

DUA SESKUITERPEN MINOR DARI RIMPANG TEMU HITAM (*Curcuma aeruginosa* Roxb.)

TWO MINOR SESQUITERPENES FROM THE RHIZOME OF TEMU HITAM (*Curcuma aeruginosa* Roxb.)

Evana¹, Elsera Br Tarigan¹, Andria Agusta^{1,2*},

¹Pusat Riset Bahan Baku Obat dan Obat Tradisional, Badan Riset dan Inovasi Nasional (BRIN),
Jl. Raya Jakarta-Bogor Km. 46, Cibinong, Jawa Barat 16911

²Fakultas Kedokteran, Universitas Malahayati, Indonesia Jl. Pramuka No.27, Kemiling, Bandar Lampung,
Lampung

*E-mail: andr005@brin.go.id

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 Oktober 2022

Received in revised 23 Desember 2022

Accepted 23 Desember 2022

Abstract

Curcuma is a genus from the family Zingiberaceae and an important medicinal plant in Indonesia, especially as raw material for “jamu”. Two minor sesquiterpenes, curzeone and curcumafuranol, have been isolated and purified through chromatography techniques from the fresh rhizome of temu hitam (*Curcuma aeruginosa* Roxb.). Based on the mass spectrum (MS), infrared (IR), ¹H, and ¹³C NMR, as well as the 2D NMR spectrum, the structures of the two compounds have been determined. Mass spectrum confirmed that the two bioactive compounds had molecular ions at *m/z* 228 and 232 with formula C₁₅H₁₆O₂ and C₁₅H₂₀O₂, respectively.

Keywords: *Curcuma aeruginosa*, curcumafuranol, curzeon, sesquiterpene, Temu hitam, Zingiberaceae

Kata kunci:

Curcuma aeruginosa

Kurcumafuranol

Kurzeon

Sesquiterpen

Temu hitam

Zingiberaceae

Abstrak

Curcuma merupakan salah satu genus tumbuhan dari suku Zingiberaceae dan merupakan salah satu tumbuhan obat yang penting di Indonesia, terutama sebagai bahan baku jamu. Dua sesquiterpen yaitu kurzeon dan kurcumafuranol telah diisolasi dan dipurifikasi dari rimpang segar temu hitam (*Curcuma aeruginosa* Roxb.) dengan teknik kromatografi. Elusidasi struktur dari kedua senyawa tersebut didasarkan pada data spektrum massa (MS), inframerah (IR), ¹H dan ¹³C NMR serta spektrum 2D-NMR. Hasil yang diperoleh dari spektrum massa yaitu dua senyawa sesquiterpen tersebut memiliki ion molekul pada *m/z* 228 dan 232 dengan rumus molekul masing-masing adalah C₁₅H₁₆O₂ dan C₁₅H₂₀O₂.

© 2022 Widyariset. All rights reserved

PENDAHULUAN

Genus *Curcuma* merupakan salah satu genus terbesar dari suku Zingiberaceae dan menjadi salah satu tumbuhan obat yang penting di Indonesia, sering dimanfaatkan sebagai bahan dasar jamu dan bumbu selama bertahun-tahun. Namun, penggunaan temu-temuan sebagian besar hanya didasarkan pada pengalaman empiris. Hanya beberapa jenis *Curcuma* yang dalam penggunaannya didukung oleh data

ilmiah seperti kunyit (*Curcuma longa*) dan temu lawak (*C. zanthorrhiza*). Sedangkan golongan *Curcuma* lainnya seperti temu hitam (*C. aeruginosa* Roxb.) masih butuh pengujian lebih lanjut terkait komponen bioaktif dan efek farmakologisnya. Temu hitam memiliki karakteristik aromatik, berwarna biru tua atau korteks berwarna hitam kebiruan dan aromanya

yang pedas (tajam) (Zohmachhuana et al. 2022).

