

**ILMU KIMIA TANAMAN LAURACEAE INDONESIA:
V. ERITRODIOL 3-ASETAT DARI *LITSEA ELLIPTICA* BL.
(LAURACEAE)***

Sjamsul Arifin Achmad^a, Afriza^a, Emilio L. Ghisalberti^b, Euis Holisotan Hakim^a, dan Lukman Makmur^a.

SARI

Suatu triterpen, jenis oleanan, yang diperoleh dari kulit akar tanaman *Litsea elliptica* Bl. (Lauraceae) telah diidentifikasi sebagai olean-12-en-3,28-diol-3-asetat atau eritrodiol 3-asetat (I). Telah ditemukan pula suatu ftalat dan telah diidentifikasi sebagai bis(2-etilheksil) ftalat (III). Struktur kedua senyawa ini telah ditetapkan dengan menggunakan cara spektroskopi. Isolat lain, suatu triterpen yang diberi nama litselligenin, masih terus diteliti. Baik eritrodiol 3-asetat (I) maupun bis(2-etilheksil)ftalat (III) tidak pernah ditemukan sebelumnya pada tanaman Lauraceae, sedangkan senyawa terakhir merupakan senyawa ftalat kedua yang ditemukan pada Lauraceae.

ABSTRACT

An oleanane-type triterpene isolated from the root bark of *Litsea elliptica* Bl. (Lauraceae) has been identified as olean-12-en-3,28-diol-3-acetate or erythrodiol 3-acetate (I). A phthalate has also been isolated and identified as bis(2-ethylhexyl)phthalate (III). The structure of both compounds have been elucidated based on spectroscopic methods. Work on another isolate, a triterpenoid named litselligenin, is in progress. Neither erythrodiol 3-acetate (I) nor bis(2-ethylhexyl)phthalate (III) have been isolated previously from the Lauraceae, and the latter compound represents a second phthalate to be isolated from Lauraceae.

*) Untuk Bagian IV dari seri "Ilmu Kimia Tanaman Lauraceae Indonesia", lihat Sjamsul Arifin Achmad dkk. (1990b), *Proceedings ITB*, 23 (2/3), 39.

a) Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung, Jalan Ganeca 10, Bandung 40132.

b) Department of Chemistry, University of Western Australia, Nedlands, Perth, W.A. 6009, Australia.

1. PENDAHULUAN

Dalam lanjutan penelitian kami mengenai ilmu kimia tanaman Indonesia yang termasuk anggota suku Lauraceae (Achmad, 1990a; 1990b; Zamri, 1990; Hakim, 1991), telah diperiksa kulit akar *Litsea elliptica* Bl. (Achmad, 1990c; Makmur, 1991). Tanaman ini mempunyai bau harum yang kuat dan merupakan salah satu tanaman "medang" yang tumbuh liar di hutan basah daerah pegunungan Indonesia (Kosterman, 1970). Sepengetahuan kami, ilmu kimia spesies ini belum pernah diteliti.

Pemeriksaan kromatografi ekstrak n-heksan kulit akar *Litsea elliptica* telah menghasilkan tiga senyawa, dua triterpen dan sebuah turunan ftalat. Salah satu senyawa triterpen tersebut telah diidentifikasi sebagai olean-12-en-3,28-diol-3-asetat atau eritrodiol 3-asetat (I), sedangkan triterpen yang lain, yang diberi nama litselligenin, masih terus diteliti. Adapun senyawa ketiga telah dikenali pula sebagai bis(2-etilheksil)ftalat (III). Penemuan ketiga senyawa tersebut merupakan pokok bahasan makalah ini.

