

APORFIN SEBUAH ALKALOID DARI POHON HURU (*Litsea cordata* Sp) JACK (HOOK).F (LAURACEAE)

Budhiman Adi Setyawan

Fakultas Teknik UPN "Veteran" Jakarta

JL.RS.Fatmawati Pondok Labu Jakarta Selatan 12450 Telp.021-7762056

e-mail : budhimanadisetyawan9@gmail.com

Abstract

Litsea cordata Jack (Hook).F is a high tree which grows in West Java. The Alkaloid constituents were isolated from methanol extract, by the usual acid-base extraction to produce a total alkaloid. The total alkaloid was separated into phenolic and non-phenolic fractions with the same way. Two alkaloids components isolated from the phenolic fraction suggested to be, tetrahydro-benzyl-isokuinolyne derivative and aporphine derivative base on spectroscopic data, UV and mass spectrum.

Keywords : Alkaloid, ultra violet, mass spectrum.

PENDAHULUAN

Indonesia sangat kaya akan flora dan fauna yang merupakan sumber daya organik. Kekayaan ini umumnya belum dicatat, belum dikaji dan belum dipahami sehingga belum dapat dimanfaatkan secara optimal. Hal ini terbukti dengan ditemukannya senyawa-senyawa bahan alam baru yang unik dan langka seperti itebein, indonesiol dan furanoseskuiterpen yang berasal dari sumber daya organik yang terdapat di Indonesia (Achmad SA, 2004).

Penelitian fitokimia tumbuhan khususnya tanaman yang ada di Indonesia telah dimulai oleh Gresshoff (1888). Pada saat itu kandungan kimia berbagai tanaman yang ada di Indonesia belum banyak diketahui dan umumnya penelitian tersebut ditujukan untuk survai kimia dan farmakologi yang sifatnya sederhana serta lebih mengarah kepada tanaman yang berkhasiat obat. Sekarang ini penelitian fitokimia berkembang sangat pesat dengan cakupan pengkajian yang lebih luas. Tidak hanya terbatas pada pengkajian aktifitas dan khasiatnya saja akan tetapi lebih diarahkan pada aspek kimianya. Alkaloid menjadi pembahasan yang lebih menarik karena adanya berbagai aktifitas fisiologis yang dimilikinya dan tentu akan memberikan sumbangan yang cukup berarti bagi dunia kedokteran masa kini dan masa depan. Hal ini tercermin dari ratusan senyawa-senyawa alkaloid yang telah terbukti bersifat anestetik, analgetik, narkotik, stimulan sistem pernapasan,

pelemas otot, insektisida dan sebagainya (Achmad SA, 2004).

Lauraceae merupakan salah satu familia tanaman yang besar jumlahnya dan tersebar di daerah tropis, subtropics, di benua Amerika, Afrika dan Asia. Dari 31 genus yang termasuk familia Lauraceae adalah *Litsea*. *Litsea* merupakan salah satu dari 18 genus yang memiliki kandungan alkaloid (Kosterman AJGH, 1957). Salah satu spesies *Litsea* yang tumbuh di sekitar gunung Tangkuban Parahu di Jawa Barat adalah *Litsea cordata* yang oleh masyarakat setempat kayunya digunakan sebagai bahan bangunan rumah, mebel perabot rumah tangga, kusen, jendela, pintu dan sebagainya. Adapun pengetahuan tentang senyawa kimia bahan alam yang dikandung oleh spesies tumbuhan tersebut belum pernah dilaporkan. Untuk itu perlu dilakukan penelitian tentang ilmu kimia dari spesies ini.

Tinjauan Pustaka

Litsea merupakan salah satu genus tumbuhan yang termasuk kedalam familia Lauraceae. Ada sekitar 2500 spesies tumbuhan yang termasuk familia Lauraceae dan sekitar 474 spesies termasuk genus *Litsea*. Genus ini memiliki jumlah terbanyak setelah dan tersebar terutama di daerah tropis seperti Asia, Australia dan Melanesia (Kostermans AJGH, 1957). Umumnya tumbuh sebagai pohon atau semak.

