

# ISOLASI DAN KARAKTERISASI TERPENOID DARI EKSTRAK ETIL ASETAT KULIT BATANG MERANTI KUNYIT (*Shorea conica*)

Mustika Furi<sup>1\*</sup>, Enda Mora<sup>1</sup>, Zuhriyah<sup>1</sup>

Sekolah Tinggi Ilmu Farmasi Riau<sup>1\*</sup>

## ABSTRAK

Terpenoid merupakan komponen utama yang banyak ditemukan dalam minyak atsiri. Isolasi dan karakterisasi senyawa terpenoid dari ekstrak etil asetat kulit batang meranti kunyit telah dilakukan dengan metode maserasi, kromatografi cair vakum dan kromatografi kolom. Penelitian ini bertujuan untuk mengisolasi dan mengkarakterisasi senyawa terpenoid yang terdapat pada kulit batang meranti kunyit. Hasil penelitian didapatkan senyawa murni EA2 berupa padatan amorf berwarna putih kekuningan dan memiliki titik leleh 207°C-209°C, larut dalam etil asetat dengan nilai Rf 0,5 dalam perbandingan eluen heksan dan etil asetat (6:4) yang positif dengan pereaksi *Liebermann-Bouchard*. Data spektrum UV menunjukkan serapan maksimum 0,236 dengan panjang gelombang 202 nm. Data spektrum IR terlihat adanya gugus C-H alifatik, C=O, C-H<sub>2</sub> and C-O. Diketahui bahwa senyawa ini adalah golongan terpenoid.

**Kata kunci:** isolasi, meranti kunyit, metabolit sekunder, terpenoid

## ABSTRACT

Terpenoid Isolated and characterization of terpenoid from the ethyl acetate extract of stem bark of *Shorea conica* had been done by using extraction, vacuum liquid chromatography and column chromatography methods. The aim of this research was to isolation and characterization of the secondary metabolites of stem bark of *Shorea conica*. The research results obtained pure compound EA2 the form of amorphous solid colored yellowish-white and has a melting point of 207°C-209°C, soluble in ethyl acetate with Rf 0.5 in comparison eluent hexane:ethyl acetate 6: 4 which positive with reagent Liebermann-Bouchard. The spectroscopies UV data of this compound has an absorption maximum 0,236 at a wavelength of 202 nm and IR spectroscopies data of this compound showed the presence of C-H aliphatic, C=O, CH<sub>2</sub> and C-O. Indicated this compound as terpenoid.

**Keywords:** isolation, secondary metabolites, meranti kunyit, terpenoid

## PENDAHULUAN

Ramuan pengobatan tradisional sebagian besar ramuan berasal dari tumbuhan, memanfaatkan bagian tumbuh-tumbuhan berupa akar, kulit batang, kayu, daun, bunga, buah atau bijinya (Lenny, 2006). Dipterocarpaceae merupakan suku penghasil kayu yang sangat unggul dari kawasan hutan tropik di Asia (Lenny, 2006). Tumbuhan ini merupakan kelompok tumbuhan tingkat tinggi penghuni hutan tropis yang tersebar di sebagian wilayah Indonesia terutama hutan Kalimantan dan Sumatera (Ismarti, 2011). Zat aktif yang terdapat dalam anggota famili ini sangat beragam yang meliputi golongan fenolik, seperti oligostilbenoid, flavonoid, fenil propanoid dan turunan asam fenolat, serta golongan non fenolik yaitu triterpenoid (Sothoeswaran dan Pasupathy, 1993; Hakim *et al.*, 2002).

