfat anhidrat, dan pelarut diuapkan dengan evaporator di bawah tekanan.

Sintesis 2-metilenheksanal (3)

Suspensi natrium borohidrida sebanyak 2,7504 g (0,072 mol) dalam air 20 mL dan 6,8 mL natrium bikarbonat 5% ditambahkan larutan dingin aldehid (9,6 mL 2-metilen heksanal dalam 100 mL metanol), diaduk selama 1 jam pada suhu 5 °C. Campuran reaksi kemudian dituangkan ke dalam 220 mL air es, yang diikuti dengan penambahan 35 mL asam klorida 10%. Campuran diekstraksi dengan 100 mL dietil eter sebanyak tiga kali, lapisan campuran organik dicuci dengan larutan garam, dikeringkan dengan natrium sulfat anhidrat dan dipekatkan dengan evaporator di bawah tekanan. Hasil yang diperoleh dimurnikan dengan kromatografi kolom dengan silika gel menggunakan pelarut heksana-etil asetat (9,7:0,3).

Sintesis etil-4-metilenoktanoat (2)

Sebanyak 6,5 g (0,057 mol) 2-metilenheksanal, 27,5 mL (0,29 mol) trietil ortoasetat, dan katalis asam propionat sebanyak 4 tetes dipanaskan pada suhu 85 °C selama 5 jam dengan menghilangkan etanol yang terbentuk terus menerus selama reaksi. Campuran reaksi didinginkan pada suhu kamar, dituangkan kedalam 150 mL air es yang mengandung 1,0 g natrium bikarbonat, dan diekstraksi dengan 50 mL dietil eter sebanyak tiga kali. Fasa organik dicuci dengan air, dikeringkan dengan natrium sulfat anhidrat, dan dipekatkan dengan *rotary evaporator* di bawah tekanan. Produk mentah dimurnikan dengan kromatografi kolom menggunakan silika ODS sebagai fasa diam dengan pelarut bergradien (metanol dan air) dengan penurunan kepolaran 5% (v/v).

Sintesis etil-4-metiloktanoat (1)

Campuran murni 3 g (16,3 mmol) etil-4-metilen oktanoat dalam 15 mL etanol dan 10 mg Pd/C 10% diaduk pada suhu kamar. Reaksi selesai 3 jam, dan katalis disaring melalui *Celite* dan dicuci dengan dietil eter. Selanjutnya dipekatkan dengan evaporator di bawah tekanan.

Sintesis asam 4-metiloktanoat

Sebanyak 2,65 g (14,2 mmol) etil-4-metiloktanoat disaponifikasi dengan metode refluks menggunakan kalium hidroksida alkoholik (0,8 g kalium hidroksida, 6 mL air dan 17,5 mL etanol) pada suhu 78 °C selama 2,5 jam. Campuran reaksi, setelah dingin ditambahkan ke dalam 60 mL air dan diekstraksi dengan 25 mL dietil eter sebanyak dua kali untuk menghilangkan sisa ester dan juga pengotor. Fasa air diasamkan pada pH 2 dengan menambahkan 5 mL asam klorida 10% dan diekstraksi dengan (3× 20 mL) dietil eter. Fasa organik dicuci dengan air, dikeringkan dengan natrium sulfat anhidrat, dan dipekatkan di bawah tekanan.

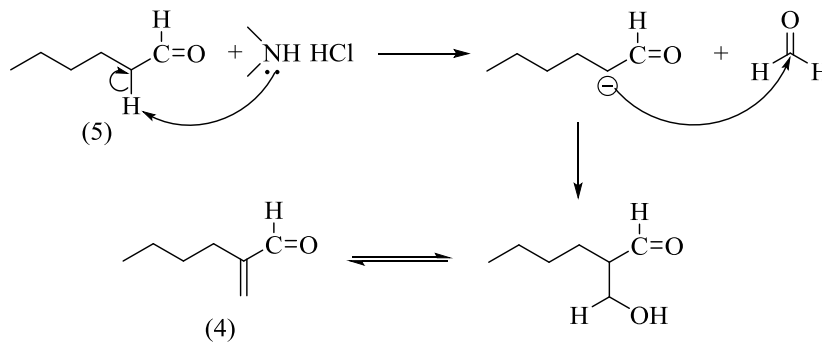
Karakterisasi dengan Instrumen Spektroskopi