Pemanfaatan temu hitam secara tradisional di negara Thailand sebagai karminatif, analgesik dan melawan peradangan rahim. Minyak atsiri yang diperoleh secara distilasi air dari rimpang temu hitam yang tumbuh di Thailand dilaporkan mengandung komponen utama kamfor, kurzerenona dan epikurzerenona (Aromdee et al. 2007), namun Jarikasem et al. (2005) melaporkan bahwa komponen utama minyak atsiri temu hitam adalah β -pinena; 1,8-sineol dan kurzerenona. Komponen kimia rimpang temu hitam memperlihatkan variasi yang cukup menarik untuk dicermati.

Temu hitam secara tradisional telah digunakan sebagai obat cacing di Indonesia (Kasahara dan Hemmi 1995). Walaupun beberapa aspek farmakologi dari ekstrak rimpang temu hitam telah diungkap melalui penelitian di laboratorium, namun informasi komponen kimia dari rimpang temu hitam yang tumbuh di Indonesia masih sangat terbatas. Atun et al. (2016) melaporkan dua seskiterpene lakton yaitu: aeruginon dan curcumenon diisolasi dari fraksi kloroform *C. aeruginosa* yang dikoleksi dari Yogyakarta. Analisis dengan GC-MS terhadap bagian terlarut dalam *n*-heksana dari ekstrak metanol rimpang segar temu hitam yang tumbuh di Pulau Yakushima, Jepang memperlihatkan adanya 9 seskiterpene, yaitu furanodiena, kurzerenona, furanodienona, germakrona, dehidrokurdiona, furanogermenona, (4*S*,5*S*)-(+)-germakrona-4,5-epoksida, kurkumenol, dan zederona (Kitamura et al. 2007). Suphrom et al. (2012) melaporkan enam seskiterpene diisolasi dari rizoma *C. aeruginosa* diantaranya adalah: germacrone, zederone, dehydrocurdione, curcumenol, zedoarondiol, dan isocurcumenol. Investigasi komponen kimia dari rimpang temu hitam yang tumbuh di Indonesia, telah berhasil diisolasi dua seskiterpene minor kurzeon (1) dan kurkumafuranol (2). Penelitian ini bertujuan untuk mengisolasi dan elucidasi struktur dari dua seskiterpene minor yaitu kurzeon dan kurkumafuranol yang berasal dari temu hitam.

BAHAN DAN METODE

Bahan Penelitian

Rimpang temu hitam dikoleksi di Jasinga, Kabupaten Bogor, Jawa Barat. Identifikasi jenisnya dilakukan di Herbarium Bogoriensis, Badan Riset dan Inovasi Nasional, Cibinong.

Metode Penelitian

Sejumlah 879 gram rimpang segar temu hitam dipotong kecil dan diekstraksi dengan 1 L metanol pada temperatur 50 °C selama satu jam (3 kali). Ekstrak metanol kemudian dipartisi dengan *n*-heksana sebanyak 3 kali dan dipekatkan dengan *rotary evaporator* pada temperatur ruang dan menghasilkan 5,27 g ekstrak kasar. Seluruh ekstrak kasar tersebut selanjutnya dipisahkan dengan teknik kromatografi kolom (silica gel GF₂₅₄ 500 g, 70-230 mesh) dan dielusi secara *step wise* dengan pelarut campuran *n*-heksana/etil asetat 50:1 (6 liter), 30:1 (2 liter), 15:1 (2 liter), 5:1 (2 liter), 3:1 (1 liter), 1:1 (1 liter) dan etil asetat 100 % (1 liter). Hasil pemisahan diperoleh 14 fraksi (F1-F14).

Fraksi 5 (32,2 mg) selanjutnya dimurnikan dengan HPLC (detektor RI, Jasco), kolom fase normal Wakopak (20 x 250 mm) dengan pelarut campuran *n*-heksana/etil asetat (40:1) dan diperoleh minyak tak berwarna yang diidentifikasi sebagai senyawa 1 (26,5 mg). Sedangkan senyawa 2 (20,3 mg) diperoleh dari pemurnian fraksi 10 (29,8 mg) menggunakan HPLC dan kolom yang sama untuk pemurnian fraksi 5 dengan pelarut campuran *n*-heksana/etil asetat (4:1).