Meranti kunyit (*Shorea conica*) adalah spesies tumbuhan yang termasuk kedalam suku *Dipterocarpaceae*, merupakan salah satu tumbuhan yang tumbuh di Indonesia dan hanya terdapat di hutan Sumatera, dan penduduk setempat hanya sedikit mengetahui manfaat lebih dari tumbuhan ini sebagai tumbuhan obat. Kulit batang dan batang yang bermutu tinggi dari tumbuhan suku *Dipterocarpaceae* banyak digunakan sebagai bahan bangunan atau perabotan (Lukman, 2010). Laporan mengenai kandungan kimianya masih kurang padahal getah dan asap dari batang meranti kunyit dapat dimanfaatkan sebagai pengusir nyamuk (Dai *et al.*, 1988; Jang *et al.*, 1997; Seo *et al.*, 1999; Sothoeswaran and Pasupathy, 1993; Tanaka *et al.*, 2000).

Berdasarkan penelusuran literatur terhadap genus *Shorea*, diketahui bahwa telah diisolasi berbagai jenis senyawa metabolit sekunder dengan bioaktivitas yang baik di antaranya senyawa oligostilbenoid dari ekstrak metanol kulit batang *Shorea gibbosa*, sebagai anti kanker (Saroyobudiono, *et al.*, 2008). Ekstrak metanol kulit batang *Shorea kunstleri* mengandung senyawa phenol yang berkhasiat sebagai antioksidan dan antibakteri (Daud, *et al.*, 2014), senyawa leavifonol, Diptoinonesin A, dan Ampelopsin A dari kulit batang *Shorea siminis* (Aminah, *et al.*, 2003). Ditemukan senyawa golongan flavonoid aktif sebagai antibakteri pada tumbuhan ekstrak kloroform kulit batang tumbuhan *Shorea foxworthyi* Sym (Alimuddin dan Masriani, 2008). Namun, isolasi senyawa triterpenoid yang juga merupakan metabolit sekunder belum begitu banyak dilakukan terhadap tumbuhan genus *Shorea* ini, khususnya pada *Shorea conica* V.Sl.

Senyawa golongan terpenoid merupakan komponen penting dari banyak ekstrak kayu dan juga merupakan konstituen utama dari ekstrak yang diperoleh dengan pelarut non polar. Peran terpenoid yang sudah banyak diketahui adalah terpenoid sebagai zat pengatur tumbuh dan anti rayap sedangkan terpenoid sebagai bahan aktif insektisida biologis dan antioksidan belum banyak diketahui (Setiawati dan Zunilda, 2001). Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengisolasi dan mengkarakterisasi senyawa terpenoid yang terdapat pada kulit batang meranti kunyit. Pemilihan pelarut etil asetat didasarkan pada penelusuran literatur diketahui bahwa pelarut ini

banyak menarik senyawa metabolit sekunder terpenoid terutama pada tumbuhan *Shorea*

## METODELOGI PENELITIAN

### Alat dan Bahan

Alat yang digunakan adalah seperangkat alat destilasi, *rotary evaporator*, lumpang, neraca analitik, corong buchner beserta vacum, kolom kromatografi, plat KLT GF<sub>254</sub>, *chamber*, lampu UV penampak noda, alat penentu titik leleh *melting point apparatus*, spektrofotometer UV-VIS, spektrofotometer IR dan peralatan gelas yang umum digunakan di laboratorium. Sampel yang digunakan adalah meranti kunyit (*Shorea conica* V.SI). Bahan yang digunakan adalah etil asetat, metanol (p.a), *n*-heksan (p.a), akuades, asam asetat anhidrat, etanol, kloroform, amoniak, logam magnesium, FeCl<sub>3</sub>, HCl (p), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (p), pereaksi *Liebermann-Burchard*, pereaksi Mayer, silika gel 60 (70-230 mesh) dan silika gel 60 (230-400 mesh).

### Prosedur Penelitian

#### Pengambilan sampel

Sampel yang akan digunakan adalah kulit batang dari meranti kunyit yang diambil di Hutan Larangan Desa Kuntu-Lipat Kain, Kecamatan Kampar Kiri, Kabupaten Kampar, Provinsi Riau.

#### Identifikasi tumbuhan

Identifikasi Tanaman meranti kunyit dilakukan oleh ahli Botani di Balai Pendidikan dan Pelatihan Kehutanan Pekanbaru.

