

**Beberapa Senyawa Hasil Isolasi dari Kulit Batang Tumbuhan Kedoya
(*Dysoxylum gaudichaudianum* (A. Juss.) Miq.) (Meliaceae)**

***Several Compounds Isolated from Stem Bark of Kedoya
(*Dysoxylum gaudichaudianum* (A. Juss.) Miq.) (Meliaceae)***

Tukiran, Bayu Eka Hamdani, Rosyid Mahyudi, Sri Hidayati Syarief dan Nurul Hidayati

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Negeri Surabaya*

ABSTRACT

Several compounds, *p*-hydroxyacetophenone, β -sitosterol and stigmasterol had been isolated from hexane and chloroform extracts of stem bark of kedoya (*Dysoxylum gaudichaudianum* (A. Juss.) Miq.) (Meliaceae) respectively. These structures had been established based on spectroscopic data (IR and NMR) and by comparison with spectroscopic data of related compounds that had been reported.

Keywords : *Dysoxylum gaudichaudianum*, *p*-hydroxyacetophenone, Kedoya, β -sitosterol and stigmasterol

PENDAHULUAN

Genus *Dysoxylum* terdiri dari 200 spesies yang tumbuh secara alami di India dan Asia Tenggara, termasuk Indonesia. Empatbelas spesies dari genus ini tumbuh tersebar di China, dan dari sepuluh spesies yang ada, satu diantaranya termasuk *Dysoxylum lenticellatum* D. L. yang juga telah ditemukan di provinsi Yunnan.

Menurut literatur, ekstrak dari beberapa spesies dari genus ini mempunyai sifat sitotoksik, anti-radang, dan antimalaria. Hingga sekarang ini, banyak senyawa, seperti triterpena, triterpen glikosida, tetranortriterpenoid, diterpena, steroid, dan alkaloid, telah berhasil diisolasi dari genus ini.

Dari tumbuhan *Dysoxylum lenticellatum*, suatu senyawa tetranortriterpenoid baru, yaitu lenticellatumin, tiga senyawa terpenoid yang sudah dikenal, dysoxylumin C, asam eichlerianat, dan dysoxylumin F, bersama-sama dengan tiga senyawa seramida yang sudah dikenal, 1-*O*- β -*D*-glucopiranosil- (2*S*,3*S*,4*R*,8*Z*)-2-*N*-(2'-hidroksitetrakosanoil) oktadekasphinga-8-ena, (2*S*,3*S*,4*R*,8*E*)-2-*N*-(2'-hidroksitetrakosanoil) oktadekasphinga-8-ena, (2*S*,3*R*,4*E*)-2-*N*-(2'-hidroksitetrakosanoil) oktadekasphinga-4-ena, telah diisolasi dari ranting tumbuhan *D. lenticellatum*. Dilaporkan bahwa senyawa 1-*O*- β -*D*-glucopiranosil- (2*S*,3*S*,4*R*,8*Z*)-2-*N*-(2'-hidroksitetrakosanoil) oktadekasphinga-8-ena menunjukkan aktivitas

antimakan yang kuat terhadap serangga *peris brassicae* L., sementara dua senyawa terakhir memperlihatkan aktivitas antimakan yang lemah [1].

Sementara itu, suatu senyawa triterpen baru, yaitu beddomei lacton telah diisolasi dari tumbuhan *Dysoxylum beddomei*, bersama dengan enam senyawa triterpenoid yang sudah dikenal, 3-oksotirucalla-7, 2,4-dien-23-ol, dipterocarpol, niloticin, melianol, melianodiol, dan 24-epi-melianodiol [2]. Dilaporkan pula bahwa dua senyawa triterpen, 3 β ,24,25-trihidroksisikloartana dan beddomei lacton menunjukkan sifat sitotoksik terhadap hama serangga beras *Cnaphalocrocis medinalis* (Guenée) [3].

