

## A New Saponin From *Verbascum ancyritanum* Bornm

*Verbascum ancyritanum* Bornm Bitkisinden Yeni Bir Saponin

Yılmaz YILDIRIR\*, Naki ÇOLAK\*

### ABSTRACT

Two saponins (Ancyritosaponin A and B) from the leaves and flowers of *Verbascum ancyritanum* have been isolated. Structure of the one saponin was elucidated by spectral methods (UV, FTIR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, EIMS) as "ancyritosaponin A".

### ÖZET

*Verbascum ancyritanum*'un yaprak ve çiçeklerinden iki saponin (Ancyritosaponin A ve B) izole edildi. Bir saponinin yapısı spektral yöntemlerle (UV, FTIR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, EIMS) "ancyritosaponin A" olarak tanımlandı.

Key Words: Saponins, *Verbascum ancyritanum*, Ancyritosaponin

### INTRODUCTION

*Verbascum* flowers have been used as an expectorant, as a protective in inflammation of the alimentary canal inflammations and there are also information about the utilization in folk medicine as the ingredient of antitumour remedies (1).

There are 233 species of *Verbascum* in Turkey and 185 of those are endemic (2). *Verbascum ancyritanum* is a biennial herbaceous species indigenous to the Ankara region of Turkey (2). Saponins of the some other species of *Verbascum* have been investigated (3, 4, 5, 6). However, there

Redaksiyonun veriliş tarihi: 11.7.96

\* Department of Chemistry, Science and Arts Faculty Gazi University, Teknikokullar, Ankara, 06500, Turkey.

have been no literature reports on this species. Study on the chemical constituents of the various parts of *V. ancyritanum* was done by us (7). The further studies have led to the isolation of a new flavonoid (8). The present paper deals with the isolation of two saponins and elucidation of one of their structure.

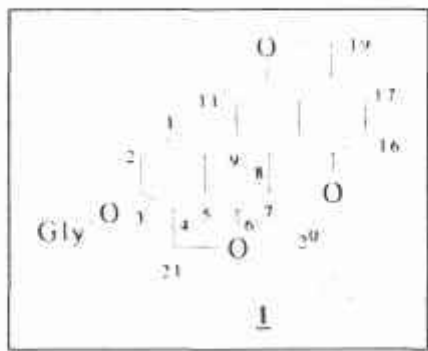
Saponins are characterized by forming colloidal solutions in forming colloidal solutions in water which foam upon shaking; they have a bitter, acrid taste and drugs containing them are usually sternutatory and otherwise irritating to the mucous membrane. They destroy red blood corpuscles by hemolysis and they are toxic especially to cold blooded animals, many having been used as fish-poisons. The more poisonous saponins are often called "sapotoxins". Quillaja, Sencga and Sarsaparilla are among the drugs containing saponins and plants such as the California soap plant, *Chlorogalum pomeridianum* (DC.) Kunth. (Fam. Liliaceae) which yields amolonin are sources of saponins used extensively for industrial purposes (9).

## MATERIALS AND METHODS

Melting points were observed in glass capillary tubes. FTIR and UV spectra were observed on MATSON 1000 spectrometer and BECKMAN DU-600 spectrometer, respectively. Mass spectra were recorded on electron impact mass spectrometer from Research Institute of TÜBİTAK. <sup>1</sup>H NMR spectra were recorded at Bruker GmbH DPX-400, 400 MHz High Performance Digital FT-NMR. <sup>13</sup>C NMR spectra were also recorded at same spectrometer at 100 MHz. The purity of samples was checked on TLC (silica gel GF254). *V. ancyritanum* was collected from Ankara, close to Gazi Orduevi in July 1994 and identified by Dr. Z. Aytaç, Department of Biology, Gazi University.

