Jurnal Kimia Andalas, ISSN 0853-8018
Volume 4, Nomor 1, Tahun 1998 (17-27)

ALKALOID PALLIDIN DAN RETIKULIN DARI KULIT BATANG MADANG (*Litsea firma Bl. Hk.f*)

Adlis Santoni
Laboratorium Kimia Bahan Alam, Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas, Padang 25163

(Diterima 25 Oktober 1997, diperbaiki 15 November 1997, diterima 2 Desember 1997)

INTISARI

Pallidin dan Retikulin merupakan alkaloid fenolik jenis aporfin yang berhasil diisolasi dari kulit batang Madang (*Litsea firma Bl.Hk.f*). Elusidasi struktur alkaloid ini dilakukan dengan menggunakan spektroskopi UV, MS, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR dan membandingkan dengan spektrum standar.

ABSTRACT

Pallidin and Reticulin an Alkaloid aporfin are fenolic alkaloid have been isolated from steam bark madang (*Litsea firma Bl.Hk.f*). The structure of elusidation of the alkaloid were determined based on spectroscopic data, which include UV, Mass, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, and approved by standard spectra.

PENDAHULUAN

Lauraceae yang lazimnya disebut dengan Madang, merupakan famili yang banyak tumbuh di daerah tropis dan sub tropis yang terdiri dari 31 genus dengan 2000 - 2500 spesies[1].

Pemanfaatan tumbuhan lauraceae untuk berbagai keperluan seperti obat penyakit kolera, obat sakit perut, obat penyakit kulit, penawar racun gigitan serangga dan parfum telah lama dikenal yang berasal dari berbagai spesies seperti Cinamonum, Litsea, Amba dan Cassytha Crytocarya. [2]

Gottlieb[3] melaporkan bahwa senyawa alkaloid merupakan kandungan utama dari tanaman ini, disamping senyawa non alkaloid lainnya.

Tumbuhan lauraceae merupakan penghasil utama alkaloid-alkaloid turunan benzil tetra hidro isokumolin, seperti fenetilamin, benzil isokumolin, besbenzil tetra hidro iso kumolin, proaforfin, dehidroaforfin, aforfin, okso aforfin, morfinan, fenantren, pavin dan dibenzopirokalin[1-4].

Penelitian bertujuan untuk menemukan senyawa-senyawa alkoloid baru pada tanaman Lauraceae.

