

PROFIL FITOKIMIA TANAMAN JOHAR

Oleh :

*Mardanis Safwan *)*

Abstract.

Investigation on phytochemical of Johar species (*Cassia siamea*, Lamk) has been done. Alkaloid content about 0,05 % is obtained by qualitative and quantitative analysis.

The methanol are used as solvent in the alkaloid extraction. Crystallization from that extract yield a yellow crystal, with melting point 218 - 220 °C. Reference factor (Rf) value is 0,49 in methanol - benzene (1 : 9) solvent.

The analysis of the infrared spectrometry indicated that the compound containing hydroxyl group which attached into the aromatic ring and amine group located in the aromatic ring, with the absorption peak about 3250 cm, C = C (1620 cm⁻¹), carbonyl (1660 cm and 1740 cm), aromatic (1460, 1520, 1560, and 1600 cm) and C - H (860 and 890 cm) groups. While ultra-violet spectrometry measurement indicated that the absorption peak about 203 and 290 nm.

I. PENDAHULUAN

Penggunaan tumbuh-tumbuhan tertentu sebagai obat sudah merupakan warisan yang turun temurun. Usaha untuk meneliti tumbuh-tumbuhan obat sudah mulai dikembangkan, akan tetapi penelitian itu baru merupakan tahap pendahuluan saja. Sedikit sekali dilaporkan tentang struktur kimia yang dikandung oleh tumbuh-tumbuhan tersebut. Diluar negeri penggunaan obat tradisional juga mulai diteliti lebih pesat, mengingat dalam beberapa hal penggunaan obat tradisional dianggap lebih efektif dan aman dalam penyembuhan, karena pada umumnya obat tradisional dianggap mempunyai efek samping yang lebih sedikit. Salah satu tanaman yang digunakan sebagai obat adalah *Cassia siamea*, Lamk antara lain digunakan sebagai

anti diabetes, obat demam malaria, penyakit kulit dan obat penawar. Menurut Jack R Cannon *Cassia siamea*, Lamk mengandung alkaloid, akan tetapi belum dilaporkan struktur kimianya. Sebaliknya Ami Soewandi melaporkan bahwa tanaman *Cassia siamea*, Lamk mengandung turunan fenol, mempunyai titik leleh 185 °C.

II. TINJAUAN PUSTAKA

II.1. Tinjauan Botani *Cassia siamea*, Lamk

Tumbuh-tumbuhan Johar (*Cassia siamea*, Lamk) ini merupakan pohon yang tingginya 2 - 20 meter, daun tetap hijau dan lebat. Pohon ini sering digunakan sebagai tanaman pelindung, biji mudah tumbuh ditanam langsung. Tanaman ini hidup pada semua jenis tanah kecuali pada tanah liat. Klasifikasi tanaman ini sebagai berikut :

*) Staf Peneliti
Balai Penelitian Kimia Organik & Fermentasi
Balai Besar Industri Kimia

- Divisio : Spermatophyta
- Sub divisio : Angiospermae
- Ordo : Rozales
- Klas : Dicotyledoneae
- Sub Klas : Dialypetalae
- Family : Leguminosae
- Genus : Cassia
- Species : Cassia siamea, Lamk

II.2. Ekstraksi alkaloid

Alkaloid adalah suatu senyawa basa lemah yang mengandung N terikat heterosiklik serta kerangka atom C yang besar. Adanya unsur N menyebabkan alkaloid bersifat basa karena dapat menarik proton atau gugus positif lainnya. Alkaloid dapat diekstrak dengan bermacam-macam pelarut seperti metanol, kloroform, benzen dan sebagainya. Akan tetapi langkah yang baik untuk membebaskan alkaloid yang terikat sebagai garam adalah dengan menambahkan suatu basa lemah. Pada umumnya digunakan basa-basa yang begitu kuat, sehingga kemungkinan terjadinya kerusakan terhadap kerangka alkaloid tersebut dapat dihindari. Disamping itu ada cara lain dengan anggapan alkaloid tersebut terdapat bebas dalam tanaman, sehingga proses ekstraknya dilakukan dengan penambahan HCl 1 N atau asam asetat 10 % dan kemudian digunakan alkohol.

