

**PRENIL KUMARIN DARI KULIT BATANG *CALOPHYLLUM SOULATTRI* BURM. f  
(Clusiaceae)**

**Jamilah, M. Hanafi.**

Pusat Penelitian Kimia –LIPI

Kawasan PUSPIPTEK. Serpong. Tangerang 15314, Email : [jamilahabbas@yahoo.com](mailto:jamilahabbas@yahoo.com)

**Abstrak**

Satu senyawa baru prenil kumarin telah berhasil diisolasi dari kulit batang *Calophyllum soulatri* Burm f. dengan dua gugus isoprenil terikat pada C-20 & C-21 satu gugus isopropil terikat pada inti kumarin (pada C-4) satu gugus isobutiril terikat pada inti kumarin (pada C11) serta tiga gugus hidroksi terikat pada C-5, C-8 dan C-9 Struktur ditentukan dengan LC-MS, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, NMR 2D (HMBC, HMQC, DEEP dan COSY). Senyawa baru yang didapat dengan nama 5,7,9 - trihidroksi-20,21-diisoprenil-4-propil,1-isobutiril kumarin (LIPI KUMARIN)

Kata kunci : *Calophyllum soulatri* Burm f, santon, isoprenil, isopropil isobutiril, kumarin, 5,7,9-trihidroksi-20,21-diisoprenil-4-propil, 11-isobutiril kumarin (*LIPI KUMARIN*)

**PENDAHULUAN**

Genus *Calophyllum* termasuk dalam famili Guttiferae (Clusiaceae), mempunyai dua sub familia yaitu sub familia *Mammea* dan *Menusa*. *Calophyllum* yang telah diteliti menunjukkan bahwa *Calophyllum* mengandung banyak senyawa santon, kumarin, biflavonoid, benzofenon dan neoflavonoid, senyawa-senyawa tersebut mempunyai aktivitas antiinflamasi, antifungi, antihypoglycaemic, antiplatelet (Linuma M, 1996), Tumbuhan *Calophyllum* tersebar luas di hutan tropis dan subtropis (Linuma M, 1996, 1997). Oleoresin dari kulit batang *C. inoplyllum* digunakan sebagai obat luka (cicatrison). Beberapa peneliti terdahulu diantaranya Dharmaratne 1996, Linuma 1994 dan Yimjo 2004, telah berhasil mengisolasi beberapa senyawa santon diantaranya kalosanton dan kazoleysanton yang mempunyai aktivitas sebagai antibakteri dan anti tumor. Senyawa santon lainnya mempunyai aktivitas sebagai antikanker.

Senyawa kolin mempunyai aktivitas sebagai asetiltransferase dan juga dapat menghambat lipid peroksidase. Yimjo (2004) telah berhasil mengisolasi beberapa senyawa kumarin yang mempunyai aktivitas sebagai antikanker dan antibakteri diantaranya kalaustralin, kalofiloida, inofillum C dan inofillum E. Senyawa santon dari *Calophyllum* biasanya mengandung gugus substitusi oksigen dan isoprenil, dalam penelitian ini berhasil diisolasi senyawa kumarin yang mempunyai gugus substitusi isoprenil, isopropil dan isobutiril.

**KLASIFIKASI TUMBUHAN CALOPHYLLUM**

Devisi : Spermatophyta  
Anak devisi : Angiospermae  
Kelas : Dicotyledoneae  
Anak kelas : Archichlamydeae  
Bangsa : Guttiferales

Famili : Guttiferae (Clusiaceae)  
Marga/ Genus : *Calophyllum*  
Spesies : *C. soulatri* Burm. f

Di Indonesia spesies *C. soulatri* Burm f dikenal dengan nama bintangur, di Malaysia dinamakan bintangur bunut, di Philipina disebut bintanghol sibat dan di Thailand dinamakan tangan baiyai.