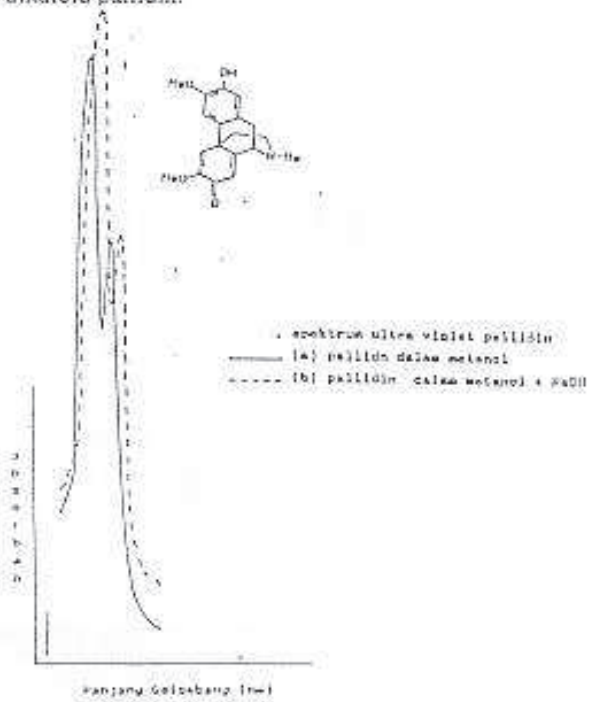
METODOLOGI

Bahan yang digunakan adalah kulit batang Madang dan alat kimia yang dipakai untuk pereaksi dan pelarut berkualitas pro analisis atau dimurnikan. Kulit batang tumbuhan (5 gram) dimaserasi dengan pelarut n-heksan, untuk memisahkan senyawa non polar lainnya. Kemudian dimaserasi kembali dengan metanol teknis (15 L). Ekstrak metanol (678 g) dilarutkan dengan asam sitrat 3%, diekstrak dengan eter untuk memisahkan senyawa yang larut dalam pelarut eter. Selanjutnya larutan asam diekstraksi dengan kloroform. pada pH 8-9 dengan penambahan amoniak, maka diperoleh alkaloid total berupa gum bewarna coklat kemerahan (3,9 g). Selanjutnya alkaloid total (3,9 g) dilarutkan kembali dengan kloroform ditambahkan natrium hidroksida 2%, maka diperoleh dua fraksi yaitu fraksi kloroform (alkaloid non fenolik) sebanyak 0,3 g dan fraksi basa (alkaloid fenolik). Fraksi basa dinetralkan kembali dengan amonium khlorida dan diekstrak dengan kloroform diperoleh alkaloid Fenolik (3,5 g). Kemudian alkaloid fenolik (42 mg), dikromatotrone dengan menggunakan fasa diam silica gel GF254 fasa gerak 10% metanol dalam diklorometana beramoniak dengan gas penekan nitrogen. Selanjutnya sampel dielusi diatas plat bundar yang berputar dan pengamatan digunakan lampu ultra violet. Pemurnian dapat dilakukan karena terlihat pemisahan pita yang jelas dari dua komponen alkaloid minor pada plat kromatografikan, dikumpulkan menjadi dua fraksi yaitu A dan B. Untuk mencek kemurnian kedua fraksi tersebut dilakukan kromatografi lapisan tipis, ternyata merupakan noda tunggal dan setelah dikeringkan diperoleh 14 mg fraksi A dan 11 mg fraksi B yang telah murni. Elusidasi struktur alkaloid dilakukan dengan menganalisis data Spektroskopi UV, Massa, ^{1}H-NMR dan ^{13}C-NMR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

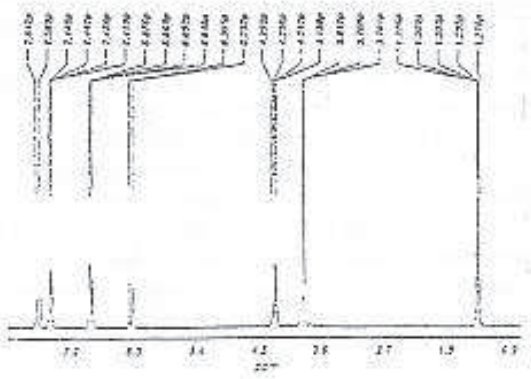
Berdasarkan pola spektrum ultra violet (Gambar 1) alkaloid A memberikan serapan maksimum pada 286 nm dan satu lagi puncak pada 244 nm yang memiliki intensitas serapan yang relatif lebih tinggi. Dari penelusuran literatur, pola spektrum ultra violet demikian merupakan spektrum ultra violet alkaloid golongan morfinan atau proaporfin. Adanya pergeseran

batokromik sebesar 13 nm dalam suasana basa menjadi indikasi bahwa alkaloid ini memiliki substituen hidroksi pada cincin aromatis. Hal sesuai dengan struktur alkaloid pallidin.



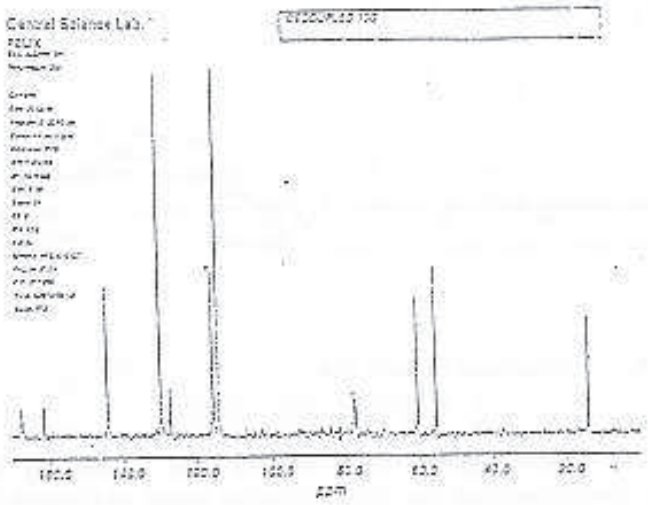
Gambar 1. Spektrum UV Pallidin.