#### Ekstraksi

Serbuk sampel ditimbang beratnya kemudian di ekstraksi secara maserasi dengan direndam dalam etil asetat. Ekstrak etil asetat kemudian dikeringkan hingga diperoleh ekstrak kental. Ekstrak kental dilanjutkan dengan uji pemeriksaan kandungan metabolit sekunder.

#### Isolasi Ekstrak

Tahapan selanjutnya adalah pemisahan komponen-komponen senyawa menggunakan teknik kromatografi. Ekstrak kental dipisahkan dengan menggunakan kromatografi kolom vakum menggunakan silika gel 60 (230-400 dan eluen campuran *n*-heksan, etilasetat dan metanol dengan kepolaran yang makin meningkat sehingga diperoleh beberapa fraksi. Identifikasi senyawa dideteksi dengan kromatografi lapisan tipis berupa noda pada plat KLT. Noda yang mempunyai nilai R<sub>f</sub> (*rate of flow*) sama, dikumpulkan sehingga diperoleh fraksi utama yang kemudian diuapkan pelarutnya. Tahap berikutnya adalah pemisahan senyawa menggunakan kromatografi kolom dengan silika gel 60 (70-230 mesh) menggunakan campuran eluen pelarut *n*-heksan, etil asetat dan metanol. Setiap fraksi hasil pemisahan dengan kromatografi kolom di periksa dengan KLT untuk mengecek kemurnian senyawa. Hasil proses ini diperoleh satu senyawa yang memiliki noda tunggal diamati dengan lampu UV 254 nm dan pereaksi penampak noda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(p).

## Identifikasi Struktur

Kristal hasil isolasi dilakukan uji fitokimia dan diukur spektrumnya menggunakan spektrofotometer UV-Visible dan Inframerah.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Ekstraksi dilakukan dengan metoda maserasi menggunakan pelarut etil asetat. Maserasi adalah proses ekstraksi simplisia menggunakan pelarut dengan perendaman, pengocokan atau pengadukan pada temperatur ruangan. Remaserasi berarti dilakukan pengulangan penambahan pelarut setelah dilakukan penyaringan maserat pertama dan seterusnya. Pemilihan metoda maserasi bertujuan untuk menghindari terjadinya penguraian zat aktif oleh pemanasan. Selain itu, cara maserasi memberikan hasil penyarian yang cukup baik dan pengerjaannya ametodenya mudah dilakukan dan menggunakan alat-alat yang sederhana. Hasil maserasi dipekatkan dengan *rotary evaporator*. Penggunaan *rotary evaporator* bertujuan untuk memisahkan pelarut yang terdapat pada ekstrak cair sehingga didapatkan ekstrak kental. Penguapan yang terjadi pada proses ekstraksi dengan menggunakan *rotary evaporator* bertujuan untuk memisahkan ekstrak dengan pelarutnya pada temperatur di bawah titik didih normal (Harborne, 1987)

Ekstrak kental etil asetat yang didapatkan adalah sebanyak 100 g, secara organoleptis dihasilkan ekstrak berwarna coklat tua dengan bau yang khas. Selanjutnya dilakukan pemeriksaan kandungan metabolit sekunder (alkaloid, flavonoid, steroid, terpenoid, fenolik dan saponin) pada ekstrak kental etil asetat kulit batang meranti kunyit (*Shorea conica*, V.SI) dan didapatkan senyawa metabolit sekunder positif terpenoid dan fenolik. Hasil pemeriksaan kandungan kimia dapat dilihat pada tabel 1. Kemudian dilakukan pemeriksaan komponen kandungan senyawa kimia ekstrak kental dengan menggunakan KLT (kromatografi lapis tipis). Hasil KLT ekstrak tersebut, pemisahan yang bagus terlihat pada eluen etil asetat 100 % dimana terlihat 4 noda yang terpisah. Setelah diketahui pola pemisahannya, hasil KLT ini digunakan sebagai monitoring untuk menentukan eluen pada kromatografi cair vakum.

