

## Türkiye'de Yetişen *Dryopteris* Türleri Üzerinde Farmasötik Botanik Yönünden Araştırmalar\*

Researches on *Dryopteris* Species Growing in Turkey,  
from the Point of View of Pharmaceutical Botany

Nevin TANKER\*\*

Maksut COŞKUN\*\*

### GİRİŞ

*Dryopteris* türlerinin rizomları ortaçağdan beri antihelmintik etkisinden dolayı kullanılmaktadır. Tıbbi ve ekonomik değeri olan bu bitkinin Türkiye'de 9 türü doğal olarak yetişmektedir. Bunlardan *D. filix-mas* (L.) Schott TF (1974) de ofisinal tür olarak kayıtlıdır. Türkiye'de yetişen türlerin taksonomik özellikleri ve yayılışları daha önceki (13) çalışmamızda belirtildiğinden, burada bitkinin toprakaltı kısımlarının kimyasal yapısı incelenmiştir.

### MATERYAL VE YÖNTEM

Türkiye'de yetiştiği saptanan *Dryopteris* türlerinin rizomları, 1974-1977 yıllarının haziran-ekim ayları arasında toplandı. Toprak ve kökünden temizlenmiş, üzerinde canlı petiol kalıntıları taşıyan rizomlar oda ısısında, elekler üzerinde üç hafta bekletilerek kurutuldu, iyice kapatılmış kaplarda ışıktan korunarak saklandı.

Çalışmalarımız sırasında taze toz edilmiş drog kullanıldığından (12) rizomlar, gerektiğinde ve yeterli miktarda toz edildi.

Redaksiyona verildiği tarih: 10 Eylül 1978

\* Ecz. Maksut COŞKUN tarafından Farmakognozi ve Farmasötik Botanik kürsüsünde (Kürsü Başkanı. Prof. Dr. Mekin TANKER) hazırlanmış olan "Türkiye'de Yetişen *Dryopteris* ve *Asplenium* Türleri Üzerinde Farmasötik Botanik Yönünden Araştırmalar" isimli doktora tezinin bir bölümünden özetlenmiştir. Sınav tarihi: Şubat 1978.

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

Tablo I. Kimyasal incelemelerde kullanılan *Dryopteris* türleri rizomlarının toplandığı yer, yükseklik, tarih ve toplama (ekstre) numaraları.

Dryopteris türleri	Top. No. (Ekstre)	Toplandığı yer	Yük. (m)	Tarih
<i>D.filix-mas</i>	1	Sakarya, Pamukova, Mesruriye köyü	1050	30.10.1975
<i>D.caucasica</i>	2	Bolu, Abant Gölü çevresi	1650	7.9.1975
<i>D.abbreviata</i>	3a	Artvin, Arhavi, Dikyamaç köyü yay.	2200	27.7.1974
	3b	Trabzon, Zigana geçidi	2050	29.7.1975
<i>D.borreri</i>	4a	Adana, Osmaniye, Zorkun yaylası	1550	4.6.1975
	4b	Artvin, Arhavi, Dikyamaç köyü	750	11 .8.1975
	4c	Bolu, Akçakoca-Düzce arası	650	8 .9 .1974
<i>D.pallida</i>	5	Mersin, Aslanköy	1460	2.6.1975
<i>D.dilatata</i>	6	Trabzon, Zigana geçidi	1400	29.7.1975
<i>D.assimilis</i>	7	Artvin, Arhavi, Dikyamaç köyü yay.	2200	27 .7 .1974
<i>D.carthusiana</i>	8	Rize, İkizdere, cimil yaylası	1650	3.8.1975

*Dryopteris* türlerinin içerdiği bilinen floroglusinol türevi maddelerin kromatografik analizinde, toz numuneyi baryum hidroksit çözeltisi ile çalkalayıp sulu faza aldıktan sonra asit katarak çöktürmek ve eterle tüketmek süretiyle ayrılan Ba-ham filisin ve Ba-ham aspidin'in\* ekstreleri kullanıldı.

Değişik *Dryopteris* tür rizomlarından hazırlanan eksterlerin içerdiği floroglusinol türevi maddeler, ince tabaka kromatografisinde standart maddelerle karşılaştırılarak incelendi. Ham filisin ve ham aspidin miktarları, 1974 Türk Farmakope'sinde verilen gravimetrik yönleme göre tayin edildi.

#### BULGULAR

**A- Ön denemeler:** Konumuzu oluşturan tüm *Dryopteris* türlerinin floroglusinol türevi maddeleri içerip içermediği araştırıldı. Ba-ham filisin ve Ba-ham aspidin yöntemiyle hazırlanan ekstreler, kü-

\* **Ham filisin:** *D.filix-mas* grubu türlerden elde edilen ve floroglusinol türevi maddeleri içeren eterli ekstre. **Ham aspidin:** *D. dilatata* grubu türlerden elde edilen ve floroglusinol türevi maddeleri içeren eterli ekstre (17).

