

PHENOL-2-(1-METHYL ETHOXY)-METHYL CARBAMATE COMPOUND IN ETHYL ACETATE EXTRACT OF STEM BARK OF *Aglaia angustifolia*

Senyawa Fenol-2-(1-Metil Etoksi)-Metil Karbamat dalam Ekstrak Asetat Kulit Batang Aglaia angustifolia

Sofnie M. Chairul

Centre For the Application of Isotopes and Radiation Technology
National Nuclear Energy Agency, Jl. Lebak Bulus Raya No. 49 Jakarta 12440

Received 1 July 2008; Accepted 17 September 2008

ABSTRACT

Isolation of carbamate compound from ethyl acetate extract of stem bark of *Aglaia angustifolia* (Meliaceae), was carried out. The dried stem bark of *A. angustifolia* was extracted with ethanol (polar solvent), ethyl acetate (medium of polar) and water. From there extract solvent was biological activity test to *Crocidolomia binotalis*. Ethyl acetate extract solvent more active than another solvent, so that this extract was fractioned and clean up using chromatography column, use SiO_2 as stationary phase, mixture of *n*-hexane/ethyl acetate (10:1 ~ 1:1), ethyl acetate, and ethanol respectively as elution solution. The result of Biological activity test to *C. binotalis* showed that fraction of ethyl acetate inhibited growth on LC_{50} 3.57 ppm. The compound of isolation result using HPLC, GCMS, FTIR and NMR was identified as phenol-2(1-methyl ethoxy) methyl carbamate compound, active as botanical insecticide.

Keywords: Meliaceae, *A. angustifolia*, carbamate, phenol-2 (1-methyl ethoxy) methyl carbamate

PENDAHULUAN

Aglaia sp. merupakan tanaman yang hidup di daerah tropis sampai iklim sedang dan termasuk famili Meliaceae. Tanaman *Aglaia* merupakan sumber senyawa insektisida yang sangat potensial karena di dalam tanaman ini mengandung senyawa aktif yang mempunyai aktifitas yang tinggi untuk mengendalikan serangga ulat kubis *Crocidolomia binotalis*. Potensi tumbuhan *Aglaia* spp. menurut Panel merupakan tumbuhan komponen penyusun hutan tropic Indo-Malesia [1]. Peneliti terdahulu melaporkan bahwa tumbuhan *Aglaia* spp banyak mengandung senyawa bio aktif insektisida yang berasal dari derivat siklopentana-benzofuran (Flavaglin) [2]. Hasil survey bahan tumbuhan *Aglaia* spp yang dikoleksi dari Kebun Raya Bogor, Sukabumi, Jasinga (Bogor), dan Samarinda (Kalimantan Timur) yang telah diteliti dan dianalisis sebanyak 19 jenis. Bagian tumbuhan (daun, ranting, dan kulit batang) yang telah diuji dengan metode BSLT (*Brime Shrimp Lethality Test*), ternyata hanya 8 spesies memiliki aktivitas yang tinggi, yaitu *A. odorata*, *A. argentea*, *A. grandish*, *A. elaeagnodea*, *A. angustifolia*, *A. harmsian*, *A. elliptica* dan *A. dupreana* [3-4]. Setelah melalui uji hayati menggunakan ulat kubis *C. bonotalis* zeller dan *Helicoverpa armigera*, ditemukan 4 spesies yang positif dapat mengendalikan serangga tersebut yaitu *A. angustifolia* (kulit batang), *A. odorata* (ranting), *A. harmsiana* (daun dan ranting), dan *A. odorata* (daun). [3-4]. Keempat spesies tanaman *Aglaia* tersebut menunjukkan bahwa di dalam pelarut etil asetat lebih

aktif dibandingkan dari dalam pelarut-pelarut yang lain [5-6].

Berdasarkan hasil penelitian tersebut maka dilakukan isolasi dan elusidasi struktur kimia lebih lanjut untuk mengetahui bentuk struktur kimia senyawa bio aktif insektisida dalam kulit batang tumbuhan *A. angustifolia* yang belum diteliti sebelumnya.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan antara lain : kulit batang tumbuhan *A. angustifolia* hasil koleksi dari Jasinga Bogor, etanol, etil asetat, metanol p.a, mtanol HPLC grade, *n*-heksana, silica gel, kloroform, celite 545, plat KLT aluminium silica gel GF 254, cerium sulfat, dan serangga *Crocidolomia binotalis* Zeller.

