

SENYAWA TRITERPENOID DARI EKSTRAK *N*-HEKSANA KULIT BATANG *GARCINIA PICORRHIZA* MIQ.

Atiek Soemiati

Departemen Farmasi, FMIPA, Universitas Indonesia, Depok 16424, Indonesia

E-mail: atiek_soemiati@yahoo.com

Abstrak

Dua senyawa triterpenoid telah berhasil diisolasi dari ekstrak *n*-heksana dengan metoda kromatografi kolom cepat dari kulit batang *Garcinia picrorrhiza* Miq.(Cluciaceae). Senyawa hasil isolasi teridentifikasi sebagai asam-3okso-7,24-euphadien-26oat dan asam 3 β -hidroksi-7,24-euphadien-26-oat. Penentuan struktur ditentukan dengan UV-vis, FT-IR, teknik 1D dan 2D NMR.

Abstract

Triterpenoids from *n*-hexane extract of *Garcinia picrorrhiza* Miq. stem bark. Chromatographic separation of *n*-hexane extract of dried *Garcinia picrorrhiza* Miq. stem bark (Cluciaceae) furnished two triterpenoids, identified as 3oxo-7,24-euphadien-26oic acid (1), 3 β -hydroxy-7,24-euphadien-26 oic acid (2). The structure of compounds were determined by using UV-vis, FT-IR, 1D and 2D NMR techniques.

Keywords: Cluciaceae, *G. picrorrhiza*, triterpen

1. Pendahuluan

Garcinia merupakan tanaman yang hidup di daerah tropis sampai iklim sedang, tanaman ini termasuk famili Cluciaceae. *Garcinia* merupakan sumber obat yang potensial karena tanaman ini mengandung senyawa aktif xanton dalam konsentrasi tinggi, xanton teroksigenasi dan xanton terprenilasi [1], dimana xanton mempunyai aktivitas farmakologi seperti antileukimia [2,3], antibakteri [4], antioksidan [5,6], antifungi [7,8], antimalaria [9,10] dan anti HIV-1 [11] kecuali itu tanaman ini mengandung senyawa isoprenilbenzofenon [12], triterpen, depsidon, glikosida dan steroid [13].

Dalam penelitian ini telah dilakukan isolasi senyawa-senyawa yang dikandung oleh tanaman *G. picrorrhiza* Miq. Tanaman ini tumbuh di daerah pegunungan Hitu dan pulau Laitimor, Maluku. Di daerah asalnya dikenal dengan tanaman *sesoot* dimana secara tradisional ekstrak dari akarnya digunakan sebagai obat kuat. Dari hasil isolasi dan elusidasi struktur ekstrak *n*-heksana kulit batang dilaporkan dua senyawa triterpen yang dikandung oleh tanaman ini, yaitu asam-3okso-7,24-euphadien-26oat dan asam -3 β -hidroksi-7,24-euphadien-26oat.

2. Metode Penelitian

Pengukuran titik leleh ditentukan dengan menggunakan alat penetapan titik leleh mikro *Fisher-Johns*. Spektrum massa tumbukan elektron (EIMS) ditentukan dengan spektrometer JMS AX 500 pada 70eV, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ dan DEPT 135 diukur dengan spektrometer Bruker DPX300 yang bekerja pada 300,1 MHz ($^1\text{H-}$) yang bekerja pada 75,4 MHz ($^{13}\text{C-}$) menggunakan TMS sebagai standar dalam. Spektrometer Bruker standar DPX300 digunakan untuk mengukur COSY, HSQC, dan HMBC. Kromatografi cair menggunakan silika gel Merck 60 GF₂₅₄, kromatografi kolom menggunakan silika gel 60 F₂₅₄ (Merck No.07734), analisis kromatografi lapis tipis (KLT) dengan pelat berlapis silika

gel 60 F₂₅₄ (Merck No.05554). Untuk penampak noda pada KLT menggunakan asam sulfat-etanol 10% dan lampu UV dengan λ 254 nm.

