

VERBASCUM CHEIRANTHIFOLIUM BOISS. BİTKİSİNİN FLAVONOİD BİLEŞİKLERİ

FLAVONOIDS FROM *VERBASCUM CHEIRANTHIFOLIUM* BOISS.

Sabiha MANAV YALÇIN *

SUMMARY

Above - ground parts of *Verbascum cheiranthifolium* Boiss. plant were chemically investigated and four flavonoid compounds were isolated. Two of them were identified as Apigenin (C₂) and Luteolin (C₄) in aglycone form, the others as Vitexin (C₁) and Swertisin (C₃) in glycoside form.

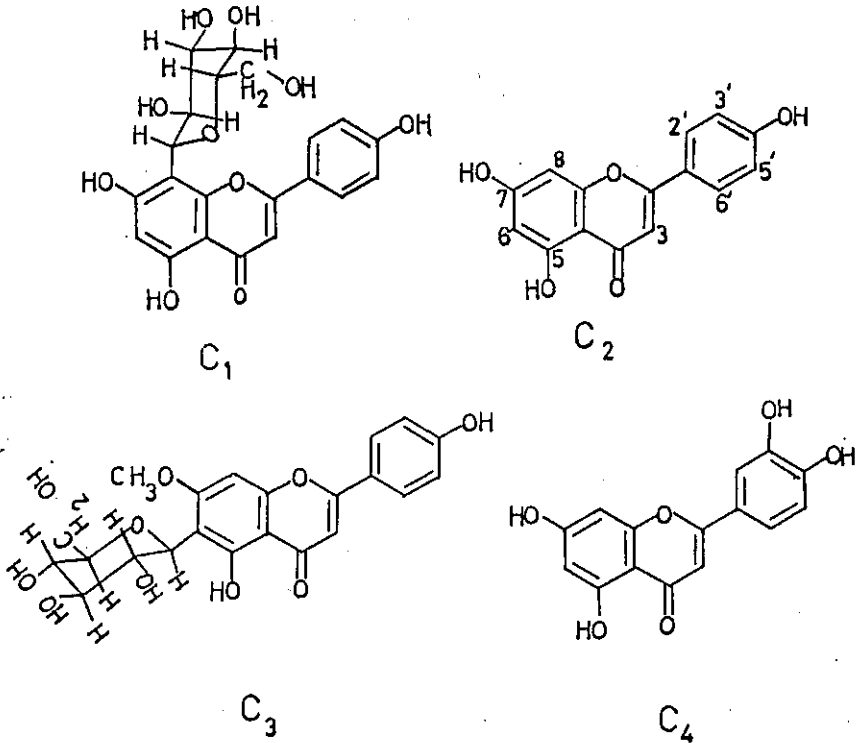
ÖZET

Verbascum cheiranthifolium Boiss. bitkisinin toprak üstü kısımları kimyasal yönden incelendi ve dört flavonoid bileşik izole edildi. Bunlardan ikisi aglikon yapısında; Apigenin (C₂) ve Luteolin (C₄), diğer ikisi glikozit yapısında; Vitexin (C₁) ve Swertisin (C₃) olarak yapıları aydınlatıldı.

GİRİŞ

Halk arasında "sığır kuyruğu" olarak bilinen *Verbascum* türleri uzun yıllar çeşitli tıbbi amaçlarla kullanılmıştır (1). Bazı *Verbascum* türlerinin farklı gelişme durumları sırasında, toprak üstü kısımlarında kök, yaprak, çiçek ve tohumlarında; biyolojik aktif maddeleri (alkaloid, saponin, flavonoid, lakton, kumarin ve askorbik asit) içerdikleri saptanmıştır (2). Ülkemizde bulunan yaklaşık 200 *Verbascum* türünden (3) biri olan ve şimdiye kadar sadece saponinleri (4) ve bir steroid bileşiği saptanan (5) *Verbascum cheiranthifolium* bitkisi üzerinde fitokimyasal araştırmalar yapılarak bitkinin flavonoid bileşiklerinin incelenmesi amaçlanmış ve çalışma bu yönde yapılarak aşağıdaki maddeler izole edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır.

* Yıldız Üniversitesi Fen - Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Şişli / İSTANBUL.