çük tüplerde I ve II numaralı reaktiflerle\* muamele edilerek renklenme olup olmadığı gözlemlendi. Ayrıca bu eksterler, pH = 6 tampon çözeltileriyle hazırlanmış Silikagel G plaklarına uygulanarak n-hekzan: kloroform (50:50) solvan sisteminde yürütüldü. Developman süresi sonunda aynı reaktifler püskürtülerek lekelerin renk verip vermediği gözlemlendi.

Bu ön denemeler ile Türkiye'de yetişen bütün *Dryopteris* türlerinin floroglusinol türevi maddeleri içerdiği anlaşılmıştır. Bu sonucun ışığı altında ham filisin ve ham aspidin miktarı ile rizomların içerdiği floroglusinol türevi maddeleri, karşılaştırmalı kromatografik yöntemde, standart maddelerin yardımıyla, teker teker tanımaya çalıştık.

**B- Rizomlarda ham filisin ve ham aspidin miktar tayini:** Miktar tayini TF (1974) de verilen gravimetrik yöntem uyarınca yapıldı. Kaba toz edilmiş rizomdan 12.5 g tartıldı. Eter ile perkolat edildi, perkolat 40 ml oluncaya kadar eter uçuruldu, yoğun ekstreye baryum hidroksitinin % 3 lük sudaki çözeltisinden 50 ml ilave edilerek 5 dakika süreyle ayırma hunisinde çalkalandı. Sulu tabaka ikinci bir ayırma hunisine süzülürdü. Geriye kalan eterli tabaka ve süzgeç kağıdı iki kez 5 er ml su ile yıkanarak bunlar da sulu tabakanın bulunduğu ayırma hunisine ilave edildi. Baryum ham filisin veya Baham aspidin içeren sulu tabakaya 5 ml hidroklorik asit ilavesiyle floroglusinol türevi maddeler çöktürüldü. Sırasıyla 30, 20, 15, 10 ml kloroform ile ekstre edilerek kloroformlu fazlar birleştirildi. Yaklaşık 2 g susuz sodyum sülfat ilavesiyle suyu alınarak, kuru bir süzgeç kağıdından daha önce değişmez ağırlığa getirilmiş balona süzülürdü. Sodyum sülfat ve süzgeç kağıdı 2 defa 2 şer ml kloroform ile yıkandı. Kloroform su banyosunda (100° G) uçuruldu, artık 100° C lik etüvde değişmez ağırlığa kadar kurutuldu. Elde kalan ham filisin veya ham aspidin tartıldı.

Türlerin içerdiği etken madde miktarları aşağıda bir tablo halinde verilmiştir. Görüldüğü gibi Türkiye'de yetişen *Dryopteris* türleri arasında etken maddeler yönünden belirgin ayrılıklar vardır.

**C- İnce tabaka kromatografisi:** Floroglusinol türevi maddelerin Rf değerleri, bütün solvan sistemlerindeki pH değişmelerine

\* Reaktif I: Fast Blue Salt B (Merck)'in sudaki % 0.1 lik çözeltisi,

" II: % 1 lik Ferri klorür + % 1 lik Potasyum ferri siyanür (1:1).

Tablo II. Türkiye'de yetişen **Dryopteris** türleri rizomlarında ham filisin veya ham aspidin miktarları (ağırlık/ağırlık)

Dryopteris türleri	Top. No. (Ekstre)	Ham filisin veya ham aspidin miktarı (%)
D.filix-mas	1	2 .01
D.caucasica	2	2.12
D.abbreviata	3a	4.30
D.borreri	4a	2 .63
D.pallida	5	1 .10
D.dilatata	6	0.81
D.assimilis	7	0.36
D.carthusiana	8	0.49

karşı çok duyarlıdır. Bu değişimin önüne geçebilmek için plaklar değişik tampon çözeltileriyle hazırlanmıştır.

Oda ısısında yapılan kromatografik çalışmalarda adsorban silikagel G (Merck) idi. Revelatör olarak kullanılan "Fast Blue Salt B" Merck'in % 0.1 lik sudaki çözeltisi, her defasında taze olarak hazırlanmıştır. Kromatogramlardaki leke renklerinin uzun süre değişmemesi ve daha belirgin hale gelmesi için revelatörlerden sonra 0 .1 N sodyum hidroksit çözeltisi püskürtüldü (14).

**Tüketme:** Baryum ham filisin ve baryum ham aspidin, STAHL tarafından verilen yönteme göre hazırlandı (12). 1 g taze toz edilmiş rizom ve petiol kalıntıları, 15 ml doymuş baryum hidroksit ile çalkalama makinasında, 30 dakika aralıksız çalkalandı. Süzüldükten sonra filtratın pH sı % 12,5 hidroklorik asitle, 3-5'e getirildi. Çöken ham filisin veya ham aspidin ayırma hunisinde 5 ml peroksit içermeyen eter ile 3 defa çalkalandı, eterli fazlar bir kapta toplandı. Susuz sodyum sülfat ile suyu alınarak süzüldü.

