

A LONG CHAIN ALCOHOL AND TWO STEROL COMPOUNDS FROM THE HEXANE EXTRACT OF STEM BARK OF *Aglaia odorata* Lour (Meliaceae)

Senyawa Alkohol Rantai Panjang dan Dua Senyawa Sterol dari Ekstrak Heksana Kulit Batang Tumbuhan Pacar Cina (*Aglaia odorata* Lour) (Meliaceae)

Tukiran¹, Prima Ardiana¹, Suyatno¹, and Kuniyoshi Shimizu²

¹ Natural Products Chemistry Groups, Department of Chemistry,
Faculty of Mathematics and Natural Sciences, State University of Surabaya
Jl. Ketintang Surabaya, 60231

² Interior Design Research Institute, Department of Forest and Forest Products Sciences
Faculty of Agriculture, Kyushu University, Fukuoka 812-8581, Japan

Received 14 March 2008; Accepted 2 July 2008

ABSTRACT

A long chain alcohol, 1-eicosanol together with two sterols, β -sitosterol and stigmasterol had been isolated from hexane extract of stem bark of pacar cina (*Aglaia odorata* Lour) (Meliaceae). These structures had been established based on spectroscopic data (IR and NMR) and by comparison to those of standard compounds.

Keywords: *Aglaia odorata* Lour, Alcohol, Meliaceae, Sterol

PENDAHULUAN

Hasil review terhadap berbagai sumber literatur telah melaporkan bahwa kandungan kimia pada berbagai tanaman genus *Aglaia* pada dasarnya dapat dikelompokkan menurut kerangka dasarnya, yaitu kelompok sikloartan, liminoid, 14 α -metilsterol (steroid), tirucallan, flavonoid, dan siklopentatetrahidrobenzofuran (rokaglamida) [1]. Kelompok-kelompok senyawa ini sekaligus menggambarkan keragaman molekul dan pola kimia dari senyawa-senyawa yang terkandung pada tumbuhan Meliaceae. Kelompok senyawa sikloartan, argenteanon A – E, argenteanol, argenteanol B – E telah berhasil diisolasi dari tumbuhan *Aglaia argentea* dan pula menunjukkan efek sitotoksik terhadap sel KB [2, 3]. Senyawa jenis sikloartan lainnya, 29-nor-sikloartan-24,25-epoksi-3 β -ol dan 29-nor-sikloartan-23-en-3 β ,25-diol telah diisolasi dari tumbuhan *A. roxburghiana* [4]. Pada daun tumbuhan *A. harmsiana* telah pula ditemukan empat senyawa jenis sikloartan, yaitu sikloartenol, sikloartan-3 β ,29-diol-24-on, (24R)-sikloartan-3 β ,24,25-triol, dan (24R)-sikloartan-24,25-diol-3-on [5].

Sebagai kelanjutan penelitian tim penulis terhadap sejumlah tumbuhan Meliaceae, seperti *Khaya senegalensis* [6] dan *Sandoricum koetjape* [7], kini kami mulai menyelidiki kandungan kimia pada tumbuhan lain dalam famili tersebut, yaitu tumbuhan *A. odorata* Lour. Berdasarkan penelusuran literatur mengenai kandungan kimia dari tumbuhan *A. odorata* (Pacar Cina) ini baru sedikit senyawa yang telah ditemukan dan semuanya dari kelompok senyawa fenolik, yaitu jenis rokaglamida dan bisamida. Dilaporkan bahwa dari daun tumbuhan ini

telah diisolasi empat senyawa jenis rokaglamida, yaitu rokaglamida, desmetilrokaglamida, metil rokaglat, dan rokaglaol dimana rokaglamida itu sendiri diketahui bersifat insektisidal terhadap *Peridroma saucia* [8, 9]. Pada tumbuhan yang sama telah pula diisolasi dua senyawa dari jenis bisamida, yaitu odorin dan odorinol [10]. Sementara itu, senyawa-senyawa dari golongan triterpenoid jenis sikloartan, limonoid, steroid, tirucallan, secotirucallan, glabretal, dan flavonoid yang ditemukan pada genus *Aglaia* tersebut, ternyata belum pernah ditemukan pada tumbuhan *A. odorata*. Untuk alasan ini, penelitian yang intensif dan berkesinambungan kami lakukan.