**Morfologi tumbuhan *C. soulatri* Burm f.**

Tumbuhan *C. soulatri* Burm f tingginya mencapai 20-30 m, diameter 50-60 cm, dengan batang lurus seperti pohon pinang, kayunya berserat panjang, kusut, liat dan sangat lentur, tangkai bunga panjang 1-2 cm dan tidak mempunyai corolla, filamen berwarna putih atau kuning.

*C. soulatri* Burm f tersebar di beberapa tempat misalnya Jawa Barat, Jawa Tengah dan dapat tumbuh didataran rendah dan lereng gunung sampai ketinggian 1700 m di atas permukaan laut. Di beberapa tempat lainnya sangat jarang ditemukan, bila ditemukan diameter batangnya sangat kecil. *C. soulatri* Burm f juga mempunyai reputasi sebagai obat gonorea, sembelit (konstipasi), demam panas (puerperal), ambaien (hemoroid), dan kencing batu (Soerianaga & Lemmens, 1994). Dalam penelitian ini tumbuhan *C. soulatri* yang di pakai tumbuh di daerah rawa dengan besar tinggi 20 m.

**METODE PENELITIAN**

**Umum**

Peralatan yang digunakan untuk elusidasi struktur terdiri dari <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 1D, 2D tipe JNM-ECA-400 merek Jeol 500 MHz, pelarut CDCl<sub>3</sub> dengan  $\delta$  (ppm). LC-MS merek Mariner Biored (70 eV). FTIR tipe Prestige 21 merek Shimadzu, pelet dibuat dengan menggunakan bubuk KBr, UV-VIS

merek Hitachi model 2000 U dengan pelarut MeOH. Fisher Scientific serial 903N 0056 digunakan untuk menentukan titik leleh. Penampak noda digunakan reagen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dalam metanol dan untuk menuntukan adanya gugus OH dalam senyawa kumarin digunakan reagen FeCl<sub>3</sub> dalam MeOH yang ditunjukkan dengan timbulnya warna biru.

### Tumbuhan

Bagian tumbuhan yang diteliti adalah kulit batang, yang dikoleksi dari Papua, Jayapura. Tumbuhan di determinasi di Herbarium – LIPI oleh Bapak Ismail Rahman.

### Maserasi dan Isolasi

Sebanyak 1 kg kulit batang yang sudah dikeringkan, dihaluskan dan diayak, dimaserasi dengan metanol lalu dipartisi dengan *n*-heksana, diklorometana dan etil asetat, masing-masing pelarut diuapkan sehingga didapat fraksi *n*-heksana (38 gr rendemen 3,8%), diklorometana (20 gr, rendemen 2%) dan etil asetat (25 gr rendemen 2,5%). Selanjutnya fraksi etil asetat dipisahkan dengan kolom kromatografi dengan fasa diam silika dan fasa gerak berupa campuran *n*-heksana – etil asetat dengan kepolaran yang dinaikkan secara bertahap, hasil kolom dipantau dengan TLC, fraksi yang sama digabung, lalu dipisahkan kembali dengan kolom kromatografi, senyawa yang didapat direkristalisasi dengan menggunakan beberapa pelarut, sehingga didapat senyawa baru kumarin. Kristal yang didapat dianalisa dengan LC-MS untuk menentukan BM dan melihat kemurnian senyawa yang didapat. Bila hasil LC-MS menunjukkan bahwa senyawa yang didapat sudah murni maka dilanjutkan elusidasi struktur dengan menggunakan NMR 1D dan 2D, IR dan UV-VIS dan IR.

### Uji aktivitas antioksidan

Uji aktivitas antioksidan dilakukan dengan menggunakan reagen 1,1-diprenyl-2-picrylhydrazyl dengan konsentrasi sampel awal 1000 ppm (2 mg/2mL). Untuk uji antioksidan, konsentrasi sampel dibuat menjadi 10, 25, 50 dan 100 ppm dalam metanol setelah ditambahkan DPPH, selanjutnya diinkubasi pada suhu 37°C selama 30 menit. Efek hambatan senyawa kumarin terhadap radikal bebas 1,1-diprenyl-2-picrylhydrazyl dapat diamati dengan perubahan warna 1,1-diprenyl-2-picrylhydrazyl dari violet menjadi kuning. Bila senyawa yang diuji aktif sebagai antioksidan timbul perubahan warna menjadi kuning, Ini menunjukkan terjadinya penangkapan radikal

bebas oleh senyawa kumarin yang diuji (Hanato 1998).

