

## ISOLASI KUMARIN DARI DAUN KULIT MANIS (*Cinnamomum zeylanicum*, G)

Sanusi Ibrahim, Eva Mariana, Dasman

Laboratorium Kimia Organik Sintesis, Jurusan Kimia FMIPA  
Universitas Andalas Padang 25163

### INTISARI

Telah dilakukan isolasi kumarin dari daun kulit manis (*Cinnamomum zeylanicum*, G) dengan metoda maserasi dengan menggunakan metanol sebagai pelarut. Pemisahan komponen dilakukan dengan kromatografi kolom dengan metoda peningkatan kepolaran sedikit demi sedikit.

Senyawa hasil isolasi berupa kristal jarum tidak berwarna dengan titik leleh 247,8 - 249,1 °C yang memberikan noda tunggal dengan berbagai eluen dan intensitas fluorisensnya kuat berwarna hijau kekuningan dengan sinar ultraviolet.

Spektrum ultraviolet hasil isolasi memberikan serapan pada panjang gelombang 266 dan 343 nm dan spektrum inframerah memberikan pita serapan pada 978, 1185, 1356, 1496, 1663, 3405 cm<sup>-1</sup>. Dari data tersebut disarankan bahwa senyawa hasil isolasi merupakan senyawa kumarin, tetapi belum dapat ditentukan strukturnya secara lengkap.

### ABSTRACT

Coumarin has been isolated from *Cinnamomum zeylanicum*, G leaf by maseration using methanol. The separation of component by chromatography with step gradient polarity method.

This coumarin give sharp yellow green flourisence yield, colourles needle crystal, mp. 247.8 - 249.1 °C and one spot by some eluents.

Spectrum UV MeOH 266 and 343 nm and IR <sup>13C</sup> 978, 1185, 1356, 1496, 1609, 1663 and 3405 cm<sup>-1</sup>. From the data is suggested that product of the isolation is coumarin compound, but the complete structure can not determine yet.

### PENDAHULUAN

Kumarin merupakan golongan senyawa fenil propanoid yang memiliki cincin lakton lingkar enam. Kumarin memiliki inti 2H-1-benzopiran -2-on dengan rumus molekul C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> dan struktur seperti gambar berikut (Murray, 1982).

Senyawa kumarin dan turunannya banyak memiliki aktifitas biologis diantaranya dapat menstimulasi pembentukan pigmen kulit, mempengaruhi kerja enzim, antikoagulasi darah, anti mikroba dan menunjukkan aktifitas menghambat efek karsinogen (Syarif, Amir, 1995).

Mengingat cukup banyaknya manfaat senyawa kumarin dan turunannya, maka perlu dilakukan isolasi senyawa kumarin dari tumbuhan, khususnya dari daun kulit manis. Berdasarkan uji pendahuluan yang dilakukan dengan kromatografi lapisan tipis dan pengukuran noda dengan ultraviolet memberikan flourisensi yang berwarna hijau kekuningan. Setelah dioleskan larutan NaOH flourisensi meningkat. Ini menunjukkan bahwa daun kulit manis positif mengandung kumarin.

Kandungan senyawa kimia daun kulit manis yang telah diteliti Nath (1996) adalah damar, perekat, dan jenis insektisida

cinnzelanin dan cinnzelanol, cinnamaldehid, benzil benzoat dan felandren. Penelitian kandungan kumarin terhadap daun kulit manis belum ditemukan dalam literatur.

## METODOLOGI

Bahan yang digunakan adalah metanol, n-heksana, etil asetat, kloroform, NaOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, uap I<sub>2</sub>, silika gel 60 untuk kromatografi kolom, dan plat aluminium kromatografi lapis tipis FG 254.

### *Uji Pendahuluan Kumarin*

Untuk mengidentifikasi kumarin dari daun kulit manis, 5 gram tumbuhan contoh dimerasi masing-masingnya dengan n-heksana dan metanol selama 3 hari. Setelah disaring, filtrat dikromatografi lapisan tipiskan dan noda diungkapkan dengan lampu ultraviolet. Kemudian disemprot dengan NaOH 10 % dalam metanol. Amati flourisensinya dan adanya flourisensi merupakan indikasi adanya kumarin.