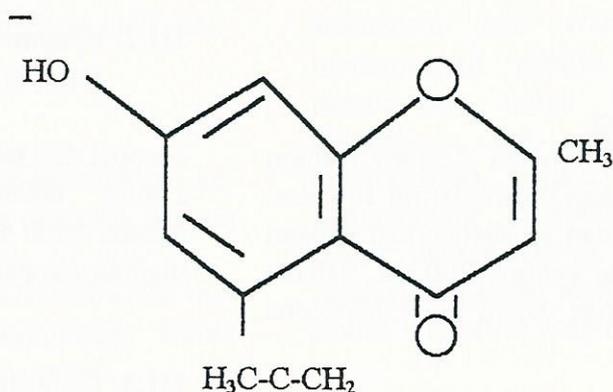
II.3. Komponen Kimia Cassia Siamea, Lamk.

Menurut Ami Soewandi J.S dari ekstraksi daun Johar dengan kloroform didapatkan kristal kuning. Kristal kuning memberikan satu noda kromatografi lapisan tipis (fase bergerak : kloroform metanol 9 : 1) dan satu puncak pada analisa dengan kromatog-

rafi bertekanan tinggi (pelarut metanol - air 1 : 1). Titik leleh kristal ini 150 °C, kristal tidak stabil di udara dan akan berubah warnanya menjadi hijau. Hasil analisa unsur tidak menunjukkan adanya Nitrogen. Dari data spektrometri infra merah terlihat adanya gugus OH (3400cm), gugus karbonil (1650 cm). Spektrum ultraviolet menunjukkan puncak maksimum (maks etanol) pada 209, 241, 249 dan 380 nm. Pergeseran puncak spektrum ultra-violet ke panjang gelombang yang lebih besar setelah penambahan NaOH menunjukkan adanya gugus fenolik. Dari spektrum diketahui berat molekulnya 240, kemungkinan rumus molekulnya $C_{10}H_{13}O_6$. R.V. Krisna Rao dkk, menyatakan ekstraksi dari bunga Cassia siamea, Lamk dengan alkohol, yang dipekatkan dan setelah diekstraksi dengan petroleum eter kemudian disabunkan dan dikromatografi-kan dengan alumina sebagai absorben menghasilkan 2 kristal, titik leleh 84-86 °C dan titik leleh 138 - 139 °C, ($^{\circ}D^{29}$ - 35,7 dengan rumus molekulnya $C_{29}H_{50}O$. Hasil ekstraksi dengan etil asetat didapatkan titik leleh 126 - 127 °C, ($^{\circ}D^{29}$ - 40,7 dengan rumus molekulnya $C_{31}H_{52}O_2$. Identifikasi dari senyawa ini dilakukan dengan kromatografi lapisan tipis dan infra merah melalui RF dan puncak-puncak karakteristik, ternyata senyawa tersebut identik dengan B sitosperol. Residu ekstrak pelarut petroleum eter memberikan warna positif untuk pengujian flavonoid. Residu diatas setelah ditambahkan HCl 5 %, kemudian diekstrak dengan kloroform dan dikristalisasi dalam metanol menghasilkan kristal kuning, titik leleh 164 - 165 °C dengan rumus molekul $C_{13}H_{12}O_4$. Krishna mengatakan senyawa tersebut derivat barakol. Jika residu dari ekstrak kloroform di atas dilakukan kolom

kromatografi dengan silika gel sebagai absorbent didapatkan kristal jarum kuning, titik leleh 347 - 348 °C dengan rumus molekulnya $C_{15}H_{10}O_5$. Disamping itu juga didapatkan senyawa lain dalam bentuk asetat, titik leleh 185 - 187 °C dengan rumus molekulnya $C_{21}H_{16}O_8$ dan dalam bentuk metil eter, titik leleh 155 - 157 °C dengan rumus molekul $C_{18}H_{16}O_5$. Setelah dilakukan penentuan struktur dengan infra merah, ultraviolet senyawa tersebut dan derivatnya identik dengan apigenin. Hildebert Wagner dkk, juga melaporkan ekstraksi dari daun *Cassia siamea*, Lamk disamping didapatkan sitosterol, Cassiamin A, Physcion, Chrysophanol, asam p kumarat dan apigenin 7 - 0 galaktosida didapatkan juga 2 metil - 5 asctanol 7 hidroksi khromon. Disamping senyawa tersebut diatas dari laporan terdahulu juga -