Dari ekstrak heksana kulit batang tumbuhan *A. odorata* ini telah berhasil diisolasi suatu senyawa alkohol rantai panjang, 1-eikosanol bersama-sama dengan β -sitosterol dan stigmasterol. Ketiga senyawa ini baru pertama kali ditemukan pada tumbuhan tersebut. Pada kesempatan ini, akan dilaporkan elusidasi struktur dari senyawa 1-eikosanol berdasarkan analisis data IR dan NMR, sedangkan dua senyawa terakhir ditetapkan berdasarkan komparasi data fisika, kimia dan spektroskopi dengan senyawa standar, β -sitosterol dan stigmasterol yang telah diisolasi dari ekstrak kloroform tumbuhan yang sama [11].

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan untuk kromatografi cair vakum (KCV) menggunakan Si Gel Merck 60

* Corresponding author. Tel: +62-81-357-447 265
Email address : btukiran@yahoo.com

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, pelarut-pelarut organik berkualitas pro analisis dan berkualitas teknik yang telah didestilasi, seperti heksana, metanol, kloroform, dan etil asetat, serta pereaksi Liebermann-Burchard. Sementara itu, bahan tumbuhan berupa kulit batang dari *A. odorata* dikumpulkan pada bulan Maret 2007 dari Kebun Raya Purwodadi, Pasuruan. Tumbuhan ini telah diidentifikasi oleh staf herbarium LIPI, Purwodadi, dan spesimennya disimpan di Herbarium tersebut. Senyawa standar (Diah-Tuk-1), yaitu β -sitosterol dan stigmasterol berupa kristal berwarna putih mengkilap, memberikan warna merah keunguan jika disemprot dengan pereaksi Liebermann-Burchard, dan memberikan warna biru pendar jika disinari lampu UV baik pada panjang gelombang 254 maupun 366 nm. Senyawa standar ini diperoleh dari ekstrak kloroform kulit batang tumbuhan yang sama dan telah ditetapkan strukturnya berdasarkan analisis UV, IR, ¹H- dan ¹³C-NMR dan FABMS [11].

Alat

Penentuan spektroskopi inframerah (IR) suatu senyawa hasil isolasi diukur dengan menggunakan alat spektrometer Buck Scientific M500. Spektrum ¹H dan ¹³C NMR diukur dengan menggunakan spektrometer JEOL JNM-AL300/AL400 FTNMR, beroperasi pada 399.65 MHz (¹H) dan 100.40 MHz (¹³C), menggunakan pelarut sebagai standar internal.

Prosedur Kerja

Ekstraksi dan Isolasi. Kulit batang tumbuhan *A. odorata* yang telah dikeringkan dan digiling halus (1,25 kg), diekstraksi sebanyak 3 kali masing-masing ke dalam 3 L metanol. Setelah pelarut diuapkan dari ekstrak metanol pada tekanan rendah, diperoleh residu berwarna coklat kekuningan (101,1 g). Selanjutnya, terhadap total ekstrak metanol ini dipartisi kedalam 300 mL heksana sebanyak 3 kali dimana masing-masing diikuti filtrasi dan evaporasi diperoleh total ekstrak heksana sebanyak 15,6 g. Kemudian, ekstrak heksana ini dibagi menjadi 2 bagian dengan berat masing-masing bagian kurang lebih 7,3 dan 8,3 g (selanjutnya disebut fraksi utama I dan II). Terhadap fraksi utama I kemudian dipisahkan melalui kromatografi vakum cair (KCV) berturut-turut menggunakan eluen campuran heksana/kloroform/metanol (H/K/M) dengan tingkat kepolaran yang terus meningkat (H/K/M = 10/0/0 \rightarrow 0/0/10), dan menghasilkan 20 fraksi. Penggabungan terhadap fraksi-fraksi tersebut atas dasar analisis kromatografi lapis tipis (KLT) menghasilkan 5 fraksi, yaitu fraksi IA (1-13), IB (14), IC (15-17; 2,003 g), ID (18; 1,272 g), dan IE (19-20; 0,786 g). Hal yang sama

