

**ILMU KIMIA TANAMAN LAURACEAE INDONESIA:
VI. KRIPTOKARYON DARI *CRYPTOCARYA LAEVIGATA* BL.
(LAURACEAE)**

Sjamsul Arifin Achmad^a, Effend^b, Emilio L. Ghisalbert^b, Euis Holisotan Hakim^a,
Lia Dewi Juliawaty^a, Lukman Makmur^a, dan Allan H. White^b.

SARI

Ekstraksi kulit akar dan kulit batang tanaman *Cryptocarya laevigata* Bl. (Lauraceae) dengan n-heksan menghasilkan suatu calkon yang diidentifikasi sebagai kriptokaryon (I). Struktur senyawa ini ditetapkan berdasarkan data spektroskopi dan analisis kristal sinar-X. Kesimpulan mengenai struktur kriptokaryon (I) mendukung saran peneliti sebelumnya, yang telah merevisi struktur (II) yang pertama kali disarankan. *C. laevigata* adalah spesies kedua anggota suku Lauraceae yang telah ditemukan mengandung kriptokaryon (I). Tambahan pula, kriptokaryon (I) adalah senyawa alam kedua dari jenis flavonoid yang mengandung cincin A yang tereduksi sebagian, yang pernah ditemukan.

ABSTRACT

Extraction of the root and the tree barks of *Cryptocarya laevigata* Bl. (Lauraceae) with n-hexane yielded a chalcone identified as cryptocaryone (I). The structure of this compound had been elucidated based on spectroscopic measurements and X-ray crystal analysis. Conclusions about the structure of cryptocaryone (I) confirm the previous suggestion, which revised the structure (II) suggested earlier. *C. laevigata* is the second species of Lauraceae which contains cryptocaryone (I). Furthermore, cryptocaryone (I) is a second naturally occurring flavonoid containing a reduced A ring system which has so far been isolated.

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

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

1. PENDAHULUAN

Cryptocarya adalah salah satu genus terbesar yang termasuk suku Lauraceae (Kostermans, 1957). Telah dikemukakan pula bahwa genus ini berada pada tingkat evolusi yang paling maju di antara suku Lauraceae (Gottlieb, 1972), yang membawa implikasi terhadap jenis-jenis senyawa kimia yang dikandungnya. Banyak spesies tanaman yang termasuk genus *Cryptocarya* menunjukkan sifat-sifat fisiologis yang menarik, seperti antitumor, antivirus, penenang, dan menghambat perkecambahannya (Collins, 1990; Krmpotic, 1972; Spencer, 1984). Telah dilaporkan pula bahwa ekstrak etanol tanaman *Cryptocarya laevigata*, dan alkaloid kriptoplurin yang dikandungnya, bersifat sitotoksik terhadap tumor saluran pernapasan dan juga bersifat antivirus (Hoffmann, 1978; Farnsworth, 1969). Walaupun tanaman ini sangat potensial, kandungan kimia spesies ini belum sepenuhnya diungkapkan.

Berdasarkan pengetahuan ini, dalam rangka melanjutkan penelitian kami tentang tanaman Indonesia yang termasuk suku Lauraceae (Achmad dkk., 1990a, 1990b, 1991a; Hakim, 1991; Zamri, 1990), telah diselidiki tanaman *Cryptocarya laevigata* Bl. yang terdapat di Indonesia (Achmad dkk, 1990c, 1991b). Suatu calkon yang merupakan komponen utama ekstrak n-heksan kulit akar dan kulit batang *C. laevigata* Bl. telah diisolasi dan diidentifikasi sebagai kriptokaryon (I). Hasil penelitian ini dilaporkan sebagai berikut.

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 75,46 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 *Cryptocarya laevigata* Bl. (Lauraceae) dikumpulkan dari Kebun Raya Cibodas, Jawa Barat. Spesies ini diidentifikasi di Herbarium Bogoriensis, Pusat Penelitian dan Pengembangan Biologi, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia, Bogor.