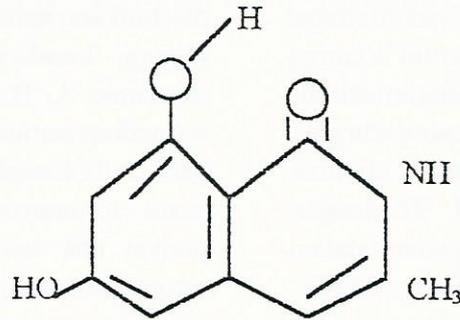
disebutkan bahwa pada tanaman *Cassia siamea*, Lamk mengandung antraquinon, cassiamin A, B, C, cassiamin, siameanin, siamedin, isoquinolin alkaloid, siamin dan derivat dioksa-phenolen. Cassia khromon suatu turunan senyawa khromon mempunyai titik leleh 208 - 209 °C dengan rumus molekulnya $C_{13}H_{12}O_4$. Cassia khromon merupakan kristal tak berwarna. Spektrum ultraviolet menunjukkan puncak maksimum (metanol) pada 212, 243, 251 dan 300 nm. Spektrometri infra merah memberikan puncak karakteristik pada gugus OH, (3200 cm^{-1}), gugus karbonil (1720 cm^{-1}), gugus $C = C$ (1640 dan 1622 cm^{-1}), aromatik (1575 cm^{-1} 730 cm^{-1}) dan gugus CO (1150 cm^{-1}). Adapun struktur senyawa tersebut adalah sebagai berikut :



Gambar 1.

Byung Zun Ahn dkk, mendapatkan dari bunga dan daun *Cassia siamea*, Lamk suatu senyawa yang mengandung Nitrogen disebut siamin. Setelah diidentifikasi

dengan kromatografi, infra merah ultraviolet, resonansi magnet inti dan spektrometri masa mereka mengusulkan strukturnya sebagai berikut :



Gambar 2.

Dari uraian yang telah dijelaskan diatas ternyata tanaman *Cassia siamea*, Lamk mengandung B sitosterol, apigenin, antraquinon, siamin dan lain-lain.

III. PELAKSANAAN PERCOBAAN

III.1. Pereaksi

- Pereaksi Wagner

2,54 gram Iodium dan 2 gram Kalium Yodida dilarutkan dalam 10 ml aquades. Kemudian larutan ini diencerkan dengan aquades sampai volume 200 ml. Setelah disaring disimpan dalam botol berwarna coklat.

- Pereaksi meyer

1,36 gram Hg (II) klorida dilarutkan dalam 60 ml aquades dicampurkan dengan 5 gram Kalium Yodida dilarutkan dengan aquades sampai volume 100 ml. Kemudian disimpan dalam botol berwarna coklat.

- Pereaksi Dragendorff.

0,85 gram Bismuth sub nitrat dilarutkan dalam 10 ml asam asetat glasial dan 40 ml aquades.

Larutan diatas dicampurkan dengan 8 gram Kalium Yodida dalam 20 ml aquades. Tambahkan lagi asam asetat glasial dua pertiga bagian volume asal dan tambahkan lagi 100 ml aquades. Pereaksi disimpan dalam botol berwarna coklat.

III.2. Pengambilan dan Penyediaan Sampel.

Sampel dari tanaman Johar (*Cassia siamea*, Lamk) dikeringkan tanpa pemanasan selama lebih kurang 1 bulan, sesudah itu digiling sampai halus seperti bubuk.

III.3. Pengujian Kualitatif Tanaman *Cassia Siamea*, Lamk

III.3.1. Uji Alkaloid

- Sampel yang telah halus ditambahkan kloroform secukupnya dan dikocok.
- Tambahkan 10 ml amoniak dalam kloroform.
- Pindahkan cairan dengan jalan menyaring kedalam tabung reaksi (test tube).
- Kedalam cairan hasil saringan ditambahkan asam sulfat 2N sebanyak 10 tetes.

- Pipet cairan bagian atas (asam sulfat + alkaloid) masukkan kedalam 3 buah test tube lain.
- Kedalam ketiga test tube itu ditambahkan pereaksi meyer, wagner dan dragendorff.
- Perubahan warna ditandai terjadinya endapan setelah penambahan pereaksi-pereaksi tersebut menunjukkan hasil pengujian yang positif (pereaksi wagner memberikan endapan coklat, pereaksi meyer memberikan endapan putih dan pereaksi dragendorff memberikan endapan merah jingga).