### *Extraction and isolation*

The aerial parts of plant were extracted in a Soxhlet apparatus with petroleum benzene and then ethanol for 8 hrs. The ethanol extract was concentrated under reduced pressure. The concentrated solution was added into cold acetone (about-5°C) drop by drop while stirring. Thus saponins were precipitated. The crude saponins were filtered and then washed with cold water two times. The precipitate was dissolved in methanol and applied to a silicagel column (1x40 cm) and the fractions were eluted with mixts of CHCl<sub>3</sub>-MeOH (19:1-1:1). The fractions were checked by TLC and collected. Then, applied to prep. TLC. Prep TLC with CHCl<sub>3</sub>-MeOH-H<sub>2</sub>O (74:23:3) (10) yielded ancyritosaponin A (1) and ancyritosaponin B.



## RESULTS AND DISCUSSION

The ethanolic extract of the dried aerial parts of *V. ancyritanum* on repeated chromatographic purification on silica gel column and prep. TLC yielded *Ancyritosaponin* A (1) [TLC (n-BuOH-PrOH-HAc-H<sub>2</sub>O; 16-8-3-10) R<sub>f</sub>:0.52] and B [TLC R<sub>f</sub>:0.70]. Structure of one (D) of isolated saponins was characterized by spectroscopic methods such as <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, FTIR- UV, EIMS. Also, the separated saponin (*Ancyritosaponin* A) was heated under reflux in absolute %5 methanolic HCl for 2 hours. After addition of H<sub>2</sub>O the precipitate filtered. The sugar in filtrate was identified as D-Glucose by comparison on PC (ethyl acetate: pyridine: water, 12:5:4) with on authentic sugar (11, 12, 13). In addition, glucose was proved by <sup>13</sup>C spectral data of saponin (C-1'-C-6') (14).

*Ancyritosaponin* A (1): Mp: 153-157°C (uncorr.); UV<sub>λ</sub>max MeOH, 248, 310; IR(KBr, cm<sup>-1</sup>) 3410, 2929, 1612, 1577, 1427, 1267, 1076; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm, 6.2(d, <sup>1</sup>H), 4.6 (broad, 4H), 4.0 5broad, (H), 3.4 (broad, 12H), 3.1 (broad, 6H), 1.0(broad, 8H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm, 19.3(C-1), 28.2(C-2), 83.2(C-3), 82.6(C-4), 63.5(C-5), 93.0(C-6), 82.6(C-7), 63.0(C-8), 57.1(C-9), 41.9(C-10), 124.5 (C-11), 189.7(C-12), 172.4(C-13), 72.7(C-14), 93.0(C-15), 41.9(C-16), 72.3(C-17), 183.4(C-18), 97.6(C-19), 93.0(C-20), 93.0(C-21), 99.5(C-1'), 73.0(C-2'), 77.4(C-3'), 71.1(C-4'), 77.4(C-5'), 61.9(C-6'); EIMS, m/z, M+ 504

This isolated saponin's spectral data was examined and compared with the literature (5, 6, 10, 15, 16) From these results we proposed that saponin is a new one and called as *ancyritosaponin A*.

### Acknowledgment

We thank Dr. Zeki Aytaç (Department of Biology, Gazi University) for identification of the plant material and Gazi University *Researrh* Foundation for financial support.