Sebagai kelanjutan penelitian kami terhadap sejumlah tumbuhan Meliaceae, seperti *Khaya senegalensis* [4] dan *Sandoricum koetjape* [5], kami kini mulai untuk menyelidiki kandungan kimia pada tumbuhan lain dalam famili tersebut, yaitu tumbuhan kedoya yang diperoleh dari Kebun Raya Purwodadi.

Pada kesempatan ini, akan dilaporkan elusidasi struktur dari beberapa senyawa hasil isolasi dari ekstrak heksana dan kloroform kulit batang tumbuhan kedoya. Struktur molekul senyawa-senyawa hasil isolasi ini ditetapkan berdasarkan data dari spektra IR dan spektra ¹H- dan ¹³C-NMR serta membandingkannya dengan data yang telah dilaporkan untuk senyawa sejenis.

METODE

Penentuan spektroskopi inframerah (IR) suatu senyawa hasil isolasi diukur dengan menggunakan alat spektrometer Buck Scientific M500. Spektrum ^1H dan ^{13}C NMR diukur dengan menggunakan spektrometer JEOL JNM-ECA500 NMR, beroperasi pada 500 MHz (^1H) dan 125 MHz (^{13}C), menggunakan pelarut sebagai standar internal. Kromatografi cair vakum (KCV) dilakukan dengan menggunakan Si Gel Merck 60 GF₂₅₄, kromatografi kolom gravitasi (KKG) dengan Si Gel Merck 60 (60 – 70 mesh), dan analisis kromatografi lapis tipis (KLT) menggunakan pelat berlapis Si Gel Merck Kieselgel 60 F₂₅₄, 0,25 mm.

Pengumpulan bahan tumbuhan.

Bahan berupa kulit batang tumbuhan kedoya dikumpulkan pada bulan Juni 2007 dari Kebun Raya Purwodadi. Tumbuhan ini telah diidentifikasi oleh staf Herbarium LIPI, Purwodadi, Pasuruan dan spesimennya disimpan di Herbarium tersebut.

Ekstraksi dan isolasi.

Kulit batang tumbuhan kedoya yang telah dikeringkan dan digiling halus (3 kg), kemudian diekstraksi dengan pelarut heksana sebanyak 3 kali. Setelah pelarut diuapkan dari ekstrak heksana pada tekanan rendah, diperoleh residu berwarna kuning kehijauan masing-masing 17,07 g; 9,01 g, dan 5,03 g (berat total ekstrak heksana sebesar 31,114 g). Ekstrak heksana sebanyak 31,114 g ini dibagi menjadi 3 bagian dengan berat masing-masing bagian kurang lebih 10; 10; dan 11,1 g (selanjutnya disebut fraksi utama I, II, dan III). Kemudian, masing-masing fraksi utama ini difraksinasi melalui kromatografi cair vakum (KCV) berturut-turut menggunakan eluen campuran heksana-etil asetat (10/0, 9/1, 8/2, 5/5, 3/7, dan 0/10), masing-masing menghasilkan 34 fraksi. Dari 34 fraksi dari masing-masing fraksi utama ini digabung menjadi 6 fraksi gabungan dan selanjutnya disebut fraksi A (5,231 g), B (8,669 g), C (7,400 g), D (1,277 g), E (4,297 g), dan F (3,6 g).

Pemisahan berikutnya dilakukan terhadap fraksi gabungan C (7,400 g) dengan menggunakan cara dan eluen yang sama di atas, dihasilkan 18 fraksi serta digabung menjadi 5 fraksi, yaitu C1 (1 – 6), C2 (7 – 9; 6,900 g), C3 (10 – 11), C4 (12 – 17), dan C5 (18 – 28). Terhadap fraksi C3 (10 – 11) dipisahkan melalui KKG dengan eluen campuran heksana/etil asetat (95/5) dan diperoleh 74 fraksi. Atas dasar analisis KLT, ke-74 fraksi tersebut digabung menjadi 4 fraksi, yaitu fraksi C3a (1 – 10), C3b (11 – 42), C3c (43 – 62), dan C3d (63 – 74). Hasil evaporasi terhadap fraksi C3b (11 – 42) diperoleh 1,596 g dan dilanjutkan untuk dipisahkan dengan menggunakan cara dan eluen yang sama di atas dihasilkan 66 fraksi. Dari 66 fraksi ini, atas dasar analisis KLT diperoleh 2 fraksi gabungan besar, yaitu fraksi C3b1 (1 – 60) dan C3b2 (61 – 66).