Senyawa murni yang dihasilkan dari tiap tahap sintesis selanjutnya dikarakterisasi menggunakan spektroskopi massa dan spektroskopi IR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

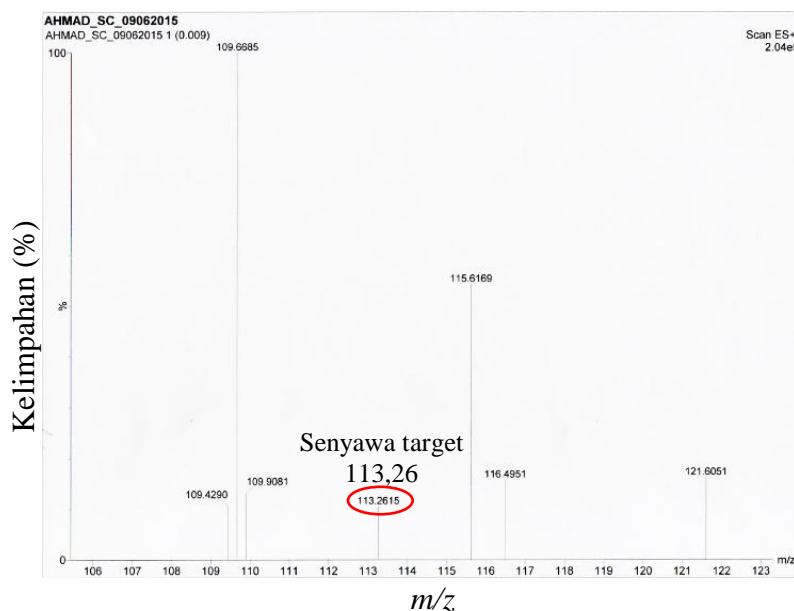
Sintesis 2-metilenheksanal (4)

Sintesis 2-metilen heksanal melibatkan tiga senyawa yaitu formaldehid yaitu heksanal (5), amina, dan metilen. Reaksi ini disebut reaksi aminometilasi atau lebih dikenal dengan reaksi *Mannich* (gambar 3).



Gambar 3. Reaksi Mannich sintesis 2-metilenheksanal

Reaksi adisi nukleofilik dan substitusi alfa adalah reaksi yang terjadi pada senyawa aldehyd (5) tanpa gugus pergi. Reaksi dapat dilakukan jika basa yang digunakan bersifat nukleofilik.

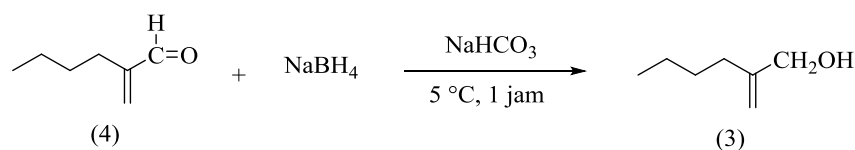


Gambar 4. Spektrum MS senyawa 2-metilenheksanal

Basa yang digunakan pada tahap ini adalah amina yang memiliki satu pasangan elektron bebas yang merupakan basa tanpa nukleofilik. Asam klorida pada dimetilamin bersifat katalis yang berfungsi selain menambah tingkat kebasahan pada amina juga dapat mengurangi sifat nukleofilisitas pada dimetilamin. Berkurangnya sifat nukleofilisitas diharapkan dimetilamin tidak menyerang atom karbon karbonil pada heksanal, dan hanya menyerang atom hidrogen pada atom karbon alfa membentuk karbanion (substitusi alfa). Selanjutnya karbanion dari heksanal menyerang karbokation dari formaldehid diikuti dengan lepasnya molekul air yang menghasilkan senyawa aldehyd 2-metilen heksanal. Massa produk yang diperoleh adalah 5,7289 g, rendemen yang diperoleh adalah 50,69%.

