

Türkiye Ruta Uçucu Yağlarının Metil-n-nonilketon Açısından Değerlendirilmesi *

Evaluation of the Volatile Oils of Turkish Rutas Regarding Methyl-n-nonylketone

Nevin TANKER **

Bilge ŞENER **

Ningur NOYANALPAN ***

John LEWIS****

GİRİŞ

Antineoplastik etki gösteren ve antitümör aktivitesi saptanmış akridon alkaloidleri üzerinde, son yıllarda pek çok araştırma yapılmaktadır. Bu çalışmalar, *Rutaceae* familyası bitkilerinde bulunan akronisin, RNA sentezini inhibe ederek antitümör etki gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Biz de, memleketimizde yetişen *Rutaceae* familyasındaki bitkilerin bu açıdan değerlendirilmesi amacıyla Anadolu'da doğal olarak yetişen iki *Ruta* türü ile çalışmamıza başladık.*****

Her iki türde de karakteristik bir koku vardır. Bu koku, bitkinin topraküstü kısımlarında, salgı ceplerinde bulunan uçucu yağdaki metil-n-nonilketon (2-undekanon) dan ileri gelmektedir (1, 3, 5, 7, 8). Parfümeri sanayiinde kullanılan bu madde sentez yoluyla sağlanmakta (8) fakat saf olarak elde etmede türlü güçlüklerle karşılaşmaktadır.

Bu nedenle memleketimizde doğal olarak yetişen ve "sedefotu" adı altında tanınan *Ruta* türlerinin metil-n-nonilketon yönünden değerlendirilmesini düşünerek, topladığımız türlerin uçucu yağı üzerinde de çalışmayı amaçladık.

Redaksiyona verildiği tarih: 29 Nisan 1980

*III. Bitkisel İlaç Hammaddeleri toplantısında tebliğ edilecektir (Mayıs 1980).

**Farmakognozi ve Farmasötik Botanik Kürsüsü, Eczacılık Fakültesi, Ankara Üniversitesi.

***Farmasötik Kimya Kürsüsü, Eczacılık Fakültesi, Ankara Üniversitesi.

****Department of Chemistry, University of Aberdeen.

***Alkaloidleri üzerinde çalışmalarımız devam etmektedir.

Ruta uçucu yağı, Kuzey Afrika'da *R. montana* ve *R. bracteosa* İspanya'da ise *R. graveolens*'ten elde edilmektedir (1, 3, 5, 8).

Ruta uçucu yağının antelmentik, antispazmodik ve emenagog etkisi vardır; ayrıca histeri ve epilepside yatıştırıcı olarak kullanılmıştır (7, 10).

R. graveolens üzerinde yapılan araştırmalar sonucu bitkide % 0.1 kadar uçucu yağ bulunduğu bu yağın % 90 mm keton olduğu; % 1-2 kadar rutin adı verilen bir flavonozitin, furokumarin tipi maddelerden bergapten ve ksantotoksinin varlığı ile % 0.4-1.4 oranında tersiyer ve kuarterner alkaloidlerin bulunduğu saptanmıştır (1, 3, 5, 13).

R. graveolens uçucu yağının bileşimi gaz kromatografisi yardımıyla aydınlatılmış, başlıca 9,10 ve 11 karbonlu ve düz zincirli alifatik ketonların bulunduğu anlaşılmıştır (13).

Türkiye'de yetişen *R. chalepensis*'in çiçekli dallarında, % 3.8 rutozit bulunduğu biliniyorsa (11) da, *Ruta* türlerinin uçucu yağları üzerinde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

MATERYEL

Ruta'lar çok yıllık, otsu ya da odunsu bitkilerdir. Yapraklar alternan dizilişli, bipennatisekt ya da tripennatisektir. Infloresans rasemozdur ve braktelidir. Sepal ve petallerin sayısı genellikle 4, ortadaki çiçekte ise 5 dir. Petaller sarı renkli olup, kukulatustur. Stamenler 4 tane, filamentleri tüsüzdür. Meyva kapsül biçimindedir.