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Senyawa baru kumarin memberikan reaksi positif dengan reagen FeCl<sub>3</sub> dalam metanol karena ada gugus OH, spot berwarna biru. Dengan Mass spektrometer memperlihatkan molekul ion (M + 1)<sup>+</sup> pada m/z 505,24, ini menunjukkan bahwa senyawa kumarin mempunyai BM 504,24 dengan struktur molekul C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>O<sub>8</sub>. Spektrum IR menggambarkan adanya OH bebas pada ( $\nu_{\text{maks}}$  3460 cm<sup>-1</sup>) dan gugus OH yang berkonyugasi dengan gugus karbonil pada ( $\nu_{\text{maks}}$  3290 cm<sup>-1</sup>), adanya gugus karbonil ditunjukkan dengan bilangan gelombang ( $\nu_{\text{maks}}$  1645 cm<sup>-1</sup>), serta adanya cincin aromatik pada ( $\nu_{\text{maks}}$  1620, 1585 cm<sup>-1</sup>), Ini mendukung bahwa senyawa yang didapat mempunyai inti kumarin dengan dua gugus OH bebas dan satu gugus OH yang berkonyugasi dengan C=O.

Dari spektrum UV-VIS dan spektrum NMR-2D menggambarkan senyawa baru kumarin yang didapat mengandung substitusi pada C-4, C-11 yaitu satu gugus propil terikat pada C-4, satu gugus isobutiril terikat pada C-11 dan satu gugus hidroksi terikat pada inti kumarin yaitu pada C-5, dan dua gugus isoprenil terikat pada C-20 dan C-21.

Satu cincin kromen terikat pada posisi C5a-C10, dua gugus hidroksi terikat pada inti kromen yaitu pada C-7 dan C-9, dan adanya gugus C=O pada posisi C-8 yang juga dapat membentuk ikatan hidrogen dengan OH, sehingga senyawa baru yang didapat diberi nama 5,7,9-trihidroksi-20,21-diisoprenil-4-propil,11-isobutiril kumarin (LIPI KUMARIN).

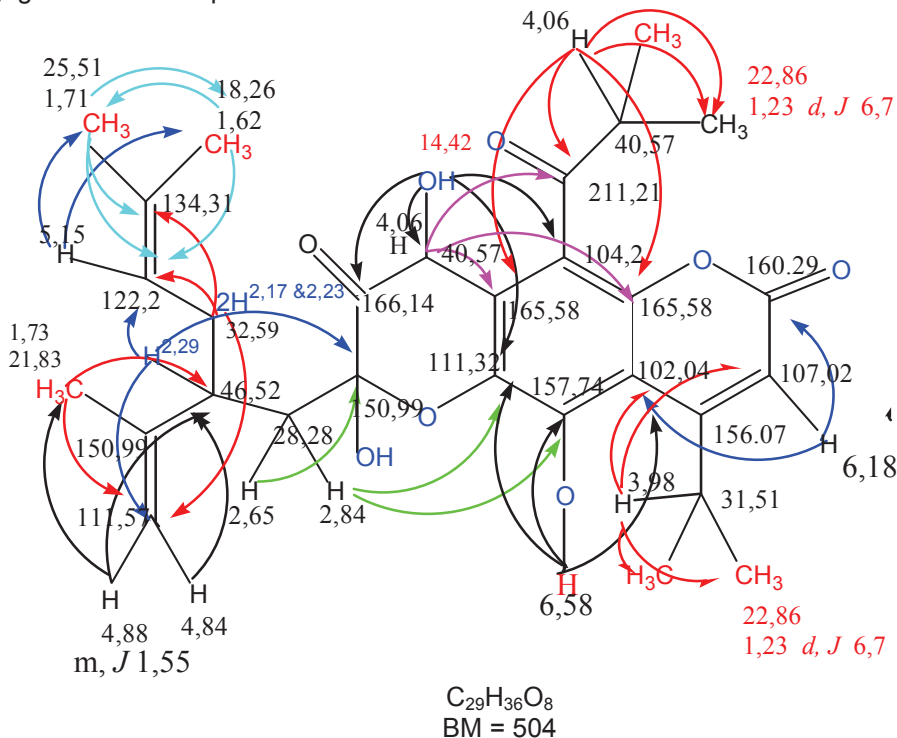
Data <sup>1</sup>H-NMR menunjukkan adanya satu proton siglet pada  $\delta_{\text{H}}$  6,18 ppm yang spesifik terikat pada C-3 pada inti kumarin, ini dibuktikan oleh data HMBC dengan adanya korelasi proron  $\delta_{\text{H}}$  6,18 ppm dengan karbon  $\delta_{\text{C}}$  160,29 (C-2),  $\delta_{\text{C}}$  102,04(C-4a) dan  $\delta_{\text{C}}$  157,74 (C-5) dan  $\delta_{\text{C}}$  31,51(C-13)..