Spektrum ^{1}H-HMR (Gambar 2) memperlihatkan adanya empat proton singlet di daerah aromatis yaitu pada δ 6,33 ppm δ 6,34 ppm, δ 6,71 ppm dan δ 6,78 ppm yang masing-masingnya membentuk dua kelompok proton. Salah satu kelompok proton diidentifikasi sebagai dua proton vynil yang terikat pada cincin A yang merupakan suatu sistim dienon, sedangkan kelompok proton lainnya merupakan dua proton aromatik dari cincin D. Karena keempat proton tersebut menunjukkan signal singlet maka kedudukannya dalam cincin membentuk posisi, para satu terhadap yang lainnya. Selanjutnya juga ditemukan dua proton metoksi yang muncul singlet pada δ 3,81 ppm dan δ 3,90 ppm yang terikat pada atom C-9 dan C-10. Sedangkan signal pada δ 2,46 ppm adalah karakteristik dari signal proton metilamin atau N-Me. Disamping itu juga diketahui bahwa alkaloid ini memiliki δ 2,98 ppm (dd, J= 5,6 Hz dan 17,9 Hz).

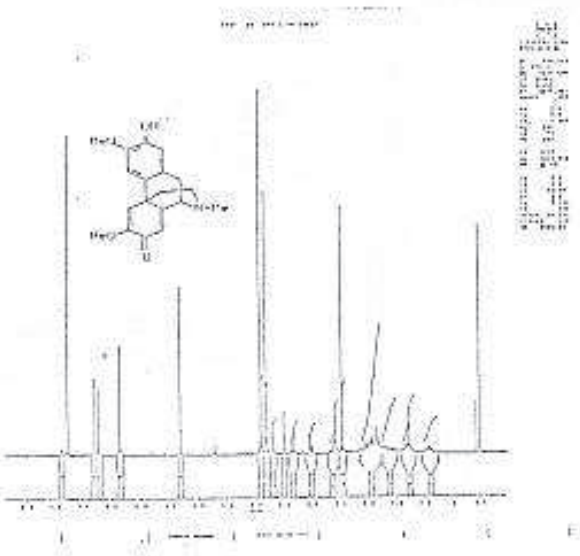


Gambar 2. Spektrum ^{1}H RMI etil trans-p-metoksisinamat ($CDCl_3$)

Karakterisasi lebih lanjut dengan spektroskop ^{13}C-RMI memperlihatkan 10 dari kemungkinan 12 sinyal atom karbon dalam spektrum (Gambar 3). Keadaan ini disebabkan oleh atom karbon aromatik, C_3 dan C_5 serta C_2 dan C_6 masing-masingnya mempunyai lingkungan kimia yang sama, sehingga hanya teramati sebagai dua sinyal dalam spektrum.



Gambar 3. Spektrum ^{13}C RMI etil *trans-p*-metoksisinamat ($CDCl_3$).

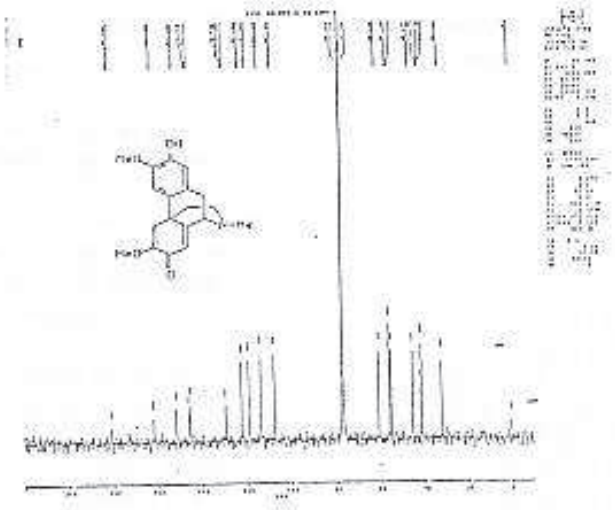


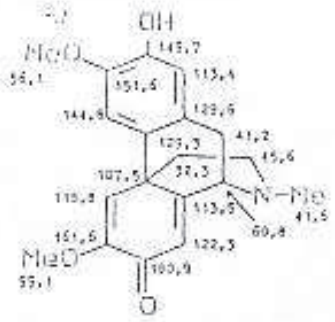
Gambar 2. Spektrum ^{1}H-HMR Pallidin

Pola spektrum diatas identik dengan proaporfin dan morfinan yang masing-masingnya mempunyai tipe dienon. Dengan adanya empat proton singlet didaerah aromatis tidak memungkinkan untuk alkaloid proaporfin oleh sebab itu spektrum ^{1}H-HMR yang demikian lebih cocok untuk alkaloid morfinan tipe dienon yang memiliki substituen pada C-2, C-5 dan C-8 dapat memiliki signal singlet (H-1, H-4, H-5 dan H-8).