DAVIS'e göre *Ruta* cinsinin iki türü yaprakların biçimine, çiçek durumunun sıklığına, çiçek sapının uzunluğuna ve petallerin düz ya da kukulatus oluşuna göre ayırılmaktadır (2).

üzerinde çalıştığımız örneklerden *R. montana* L., Amasya'da kaleye çıkan yol üzerinden toplanmıştır. Bitki 15-50 cm yüksekliğinde ve çok yıllıktır. Kendine özgü keskin bir kokusu vardır. Yapraklar pennatisekt, follioller linear olup 1 mm genişliktedir. Çiçek durumu korimbus olup, küçük sarı renkli çiçekler sık dizilmiştir.

Ortadaki çiçek halkaları 5, diğerleri 4 parçalıdır. Sepaller sivri uçlu ve mızraklı; petaller kalıktan uzun, kenarları dalgalı ve yeşilimsi sarı renklidir. Stamenler bir daire üzerinde dizilmiş olup, petallerin

karşısmdadır. Ginekeumda 4-5 karpelden yapılmış küremsi bir o-varyum bulunur. Karpeller yalnız taban kısmında birbirleriyle birleşmiş yuvarlak loplak halindedir. Meyva, tabanında kaliksi bulunan ve olgunlukta üst tarafından açılan küçük bir kapsül biçimindedir. Pedisel kapsülden kısadır.

Üzerinde çalıştığımız ikinci örnek *R.chalepensis* L., İzmir-Çeşme-Akarca mevkiinden toplanmıştır. 20-40 cm yükseklikte, sık yapraklı, taban kısmı odunsu bir bitkidir. Yapraklar tripennatisekt olup, folioller oblong-lanseolatır. Çiçek durumu seyrek, brakteler geniş, sepaller ovat. Petaller oblongolup, kukulatustur. Pedisel kapsülden uzundur.

YÖNTEM

Her iki türün topraküstü kısımlarında bulunan salgı ceplerindeki uçucu yağlar subuhari distilasyonu ile elde edildi ve susuz sodyum sülfat üzerinde kurutuldu. Uçucu yağların analizi için şu işlemler yapıldı:

1.a) Miktarı, CLEVENGER (U.S.P. XIII) apareyinde volumetrik olarak tayin edildi.

1.b) Total keton miktarı hidroksilamin HCl ile tayin edilerek, metil-n-notil keton üzerinden hesaplandı (4).

1.c) Uçucu yağların bileşiminde bulunan maddelerin miktarı ise, gaz kromatogramlarından yararlanarak ve ayrılan maddelere ait piklerin alanı planimetre ile ölçülerek saptandı.

2) Uçucu yağların aşağıda belirtilen fiziksel ve kimyasal özellikleri saptandı:

a) Yoğunluk: 15°C de, piknometre ile tayin edildi.

b) Kırılma indeksi: 15°C de, ABBE tipi refraktometre ile tayin edildi.

c) Optik çevirme: 15°C de Polarimetre ile sodyum ışığında 1 dm lik tüp kullanılarak yapıldı.

d) Etanolde çözünürlük: 0.1 ml ye kadar bölmeli ve ağzı kapaklı bir mezürde yapıldı.

3) Uçucu yağlar, silikagel sütununda (Kieselgel 0.05-0.2 mm,

Merck; 1.5 cm çap ve 10 cm yükseklik) alçak derecede kaynayan monoterpenik hidrokarbürlere ve yüksek derecede kaynayan oksijenli bileşikler olmak üzere iki gruba ayrıldı (9).

4) Uçucu yağlarda bulunan maddeler, gaz-sıvı kromatografisi ile daha önceki çalışmalarda kullandığımız koşullar (12) uygulanmak suretiyle saptandı. Piklerin tanınması saf maddelerle karşılaştırılarak gerçekleştirildi.

5) Uçucu yağların büyük kısmını oluşturan metil-n-nonilketon (2-undekanon), kolon kromatografisi yardımıyla uçucu yağdan ayrılmış ve saf olduğu gerek K.N., E.N. ve gerekse semikarbazon türevi hazırlanıp (4), bu türevin E.N. ile saptanmıştır.