Menurut Gottlieb (1982) banyak manfaat

yang diperoleh manusia dari tumbuhan familia Lauraceae ini seperti untuk perkayuan , bahan obat , rempah-rempah , minyak wangi dan sebagainya. Dimanfaatkannya Lauraceae dalam perkayuan karena kayunya berpenampilan baik, awet,tahan terhadap serangan bubuk sehingga banyak digunakan sebagai bahan ukiran (*L.obtusuta*) , meubel (*L.magnifolia*) dan konstruksi bangunan(*L.brachystachya,L.cassiaefolia, L.chinensis Lamk*). Lauraceae yang dimanfaatkan sebagai bahan obat seperti pada spesies *L.odrifera* (sunda: trawas). Rebusan daun bersama kunyit dicampur gula dapat mengobati sariawan tropis pada tingkat permulaan. Rebusan daun bersama temulawak dapat mengobati penyakit empedu. Begitu juga pada spesies *L.cassiaefolia* daunnya digunakan sebagai obat penyakit kulit atau kudis dan kulit batang *L.cubeba* digunakan sebagai bahan pembuat palem. *Lauraceae* yang dipakai sebagai rempah-rempah antara lain adalah spesies *sassafras goesiuanum*, kulit batangnya digunakan sebagai penyedap makanan dan salahsatu bagian dari jamu (Heyne,1977) sedangkan untuk minyak wangi digunakan spesies *Aniba ducke Kosterm* dari Brazilia dan *Aniba rosaeodora* dari Guyana . Heyne (1977) mengemukakan bahwa dari 478 spesies yang termasuk genus *Litsea* ada 22 spesies diantaranya terdapat di Indonesia yaitu :

- | | |
|--------------------------------|-----------------------------|
| 1. <i>Litsea accedentoides</i> | 12. <i>Litsea fulva</i> |
| 2. <i>Litsea amara</i> | 13. <i>Litsea javanica</i> |
| 3. <i>Litsea angulata</i> | 14. <i>Litsea mapacea</i> |
| 4. <i>Litsea breachtachya</i> | 15. <i>Litsea odorifera</i> |
| 5. <i>Litsea cassiaefolia</i> | 16. <i>Litsea polyanta</i> |
| 6. <i>Litsea chinensis</i> | 17. <i>Litsea resinosa</i> |
| 7. <i>Litsea chrysocoma</i> | 18. <i>Litsea robusta</i> |
| 8. <i>Litsea cubeba</i> | 19. <i>Litsea rumphii</i> |
| 9. <i>Litsea diversifolia</i> | 20. <i>Litsea sebifera</i> |
| 10. <i>Litsea ferruginea</i> | 21. <i>Litsea stikmanni</i> |
| 11. <i>Litsea firma</i> | 22. <i>Litsea tomentosa</i> |

Pada tahun 1992 telah ditemukan spesies baru dari genus *Litsea* yaitu *Litsea cordata* (Kosterman AJGH, 1992) .

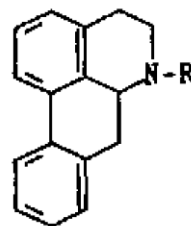
Adapun klasifikasi spesies tumbuhan ini yaitu :

| | | |
|------------|---|-----------------------|
| Divisi | : | Spermatophyta |
| Sub divisi | : | Angiospermae |
| Kelas | : | Dicotyledonae |
| Ordo | : | Polycarpicae |
| Familia | : | Lauraceae |
| Genus | : | <i>Litsea</i> |
| Spesies | : | <i>Litsea cordata</i> |

Sampai saat ini penelitian terhadap kandungan kimia dari spesies tumbuhan *Litsea cordata* belum pernah dilaporkan dalam literatur. Dari spesies-spesies didalam genus *Litsea* yang telah dilaporkan mengandung senyawa alkaloid melalui teknik isolasi dikelompokkan kedalam lima struktur molekul umum yaitu :

1. Aporfin
2. Oksoaporfin
3. Tetrahidrobenzilisokuinolin
4. Morfinandienon
5. Fenantren

Alkaloid yang banyak ditemukan didalam genus *Litsea* umumnya berasal dari jenis struktur aporfin.