dilakukan pula pemisahan terhadap fraksi utama II dengan menggunakan cara dan eluen yang sama pula dihasilkan 24 fraksi dan digabung menjadi 5 fraksi, yaitu fraksi IIA (1-3), IIB (4-7), IIC (8-11), IID (12-19), dan IIE (20-24).

Selanjutnya terhadap fraksi IC (15-17; 2,003 g) difraksinasi melalui kromatografi kolom gravitasi (KKG) menggunakan eluen campuran heksana/kloroform/metanol (H/K/M = 15/1/0,5) dihasilkan 68 fraksi dan dilanjutkan dengan mengganti eluen (H/K/M = 10/3/0,5), dihasilkan fraksi 69-77 fraksi. Hasil analisis KLT terhadap sejumlah fraksi-fraksi ini diperoleh 8 fraksi gabungan, yaitu fraksi gabungan ICI (1-3; 0,233 g), IC2 (4-5; 0,045 g), IC3 (6-9; 0,148 g), IC4 (8-11; 0,547 g), IC5 (12-25; 0,649 g), IC6 (26-33; 0,649 g), IC7 (34-41), dan IC8 (42-77).

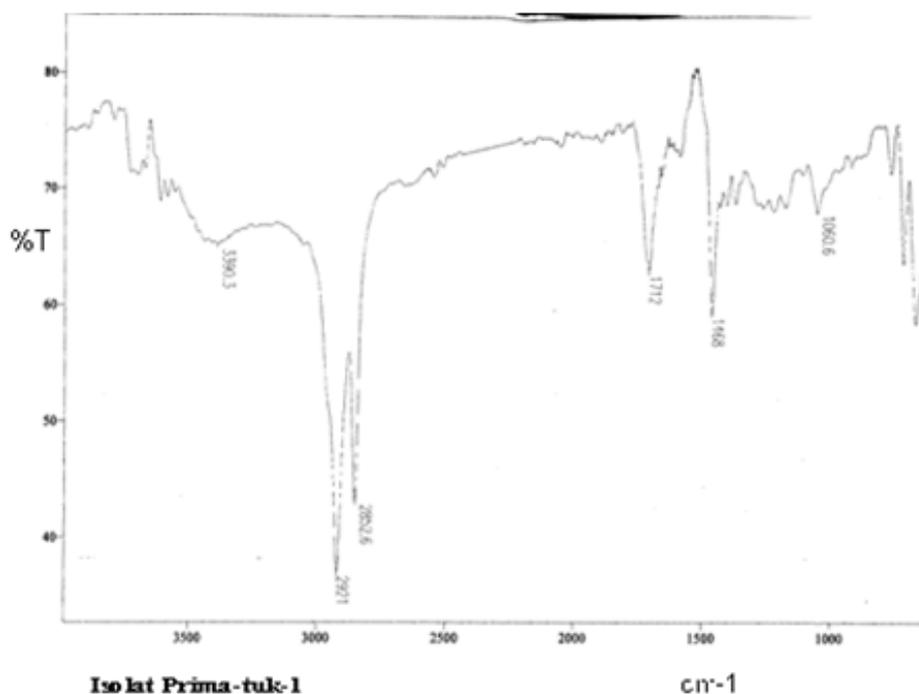
Hasil analisis KLT terhadap sejumlah fraksi-fraksi hasil pemisahan fraksi utama I, II, dan IC tersebut, kemudian dapat dikelompokkan menjadi 6 fraksi kelompok, yaitu fraksi kelompok I (gabungan fraksi-fraksi IIB, IC1 dan IC2; 1,571 g), fraksi kelompok II (gabungan fraksi-fraksi IIC dan IC5; 1,681 g), fraksi kelompok III (gabungan fraksi-fraksi IID dan IC7), fraksi kelompok IV (fraksi IIA), fraksi kelompok V (gabungan fraksi-fraksi IIE dan IC8), dan fraksi kelompok VI (fraksi IC3).