2. PERCOBAAN

Umum

Titik leleh ditentukan dengan alat Fisher Johns. Spektrum ultraviolet diukur dengan spektrofotometer Shimadzu UV-210A dan spektrum inframerah ditentukan dengan spektrofotometer Shimadzu IR-430. Spektrum massa resolusi rendah diperoleh dengan spektrometer Hewlett Packard 5896. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ dan $^{13}\text{C-NMR}$ diukur dengan spektrometer Bruker AM 300 yang bekerja masing-masing pada 300,13 MHz dan 100,40 MHz. Kolom kromatografi menggunakan silika gel Merck G 60, 70-230 mesh. Kromatografi lapis tipis dilakukan pada silika gel Merck GF 254.

Pengumpulan bahan tanaman

Bahan tanaman *Litsea elliptica* dikumpulkan dari Kebun Raya Cibodas, Jawa Barat. Spesies ini diidentifikasi oleh Herbarium Bogoriensis, Pusat Penelitian dan Pengembangan Biologi, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia, Bogor.

Ekstraksi dan isolasi eritrodiol 3-asetat (I)

Bahan tanaman yang terdiri dari kulit akar *Litsea elliptica* disikat hingga bersih, ditumbuk halus, dan dikeringkan di udara terbuka. Uji kualitatif Liebermann Burchard menunjukkan bahwa tanaman ini mengandung triterpen dengan kadar yang cukup tinggi. Bahan yang telah dihaluskan (2 kg) diperkolasi pada suhu kamar dengan n-heksan. Setelah pelarut diuapkan dengan rotavapor, dihasilkan residu padat berbentuk tepung berwarna putih

(25 g). Rekristalisasi zat padat ini (5 g) dari n-heksan menghasilkan eritrodial 3-asetat (I) berupa kristal putih berbentuk jarum (77 mg), t.l. 241-242°C. λ_{maks} (heksan) 220 nm, $\bar{\nu}_{maks}$ (KBr) 818, 1010, 1030, 1160, 1180, 1250, 1365, 1452, 1715, 2950, 3200, 3500 cm^{-1} . Spektrum massa, m/z (%) 484 (M^+ , 0,2), 466 (0,9), 453 (0,5), 424 (0,2), 393 (0,7), 234 (7,6), 216 (6,1), 203 (puncak dasar, 100), 175 (5,5), 133 (7,8), 119 (8,7), 69 (8,1), 43 (12,4). Spektrum $^1\text{H-NMR}$ d (CDCl_3) 0,86 (3H, s, Me), 0,87 (6H,s,2xMe), 0,89 (3H,s,Me), 0,94 (3H,s,Me), 0,95 (3H, s,Me), 1,16 (3H,s,Me), 2,05 (3H,s,Ac), 3,21 (1H, d, J= 12Hz, $\text{CH}_2\text{O-H}$), 3,55 (1H, d, J=11Hz, $\text{CH}_2\text{O-H}$), 4,49 (1H, dd, C-3), 5,19 (1H, t, C-12) ppm. Spektrum $^{13}\text{C-NMR}$ d (CDCl_3) 15,57 (C-25), 16,70 (C-24 & C-26), 18,22 (C-6), 21,33 (Ac-Me), 21,95 (C-16), 23,53 (C-2 & C-11), 23,57 (C-30), 25,51 (C-15), 25,90 (C-27), 28,02 (C-23), 30,94 (C-20), 32,47 (C-7), 33,19 (C-29), 34,08 (C-21), 36,80 (C-10), 36,92 (C-17), 37,69 (C-4), 38,24 (C-1), 39,77 (C-8), 41,69 (C-14), 42,32 (C-18), 46,40 (C-19), 47,47 (C-9), 55,22 (C-5), 69,71 (C-28), 80,90 (C-3), 122,23 (C-12), 144,22 (C-13), 171,07 (Ac-CO) ppm.,

Isolasi dan identifikasi litselligenin

Ekstrak n-heksan pada rekristalisasi dari isopropil alkohol menghasilkan suatu triterpen yang berwujud kristal jarum tak berwarna, t.l. 208-209°C, yang diberi nama litselligenin. Spektrum $^{13}\text{C-NMR}$ senyawa ini memperlihatkan 34 sinyal karbon, termasuk dua gugus metoksil, satu gugus asetil, dan satu gugus asetal atau ketal, yang menyarankan rumus molekul $\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{O}_4$. Penelitian tentang senyawa ini masih terus dilakukan.