Gambar 1. Struktur Molekul Aporfin

Ekstraksi dan Kromatografi

Percobaan pertama adalah menguji secara kualitatif apakah ada alkaloid atau tidak didalam sampel uji dari kulit batang pohon huru (*Litsea cordata*) dengan menggunakan 3(tiga) jenis reagent yaitu Reagent Meyer, Wagner dan Dragendorff dengan mengikuti metoda Culvenor dan Fitzgerald. Caranya adalah sbb.: Sekitar 5 gram sampel segar dipotong kecil-kecil lalu ditumbuk halus menggunakan mortar. Kemudian dibasahi dengan 5 ml kloroform yang mengandung sedikit amoniak. Selanjutnya ditambah lagi 10 ml kloroform beramoniak sambil diaduk-aduk dan disaring kedalam tabung reaksi sehingga menghasilkan ekstrak kloroform . Selanjutnya, 10 tetes asam sulfat 5% dimasukkan kedalam tabung reaksi dan dikocok. Terjadi dua lapisan yang salahsatunya adalah lapisan asam . Lapisan asam dipisahkan dan dimasukkan kedalam tabung reaksi lain . Kemudian tambahkan 3 tetes reagent untuk uji alkaloid . Hasil yang positif ditunjukkan dengan terjadinya kekeruhan yang ditandai dengan (+) sampai pembentukan endapan yang banyak dengan (++++).Sebagai pembanding,digunakan daun tapak dara (*Vinca rosea* sp.) dari Kebun Raya Bogoryang diketahui mengandung alkaloid. Data yang diperoleh dari hasil pengujian tersebut yaitu Reagent Meyer (++) ,Wagner (++) dan Dragendorf (++) .

Percobaan yang kedua adalah pemisahan alkaloid total. Mula-mula kulit batang pohon huru (*Litsea cordata*) dibersihkan dari kotoran yang menempel menggunakan sikat ijuk lalu dicuci bersih. Kulit batang yang sudah bersih dirajang sampai menjadi bubuk kasar. Lalu dikeringkan sampai beratnya tetap.

Bubuk kasar kulit batang (8 kg) dimaserasi (direndam) didalam n-heksan teknis (20 l) selama 24 jam . Residu yang diperoleh dimaserasi lagi didalam metanol teknis (20 l) . Ekstrak metanol yang diperoleh dipekatkan pada tekanan rendah sampai terbentuk ekstrak metanol yang hampir kering (400g). Kemudian diekstraksi dengan larutan asam sitrat 5% (10 l). Fraksi asam dicuci dengan eter sampai lapisan itu tidak berwarna. Lapisan asam dibasakan dengan amoniak sampai pH 8-9. Endapan yang terbentuk disaring lalu diekstraksi dengan kloroform teknis (5 l). Ekstraksi diulang beberapa kali sampai ekstrak yang diperoleh menunjukkan hasil negatif terhadap uji alkaloid. Proses yang sama dilakukan pula terhadap filtrat fraksi basa. Kloroform yang didapat dari kedua fraksi tersebut digabungkan kemudian dicuci dengan air didalam corong pisah sampai air cucian bersifat netral terhadap kertas lakmus. Lalu lapisan kloroform dikeringkan dengan magnesium sulfat anhidrat dan diuapkan pada tekanan rendah sampai kering . Akhirnya diperoleh alkaloid total (fenolik dan non-fenolik) sebanyak 6,0 gram. Pengerjaan selanjutnya adalah memisahkan alkaloid fenolik dengan non-fenolik. Pertama kali alkaloid total dilarutkan dalam kloroform p.a kemudian diekstraksi dengan larutan NaOH 5%. Fraksi biasanya diasamkan dengan NH₄Cl sampai pH 8-9. Endapan yang terbentuk dilarutkan dalam kloroform. Kedua fraksi digabungkan. Lalu dicuci dengan air sampai air cucian bersifat netral terhadap kertas lakmus. Kemudian dikeringkan dengan MgSO₄ anhidrat selanjutnya diuapkan pada tekanan rendah menghasilkan fraksi alkaloid fenolik 3,0 gram . Terhadap fraksi fenolik ini dilakukan pemisahan dari komponen-komponennya melalui kromatografi secara kromatotron. Prinsipnya sampel alkaloid fenolik (200 mg) diletakkan pada plat yang mengandung silika gel 60 PF 254 (45 g). Lalu dielus dengan diklorometan (CH₂Cl₂), campuran metanol-CH₂Cl₂ yang meningkat kepolarannya dan menghasilkan beberapa fraksi yang mengandung komponen alkaloid fenolik yang relatif murni. Untuk menda-