Alat

Alat yang digunakan antara lain: Alat ekstraksi kulit batang berupa kolom kaca ($\varnothing = 10$ cm, $l = 35$ cm) dilengkapi oleh labu bulat sebagai penampung ukuran 2 liter, kolom kromatografi ($\varnothing = 6$ cm, $l = 80$ cm) untuk pemisahan fraksi-fraksi, Kromatografi Cair Kinerja Tinggi (KCKT) detektor UV merk Simadzu LC-9A, Spektrometer FTIR (Fourier Transform Infra Red) merk Perkin Elmer, Spektrometer GC-MS (Gas Chromatography-Massa Spectrometry) merk

* Tel/Fax : +62-21-7690709 ext. 172/7691607
Email address : sofnie@batan.go.id

Shimadzu QP 2010 dan spektrometer NMR (Nuclear Magnetic Resonance) merk JEOL JNM ECA 500.

Prosedur Kerja

Ekstraksi kulit batang tanaman

Serbuk halus kulit batang tanaman *A.angustifolia* kering sebanyak 1,5 kg diekstraksi dengan pelarut etanol menggunakan soklet pada pemanasan 60-70 °C sebanyak lebih kurang 4 x 2 L sampai warna larutan menjadi bening. Total pelarut lebih kurang 8 L diuapkan menggunakan vakum rotary evaporator sampai kering, sehingga diperoleh bentuk ekstrak berwarna coklat (189,9 g). Ekstrak etanol kemudian dipartisi dengan pelarut etil asetat dan H₂O, sehingga terbentuk lapisan air dan lapisan etil asetat. Lapisan air diekstraksi kembali dengan *n*-butanol sebanyak tiga kali. Masing-masing lapisan air, *n*-butanol, dan etil asetat diuapkan sampai kering dengan vakum rotary evaporator, sehingga terbentuk ekstrak air (+ 20,5 g), *n*-butanol (+ 15,2 g) dan etil asetat. (+ 130,6 g). Masing-masing ekstrak diuji aktivitasnya dengan menggunakan serangga ulat kubis. Ekstrak etil asetat menunjukkan aktifitas yang tinggi dibandingkan ekstrak yang lain.

Pemurnian ekstrak etil asetat

Sebagian ekstrak etil asetat (12 g) dipisahkan dengan metode kromatografi kolom menggunakan silika gel 60 dengan eluen campuran *n*-heksana/etil asetat (10:1 sampai 1:1); etil asetat, dan etanol, sehingga diperoleh fraksi-fraksi.

Fraksi yang aktif terhadap ulat kubis *C. binotalis* dimurnikan dengan kolom kromatografi menggunakan pelarut campuran *n*-heksana/etil asetat (1:1). Fraksi aktif direkristalisasi sehingga menghasilkan kristal putih

sebanyak 40 mg. Kemurnian diuji dengan HPLC pada $\lambda = 218$ nm menggunakan kolom μ -Bondapak C₁₈. Senyawa murni dielusidasi menggunakan, GC-MS, FTIR, ¹H dan ¹³C-NMR.