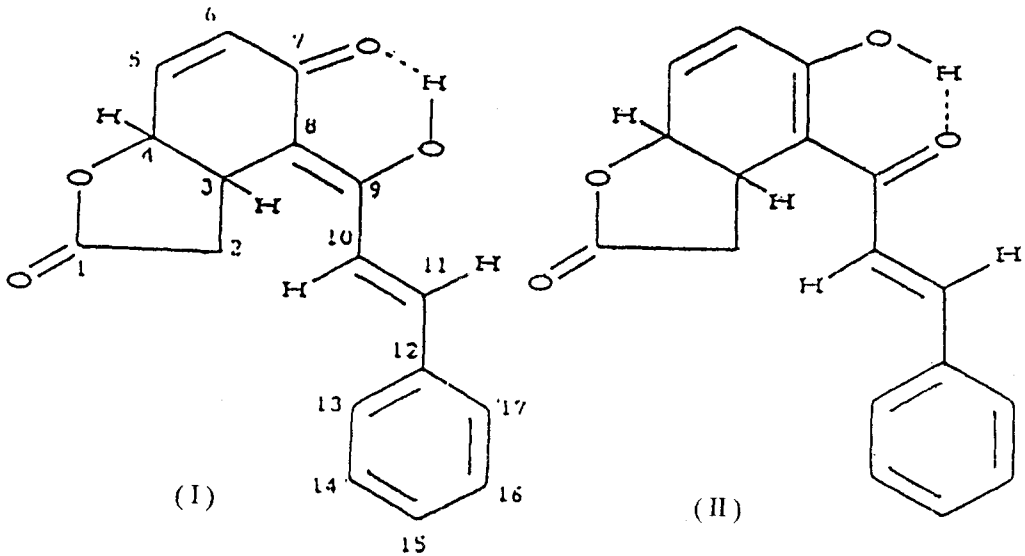
Ekstraksi dan isolasi kriptokaryon (I)

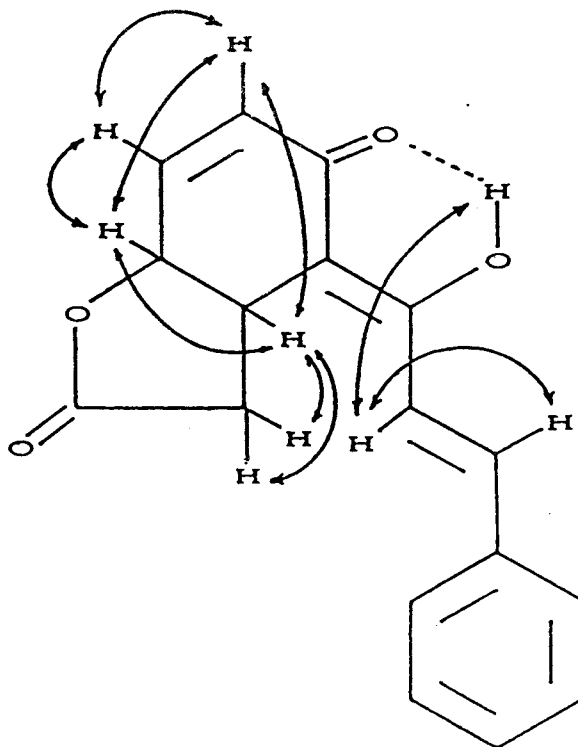
Bahan tanaman yang terdiri dari kulit akar dan kulit batang *Cryptocarya laevigata* secara terpisah dibersihkan dari kotoran, dikeringkan di udara terbuka, dan digiling halus. Serbuk halus yang berasal dari kulit akar (550 g) diperkolasi pada suhu kamar dengan n-heksan. Perkolat yang berwarna kuning, pada penguapan pelarut dengan rotavapor, menghasilkan suatu padatan (5,0 g, 4,6%), dan rekristalisasi dari campuran kloroform-heksan menghasilkan kriptokaryon (I) berupa kristal berwarna kuning jingga berbentuk jarum, t.l. 150-152°C (Govindachari, 1973; 153°C). Ekstraksi serbuk yang berasal dari kulit batang (1,5 kg) dengan cara di atas menghasilkan senyawa yang sama (6,9 g, 4,6 %).