Analisa struktur pallidin, lebih lanjut ditentukan melalui percobaan dekopling yaitu melakukan iradiasi pada daerah tertentu seperti iridiasi pada daerah δ 2,6 ppm menyebabkan perubahan signal pada δ 1,6 - 2,0 ppm dari triplet-triplet-multiplet menjadi kwartet. Sedangkan iradiasi pada δ 1,6 - 2,0 ppm dari doublet-triplet menjadi triplet, hal ini membuktikan bahwa proton pada δ 2,6 ppm koupling dengan proton pada δ 1,6 - 2,0 ppm yaitu proton pada H-16 dengan H-15. Percobaan iradiasi selanjutnya dilakukan pada 3,0 ppm menyebabkan perubahan signal pada δ 3,3 ppm dari doublet menjadi singlet dan δ 3,7 ppm dari doublet menjadi singlet. Hal ini menjelaskan bahwa proton metilen yang terikat pada atom nitrogen koupling dengan proton metilen yang terikat pada cincin dienon.

Spektrum ^{13}C-NMR (Gambar 3) menunjukkan bahwa alkaloid ini mempunyai 19 atom karbon yang masing-masingnya terdistribusi membentuk tiga atom C primer, C sekunder, C tersier dan C kwarterner juga muncul signal dari atom C karbonil (C=O) yaitu diketahui adanya pergeseran kimia pada δ 180,93 ppm. Adapun alokasi signal dari spektrum ^{13}C-NMR dapat dilihat pada struktur C.





Gambar 3. Spektrum ^{13}C-NMR Pallidin

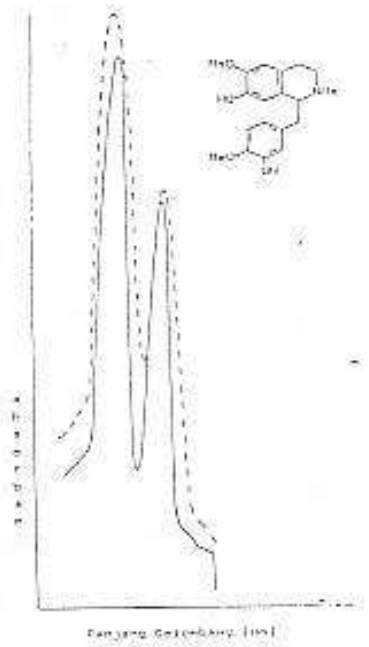
Untuk mendukung struktur pallidin yang ditemukan pada penelitian ini maka dibandingkan dengan spektrum alkaloid pallidin yang telah dilaporkan oleh Shoei-Sheng Lee dan Hsih-Chin Yang[6] dari tanaman Neolitsea konishii, seperti yang dikemukakan pada Tabel 1.

Tabel 1. Perbandingan data spektrum ultra violet, massa pallidin yang ditemukan dengan pallidin yang dilaporkan.

Ditemukan	Dilaporkan[6]
UV (λ, maks, MeOH, nm)	
266	288,5 (3,59
244	244,5 (4,12)
^{1}N-NMR (δ, ppm	
6,35 (s, H-5)	6,31 (s, H-5)
6,71 (s, H-1)	6,68 (s, H-1)
6,78 (s, H-4)	6,76 (s, H-4)
6,33 (s, H-8)	6,29 (s, H-8)
3,70 (d, J=5,6 Hz)	3,64 (d, J=5,6 Hz)
3,35 (d, J=17,9 Hz)	3,32 (d, J=17,9 Hz)
2,98 (dd, J=5,5 & 17,9 Hz)	2,97 (s, 0Me)
3,81 (s, 0Me)	3,78 (s, 0Me)
3,91 (s, 0Me)	3,87 (s, 0Me)
2,46 (s, Nme)	2,43 (s, Nme)