Penguapan fraksi C3b1 diikuti terbentuknya suatu kristal putih dan selanjutnya direkristalisasi secara berulang-ulang dalam pelarut metanol panas, diperoleh kristal murni seberat 51 mg (disebut isolat 1). Karakterisasi berikutnya dilakukan terhadap isolat ini melalui pengukuran spektroskopi IR dan NMR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Data spektroskopi senyawa hasil isolasi (isolat 1) adalah sebagai berikut. Spektrum IR (KBr) senyawa hasil isolasi menunjukkan serapan ν_{maks} pada 3429 (-OH), 2936 – 2861 (CH alifatik), 1462 (C=C siklik), 1375 (-CH(CH₃)₂), dan 1056 cm⁻¹. Memperhatikan pola dan jumlah sinyal pada spektrum NMR senyawa hasil isolasi diduga mengandung dua isomer dan disebut senyawa a dan senyawa b. Spektrum ^{13}C -NMR (CDCl₃, 125 MHz) senyawa a memperlihatkan sejumlah sinyal pada δ_{C} 140,9 (C-5), 121,9 (C-6), 71,9 (C-3-OH), 56,9 (C-14), 56,1 (C-17), 50,3 (C-9), 46,0 (C-24), 42,5 (C-4), 42,5 (C-13), 39,8 (C-12), 37,4 (C-1), 36,7 (C-10), 36,3 (C-20), 34,1 (C-22), 32,1 (C-7), 32,1 (C-8), 31,8 (C-2), 29,3 (C-25), 28,4 (C-16), 26,2 (C-23), 24,5 (C-15), 23,2 (C-24¹), 20,2 (C-11), 20,0 (C-19), 20,0 (C-26), 19,2 (C-27), 18,9 (C-21), dan 12,0 (C-24²) ppm. Spektrum ^{13}C -NMR (CDCl₃, 125 MHz) senyawa b juga memperlihatkan sejumlah sinyal pada δ_{C} 140,9 (C-5), 138,5 (C-22), 129,4 (C-23), 121,9 (C-6), 71,9 (C-3-OH), 57,0 (C-14), 56,2 (C-17), 51,4 (C-240), 50,3 (C-9), 42,5 (C-4), 42,4 (C-13), 39,9 (C-12), 40,7 (C-20), 37,4 (C-1), 36,7 (C-10), 32,1 (C-7), 32,1 (C-8), 31,8 (C-2), 31,8 (C-25), 29,1 (C-16), 24,6 (C-24¹), 24,5 (C-15), 21,3 (C-21), 21,3 (C-26), 20,2 (C-11), 19,6 (C-19), 19,2 (C-27), 12,2 (C-18), dan 12,2 (C-24²) ppm.