Pemisahan selanjutnya dilakukan terhadap fraksi kelompok I (1,571 g) melalui KCV menggunakan eluen yang sama dihasilkan 149 fraksi dan digabung menjadi 8 fraksi gabungan, yaitu fraksi gabungan Ia (1-2), Ib (3-4), Ic (5-46), Id (47-59), Ie (60-63), If (64-74), Ig (75-130), dan Ih (131-149). Hasil penguapan fraksi gabungan Id (47-59) dan If (64-74) diikuti terbentuknya kristal putih dan digabung, yang selanjutnya dilakukan rekristalisasi dalam metanol panas secara berulang-ulang, diperoleh kristal putih sebanyak 8 mg (disebut isolat Prima-tuk-2). Terhadap isolat Prima-tuk-2 ini kemudian dikarakterisasi dengan cara membandingkan dengan senyawa standar (Diah-Tuk-1), yaitu β -sitosterol dan stigmasterol yang diperoleh dari ekstrak kloroform kulit batang tumbuhan yang sama [11].

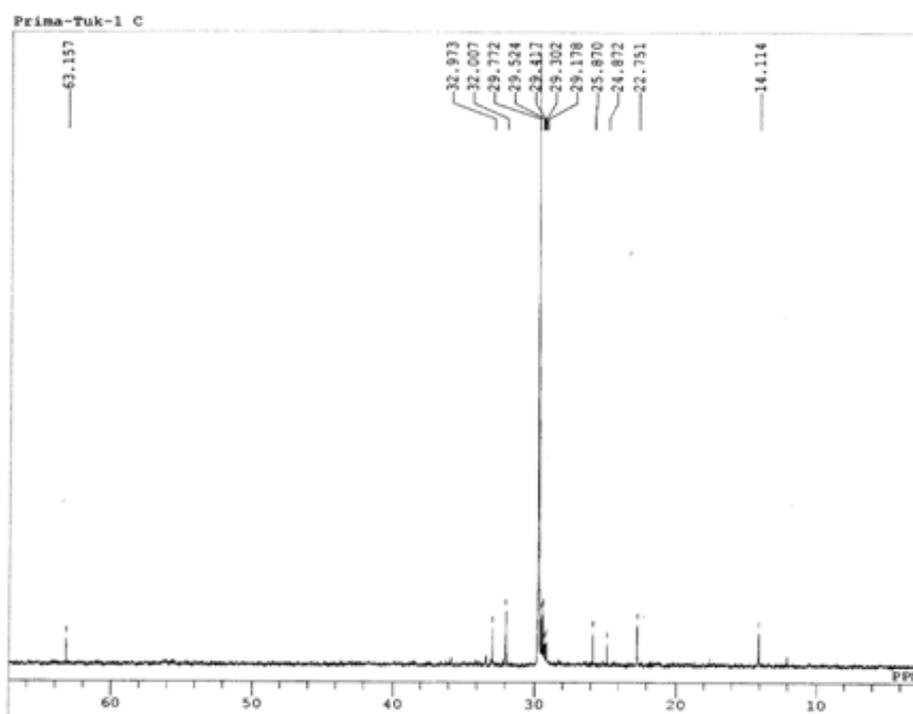
Penelitian berikutnya difokuskan pada fraksi kelompok II (1,681 g) dan dipisahkan melalui KCV menggunakan eluen heksana, heksana/etil asetat, dan etil asetat menurut kenaikan tingkat kepolaran, dihasilkan 80 fraksi. Hasil analisis KLT terhadap semua fraksi yang diperoleh, kemudian digabung menjadi 6 fraksi, yaitu fraksi IIA (1-36), fraksi IIB (37-46; 0,357 g), fraksi IIC (47-59; 0,385 g), fraksi IID (60-63), fraksi IIE (64-74; 0,440 g), dan fraksi IIF (75-80). Penguapan terhadap fraksi IIB (0,357 g), diikuti terbentuknya kristal dan selanjutnya direkristalisasi secara berulang-ulang dalam campuran kloroform dan metanol panas diperoleh kristal putih sebanyak 10 mg (disebut isolat Prima-tuk-1). Karakterisasi terhadap isolat ini melalui pengukuran spektroskopi IR dan NMR dihasilkan data sebagai berikut.