Kriptokaryon (I), $C_{17}H_{14}O_4$, menunjukkan λ_{maks} (MeOH) 236, 241, 287, 386, dan 392 nm (Govindachari, 1973; 273, 243, 287, 385, 396 nm); (MeOH + 5% NaOH) 237, 289, dan 417 nm, $\bar{\nu}_{maks}$ (KBr) 1620 dan 1765 cm^{-1} (Govindachari, 1973; 1643, 1786 cm^{-1}). Spektrum massa, m/z 282 (M^+ , 21%), 233 ($M - CH_2COOH$, 31%), 159 (21), 131 (puncak dasar), 120 (2), 103 (65), 91 (17), 77 (37), 40 (3). Spektrum ^1H-NMR δ ($CDCl_3$): 2,60 dan 2,80 masing-masing (1H, dd, J=10 dan 17 Hz, C-2), 3,99 (1H, m, C-3), 5,47 (1H, m, C-4), 6,19 (1H, dd, J=2 dan 10 Hz, C-6), 6,53 (1H, m, C-5), 6,79 (1H, dd, J=1 dan 15 Hz, C-10), 7,42 (5H, m, ArH), 7,75 (1H, d, J=16 Hz, C-11), 16,0 (1H, d, J=1 Hz, OH) ppm. Percobaan iradiasi memberikan hasil sebagai berikut. Iradiasi resonansi pada δ 5,47 ppm (proton C-4) menyebabkan sinyal pada frekuensi δ 3,99 ppm, (proton C-3), berubah dari multiplet menjadi dublet-dublet; sinyal pada δ 6,53 ppm terintegrasi dari multiplet menjadi dublet; dan sinyal pada δ 6,19 ppm berubah dari dublet-dublet menjadi dublet. Iradiasi sinyal pada δ 3,99 ppm (proton C-3) menyebabkan sinyal pada δ 6,53 ppm berubah dari multiplet menjadi dublet-dublet; sinyal pada δ 2,60 dan 2,80 ppm berubah dari dublet-dublet menjadi dublet; dan sinyal pada δ 5,47 ppm berubah dari multiplet menjadi singlet. Iradiasi sinyal pada δ 6,53 ppm (proton C-5) menyebabkan sinyal pada δ 6,19 ppm berubah dari dublet-dublet menjadi singlet, sedangkan sinyal pada δ 5,47 ppm berubah dari multiplet menjadi dublet-dublet. Selanjutnya, iradiasi sinyal pada δ 6,79 ppm (proton C-10) menyebabkan sinyal pada δ 7,75 ppm berubah dari dublet menjadi singlet, dan sinyal pada δ 16,0 ppm berubah dari dublet menjadi singlet. Akhirnya, iradiasi sinyal pada δ 16,0 ppm (proton OH) menyebabkan sinyal pada δ 6,79 ppm berubah dari dublet-dublet menjadi dublet (Gambar 1). Spektrum $^{13}C-NMR$ ($CDCl_3$) menunjukkan adanya 1 karbon metilen, 9 karbon metin termasuk 2 pasang karbon metin yang setara, dan 5 karbon kuarterner yang dibagikan sebagai berikut: δ 33,7 (C-3), 35,2 (C-2), 76,1 (C-4), 103,3 (C-8), 116,7 (C-10), 128,2 (C-13 & C-17), 129,0 (C-14 & C-16), 130,0 (C-13 & C-17), 130,5 (C-15), 134,7 (C-12), 139,8 (C-5), 142,2 (C-11), 174,0 (C-9), 174,4 (C-1), 185,8 (C-7) ppm. Spektrum COSY heteronuklir H-C menunjukkan korelasi antara sinyal pada δ 6,53 ppm (proton C-5) dengan sinyal pada δ 185,8 ppm (C-7 karbonil), sedangkan sinyal pada δ 7,75 ppm (proton C-11) berkorelasi dengan sinyal pada δ 174,0 ppm (karbon C-9). Adapun hasil analisis sinar-X tercantum pada Gambar 2.

3. PEMBAHASAN

Ekstrak n-heksan kulit akar dan kulit batang *Cryptocarya laevigata* menghasilkan kriptokaryon (I) sebagai satu-satunya komponen utama. Kriptokaryon (I), $C_{17}H_{14}O_4$, M^+ 282, t.l. 150-152°C, menghasilkan spektrum ultraviolet dalam metanol dengan serapan maksimum pada 241 dan 287 nm, untuk sistem sinamoil yang diperpanjang (Ph-CH=CH-CH=CH-CO), 236, 356, dan 404 nm untuk sistem β -diketon yang berenolisasi (-CHOH=CH-CO-), dan dalam suasana basa menunjukkan pergeseran batokromik sebesar 60 nm, yang merupakan ciri sistem flavonoid tersubstitusi pada C-5. Data ultraviolet ini menunjukkan adanya sistem kromofor PH-CH=CH-CHOH=CH-CO yang didukung oleh spektrum inframerah yang menunjukkan serapan pada frekuensi 1620 cm^{-1} . Selanjutnya spektrum inframerah memperlihatkan serapan 765 cm^{-1} untuk cincin aromatik monosubstitusi, 970 cm^{-1} untuk ikatan rangkap *trans* yang mengandung 2 substituen, dan 1765 cm^{-1} untuk sistem γ -lakton.