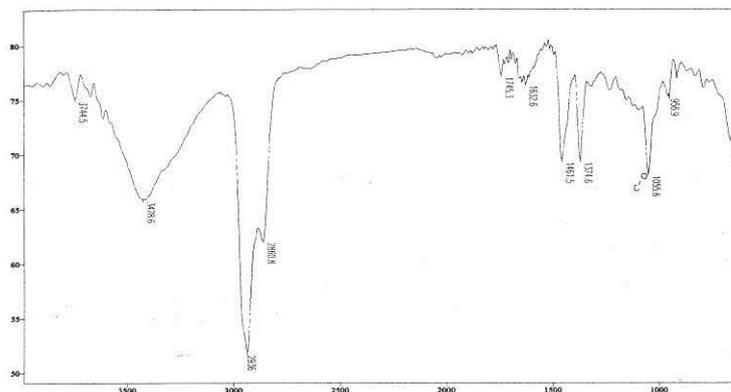
Disisi lain, residu dari serbuk kulit batang tumbuhan kedoya dimaserasi ke dalam pelarut metanol sebanyak 3 kali, kemudian dievaporasi pada tekanan rendah dan diperoleh ekstrak kental berwarna hijau tua (71,5 g). Selanjutnya, ekstrak kental metanol ini kembali dilarutkan dalam sedikit pelarut metanol, untuk selanjutnya dipartisi dengan kloroform sebanyak 3 kali pula. Setelah pelarut diuapkan dari porsi/bagian kloroform pada tekanan rendah, diperoleh ekstrak kloroform kental berupa residu berwarna hijau tua (30,7 g). Seluruh ekstrak kloroform ini difraksinasi sebanyak 3 kali dengan berat bagian masing-masing kurang lebih 10 g melalui KVC dengan menggunakan eluen yang sama, yaitu heksana,

campuran heksana – kloroform, heksana – kloroform – metanol, dan metanol dengan tingkat kepolaran yang terus meningkat, masing-masing menghasilkan 22, 34, dan 18 fraksi. Penggabungan fraksi-fraksi tersebut atas dasar analisis KLT menghasilkan 4 fraksi utama, yaitu fraksi A (2,123 g), B (3,974 g), C (3,104 g), dan D. Pemisahan berikutnya dilakukan terhadap fraksi B (3,974 g) baik melalui cara/teknik KVC dan KKG menggunakan berbagai macam eluen yang sesuai diikuti proses rekristalisasi, dihasilkan suatu kristal putih sebanyak 20 mg (isolat 2). Uji karakterisasi berikutnya terhadap sampel kristal isolat tersebut meliputi uji spektroskopi IR dan NMR.

Data spektroskopi senyawa hasil isolasi adalah sebagai berikut. Spektrum IR (KBr) senyawa hasil isolasi (isolat 1) menunjukkan serapan ν_{maks} pada 3300,6 (-OH); 2936,0 (-CH); 1663,5 (-C=O); 1575,3; 1507,0; dan 1450,7 (-C=C); 1357,0 (-CH₃); 1278,9 (=C-OH); 1216,7; 1160,4; dan 845,1 (1,4-disubstitusi benzena) cm^{-1} . Spektrum ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) senyawa hasil isolasi memperlihatkan sejumlah sinyal pada δ_{C} 26,5 (1 CH₃), 115,6 (2 -CH=), 131,3 (2 -CH=), 130,1 (1 -C=); 161,1 (1 -C-OH); dan 198,2 (-C=O) ppm.

Pemisahan ekstrak kloroform kulit batang tumbuhan kedoya dihasilkan suatu senyawa hasil isolasi, yang diperoleh melalui beberapa tahap fraksinasi, diikuti oleh pemilihan fraksi utama berdasarkan analisis kromatografi lapis tipis (KLT), pemurnian melalui kolom kromatografi dan rekristalisasi, serta pengukuran spektroskopi.