Sebanyak 20 gram ekstrak etil asetat selanjutnya dilakukan pemisahan menggunakan Kromatografi Cair Vakum (KCV) dengan menggunakan kolom yang berisikan silika gel 60 (230-400 mesh). Ekstrak yang akan dipisahkan dilakukan preadsorpsi dengan silika gel dan dimasukkan dalam KCV. Kemudian dielusi secara bergradien menggunakan kombinasi campuran pelarut *n*-heksan, etil asetat dan metanol dengan metoda SGP (*step gradient polarity*), sehingga diperoleh 6 fraksi dimana masing-masing fraksi tersebut dialiri masing-masing eluennya F1 (*n*-heksan 100 %) ; F2 (heksan : etil asetat 7:3) ; F3 (heksan : etil asetat 5:5) ; F4 (etil asetat 100 %) ; F5 (etil asetat : metanol 8:2) dan F6 (metanol 100%).

**Tabel 1.** Hasil Uji Fitokimia Kulit Batang *Shorea conica* V.SI

No.	Kandungan Kimia	Pereaksi Kimia	Hasil	Pengamatan
1.	Alkaloid	Mayer	-	Tidak Ada Endapan Putih
2.	Flavonoid	Logam Mg + HCl <sub>p</sub>	-	Tidak Terjadi Warna
3.	Terpenoid	LB	+	Orange-Merah Terjadi Warna Merah
4.	Steroid	LB	-	Tidak Terjadi Warna Hijau
5.	Fenolik	FeCl <sub>3</sub>	+	Terjadi Warna Biru
6.	Saponin	Air/Busa	-	Tidak Ada Busa

Keterangan gambar :

LB : Liebermann-Bourchard

+ : Bereaksi

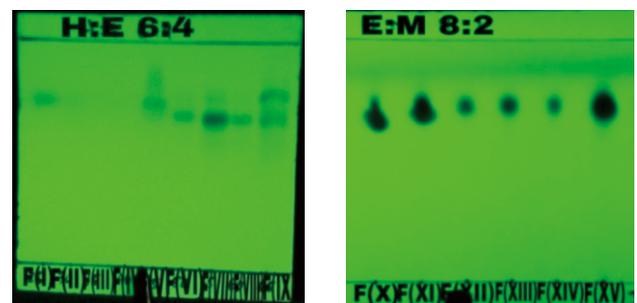
- : Tidak bereaksi

Hasil fraksi tersebut dilakukan pengujian KLT untuk melihat pola pemisahan dari noda menggunakan eluen heksan:etil asetat (5:5) ; etil asetat 100 % ; etil asetat:metanol (8:2) dan metanol 100%. Fraksi yang terpilih adalah F4 dengan eluen etil asetat 100 %. Fraksi F4 ini dipilih karena menunjukkan pola pemisahan noda yang terpisah dengan sempurna, menunjukkan harga RF yang tidak terlalu tinggi dan rendahsertamelihathasilfraksinyayangbersifat semipolar seperti yang terlihat pada gambar 1. Selain itu juga dilakukan pemeriksaan uji fitokimia pada F4 dan didapatkan senyawa metabolit sekunder positif terpenoid dan fenolik dengan pengujian menggunakan pereaksi LB dan FeCl<sub>3</sub>.



**Gambar 1.** Profil Kromatografi Lapis Tipis Hasil Ekstrak Kental Etil Asetat Kulit Batang *Shorea conica* V.SI pada sinar UV 254 nm pada eluen etil asetat 100%

Hasil fraksi F4 diperoleh sebanyak 9,2 g. Selanjutnya diambil 5 g dilakukan pemisahan secara kromatografi kolom menggunakan silika gel 60 (70-230 mesh). Hasil pemisahan fraksi F4 dengan kromatografi kolom diperoleh sebanyak 532 vial, hasil pemisahan kromatografi kolom dilakukan uji KLT. Vial-vial yang akan diuji ini diambil dengan jarak 5 vial, vial yang mempunyai harga Rf yang sama dapat digabungkan menjadi satu fraksi, dan didapatkan 15 fraksi gabungan yang hasilnya ini dimonitoring kembali dengan KLT dan diberi label FI-FXV (gambar 2).