Spektrum IR diukur dengan Shimadzu FT-IR 8500, dan spektra massa diukur dengan GCMS Shimadzu QP-5000 dengan metoda *direct inlet* pada 70 eV. Spektrum ¹H-NMR, ¹³C-NMR, HMQC, HMBC dan NOESY diukur dengan NMR JEOL-Lambda 500 MHz.

Senyawa 1. IR (KBr): 1685 cm⁻¹, ¹H-NMR(CDCl₃, 500 MHz): seperti terlihat pada Gambar 1. ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): 138,6 (C-1); 26,6 (C-2); 31,2 (C-3); 42,5 (C-4); 201,9 (C-5); 128,8 (C-6); 117,7 (C-7); 155,2 (C-8); 117,1 (C-9); 132,2 (C-10); 124,8 (C-11); 143,8 (C-12); 12,8 (C-13); 15,5 (C-14); 20,2 (C-15). EI-MS: [M]⁺ pada *m/z* 228.

Senyawa 2. IR (KBr): 2950, dan 1700 cm⁻¹, ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): seperti terlihat pada Gambar 1. ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): 140,3 (C-1); 28,7 (C-2); 38,5 (C-3); 80,8 (C-4);

53,2 (C-5); 25,0 (C-6); 118,1 (C-7); 148.5 (C-8); 33,8 (C-9); 125,4 (C-10); 121,0 (C-11); 135,7 (C-12); 8,2 (C-13); 23,8 (C-14); 21,5 (C-15). EI-MS: $[M]^+$ pada m/z 232.

HASIL DAN PEMBAHASAN

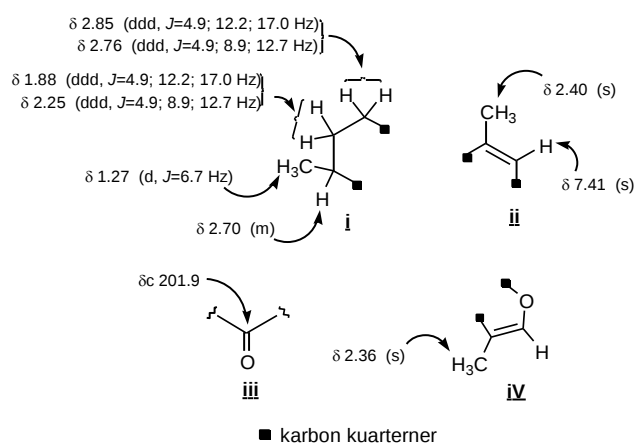
Spektrum massa senyawa **1** memperlihatkan bahwa senyawa tersebut memiliki ion molekul pada m/z 228 dengan formula $C_{15}H_{16}O_2$. Spektrum 1H -NMR memperlihatkan adanya satu gugus metin (-CH-) pada δ 2,7 (1H, m). Pada spektrum 1H - 1H -COSY, gugus metin ini memperlihatkan hubungan dengan gugus metil pada δ 1,27 (3H, d, $J = 6,7$ Hz). Spektrum 1H - 1H COSY juga memperlihatkan gugus metin ini juga memiliki korelasi dengan gugus metilen (-CH₂-) dengan AB sistem yang masing-masing protonnya muncul δ 2,76 (1H, ddd, $J = 4,9; 8,9; 13,4$ Hz) dan δ 2,85 (1H, ddd, $J = 4,9; 11,0; 16,8$ Hz). Gugus metil ini juga memperlihatkan korelasi dengan gugus metilen lainnya yang juga muncul sebagai AB sistem pada δ 1,88 (1H, ddd, $J = 4,9; 11,0; 16,8$ Hz) dan δ 2,25 (1H, ddd, $J = 4,9; 8,9; 13,4$ Hz). Fakta di atas menuntun kita untuk membentuk struktur parsial **i** (Gambar 1).