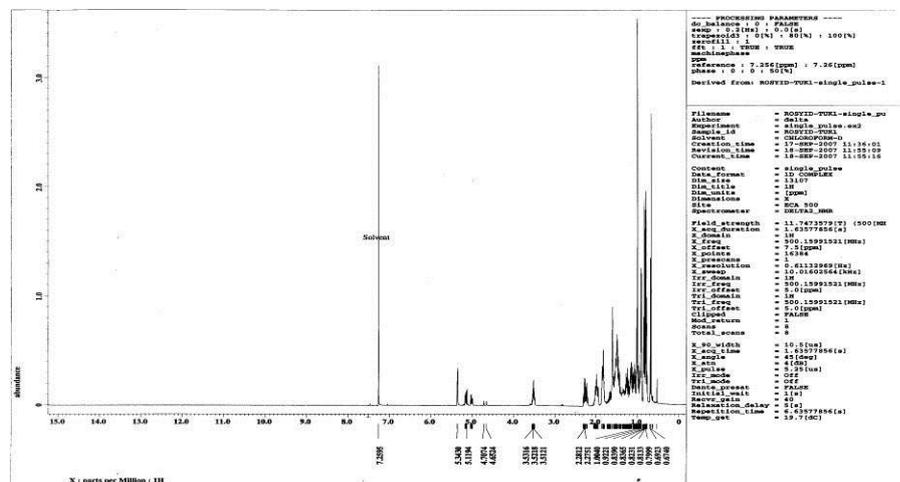
Suatu senyawa hasil isolasi (isolat 1) berupa kristal putih telah diperoleh dari kolom kromatografi dan rekristalisasi berulang-ulang dalam pelarut metanol panas. Dengan pereaksi Lieberman-Burchard, senyawa ini memberikan warna ungu, namun tidak memberikan pendar dibawah lampu UV baik pada panjang gelombang 254 maupun 366 nm, berarti menunjukkan suatu senyawa triterpen jenis steroid. Spektrum IR senyawa hasil isolasi ini (Gambar 1) memperlihatkan serapan pada daerah 3429, 2936 – 2861, 1462, 1375, dan 1056 cm^{-1} yang masing-masing menunjukkan vibrasi ulur -OH, vibrasi ulur -CH₃, -CH₂ dan -CH, vibrasi ikatan rangkap (C=C), vibrasi tekuk C-H dan vibrasi tekuk dari dimetil geminal [-C(CH₃)₂], dan vibrasi ulur C – O (Silverstein, 1981). Data dan pola serapan spektrum IR ini sebagaimana terlihat pada Gambar 1 mendukung bahwa senyawa hasil isolasi adalah suatu senyawa triterpen jenis steroid.



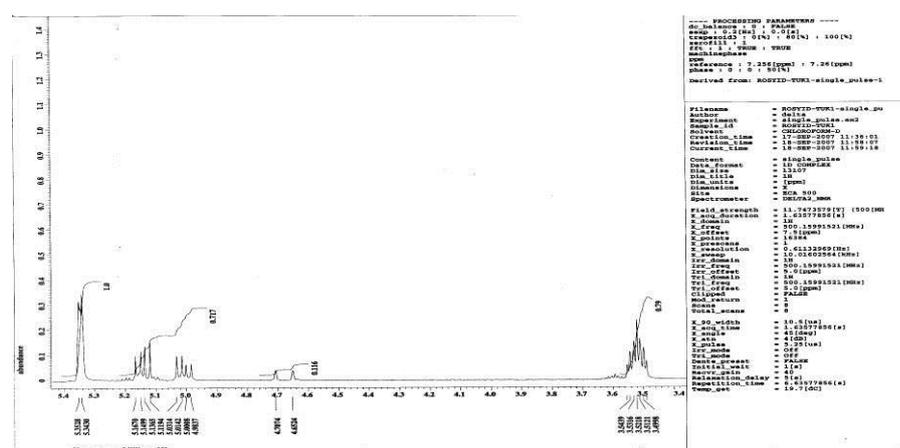
Gambar 1. Spektrum IR dari Isolat 1.