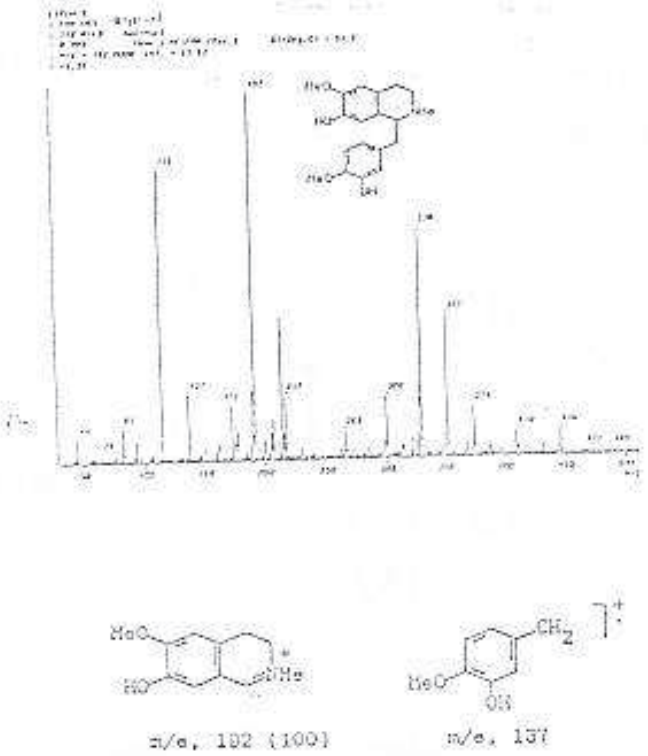
Berdasarkan pengukuran spektrum ultra violet Alkaloid B (Gambar 4) memperlihatkan dua serapan maksimum dengan intensitas berbeda yaitu pada panjang gelombang 286 nm yang memiliki intensitas relatif lebih rendah dari puncak 233 nm memberi indikasi bahwa alkaloid B merupakan alkaloid dari golongan benziltetrahidroisokuinolin, morfinan atau proaporfin.

Berdasarkan adanya pergeseran panjang gelombang setelah penambahan basa dari 286 nm menjadi 292,5 nm yaitu perubahan sebesar 6,5 nm, diperkirakan alkaloid tersebut memiliki substituen hidroksi pada cincin aromatis.



Gambar 4. Spektrum UV Retikulin

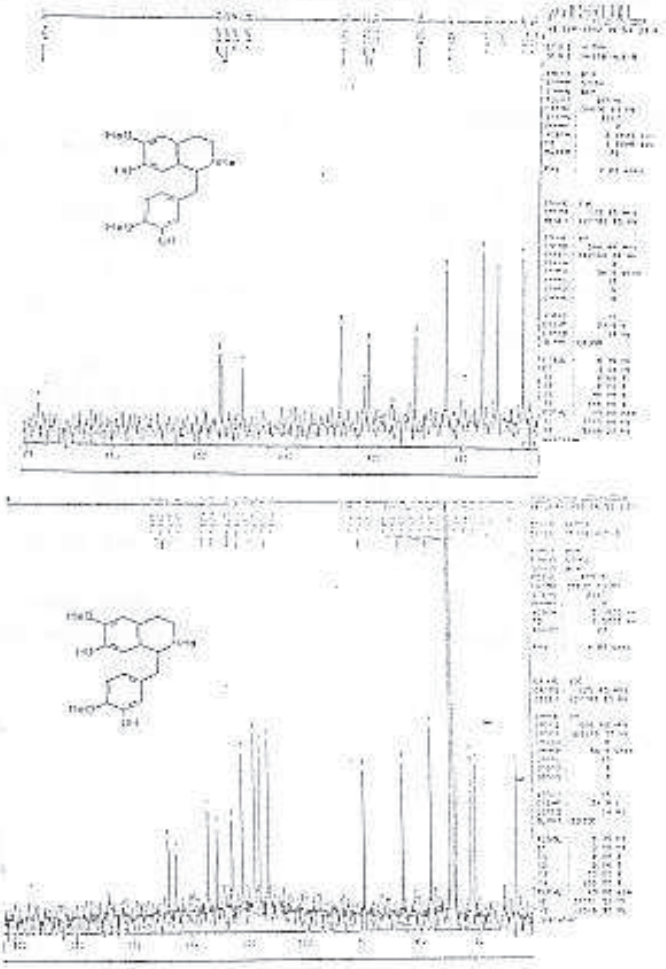
Pemeriksaan spektroskopi massa alkaloid (Gambar 5) tersebut memperlihatkan ion molekul (M^+) pada m/e : 329 (0,89) yang sesuai dengan rumus molekul $C_{19}H_{23}O4N$. Puncak dasar dari alkaloid ini muncul dari pemecahan molekul menjadi dua bagian yang sama besar yaitu pada m/e, 192 (100) sebagai puncak dasar dan m/e, 137 (2,46). Hal diatas sesuai dengan spektrum massa dari alkaloid N-Metil-7, 11-dihidroksi-6,12-dimetoksibenziltetra hidroisokuinolin, dimana intensitas ion molekul sangat kecil yaitu 0,2% dari intensitas puncak dasar (Djerassi, 1963).