BULGULAR

Volumetrik olarak tayin edilen uçucu yağın miktarı *R.chalepensis*'te % 0.7, *R.montana*'da ise % 2.4 tür.

R.chalepensis uçucu yağı sarı, *R.montana* uçucu yağı ise beyazımsı sarı renkli olup her iki uçucu yağda karakteristik bir koku vardır.

Uçucu yağların saptanan fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo I'de verilmiştir:

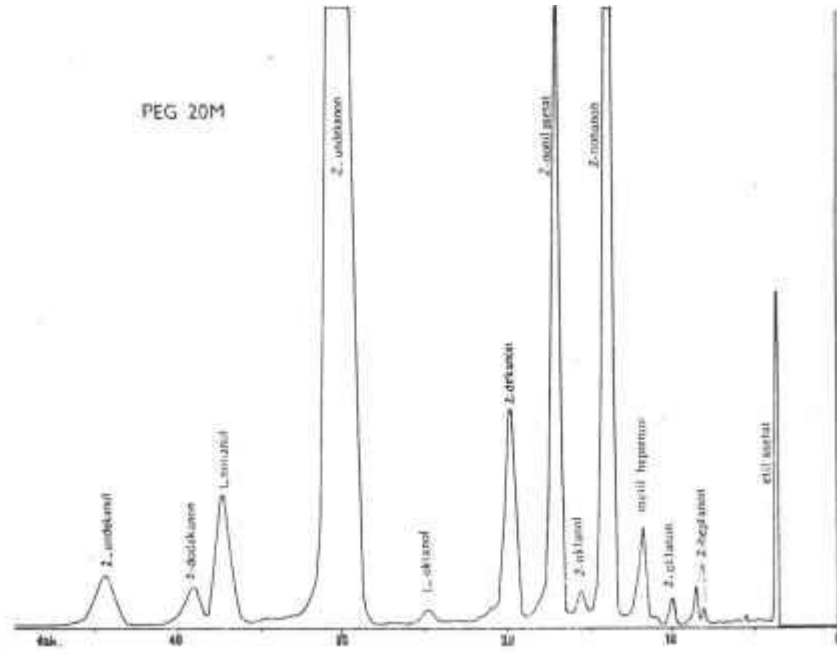
Tablo 1. *R.chalepensis* ve *R.montana* uçucu yağlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri

| | <i>R.chalepensis</i> | <i>R.montana</i> |
|--------------------------------|----------------------|------------------|
| Yoğunluk | 0.8381 | 0.8334 |
| Kırılma indeksi | 1.4233 | 1.4316 |
| Optik çevirme | + 1°.00 | + 1°.35 |
| Etanolde çözünürlük | 2 hacim etanol | 3 hacim etanol |
| Total keton miktarı (%) | 68.3 | 88.0 |

Her iki yağın hidrokarbür fraksiyonu α -pinen (*R.chalepensis*'te % 1.63, *R.montana*'da % 0.3) ve limonen (*R.chalepensis*'te % 0.7, *R.montana*'da % 0.1) taşımaktadır.

Uçucu yağların büyük kısmını oluşturan oksijenli bileşikler fraksiyonu (Krom. 1 ve Krom. 2) alifatik ketonlar ile bunların alkol ve esterlerini içermektedir.