Kulit batang dari *G. picrorrhiza* Miq dikumpulkan pada bulan April 2000 dari daerah sekitar Bogor dan telah dideterminasi di Herbarium Bogoriense, Badan Penelitian dan Pengembangan Botani, Pusat Penelitian dan Pengembangan Biologi-LIPI Bogor.

Tabel 1. Perbandingan data ¹H-NMR, ¹³C- NMR asam 3 β -hidroksi-7,24-euphadien-26oat untuk senyawa 1 dan senyawa 2

| No | asam3 β -hidroksi-7,24-euphadien-26 oat | | Senyawa 1 | | Senyawa 2 | |
|----|---|--------------------------|--------------|----------------------|-------------|------------------------|
| | δ C | δ H (J,in Hz) | δ C | δ H (J,in Hz) | δ C | δ H (J,in Hz) |
| 1 | 38,5 | | 38,5 | | 39,4 | |
| 2 | 35,5 | | 35,0 | | 34,9 | |
| 3 | 78,9 | 3.22(dd 11,5;3,5) | 216,2 | | 77,0 | 3,2;dd,11,5;4,5 |
| 4 | 48,4 | | 48,0 | | 39,0 | |
| 5 | 52,8 | | 52,3 | | 52,5 | |
| 6 | 23,6 | | 23,2 | | <u>25,6</u> | |
| 7 | 117,5 | 5,26,m | 117,5 | 5,28;d,6 | 114,9 | 5,21;d,6,5 |
| 8 | 144,9 | | 146,0 | | 148,6 | |
| 9 | 50,9 | | 50,2 | | 50,9 | |
| 10 | 36,8 | | 36,0 | | 36,1 | |
| 11 | 18,1 | | 18,2 | | 18,2 | |
| 12 | 33,5 | | 33,6 | | 33,9 | |
| 13 | 43,1 | | 42,0 | | 41,8 | |
| 14 | 51,0 | | 50,9 | | 50,9 | |
| 15 | 34,5 | | 33,9 | | 33,9 | |
| 16 | 28,1 | | 28,1 | | 28,1 | |
| 17 | 50,2 | | 50,9 | | 50,9 | |
| 18 | 21,8 | 0,80,s | 21,8 | 0,75,s | 21,4 | 0,75,s |
| 19 | 11,7 | 0,74,s | 11,9 | 0,69,s | 12,1 | 0,65,s |
| 20 | 52,2 | | 52,2 | | 52,5 | |
| 21 | 17,7 | 0,87;d,6,8 | 18,4 | 0,99,d,7 | 18,1 | 0,99;d,4,5 |
| 22 | 27,1 | | 27,3 | | 28,1 | |
| 23 | 26,9 | | 26,6 | | 26,1 | |
| 24 | 145,3 | 6,89;t,5,8 | 144,9 | 6,42,t,7 | 145,8 | 6,95;dd,7,5;7,5 |
| 25 | 126,5 | | 126,2 | | 126,5 | |
| 26 | 172,6 | | 172,0 | | 172,5 | |
| 27 | 14,4 | 1,84,b,s | 14,4 | 1,84,s | 14,1 | 1,85,s |
| 28 | 25,9 | 0,97,s | 25,6 | 1,0 8,s | 25,9 | 1,04,s |
| 29 | 12,7 | 0,88,s | 12,0 | 1,0 6,s | 12,1 | 1,06,s |
| 30 | 27,2 | 0,96,s | 28,2 | 1,23,s | 28,1 | 1,25,s |

Serbuk halus kulit batang *G. picrorrhiza* Miq.sebanyak 1Kg dimaserasi dengan pelarut *n*-heksana selama 7 hari (3x1L). Setelah itu pelarut diuapkan menggunakan *rotary evaporator vacum* hingga diperoleh ekstrak berwarna coklat (60g). Sebagian ekstrak (10g) dipisahkan dengan metoda kromatografi kolom cepat menggunakan silika gel 60 dengan eluen heksana-etilasetat (70:30) hingga diperoleh fraksi-fraksi. Salah satu fraksi dimurnikan dengan cara rekristalisasi didalam heksana-diklorometan dan diperoleh serbuk putih sebagai senyawa 1 sebanyak 18mg dan senyawa 2 sebanyak 14 mg.