Sebagai pembanding digunakan larutan Brucin dalam HCL 2N dimana jumlah endapan yang dihasilkan oleh larutan tersebut dengan percaksi-percaksi wagner, meyer dan dragendorff dianggap (+) untuk kadar 0,01 %, (++) untuk kadar 0,025 %, (+++) untuk kadar 0,05 %, dan (++++) untuk kadar 0,1 % Brucin dalam HCL 2N.

III.3.2. Uji Flavonoid

- Sampel yang telah halus dimasukkan kedalam tabung reaksi dan diekstrak dengan eter.
- Tambahkan NaOH 2N kocok (jika mengandung Flavon hidroquinon) warna lapisan kuning - orange - merah.
- Pisahkan larutan sebelah bawah (Naphenolat) dengan sebelah atas (eter + senyawa lain).
- Larutan sebelah bawah tambahkan HCL 2N, kemudian diekstrak dengan eter.
- Larutan sebelah atas dipisahkan kedalam plat tetes dan eter diuapkan.
- Hasilnya (residu) ditambahkan etanol kemudian diberi shinoda (logam Mg dalam HCL pekat).
- Apabila larutan menjadi merah menunjuk

kan hasil pengujian positif adanya flavonoid dalam sampel. Sebagai pembanding digunakan daun Legundi (*Vitex trifolia*) diberi kadar (++).

III.3.3. Uji Triterpenoid dan Steroid

- Sampel bubuk sebanyak 50 - 100 mg ditempatkan dalam plat tetes.
- Tambahkan anhidrida asam asetat sampai bahan terendam seluruhnya. Kemudian dibiarkan selama 15 menit.
- Larutan dipipet sebanyak 6 tetes kedalam plat tetes yang lain.
- Tambahkan asam sulfat pekat 1 - 3 tetes.

Perubahan warna yang terjadi diamati dan intensitas warna yang dihasilkan digunakan sebagai ukuran relatif kandungan dalam sampel. Adanya triterpenoid ditunjukkan dengan terjadinya warna merah ungu, sedangkan jika warna biru intensif menunjukkan adanya steroid. Sebagai pembanding untuk kadar triterpenoid digunakan biji mahoni (*Swietenia macrophylla*), yang telah diketahui mengandung triterpenoid 0,05 % dan diberi ukuran (+++). Sedangkan untuk menyatakan kadar steroid digunakan 1 mg bubuk kholestrol yang diberi ukuran (+++).

III.4. Ekstraksi sampel

- Sampel diekstrak dengan metanol sampai larutan yang turun dari sampel hampir jernih (lebih kurang 48 jam) pada temperatur dibawah 100 °C (sampel sebanyak 300 gram).
- Ekstrak sampel dipekatkan dan diasamkan dengan asam sulfat 2N.
- Ekstrak disaring dan filtrat dibasakan dengan NH_4OH 2N sampai pH 7.

- Filtrat diekstrak dengan kloroform.
- Lapisan kloroform yang mengandung alkaloid dipisahkan dari bagian lainnya untuk diselidiki lebih lanjut.

III.5. Cara Pembuatan Kromatografi Kolom

Kolom Kromatografi dibersihkan dengan larutan kalium kromat serta direndam beberapa jam. Kemudian dicuci dengan air dan selanjutnya disiram dengan alkohol, akhirnya dikeringkan beberapa jam dalam oven pada suhu 110 °C. Sebagai absorbent digunakan silika gel H. Pertama silika gel diaktifkan dalam oven selama setengah jam pada suhu 110 °C dan didinginkan dalam desikator. Kemudian silika gel dijadikan bubuk dengan pelarut benzen. Sebelum bubuk dimasukkan ke dalam kolom bagian bawah kolom dilapisi kapas dan pasir yang telah disterilkan. Setelah dimasukkan pelarut benzen untuk mengeluarkan gelembung udara dalam kapas dan pasir. Kemudian dimasukkan bubuk silika gel ke dalam kromatografi kolom, diturunkan pelarut benzen beberapa kali agar molekul silika gel menjadi padat dalam kolom. Sebagai pengelusi digunakan eluen kloroform-metanol 10 : 1. Kemudian ditambahkan metanol 1 - 5 tetes dinginkan sampai terbentuk kristal. Kristal dipisahkan dari pelarut dan dikeringkan dalam desikator selama beberapa hari. Baru kemudian dilakukan pengukuran dengan peralatan seperti penentuan titik leleh, spektrometer infra merah dan spektrometer ultraviolet.