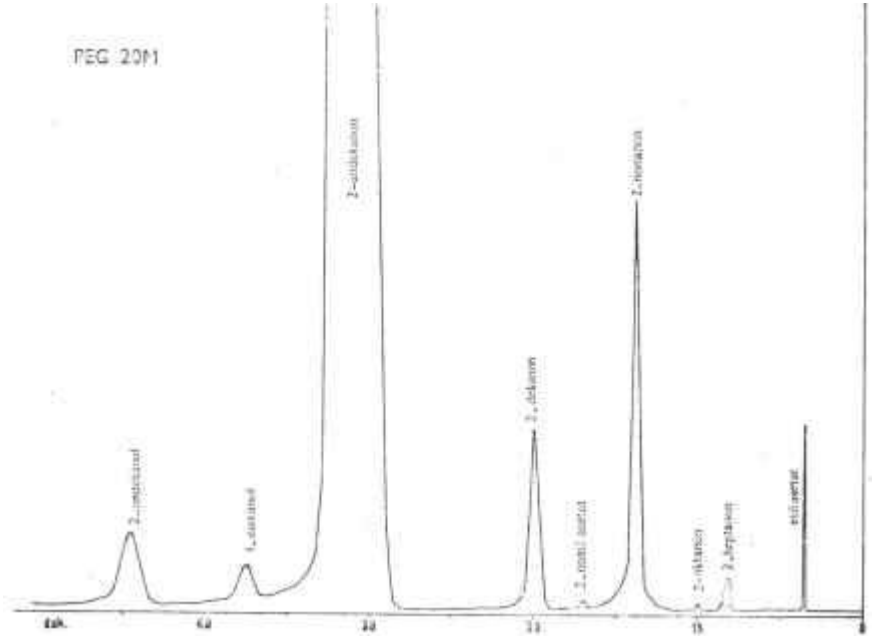
R.chalepensis ve *R.montana* uçucu yağlarında saptanan oksijenli bileşikler Tablo II'de açıklanmıştır.



Krom 1. *R.chalepensis* uçucu yağındaki oksijenli bileşiklerin PEG 20M kolonundaki gaz kromatogramı.

Tablo II. *R. ohalepensis* ve *R. montana* uçucu yağlarında saptanan oksijenli bileşiklerinin bağıl tutuş zamanları ve karışım içindeki % bulunuş oranları

| | <i>R.chalepensis</i> % | <i>R.montana</i> % | Bağıl tutuş zamanları |
|----------------------|------------------------|--------------------|-----------------------|
| 2- heptacon | 0.93 | 0.25 | 4.05 ve 4.3 |
| 2- oktanon | 0.51 | 0.15 | 5.0 |
| Metil heptanon | 2.32 | - | 5.9 |
| 2- nonanon | 15.19 | 5.42 | 6.9 |
| 2- oktanol | 0.93 | - | 7.75 |
| 2- nonil asetat | 13.80 | 0.25 | 8-5 |
| 2- dekanon | 4.65 | 3.45 | 9.9 |
| 1- oktanol | 0.93 | - | 12.5 |
| 2- undekanon | 47.25 | 84.17 | - |
| (metil-n-nonilketon) | - | - | - |
| 1- nonanol | 6.51 | 2.22 | 18.6 |
| 2- dodekanon | 2.09 | - | 19.5 |
| 2- undekanol | 2.56 | 3.69 | 22.2 |



Krom 2. *R. montana* uçucu yağındaki oksijenli bileşiklerin PEG 20 M kolonundaki gaz kromatogramı.

Tablo II'de açıkça görüldüğü gibi her iki türün oksijenli bileşiklerinin başlıca maddesi metil-n-nonil ketonudur. *R. montana* uçucu yağında diğerinden farklı olarak metilheptenon, 2-oktanol, 1-oktanol ve 2-dodekanon bulunmamaktadır.

Uçucu yağlarda ve özellikle *R. montana* uçucu yağında yüksek oranda bulunan metil-n-nonil keton Silikagel kolonunda, uçucu yağdan etil asetat yardımıyla ayrılmış ve yıkama ürünü vakumda distile edilerek etilasetattan kurtarılmıştır. Elde edilen ürün gaz-sıvı kromatografisinde metil-n-nonil ketona ait tek bir pik vermektedir. Renksiz, yağimsı bir sıvı olan bu keton soğukta katılaşarak beyaz renkli kristaller haline dönüşür. Bu ketonun:

- Erime noktası: 12.7°C
- Kaynama noktası: 229.2°C

— Semikarbazon türevinin erime noktası: 121.7°C saptanarak saf olduğu kanısına varılmıştır (6).