**Gambar 2.** Profil Kromatografi Lapis Tipis Hasil Kolom Fraksi Etil Asetat Kulit Batang *Shorea conica* V.SI Hasil Penggabungan Fraksi Kolom pada sinar UV 254 nm

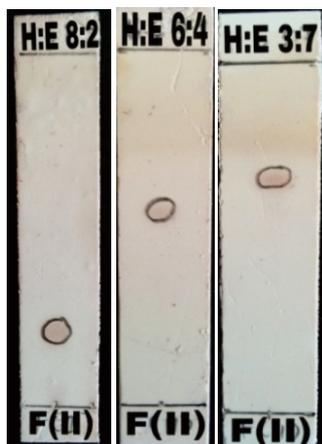
Keterangan gambar :

- Gambar Hasil Penggabungan fraksi kolom I sampai IX dengan eluen heksan:etil asetat (6:4)
- Gambar Hasil Penggabungan fraksi kolom X sampai XV dengan eluen etil asetat:metanol (8:2)

Fraksi II (vial 75-90) pada gambar 3 memperlihatkan pola KLT yang bagus, dimana noda tersebut tampak 1 noda menggunakan penampak noda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> p setelah pemanasan. Fraksi II ini didapatkan berupa padatan amorf pada dinding vial. Padatan amorf ini kemudian dilakukan proses pemurnian. Proses pemurnian menghasilkan senyawa murni yang diberi label EA2 sebanyak 5 mg yang berupa padatan amorf berwarna putih kekuningan. Selain itu, untuk memastikan senyawa ini murni, diKLT kembali dengan 3 eluen yang berbeda berdasarkan tingkat kepolarannya.

Pemeriksaan uji fitokimia dengan dengan pereaksi warna Liebermann-Bourchard memberikan hasil warna merah bata pada senyawa murni EA2 dan didapatkan senyawa metabolit sekunder positif terpenoid dan dilanjutkan pengujian titik leleh dengan konstan dan tajam. Senyawa murni EA2 dilakukan uji titik leleh dengan menggunakan alat *Melting point apparatus*

diperoleh nilai titik leleh 207°C-209°C. Dimana suatu senyawa dikatakan murni salah satunya apabila selisih harga titik lelehnya kecil atau sama dengan 2°C, maka senyawa EA2 bisa dikatakan murni.



**Gambar 3.** Profil Kromatografi Lapis Tipis Senyawa Murni EA2

Keterangan gambar : F(II) merupakan fraksi dari senyawa murni EA2

- a : Perbandingan Eluen heksan:etil asetat 8:2 dengan nilai Rf 0,2
- b : Perbandingan Eluen heksan:etil asetat 6:4 dengan nilai Rf 0,5
- c : Perbandingan Eluen heksan:etil asetat 3:7 dengan nilai Rf 0,7

Pemeriksaan uji fitokimia dengan dengan pereaksi warna Liebermann-Bourchard memberikan hasil warna merah bata pada senyawa murni EA2 dan didapatkan senyawa metabolit sekunder positif