MATERYAL VE METOD

Genel tetkikler: Erime derecesi tayinleri Reichert - Kofler tipi mikroskoplu erime derecesi aletinde temperatur ayarı yapılmadan ölçüldü. UV - spektrumları Varian Techtron 635 cihazı ile (çözücü: CH₃OH, CH₃ONa, susuz AlCl₃, AlCl₃/HCl, eritilerek CH₃COOH den kurtarılmış CH₃COONa ve CH₃COONa/H₃BO₃) (6), ¹H NMR spektrumları 90 MHz Varian EM 390 cihazı ile (çözücü: CDCl₃; iç standart: TMS) alındı. Sütun kromatografisinde Poliklar (polivinil poliproliden - Gaf Corporation) ve Sefadex LH - 20 (hidroksi propillenmiş derkstran - Pharmacia Fine Chemicals) (7), ince tabaka kromatografisinde (TLC) DC - Alufolien Cellulose (20x20 cm. Merck) plaklar kullanıldı. Sütunda kullanılan çözücü sistemleri: (I). Kloroform-Etanol (2:1), (II). Kloroform - Etonol (3:2), (III). Kloroform - Etonol (1:1), (IV). Kloroform - Etanol (1:4), (V). Etanol,(VI). Etanol - Su (9:1), (VII). Etanol - Su (4:1), (VIII). Etanol - Su (7:3), (IX). Etanol - Su (1:9), (X). Su. İnce tabakada kullanılan çözücü sistemleri: Glasiyal asetik asidin % 15, % 30, % 45, % 75 lik çözeltileri.

Flavonid belirteçleri: Amonyak buharları ve NA (Naturstoffreagenz A; difenil borik asit β amino etil esteri) çözeltisi (5).

Materyal toplanması, ekstraksiyon ve kromatografik ayırma: Bitki Haziran ayında (Bilecik) çevresinden toplandı ve Prof.Dr. Er-tan Tuzlacı** tarafından teşhis edildi (ISTE 50900) (8). 5 kg yaş hal-deki bitki etil alkol ile bir hafta süreyle masere edildi. Yoğunlaştırılan ekstreye koloform - su partiyonu uygulandı. Kloroform ekstresinden steroid bileşik izole edildi (5). Sulu faza etil asetat - su partiyonu uygulandı. Çözücüsü uzaklaştırılarak elde edilen 1.5 gram etil asetat ekstresi poliklar sütüne (3x50 cm) uygulandı. (6-12). fraksiyonlardan (II) çözücüsü ile C₁, (13 - 15, 16 - 23). fraksiyonlardan (IV) ve (V) çözücüleri ile C₂, (13 - 15). fraksiyonlardan (IV) çözücüsü ile C₃, (41 - 45). fraksiyonlardan (IX) çözücüsü ile C₄ bileşikleri izole edildi. Bileşikler sefadeks LH - 20 den metanolle elüe edilerek saf-laştırıldı.

BULGULAR

C₁ maddesi (40 mg). İTK de Rf Değerleri: 0.14 (% 15 AcOH), 0.42 (% 30 AcOH), 0.64 (% 45 AcOH). UV ışıktta koyu mor, NH₃ ve NA be-lirteçleri ile sarı renk görüldü.

UV (λ max (MeOH) nm): 334, 310 (omuz), 270; NaOMe 390, 334, 279; AlCl₃ 387, 350, 300, 277; AlCl₃/HCl 385, 343, 299, 278; NaOAc 370 (omuz), 301, 280; NaOAc/H₃BO₃ 340, 319 (omuz), 272.

¹H - NMR δ (ppm): 6.43 (s, H-3), 6.18 (d, H-6), 6.90 (d, H-3', H-5'), 7.90 (d, H-2', H-6'), 4.80 (d, glukoz, H-1''), 3.65-3.85 (m, glukoz, H-2'' , H-6'').

C₁ maddesi ile Viteksin'in UV spektrumları ve NMR spektrum-ları çakışmaktadır.

C₂ maddesi (30 mg). İTK de Rf Değerleri: 0.32 (% 30 AcOH), 0.49 (% 45 AcOH), 0.59 (% 60 AcOH). UV ışıktta koyu mor, NH₃ ve NA be-lirteçleri ile sarı renk görüldü.

UV (λ max (MeOH) nm): 334, 302 (omuz), 267; NaOMe 389, 324 (omuz), 275; AlCl₃ 384, 347, 301, 275; AlCl₃/HCl 383, 340, 300, 375; NaOAc 374, 301, 275; NaOAc/H₃BO₃ 336, 302 (omuz), 268.

** Marmara Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmakognozi Anabilim Dalı, Nişantaşı/İSTANBUL.

^1H - NMR δ (ppm): 6.27 (s, H-3), 6.35 (d, H-8), 6.85 (d, H-3', H-5'), 7.72 (d, H-2', H-6'), 6.50 (d, H-6).

C_2 maddesi ile Apigenin'in UV spektrumları ile NMR spektrumları çakışmaktadır.