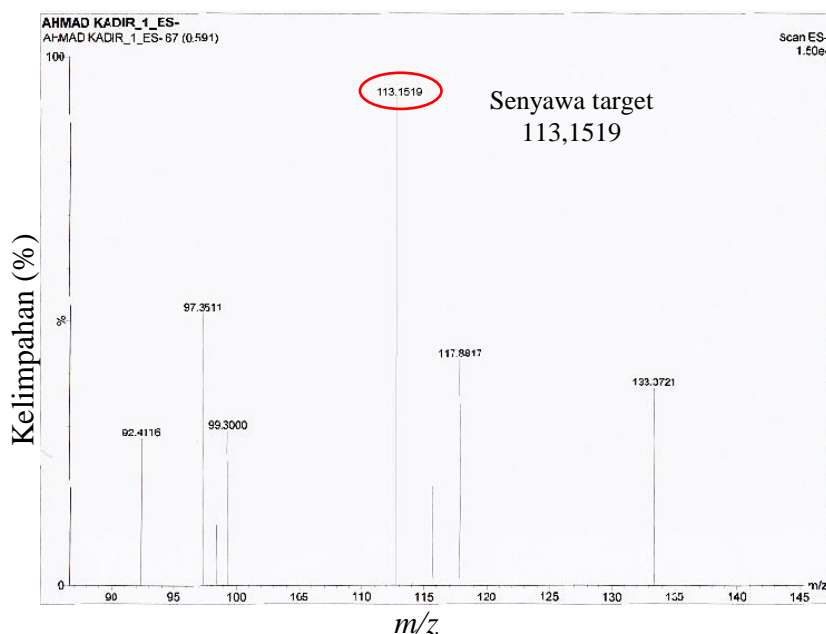
Sintesis 2-metilenheksanal (3)

Pada tahap ini reaksi yang terjadi adalah reaksi reduksi, dimana senyawa aldehyda diubah menjadi alkohol menggunakan hidrida logam yaitu natrium borohidrida.



Gambar 5. Reaksi reduksi 2-metilenheksanal menggunakan natrium borohidrida

Reaksi reduksi 2-metilenheksanal (gambar 5) berlangsung pada suhu 5 °C, hal ini disebabkan natrium eksplosif terhadap air sehingga reaksi dilakukan pada suhu yang rendah untuk mengurangi letupan. Kelebihan menggunakan natrium borohidrida sebagai reduktor antara lain, tidak reaktif terhadap air, reaksi dapat dilakukan dalam air atau alkohol, glyme (DME) dan DMF, sedikit larut dalam THF dingin dan sangat larut dalam THF panas, tidak larut dalam dietil eter, dan mereduksi aldehyd dan keton menjadi lebih cepat. Produk yang didapat adalah minyak tidak berwarna dengan massa 3,2813 g, sehingga rendemen yang diperoleh sebesar 39,91%.

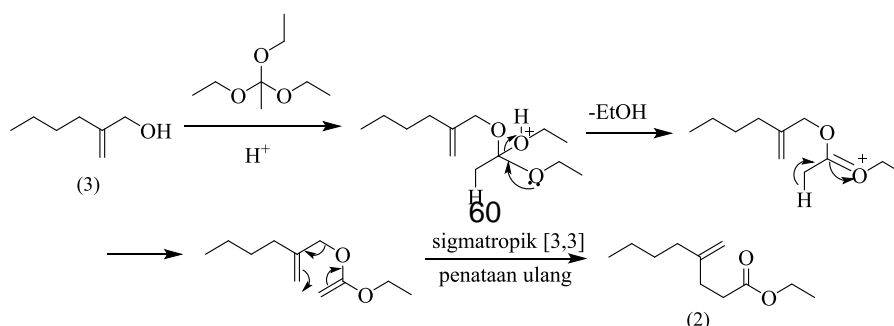


Gambar 6. Spektrum MS senyawa 2-metilenheksanol

Berdasarkan hasil pengukuran ES-MS (gambar 6) menunjukkan puncak ion [M-H]⁻ sebesar 113,1519. Hal ini sesuai dengan massa molekul senyawa 2-metilen heksanol dengan rumus molekul C₁₇H₁₄O sebesar 114,1880.

