

Dua Dimer Resveratrol dari Kulit Batang *Shorea parvifolia* (dipterocarpaceae)

Kholifatu Rosyidah^{1*)}, Lia Dewi Juliawati²⁾, Yana Maolana Syah²⁾, Euis Holishotan Hakim²⁾,
Sjamsul Arifin Achmad²⁾, dan Lukman Makmur²⁾

^{1*)}Kimia, FMIPA, Universitas Lambung Mangkurat, Banjarbaru, Jl. A. Yani KM 35,8 Banjarbaru 70714

²⁾Kelompok Penelitian Kimia Organik Bahan Alam, Departemen Kimia, Institut Teknologi Bandung,
Jl. Ganesha 10 Bandung 40132

Diterima 30-05-2009

Disetujui 19-10-2009

ABSTRACT

Two resveratrol dimers, (-)-ampelopsin F dan (-)-laevifonol were isolated from acetone extract of the stem bark of *Shorea parvifolia*. The structures of these compounds were determined based on their spectroscopic data including spectroscopy ultra violet (UV), infra red (IR), nuclear magnetic resonance (¹H-NMR, ¹³C-NMR) and also were compared to the reported data.

keywords: (-)-ampelopsin F, (-)-laevifonol, *Shorea parvifolia*

PENDAHULUAN

Shorea merupakan genus terbesar dalam famili Dipterocarpaceae disamping *Hopea* (100 spesies) dan *Dipterocarpus* (75 spesies). Di Indonesia, *Shorea* atau "meranti" ditemukan sebanyak 150 spesies, di hutan Kalimantan terdapat 141 spesies, di pulau Sumatera terdapat 53 spesies, dan 4 spesies tersebar di wilayah Jawa sampai Papua Nugini (Newman 1999). Dari 150 spesies tersebut, hanya sedikit yang telah dikaji aspek kimianya. *Shorea* telah dilaporkan mengandung senyawa oligoresveratrol. Beberapa senyawa oligoresveratrol menunjukkan aktivitas biologi yang penting seperti anti tumor (Ohyama 1999), anti HIV (Dai 1998), anti inflamasi, anti jamur, dan anti bakteri (Kitanaka 1990). *Shorea parvifolia* adalah salah satu tumbuhan Dipterocarpaceae yang tersebar luas di Kalimantan, Sumatera, Malaya, dan Thailand. Beberapa senyawa oligoresveratrol yang telah dilaporkan dari *Shorea parvifolia* diantaranya (+)-(-)-viniferin, davidiol A (Rosyidah 2005), dan *trans*-miyabenol C (Rosyidah 2007) ketiga senyawa tersebut golongan trimer resveratrol. Pada kesempatan kali ini akan dilaporkan penemuan dua senyawa dimer resveratrol dari ekstrak aseton *S. parvifolia*.

BAHAN DAN METODE

Putaran optik ditentukan dengan menggunakan alat polarimeter Perkin-Elmer 341 dalam pelarut MeOH. Titik leleh diukur dengan menggunakan alat penetapan titik leleh mikro Fisher John. Spektrum Ultra Violet (UV) ditentukan dengan spektrometer Cary Varian Conc. 100, sedangkan spektrum inframerah (IR) diukur dengan spektrometer FTIR Perkin Elmer Spectrum One. Spektrum NMR ditentukan dengan JEOL JNM A500 yang beroperasi pada 400 MHz (¹H) dan 100 MHz (¹³C). Kromatografi Vakum Cair (KVC) dilakukan dengan menggunakan Silika gel G60. Kromatografi Radial menggunakan alat kromatotron dengan silika gel Merck 60 PF₂₅₄ dengan ketebalan plat 0,5 mm, 1,0 mm, dan 2,0 mm. Kromatografi Kolom Tekan (KKT) dengan silika gel Merck 60 (230-400 mesh) sedangkan Kromatografi Lapis Tipis (KLT) dilakukan menggunakan plat aluminium berlapis Silika gel Merck Kieselgel 60 GF₂₅₄ setebal 0,25 mm. Semua pelarut yang digunakan berkualitas teknis yang didestilasi terlebih dahulu sebelum digunakan kecuali CHCl₃ (p.a.). Larutan penyemprot (*spraying agents*) untuk penampak noda yang digunakan ialah serum sulfat 1,5% dalam asam sulfat 2N.