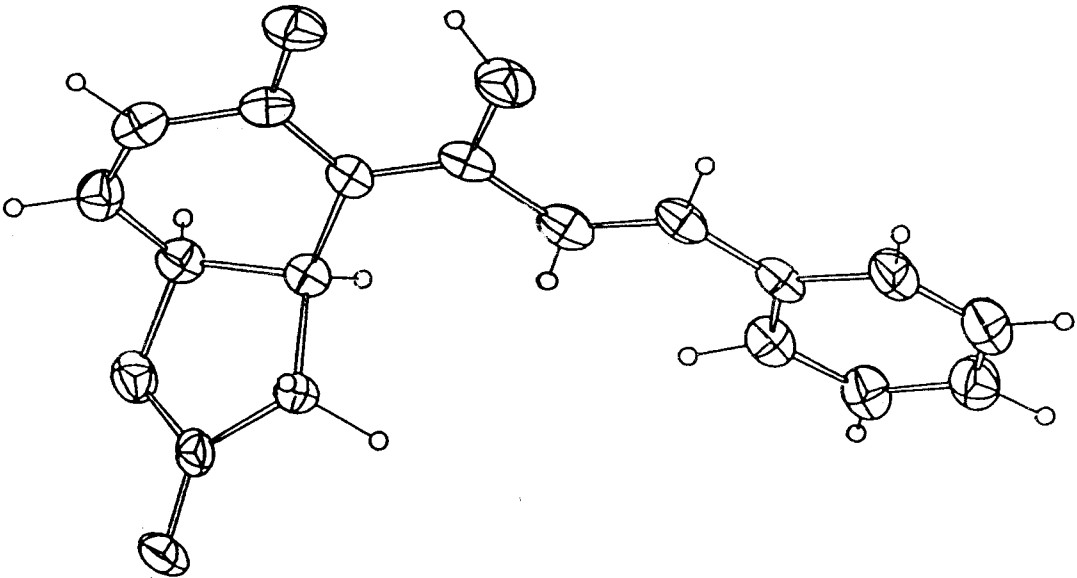


Gambar 1 Percobaan iradiasi kriptokaryon (I)

Spektrum $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, dan hasil-hasil percobaan iradiasi selaras dengan lingkungan proton dan karbon kriptokaryon (I). Spektrum $^1\text{H-NMR}$ menunjukkan resonansi pada δ 5,47 ppm, untuk proton pada C-4 yang mengikat atom oksigen γ -laktone, yang pada iradiasi menyebabkan decoupling terhadap proton vinil pada δ 6,19 dan 6,53 ppm, yang menunjukkan adanya sistem $-\text{CO-O-CH-HC}=\text{CH}-$. Sedangkan, spektrum COSY menunjukkan adanya korelasi antara sinyal pada δ 185,8 ppm untuk atom karbon karbonil (C-7) dengan sinyal proton pada δ 6,53 ppm untuk proton vinil pada C-5, yang menunjukkan adanya sistem keton tak jenuh $-\alpha, \beta$ pada cincin A. Selanjutnya, iradiasi sinyal pada δ 3,99 ppm (proton C-3) menyebabkan sinyal proton metilen pada C-2 berubah dari dublet-dublet menjadi dublet, yang menunjukkan bahwa gugus metilen tersebut terikat pada atom C-3 yang mengikat sebuah proton tunggal, yang menunjukkan pula adanya sistem $\text{HC-CH} - \text{CO-O}$. Kemudian iradiasi sinyal pada δ 16,0 ppm (proton OH) menyebabkan sinyal pada 6,78 ppm (proton vinil pada C-10) berubah dari dublet-dublet menjadi dublet, yang menunjukkan

adanya sistem enol HO-(C9)=(C10) (Gambar 1). Data spektroskopi yang diperoleh sesuai dengan yang dilaporkan sebelumnya oleh Govindachari (1972, 1973) tetapi kesimpulan yang diperoleh menyanggah struktur (II) yang diusulkan oleh peneliti ini. Bukti selanjutnya mengenai struktur kriptokaryon (I) diperoleh dari analisis sinar-X (Gambar 2), yang sesuai dengan yang dilaporkan oleh Maddry dkk. (1985).

