9-METHOXY-1,3-DIMETHYL-3,4-DIHYDRO-1H-BENZOL [G] ISOCHROMENE-5,10-DIONE DARI UMBI BAWANG TIWAI (*Eleutherine americana* L. Merr)

Suroto Hadi Saputra

*Balai Riset dan Standardisasi Industri Samarinda
Jalan M.T. Haryono/Bangeris No 1 Telepon 0541 732274
Surotohs.65@gmail.com*

ABSTRACT

*Onion bawang tiwai (*Eleutherine americana* L. Merr) have secondary metabolites include alkaloids, glycosides, phenolics and flavonoid. The research objective of isolation of active ingredient from onions bawang tiwai antioxidants. The method used is the extraction and isolation. A cromene derivative 9-methoxy-1,3-dimethyl-3,4-dihydro-1H-benzol [g] isochromene-5,10-dione has been isolated from diethyl eter of the bawang tiwai (*Eleutherine americana* L. Merr). The structure of the compound was determined based on the analysis of IR and NMR spectral data.*

Keywords: *Eleutherine americana* L. Merr, kromen, 9-methoxy-1,3-dimethyl-3,4-dihydro-1H-benzol [g] isochromene-5,10-dione.

ABSTRAK

Umbi bawang tiwai memiliki senyawa metabolik sekunder antara lain alkaloid, glikosida, fenolik dan flavonoid. Tujuan penelitian isolasi senyawa aktif antioksidan dari bawang tiwai. Metode yang digunakan adalah ekstraksi dan isolasi. Satu senyawa turunan kromen yaitu 9-methoxy-1,3-dimethyl-3,4-dihydro-1H-benzol [g] isochromene-5,10-dione telah berhasil diisolasi dari fraksi dietil eter umbi bawang tiwai (*Eleutherine americana* L. Merr). Struktur molekul senyawa tersebut ditetapkan berdasarkan data spektrum IR dan NMR.

Kata kunci: *Eleutherine americana* L. Merr, kromen, 9-methoxy-1,3-dimethyl-3,4-dihydro-1H-benzol [g] isochromene-5,10-dione.

PENDAHULUAN

Aneka ragam nama bawang tiwai (*Eleutherine americana* Merr) antara lain bawang sabrang (Sunda), brambang sebrang (jawa tengah), bawang kapal (melayu), bawang hantu/kambe (kalimantan tengah/dayak), bawang dayak (kalimantan barat), bawang dayak, bawang hutan, bawang bromot/doyok (Kalimantan timur/selatan) (Suroto, 2009). Bawang tiwai memiliki khasiat antara lain sebagai obat peluruh kemih, obat muntah, pencahar, peluruh kemih, hipetetis, kista, kanker, prostat, diabet, asam urat, hipertensi, kolesterol, gangguan lambung, gondok, bronchitis, gangguan seksual (Subiantoro, 2009).

Bawang Tiwai Sukrasno dkk (2006) menyatakan bawang tiwai memiliki senyawa metaboli sekunder antara lain alkaloid, tanin, flavonoid, triterpenoid atau steroid. Suroto dan Sampepana, (2007) bahwa bawang tiwai mengandung senyawa fenol, flavonoid, asam karboksilat, tanin, aldehyd-keton, glikosida, protein 14,46% dan karbohidrat 59,03%.

Tingkat kelarutan bawang tiwai dengan pelarut air 91, 93% dan etanol 89,91% (Suroto dan Sampepana, 2007). Persentase kadar antioksidan dengan pelarut methanol 61,08% dan pelarut air 5,3% (Suroto, 2007). Kumalaningsih (2006) menyatakan bahwa antioksidan alami yang dapat diperoleh dari tanaman atau hewan antara lain vitamin C, tokoferol, betakaroten, fenolik dan flavonoid. Saputra (2010) menyatakan bahwa aktivitas antioksidan ekstrak etanol 96% pada konsentrasi sumber antioksidan 10 ppm 12,28%, 50 ppm 56,71% dan 100 ppm 90,18%. Memperhatikan data persen aktivitas antioksidan tersebut perlu dilakukan isolasi antioksidan bawang tiwai.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan penelitian yang digunakan antara lain umbi bawang tiwai, etanol, asam askorbat, etil asetat, kromatografi lapis tipis (silika gel 60 GF₂₅₄), benzen, aseton, dietil eter, n-heksan dan 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH).