Bahan Tumbuhan. Bahan tumbuhan berupa kulit batang *S. parvifolia* dikumpulkan pada bulan Juli 2004 dari HPH PT Aya Yayang Indonesia (AYI) Camp 63, Tanjung, Tabalong, Kalimantan Selatan. Tumbuhan ini

*Telp: +62-511-4772428

Email: kholifatu@yahoo.co.id

diidentifikasi di Herbarium Bogoriense, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia, Bogor dan spesimennya disimpan di herbarium tersebut.

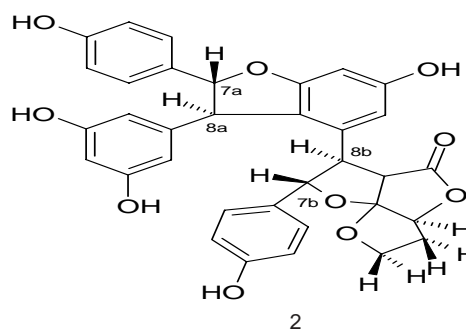
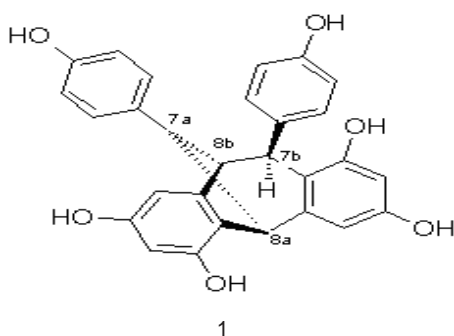
Ekstraksi dan Isolasi. Sebanyak 2,97 kg serbuk kulit batang *S. parvifolia* dimaserasi dengan aseton. Ekstrak aseton diuapkan pelarutnya diperoleh 200 g ekstrak kering kemudian dipartisi dengan eter untuk mengendapkan tannin. Filtrat diuapkan hingga diperoleh ekstrak kering (51,3 g) yang relatif bebas tanin. Sebagian dari ekstrak tersebut (20 g) difraksinasi menggunakan KVC (Kromatografi Vakum Cair) (silika gel 150 g) yang dielus (masing-masing 150 ml) dengan campuran *n*-heksana-EtOAc yang meningkat kepolarannya (3:2 3x, 2:3 3x, 3:7 3x, 1:4 3x, 1:9 2x), EtOAc (2x), dan EtOAc-MeOH (4:1 2x). Proses yang sama dilakukan terhadap 20 g ekstrak sisanya. Fraksi yang sama digabung sehingga diperoleh enam fraksi utama A (6,4 g), B (2,0 g), C (3,7 g), D (3,3 g), E (1,8 g), dan F (1,3 g). Fraksi D difraksinasi menggunakan kromatografi radial dengan eluen CHCl_3 -MeOH 5% sampai 20% diperoleh fraksi D1-D7. Selanjutnya, fraksi D2 (270 mg) difraksinasi menggunakan kromatografi radial dengan eluen MeOH 5% sampai 15% dalam CHCl_3 diperoleh fraksi D21-D27. Pada fraksi D6 (637 mg) difraksinasi dengan kromatografi radial dengan eluen MeOH 5% sampai 15% dalam CHCl_3 diperoleh fraksi D61-D68. Fraksi gabungan D65 (30 mg), D25 (23 mg), dan D32 (21 mg) difraksinasi lagi menggunakan kromatografi radial dengan eluen MeOH 5% sampai 15% dalam CHCl_3 diperoleh 2 fraksi gabungan D651 (8 mg) dan D652 (40 mg). Fraksi D652 dimurnikan menggunakan kromatografi radial dengan eluen yang sama dan diperoleh senyawa 1 sebanyak 12 mg. Selanjutnya dilakukan pemisahan terhadap fraksi E (2,0 g) dengan KVC (silika gel 50 g) yang dielus (masing-masing 50 ml) dengan campuran *n*-heksana-EtOAc yang meningkat kepolarannya (3:7 10x, 1:4 4x, 1:9 3x), dan EtOAc (2x) memberikan delapan fraksi utama