- Penentuan titik leleh
Kristal yang didapat diletakkan diantara dua plat kaca yang sebelumnya telah dibersihkan dengan alkohol. Alat penentuan titik leleh dihidupkan dengan menggunakan arus listrik, sampel diletakkan pada alat tersebut. Diamati suhu mulai meleleh sampai meleleh seluruhnya.

- Penggunaan spektrometer infra merah.
Kristal hasil ekstraksi tersebut dicampurkan dengan senyawa KBr sambil dihaluskan dan dicampur dengan lumpang kecil. Campuran sampel dan KBr tersebut dibuat pelet. Pelet dimasukkan ke dalam peralatan spektrometer infra merah. Diatur kertas grafik pada panjang gelombang 4000 cm^{-1} . Peralatan langsung dihidupkan dan penrekordernya akan mencatat sendiri. Kertas grafik diambil untuk dianalisa mencari puncak yang karakteristik.

- Penggunaan spektrometer ultra violet
Kristal ditimbang 0,1 gram dilarutkan dalam etanol sebanyak 10 ml. Dimasukkan dalam alat spektrometer ultraviolet, sebelumnya dinolkan memakai pelarut etanol. Sesudah itu diatur panjang gelombang dari 400 nm sampai 200 nm. Dicatat absorbent pengurangan 5 dari 400 nm. Dibuat grafik dari data yang didapatkan.

IV. HASIL DAN DISKUSI

Hasil pengujian kualitatif tanaman Cassia siamea, Lamk.

Tabel 1. Hasil pengujian kualitatif tanaman *Cassia siamea*, Lamk

Jenis Sampel	Alkaloid	Triterpenoid / Steroid	Flafonoid
Bunga	+++	-	-
Daun	+++	-	-
Kulit Kayu	++	-	-
Kayu batang	-	-	-
Akar	-	-	-

Bunga dan daun lebih banyak kadar alkaloid dari bagian yang lain. Ini barangkali disebabkan fotosintesa banyak terjadi pada daun, sedangkan daun mempunyai klorofil yang mengandung C.H.O dan N. Alkaloid ini pada tanaman digunakan sebagai ketahanan diri dari mikroorganisme, sedangkan yang banyak jadi sasaran dari mikroorganisme adalah bunga dan daun. Spektrum infra merah senyawa hasil ekstraksi dengan metanol dari daun *Cassia siamea*, Lamk. Setelah dimurnikan melalui kristalisasi memberikan puncak-puncak pada : 3250 (k), 1740 (k), 1660 (k), 1620 (l), 1600 (k), 1560 (l), 1520 (m), 1480 (m), 1420 (m), 1380 (m), 1350 (m), 1330 (m) 1280 (k), 1240 (m), 1210 (l), 1190 (l), 1170 (m), 1120 (k), 1060 (m), 950 (k), 890 (k), dan 860¹ (k). Dari data spektrum infra merah didapatkan puncak-puncak yang karakteristik bahwa senyawa tersebut mempunyai gugus OH terikat diluar aromatis dan gugus NH terikat aromatis (3250 cm⁻¹), gugus C = C

(1620 cm⁻¹), karbonil (1660 dan 1740 cm⁻¹), aromatis (1460, 1520, 1560 dan 1600 cm⁻¹) dan gugus C - H (860 dan 890 cm⁻¹). Data spektroskopi ultraviolet menunjukkan panjang gelombang maksimum pada 203 dan 290 nm. Senyawa yang didapat strukturnya tidak sama dengan *Cassia khromon* tetapi hampir sama dengan *siamin*. Dimana bila senyawa *siamin*, jika dihitung dengan prinsip "Woodward's rules" didapatkan panjang gelombang maksimum pada 297 nm. Sedangkan panjang gelombang maksimum didapatkan pada 290 nm. Analisa infra merah spektrum sampel bahwa adanya N-H terikat aromatis. Jadi jelas senyawa yang didapatkan tidak sama dengan yang didapatkan oleh Ami Soewandi. Ami Soewandi tidak mendapatkan adanya unsur nitrogen dalam senyawa yang didapatkan. Walaupun senyawa yang didapatkan oleh penulis tidak diuji adanya Nitrogen. Harga Rf dari bermacam-macam pelarut dari hasil ekstrak daun *Cassia siamea*, Lamk dapat dilihat pada tabel 2.

