

Asphodeline lutea Reichb. Çiçeklerinin Flavonoitleri

Flavonoids of *Asphodeline lutea* Reichb. Flowers

Erendiz ATASÜ*

GİRİŞ

Asphodeline lutea Reichb. (Liliaceae) Akdeniz iklimine özgü san çiçekli otsu bir bitkidir. Literatürde bitkinin yapraklarında 1-8 dihid-roksiantrasen türevleri (krizofanol ve yapısı tam olarak aydınla- mamış bir antrasenozit), sitrik ve malik asitler bulunduğu kayıtlıdır(1). Bu çalışmada, çiçeklerde fizyolojik olarak aktif flavonoitlerin varlığı saptanmıştır.

MATERYEL ve YÖNTEM

İzmir, Selçuk'dan toplanan *Asphodeline lutea* numuneleri gölgede kurutuldu. Ayrılan çiçekler elle toz edildikten sonra sokslet aygıtında metanolle tüketildi. Ekstrede ince tabaka ve kağıt kromatografisi ile flavonoitler saptandı. Macun kıvamına yoğunlaştırılan metanollü ekstreya yeniden petrol eteri, eter, etil asetat ve metanolle parçalı eks-traksiyon uygulandı. Etil asetatlı kısmın Schinoda reaksiyonunda şiddetli portakal renk vermesi, flavonoitlerin burada toplandığını gös- teriyordu. Beklemeyle flavonoit karışımı, yoğunlaştırılan etil asetatlı ekstrede çöktü. Flavonoitler çift boyutlu kağıt kromatografisi yön- temiyle (2) ayrıldı ve 2 NHCl ile hidroliz edildi. Aglikonlar ,E.N., flavonoit renk reaksiyonları, flavonoit yapı aydınlatması için karak- teristik bir yöntem olan belirli reaktiflerle UV spektrumlarının çekil- mesi, tanık maddelerle ince tabaka ve kağıt kromatografisinde karşı-

Redaksiyona verildiği tarih: 23 Mayıs 1980

*Farmakognozi ve Farmasötik Botanik Kürsüsü, Eczacılık Fakültesi, Ankara Üni- versitesi.

laştırma ile; ozlar, MABRY, et al'ın yöntemine göre (2) kağıt kromatografisinde tanık ozlarla karşılaştırma ile tanındı. Ozun bağlandığı hidroksil grubu, heterozitin tüm hidroksillerinin metillenmesi, metilli türevin hidroliz edilmesi ve hidroliz ürünüde serbest hale geçen hidroksil grubunun UV spektrumuyla tanınması yöntemiyle (2) saptandı. Flavonoit elde edilmesinde total verim: % 4.

BULGULAR

On denemeler, *Asphodeline lutea* Reichb. çiçeklerinde oz (Fehling reaksiyonu +), tanen (tuzlu jelatin, demir III klorür testleri +), antrasen türevleri (Börntrager reaksiyonu +), steroidal saponozit (sulu ekstrede kalıcı köpük, Liebermann reaksiyonu +, Brieskorn Brinner reaksiyonu -) ve flavonoitler (Schinoda reaksiyonu +), bulunduğunu, alkaloit bulunmadığını (Dragendorff, Mayer reaksiyonları -) göstermiştir.

İnce tabaka ve kâğıt kromatografisi ile *Asphodeline lutea* çiçek ekstresinde dört adet flavonoit saptandı (Krom. I) Flavonoitler, F₁, F₂, F₃, F₄ olarak isimlendirildi. Ekstrelerin hidroliz edilmesiyle, F₁ ve F₃ ün O-heterozitleri F₂ ve F₄ 'ün bu heterozitlerin aglikonları olduğu anlaşıldı (Krom. I).

F₁:

E.N.: 254°C, Rf: 0.47 (Ter. Butanol: Asetik Asit: Su 3:1:1),
0.14 (Asetik Asit: Su 15:85)

Leke görünümü: UV de mor, UV/NH₃ 'da sarı-yeşil: 5-OH, 4'-OH flavon (2)

Schinoda reaksiyonu (3), portakal renk: Flavon yapısı

Demir III klorür (3), yeşil renk: 5-OH flavon yapısı

F₁, kromatografide luteolol-7-glukozit ile çıkan lekeler veriyordu (Krom. I).