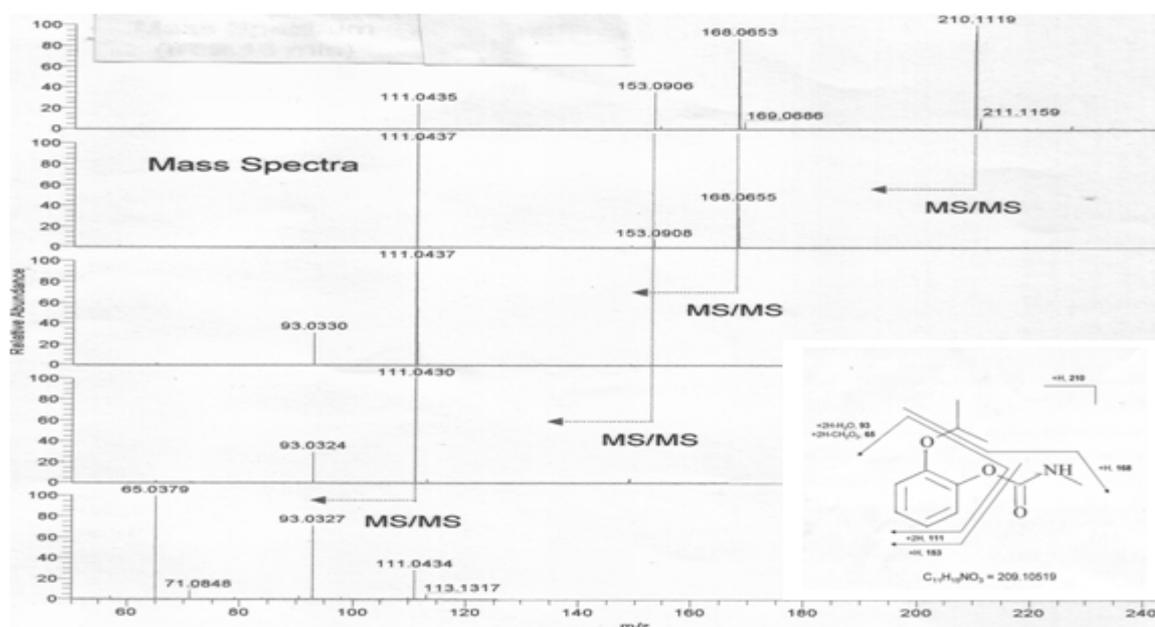
HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil isolasi fraksi etil asetat isolat kulit batang *A. Angustifolia* diuji menggunakan HPLC, diperoleh satu puncak sehingga dapat dikatakan bahwa senyawa tersebut murni (Gambar 1). Untuk menentukan bentuk struktur senyawa didukung oleh data analisis GC-MS, IR, spektra ¹H dan ¹³C-NMR.

Analisis dengan GC-MS menunjukkan bahwa senyawa murni hasil isolasi berdasarkan data library merupakan senyawa fenol-2-(1-metoksi)-metilkarbamat dengan berat molekul = 209 (Gambar 2). Data ini didukung oleh data FTIR dan NMR.



Gambar 1. Kromatogram HPLC senyawa isolat *A.angustifolia*



Gambar 2. Spektrum MS fenol-2-(1-metiletoksi)-metilkarbamat dan kemungkinan fragmentasi senyawa

Hasil analisa spektrofotometer FTIR memberikan pita-pita serapan pada bilangan gelombang (ν , cm^{-1}): 3355,79 cm^{-1} mengindikasikan adanya uluran N-H asimetrik, 2945,30 cm^{-1} adanya uluran C-H metil asimetrik, 2832,66 cm^{-1} adanya uluran C-H tersier, 2225,21 cm^{-1} adanya uluran $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ >\text{N}-\text{C}-\text{O}- \end{array}$, 1718,25 cm^{-1}

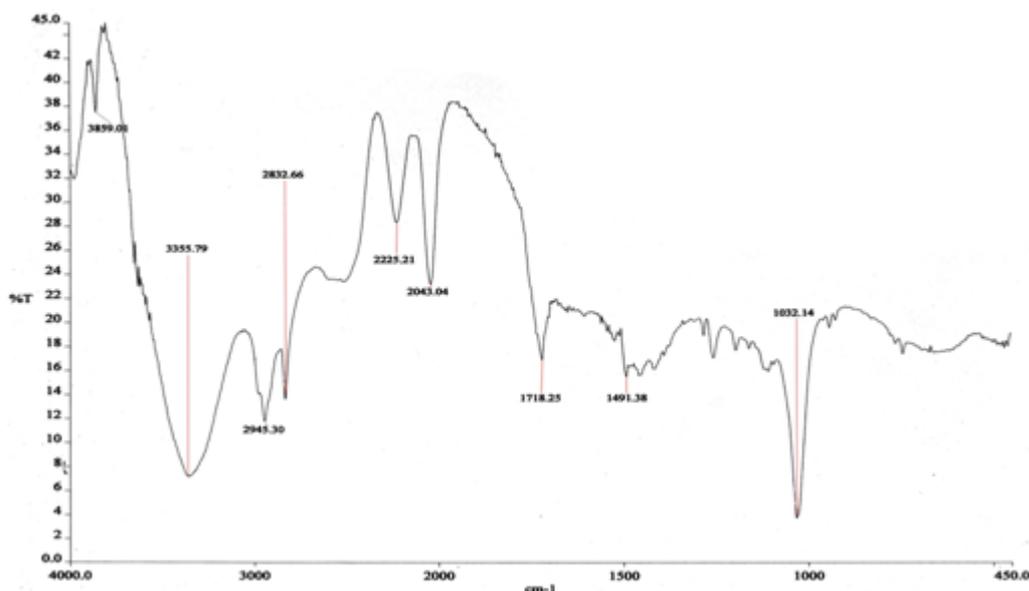
adanya uluran C=O, 1491,38 cm^{-1} adanya uluran cincin C=C, dan 1032,14 cm^{-1} adanya uluran C-O-C simetrik. Hasil pemeriksaan spektrum FTIR diperlihatkan pada Tabel 1. Spektrum FTIR dapat dilihat pada Gambar 3.