Data HMBC menunjukkan ada satu gugus OH ( $\delta_{\text{H}}$  6,58) terikat pada C-5 inti kumarin, dibuktikan oleh data HMBC dengan adanya korelasi proron  $\delta_{\text{H}}$  6,58 ppm dengan karbon 102,04 (C-4a),  $\delta_{\text{C}}$  157,74 (C-5) dan  $\delta_{\text{C}}$  111,32 (C-5a). Satu gugus OH ( $\delta_{\text{H}}$  14,42) terikat pada C-9 yang membentuk ikatan hidrogen dengan gugus C=O inti kumarin, dibuktikan oleh data HMBC, dengan adanya korelasi proron  $\delta_{\text{H}}$  14,42 ppm dengan karbon 104,02 (C-11),  $\delta_{\text{C}}$  111,32 (C-5a) dan  $\delta_{\text{C}}$  166,14 (C-8) dan satu gugus OH juga terikat pada C-7 yang juga dapat membentuk ikatan

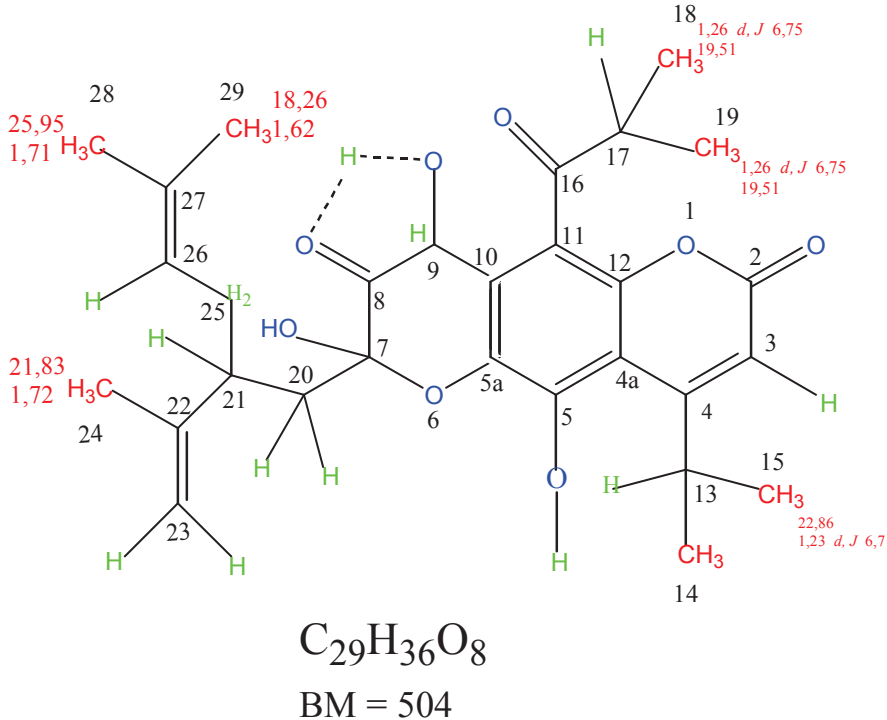
hidrogen dengan gugus C=O pada C-8, sehingga protonnya juga pada 14,43 ppm .