patkan komponen yang cukup murni perlu dilakukan dua kali lagi proses kromatografi dengan cara kromatotron sehingga diperoleh dua fraksi alkaloid fenolik (F1 dan F2) yang terelusi oleh campuran 50% metanol dalam aseton. F1 yang diperoleh cukup murni sedangkan F2 perlu dilakukan dua kali kromatografi dengan pengelusi 30% metanol dalam CH₂Cl₂.

Percobaan yang ketiga adalah proses karakterisasi terhadap F1 (Alkaloid A) dan F2 (Alkaloid B). Ada 4 (empat) tahap pengerjaan yaitu : 1. Pemeriksaan kromatografi lapis tipis.

Pemeriksaan lapis tipis menggunakan kromatogram silika gel 60 GF (Al₂O₃ GF 254) jenis DC Alufolen dengan ukuran 20 x 20 cm buatan Merck. Sampel dilarutkan didalam pelarut yang sesuai dan dielus dengan sistem naik. Noda bercak pada kromatogram akan tampak dibawah sinar ultra violet atau penyemprotan dengan reagent Dragendorff. Analisis kromatografi lapis tipis terhadap F1 (Alkaloid A) dan F2 (Alkaloid B) memberikan harga sbb. :

| F ₁ (Alkaloid A) | | F ₂ (Alkaloid B) | |
|-----------------------------|--|-----------------------------|--|
| Rf | Eluen | Rf | Eluen |
| 0,32 | (MeOH:CHCl ₃ = 3:7) | 0,46 | (MeOH:CHCl ₃ = 3:7) |
| 0,36 | (MeOH:CH ₂ Cl ₂ = 3:7) | 0,46 | (MeOH:CH ₂ Cl ₂ = 3:7) |
| 0,31 | (MeOH:Aseton=3:7) | 0,35 | (MeOH:C ₆ H ₆ =1:1) |
| 0,31 | (MeOH:Aseton=1:1) | 0,38 | (MeOH:Aseton=1:1) |
| 0,20 | (EtOH:Aseton=1:1) | | |

Penentuan titik leleh.

Penentuan titik leleh menggunakan alat Fisher John Melting Point Apparatus . Hasil pengamatan dinyakan dalam derajat Celcius (°C), tidak dikoreksi. Prinsip kerjanya yaitu sedikit kristal diapit oleh dua plat kaca (*deck glass*) lalu diletakkan diatas plat logam dan dipanaskan dengan energi listrik . Melalui termometer yang terpasang pada plat logam maka laju kenaikan suhu bisa diikuti, sedangkan perubahan wujud kristal bisa diamati dibawah kaca pembesar yang disorot dengan lampu. Kecepatan kenaikan suhu dapat diatur 0,5-1,0 °C permenit. Pembacaan titik leleh dilakukan pada saat mulai dan habis meleleh. F1 (Alkaloid A) berupa padatan amorf , berwarna putih kemerahan dengan titik leleh 68-70 oC. F2 (Alkaloid B) berupa padatan amorf , berwarna putih kekuningan dengan titik leleh 105-107 oC.

Pemeriksaan spektroskopi ultra violet.