Spektrum $^1\text{H-NMR}$ menunjukkan bahwa dalam pelarut kloroform terdeuterasi (CDCl_3) memperlihatkan adanya sinyal proton untuk dua gugus metil yang ekuivalen pada $\delta = 1,32$ ppm (6H, d), proton metil bebas

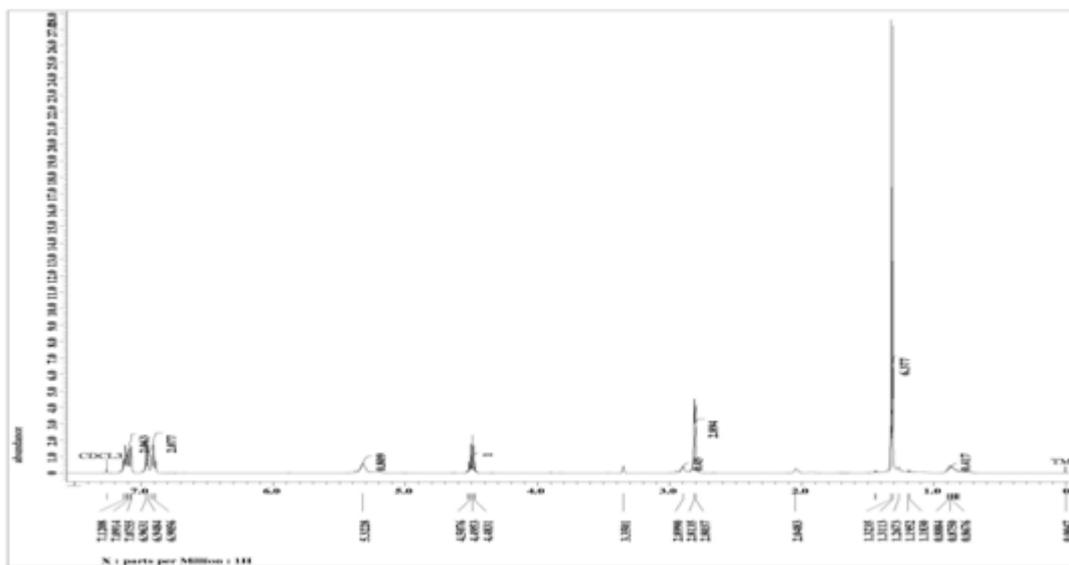
pada $\delta = 2,81$ ppm (3H, s), proton metin pada $\delta = 4,50$ ppm (1H, m), dan proton amina pada $\delta = 5,32$ ppm (1H, s). Selanjutnya ditemukan adanya sinyal dengan

Tabel 1. Hasil analisis spektrum FTIR

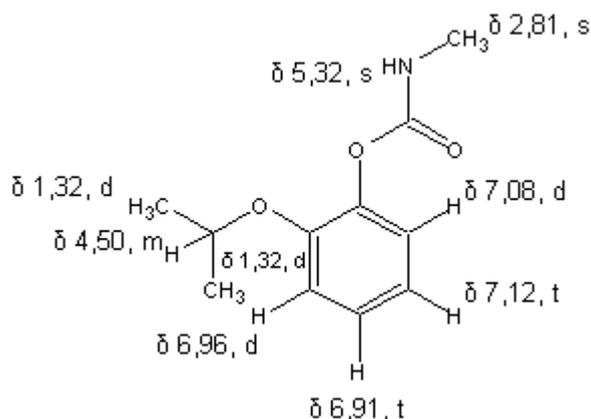
ν (cm^{-1})	Senyawa
3355,79	Uluran N-H asimetrik
2945,30	Uluran C-H metil asimetrik
2832,66	Uluran C-H tersier
2225,21	Uluran $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ >\text{N}-\text{C}-\text{O}- \end{array}$
1718,25	Uluran C=O
1491,38	Uluran cincin C=C
1032,14	Uluran C-O-C simetrik