Sedefotu adı altında tanınan *Ruta* türlerinin ve uçucu yağlarının kokusunu oluşturan bu keton, parfümeri sanayinde kullanılmakta ve sentez yoluyla sağlanmaktadır. Ancak sentez sonucu saf bir ürün elde edilememektedir.

Bu araştırmamızın sonuçlarına göre özellikle *R.montana* uçucu yağının, metil-n-nonil ketonun saf olarak elde edilmesinde bir kaynak olarak kullanılabilirliği açıkça görülmektedir.

ÖZET

Bu çalışmada, Anadolu'da yetişen *Ruta* türlerinde (*R.chalepensis* L. ve *R.montana* L.) bulunan uçucu yağların bileşimi, gaz-sıvı kromatografisi yardımıyla açıklanmıştır. *R.chalepensis* ve *R.montana*'dan subuharı distilasyonu ile sırasıyla % 0.7 ve % 2.4 oranında uçucu yağ elde edilmiştir.

Uçucu yağlarda sırasıyla % 47.25 ve % 84.17 metil-n-nonil keton (2-undekanon) bulunmuştur. Metil-n-nonil keton kolon kromatografisi yardımıyla yağdan izole edilerek K.N., E.N. ve semikarbazon türevinin hazırlanması ile tanınmıştır.

Bitkilerin ve uçucu yağlarının karakteristik kokusunu metil-n-nonil keton oluşturmaktadır.

Bu çalışma sonuçlarına göre *R.montana* uçucu yağı metil-n-nonil keton elde edilmesinde bir kaynak olarak kullanılabilir.

SUMMARY

In this research, the composition of volatile oils of *Ruta* species (*R.chalepensis* L. and *R.montana* L.) growing in Anatolia, was explained by using gas-liquid chromatography. The volatile oils are obtained by steam distillation from *R. chalepensis* and *R. montana*. The yields are 0.7 % and 2.4 % respectively. The volatile oils contain 47.25 % and 84.17 % of methyl-n-nonyl ketone respectively. This compound was isolated by using column chromatography and identified by means of boiling point, melting point and also by preparing

semicarbazone derivatives. The characteristic odour of the plants and volatile oils is due to methyl-n-nonyl ketone.

As a result of this study we concluded that the volatile oil of *R. montana* may serve as a source for pure methyl-n-nonyl ketone.

LİTERATÜR

1. Benigni, R., Capra, C., Catturini, P.E., *Plante Medicinali*, Vol. II, **Inverni et Della Beffa-Milano** (1964).
2. Davis, P.H., *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*, 2, 495, **University Press, Edinburgh** (1967).
3. Gildemeister, E., Hoffmann, Fr., *Die Ätherischen Öle Band V*, 4. **Auflage, Akademie Verlag Berlin** (1959).
4. *Ibid.* **Band II**, (1960).
5. Hoppe, H.A., *Drogenkunde*, **Band I**, 8. **Auflage. Walter de Gruyter, Berlin** (1975).
6. Karrer, W. *Konstitution und Vorkommen der Organischen Pflanzenstoffe* **Birkhäuser Verlag Basel und Stuttgart** (1958),
7. Leclerc, H. *Précis de Phytothérapie. Cinquième Édition*, **Masson et Cie Éditeurs, Paris** (1966).
8. Poacher, W.A., Howard, G.M. *Perfums, Cosmetics and Soaps. Vol. I, Seventh Ed.*, **Chapman and Hall, London** (1974).
9. Scheffer, J.C., Koedam, A., Schüsler, M. Th. I. W., Svendsen, A.B. *Chromatographia*, 10 (11), 669, (1977).
10. Schulz, H., *Vorlesungen über Wirkung and Anwendung der deutschen Arzneipflanzen*, 4. **Auflage, Karl F. Haug Verlag, Ulm-Donau** (1956).
11. Tanker, M., Baytop, T. *Istanbul Ecz. Fak. Mec.* 3, 204 (1967).
12. Tanker, N., Tanker, M., Şener, B., Svendsen, A.B. *Ankara Ecz. Fak. Mec.* 6, 161 (1976)
13. Tattje, D.H.E. *Pharm. Weekblad* 105, 1241 (1970).