Penemuan kriptokaryon (I) dari *Cryptocarya laevigata* belum pernah dilaporkan sebelumnya. Senyawa ini telah ditemukan pula pada suatu spesies lain tanaman Lauraceae, *Cryptocarya bourdilloni* (Govindachari, 1972, 1973), tetapi tidak dikenal pada tanaman lain apapun. Tambahan pula, kriptokaryon (I) adalah satu-satunya flavonoid alam jenis dihidrocalcon, kecuali seroptin (Bohm, 1982), yang mengandung cincin A yang tereduksi sebagian. Memperhatikan struktur kriptokaryon (I) dapat disarankan bahwa secara biogenesis senyawa ini berasal dari satu unit sinamoil ($C_6 - C_3$) yang bergabung dengan empat unit asetil ($4 \times C_2$), berbeda dari kelaziman biogenesis flavonoid. Masalah ini sangat menarik mengingat genus *Cryptocarya* berada pada posisi terdepan dalam tingkat evolusi tanaman Lauraceae.



Gambar 2 Diagram konformasi kriptokaryon (I) berdasarkan analisis sinar-X

4. KESIMPULAN

Kriptokaryon (I) telah ditemukan pada tanaman Indonesia anggota suku Lauraceae, *Cryptocarya laevigata* Bl. dan belum pernah ditemukan dari spesies ini. Struktur senyawa ini, yang ditetapkan berdasarkan data spektroskopi dan analisis kristal sinar-X, sesuai dengan yang disarankan oleh peneliti terakhir, dan merevisi struktur (II) yang disarankan oleh peneliti terdahulu.

Penemuan kriptokaryon (I) dalam penelitian sekarang ini adalah penemuan kedua setelah ditemukan untuk pertama kalinya pada spesies *Cryptocarya bourdilloni*. Hal ini sangat menarik, mengingat kedudukan genus *Cryptocarya* dalam sistematika Lauraceae. Perlu dicatat pula bahwa kriptokaryon (I) adalah satu-satunya flavonoid alam yang mengandung cincin A tereduksi sebagian, kecuali seroptin. Dapat disarankan bahwa, secara biogenesis, kriptokaryon (I) berasal dari satu unit sinamoil dan empat unit asetil.

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 "Network for the Chemistry of Biologically Important Natural Products" untuk analisis spektroskopi dan sinar-X 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., E.H. Hakim, dan Makmur, L. (1990c). Untuk laporan pendahuluan lihat Makalah Kongres, "International Congress on Traditional Medicine and Medicinal Plants", Denpasar, Bali, Indonesia, 15-17 Oktober.
4. Achmad, S.A., Afrizal, Ghisalberti, E.L., Hakim, E.H., dan Makmur, L. (1991a). *Proceedings ITB*, **24**(2/3), 1.
5. Achmad, S.A., Hakim, E.H., dan Makmur, L. (1991b). "Ilmu Kimia Tanaman *Cryptocarya laevigata* Bl. (Lauraceae)", Laporan Penelitian No. 10953191, Lembaga Penelitian ITB.
6. Bohm, B.A. (1982). Dalam "The Flavonoids, Advances in Research", Ed. J.B. Harborne T. Mabry, Chapman and Hall, London, hal. 313.

7. Collins, D.J. (Ed) (1990). "Plants for Medicines", CSIRO, Melbourne, Australia.
8. Farnsworth, N.R., Hart, N.K., Johns, S.R., dan Lambertson, J.A. (1969). *Aust. J. Chem.*, **22**, 1805.,
9. Gottlieb, O.R. (1972). *Phytochemistry*, **11**, 11537.
10. Govindachari, T.R. dan Parthasarathy, P.C. (1972). *Tetrahedron Lett.*, **33**, 3419.
11. Govindachari, T.R., Parthasarathy, P.C., dan Modi, J.D. (1973). *Tetrahedron*, **29**, 3091.
12. Hakim, E.H. dan Achmad, S.A. (1991). *ACJC Chem. Res. Comm.*, **1**(1),3.
13. Hoffmann, J.J., Luzbetak, D.J., Torrance, S.J., dan Cole, J.R. (1978). *Phytochemistry*, **17**, 1448.,
14. Kostermans, A.J.J.H. (1957). *Comm. Forest Res. Inst. Indonesia*, No.57.
15. Krmpotic, E., Farnsworth, N.R., dan Messmer, W.M. (1972). *J. Pharm. Sci.*, **61**, 1508.,
16. Maddry, J.A., Joshi, B.S., Newton, N.G., Pelletier, S.W., dan Pathasarathy, P.C. (1985). *Tetrahedron Lett.*, **26**, 5491.
17. Spencer, G.F., England, R.E., dan Wolf, R.B. (1984). *Phytochemistry*, **23**, 2499; *Chem. Abst.*, **102**, 59308j, (1985).
18. Zamri, A., Rizal, H., Achmad, S.A., Hakim, E.H., dan Makmur, L. (1990). *ACJC Chem. Res. Comm.* (Telah dikirim untuk publikasi).