Spektrum 1H -NMR senyawa **1** memperlihatkan adanya sinyal dari metin terisolasi pada δ 7,41 (1H, s) yang memiliki *long range connectivity* dengan gugus metil pada δ 2,47 (3H, s) pada spektrum 1H - 1H COSY-nya. Fakta ini mengindikasikan bahwa senyawa **1** harus memiliki struktur parsial **ii** seperti terlihat pada Gambar 1.

Spektrum IR senyawa ini memperlihatkan adanya sinyal serapan pada 1685 cm^{-1} yang merupakan sinyal dari gugus keton yang memberi petunjuk adanya struktur parsial **iii** pada senyawa **1**. Hal ini juga diperkuat dengan data spektrum ^{13}C -NMR yang memperlihatkan adanya sinyal gugus keton pada δ 201,9 ppm.

Spektrum 1H -NMR dan 1H - 1H -COSY senyawa ini juga mengindikasikan adanya cincin furan α, β -tersubstitusi yang ditandai dengan adanya *long range connectivity* proton

1H -MRI, ^{13}C -MRI, DEPT, 1H - 1H -COSY, HMQC ($CDCl_3$):

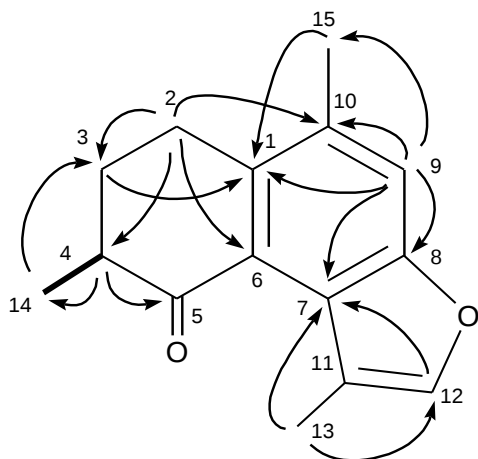


Gambar 1. Struktur parsial Kurzeon

pada δ 7,40 (1H, br s) terhadap gugus metil pada δ 2,36 (3H, s) membentuk struktur parsial **iv** (Gambar 1). Keberadaan cincin furan pada senyawa **1** juga didukung oleh keberadaan ion fragmen pada m/z 108 pada spektrum massa yang merupakan ion fragmen spesifik dari gugus ini serta reaksi positif dengan pereaksi Erlich yang memberikan warna pink pada kromatografi lapis tipis. Selanjutnya elusidasi struktur kimia berdasarkan spektrum HMBC dan NOESY (Gambar 2) diketahui bahwa senyawa **1** adalah kurzeon.

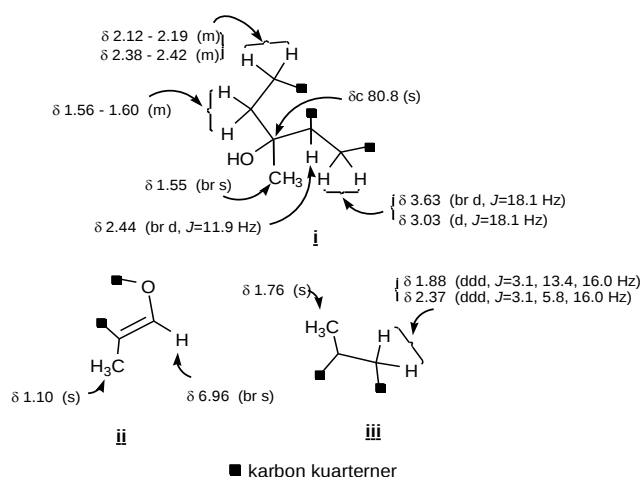
Spektrum massa senyawa **2** memperlihatkan bahwa senyawa ini memiliki ion molekul pada m/z 232 dengan formula $C_{15}H_{20}O_2$. Spektrum IR senyawa ini memperlihatkan serapan pada 2950 cm^{-1} yang merupakan serapan gugus hidroksi dan pada 1750 cm^{-1} yang merupakan serapan gugus karbonil. Spektrum 1H -NMR memperlihatkan adanya satu gugus metil pada δ 1,55 (3H, br s).