UV spektrumu verileri (λ, nm) (Spekt. I):

Metanol, 254, 266, 348: Flavon yapısı (2)

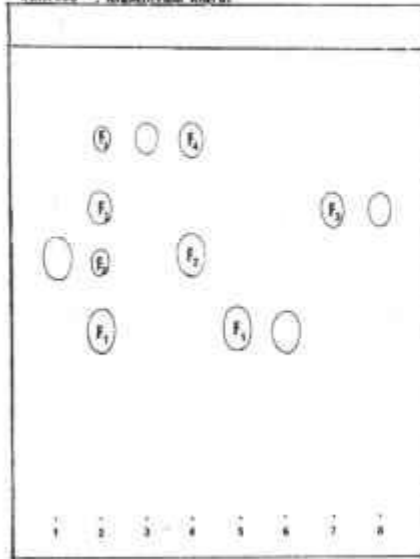
Sodyum metilat, 263, 302, 393: Serbest 4'-OH, 7-OH de substitusyon (2)

Kromatogram 1

Adsorbent: Silülez

Solvent: Kloroform-Asetik asit-Su (30:45:5)

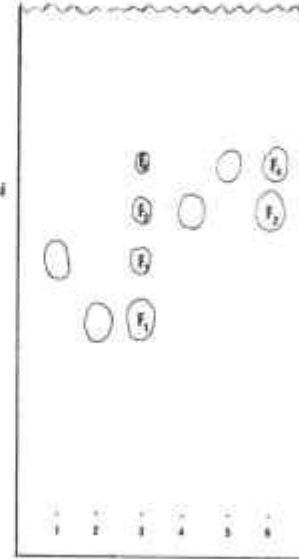
Rezistec: Alüminyum klorür



1. Luteolol
2. Asphodelina lutea ekstresi
3. Apigenol
4. Hidroliz edilmiş A.lutea ekstresi
5. F₁
6. Luteolol-7-glukozit
7. F₂
8. Apigenol-7-ramnoglukozit

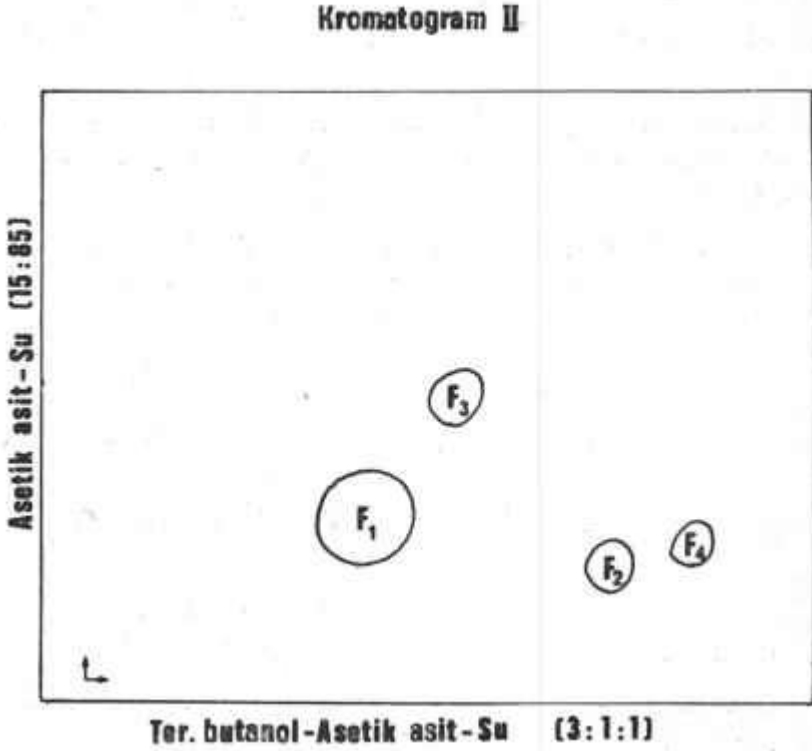
Whatman 1

Solvent: Ter.butanol-Asetik asit-Su (3:1:1)



1. Apigenol-7-ramnoglukozit
2. Luteolol-7-glukozit
3. Asphodelina lutea ekstresi
4. Luteolol
5. Apigenol
6. Hidroliz edilmiş A.lutea ekstr.

Krom. 1: A. lutea çiçek ekstresinin ince tabaka ve kâğıt kromatografisinde incelenmesi.



Krom. 2: A. lutea flavonoitlerinin çift boyutlu kâğıt kromatografisinde ayrılması.