### *Ekstraksi dan Pemurnian Kumarin*

Daun kulit manis kering yang telah dihaluskan sebanyak 1 kg direndam dengan pelarut n-heksana selama 3 hari. Untuk penyempurnaan ekstraksi dihomogenkan dengan pulsatronsonic. Hasil maserasi disaring dan ulangi maserasi sebanyak 3 kali dengan cara ampas dari maserasi diatas direndam kembali dengan metanol selama 3 hari dan dihomogenkan dengan pulsatronsonic. Maserasi juga dilakukan beberapa kali sampai uji negatif terhadap kumarin. Semua filtrat metanol digabungkan dan dipekatkan dengan rotary evaporator.

Filtrat metanol hasil pemekatan difraksinasi dengan n-heksana, dimana sebelumnya fraksi metanol ditambah dengan air untuk meningkatkan kepolarannya. Hasil fraksinasi diuji kumarinnya. Pada fraksi metanol positif adanya kumarin, maka dipekatkan lagi sampai berupa gum.

Untuk mengetahui jumlah komponen yang ada dalam ekstrak pekat, dilakukan pemantauan dengan menggunakan kromatografi lapis tipis. Plat yang telah diaktifkan dalam oven ditotolkan dengan ekstrak dan biarkan kering di udara terbuka. Kemudian masukkan ke dalam wadah yang berisi eluen. Noda dilihat dengan lampu ultraviolet dengan panjang gelombang 365 nm. Untuk memperjelas noda dari kumarin, plat kromatografi lapis tipis disemprot dengan NaOH 10 % dalam metanol, kemudian plat dilihat kembali dibawah lampu ultraviolet. Adanya kumarin ditandai dengan terdapatnya fluorisensi yang berwarna hijau kekuningan. Perlakuan di atas diulangi dengan berbagai eluen yang bertujuan untuk mendapatkan eluen yang baik untuk pemisahan komponen yang terkandung.

Untuk fraksinasi lanjutan dilakukan dengan kolom kromatografi dengan silika gel sebagai fasa diamurnya. Silika gel sebanyak 40 gram dibuat menjadi bubur dengan pelarut n-heksan diaduk sampai didapat campuran yang homogen. Sampel yang dikolom sebanyak 1 gram. Pada kromatografi kolom ini sistem elusi yang digunakan adalah peningkatan kepolaran secara bertahap (step gradient polarity). Eluen yang digunakan n-heksan; n-heksan : etil asetat; etil asetat : metanol; dan metanol.

Hasil kromatografi kolom ditampung dengan tabung reaksi masing-masing 20 ml dengan kecepatan 20 tetes permenit. Selanjutnya dimonitor dengan kromatografi lapisan tipis dengan eluen etil asetat : metanol. Fraksi yang memberikan noda dengan harga Rf yang sama digabungkan.

Fraksi yang mengandung kumarin diuapkan pelarutnya dan jika berbentuk kristal, dilakukan kembali rekristalisasi. Rekristalisasi dilakukan dengan etil asetat. Hasil rekristalisasi dimonitor dengan kromatografi lapis tipis menggunakan berbagai eluen untuk mengetahui kemurnian dari senyawa kumarin. Kristal yang didapat diuapkan pelarutnya dan disimpan dalam desikator.

### Karakterisasi Kumarin

Titik leleh kristal ditentukan dengan alat melting point apparatus galencamp. Kristal dimasukkan dalam pipa kapiler dan ditempatkan pada alat yang tersedia. Catat suhu disaat kristal mulai meleleh sampai semua kristal habis meleleh.

Spektrum UV dari kristal ditentukan dengan menggunakan alat spektroskopi UV visible secoman-S 1000. Kristal 0,1 mg dilarutkan dalam metanol p.a., masukkan dalam kuvet khusus untuk alat spektroskopi UV dan tentukan serapan maksimumnya pada panjang gelombang 200-400 nm. Pengukuran spektrum inframerah menggunakan alat spektroskopi inframerah Perkin Elmer 1600. Sampel digerus dengan KBr sampai homogen kemudian dijadikan pelet dengan memberikan tekanan tinggi. Pengukuran dilakukan pada rentang angka gelombang 400-4000 cm<sup>-1</sup>.

### HASIL DAN DISKUSI

Uji pendahuluan terhadap adanya kumarin dari daun kulit manis memberikan fluorisensi yang kuat, dimana fluorisensi berwarna hijau kekuningan jika disinari ultraviolet 365 nm. Ini menunjukkan adanya kumarin (Murray, 1982). Hasil kromatografi kolom memberikan beberapa fraksi. Salah satu fraksi yang punya noda tunggal, dan setelah pelarut diuapkan didapat kristal 180 mg. Selanjutnya dilakukan rekristalisasi dan didapat kristal murni 400 mg dengan titik leleh 247,8-249,1 °C. Hasil kromatografi lapisan tipis memberikan Rf 0,10 dengan eluen heksan : etil asetat (7 : 3) dan Rf 0,38 dengan eluen etil asetat : metanol (1 : 1).