**KAYNAKLAR**

1. **Parzkiewich-Gadek**, A., Grochowska, K., Galasinski, W., Effect of the Aqueous Extract and Saponin Fraction from the flowers of *Verbascum thapsiforme* on Protein Biosynthesis in a Rat Liver Ribosomal System, *Phytotherapy Research*, 4, 5, 177-181 (1990).
2. **Davis P.H.**, Flora of Turkey and Tye East Aegean Islands, VI, X, Univ. Press, Edinburgh, (Vol VI1978, Vol X 1988).
3. **Atasü**, E., Bazı *Verbascum* Türleri'nin Farmakognozik Olarak Karşılaştırılması, *Ank. Ü. Ecz. Fak. Mec.*, 12, 1-5 (1982).
4. **Tschesche**, R., Sepülveda, S., **Braun**, T.M., Über das Saponin der Blüten von *Verbascum phlomoides* L, *Chem. Ber.*, **113**, 1754-1760 (1980).
5. Hartleb, I., Seifert, K., Songarosaponin D-A Triterpenoid saponin from *Verbascum Songaricum*, *Phytochemistry*, 33,4, 1009-1011 (1994).
6. Hartleb, I., Seifert, K., Triterpenoid saponin from *Verbascum Songaricum*, *Hytocchemistry*, 38, 1, 221-224 (1995).
7. **Yıldırım**, Y., Çolak, N., *Verbascum Ancyritanum* Bornm. Bitkisinin Kimyasal İncelemesi, *J. Inst. Sci. And Tech. Gazi Un.* 9, 2, 287-291 (1996).
8. **Yıldırım**, Y. Çolak, N., A new flavonoid from *Verbascum ancyritanum* Bomm., (Submitted for publication.)
9. **Clans**, E.P., **Tyler**, V.E., Jr., Pharmacognosy, University of Washington College of Pharmacy, 129-130 (1965).
10. Seifert, K., Preiss, A., John, S., et al., Triterpene Saponins from *Verbascum Songaricum*, *Phytochemistry*, 30, 10, 3395-3400 (1991).
11. Borders, C.L., Jr., Descending Paper Chromatography of Oligosaccharides, *J. Chem. Edu.*, 49, 6, 437-438 (1972).
12. **Ivany**, J.W.G., **Heimer**, E.P., Quick Paper Chromatography of Monosaccharides, *J. Chem. Edu.*, 50, 8, 562 (1973).
13. **Lederer** E., Chromatography A Review of Principles and Applications, Elsevier Publishing Company, New York, Chap. 28 (1957).
14. **Harborne**, J.B., The Flavonoids: Advances in Research, Chapman&Hall, University Press, Cambridge, 38 (1982).
15. Siddiqui, S., Begum, S., Hafeer, F., Siddiqui, B.S., Two triterpenes from the leaves of *nerium oleander*, *Hytocchemistr*, 28, 4, 1187-1191 (1989).
16. Siddiqui, S., Siddiqui, B.S., Begum, S., Hafeer, F., Kanerocin: A New Triterpenes from the Leaves of *nerium oleander*, *Planla Med.*, 55, 292-293 (1988).

## **A.Ü. ECZACILIK FAKÜLTESİ DERGİSİNDE YAYINLANMASI İSTENEN MAKALELER İÇİN YAZARLARIN UYACAĞI KURALLAR**

1- Fakültemiz Dergisi Mayıs ve Kasım aylarında olmak üzere yılda 2 sayı olarak yayınlanmaktadır. Yayınlanması istenen makaleler en geç 15 Nisan ve 15 Kasım tarihlerine kadar 3 nüsha olarak Dekanlığa gönderilmelidir.

2- Yayın Komisyonuna gelen makaleler, en az 2 danışmana gönderilir.

### **I- Dergide Yayınlanacak Yazı Türleri:**

Dergide Eczacılık alanında ve daha önce hiçbir yerde yayınlanmamış aşağıda belirtilen türde makaleler yayınlanır.

1- Araştırma Makalesi: 10 daktilo sayfasını geçmeyen (Şekiller hariç) orijinal araştırmalar, araştırma makalesi olarak değerlendirilir.

2- Derleme: 15 daktilo sayfasını geçmeyen belirli bir konuda o güne kadarki gelişmeleri yeterli literatür desteği ile ortaya koyan ve sonuçlarını yorumlayan yazılar derleme olarak değerlendirilir.

### **II- Yazım Esasları:**

1- Dergiye Türkçe dışında İngilizce, Almanca ve Fransızca olarak yazılmış makaleler kabul edilir. Makaleler Türk Dil kurallarına uygun olarak yazılmalıdır.

2- Yazılar A-4 formatta kağıdın bir yüzüne normal puntolu daktilo ile 2 aralıklı olarak yazılmalı, kağıdın alt ve üst kenarından 2 cm., sol kenarından 3 cm. ve sağ kenarından 1.5 cm boşluk bırakılmalıdır.

3- Eserin yazım esasları aşağıdaki sıraya uygun olmalıdır:

Başlık, Türkçe ve Yabancı Dilde Özet, Anahtar Kelimeler, Giriş, Materyal ve Yöntem, Sonuç ve Tartışma, Kaynaklar, Derleme Makalelerde "Materyal ve Yöntem" Bölümü bulunmayabilir.