Alat

Peralatan yang digunakan antara lain pisau, telan, tabung reaksi, alat ekstraksi, mikropipet volumetrik, gelas piala, erlenmyer, petridis, kolom kromatografi, blender, neraca analitik, desikator, spray, seker, vakum, rotari vakum evaporator, spektrofotometer UV-Vis dan NMR.

Prosedur

Penyiapan simplisia

Umbi bawang tiwai dibersihkan dari kotoran dan kulit yang sudah tua dan kering kemudian dicuci dengan air bersih. Umbi bawang tiwai dipotong dengan pisau secara melintang dengan ukuran $\pm 1-3$ in kemudian dikeringkan menggunakan sinar matahari ± 2 (dua) minggu sehingga diperoleh simplisia umbi bawang tiwai (Suroto HS dan Sampepana, 2007).

Penyiapan filtrat

Simplisia umbi bawang tiwai 200 gram diekstrak dengan etanol *p.a.* 96% 500 ml secara maserasi, dibotol ekstrak dibantu dengan seker. Maserasi dilakukan selama 24 jam. Setelah selesai dimaserasi tahap selanjutnya dilakukan penyaringan dengan menggunakan whatman paper 41 diperoleh filtrat umbi bawang tiwai. Filtrat umbi bawang tiwai diuapkan dengan rotary evaporator untuk menguapkan etanol dengan suhu 50°C sehingga diperoleh ekstrak kental.

Uji aktivitas antioksidan

Aktivitas antioksidan menggunakan metode Arung (2006). Uji dilakukan dengan menggunakan UV-Vis 210 Spektrofotometer dengan temperatur ruangan 25°C pada panjang gelombang 514 nm, dengan pelarut dan konsentrasi secara berturut-turut adalah kontrol, asam askorbat, etanol, heksana, dan dietil eter (10 ppm DPPH), kontrol, asam askorbat, etanol, heksana, dan dietil eter (25 ppm DPPH), kontrol, asam askorbat, etanol, heksana, dan dietil eter (50 ppm DPPH).

Kolom Kromatografi I

Fraksi yang dilakukan kolom kromatografi adalah fraksi yang terkuat daya penghambatannya, dengan pelarut eluen heksana : etil asetat (3:1) pada perbandingan 10:1, 7:1, 5:1, 3:1, 2:1, 1:1.

Uji aktivitas antioksidan fraksi terkuat

Aktivitas antioksidan menggunakan metode Arung (2006). Uji dilakukan dengan menggunakan UV-Vis 210 Spektrofotometer dengan temperatur ruangan 25°C pada panjang gelombang 514 nm, dengan sampel kontrol, asam askorbat, dan fraksi terkuat yang terpilih pada konsentrasi 100 ppm DPPH.

Kolom kromatografi II

Uji aktivitas antioksidan dan hasil penampakan TLC terkuat dilakukan pemurnian kembali melalui proses kolom kromatografi dan diuji kembali aktivitas antioksidan dengan pelarut eluen Benzen : aseton (20:1) pada perbandingan 50:1, 40:1, 30:1, 30:1, 15:1, 12:1, 10:1, 7:1, 5:1, 3:1.

Kristalisasi

Sampel dilarutkan dengan pelarut yang sangat efektif melarutkan sampel dan dibiarkan hingga sampel telah terlarut sempurna pada tabung reaksi. Selanjutnya ditambahkan pelarut yang sangat tidak efektif tetes demi tetes ke dalam tabung reaksi yang telah berisi sampel. Tabung reaksi selanjutnya diletakkan dalam gelas piala yang telah berisi pecahan es atau air dengan suhu mendekati 0°C. Setelah dibiarkan selama 15 menit, tabung reaksi dimasukkan ke dalam lemari es pembeku selama 24 jam. Kristal yang terbentuk disaring melalui penyaring buchner dan kristal tersaring ditimbang untuk ditentukan persentase kristal.