3. Hasil dan Pembahasan

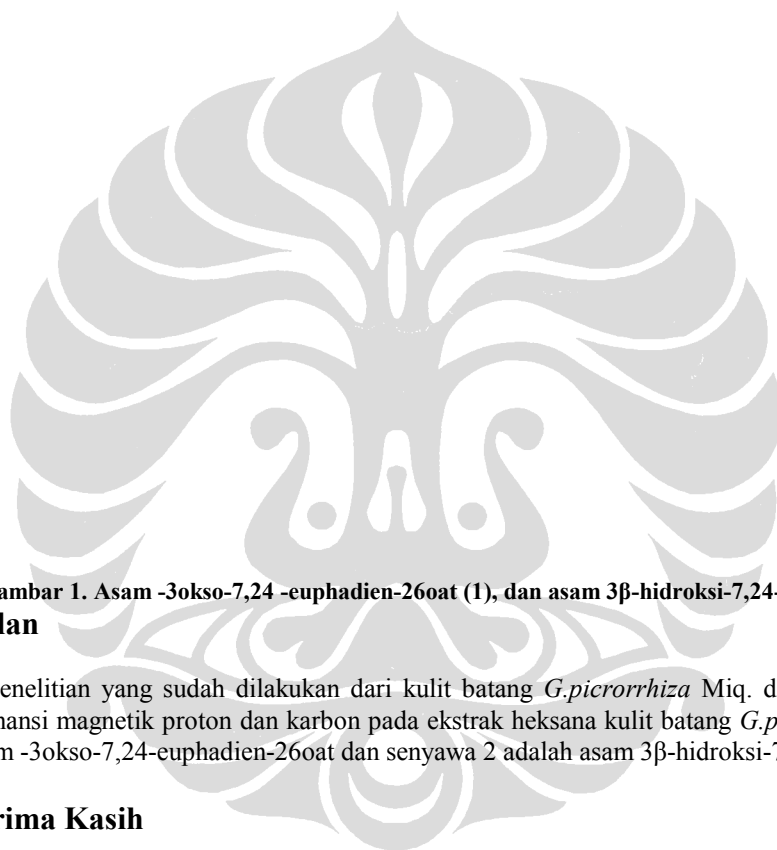
Dari hasil isolasi fraksi *n*-heksana ekstrak kulit batang *G. picrorrhiza* Miq. diperoleh senyawa 1 dan senyawa 2. Hal ini didukung dengan data spektra dari ¹H dan ¹³C.