E1 (31 mg), E2 (48 mg), E3 (120 mg), E4 (300 mg), E5 (573 mg), E6 (314 mg), E7 (178 mg), dan E8 (454 mg). Terhadap E8 dilakukan pemisahan dengan KR yang dielus dengan EtOAc 70% sampai 100% dalam *n*-heksana sehingga diperoleh E81 (97 mg), E82 (80 mg), dan E83 (130 mg). Pada fraksi E81 dilakukan pemurnian lebih lanjut dengan kromatografi radial yang dielus dengan EtOAc 70% sampai 100% dalam *n*-heksana diperoleh senyawa 2 sebanyak 10 mg.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Senyawa 1 berupa serbuk kuning, t.l. 165°C (terurai), $[\alpha]_D^{20} = -4^\circ$ (c 0,1, MeOH). UV (MeOH) senyawa 1 memperlihatkan serapan maksimum pada panjang gelombang 284 nm dan dengan penambahan NaOH mengalami pergeseran batokromik sebesar 14 nm menjadi 298 nm yang menunjukkan adanya krofor fenol. Spektrum IR senyawa 1 menunjukkan serapan-serapan khas untuk senyawa oligoresveratrol yaitu adanya gugus hidroksil (3338 cm^{-1}), CH aromatik (3028 cm^{-1}), CH alifatik (2927 cm^{-1}), C=C aromatik ($1611, 1512, 1456\text{ cm}^{-1}$), serta gugus *p*-substitusifenil 835 cm^{-1} (Tukiran 2003).

Spektrum $^1\text{H-NMR}$ menunjukkan adanya 2 pasang proton aromatik kopling *orto* pada δ_{H} 7,08 (2H, *d*, $J = 8,4\text{ Hz}$) dan 6,74 (2H, *d*, $J = 8,4\text{ Hz}$), 6,76 (2H, *d*, $J = 8,4\text{ Hz}$) dan 6,56 (2H, *d*, $J = 8,4\text{ Hz}$) ppm yang menunjukkan adanya 2 gugus *p*-hidroksifenil. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ juga menunjukkan sinyal-sinyal untuk dua pasang proton aromatik kopling *meta* pada δ_{H} 6,06 (1H, *d*, $J = 1,8\text{ Hz}$, H-12a) dan 6,51 (1H, *d*, $J = 1,8\text{ Hz}$, H-14a), 6,15 (1H, *d*, $J = 2,6\text{ Hz}$, H-12b) dan 6,44 (1H, *d*, $J = 2,6\text{ Hz}$, H-14b) ppm yang menunjukkan adanya 2 gugus 1,2,3,5-tetrasubstifeniil. Adanya 4 proton metin alifatik pada δ_{H} 4,18 (1H, *d*, $J = 1,8\text{ Hz}$, H-7a), 3,35 (1H, *brs*, H-8a), 3,64 (1H, *s*, H-7b) dan 4,12 (1H, *s*, H-8b) menunjukkan adanya sistem alifatik untuk kerangka cincin dibenzobisiklo[3,2,1]oktadiena. Spektrum ^{13}C -



Tabel 1. Data ¹H dan ¹³C-NMR senyawa 1

No.	δ_H (multiplicitas, J dlm Hz) ppm		δ_C ppm	
	1	1*	1	1*
1a			138,5	138,4
2a,6a	7,08 (d, 8,4)	7,08 (d, 8,5)	130,0	129,8
3a,5a	6,74 (d, 8,4)	6,74 (d, 8,5)	115,7	115,5
4a			156,3	156,2
7a	4,18 (d, 1,8)	4,18 (d, 1,5)	47,3	47,1
8a	3,35 (brs)	3,34 (brs)	58,3	58,3
9a			147,4	147,2
10a			127,9	127,7
11a			153,2	153,1
12a	6,06 (d, 1,8)	6,07 (d, 1,9)	102,0	101,7
13a			158,7	158,5
14a	6,51 (d, 1,8)	6,51 (d, 1,9)	104,3	104,0
1b			135,5	135,3
2b,6b	6,76 (d, 8,4)	6,78 (d, 8,5)	129,3	129,3
3b,5b	6,56 (d, 8,4)	6,58 (d, 8,5)	115,6	115,4
4b			156,3	156,1
7b	3,64 (s)	3,64 (brs)	50,6	50,5
8b	4,12 (s)	4,12 (brs)	49,8	49,6
9b			147,7	147,5
10b			113,5	113,3
11b			157,9	157,8
12b	6,15 (d, 2,6)	6,17 (d, 2,4)	102,0	101,7
13b			157,3	157,1
14b	6,44 (d, 2,6)	6,44 (d, 2,4)	105,8	105,7