Pada spektrum 1H - 1H COSY, gugus metil ini memperlihatkan korelasi dengan gugus metin (-CH-) pada δ 2,44 [1H, *broad doublet* (br d), $J = 11,9$ Hz] dan gugus metilene (-CH₂-) pada δ 1,56-1,60 (2H, m). Gugus metil ini memperlihatkan hubungan AB sistem dengan 2 gugus metilen lainnya pada δ 2,12-2,19 dan 2,38-2,42 (2H, m) serta pada δ 1,88 dan 2,37 (2H, ddd, $J = 3,1; 13,4; 16,0$ Hz). Berdasarkan korelasi tersebut dapat dibentuk struktur parsial **i** (Gambar 3).



Gambar 2. HMBC dan NOESY pada Kurzeon

^1H -MRI, ^{13}C -MRI, DEPT, ^1H - ^1H -COSY, HMQC (C_6D_6):



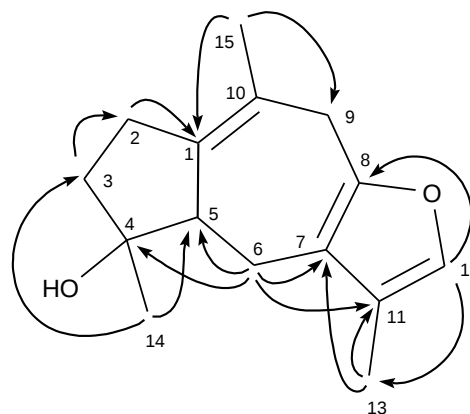
Gambar 3. Struktur parsial Kurkumafuranol

Seperti halnya kurzeon, spektrum ^1H -NMR dan ^1H - ^1H -COSY senyawa 2 juga mengindikasikan adanya cincin furan α , β -tersubstitusi yang ditandai dengan adanya *long range connectivity* antara proton pada δ 6,69 (1H, br s) terhadap gugus metil pada δ 1,10 (3H, s) membentuk struktur parsial **ii** (Gambar 3).

Pada spektrum ^1H -NMR terlihat adanya gugus metilen terisolasi pada δ 3,03 dan 3,63 (2H, d, $J = 18.3$ Hz) dan kedua proton tersebut memiliki korelasi sebagai AB sistem satu sama lain seperti terlihat pada spektrum ^1H - ^1H -COSY-nya. Korelasi *long range connectivity* gugus metilen ini dengan gugus metil pada δ 1,76 (3H, s) mengindikasikan bahwa senyawa ini juga memiliki struktur parsial **iii** (Gambar

3). Selanjutnya elusidasi struktur kimia berdasarkan spektrum HMBC dan NOESY (Gambar 4) diketahui bahwa senyawa 2 adalah kurkumafuranol.

Kurzeon pertama kali diisolasi dari *C. zedoaria* yang tumbuh di Jepang (Shiobara *et al.* 1986). Walaupun struktur kimia kurzeon juga memperlihatkan adanya cincin furan, namun seskiterpen ini tidak memperlihatkan aktivitas sebagai antiinflamasi (Makabe *et al.* 2006) seperti halnya dehidrokurdiona (Yoshioka *et al.* 1998). Sedangkan kurkumafuranol pertama kali diisolasi sebagai seskiterpen yang tidak stabil pada ekstrak *C. zedoaria* yang tumbuh di daratan China dan Jepang (Cai, 1998).