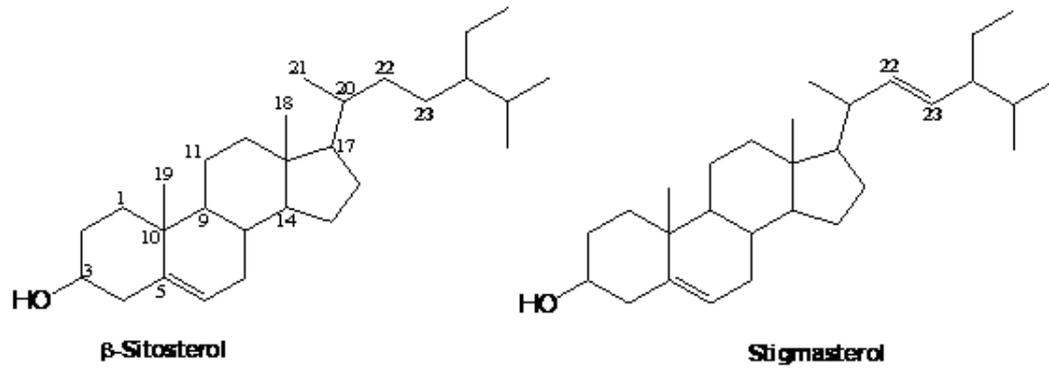
Diketahui bahwa ada sinyal pada spektrum ^{13}C -NMR yang berbeda antara senyawa b dengan senyawa a, yaitu di daerah 138,5 dan 129,4 ppm, masing-masing menggambarkan adanya gugus $-\text{CH}=\text{}$ untuk senyawa b dengan 34,1 ($-\text{CH}_2-$) dan 26,2 ppm, masing-masing menggambarkan adanya gugus $-\text{CH}_2-$ untuk senyawa a. Dengan membandingkan data-data spektrum ^{13}C -NMR antara senyawa a dan senyawa b dengan senyawa β -sitosterol dan stigmasterol (Gambar 5), dapat disimpulkan bahwa senyawa a dan senyawa b adalah masing-masing β -sitosterol dan stigmasterol.

Sementara itu, spektrum IR senyawa isolat 2 (Gambar 6) memperlihatkan serapan pada daerah 3300,6; 2936,0; 1663,5; 1575,3; 1507,0; 1450,7; 1357,0; 1278,9; 1216,7; 1160,4; dan 845,1 cm^{-1} . Data-data serapan IR ini masing-masing menunjukkan vibrasi ulur $-\text{OH}$ (3300,6 cm^{-1}), vibrasi ulur $-\text{CH}$ (2936,0 cm^{-1}), vibrasi ulur $\text{C}=\text{O}$ (1663,5 cm^{-1}), vibrasi ulur ikatan rangkap terkonjugasi dari benzena ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$) (1575,3; 1507,0; dan 1450,7 cm^{-1}), vibrasi tekuk $\text{C}-\text{H}$ (1357,0 cm^{-1}), dan vibrasi ulur $\text{C}-\text{O}$ (1278,9 cm^{-1}) (Silverstein, 1981).