Alüminyum klorür, 272, 296, 328, 432

Alüminyum klorür/HCl, 272, 293, 356, 387: 5-OH flavon (2)

Sodyum asetat, 258, 266, 363, 405: 7-OH de substitusyon (2)

Sodyum asetat/Borik asit, 259, 374: Serbest 3'-4'dihidroksil (2)

Sodyum asetatlı UV spektrumunda Bant II de belirgin bir batokromik kayma olmaması (Metanol spektrumunda Bant II 254 nm, Sodyum asetatlı spektrumunda 258 nm), sodyum metilat spektrumunda Bant I ve Bant II arasında küçük ama belirgin bir üçüncü pikin yer almaması (Spektr. I) 7. konumdaki hidroksilin substitue olduğunu göstermektedir (2).

2NHCl ile hidroliz (4) sonucu elde edilen aglikonun E.N. Rf değerleri, UV spektral verileri literatürde luteolol için verilenle çakışmaktadır (2). Kağıt kromatografisi uzun glukoz olduğunu göstermiştir.

Permetilasyonu izleyen hidroliz işlemi ve hidrolizatın UV spektrumu, uzun aglikona 7. konumdaki hidroksilden bağlandığını kanıtlamıştır (2).

F₁ için elde edilen E.N., Rf değerleri ve UV spektral verileri literatürde luteolol-7-glukozit için verilenlerle çakışmaktadır (2). Hidroliz sonuçları F₁ 'in luteolol-7-glukozit olduğunu kesinleştirmiştir.

F₂:

E.N.: 330°C üzerinde bozunma, Rf: 0.71 (Ter. Butanol: Asetik Asit: Su 3:1:1), 0.06 (Asetik Asit: Su 15:85)

Leke görünümü: UV de mor. UV/NH₃, da mat sarı:5-OH, I'OH flavon (2)

Schinoda reaksiyonu (3), portakal renk: Flavon yapısı

Demir III klorür (3), yeşil renk: 5-OH flavon yapısı

F₂, kromatografide luteolol ile çakışan lekeler veriyordu (Krom.I).

UV spektrumu verileri (λ, nm) (Spektr. I):

Metanol, 240, 253, 267, 290, 349: Flavon yapısı

Sodyum metilat, 265, 327, 402: Serbest 4'-OH ve 7-OH

Alüminyum klorür, 274, 300, 327, 428

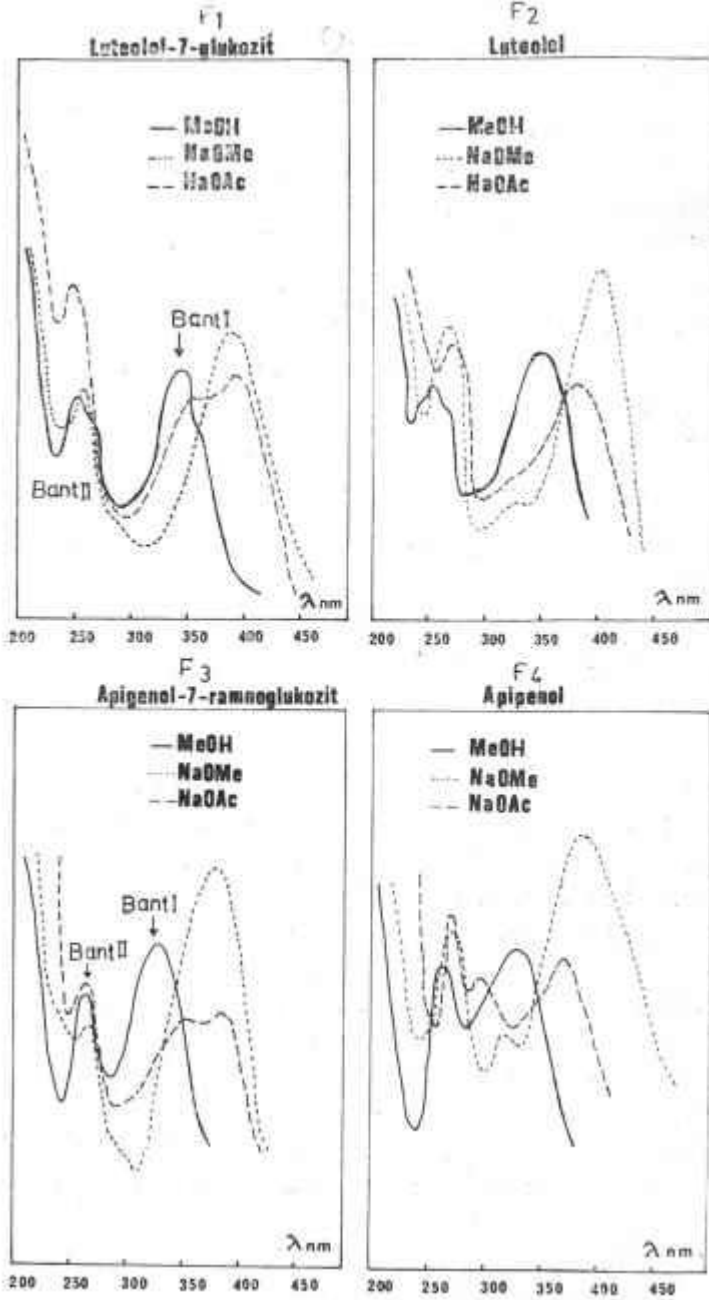
Alüminyum klorür/HCl, 265, 273, 292, 355, 385: 5-OH flavon