Ekstraksi dan isolasi bis (2-etilheksil)ftalat (III)

Bahan tanaman yang telah diekstraksi dengan n-heksan, dikeringkan di udara, kemudian diperkolasi pada suhu kamar dengan etanol. Setelah pelarut diuapkan dengan rotavapor, dihasilkan residu berupa cairan kental berwarna coklat (88 g). Residu diasamkan dengan asam sitrat 3% hingga pH 3-4 dan disaring. Filtrat, setelah ditambah eter (150 ml), dibasakan perlahan-lahan dengan larutan amoniak hingga pH 8-9, sambil dikocok, kemudian lapisan eter dipisahkan. Larutan basa diekstraksi beberapa kali dengan eter, ekstrak eter digabung, dicuci dengan air, dikeringkan dengan magnesium sulfat anhidrat, dan disaring. Setelah pelarut eter diuapkan, residu cair yang dihasilkan (4,1 g) dilarutkan kembali dalam eter (100 ml), dicuci dengan larutan natrium hidroksida 3%, dikeringkan dengan magnesium sulfat anhidrat, disaring, dan pelarut diuapkan dengan rotavapor, menghasilkan residu berupa cairan kental berwarna coklat (2,1 g). Cairan yang terakhir, pada kromatografi lapis tipis (n-heksan/benzen 1:1), menampilkan dua noda di bawah sinar ultraviolet, dengan Rf 0,22 dan 0,86, dengan perbandingan intensitas 4:1. Pemisahan kromatografi lapis tipis preparatif terhadap komponen utama (Rf 0,22) menghasilkan bis(2-etilheksil)ftalat (III) (410 mg) yang berwujud cair, λ_{maks} 274,9 dan 240,8 nm (log e 5,47, 5,42), $\bar{\nu}_{maks}$ (film) 710, 750 (benzen dengan 2 substituen di posisi *orto*), 960, 1040, 1075, 1125, 1280 (C-O ester), 1390, 1460,

1575, 1600 (aromatik), 1720 (ester aromatik), 2800, 2900 cm^{-1} . Spektrum massa m/z , 279 ($X = M - C_8H_{15}$), 167 ($X - C_8H_{16}$), 149 (puncak dasar), 113 (C_8H_{17}), 71, dan 57. $^1\text{H-NMR}$ d (CDCl_3) 1,68 (2H, dd, proton tersier rantai samping), 4,22 (4H, m, $-\text{CH}_2\text{-O-}$), 7,54 (2H, m, Ar-H), 7,70 (2H, m, Ar-H), 0,8 - 1,0 (12H, 4 x Me), dan 1,2 - 1,5 (16H, 8 x CH_2) ppm. Pada percobaan *decoupling*, iradiasi resonansi pada d 1,68 ppm menyebabkan sinyal pada frekuensi d 4,22 ppm berubah dari multiplet menjadi dublet-dublet; iradiasi sinyal pada d 1,4 ppm menyebabkan sinyal pada d 1,68 ppm berubah dari dublet-dublet menjadi dublet; dan iradiasi sinyal pada d 1,3 ppm menyebabkan sinyal pada d 1,68 ppm berubah dari dd menjadi dublet. Spektrum $^{13}\text{C-NMR}$ d (CDCl_3) 11,0 dan 14,0 (4 x CH_2), 23,0; 23,7; 28,9; 30,3; dan 38,7 (10 x CH_2), 68,1 (2 x CH_2O), 128,8 (2 x C-Ar), 130,9 (2 x C-Ar), 132,4 (2 x C-Ar), dan 167,8 (2 x C=O) ppm.