1 (-)-ampelopsin F hasil isolasi

1* (-)-ampelopsin F dari *Caragana sinica* (Luo, 2001)

NMR menunjukkan adanya 4 karbon alifatik pada δ_H 47,3 (C-7a), 58,3 (C-8a), 50,6 (C-7b), dan 49,8 (C-8b) yang tidak memiliki sistem cincin dihidroksi furan yang muncul pada geseran kimia ~90 ppm serta 24 karbon aromatik yang menunjukkan bahwa senyawa 1 adalah dimer resveratrol.

Dalam genus *Shorea*, oligoresveratrol yang memiliki unit-unit seperti ini belum pernah ditemukan. Oligoresveratrol dengan unit-unit ini diantaranya (+)-ampelopsin F dan (-)-ampelopsin F. Berdasarkan perbandingan data spektrum ¹H-NMR dan ¹³C-NMR senyawa 1 dengan (-)-ampelopsin F yang diisolasi dari *Caragana sinica* (Luo 2001) pada Tabel 1 dapat disimpulkan bahwa senyawa 1 adalah (-) - ampelopsin F.

Senyawa 1 sebelumnya telah berhasil diisolasi dari *Vatica umbonata* (Atun 2004) sedangkan stereoisomernya yaitu (+)-ampelopsin F diisolasi dari *Ampelopsin brevipeunculata* varian *hancei* (Oshima

1993). Penemuan senyawa 1 dalam *S. parvifolia* ini sangat menarik karena dalam genus *Shorea* belum pernah ditemukan oligoresveratrol yang membentuk sistem cincin dibenzobisiklo [3,2,1] oktadiena. Hal ini semakin memperkuat dugaan adanya kerangka-kerangka struktur oligoresveratrol yang sangat beragam dalam genus *Shorea*.

Senyawa 2 diperoleh sebagai serbuk berwarna putih, t.l. 223°C (terurai), $[\alpha]_D^{20} = -139^0$ (c 0,1, MeOH). Spektrum UV senyawa 2 memperlihatkan serapan maksimum pada panjang gelombang 284 nm yang merupakan ciri adanya kromofor benzena. Spektrum IR senyawa 2 memperlihatkan pita serapan untuk gugus C=O dari α -lakton (1787 cm⁻¹) dan serapan-serapan lain yang khas untuk suatu oligoresveratrol yaitu untuk gugus OH (3468 cm⁻¹), CH alifatik (2920 cm⁻¹), C=C aromatik (1625, 1515, 1488 cm⁻¹) serta *p*-subtitusifenil (837 cm⁻¹). Perbandingan spektrum IR senyawa 2 terhadap database IR memberikan korelasi 97% dengan senyawa (-)-laevifonol⁹ dari *S. pinanga* Hasil

KLT senyawa 2 dengan senyawa (-)-laevifonol menunjukkan harga R_f yang sama terhadap tiga sistem eluen yang berbeda.