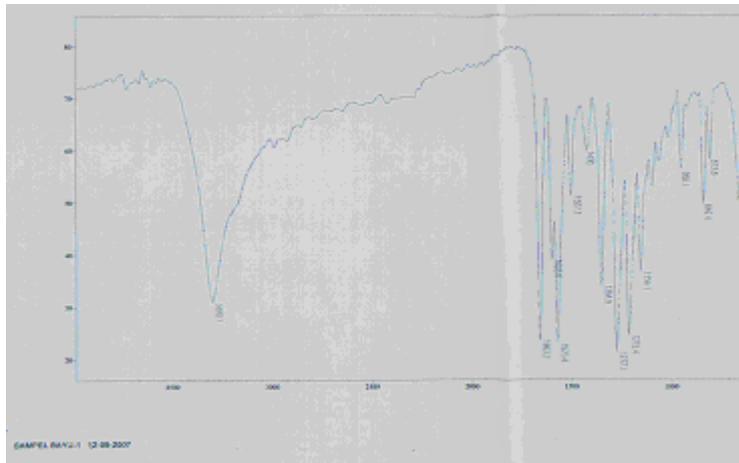


Gambar 3. a) Spektrum ^1H -NMR dari Isolat 1

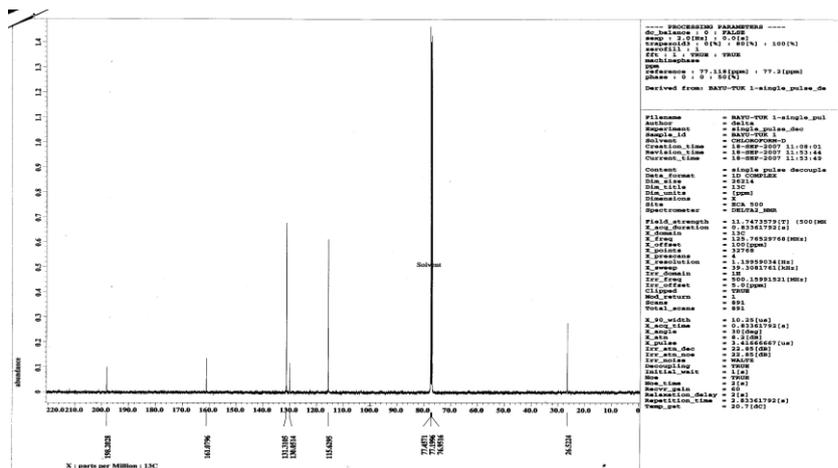




Gambar 5. Struktur β-Sitosterol dan Stigmasterol.



Gambar 6. Spektrum IR dari Isolat 2



Gambar 7. Spektrum ¹³C-NMR dari Isolat 2

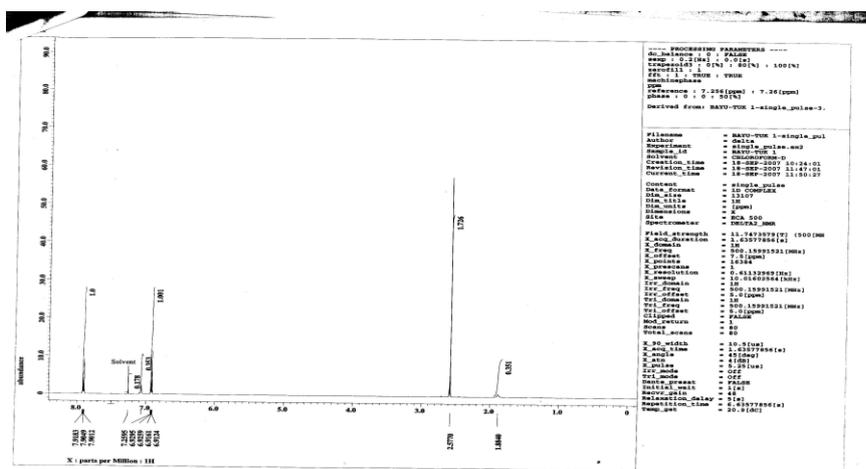
Berdasarkan spektrum ¹³C-NMR senyawa isolat **2** (**Gambar 7**) yang didukung oleh spektrum HMQC, senyawa hasil isolasi ini memiliki 8 karbon yang terdiri dari 1 gugus

metil (-CH₃), 4 gugus metin (-CH-), dan 3 atom karbon kuartener (-C=) (lihat Table 2). Spektrum senyawa hasil isolasi ini memiliki 6 sinyal yang menggambarkan adanya 1 gugus

metil, yang terletak pada daerah geseran kimia (δ_c ppm) 26,5, empat (4) gugus metin (-CH=) terletak pada daerah geseran kimia (δ_c ppm) 115,6 (2 C) dan 131,3 (2 C), dan tiga (3) gugus metun (-C=) pada daerah geseran kimia 130,1; 161,1; dan 198,2 (-C=O).

Sementara itu, spektrum 1H-NMR senyawa isolat 2 (Gambar 8) memperlihatkan sejumlah sinyal proton yang menggambarkan adanya 1

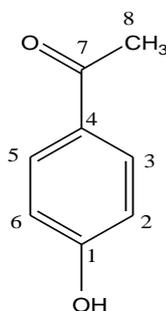
gugus metil (-CH3) pada daerah 1,88 ppm, 1 gugus -OH fenol pada 6,93 ppm, 4 gugus metin (-CH=) di daerah 6,91 (2 H) dan 7,90 (2 H) ppm yang menjadi ciri dari turunan 1,4-disubstitusi benzena. Akhirnya, data spektroskopi ini mendukung bahwa senyawa isolat 2 diduga sebagai senyawa p-hidroksiasetofenon, seperti digambarkan pada Gambar 9.