Pemeriksaan spektroskopi ultra violet menggunakan alat Spektrofotometer UV-VIS Shimidzu model UV-210 A . Prinsip kerjanya yaitu

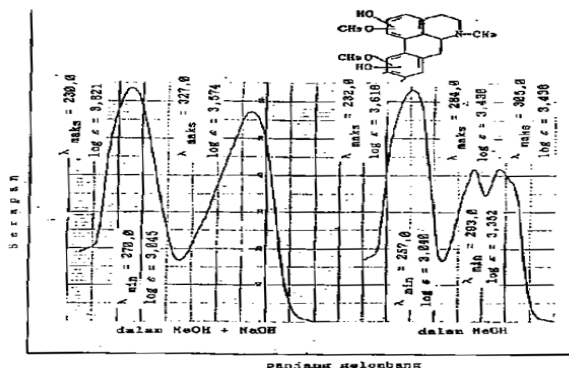
sampel sebanyak 0,0001 g dilarutkan dalam 10 ml etanol didalam labu ukur . Pada penentuan efek batokromik, kedalam larutan sampel perlu ditambahkan 1 tetes larutan NaOH 5% sedangkan untuk efek hipsokromik ditentukan dengan melarutkan sedikit sampel dalam metanol yang ditambahkan 1 tetes larutan HCl 5%. Dari pemeriksaan spektroskopi ultra violet terhadap F1 (Alkaloid A) dan F2 (Alkaloid B) memberikan data sbb. :

Tabel 1. Data Spektrum UV dari F₁ (Alkaloid A)

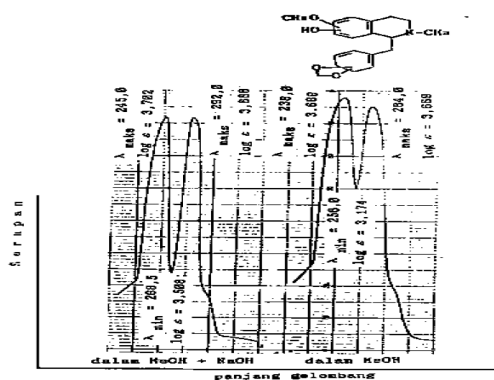
| Eluen | λ_{maks} | nm (log ϵ) | Eluen | λ_{min} | nm (log ϵ) |
|-----------|-------------------------|----------------------|-----------|------------------------|----------------------|
| MeOH | 232,0 | 3,618 | MeOH | 257,0 | 3,040 |
| MeOH | 284,0 | 3,438 | MeOH | 293,0 | 3,352 |
| MeOH+NaOH | 230,0 | 3,621 | MeOH+NaOH | 270,0 | 3,045 |
| MeOH+NaOH | 327,0 | 3,574 | MeOH+HCl | 260,0 | 3,024 |
| MeOH+HCl | 233,0 | 3,618 | MeOH+HCl | 294,0 | 3,355 |
| MeOH+HCl | 285,0 | 3,423 | - | - | - |
| MeOH+HCl | 306,0 | 3,436 | - | - | - |

Tabel 2. Data Spektrum UV dari F₂ (Alkaloid B)

| Eluen | λ_{maks} | nm (log ϵ) | Eluen | λ_{min} | nm (log ϵ) |
|-----------|-------------------------|----------------------|-----------|------------------------|----------------------|
| MeOH | 238,0 | 3,668 | MeOH | 256,0 | 3,174 |
| MeOH | 284,0 | 3,669 | MeOH | - | - |
| MeOH+NaOH | 245,0 | 3,702 | MeOH+NaOH | 268,5 | 3,508 |
| MeOH+NaOH | 292,0 | 3,668 | MeOH+HCl | 257,0 | 3,182 |
| MeOH+HCl | 241,5 | 3,667 | - | - | - |
| MeOH+HCl | 284,0 | 3,670 | - | - | - |



Gambar 2. Spektrum serapan Ultra violet dari F1 (Alkaloid A)