Senyawa 2 merupakan satu-satunya dimer resveratrol yang berkondensasi dengan asam askorbat (Vitamin C). Sebelumnya senyawa ini telah dilaporkan berhasil diisolasi dari *S. laevifolia*, *S. leprosula*, *S. balangeran* dan *S. selanica*, *S. seminis* dan *S. Pinanga* (Aminah 2003, Atun 2004 & Tukiran 2003)

KESIMPULAN

Berdasarkan uraian di atas, dapat disimpulkan bahwa dua senyawa dimer resveratrol yaitu (-)-ampelopsin F (1) dan (-)-laevifonol (2) telah diisolasi dari ekstrak aseton kulit batang *S. Parvifolia*. Struktur kedua senyawa tersebut ditetapkan berdasarkan berdasarkan data spektroskopi UV, IR, ¹H-NMR dan ¹³C-NMR serta perbandingan dengan data sejenis dari senyawa yang sama yang telah dilaporkan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih disampaikan kepada Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi atas bantuan beasiswa BPPs yang diberikan untuk melanjutkan studi program magister, kepada PT AYI Camp 63, Tanjung, Tabalong, Kalsel atas bantuan pengadaan sampel, kepada Herbarium Bogoriense, LIPI, Bogor yang telah membantu mengidentifikasi spesimen tumbuhan.

DAFTAR PUSTAKA

- Aminah, N.S., Achmad, S.A., Hakim, E.H., Syah, Y.M., Makmur, L., Juliawaty L.D., Ghisalberti, E. & Kitajima, M.** 2003. Beberapa senyawa oligostilbenoid dari kulit batang *Shorea semiris* (Dipterocarpaceae). Simposium Nasional Kimia Bahan Alam (SimNaskBA), Bandung.
- Atun, S.** 2004. Fitokimia beberapa spesies Dipterocarpaceae Indonesia dari genus *Vatica*, *Anisoptera hopea* dan *Dipterocarpus*. Disertasi Doktor. Bandung: Institut Teknologi Bandung.
- Dai, J. R., Hallock, Y.F., Cardellina, J.H.H. & Boyd, M.R.** 1998. HIV inhibitory and cytotoxicity oligostilbenes from the leaves of *Hovea malibato*. *J. Nat. Prod.* **64**: 351-353.
- Kitanaka, S., Ikezawa, T., Yasukawa, K., Yamanochi, S., Takido, M., Sung, H-K. & Kim, I-H.** 1990. (+)- α -viniferin, an anti-inflammatory compound from *Caragana chamlagu* Root. *Chem. Pharm. Bull.* **38**: 432-435.
- Luo, H-F., Zhang, L-P. & Hu, C-Q.** 2001. Five novel oligostilbenes from the roots of *Caragana sinica*. *Tetrahedron.* **57**: 4849-4854.
- Newman, M.F., Burgess, P.F. & Whitmore, T.C.** 1999. Pedoman identifikasi pohon-pohon Dipterocarpaceae Kalimantan., PROSEA, Bogor, 216-217
- Ohyama, M., Tanaka, T., Ito, T. Iinuma, M., Bastow, K.F. & Lee, K.H.** 1999. Antitumor agents 2001 cytotoxicity of naturally occurring resveratrol oligomers and their acetate derivatives. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **9**: 3057-3060.
- Oshima, Y., Ueno, Y., Hisamichi, H. & Takeshita, M.** 1993. Ampelopsin F and G, novel bridged plant oligostilbenes from *Ampelopsis brevipedunculata* var. *hancei* roots (Vitaceae). *Tetrahedron.* **49**: 5801-5804.
- Rosyidah, K., Syah, Y.M., Achmad, S.A., Hakim, E.H., Makmur, L., Juliawati, L.D., Din, L.B., Latip, J. & Said, IM.** 2005. Dua senyawa oligomer resveratrol dari kulit batang *Shorea parvifolia* Dyer. (DIPTEROCARPACEAE). *JSCHEM ITB-UKM VI*. Bali, 17-18 Mei 2005.
- Rosyidah, K., Syah, Y.M., Achmad, S.A., Hakim, E.H., Makmur, L. & Juliawati, L.D.** 2007. Trans-Miyabenol C dari Kulit Batang *Shorea parvifolia* Dyer (DIPTEROCARPACEAE). *Jurnal Obat Bahan Alam Universitas Kristen Widya Kartika* **6**: 1-5.
- Tukiran.** 2003. Senyawa Mikromolekul dari beberapa tumbuhan meranti (*Shorea*) Indonesia. Disertasi Doktor. Bandung: Institut Teknologi Bandung.