Adanya substitusi gugus isoropil pada C-4 inti kumarin dibuktikan oleh data HMBC yaitu adanya korelasi antara proton  $\delta_H$  3,98 ppm dengan karbon inti kumarin C102,04 ppm (C-4a), C-107,02 ppm (C-3). Adanya sustitusi gugus isobutiril pada C-11 inti

kumarin dibuktikan oleh data HMBC yaitu adanya korelasi antara proton  $\delta_H$  4,06 ppm dengan karbon  $\delta_C$  165,58 ppm (C-12), proton  $\delta_H$  3,98 ppm juga berkorelasi dengan  $\delta_C$  211,21 (C-16) dan  $\delta_C$  19,51 (C-18). Struktur senyawa baru kumarin yang diperoleh disimpulkan pada Gambar 2



Gambar 1. Korelasi proton dan karbon senyawa baru kumarin (LIPI KUMARIN) dari data HMBC.



Gambar 2. Struktur senyawa baru dari *C. soulattri* Burm.f

Tabel 1. Data Pergeseran kimia proton dan karbon senyawa baru kumarin (LIPI KUMARIN)

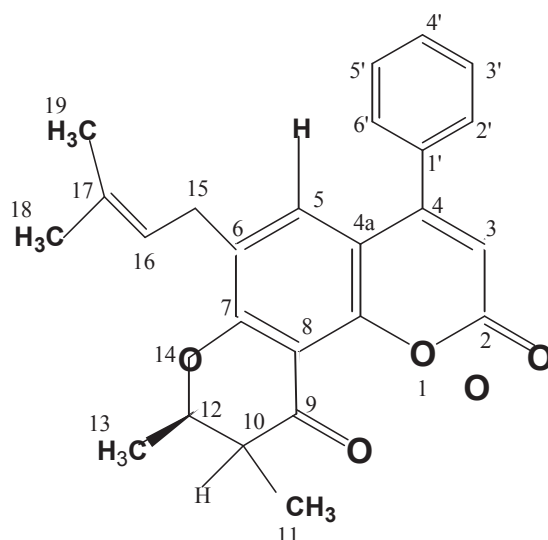
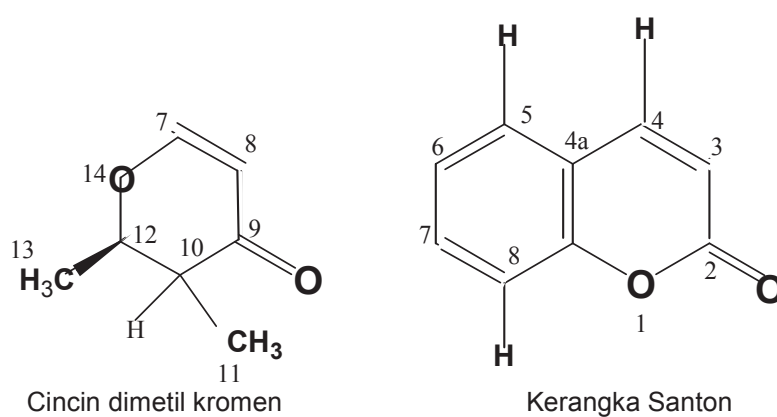
C	<sup>13</sup> C-NMR	<sup>1</sup> H-NMR	HMBC H→C
1	O	-	
2	160,29 (C=O)	-	
3	107,02 (CH)	6,18 (s)	C-2, C-4a, C-5, dan C-13
4	156,07 (C)	-	
4a	102,04 (C)	-	
5	157,74 (C-OH)	6,58 (s)	C-4a, C-5 dan C-5a.
5a	111,32 (C)		
6-O	O	-	
7	150,99 (C-OH)	14,42 (s)	