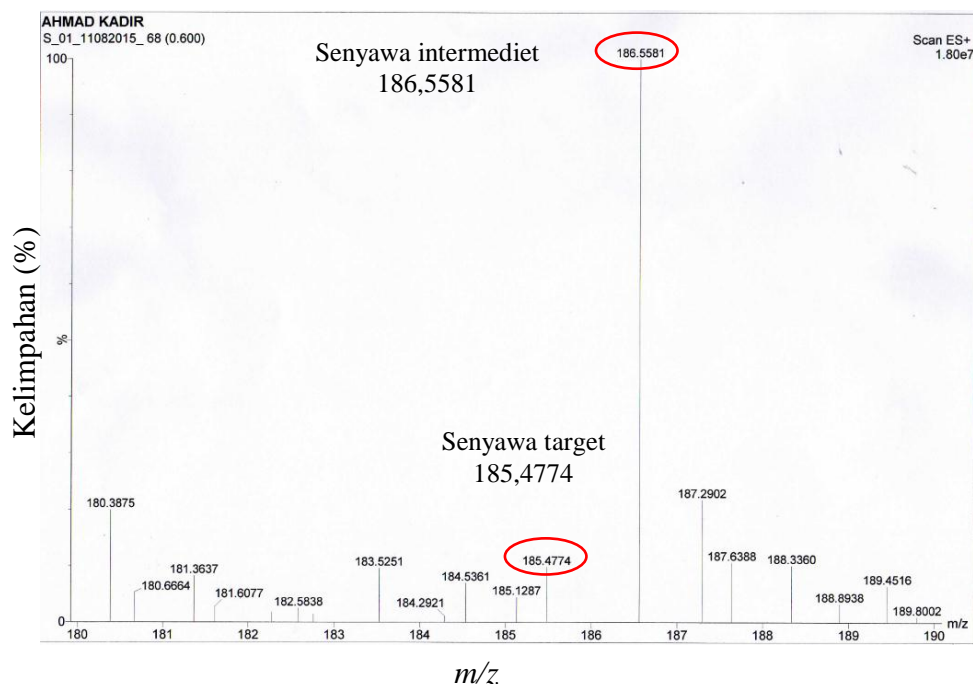
Sintesis etil-4-metilenoktanoat (2)

Pada tahap ini 2-metilenheksanol hasil sintesis tahap dua dicampurkan dengan trietil ortoasetat dan asam propionat sebagai katalis.



Gambar 7. Reaksi penataan ulang Claisen terhadap 2-metilenheksanol menggunakan trietil ortoester

Campuran 2-metilenheksanol dengan trietil ortoester dipanaskan pada suhu 85 °C selama 5 jam. Proses pemanasan ini di bawah dari kondisi suhu yang seharusnya yaitu 138 °C, akibatnya energi aktivasi tidak terpenuhi. Energi aktivasi adalah energi minimum yang harus ada sehingga reaksi dapat berlangsung. Karena tidak terpenuhi energi aktivasinya menyebabkan senyawa intermediet lebih stabil, sehingga lebih banyak diperoleh dibandingkan senyawa target. Selanjutnya campuran reaksi yang diperoleh didinginkan pada suhu kamar dan dituangkan ke dalam air es yang mengandung natrium bikarbonat. Selanjutnya diekstraksi dengan dietil eter dan dipisahkan. Fasa organik dicuci dengan air, untuk menghilangkan air dikeringkan dengan natrium sulfat anhidrat.



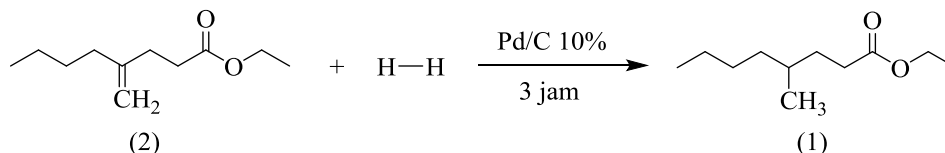
Gambar 8. Spektrum MS senyawa $C_{11}H_{21}O_2^+$

Produk yang diperoleh dimurnikan dengan kromatografi kolom menggunakan silika ODS sebagai fasa diam dengan pelarut bergradien dengan penurunan kepolaran 5% (v/v) pelarut metanol dan air. Produk yang diperoleh berupa minyak kuning pucat. Massa yang diperoleh sebesar 4,0712 g, sehingga rendemen yang diperoleh sebesar 38,78%.

Berdasarkan hasil pengukuran ES-MS menunjukkan puncak ion $[M+H]^+$ sebesar 185,4774. Hal ini sesuai dengan massa molekul relatif dari senyawa target etil-4-metil oktanoat dengan rumus molekul $C_{11}H_{20}O_2$ sebesar 184,1463. Senyawa intermediet memiliki kelimpahan lebih besar jika dibandingkan dengan senyawa target. Pengukuran ES-MS menunjukkan puncak ion $[M+H]^+$ sebesar 186,5581. Hal ini sesuai dengan massa molekul relatif dari senyawa intermediet $C_{11}H_{21}O_2^+$ sebesar 185,1536.