C_3 maddesi (10 mg). İTK de Rf Değerleri: 0,19 (% 15 AcOH), 0,64 (% 30 AcOH). UV ışıktta koyu mor, NH_3 ve NA belirteçleri ile sarı renk görüldü.

UV (λ max (MeOH) nm): 332, 273; NaOMe 384, 306 (omuz), 270; AlCl_3 380 (omuz), 345, 300 (omuz), 279, 265 (omuz); AlCl_3/HCl 378 (omuz), 343, 300 (omuz), 278, 268 (omuz); NaOAc 384, 295 (omuz), 270; NaOAc/ H_3BO_3 335, 272.

^1H - NMR δ (ppm): 6.34 (s, H-3), 3.90 (s, OCH_3 - 7), 6.50 (s, H - 8, 6.85 (d, H-3', H-5'), 7.74 (d, H-2', H-6'), 4.78 (d, glukoz, H-1"), 3.37 - 4.24 (m, glukoz, H-2" H-6").

C_3 maddesi ile Swertisin'in UV spektrumları ve NMR spektrumları çakışmaktadır.

C_4 maddesi (16 mg). İTK de Rf Değerleri: 0.26 (% 30 AcOH), 0.43 (% 60 AcOH). UV ışıktta koyu mor, NH_3 ile sarı, NA belirteci ile turuncu renk görüldü.

UV (λ max (MeOH) nm): 349, 290 (omuz), 267, 253, 241 (omuz); NaOMe 402, 329 (omuz), 268; AlCl_3 425, 300 (omuz), 328, 275; AlCl_3/HCl 385, 358, 295 (omuz), 275, 266 (omuz); NaOAc 362,325 (omuz), 269; NaOAc/ H_3BO_3 370,300 (omuz), 260.

^1H - NMR δ (ppm): 6.30 (s, H-3), 6.12 (d, H-6), 6.49 (d, H-8), 7.28 (d, H-2', H-6'), 6.85 (d, H-5').

TARTIŞMA VE SONUÇ

Flavonoid bileşiklerin tüketme tekniğine göre *Verbascum cheiranthifolium* bitkisinin toprak üstü kısımlarından hazırlanan alkol ekstresinden dört flavonoid madde izole edildi. Elde edilen maddeler preparatif olarak temizlendikten sonra krisatallendirilerek yapı tayinlerine geçildi. Maddelerin yapıları UV spektrumları ve NMR

spektrumları yorumlanarak ve standart örneklerle ince tabaka kromatografileri karşılaştırılarak saptandı. Sonuç olarak bitkiden elde edilen flavonoid maddelerin yapıları aydınlatıldı ve maddelerin Viteksin (C₁), Apigenin (C₂), Swertisin (C₃) ve Luteolin (C₄) olduğu saptandı. Yapılan literatür araştırmasında Apigenin ve Luteolin'e oldukça sık rastlandığı, Viteksin ve Swertisin'e fazla rastlanmadığı görüldü.

TEŞEKKÜR: Çalışmalarım sırasında derin bilgi ve deneyimlerinden daima yararlandığım İstanbul Üniversitesi Eczacılık Fakültesi öğretim üyesi Sayın Prof.Dr. Ayhan ULUBELEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

KAYNAKLAR

1. Baytop, T. : *Türkiye'de Bitkilerle Tedavi*. İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1984.
2. Karimova, S.G.: *Dikorastushchie Introd. Polezn. Rast. Bashk.* 4, 89-105 (1974; C.A., 84, 161762 z (1976).
3. Baytop, A.: *Farmosötik Botanik*, Baha Matbaası, İstanbul, 1972.
4. Gladhikh, A.S., Gubanov, I.A., and Meshchedyakov, A.A.: *Ser. Biol. Hawk*, 1, 22-35 (1965).
5. Yalçın (Manav), S.: *Doktora Tezi*, 1987.
6. Mabry, T.J., Markham, K.R., and Thomas, M.B.: *The Systematic Identification of Flavonoids*, Spring-Verlag, Berlin, 1970.
7. Johnston, K.M., Stern, D.J., and Weiss, J.R.: *J. Chromatog.* 33, 539 (1968).
8. Davis, P.H.: *Flora of Turkey and The East Aegean Islands*, Edinburg University Press, Edinburg, 1982.
9. Papay, V., Toth, L.: *Pharmazie*, 35 (5-6), 334-5 (1980); C.A., 93, 164353 p (1980).
10. Serdyuk, L., Dzhumyrko, S.F., Kompantsev, V.A.: *Khim. Prir. Soedin.*, 4, 545-6 (1976); C.A., 85, 189196 n (1976).