Pengukuran NMR, LC-MS

Spektrum ^1H dan ^{13}C NMR ditentukan dengan spectrometer Varian NMR sytem 400 MHz (^1H , 400 MHz, ^{13}C , 100 MHz) menggunakan residu pelarut aseton- d_6 (δ_{H} 2,04 ppm) dan pelarut aseton d_6 (δ_{C} 29,8 ppm) sebagai referensi. Spektrum massa diukur dengan spektrometer EST-TOF Waters LCT primer XE.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Berdasarkan data spektrum H-NMR (dalam CDCl_3 , 500 MHz), dapat diketahui bahwa isolat bawang dayak mempunyai 3 buah proton aromatik (sp^2) di daerah δ_{H} 7,28 ppm (d , J 8,43 Hz); 7,65 (t , J 8,43 dan 7,79 Hz) dan 7,75 (d , J 7,79 Hz). Proton aromatik pada δ_{H} 7,65 ppm (t , J 8,43 dan 7,79 Hz) mempunyai posisi orto terhadap proton di δ_{H} 7,28 ppm dengan nilai kopling konstan 8,43 Hz dan proton pada δ_{H} 7,75 ppm dengan nilai kopling konstan 7,79 Hz, yang dapat diilustrasikan seperti gambar 1.

Selain itu, dari spektrum H-NMR terdapat 2 buah metil (CH_3) pada pergeseran kimia 1,34 ppm (d , 3H, J 5,84 Hz) dan 1,53 ppm (d , 3H, J 7,14 Hz); 1 buah metoksi (OCH_3)

pada δ_H 4,00 ppm (s, 3H); dua buah metin (CH) yang teroksigenasi karena berada pada pergeseran kimia yang lebih *downfield* pada δ_H 5,00 ppm (q, 1H, J 7,14; 13,30; 6,49 Hz) dan 3,98 (m, 1H, J 3,89; 3,24 Hz); dan 1 buah metilen (CH_2) pada pergeseran kimia (δ_H) 2,24 (qd, 1H) dan 2,69 ppm (dd, 1H, J 3,24; 18,81 Hz).

Pergeseran kimia karbon (δ_C , ppm) ^{13}C -NMR dan DEPT 135 (dalam $CDCl_3$, 125 MHz) (spektrum terlampir) diperoleh data bahwa isolate bawang dayak mempunyai 16 karbon terdiri dari 2 buah metal pada pergeseran kimia δ_C 19,9 dan 21,7 ppm; 1 buah metoksi (OCH_3) pada pergeseran kimia δ_C 56,6 ppm; 1 buah metilen (CH_2) pada pergeseran kimia δ_C 29,7 ppm; 5 buah metin (CH), terdiri dari 2 buah metin yang khas untuk metin teroksigenasi (CH-O) pada δ_C 62,6 dan 67,6 ppm dan 3 buah karbon CH aromatic pada δ_C 117,9; 119,3; dan 134,9 ppm; dan 7 buah karbon kuartener (C) pada δ_C 134,2; 119,3; 139,5; 148,2; 159,9; 182,9; dan 184,5 ppm. Dua buah karbonil pada δ_C 182,9 dan 184,5 ppm merupakan karbonil yang khas untuk senyawa kromen, sehingga berdasarkan data H- dan C-NMR diduga isolat bawang dayak mempunyai tiga buah cincin. Hal ini dapat diperkuat dengan data HMQC dengan data HMBC dari isolate bawang dayak yang dapat dilihat pada Tabel 1.

Berdasarkan data HMQC (spektrum terlampir), dapat diketahui inti proton yang berkorelasi langsung dengan karbon-13 (^{13}C) atau berkorelasi satu ikatan ($^1J_{C,H}$) sehingga dapat diketahui dengan pasti pasangannya sendiri. Dari data HMBC (spektrum terlampir), dapat dilihat adanya korelasi proton dan karbon dengan jarak dua (2J) sampai tiga ikatan (3J) yang dapat dilihat pada Gambar 2. Dari HMBC dapat dilihat dengan jelas bahwa isolat bawang dayak merupakan senyawa turunan kromen yang terlihat adanya korelasi dari proton pada pergeseran kimia δ_H 7,75 ppm terhadap karbon pada pergeseran kimia δ_C 184,4 ppm.