Senyawa 1 diperoleh dari isolasi fraksi *n*-heksana ekstrak kulit batang *G.picrorrhiza* Miq. berbentuk serbuk putih. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ menunjukkan adanya enam metil singlet muncul pada δ_{H} 0,75 (H-18); 0,68 (H-19); 0,99 (H-21); 1,84 (H-27); 1,08 (H-28); 1,06 (H-29); 1,23 (H-30) pada karbon kuarternar, satu metil doublet pada (δ_{H} 0,99 ppm (3H,d, $J=7\text{Hz}$)), dua proton olefinik pada ($\delta_{\text{H}}=5,28$ ppm (d, $J=6\text{Hz}$), dan 6,42 ppm (t, $J=7\text{Hz}$)]. Spektrum $^{13}\text{C-NMR}$ juga mendukung adanya gugus-gugus tersebut, yaitu tujuh karbon metil muncul pada $\delta_{\text{C}}=21,8$ (C-18); 11,9 (C-19); 18,4 (C-21); 144,9 (C-24), 14,4 (C-27); 25,6 (C-28); 12,0 (C-29), dan 28,2 ppm (C-30) menunjukkan senyawa 1 adalah triterpenoid tetrasiklik dengan komposisi tujuh karbon metil (CH_3), sembilan metilen (CH_2), empat metin (CH), satu gugus karbonil ($\delta_{\text{C}}=216,2$ ppm), dua vinilik ($\delta_{\text{C}}=117,5$ dan 146,0 ppm), empat karbon kuarternar, dua olefinik tersubstitusi penuh ($\delta_{\text{C}}=126,2$ dan 146,0 ppm). Empat proton singlet pada daerah *high field* adalah gugus metil ($\delta_{\text{H}}=0,75$; 0,69; 1,06; 1,23; dan 1,08). Adanya proton olefinik pada $\delta_{\text{H}}=5,28$ (d, $J=6\text{Hz}$), pada senyawa 1 terdapat gugus karbonil ($\text{C}=\text{O}$) pada $\delta_{\text{C}}=216,2$ ppm terletak di posisi C-3. Dengan *deshielding* yang kuat dari gugus karboksil, pergeseran proton H-24 pada senyawa 1 ditunjukkan pada daerah pergeseran *downfield* (δ_{H} 6,92 (dd, $J=7,5\text{Hz}$) mengindikasikan senyawa 1 mempunyai ikatan rangkap terkonyugasi dengan konfigurasi-*E*. Berdasarkan hasil perbandingan dengan asam 3 β -hidroksi-7,24-euphadien-26oat maka senyawa 1 adalah asam okso -7,24-euphadien-26oat (Tabel 1).

Senyawa 2 berbentuk serbuk putih. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ menunjukkan adanya enam metil singlet muncul pada $\delta_{\text{H}}=0,75$ (H-18); 0,65 (H-19); 0,99 (H-21); 1,85 (H-27); 1,04 (H-28); 1,06 (H-29); 1,25 (H-30), satu metil doublet pada ($\delta_{\text{H}}=0,99$ (d, $J=4,5$ Hz), satu metil olefinik pada $\delta_{\text{H}}=1,85$ (b,s), dua proton olefinik pada $\delta_{\text{H}}=5,21$ (d, $J=6,5\text{Hz}$) dan 6,95 ppm (dd, $J=7,5; 7,5\text{Hz}$), dan satu proton metin tersubstitusi oksigen pada $\delta_{\text{H}}=3,12$ (dd, $J=4,5; 4,5\text{Hz}$). Spektrum $^{13}\text{C-NMR}$ yang mendukung adanya tujuh metil menunjukkan adanya bahwa senyawa 2 adalah triterpenoid tetrasiklik dengan komposisi tujuh metil, sembilan metilen, empat metin, satu metin tersubstitusi oksigen ($\delta_{\text{C}}=77,0$ ppm), dua karbon vinilik ($\delta_{\text{C}}=14,1$ dan 145,8 ppm) satu karbon karboksil ($\delta_{\text{C}}=172,5$). Enam gugus metil singlet terikat pada karbon kuarternar ($\delta_{\text{H}}=0,75$; 0,65; 1,85; 1,04; 1,06 dan 1,25).

Senyawa triterpen ini didukung dengan adanya proton olefinik pada pergeseran kimia $\delta_{\text{H}}=5,21$ (d, $J=6,5$ Hz). Pergeseran proton pada $\delta_{\text{H}}=3,12$ (dd, $J=4,5; 4,5$ Hz) adalah milik H-3. Geometri terminal substitusi metil dan karboksil pada olefin (C-24 dan C-25) ditentukan harga pergeseran kimia H-3. *Deshielding* yang kuat dari gugus karboksil, pergeseran proton H-24 pada senyawa 2 ditunjukkan pada pergeseran kimia $\delta_{\text{H}}=6,95$ (dd, $J=7,5; 7,5$ Hz), mengindikasikan adanya ikatan rangkap terkonyugasi pada senyawa 2 dengan konfigurasi-*E*.