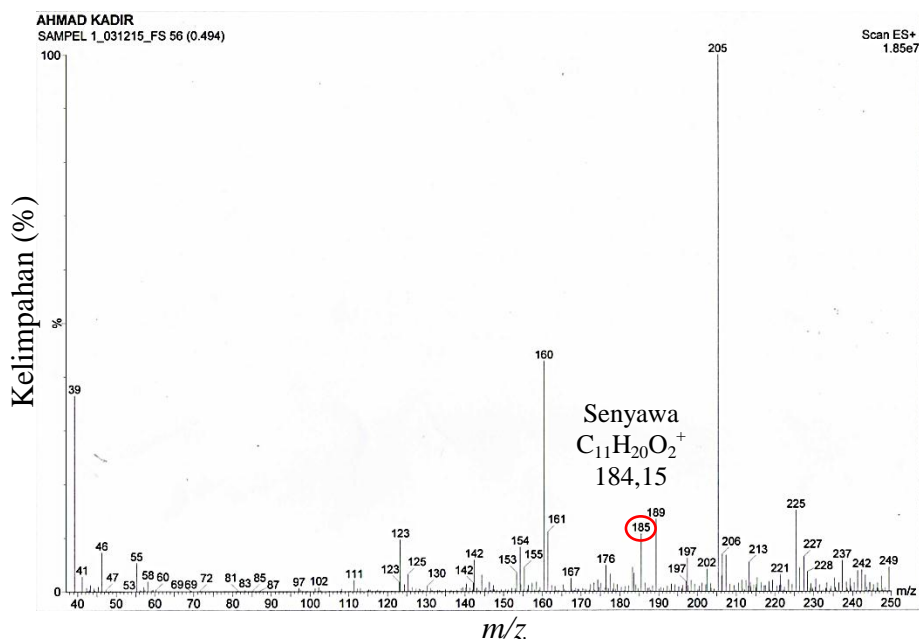
Sintesis etil-4-metiloktanoat (1)

Sintesis etil ester pada tahap ini menggunakan reaksi hidrogenasi dengan mencampurkan etil-4-metilen oktanoat, etanol dan katalis Pd/C. Reaksi yang terjadi dapat dilihat pada gambar berikut ini.



Gambar 9. Reaksi hidrogenasi etil-4-metilen oktanoat menghasilkan etil ester (etil-4-metil oktanoat) menggunakan katalis Pd/C

Katalis palladium dengan karbon sebagai penyangga (10%) digunakan selain untuk mempercepat terjadinya proses hidrogenasi juga menyebabkan temperatur yang digunakan berada pada kondisi yang rendah (temperatur kamar). Hidrogenasi non-katalitik hanya berjalan dengan kondisi temperatur yang tinggi. Temperatur yang tinggi selain dapat menyebabkan kerusakan pada struktur etil ester yang diinginkan, juga menyebabkan reaksi hidrogenasi lebih lanjut pada gugus karboksilat (-C=O).



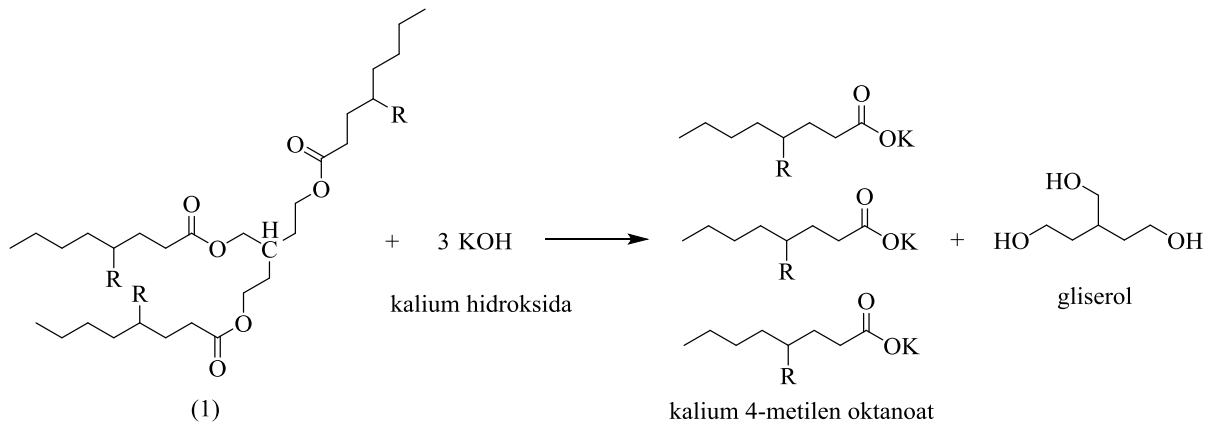
Gambar 10. Spektrum MS senyawa $C_{11}H_{20}O_2^+$