Tabel 1. Data pergeseran kimia 1H NMR, ^{13}C -NMR, HMQC, HMBC dan COSY dari isolat bawang dayak

No.	HMQC		HMBC			COSY	
	H	C	1	2	3	1	2
1	1.34 (d, 3H, $J=5.84$ Hz)	19,9	29,7	62,6		1,53	3,98
2	1.53 (d, 3H, $J=7.14$ Hz)	21,7	67,6	148,2		1,34	5,00
3	2.24 (qd, 1H)	29,7	62,6	139,5	148,2	2,69	3,98
4	2.69 (dd, 1H, $J=3.24, 18.81$ Hz)		139,5			2,24	
5	3.98 (m, 1H, $J=3.89, 3.24$ Hz)	62,6				1,34	2,24
6	4.00 (s, 3H)	56,6	159,9				
7	5.00 (q, 1H, $J=7.14, 13.30, 6.49$ Hz)	67,6				1,53	
8	7.28 (d, 1H, $J=8.43$ Hz)	117,9	119,3			7,65	
9	7.65 (t, 1H, $J=8.43, 8.11, 7.79$ Hz)	134,9	134,2	159,9		7,75	
10	7.75 (d, 1H, $J=7.79$ Hz)	119,3	184,5	119,3		7,65	
11		119,3					
12		134,2					
13		139,5					
14		148,2					
15		159,9					
16		182,9					
17		184,5

Gambar 2. Korelasi proton dan karbon HMBC dari isolat bawang dayak

Berdasarkan analisa MS-nya menggunakan LCMS Mariner BIoSpectrometry diperoleh puncak dasar tertinggi (100 %) $[M+H]^+ = 273,16$, dengan m/z 272,16. Dari hasil pengukuran spektrum NMR dan didukung dengan data LC-MS dengan berat molekul 272, isolat bawang dayak merupakan turunan senyawa kromen yaitu 9-methoxy-1,3-dimethyl-3,4-dihydro-1H-benzo [g] isochromene-5,10-dione, $C_{16}H_{16}O_4$ pada Gambar 3.

9-methoxy-1,3-dimethyl-3,4-dihydro-1H-benzo[g]isochromene-5,10-dione

Gambar 3. Struktur senyawa dari isolat bawang dayak (9-methoxy-1,3-dimethyl-3,4-dihydro-1H-benzo[g]isochromene-5,10-dione).

KESIMPULAN DAN SARAN

Diperoleh kristal isolat umbi bawang tiwai sebesar 1,1853 gram berwarna kekuningan. Nama isolat (isomer) umbi bawang tiwai 9-methoxy-1,3-dimethyl-3,4-dihydro-1H-benzo [g] isochromene-5,10-dione merupakan turunan kromen dengan rumus molekul $C_{16}H_{16}O_4$. Perlu dilakukan penelitian lanjutan aktivitas antioksidan isolat umbi bawang tiwai secara in vivo dan terapannya untuk bidang kesehatan dan pangan

DAFTAR PUSTAKA

- Kumalaningsih, Sri. 2006. *Antioksidan Alami*. Hlm 1-20. Cet. I Trubus Agrisana. Surabaya.
- Saputra H. S., 2010. Aktivitas Antioksidan Ekstrak Umbi Bawang Tiwai (*Eleutherine americana* Merr) Jurnal Riset Teknologi Industri, Balai Riset dan Standardisasi Industri Samarinda Vol.4 (7), p 5-13.
- Subiantroro, 2009. *Khasiat Bawang Tiwai*. Samarinda.
- Sukrasno, Urnemi, Sadaruddin, 2006. *Penelitian Obat-Obatan Tradisional Mikropropagasi dan Pengembangan Bawan Tiwai (Eleutherin americana Merr) Sebagai Obat Herbal*. ITB. Bandung.
- Suroto H.S., dan Sampepana E., 2007. Analisa Kandungan Kimia dan Pemanfaatannya Bawang Tiwai (*Eleutherin americana* Merr) Untuk Bahan Baku Industri. Jurnal Riset Teknologi Industri, Balai Riset dan Standardisasi Industri Samarinda Vol.1 (1), p 25-33.
- Suroto H.S., 2007. Analisa Bioaktif dan Pemanfaatan Bawang Tiwai (*Eleutherine americana* Merr) Untuk Bahan Tambahan Pangan. Jurnal Riset Teknologi Industri, Balai Riset dan Standardisasi Industri Samarinda Vol.1 (2), p 24-30.
- Suroto H.S., 2009. *Makalah Kolokium Mengenal dan Pemanfaatan Bawang Tiwai Untuk bahan Baku Indutri*. Balai Riset dan Standardisasi Industri. Samarinda.