Tabel 2. Harga Rf bermacam-macam pelarut

Perbandinga Pelarut Digunakan	Harga Rf
Metanol - kloroform (1 : 9)	0,88
Metanol - benzen (1 : 9)	0,49
Metanol - Kloroform (1 : 30)	0,46
Metanol - kloroform (1 : 26)	0,61
Metanol - Pet. eter (1 : 8)	0,52

Dari bermacam-macam pelarut yang digunakan, maka didapatkan satu noda pada plat kromatografi lapisan tipis. Setelah dilakukan kristalisasi didapatkan kristal jarum kuning, titik leleh 218 - 220 °C. Berdasarkan harga Rf didapatkan senyawa tersebut bersifat polar yang sifat kepolarannya terletak diantara kloroform dan metanol. Data ultraviolet menunjukkan adanya ikatan rangkap, hal ini juga didukung dengan percobaan bahwa senyawa tersebut dapat didukung dengan percobaan bahwa senyawa tersebut dapat menghilangkan warna Br₂ dalam CCl₄ dan warna Kalium permanganat encer.

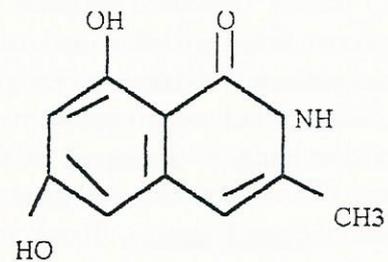
V. KESIMPULAN DAN SARAN

V.1. Kesimpulan

Dari hasil yang telah dikemukakan diatas dapat disimpulkan sebagai berikut :

1. Dalam tanaman Johar (*Cassia siamea*, Lamk) alkaloid lebih banyak didapatkan dari daun dan bunga dibanding bagian yang lain.
2. Setelah dilakukan pemurnian didapatkan suatu alkaloid dalam bentuk kristal jarum kuning, mempunyai titik leleh 218-220 °C dan harga Rf = 0,49 pelarut metanol - benzen (1 : 9) silika gel sebagai absorbent.
3. Data spektroskopi ultraviolet menunjukkan senyawa tersebut mempunyai ikatan rangkap dengan panjang gelombang maks (etanol) pada 203 dan 290 nm. Ini sesuai dengan analisis kimia hilangnya warna Br₂/ CCl₄.

4. Analisis Spektroskopi inframerah dari senyawa tersebut mengandung gugus OH yang terikat pada cincin non aromatis, gugus NH terikat pada aromatis, gugus karbonil, gugus C = C dan inti aromatis.
5. Dari rangkaian data di atas diperkirakan senyawa hasil isolasi sama dengan yang didapatkan oleh Byung Zun Ahn yakni mengandung siamin dengan struktur sebagai berikut :



V.2. Saran

Adapun saran dari penelitian ini dapat dijelaskan sebagai berikut :

1. Perlu dilakukan penelitian lanjutan terhadap pemisahan dari alkaloid lain yang terdapat pada ekstrak tanaman Johar.
2. Perlu dilakukan penelitian lanjutan untuk membuktikan apakah benar senyawa yang didapatkan sama dengan siamin. Dengan menggunakan zat standar atau penggunaan alat spektroskopi lainnya seperti Resonansi magnetik inti, spektroskopi masa dan lain-lain.

VI. DAFTAR PUSTAKA

1. Ami Soewandi J.S., "Isolasi serta penentuan beberapa sifat kimia dan biokimia suatu komponen daun Johar (Cassia siamea, Lmk) yang berkhasiat Hipoglikemik", Disertasi, ITB, Bandung, 1982.
2. Rao Krisna R.V., "Phytochemical studies on Cassia siamea leaves", Dept. of Pharmaceutical Sciences Andhra University, Waltair 530 003, India 1978.
3. Ahn, B.Z. et.al., "Inhaltsstoffe von Cassia siamea Arch. Pharm. (Weinhein), 311, 1978

-----ooooo00000ooooo-----