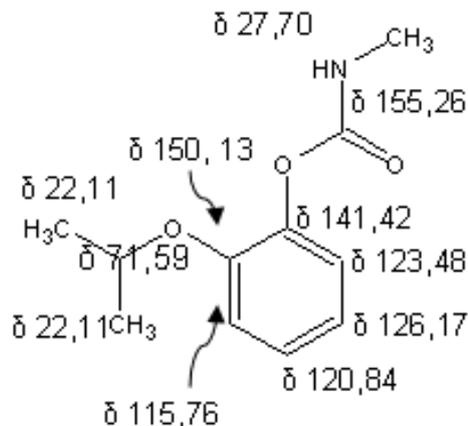
Gambar 3. Spektrum FTIR senyawa hasil isolasi



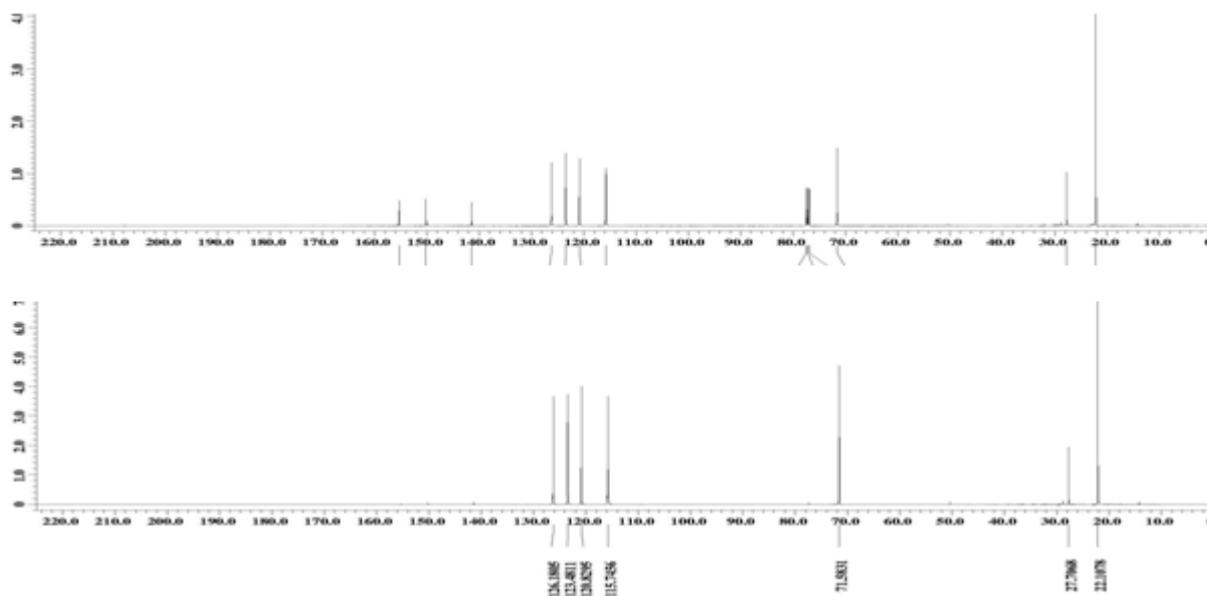
Gambar 4. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ δ_{H} 0-7,1 ppm senyawa hasil isolat



Gambar 5. Data spektrum $^1\text{H-NMR}$ senyawa fenol-2-(1-metiletoksi)-metilkarbamat.



Gambar 7. Data spektrum $^{13}\text{C-NMR}$ senyawa fenol-2-(1-metiletoksi)-metilkarbamat.



Gambar 6. Spektrum $^{13}\text{C-NMR}$ dan $^{13}\text{C-NMR DEPT } 135^\circ$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS) senyawa hasil isolasi