Data spektrum IR (KB_r) isolat Prima-tuk-1 menunjukkan serapan ν_{maks} pada 3390,3 (-OH), 2921 dan 2853 (-CH alifatik), dan 1060,6 (-C-OH karbinol) cm^{-1} . (Gambar 1). Spektrum $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100,40 MHz) isolat Prima-tuk-1 memperlihatkan sejumlah sinyal pada δ_{C} 63,2 (C-OH), 32,97 (-CH₂-), 32,01 (-CH₂-), 29,42 (-

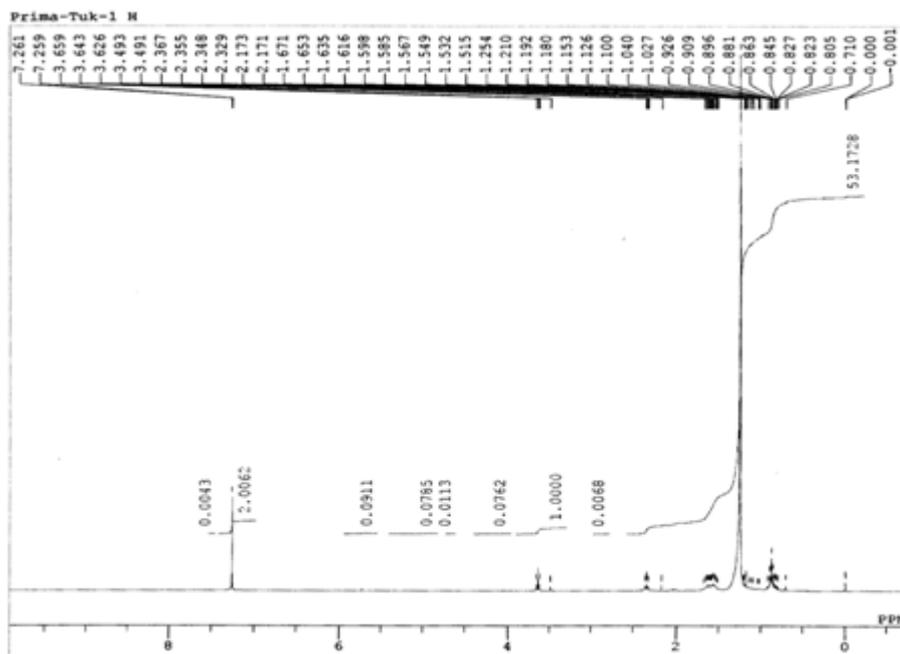
CH₂-); 25,87 (-CH₂-); 24,87 (-CH₂-); 22,75 (-CH₂-); dan 14,11 (CH₃-) ppm (Gambar 2). Spektrum $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 399,65 MHz) isolat Prima-tuk-1 menunjukkan sejumlah sinyal pada δ_{H} 0,85 (CH₃, *t*); 1,25 (-CH₂-, *m*); 1,55 (-CH₂-, *m*); 1,64 (-CH₂-, *m*); 2,17 (-OH karbinol); dan 3,64 (-CH₂-OH, *t*) ppm (Gambar 3).