Karakterisasi senyawa hasil isolasi dengan spektrum ultraviolet memberikan serapan pada panjang gelombang 266 dan 343 nm yang menyatakan senyawa isolasi memiliki ikatan rangkap berkonjugasi. Jika dibandingkan dengan spektrum ultraviolet kumarin sederhana yang menyerap pada panjang gelombang 274 dan 312 nm, terjadi pergeseran. Hal ini disebabkan karena adanya perpanjangan sistem terkonjugasi atau sistem

terkonjugasi disubstitusikan dengan berbagai gugus.

Data spektrum inframerah senyawa hasil isolasi memberikan petunjuk adanya gugus karbonil yaitu adanya pita absorpsi pada bilangan gelombang 1663 cm<sup>-1</sup>. Pita ini diduga adanya regang C=O. Namun nilai bergeser dari karbonil yang khas kumarin yaitu pada bilangan gelombang 1700 - 1750 cm<sup>-1</sup>. Hal ini disebabkan karena adanya konjugasi yang menggeser pita ke bilangan gelombang yang lebih kecil. (Creswell, 1982).

Serapan rentangan cincin C=C yang karakteristik untuk senyawa aromatis adalah 1475-1660 cm<sup>-1</sup>. Pada senyawa hasil isolasi memberikan pita serapan pada bilangan gelombang 1496 dan 1609 cm<sup>-1</sup> memberikan indikasi adanya cincin aromatis. Didukung dengan adanya pita serapan pada 978 cm<sup>-1</sup> yang berasal dari vibrasi bengkokan C-H keluar bidang.

Serapan pada 1185 dan 1356 cm<sup>-1</sup> dari senyawa hasil isolasi diduga merupakan vibrasi C(O)-O yang umumnya muncul pada bilangan gelombang 1000 - 1300 cm<sup>-1</sup>. Sedangkan munculnya pita serapan pada 3405 cm<sup>-1</sup> memberikan gambaran bahwa senyawa hasil isolasi mengandung gugus hidroksi.

Dari data spektrum inframerah senyawa hasil isolasi, pita-pita serapan yang diberikan diduga senyawa hidroksi kumarin tersubstitusi. Namun untuk kepastian struktur lengkapnya diperlukan data spektrum resonansi dan spektrum massa.

### KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan bahwa daun kulit manis mempunyai kandungan kumarin. Senyawa kumarin dari daun kulit manis berupa kristal putih seperti jarum dengan titik leleh 247,8 - 249,1 °C. Berdasarkan spektrum ultraviolet dan inframerah diperkirakan senyawa kumarin hasil isolasi adalah senyawa kumarin tersubstitusi. Namun struktur lengkap belum dapat diungkapkan.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Benson , Lyman , 1976, *Plant Clasification*, Oxford and IBF Publishing. Co.
2. Creswell,C.J., 1982 , *Analisis Spektrum Senyawa Organik* , Penerbit ITB Bandung, hal 25-99
3. Jantan,I.,S.H. Goh,1992, *Essential Oil of Cinnamomum Spesies from Penin Sular Malaysia*, J. Essent - oil-Res- JEOR,Wheatton III, Allured Publishing Company, Mar/Apr,v.4(2). pp. 161-171.
4. Kartasaputra, G., 1993, *Budidaya Tanaman Berkhasiat Obat*,Penerbit PT.Rineka Cipta, Jakarta, hal. 27.
5. Murray,R.D.H.J.Mendes, and S.A. Brow, 1982, *The Natural Coumarin*, John Willey and Son Ltd, New York
6. Nath,S.C.,M.G.Pathak, 1996, Benzyl Benzoate , The Mayor Component of the Leaf and Steam Bark Oil of *Cinnamomum zeylanicum*, J. Essent-oil-res,Carol Stream. III,Allured Publishing Corporation, v.8(3). pp.327-328.
7. Rismunandar, 1993, *Kayu Manis*, Edisi keempat, Penerbit PT. Penebar Swadaya, Anggota IKAPI , Jakarta, hal. 4-20.
8. Syarif, Amir,dkk., *Farmakologi dan Terapi*, edisi keempat, Penerbit Bagian Farmakologi FKUI, Jakarta..