Produk yang diperoleh berupa minyak dengan warna kuning pucat. Massa yang diperoleh sebesar 1,5168 g, sehingga rendemen yang diperoleh sebesar 50,53%.

Berdasarkan hasil pengukuran ES-MS menunjukkan puncak ion $[M+H]^+$ sebesar 185. Senyawa yang diidentifikasi adalah senyawa etil-4-metilen oktanoat dengan rumus molekul $C_{11}H_{20}O_2$ ($M_r = 184,15$). Hal ini tidak sesuai dengan massa molekul relatif dari senyawa target etil-4-metil oktanoat dengan rumus molekul $C_{11}H_{22}O_2$ sebesar 186,16.

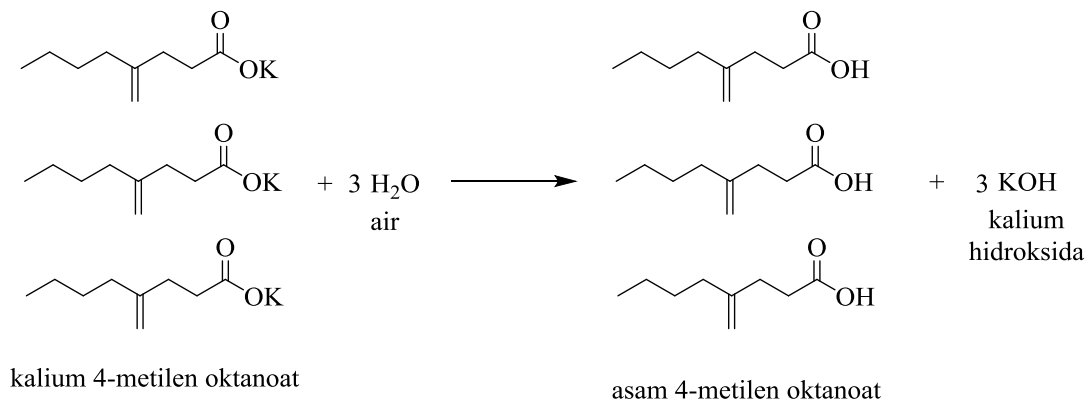
Sintesis asam 4-metiloktanoat

Etil-4-metilen oktanoat disaponifikasi dengan metode refluks menggunakan kalium hidroksida alkoholik pada suhu $78^\circ C$ selama 2,5 jam. Reaksi saponifikasi etil ester dengan kalium hidroksida dapat dilihat pada gambar berikut ini.



Gambar 11.Reaksi saponifikasi/ pembentukan sabun (R = metil/ metilen)

Reaksi saponifikasi merupakan reaksi pembentukan sabun dengan bahan awal berupa trigliserida (lemak/ minyak) menghasilkan produk samping berupa gliserol. Selanjutnya garam kalium ester yang diperoleh ditambahkan dengan air dingin dan diekstraksi dengan dietil eter.



Gambar 12.Reaksi antara garam kalium ester dengan air menghasilkan asam karboksilat dan kalium hidroksida (reaksi penetralan)

Reaksi kalium ester dengan air menghasilkan asam karboksilat dan kalium hidroksida atau dikenal dengan reaksi penetralan. Kalium hidroksida merupakan basa kuat yang menjadi produk samping pada tahap ini. Langkah selanjutnya adalah penambahan asam klorida pada fasa air yang bertujuan mengasamkan fasa air (pH =2) yang sebelumnya bersifat basa karena mengandung kalium hidroksida (pH = 11,5). Kemudian diekstraksi dengan dietil eter dan dipisahkan. Fasa organik dicuci dengan air untuk menghilangkan pengotor. Campuran organik kemudian dikeringkan dengan natrium sulfat anhidrat dan dipekatkan. Produk yang didapat berupa minyak dengan warna kuning pucat. Massa yang diperoleh sebesar 1,4121 g. Massa teoritis senyawa asam 4-metilen oktanoat adalah 2,2470 g, sehingga rendemen yang diperoleh sebesar 63,69%. Spektrum ES-MS menunjukkan puncak ion [M+H]⁺ sebesar 157 dan 195