Gambar 1. Spektrum IR (KB_r) senyawa dari isolat Prima-tuk-1



Gambar 2. Spektrum $^{13}\text{C-NMR}$ senyawa dari isolat Prima-Tuk-1



Gambar 3. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ senyawa dari isolat Prima-Tuk-1

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pemisahan ekstrak heksana kulit batang tumbuhan *A. odorata* telah dihasilkan tiga senyawa hasil isolasi dari isolat Prima-tuk-1 dan isolat Prima-tuk-2, 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 terhadap senyawa hasil isolasi.

Senyawa dari isolat Prima-tuk-1 berupa kristal putih telah diperoleh dari kolom kromatografi dan rekristalisasi berulang-ulang dalam pelarut metanol panas dari fraksi kelompok IIb. Dengan pereaksi Liebermann-Burchard, senyawa ini memberikan warna ungu dan memberikan pendar di bawah lampu UV baik pada panjang gelombang 254 nm maupun 366 nm.

Spektrum IR senyawa dari isolat Prima-tuk-1 menunjukkan sejumlah serapan ν_{maks} pada $3390,3\text{ cm}^{-1}$ yang menggambarkan adanya gugus $-\text{OH}$, pada 2921 dan $2852,6\text{ cm}^{-1}$ yang mengindikasikan adanya gugus $-\text{CH}$ alifatik, 1468 cm^{-1} menyatakan adanya gugus $-\text{CH}_3$ tekuk ansimetris, an dan pada $1060,6\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya gugus alkil alkohol ($-\text{C-OH}$).

Spektrum $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100,40 MHz) senyawa dari isolat Prima-tuk-1 memperlihatkan sinyal pada δ_{C} 63,2 ppm yang menunjukkan adanya karbon alkohol sekunder ($-\text{CH}_2\text{-OH}$), dan sejumlah sinyal pada δ_{C} 32,97; 32,01; 29,42; 25,87 dan 22,75 ppm mengindikasikan adanya karbon dari jenis metilen (CH_2 -) lainnya. Sementara itu, spektrum $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 399,65 MHz) senyawa hasil isolasi menunjukkan sinyal pada δ_{H} 0,85 ppm dengan multiplisitas triplet (t),

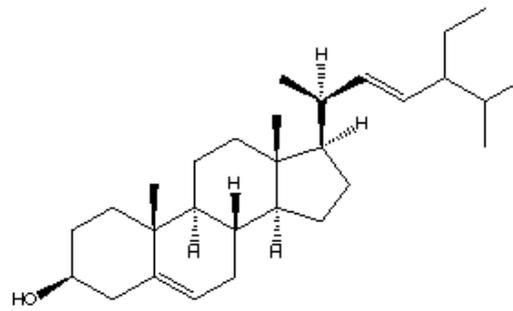
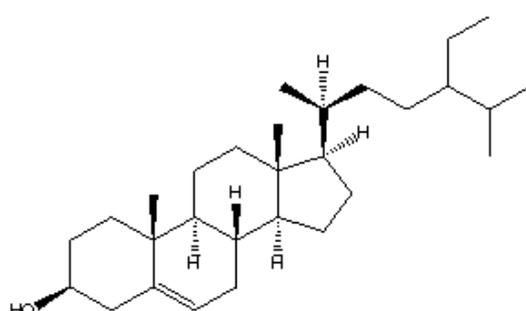
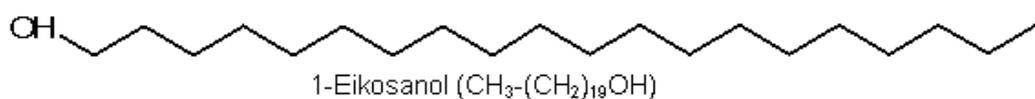
menyatakan sebagai proton metil (CH_3 -) yang bertetangga dengan proton metilen ($-\text{CH}_2$), sinyal pada δ_{H} 1,25; 1,55; 1,64 ppm dengan multiplisitas multiplet (m) dan dengan kelimpahan yang cukup tinggi menandakan bahwa isolat ini mengandung gugus metilen ($-\text{CH}_2$ -) yang cukup banyak (16 $-\text{CH}_2$), dan sinyal pada δ_{H} 2,17 ppm dari gugus $-\text{OH}$ karbinol, serta sinyal pada δ_{H} 3,64 ppm adanya proton metilen mengikat gugus hidroksil ($-\text{CH}_2\text{-OH}$). Data mengenai nilai-nilai geseran kimia pada spektrum ^{13}C - dan $^1\text{H-NMR}$ untuk senyawa hasil isolasi ini selengkapnya dapat dilihat pada Tabel 1.