3. PEMBAHASAN

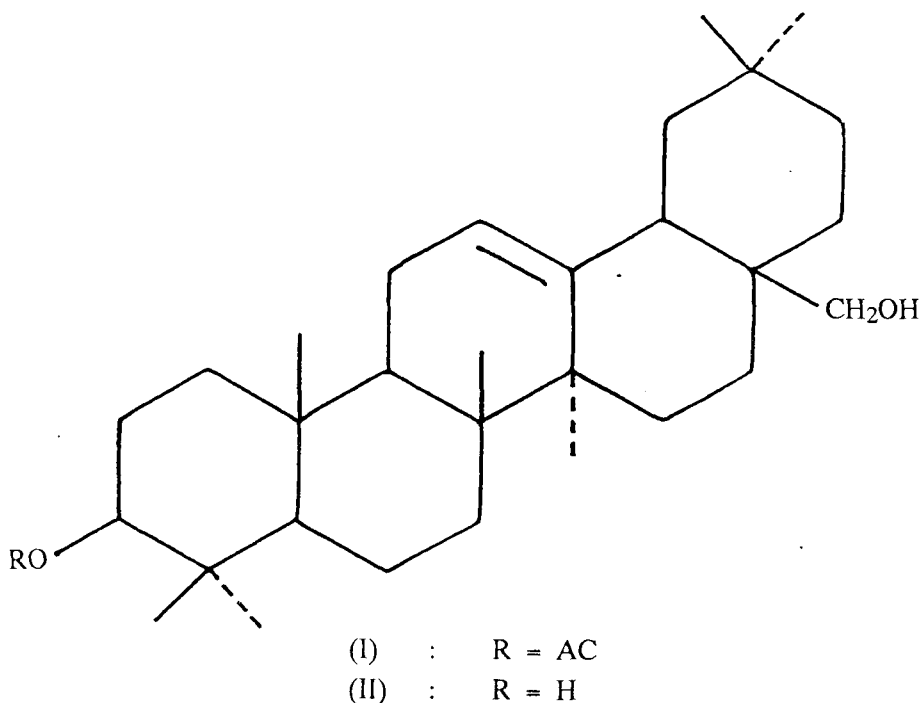
Tiga senyawa telah diisolasi dari kulit akar *Litsea elliptica*, dua di antaranya telah diidentifikasi, masing-masing sebagai olean-12-en-3,28-diol-3-asetat atau eritrodol 3-asetat (I) dan bis(2-etilheksil)ftalat (III).

Eritrodol 3-asetat (I) berupa kristal putih berbentuk jarum, t.l. 241-242 $^{\circ}\text{C}$ (Aves, 1966; t.l. 237-239 $^{\circ}\text{C}$) diperoleh dari fraksi heksan dengan cara rekristalisasi dari heksan. Spektrum ultraviolet triterpen ini tidak mempunyai maksima di atas 220 nm yang menunjukkan tidak adanya ikatan rangkap yang berkonjugasi. Spektrum inframerah menunjukkan puncak tajam pada 3500 cm^{-1} (OH), 1715 cm^{-1} (ester C=O), 1250 cm^{-1} (asetat), dan sebuah puncak pada 818 cm^{-1} yang khas untuk ikatan rangkap pada posisi C-12(13) dalam suatu triterpen pentasiklik (Cole, 1957).