Berdasarkan hasil perbandingan dengan asam 3 β -hidroksi-7,24-euphadien-26oat maka senyawa 2 adalah asam 3 β -hidroksi-7,24-euphadien-26oat (Tabel 1). Gambar 1 memperlihatkan senyawa 1, senyawa 2 dari Asam -3okso-7,24-euphadien-26oat.



Gambar 1. Asam -3okso-7,24 -euphadien-26oat (1), dan asam 3 β -hidroksi-7,24-euphadien -26oat (2)

4. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang sudah dilakukan dari kulit batang *G.picrorrhiza* Miq. dapat diambil kesimpulan bahwa spektrum resonansi magnetik proton dan karbon pada ekstrak heksana kulit batang *G.picrorrhiza* Miq. telah ditemukan senyawa 1 asam -3okso-7,24-euphadien-26oat dan senyawa 2 adalah asam 3 β -hidroksi-7,24-euphadien-26oat.

Ucapan Terima Kasih

Terima kasih kepada Dr. Broto Sugeng Kardono selaku kepala Bidang Kimia dan Farmasi dan Dr. Hanafi dari Pusat Penelitian Kimia LIPI Serpong yang telah memberikan fasilitas Laboratorium dan saran-sarannya. Terimakasih kepada Universitas National Singapore (Prof. L. J. Harrison) yang memberikan dana dan saran-sarannya pada penelitian ini.

Daftar Acuan

- [1] G. J. Bernet, H. H. Lee, *Phytochemistry* (1989) 967.
- [2] Y. J. Xu, S. G. Cao, X. H. Wu, Y. H. Lai, B. H. Tan, J. T. Pereira., S. H. Goh., G. Venkatraman, L. J. Harrison, K. Y. Sim, *Tetrahedron* 54 (1998) 10915.
- [3] S. G. Cao, V. H. L. Sng, X. H. Wu, K. Y. Sim, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 9103.
- [4] M. Iinuma, M. Yamada, *Jpn. Kokai Tokyo Koho* (1997) 110688.
- [5] H. Minami, E. Takahashi, Y. Fukuyama, M. Kodama, T. Nakagawa, *Chem. Pharm. Bull.* 43 (1995) 347.
- [6] H. Minami, E. Takahashi, Y. Fukuyama, M. Kodama, T. Nakagawa, *Chem. Pharm. Bull.* 44 (1996) 210.
- [7] Sordat-Diserens, C. Rogers, B. Sordat, K. Hostettmann, *Phytochemistry* 31 (1991) 313.
- [8] G. Geopalakrishnan, B. Binnmathi, G. Suresh, *J. Nat. Product.* 60 (1997) 519.
- [9] K. Likhitwitayawuid, W. Chanmahasathien, N. Ruangrunsi, J. Krungrai, *Planta Med.* 64 (1998) 281.

- [10] L. J. Harrison, L. S. Leong, Y. W. Leong, G. L. Sia, K. Y. Sim, H. T. W. Tan, *Nat. Product. Lett.* 5 (1994) 111.
[11] S. X. Chen, M. Wan, B. N. Loh, *Planta Med.* 62 (1996) 381.
[12] A. V. Rama Rao, G. Venkatswamy, A. D. Pendse, *Tetrahedron Letters* 21 (1980) 1975.
[13] S. Kosela, Li -Hong Hu, Tiah Rachmatiah, M. Hanafi, K-Y. Sim, *J. Nat. Product* 63 (2000) 406.
[14] J. -Z. Deng, S. R. Starck, D.-A. Sun, S. Michal., S. M. Hecht, *J. Product.* 63 (2000) 1356.