Dari data dan pola serapan spektrum IR serta data spektrum NMR di atas, disarankan bahwa senyawa hasil isolasi adalah 1-eikosanol. Konfirmasi penetapan struktur senyawa ini juga telah dilakukan melalui program ChemOffice 2004 menggunakan ChemDraw Ultra 8.0, Chem3D Ultra 8.0, dan Predict H-dan C-NMR shift dari senyawa 1-eikosanol dapat disimpulkan bahwa isolat Prima-tuk-1 adalah 1-eikosanol.

Sementara itu, penetapan struktur senyawa dari isolat Prima-tuk-2 dilakukan dengan cara membandingkannya dengan senyawa standar (Diah-Tuk-1), yaitu β -sitosterol dan stigmasterol yang diperoleh dari ekstrak kloroform kulit batang tumbuhan yang sama [11]. Caranya adalah senyawa standar dan isolat Prima-tuk-2 ditotolkan pada tiga pelat KLT yang sama dan dielusi dengan masing-masing tiga sistem eluen yang berbeda lalu diletakkan di bawah sinar lampu UV baik pada panjang gelombang 254 maupun 366 nm. Disamping itu, juga disemprot dengan pereaksi Liebermann-Burchard kemudian dipanaskan

Tabel 1. Nilai geseran kimia pada spektrum ^{13}C - dan ^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3) senyawa dari Isolat Prima-tuk-1

No. C	^{13}C -NMR (δ_{C} , ppm) (100,40 MHz)	^1H -NMR (δ_{H} , ppm) (399,65 MHz)	Jenis Karbon
1	63,2	3,64 (t)	-CH ₂ -OH
2	32,97	1,64 (m)	-CH ₂ -
3	25,87	1,25 (m)	-CH ₂ -
4	24,87	1,25 (m)	-CH ₂ -
5	29,42	1,25 (m)	-CH ₂ -
6	29,42	1,25 (m)	-CH ₂ -
7	29,42	1,25 (m)	-CH ₂ -
8	29,42	1,25 (m)	-CH ₂ -
9	29,42	1,25 (m)	-CH ₂ -
10	29,42	1,25 (m)	-CH ₂ -
11	29,42	1,25 (m)	-CH ₂ -
12	29,42	1,25 (m)	-CH ₂ -
13	29,42	1,25 (m)	-CH ₂ -
14	29,42	1,25 (m)	-CH ₂ -
15	29,42	1,25 (m)	-CH ₂ -
16	29,42	1,25 (m)	-CH ₂ -
17	29,42	1,25 (m)	-CH ₂ -
18	32,01	1,25 (m)	-CH ₂ -
19	22,75	1,55 (m)	-CH ₂ -
20	14,11	0,85 (t)	-CH ₃
		2,17 (s)	-OH (karbinol)



dalam oven memperlihatkan kedua spot dari masing-masing senyawa tersebut memberikan warna yang sama. Data ini menunjukkan adanya kesamaan sifat dan pola serapan diantara dua senyawa tersebut, sehingga dapat disarankan bahwa isolat Prima-tuk-2 adalah β -sitosterol dan stigmasterol.