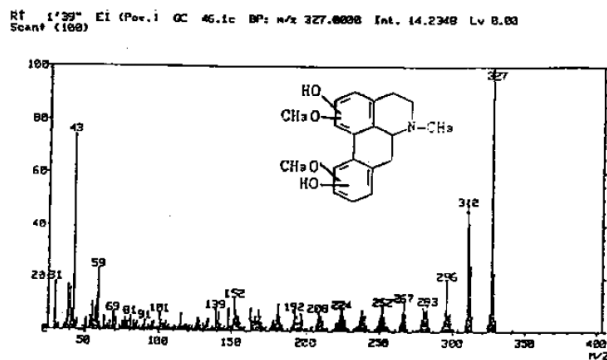


Gambar 3. Spektrum Serapan Ultra violet dari F2 (Alkaloid B)

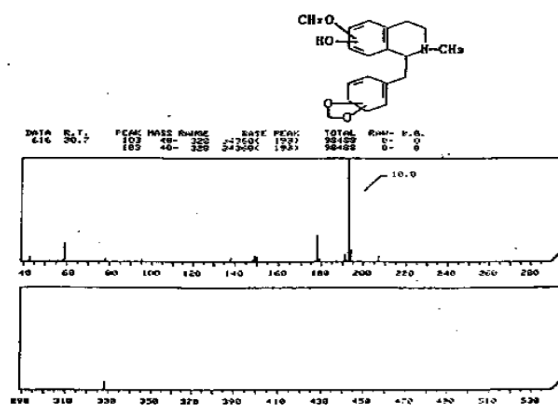
Pemeriksaan Spektroskopi massa.

Pemeriksaan spektroskopi massa menggunakan alat Shimidzu GC-MS QP 1000 A. Persiapan bahan dan pembuatan spectrum dilakukan oleh operator. Untuk sampel F1 (Alkaloid A) memberi-

kan harga m/z : M+ 327 (base), 326,310,296, 283, 252 (Gambar 4). Sedangkan sampel F2 (Alkaloid B) memberikan harga m/z : 327 (M,0,3),206 (0,6),192 (100,0),177 (26,1) (Gambar 5)



Gambar 4. Spektrum massa sampel F1 (Alkaloid A)



Gambar 5. Spektrum massa sampel F2 (Alkaloid B)

Elusidasi/Penentuan Struktur F1 (Alkaloid A) dan F2 (Alkaloid B)

Hasil pengukuran spektroskopi massa terhadap sampel F1 (Alkaloid A) memberikan spektrum massa dengan puncak ion molekul pada m/z = 327,0 sesuai dengan rumus molekul C₁₉H₂₁O₄N (berat molekul teoritik = 327,2133) dan nilai DBE (*Double bond equivalent*) 10. Ion fragmen yang muncul pada m/z 152 dan m/z 165 merupakan ciri khas adanya aporfin . Walaupun hal ini sukar diterangkan namun kenyataan seperti yang dilaporkan oleh beberapa peneliti terdahulu, kedua puncak ini selalu muncul pada spectrum massa semua senyawa aporfin dengan pola oksigenasi yang bermacam-macam (M.Shama, 1984 dan AH. Jackson,1986).Puncak-puncak ion fragmen lain pada m/z 326 menunjukkan lepasnya gugus OH radikal, m/z 296 menunjukkan lepasnya gugus -OCH₃ radikal, m/z 283 menunjukkan lepasnya atom H radikal yang diikuti dengan lepasnya gugus -CH=N-CH₃.

Adanya tiga puncak serapan UV pada λ_{maks} ,

nm (log E) : 232,0 (3,618) , 284 (3,438) , 305 (3,438) (Gambar 1) menunjukkan adanya cincin aromatik (sistem konjugasi yang panjang). Hal ini berarti sampel F1 (*Alkaloid A*) berasal dari turunan aporfin. Menurut Sangster (1985) pola spektrum dengan tiga puncak serapan utama pada panjang gelombang sekitar 200, 262 dan 303-310 nm menunjukkan adanya serapan alkaloid turunan aporfin. Shama dalam buku "*The Alkaloid*" vol. IX (RHF Manske, 1987) menyatakan bahwa alkaloid aporfin dengan serapan sekitar panjang gelombang (λ) = 200,305 nm (intensitas hampir sama) dan 220 nm (intensitas lebih tinggi) mempunyai pola substitusi 1, 2, 9, 10. Keberadaan gugus -OH pada cincin benzena dari kerangka molekul aporfin, didukung oleh dua puncak serapan UV pada λ_{maks} , nm (log E) = 230,0 (3,621), 327,0 (3,574) yang menunjukkan adanya efek batokromik setelah penambahan NaOH.