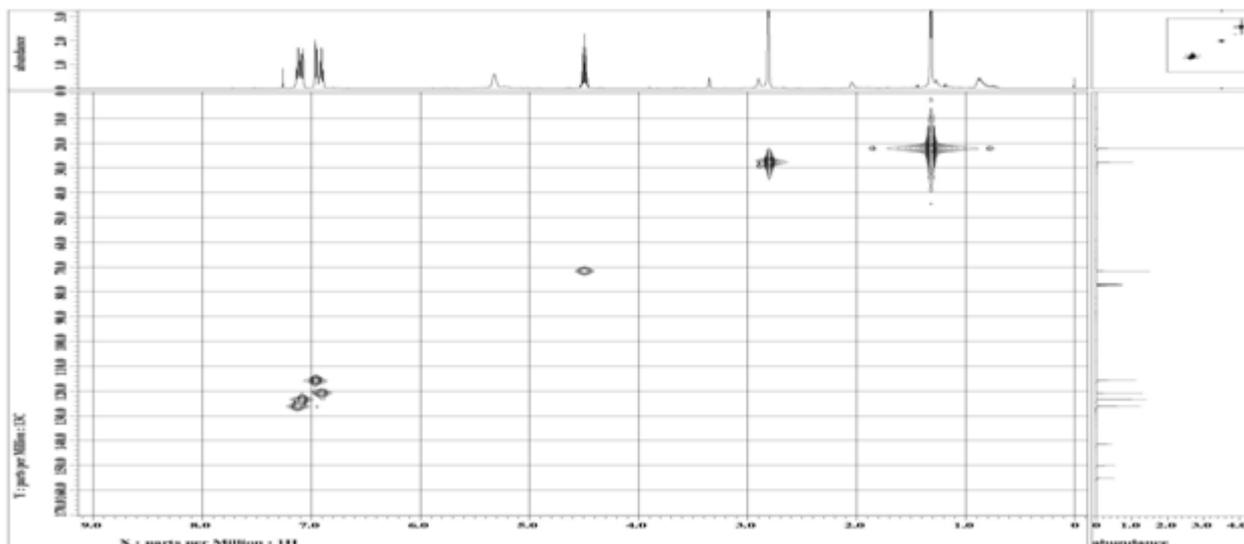
geseran kimia yang menunjukkan proton yang terikat pada sistem aromatis, yaitu $\delta = 6,91$ ppm (1H, t), $\delta = 6,96$ ppm (1H, d), $\delta = 7,08$ ppm (1H, d), dan $\delta = 7,12$ ppm (1H, t). Spektrum $^1\text{H-NMR}$ dapat dilihat pada Gambar 4. Berdasarkan data spektrum $^1\text{H-NMR}$, maka disarankan bahwa senyawa hasil isolasi adalah fenol-2-(1-metiletoksi)-metilkarbamat (Gambar 5).

Spektrum $^{13}\text{C-NMR}$ menunjukkan adanya 11 sinyal, yang terdiri dari 5 sinyal karbon alifatis dengan geseran kimia masing-masing pada $\delta = 22,11$ ppm yang menunjukkan adanya dua atom karbon metil yang ekuivalen, $\delta = 27,70$ ppm menunjukkan adanya satu gugus metil, $\delta = 71,59$ ppm menunjukkan adanya satu atom metil, dan $\delta = 155,26$ ppm menunjukkan satu atom karbonil. Sisanya 6 sinyal karbon aromatis yang terdiri dari empat sinyal geseran kimia pada $\delta = 115,76$; 120,84; 123,48; dan 126,17 ppm untuk atom-atom karbon aromatis yang tidak mengikat oksigen, dan dua