Gambar 8. Spektrum 1H-NMR dari Isolat 2

Tabel 2. Nilai geseran kimia dari spektrum H- dan C-NMR (δ ppm, CDCl₃) dari senyawa isolat 2

No. C	1H-NMR (δ ppm)	13C-NMR (δ ppm)	Jenis Karbon
1	-	161,1	=C-OH
2(6)	6,91 (<i>d</i> , <i>J</i> = 8,0 Hz)	115,6	-CH=
3(5)	7,90 (<i>d</i> , <i>J</i> = 8,0 Hz)	131,3	-CH=
4	-	130,1	-C=
7	-	198,2	-C=O
8	1,88 (<i>s</i>)	26,5	-CH ₃
=C-OH	6,93 (<i>s</i>)	-	



Gambar 9 Struktur p-hidroksiasetofenon

KESIMPULAN

Penelitian kimia pada tumbuhan kedoya (*Dysoxylum gaudichaudianum* (A. Juss.) Miq.) telah dilakukan di laboratorium kami, dari penelitian ini telah ditemukan dua senyawa steroid, yaitu β -sitosterol dan stigmasterol dan satu senyawa fenolik, *p*-hidroksiasetofenon. Sejauh ini, studi fitokimia terhadap tumbuhan dalam genus *Dysoxylum* belum pernah ditemukan senyawa fenolik tersebut. Untuk mengungkap lebih jauh senyawa-senyawa fenolik dan senyawa jenis lainnya guna mencari keragaman dan pola kimia senyawa-senyawa pada tumbuhan tersebut, kami masih terus melanjutkan kegiatan penelitian ini.

Ucapan terima kasih

Penelitian ini dibiayai oleh DIPA Unesa, Jenis Payung Riset Unggulan Tahun 2007. Terima kasih disampaikan kepada staf LIPI, Kebun Raya Purwodadi, Pasuruan, yang telah membantu mengidentifikasi spesimen tumbuhan tersebut. Terima kasih pula disampaikan kepada staf LIPI 'Pusat Penelitian Kimia', Serpong, atas bantuan pengukuran spektroskopi NMR.

REFERENSI

- Qi SH. Wu DG. Zhang S. & Luo XD. 2003. A New Tetranoortriterpenoid from *Dysoxylum lenticellatum*, *Z. Naturforsch.*, 58b: 1128 – 1132.
- Hisham A. Jayakumar G. Ajitha Bai MD. Fujimoto Y. 2004, Beddomeilactone: A New Triterpene from *Dysoxylum beddomei*, *Natural Product Research*, 18 (4): 329 – 334.
- Nathan SS. Choi MY. Paik CH. & Seo HY. 2007. Food consumption, utilization, and detoxification enzyme activity of the rice leaffolder larvae after treatment with *Dysoxylum* triterpenes, *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 88 (3): 260-267.
- Tukiran Hidayati S. & Iid F. 2005. Suatu Senyawa Steroid dari Ekstrak *n*-Heksana Kulit Batang Tumbuhan Kaya (*Khaya Senegalensis* (Desr.) A. Juss) (Meliaceae)", Presentasi oral, *Kumpulan Abstrak, Seminar Nasional MIPA*, 17 Desember UNESA Surabaya.
- Tukiran, Saidah, Suyatno, Hidayati N. & Shimizu K. 2006. Briononic acid from The Hexane Extracts *Sandoricum koetjape* Merr Stem Bark (Meliaceae), *Indonesian Journal of Chemistry*, 13(2): 2007, 133 – 137.
- Eck & Gero 2004 Triterpene aus arten der gattung *Aglaia* (Melicaceae), *Inaugural-Dissertation*, Universitat Dusseldorf, Dusseldorf.