Sodyum asetat, 269, 324, 384: Serbest 7-OH

Sodyum asetat/Borik asit, 258, 300, 370, 428: Serbest 3'-4' dihidroksil

F₂ için elde edilen E.N. Rf değerleri, UV spektral verileri madde nin luteolol (5, 7, 3',4' tetrahidroksi flavon) olduğunu kanıtlamaktadır.

Asphodeline Lutea Çiçeklerinin Flavonoiden



Spekt. 1 : F₁; F₂, F₃ ve F₄ ün UV spektruları MeOH: Metanol, NaOMe: Sodyum metilat, NaOAc: Sodyum asetat

F₃:

E.N.: Bozunma

Rf:0.58 (Ter. Butanol-Asetik Asit-Su 3:1:1), 0.42 (Asetik Asit-Su 15:85)

Leke görünümü: UV de mor

UV/NH, da sarı-yeşil: 5-OH, 4'-OH flavon (2)

Schinoda reaksiyonu (3), portakal renk: Flavon yapısı

Demir (III) klorür (3), yeşil renk: 5-OH flavon yapısı

F₃, kromatografide apigenol-7-ramnoglukozit ile çakışan lekeler veriyordu (Krom. I)

UV spektrumu verileri (λ, nm) (Spekt. I):

Metanol, 266, 333 : Flavon yapısı (2)

Sodyum metilat, 244, 266, 300, 383: Serbest 4'-OH, 7-OH de substitusyon (2)

Alüminyum klorür, 273, 300, 345, 384

Alüminyum klorür/HCl, 275, 300, 342, 381: 5-OH flavon (2)

Sodyum asetat, 257, 266, 350, 385: 7-OH de substitusyon (2)

Sosyüm aseta / Borik asit, 267, 340: 3'de serbest-OH yok (2)

Sodyum asetatlı spektrumda (Spektr. 1) Bant II de batokromik bir kayma olmaması (Metanollu spektrumda Bant II 266 nm de, Sodyum asetatlı spektrumda Bant II 257 nm de) Sodyum metilatlı spektrumda Bant II ve Bant I) arasında küçük ama belirgin bir üçüncü pikin yer almaması 7.konumdaki hidroksilin substitue olduğunu göstermektedir (2).

2NHCl ile (4) hidroliz sonucu elde edilen aglikonun E.N., sı Rf değerleri, UV spektral verileri literatürde apigenol için verilenlerle çakışmaktadır. Kâğıt kromatografisi (2) F₃ ün bir diglikozit, ozların da glukoz ve ramnoz olduğunu göstermiştir.

Permetilasyonu izleyen hidroliz işlemi ve hidrolizatın UV spektrumu ozların 7.konumdaki hidroksilden bağlandığını (3) kanıtlamıştır.

F₃ için elde edilen Rf değerleri, UV spektral verileri literatürde apigenol-7-neohesperitosid (apigenol-7-rammoglukozit) için veri-

lenlerle çakışmaktadır (2), Hidroliz sonuçları F_3 ün apigenol -7-ram-noglukozit olduğunu kanıtlamıştır.

E.N.: 345°C, Rf: 0.81 (Ter. Butanol-Asetik Asit-Su 3: 1:1), 0.09 (Asetik Asit: Su 15:85).

Leke görünümü: UV de mor UV/ NH_3 da sarı-yeşil: 5-OH, 4'-OH flavon (2)

Schinoda reaksiyonu (3), portakal renk: Flavon yapısı .