Spektrum massa eritrodol 3-asetat (I) menunjukkan puncak ion molekul yang lemah pada m/z 484 (0,2%) ($\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_3$). Puncak-puncak lain yang penting ialah pada m/z 466 (M - H_2O), 453 (M - CH_2OH), 424 (M - CH_3COOH), 393 (M - $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_2\text{OH}$), 234 (X = fragmen yang mengandung cincin D & E produk retro Diels-Alder), 216 (X - H_2O), dan 203 (puncak dasar; X - CH_2OH). Pola fragmentasi ini sesuai dengan yang diharapkan untuk turunan olean-12-en Budzikiewics, 1963). Spektrum $^1\text{H-NMR}$ menunjukkan enam singlet untuk tujuh gugus metil tersier pada d 0,86 (1 x Me), 0,87 (2 x Me), 0,89 (1 x Me), 0,94 (1 x Me), 0,95 (1 x Me), dan 1,16 (1 x Me) ppm. Suatu dublet dari sistem AB pada d 3,21 ($J=12$ Hz) dan 3,55 ($J=11$ Hz) ppm disebabkan oleh gugus $-\text{CH}_2\text{OH}$ yang terikat pada atom karbon tersier yang tak simetri. Dalam pada itu, sinyal-sinyal lain ialah pada d 2,05 (MeCO), 4,49 (H pada C-3 yang mengikat gugus O-asetil), dan 5,19 (vinil proton pada C-12) ppm.

Spektrum $^{13}\text{C-NMR}$ eritrodol 3-asetat (I) menunjukkan 32 sinyal karbon, yang terdiri dari 8 karbon metil, 11 karbon metilen, 5 karbon metin, dan 8 karbon kuartemer termasuk sebuah gugus karbonil. Pergeseran sinyal untuk C-3 ke arah medan-bawah pada d 80,9 ppm mendukung kesimpulan $^1\text{H-NMR}$ bahwa gugus asetil terikat pada gugus OH pada C-3.

Sinyal-sinyal lain yang berarti ialah pada δ 122,2 dan 144,2 ppm yang khas untuk masing-masing atom karbon gugus vinil C-12 = C-13, 55,2 ppm untuk C-5 pada titik temu cincin A/B, 171,1 ppm untuk atom karbon karbonil asetat, dan 69,70 ppm untuk atom karbon karbinol pada C-28. Sinyal-sinyal ^{13}C -NMR eritrodiol 3-asetat (I) selaras dengan sinyal eritrodiol (II). Selanjutnya, data spektroskopi di atas sesuai dengan yang dilaporkan sebelumnya (Alves, 1966; Eade, 1973, Nomura, 1981).

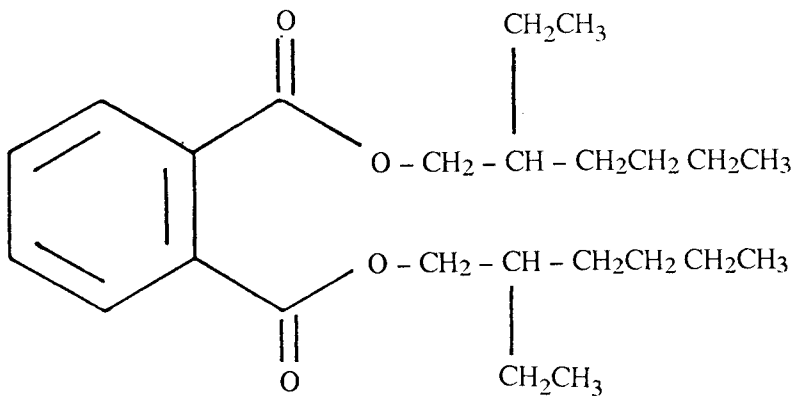


Bis(2-etilheksil)ftalat (III) ($\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$) yang telah diperoleh dari ekstrak etanol menunjukkan serapan maksimum ultraviolet pada 240,8 dan 274,9 nm yang khas untuk sistem benzen, sedangkan spektrum inframerah menunjukkan serapan maksimum pada 1720 cm^{-1} (ester C=O), 1600 cm^{-1} (cincin aromatik), dan 750 cm^{-1} (benzen dengan dua substituent pada posisi *orto*). Spektrum ^1H -NMR menunjukkan adanya 38 proton dalam molekul. Suatu multiplet yang simetris dengan 8 garis pada δ 7,70 dan 7,54 ppm untuk 4 proton aromatik mengukuhkan sistem benzen yang tersubstitusi pada posisi *orto*. Selanjutnya, suatu multiplet di daerah 0,9 ppm disebabkan oleh 12 proton (4 x Me) diikuti oleh sebuah multiplet yang lain di daerah 1,3 ppm yang terintegrasi untuk 16 proton metilen, sebuah multiplet pada 1,68 ppm untuk 2 proton metin, dan sebuah multiplet yang simetris dengan 8 garis pada 4,22