Jika memperhatikan struktur kimiawi terhadap ketiga senyawa hasil isolasi di atas, dikatakan bahwa senyawa 1-eikosanol merupakan senyawa turunan diterpen (C_{20}) dalam bentuk rantai lurus dan diduga sebagai prekursor terhadap dua senyawa triterpen lainnya setelah mengalami reaksi siklisasi oksidatif dan reaksi sekunder lainnya secara enzimatik dengan mengikat satu monomer monoterpen (C_{10}). Sementara

itu, jika ditinjau dari segi biogenesis, dua senyawa yang terakhir terbentuk melalui reaksi enzimatik dari 2,3-epoksiskualen (sebagai prekursor) dalam konformasi kursi-perahu-kursi (*chair-boat-chair conformation*).

KESIMPULAN

Suatu senyawa alkohol rantai panjang, 1-eikosanol bersama-sama dengan dua senyawa sterol dalam bentuk isomernya yang sulit dipisahkan, β -sitosterol dan stigmasterol telah berhasil diisolasi untuk pertama kalinya dari ekstrak heksana kulit batang tumbuhan *Aglaia odorata*.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini dibiayai oleh Direktorat Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat (DP2M), Pendidikan Tinggi, jenis Penelitian Fundamental Tahun 2007. Terima kasih disampaikan kepada staf LIPI, Kebun Raya Purwodadi, Pasuruan, yang telah membantu mengidentifikasi spesimen tumbuhan tersebut.

DAFTAR PUSTAKA

1. Tukiran, Syarief, S.H., and Hidayati, N., 2007, *Mencari Identitas "Chemotaxonomic Marker" Tumbuhan genus Aglaia Melalui Kajian Ilmu Kimia pada Tumbuhan Pancal Kidang (Aglaia odoratissima Blume) (Meliaceae) dan Manfaatnya Sebagai Bahan Insektisidal Hayati*, Laporan Penelitian Tidak Dipublikasikan, Lembaga Penelitian, Universitas Negeri Surabaya.
2. Omobuwajo, O.R., Martin, M.-T., Perromat, G., Sevenet, T., Awang, K., and Pais, M., 1995, *Phytochemi*, 41 (5), 1325 – 1328.
3. Mohamad, K., Martin, M.-T., Leroy, E., Tempete, C., Sevenet, T., Awang, K. and Pais, M., 1997, *J. Nat. Prod.*, 60 (2), 81 – 85.
4. Vishnoi, S.P., Shoeb, A., and Kapil, R.S., 1988, *Planta Medica*, 54 (1), 40 – 41.
5. Inada, A., Murayta, H., Inatomi, Y., Nakanishi, T., and Darnaedi, D., 1995, *J. Nat. Prod.*, 58, 1143 – 1146.
6. Tukiran, Syarief, S.H., and Fitriani, I., 2005, *Suatu Senyawa Steroid dari Ekstrak n-Heksana Kulit Batang Tumbuhan Kaya (Khaya Senegalensis (Desr.) A. Juss) (Meliaceae)*, Kumpulan Abstrak, Seminar Nasional MIPA, 17 Desember 2005, UNESA Surabaya.
7. Tukiran, Saidah, Suyatno, Hidayati, N., and Shimizu, K., 2006, *Indo. J. Chem.*, 13(2), 133 – 137.
8. Janprasert, J., Satasook, C., Sukumalanand, P., Champagne, D.E., Ismant, M.B., Wiriyaichitra, P. and Towers, G.H.N., 1993, *Phytochemi*, 32 (1), 67 – 69.
9. Ishibashi, F., Satasook, C., Ismant, M.B., and Towers, G.H.N., 1993, *Phytochemi*, 32 (2), 307 – 310.
10. Shiengthong, D., Ungphakorn, A., Lewis, D.E., and Massy-Westropp, R.A., 1979, *Tetrahedron Lett*, 20 (24), 2247 – 2250.
11. Tukiran, Triana, D., Suyatno, and Shimizu, K., 2007, *Dua Senyawa Sterol dari Ekstrak Kloroform Kulit Batang Tumbuhan Pacar Cina (Aglaia odorata Lour) (Meliaceae)*, Kumpulan Abstrak, Seminar Nasional Kimia, 17 Nopember 2007, UNY: Yogyakarta.