4- Türkçe ve Yabancı Dilde başlığın her kelimesinin baş harfi büyük harflerle yazılmalı, ilk başlık siyah, ikinci başlık beyaz olmalıdır.

5- Yazar veya yazarların adları küçük, siyah, soyadları büyük siyah harflerle başlığın altına; metin içinde geçen yazar adları büyük harflerle yazılmalıdır.

6- Siyah dizilmesi istenen kelimelerin altları yeşil, italik dizilmesi istenen kelimelerin altları siyah kalemle çizilmelidir.

7- Özetler makalenin baş kısmında verilmelidir. Türkçe ve Yabancı Dilde olmak üzere en çok 100'er kelimedenden oluşmalıdır.

8- Anahtar kelimeler araştırmayı, tanıtıcı özellikte, Türkçe ve Yabancı Dilde olmak üzere en çok 5 kelimedenden oluşacaktır.

9- Giriş Bölümü, yapılan araştırma ile ilgili önemli çalışmaların ve araştırmanın amacının belirtildiği bölümdür.

10- Materyal ve Yöntem: Bu bölümde kullanılan materyal belirtilir ve metod hakkında literatüre dayandırılarak kısaca bilgi verilir.

11- Sonuç ve Tartışma: Bulguların değerlendirildiği ve literatürdeki ilgili araştırmalarla karşılaştırmalar yapılarak sonuca varılan bölümdür.

12- Teşekkür var ise kaynaklardan önce yer almalıdır.

13- Kaynaklar, makalede parantez içindeki numaralarla belirtilmeli ve makale sonunda bu numaralara göre sıralanmalıdır. Kaynaklar aşağıdaki örneklere uygun olarak yazılmalıdır.

*a) Makale:*

Yazarın soyadı (siyah), adının başharfleri (siyah), makale adı, derginin adı (italik), cilt no (siyah), sayı (parantez içinde), sayfa numarası (başlangıç ve bitiş), yıl (parantez içinde) yazılmalıdır.

ÖRNEK: Matyus, P., Synthesis and Structure-Activity Relationship of Pyridazine Derivatives with Cardiovascular Activity, *Scii. Pharm.*, 58,186-188 (1990).

*b) Kitap:*

Yazarın soyadı (siyah), adının başharfi (siyah), kitabın adı, cilt no (varsa) kitabevi, yayınlandığı şehir, sayfa numarası, basıldığı yıl (parantez içinde) yazılmalıdır.

ÖRNEK: Franke, R., Theoretical Drug Design Methods. Elsevier, Amsterdam, 130(1984).

*c) Editörlü Kitap:*

Yazarın soyadı (siyah), adının başharfi (siyah), bölümün adı, bölümün alındığı kitabın adı (parantez içinde), cilt no (varsa) editörün soyadı, adının başharfi, kitabevi, yayınlandığı şehir, sayfa numarası, basıldığı yıl (parantez içinde) yazılmalıdır.

ÖRNEK: Weinberg, E.D., Antifungal Agents (Burger's Medicinal chemistry), II, Wolff, M.E., John Wiley and Sons, New York, 531, (1979).

**IH- Diğer Konular:**

1- Şekil altları, Şekil 1. . . . olarak; Tablo üstleri Tablo 1. . . . şeklinde yazılmalıdır.

2- Klişesi yapılacak grafik, şema, formül gibi şekiller aydınlatıcı kağıda çini mürekkebi ile çizilmeli, şekillerdeki yazı ve rakamlar daktilo ile yazılarak küçültme oranları yazar tarafından belirtilmelidir. Her şeklin arkasına yazar adı ve kaçınca şekil olduğu kurşun kalemle yazılmalıdır. İkinci ve üçüncü nüshalar için şekillerin fotokopileri eklenmelidir.

3- Fotoğraflar parlak kartona ve net olarak basılmış olmalıdır. Dergiye renkli fotoğraf koymak mümkün değildir.

4- Bölüm başlıkları beyaz büyük harflerle, alt başlıklar siyah küçük harflerle yazılmalıdır.