Demir (III) klorür (3), yeşil renk: 5-OH flavon yapısı

F_4 , kromatografide apigenol ile çakışan lekeler vermekteydi (Krom. I).

UV spektrumu verileri (λ nm) (Spektr. I):

Metanol, 266, 294, 336: Flavon yapısı (2)

Sodyum metilat, 275, 320, 390: Serbest 4'-OH ve 7-OH (2)

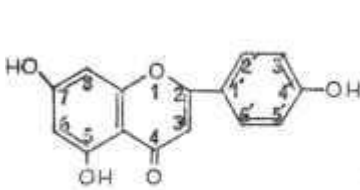
Alüminyum klorür, 275, 300, 348, 382

Alüminyum klorür/HCl, 275, 299, 340, 381: 5-OH flavon (2)

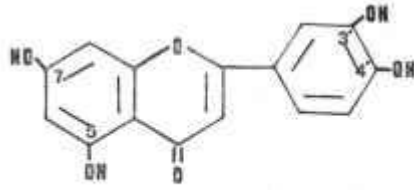
Sodyum asetat, 274, 300, 373: Serbest 7-OH (2)

Sodyum asetat/Borik asit, 265, 300, 336: 3'de serbest-OH yok (2)

F_4 için elde edilen E.N., Rf değerleri ve UV spektral verileri maddenin apigenol (5, 7, 4' trihidroksi flavon) olduğunu kanıtlamıştır.



Apigenol



Luteolin

DENEYSSEL KISIM

ince tabaka kromatografisi:STAHL'a (5) göre hazırlanmış poliamid II ve mikrokristalin selüloz adsorbanları, Kloroform-Metanol

Butanon 12:2:1; Metanol-Asetik Asit 92:8; Kloroform-Asetik Asit-Su 50:45:5 solvan sistemleri ve Alüminyum Klorür (5) belirteciyle çalışıldı.

Kâğıt kromatografisi: Flavanoitler için Whatman I kâğıtları, Ter. Butanol-Asetik Asit-Su 3:1:1; Asetik Asit-Su 15:85 solvan sistemleriyle; Şekerler için Whatman I kâğıtları, Etil Asetat-Pridin-Su 12:5:4 solvan sistemiyle (2) çalışıldı. Flavonoit lekeleri kâğıtların amonyak buharına tutulması ve UV de incelenmesi ile, oz lekeleri amonyaklı ortamda gümüş nitrat belirteciyle gözlemlendi.

UV spektrumu: Pye-Unicam Sp 1700 UV spektrofotometresinde Mabry et al'ın tarif ettiği biçimde (2) çekildi.

Permetilasyon: Permetil türevleri MABRY'e göre (2) metilleme ajanı olarak dimetil sülfat, çözücü olarak susuz aseton kullanılarak hazırlandı.

Hidroliz: Heterozitler 2 N HCl ile 45 dakika geri çeviren soğutucu altında kaynatıldı. Aglikonlar etere çekildi.

ÖZET

Bu çalışmada *Asphodelina lutea* Reichb. (Liliaceae) çiçeklerinde oz, tanen, steroidal saponozit ve % 4 miktarında flavonoitler, antrazen türevleri bulunduğu saptanmış, flavonoitler incelenmiştir. Çiçeklerden luteolol-7-glukozit, luteolol, apigenol-7-ramnoglukozit ve apigenol olmak üzere dört adet flavon bileşiği izole edilmiştir.

SUMMARY

Asphodeline lutea Reichb. (Liliaceae) flowers were found to contain sugars, tannins, steroidal saponozites, anthracene derivatives and flavonoids. Luteolin-7-glucoside, luteolin, apigenin-7-ramno glucoside, and apigenin were isolated from flowers extract. The flavonoid content was 4 %

L İ T E R A T Ü R

1. Rheedee van Outshoon van M.C.B., *Phytochemistry*, 3 (3), 383-390 (1964)
2. Mabry, T.J., Markham, K.R., Thomas, M.B., *The Systematic Identification of Flavonoids*, **Sipringer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York** (1970).
3. Peach, K., Tracey, M.V., *Modern Methods of Plant Analysis Vol. III*, **Springer-Verlag, Berlin, Göttingen**, (1955).
4. Harborne, J.B., Mabry, T.J., Mabry., H., **The Flavonoids, Chapman and Hall. London** (1975).
5. Stahl, E., **Thin Layer Chromatography, George Allen and Unwin, Springer-Verlag**, (1969)-