Hasil pengukuran spektroskopi masa terhadap F2 (Alkaloid B) memberikan spektrum massa seperti terlihat pada gambar 5. Puncak ion molekul m/z 327,0 sesuai dengan rumus molekul C₁₉H₂₁O₄N (berat molekul teoritik adalah 327,2133. Nilai DBE = 10. Puncak ion fragmen yang muncul pada m/z = 206 menunjukkan lepasnya gugus -C₇H₅O₂ radikal, m/z = 192 menunjukkan lepasnya gugus -C₈H₇O₂ radikal, m/z = 177 menunjukkan lepasnya gugus -C₈H₇O₂ radikal yang diikuti lepasnya gugus CH₃⁺. Adanya dua puncak serapan UV pada λ_{maks} , nm (log E)=238,0 (3,668), 284,0 (3,669) menunjukkan bahwa F2 (Alkaloid B) berasal dari turunan tetrahidro-benzil-isokuinolin. Keberadaan gugus -OH pada cincin benzene dari kerangka molekul tetrahidro-benzil-isokuinolin didukung oleh terjadinya pergeseran batokromik dalam spektrum serapan UV setelah ditambahkan NaOH.

PENUTUP

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa pada fraksi basa metanol, kulit batang *Litsea cordata* sp telah berhasil diisolasi dua senyawa alkaloid masing-masing disarankan sebagai turunan aporfin dan tetrahidro-benzil-isokuinolin. Alkaloid turunan aporfin merupakan padatan amorf, berwarna putih kemerah-merahan dengan titik leleh 105-107°C, sedangkan turunan tetrahidro-benzil-isokuinolin merupakan padatan amorf, berwarna putih kekuning-kuningan dengan titik leleh 68-70°C.

Struktur kedua alkaloid ini belum dapat ditentukan karena harus menunggu data NMR (Nucleic Magnetic Resonance) dari Jepang.

DAFTAR PUSTAKA

- Achmad, SA, 2001, "*Ilmu kimia bahan alam dan prospek pengembangannya dalam eraq industrialisasi*", Makalah disampaikan pada seminar di Universitas Andalas, Padang, 11 halaman.
- Achmad, SA, 2001, "*Isolasi dan identifikasi asam suatu seskuiterpen baru dari Neolitsea cassiaefolia*", Makalah pada Workshop on research in essential oil 12-14 Maret di Surabaya, 13 halaman
- Bick, IRC and Wannell Sinchai, 2008, "*Alkaloid of the Lauraceae*", *Heterocycles* 9 (7), 903-41.
- Gottlieb, OR, 2002, "*Chemosystematic of the Lauraceae*", *Phytochemistry* 11, 1537-70.
- Harborne, JB and BL Turner 2004, *Alkaloid and other plant toxins, plant chemosystematics*, Academic Press, London, 75-127.
- Heyne K, 2007, "*Tumbuhan berguna Indonesia*" Jilid II, Terjemahan Balai itbang Kehutanan, Jakarta.
- Kosterman AJGH, 1987, "*Lauraceae*", 7ed *Chemistry for Res. Indonesia* 57, 1-63.
- Maolana Syah, Y, 1999, "*Beberapa alkaloid dari kulit batang Persea rimosa (Bl.)*", Tesis, ITB, Bandung.
- Shama, M and SY. Yao, 2001, "*The Ultra Violet Spectra of Phenolic Aporphines in Basic Solution*", *J. Org. Chem.*, 36 (21), 253-4.
- Sangster, AW and Kenneth L. Stuart, 1995, "*Ultra violet spectra of Alkaloid*", *Chemical Review*, 65, 69-84.