8	166,14 (C=O)		
9	40,57 (C-H)	4,06 ( <i>m</i> , <i>J</i> = 6,75))	C-11; C-5a & C-8
10	165,58 (C)	-	
11	104,2 (C)	-	
12	165,58 (C)	-	
13	31,51 (C-H)	3,98 ( <i>m</i> , <i>J</i> = 6,7 & 6,75)	C-4a & C-3,C- 12
14	22,86 (CH <sub>3</sub> )	1,23 ( <i>d</i> , <i>J</i> = 6,7)	
15	22,86 (CH <sub>3</sub> )	1,23 ( <i>d</i> , <i>J</i> = 6,7)	
16	122,21 (C=O)	-	
17	40,57 (C-H)	4,06 ( <i>m</i> , <i>J</i> = 6,75)	C-10, C-12
18	19,51 (CH <sub>3</sub> )	1,26 ( <i>d</i> , <i>J</i> = 6,75)	
19	22,86 (CH <sub>3</sub> )	1,23 ( <i>d</i> , <i>J</i> = 6,70)	
20	28,28 (CH <sub>2</sub> )	2,65 & 2,84 ( <i>dd</i> , <i>J</i> = 8,55 & 14,85)	C-5, C-5a dan C-7
21	46,52 (C-H)	2,29 ( <i>m</i> , <i>J</i> = 4,9)	C-7, C-23 dan C-26
22	150,99 (C)	-	
23	111,57 (C)	4,84 & 4,88 ( <i>m</i> , <i>J</i> = 1,55)	C-21 dan C-24
24	21,83 (CH <sub>3</sub> )	1,73 (s)	C-21 dan C-23
25	32,59 (CH <sub>2</sub> )	2,17 & 2,23( <i>dd</i> . <i>J</i> =7,35&7,30)	C-23,C-26 dan C-27
26	122,2 (C-H)	5,1`3 ( <i>t</i> , <i>J</i> = 6,75)	C-28 dan C-29
27	134,31 (C)		
28	25,51 (CH <sub>3</sub> )	1,71 (s)	C-26,C-27&C- 29
29	18,26 (CH <sub>3</sub> )	1,62 (s)	C-26, C-27 dan C-28