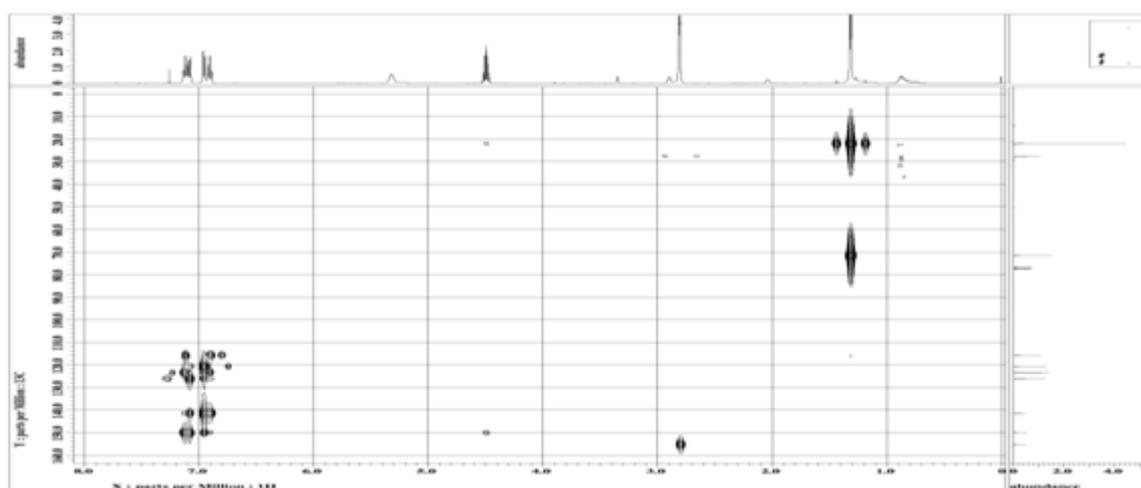
sinyal dengan geseran kimia pada $\delta = 141,42$ dan 150,13 ppm untuk atom-atom yang mengikat atom oksigen. Spektrum $^{13}\text{C-NMR}$ didukung oleh hasil percobaan dengan spektroskopi $^{13}\text{C-NMR DEPT } 135^\circ$ (Gambar 6). Data spektrum $^{13}\text{C-NMR}$ dan $^{13}\text{C-NMR DEPT } 135^\circ$ mengindikasikan bahwa senyawa hasil isolasi adalah fenol-2-(1-metiletoksi)-metilkarbamat, seperti terlihat pada Gambar 7.

Sinyal ^1H dan $^{13}\text{C-NMR}$ dapat dijelaskan secara rinci dengan bantuan spektrum korelasi $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ COSY kuantum rangkap (HMQC) dan spektrum heteronuklir jarak jauh (HMBC). Data spektrum HMQC (Gambar 8) dan data spektrum HMBC (Gambar 9) dapat dilihat pada Tabel 2.

Data spektrum HMBC dalam Tabel 2 membuktikan bahwa senyawa aktif yang diisolasi mengandung gugus aromatik yang memiliki empat proton yang saling berkorelasi dengan enam karbon;



Gambar 8. Spektrum HMQC (500 MHz, CDCl_3 , TMS) senyawa hasil isolasi



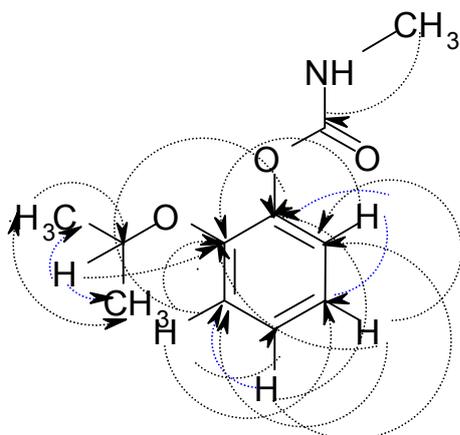
Gambar 9. Spektrum HMBC (500 MHz, CDCl_3 , TMS) senyawa hasil isolasi

Tabel 2. Data spektrum HMQC dan HMBC

No.	HMQC		HMBC
	C (δ_C , ppm)	H (δ_H , ppm)	
1.	22,11	1,32 (6H, d)	22,11 dan 71,59
2.	27,70	2,81 (3H, s)	155,26
3.	71,59	4,50 (1H, m)	22,11 dan 150,13
4.	115,76	6,96 (1H, d)	120,84; 126,17; 141,42; dan 150,13
5.	120,84	6,91 (1H, t)	115,76; 123,48; 141,42; dan 150,13
6.	123,48	7,08 (1H, d)	120,84; 126,17; 141,42; dan 150,13
7.	126,17	7,12 (1H, t)	115,76; 123,48; 141,42; dan 150,13

yang mana dua atom karbonnya berikatan dengan atom oksigen. Dalam sistem aromatis tersebut terjadi korelasi jarak jauh antara proton ($\delta_H = 6,96$ ppm) pada satu atom karbon aromatis yang tidak mengikat oksigen ($\delta_C = 115,76$ ppm) dengan dua atom karbon aromatis yang tidak mengikat oksigen ($\delta_C = 120,84$ dan $126,17$ ppm) dan dua atom karbon aromatis yang mengikat oksigen ($\delta_C = 141,42$ dan $150,13$ ppm). Proton ($\delta_H = 6,91$ ppm)

pada satu atom karbon yang tidak mengikat oksigen ($\delta_C = 120,84$ ppm) dengan dua atom karbon aromatis yang tidak mengikat oksigen ($\delta_C = 115,76$ dan $123,48$ ppm) dan dua atom karbon aromatis yang mengikat oksigen ($\delta_C = 141,42$ dan $150,13$ ppm). Proton ($\delta_H = 7,08$ ppm) pada satu atom karbon yang tidak mengikat oksigen ($\delta_C = 123,48$ ppm) dengan dua atom karbon aromatis yang tidak mengikat oksigen ($\delta_C = 120,84$ dan