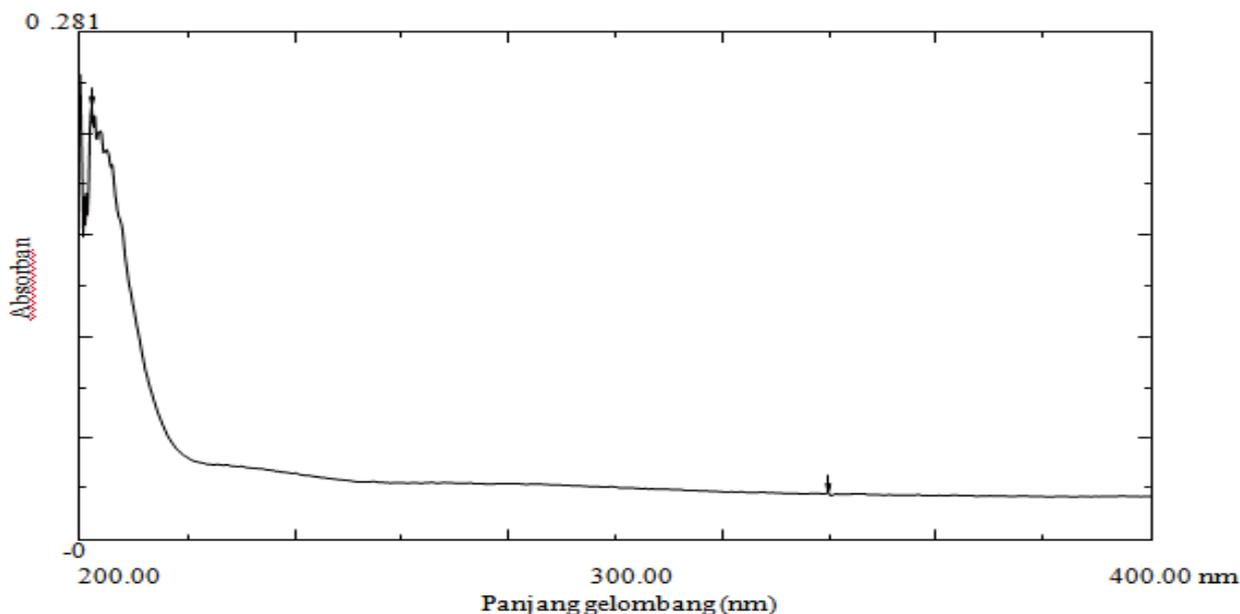
terpenoid dan dilanjutkan pengujian titik leleh dengan konstan dan tajam. Senyawa murni EA2 dilakukan uji titik leleh dengan menggunakan alat *Melting point apparatus* diperoleh nilai titik leleh 207°C-209°C. Dimana suatu senyawa dikatakan murni salah satunya apabila selisih harga titik lelehnya kecil atau sama dengan 2°C, maka senyawa EA2 bisa dikatakan murni.

Senyawa EA2 dikarakterisasi secara organoleptis berbentuk padatan amorf dan berwarna putih kekuningan. Berdasarkan kelarutannya, senyawa ini praktis tidak larut dalam pelarut n-heksan, larut dalam etil asetat dan sukar larut dalam metanol. Pemeriksaan senyawa EA2 secara spektrofotometri menghasilkan spektrum UV dengan serapan maksimum 0,236 pada panjang gelombang 202 nm dengan pelarut metanol terlihat pada gambar 4. Pemilihan pelarut metanol didasarkan pelarut metanol memberikan data spektrum yang bagus dibandingkan pelarut lainnya.