Senyawa baru kumarin yang didapat mempunyai tujuh buah gugus metil yaitu pada pergeseran kimia  $\delta_c$  18.26 (1 buah CH<sub>3</sub>); 19.51(2 buah CH<sub>3</sub> *d*, *J* 6,75); 21.83(1 buah CH<sub>3</sub>); 22.87 (2 buah CH<sub>3</sub>, *d*, *J* 6,7); 25.95 (1 buah CH<sub>3</sub>). Ini sesuai dengan <sup>1</sup>H-NMR dengan adanya pergeseran kimia proton metil pada  $\delta_H$  1,23 (2 Me, *d*, *J* = 6.7).; 1,26 (2 Me, *d*, *J* = 6.75); 1.62. (1 Me, *s*), ppm; 1.71 (1 Me, *s*), dan 1.73. (1 Me, *s*) ppm,

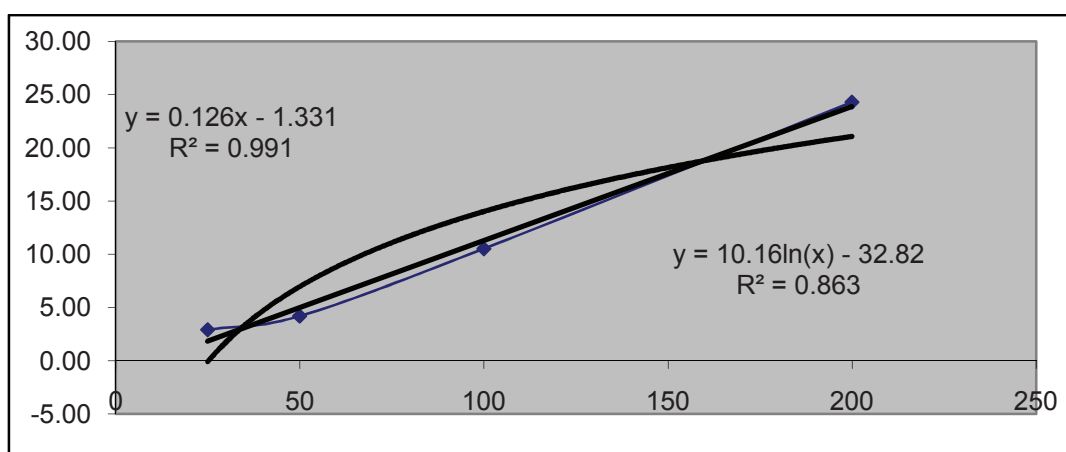
Sedangkan senyawa brasimarin C (termasuk senyawa kumarin) yang didapat oleh Chihiro Ito hanya mempunyai satu gugus isoprenil pada C-6 dan satu substitusi

fenil pada C-4 dan juga mempunyai satu gugus kromen yang terikat pada (C-7, -C-8), serta mempunyai empat gugus metil. Pola spektrum UV senyawa kumarin yang didapat mirip dengan kumarin yang didapat oleh Chihiro Ito, dengan serapan maksimum pada  $\lambda_{maks}$  228; 286; 324 nm (Chihiro Ito 2003). Struktur senyawa kumarin yang diperoleh Chihiro Ito seperti dalam Gambar 3.

Aktivitas anti oksidan senyawa baru kumarin (IC<sub>50</sub> = 1,56 ppm) didapat dari kurva absorbansi versus % inhibisi dengan menggunakan Vitamin C dan Quercetin sebagai standar (Gambar 5).

Gambar 3, Struktur senyawa Brasimarina C (termasuk kumarin) dari *C. brasiliense*

Gambar 4. Kerangka kumarin dengan substitusi cincin dimetilkromen



Gambar 5. Kurva absorbansi versus % inhibisi (uji aktivitas antioksidan)

### DAFTAR PUSTAKA

1. Iimuna M., Tosa H., Toriyama. N; Tanaka T; Ito T;; Chelladurant V.1996. Six xanthones from *Calophyllum Austroindicum*. *Phytochemistry* vol 43, No 3, 681-685.
2. Iimuna M., Ito. T; Tosa H; Tanaka T., Miyake .R and Chelladurant. 1997. Prenilated Xanthonoids from *Calophyllum Apetalum*. , *Phytochemistry* vol 46, No 8, 1423-1429.
3. Iimuna M., Tosa H., Tanaka T., Yonemori S. 1994. Two xanthones from root bark of *Calophyllum inophyllum*., *Phytochemistry* vol 35, No 7, 527-532.
4. Dharmaratne H.R.W., Perera D.S.M., Marasinghe G.P.K., Jamie 1999. A chromene acid from *Calophyllum cordato-oblongum*., *Phytochemistry* 15, 111-113.
5. Marie & Yimdjo, Anatole, Azebaze, Augustin E, Nkengfack., Meyer, Bodo, Zacharias. (2004). Antimicrobial and

cytotoxic agents from *Calophyllum inophyllum*. *Phytochemistry*, 65, 2789-2795.

7. Soerianegara, Lemmens. R.H.M.J. 1994. Plant Resources of South- East, Timber trees mayor commercial timbers., Bogor. Indonesia. No 5 (1), 114-132

### TANYA JAWAB

Penanya : Flotentina Maria Titin S (UPI)

#### **Pertanyaan :**

Upaya dalam penemuan senyawa baru dan pengujiannya?

#### **Jawaban :**

1. *Calophyllum* jenis yang diteliti adalah *Calophyllum soulattri* dengan nama daerah adalah nyamplung.
2. Hasil yang didapat bertujuan untuk diperbanyak di kimia (disintesis untuk diproduksi skala semipilot).