Gambar 10. Korelasi HMBC senyawa fenol-2-(1-metiletoksi)-metilkarbamat

126,17 ppm) dan dua atom karbon aromatis yang mengikat oksigen ($\delta_C = 141,42$ dan $150,13$ ppm). Proton ($\delta_H = 7,12$ ppm) pada satu atom karbon yang tidak mengikat oksigen ($\delta_C = 115,76$ dan $123,48$ ppm) dan dua atom karbon aromatis yang mengikat oksigen ($\delta_C = 141,42$ dan $150,13$ ppm). Pada gugus aromatik terdapat rantai samping yang dapat diketahui dengan adanya hubungan HMBC antara proton ($\delta_H = 4,50$ ppm) pada karbon metil ($\delta_C = 71,59$ ppm) dengan dua atom karbon metil yang ekivalen ($\delta_C = 22,11$ ppm) dan satu atom karbon aromatis yang mengikat oksigen ($\delta_C = 150,13$ ppm), sedangkan proton doublet ($\delta_H = 1,32$ ppm) pada atom karbon metil ($\delta_C = 22,11$ ppm) berkorelasi dengan karbon metil yang ekivalen ($\delta_C = 22,11$ ppm) dan karbon metin ($\delta_C = 71,59$ ppm). Begitu pula proton ($\delta_H = 2,81$ ppm) pada gugus metil ($\delta_C = 27,70$ ppm) berkorelasi dengan satu atom karbonil ($\delta_C = 155,26$ ppm). Data NMR seperti diuraikan di atas menyimpulkan bahwa senyawa hasil isolasi adalah fenol-2-(1-metiletoksi)-metilkarbamat. Korelasi HMBC pada senyawa fenol-2-(1-metiletoksi)-metilkarbamat hasil isolasi terlihat pada Gambar 10.

KESIMPULAN

Hasil uji bioaktivitas fraksi terhadap larva *Crocidolomia binotalis* Zeller, menunjukkan bahwa fraksi yang aktif adalah fraksi etil asetat dengan LC_{50} sebesar 3,57 ppm. Hasil fraksinasi dengan menggunakan pelarut etil asetat terhadap tumbuhan *Aglaia angustifolia*, berhasil diisolasi dan diidentifikasi satu senyawa berupa fenol-2-(1-metiletoksi)-metilkarbamat dengan rumus bangun $C_{11}H_{15}NO_3$, BM = 209; kristal bentuk jarum berwarna putih bening sebanyak 40 mg dengan titik leleh 99–101 °C.

DAFTAR PUSTAKA

1. Djisbar, A., Wahyuni, S., and Martono, B., 1999, Koleksi Beberapa Tanaman Insektisida Nabati di Balitro. *Perkembangan Teknologi Tanaman Rempah dan Obat Vol. XI, 1999*, Pemanfaatan Pestisida Nabati, Balai Penelitian Tanaman Rempah dan Obat, Bogor
2. Pannell, C.M., 1992, A Taxonomic Monograph of the Genus *Aglaia* Lour. (Meliaceae), *New Bulletin Additional Series XVI*, HMSO, London, pp. 1–17, 337–341
3. Brader, G., Vadrodaya, S., Greger, H., Bacher, M., Kalchhauser, K., and Hpoer, O., 1998, *J.Nat. Prod.*, 61: 1482-1490
4. Heyne, K., 1987, *Tumbuhan Berguna Indonesia, Jilid II*, Cetakan ke-1, Badan Litbang Departemen Kehutanan, Jakarta : 1128–1131
5. Partomuan, S., 2000, Studi Kimia dan Toksikologi Tumbuhan *Aglaia* sp. Sebagai Sumber Bioaktif Insektisida, Laporan RUT VI Bidang Ilmu Kimia dan Proses.
6. Nugroho, B.W., Edrada, R.A., Gussregen, B., Wray, V., Witte, L., and Prosch, P., 1997, *Phytochemistry*, 44(8): 1455-1461.