Gambar 13. Spektrum MS senyawa $C_9H_{16}O_2$ dan $C_9H_{15}O_2K$.Gambar 11. Spektrum MS ion $[M+H]^+$

Senyawa yang diidentifikasi masing-masing adalah senyawa asam 4-metilen oktanoat dan senyawa garamnya (kalium etil-4-metilen oktanoat) dengan rumus molekul masing-masing $C_9H_{16}O_2$ (Mr = 156,12) dan $C_9H_{15}O_2K$ (Mr = 194,07).

SIMPULAN

Produk sintesis asam 4-metiloktanoat dan etil-4-metiloktanoat feromon agregasi Kumbang Badak (*Oryctes rhinoceros* Linn) menggunakan reaksi *Mannich* dan penataan ulang *Claisen* masing-masing 50,53% dan 63,69%. Rute yang pendek dan *start material* yang murah tidak menjamin besarnya rendemen dapat diperoleh. Sehingga perlu pemilihan rute sintesis yang lain untuk mendapatkan rendemen yang lebih besar dengan proses pemurnian yang lebih mudah.

DAFTAR RUJUKAN

- Allou, K., Morin, J.-P., Kouassi, P., N'klo, F. H., & Rochat, D. (2006). *Oryctes monoceros* trapping with synthetic pheromone and palm material in Ivory Coast. *Journal of Chemical Ecology*, 32(8), 1743–1754.
- Alouw, J. C., & Palma, B. (2018). Feromon dan Pemanfaatannya dalam Pengendalian Hama Kumbang Kelapa *Oryctes rhinoceros* (Coleoptera: Scarabaeidae).
- Baker, T. C. (2009). Use of pheromones in IPM. *Integrated Pest Management*, 273–285.
- Chakravarthy, A. K., Chandrashekharaiyah, M., Kandakoor, S. B., & Nagaraj, D. N. (2014). Efficacy of aggregation pheromone in trapping red palm weevil (*Rhynchophorus ferrugineus* Olivier) and rhinoceros beetle (*Oryctes rhinoceros* Linn.) from infested coconut palms. *Journal of Environmental Biology*, 35(3), 479.
- Gries, G., Gries, R., Pérez, A. L., Oehlschlager, A. C., Gonzales, L. M., & Pierce, H. D. (1994). Aggregation pheromone of the African rhinoceros beetle, *Oryctes monoceros* (Olivier)(Coleoptera: Scarabaeidae). *Zeitschrift Für Naturforschung C*, 49(5–6), 363–366.
- Haryati, Y., & Nurawan, A. (2017). Peluang pengembangan feromon seks dalam pengendalian hama ulat bawang (*Spodoptera exigua*) pada bawang merah. *Jurnal Penelitian Dan Pengembangan Pertanian*, 28(2), 72–77.
- Klowden, M. J. (2013). *Physiological systems in insects*. Academic Press.
- Muñoz, L., Bosch, M. P., Rosell, G., & Guerrero, A. (2009). Asymmetric synthesis of

(R)-and (S)-4-methyloctanoic acids. A new route to chiral fatty acids with remote stereocenters. *Tetrahedron: Asymmetry*, 20(4), 420–424.

Ragoussis, V., Giannikopoulos, A., Skoka, E., & Grivas, P. (2007). Efficient synthesis of (±)-4-methyloctanoic acid, aggregation pheromone of rhinoceros beetles of the genus *Oryctes* (Coleoptera: Dynastidae, Scarabaeidae). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(13), 5050–5052.

Sultanov, R. M., Ismagilov, R. R., & Dzhemilev, U. M. (2013). One-step synthesis of racemic 4-methyloctanoic acid, a component of the aggregation pheromone of *Oryctes rhinoceros*. *Chemistry of Natural Compounds*, 48(6), 1122–1123.

Warren, S., & Wyatt, P. (2011). *Workbook for organic synthesis: the disconnection approach*. John Wiley & Sons.