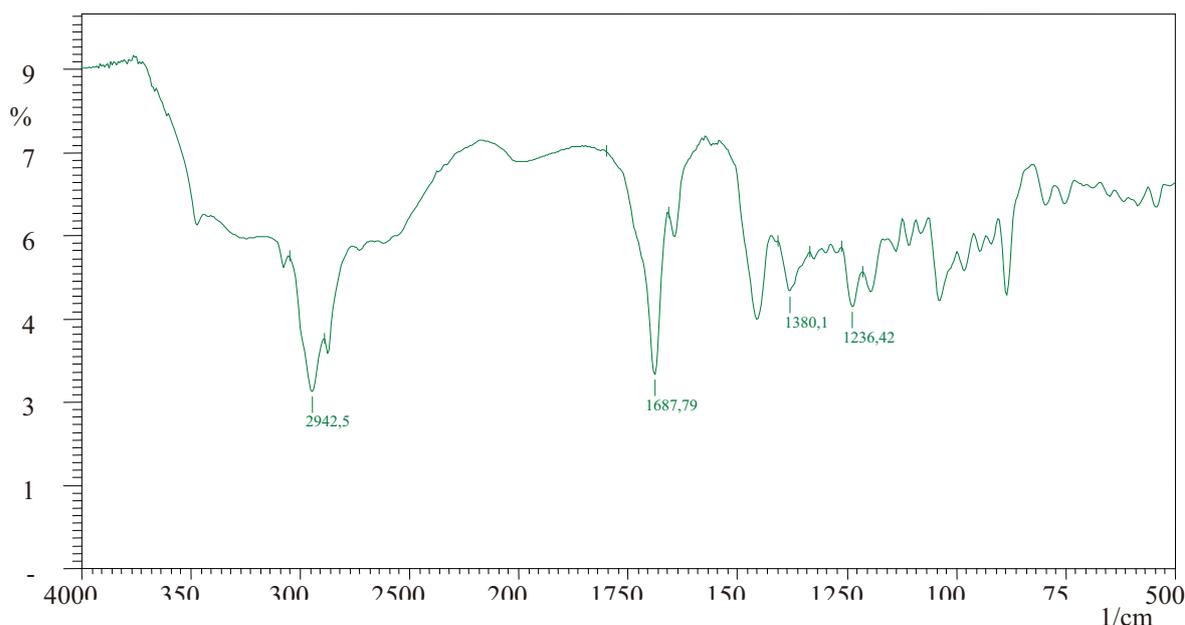
Senyawa murni EA2 ini tidak berpendar dibawah sinar UV sehingga pada pemeriksaan spektroskopi UV senyawa EA2 ini memiliki gugus kromofor pada UV rendah yaitu kisaran 190-205 nm. Hal ini didukung dari data IR, Spektrum infra merah

senyawa murni EA2 ini memperlihatkan adanya regangan C-H Alifatik yang muncul pada daerah 2942  $\text{cm}^{-1}$ , bilangan gelombang 1687  $\text{cm}^{-1}$  merupakan regangan C=O, dan bilangan gelombang 1380  $\text{cm}^{-1}$  merupakan regangan C-H tekuk dari geminal dimetil yang merupakan ciri khas senyawa triterpenoid, serta bilangan gelombang 1236  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan regangan C-O terlihat pada gambar 5.

Berdasarkan analisa data diatas dapat diusulkan bahwa senyawa hasil isolasi merupakan senyawa dari golongan terpenoid yang memiliki substituen keton.



**Gambar 4.** Spektrum Ultra Violet Senyawa Murni EA2 dalam Pelarut Metanol



Gambar 5. Spektrum Infra Merah Senyawa Murni EA2

## KESIMPULAN

Hasil isolasi dari ekstrakkulit batang *Shorea conica* V.Sl diperoleh senyawa murni EA2 sebanyak 5 mg berupa padatan amorf berwarna putih kekuningan, tidak larut dalam pelarut n-heksan, larut dalam etil asetat dan sukar larut dalam metanol, dan memiliki titik leleh 207-209°C dengan Rf 0,5 dalam eluenheksan:etil asetat (6:4) yang positif dengan penampak noda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (p). Hasil uji fitokimia dengan pereaksi Liebermann-Bauchard memberikan warna merah bata yang menunjukkan senyawa golongan terpenoid. Dari data spektroskopi UV, senyawa ini memiliki serapan maksimum 0,236 pada panjang gelombang 202nm. Analisa data spektroskopi IR senyawa murni EA2 ini memperlihatkan adanya gugus C-H Alifatik, C=O, C-H dan C-O.