Gambar 5. Spektrum Masa Retikulin

Dari spektroskopi 1H-NMR (Gambar 6) diketahui adanya 5 proton pada daerah aromatik, yang masing-masing muncul 3 proton singlet dan dua proton doublet. Adanya signal singlet dengan intensitas tinggi pada δ 2,45 ppm merupakan proton N-Me, sedangkan dua signal yang berdekatan dengan intensitas setara 3 proton pada δ 3,81 ppm dan δ 3,79 ppm merupakan dua proton metoksi pada C-6 dan C-12. Pada cincin benzil memperlihatkan dua proton doublet pada δ 6,79 ppm (d, J=8 Hz, Hz, H-13), menunjukkan posisi meta terhadap fenol dan δ 6,52 ppm (d, J = 6 Hz, H-14) menunjukkan posisi para terhadap fenol.

Dari spektroskopi 13C-NMR (Gambar 6) diketahui alkaloid ini memiliki 19 proton yang terdistribusi pada 7 atom C kwartemer, 6 atom C tertier, 3 atom C sekunder dan 3 atom C primer. Adanya 19 atom karbon, 23 atom hidrogen, 1 atom Nitrogen dan 4 atom oksigen maka berdasarkan perhitungan alkaloid tersebut mempunyai double bond ekivalen (DBE) sebanyak 9 buah. Untuk mendukung penentuan struktur ritikulin yang didapat pada penelitian ini maka spektrum uv, massa dan 1H-NMR retikulen dibandingkan dengan data spektrum retikulin yang ditemukan oleh Shoei-Sheng.Lee[6] pada tanaman *Neolitsea konishii*.



Gambar 6. Sprktrem ^{13}C-NMR dan ^{1}HMR Retikulin

Tabel 2. Perbandingan spektrum UV, Massa dan 1H-NMR Retikulin yang ditemukan dan dilaporkan.

Ditemukan	Dilaporkan[a]
Nm UV, λ (MeOH, log £) Maks. 286 (3,4) 233 (3,61)	 286 (2,54) 246 (3,73)
nm UV, λ (MeOH + NaOH) Maks (log £) 292 (3,47) 232,5 (3,64)	nm UV, λ (MeOH + KOH) Maks (log £) 299 (4,44) 244 (4,56)
1H-NMR (δ ppm) 2,45 (s, N-Me) 3,81-3,79 (s, 7&12 Ome) 6,61 (s, H-8) 6,52 (s, H-5) 6,52 (d, J=6 Hz, H-14) 6,79 (d, J=8 Hz, H-13) Massa (m/e % int) 329 (M+, 0,89) 192 (100) Base peak	2,40 (s, N-Me) 3,82 (s, 7 & 12 Ome) 6,38 (s, H-8) 6,51 (s, H-5) 6,57 (s, H-5) 6,72 (d, J=6 Hz, H-14) 6,72 (d, J=8 Hz, H-13) 329 (M+, 0,89) 192 (100) Base peak

DAFTAR PUSTAKA

1. Bick, I.R.C., and W. Sinchai, Alkaloid of The Lauraceae. *Heterocyclic*, 9(7), 903-41 (1978).
2. Achmad, S.A., Hakim, E.H.,Makmur, L., *Chemical Studies of Indonesian Lauraceous Plants : Isolation of a series of Alkaloids, Terpenoid, and Flavonoides from Selected Species of Litsea, Neolitsea, and Cryptocarya.* Makalah yang disajikan pada Regional Confrence on Medicinal Products From Tropical Rain Forest, Kuala Lumpur 1990.
3. Gottlieb, O.R., , "Chemosystematics of The Lauraceae", *Phytochemistry*, 11, 1537 (1972).
4. Budzikiewics, H.C. Djerassi, and D.H. Williams, *Structure Elucidation of Natural Product by Mass Spectrometry*, vol. 1, Holden-Day, Inc., San Fransisco, 1964. p. 175.
5. Eloumi-Ropiva, J.J. Beliveau, and D.Z.Simon, Isolation of a New Alkaloid from Artabotarys Lastorvilensys, *J. Nat. Prod.*, 48(3), 460-2 (1979)
6. Sheng, L.S. and H-Chin.Y, Isoquinoline Alkaloid from Neolitsea Konishii, *J. Chinese Chem. Soc.*, 39, 189-194 (1992).