Gambar 4. HMBC terseleksi pada Kurkumafuranol

KESIMPULAN

Bagian terlarut dalam pelarut *n*-heksan dari ekstrak metanol rimpang segar temu hitam mengandung dua seskiterpen minor yaitu kurzeon dan kurkumafuranol. Hasil penelitian ini akan menambah data ilmiah tentang komponen kimia yang terkandung pada rimpang temu hitam asal Indonesia sebagai dasar penggunaannya sebagai bahan baku obat tradisional ataupun jamu.

UCAPAN TERIMA KASIH

Diucapkan terimakasih kepada yang telah membantu kelancaran jalannya penelitian ini.

DAFTAR ACUAN

Aromdee, C., Polrat S., Wangsomnuek, P. dan Kittiwongsunthorn, W. "Chemical Constituents of the Rhizomes of *Curcuma*

- spp. (Wahn Mahamek) and DNA Fingerprints.” *Planta Medica* 73, No. 09 (2007).
- Atun, S., Arianingrum R., Aznam, N., dan Malek, S. N. “Isolation of sesquiterpenes lactone from *Curcuma aeruginosa* rhizome and the cytotoxic activity against human cancer cell lines.” *International Journal of Pharmacognosy and Phytochemical Research* 8, No.7 (2016):1168-1172.
- Cai, Y. “A new sesquiterpene compound-curcumafuranol” *The Journal of Beijing Medical University* 30, (1998):49-52.
- Jarikasem, S., Thubthimthed, S., Chawanoraseth, K., Suntornatanasat, T., dan Brophy J., J. “Essential Oils from Three *Curcuma* Species Collected in Thailand.” *Acta Horticulturae* 675, (2005): 37-40.
- Kasahara, S, dan Hemmi, S. 1995. *Medicinal Herb Index In Indonesia*. 2nd Edition. Jakarta: PT Eisai Indonesia.
- Kitamura, C., Nagoe, T., Prana, M.S., Agusta, A., Ohashi, K., dan Shibuya, H. “Comparison of *Curcuma* sp. in Yakushima with *C. aeruginosa* and *C. zedoaria* in Java by TrnK Gene Sequence, RAPD Pattern and Essential Oil Component.” *Journal of Natural Medicines* 61, No.3 (2007):239–43.
- Makabe, H., Maru, N., Kuwabara, A., Kamo, T. dan Hirota, M. “Anti-inflammatory sesquiterpenes from *Curcuma zedoaria*.” *Nat. Prod. Res.* 20, (2006): 680-685.
- Shiobara, Y., Asakawa, Y., Kodama, M., dan Takemoto, T. “Zedoarol, 13-hydroxygermacrone and curzeone, three sesquiterpenes from *Curcuma zedoaria*.” *Phytochemistry* 25, (1986):1351-1353.
- Suphrom, N., Pumthong, G., Khorana, N., Waranuch, N., Limpeanchob, N., dan Ingkaninan, K. “Anti-androgenic effect of sesquiterpenes isolated from the rhizomes of *Curcuma aeruginosa* Roxb. ” *Fitoterapia* 83, No. 5 (2012):864-871.
- Yoshioka, T., Fujii, E., Endo, M., Wada, K., Tokunaga, Y., Shiba, N., Hohsho, H., Shibuya, H., dan Muraki, T. “Antiinflammatory potency of dehydrocurdione, a zedoary-derived sesquiterpene.” *Inflamm. Res.* 47, No.12 (1998):476-481.
- Zohmachhuana, A., Malsawmdawngliana, Lalnunmawia, F., Mathipi, V., Khawlhling, L., dan Kumar, N., S. “*Curcuma aeruginosa* Roxb. Exhibits Cytotoxicity in A-549 and HeLa Cells by Inducing Apoptosis through Caspase-Dependent Pathways.” *Biomedicine and Pharmacotherapy* 150, (2022): 113039.