## DAFTAR PUSTAKA

- Alimuddin, A.H., Masriani., 2008, Aktivitas Antimikroba dari Ekstrak Kloroform Kulit Batang Tumbuhan *Shorea focworthyi* Sym, Indo.J.Chem, 8(1), 114-118.
- Aminah, N.S., Achmad,S.A., Hakim, E.H., Syah, Y.M., Juliawaty, L.D., dan Ghisalberti, E.L, 2003, Laevifonol, Diptoindonesin A, dan Ampelopsin A, Tiga Dimer Stilbenoid dari Kulit Batang *Shorea seminis* V.Sl. (Dipterocarpaceae), *Jurnal Matematika dan Sains*, 8 (1). 31- 34.
- Dai, J.R., Hallock Y.F., Cardellina J.H., Boyd M.R. 1998. HIV-Inhibitory and cytotoxic oligostilbenoids isolated from the leaves of *Hopea malibato*, *J Nad Prod*,61: 351-353.
- Daud, S.S., Taher, M., Susanti, D., Zaffar, M. A.MA., Faris, M. F., Zakaria, S.T, 2014, Antioxidant and Antimicrobial Activities of *Shorea kunstleri*, *Journal of Coastal Life Medicine*, 2(8):638-644.
- Ismarti., 2011, Isolasi Triterpenoid Dan Uji Antioksidan Dari Fraksi Etil Asetat Kulit Batang Meranti Merah (*Shorea* Singkawang(Miq).Miq),Tesis Pascasarjana Universitas Andalas, Padang.
- Jang M., Lining Cai, Udeani G.O., Slowing K.V., Thomas C. F., Beecher C.W.W., Fong H.S., Farnsworth N.R., Kinghorn A. D., Mehta R.G., Moon R.C., Pezzuto J.M.. 1997. Cancer chemopreventive activity of resveratrol, a natural product derived from *Grapes*, *Science*, 275: 218- 220.
- Hakim E.H., Syah,Y.M., Achmad, S.A., Juliawaty, L.D., Makmur, L., 2002. Oligostilbenoid dari Tumbuh-Tumbuhan Indonesia,*Bull. Soc. Nat. Prod. Chem. (Indonesia)*, 2: 1-19.
- Harborne, J.B., 1987. Metode Fitokimia, Ed II., diterjemahkan oleh Kosasi Patmawinata dan Iwang Sudiro, Penerbit ITB, Bandung.
- Lenny, S, 2006, Senyawa Terpenoida dan Steroida,*Karya Ilmiah*, Departemen KimiaFMIPA Universitas Sumatera Utara, Medan
- Lukman, H., 2010,Eksplorasi dan Pengumpulan Benih Jenis *Shorea* Penghasil tengkawang,*Buletin Bioteknologi*, PT.SariBumi Kusuma, Kalimantan Tengah.
- Saroyobudiyono, H., Hakim, E.H., Juliawaty, Syah, Y.M., Achmad, S.A., Latip,J., Said, I.M, 2008, Oligostilbenoids from *Shorea gibbosa* andtheir cytotoxic properties agains P-388 cells,*J. Nat Med*, 62. 195-198.
- Seo E.K., Chai H., Constant H.L., Santisuk V.R., Vichai R., Christopher W.W., Farnsworth N.R , Cordell G.A., Pezzuto J.M., Kinghorn A.D, 1999, Resveratrol tetramer from *Vatica diospyroides*,*J Org Chem*,64: 6976-6983.
- Setiawati, A.,Zunilda, B., 2001, *Antihipertensi, Dalam Sulistia G, Ganiswama, dkk, Editor, Farmakologi dan Terapi, Edisi 4*, Jakarta, Bagian Farmakologi FKUI, 315-342
- Sotheeswaran, S., Pasupathy, V, 1993, Distribution of resveratrol oligomers in plants,*Phytochemistry*, 32., 1083-1092.
- Tanaka T., Ito T., Nakaya K., Iinuma M., Takashi Y., Naganawa H., Matsura N., Ubukata M, 2000, Vatikanol D, A Novel Resveratrol Hexamer Isolated from *Vatica rassak*, *Tetrahedron Letters* . 41: 7929 – 7932.