untuk 4 proton ($2 \times \text{OCH}_2$) yang menunjukkan adanya sistem $-\text{OCH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ dalam molekul. Hal ini didukung oleh percobaan *decoupling*. Iradiasi resonansi pada δ 1,68 ppm untuk proton tersier rantai samping mempengaruhi frekuensi pada 4,22 ppm untuk gugus $-\text{O}-\text{CH}_2-$, yang mendukung adanya sistem $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-$ dalam molekul. Kemudian, iradiasi sinyal pada 1,3 dan 1,4 ppm masing-masing untuk gugus metilen, mempengaruhi sinyal pada δ 1,68 ppm, yang mendukung adanya sistem $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2)_2-$ dalam molekul.

Sesuai dengan pengamatan terdahulu mengenai ftalat (Tou, 1970), spektrum massa bis(2-etilheksil)ftalat (III) tidak menunjukkan puncak ion molekul. Ion fragmen pada m/z 279 disebabkan oleh hilangnya salah satu rantai samping diikuti oleh perpindahan hidrogen, dan puncak pada m/z 167 menunjukkan penyingkiran gugus alkil kedua diikuti pula oleh perpindahan hidrogen. Sementara itu, fragmen pada m/z 149 menunjukkan spesies anhidrida ftalat yang terprotonasi. Adapun fragmen lainnya pada m/z 113, 71, dan 57 mewakili fragmentasi rantai samping.

Oleh karena molekul simetris, bis(2-etilheksil)ftalat (III), $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$, memperlihatkan 12 sinyal pada spektrum ^{13}C -NMR, yakni 2 sinyal untuk karbon metil pada δ 11,0 dan 14,0 ppm, 5 karbon metilen pada 23,0; 23,7; 28,9; 30,3; termasuk $-\text{O}-\text{CH}_2-$ pada 68,1 ppm, 3 karbon metin pada 38,7 (CH rantai samping), 128,8 dan 130,9 (aromatik), serta 2 karbon kuartemer pada 132,4 (aromatik) dan 167,8 (C=O) ppm.



(III)

Dilaporkan bahwa eritrodiol 3-asetat (I) telah juga ditemukan pada beberapa tanaman, yakni *Machaerium incorruptibile* (Leguminosae) (Alves, 1966), *Faradaya splendida* (Verbenaceae) (Eade, 1974), dan *Alnus japonica* (Betulaceae) (Nomura, 1981). Adapun penemuan sekarang ini adalah yang pertama dari tanaman Lauraceae.

Telah dilaporkan pula bahwa turunan ftalat ditemukan juga pada beberapa tanaman lain, yakni *Pandanus odoratissimus* (Pandanaceae) (Dhingra, 1954), *Cryptotaenia canadensis* (Hayashi, 1967), *Eucalyptus punctata* (Myrtaceae) (Proenca Da Cunha, 1966), dan *Cryptocarya amygdalina* (Lauraceae) (Manandhar, 1979). Oleh karena itu, penemuan bis(2-etilheksil)ftalat (III) yang belum dikenal sebelumnya dan sejenis dengan bis(2-n-propilpentil)ftalat yang berasal dari suatu spesies Lauraceae lain *Cryptocarya amygdalina*, merupakan hal yang sangat menarik.

4. KESIMPULAN

Kandungan kimia *Litsea elliptica* Bl. (Lauraceae), suatu tanaman yang terdapat di Indonesia dan belum pernah diteliti, telah dipelajari. Berdasarkan data spektroskopi, ditarik kesimpulan bahwa tanaman *Litsea elliptica* Bl. (Lauraceae) mengandung suatu senyawa triterpen turunan oleanan, yakni olean-12-en-3,28-diol-3-asetat atau eritrodiol 3-asetat (I), dan suatu senyawa turunan ftalat, yakni bis(2-etilheksil)ftalat (III).

Walaupun eritrodiol 3-asetat (I) telah pernah ditemukan pada beberapa jenis tanaman, penemuan sekarang ini adalah yang pertama untuk suku Lauraceae. Dalam pada itu, senyawa bis(2-etilheksil)ftalat (III) belum pernah dikenal sebagai senyawa alami. Tambahan pula, penemuan bis(2-etilheksil)ftalat (III) dalam penelitian sekarang ini sangat menarik, bila dikaitkan dengan penemuan suatu senyawa sejenis, yakni bis(2-n-propilpentil)ftalat, dari tanaman Lauraceae lain, *Cryptocarya amygdalina*.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih diucapkan kepada Lembaga Penelitian, Institut Teknologi Bandung, yang telah menyediakan dana yang bersumber dari dana OPF-ITB tahun anggaran 1990/1991 untuk penelitian ini. Terima kasih diucapkan pula kepada Professor J.R. Cannon dan Dr. Lindsay Byrne dari Network for the Chemistry of Biologically Important Natural Products untuk analisis spektroskopi di University of Western Australia.

KEPUSTAKAAN

- 1 Achmad, S.A., Hakim, E.H., Makmur, L., Rizal, H., dan Zamri, A. (1990a). *Proceedings ITB*, 23(1), 1.

2. Achmad, S.A., Hakim, E.H., Herlina, F., Makmur, L., dan Widarti, S. (1990b). *Proceedings ITB*, **23**(2/3), 39.
3. Achmad, S.A., Hakim, E.H., dan Makmur, L. (1990c). Untuk laporan pendahuluan lihat makalah kongres pada "International Congress on Traditional Medicine and Medicinal Plants", Denpasar, Bali, Indonesia, Oktober 5-17, 1990.
4. Alves, H.M., Arndt, V.H., Ollis, W.D., Eyton, W.B., Gottlieb, O.R., dan Magalhaes, M.T. (1966). *Phytochemistry*, **5**, 1327.
5. Budzikiewicz, H., Wilson, .M., dan Djerassi, C. (1963). *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 13688.
6. Cole, A.R.N. dan Thornton, D.W. (1957). *J. Chem. Soc.*, **79**, 1332.
7. Dhingra, S.N., Dhingra, D.R., dan Gupta, G.N. (1954). *Perfumery Essent. Oil Rec.*, **45**, 19. ,
8. Eade, R.A., Harper, P., dan Simes, J.J.H. (1974). *Aust. J. Chem.*, **27**, 2289.
9. Hakim, E.H. dan Achmad, S.A. (1991). *ACJC Chem. Res. Comm.*, **1**(1), 3.
10. Hayashi, S., Asakawa, Y., Ishida, T., dan Matsuura, T. (1967). *Tetrahedron Lett.*, 5061. ,
11. Kostermans, A.J.J.H. (1970). *Reinwardtia*, **8**, 23.
12. Makmur, L., Hakim, E.H., dan Achmad, S.A. (1991). "Ilmu Kimia Tanaman *Litsea elliptica*", *Laporan Penelitian No. 10943191*, Lembaga Penelitian ITB.
13. Nomura, M., Tokoroyama, T., dan Kubota, T. (1981). *Phytochemistry*, **20**, 1097.
14. Proenca Da Cunha, A. (1966). *Garcia Orla*, **14**, 411.
15. Tou, J.C. (1970). *Analyt. Chem.*, **42**, 381.
16. Zamri, A., Rizal, H., Achmad, S.A., Hakim, E.H., dan Makmur, L. (1990). *ACGC Chem. Res. Comm.* (Telah dikirim untuk publikasi).