0.3 mm kalınlığında hazırlanan plakların aktive edilmeleri, tankın doyurulması ve developman işleri STAHL tarafından verilen yönteme göre yapıldı (12).

**Örneklerin plaklara uygulanması:** Hazırlanan ekstieilerin eteri uçurulduktan sonra 2 ml kloroformda çözüldü ve bundan ah-

nan 13  $\mu$ l lik miktarlar plakların alt kenarından 2 cm yükseklikteki başlangıç çizgisine, 1.5 cm aralıklarla nokta şeklinde uygulandı. Standart madde çözeltileri 3  $\mu$ l, standart madde çözelti karışımları ise 6  $\mu$ l miktarlarında ve aynı biçimde uygulandı.

Tablo III. Araştırmacılar tarafından floroglusinol türevleri için kullanılan ve önerilen başlıca solvan ve adsorban sistemleri ile tampon çözeltiler.

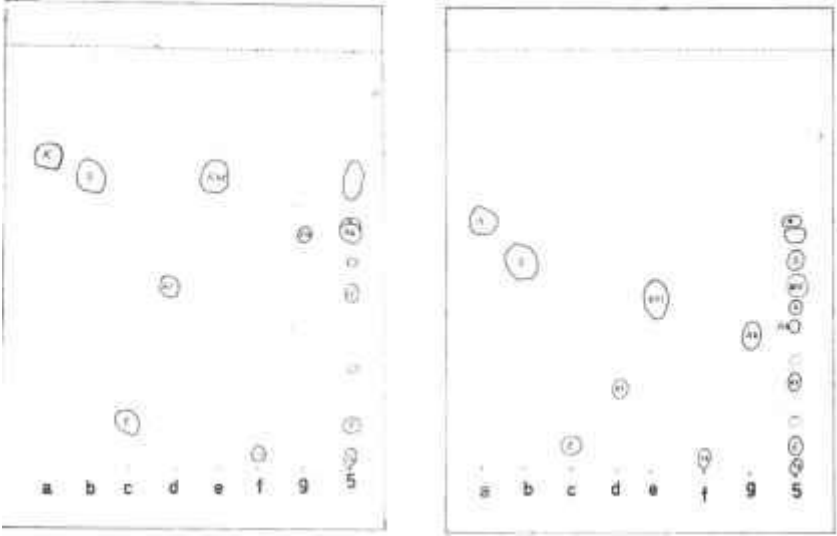
No.	Solvan sistemi	Adsorban	Çözeltiler	Lit. No.
1	n-heksan:kloroform (50:50)	Silikagel G	Mcllvaine tampon çözeltisi (pH = 6)	15
2	petrol eteri: etanol (95:5)	"	"	6
3	sikloheksan: etil asetat (50:50)	"	"	6
4	n-heksan:kloroform: etanol (95:95:10)	"	"	15
5	kloroform:metanol (85:15)	Silikagel GF 254	0.3M sodyum asetat çözeltisi	12
6	benzen: kloroform (50:50)	Silikagel G	0.5 N oksalik asit çözeltisi	11

Hazırladığımız *Dryopteris* türlerinin ekstraları, yukarıda verilen kurallara göre hazırlanan plaklara uygulanarak tablo III teki solvan sistemlerinde denendi. Elde edilen kromatogramlardan, en iyi ayırımın Solvan I ile gerçekleştiği saptanmıştır (krom. 1). Buna karşın *albaspidin*, *aspidin* ve *filisik asit*, Rf değerleri birbirine çok yakın olan lekeler verdiğinden tanınmaları gerçekleştirilemiyordu. Diğer taraftan, solvan 5 ile çalışıldığında *filisik asit*, *para-aspidin*, *aspidin* ve *albaspidin* lekeleri kromatogramlarda birbirine yakın olarak ortaya çıkmaktaydı.

Ekstrelerdeki maddeleri daha iyi ayırabilmek için: a- solvan sistemleri aynı kalmak üzere değişik tamponlarla hazırlanan plaklar kullanıldı, b- solvan sistemlerindeki solvanların oranları değiştirildi. Bunlar,

7. n-heksan: kloroform (57.5:42.5), Mcllvaine tamponu (pH=6)

8. n-heksan: kloroform (60:40), Mcllvaine tamponu (pH=6)



Krom. 1. n-heksan: kloroform (50:50)

Krom. 2. n-heksan: kloroform (60:40)

Silikagel G (0.3 mm, McIlvaine tamponu pH = 6), Fast Blue Salt B. çift dev.

**Standart maddeler:** a. albaspidin, b. aspidin, c. aspidinol, d. desaspidin, e. filisik asit, f. flavaspidik asit, g. para-aspidin, 5. D. pallida (Ba-ham filisin)

9. kloroform: n-heksan: etanol (95:95:10), 0.3 M sodyum asetat çözeltisidir.

Solvan 1 deki heksan miktarı belirli oranda artırıldığında ayrılmanın daha iyiye gittiği, solvan 7 ve 8 deki oranlarda ise ayrılmanın en iyi olduğu saptandı. Solvan 9 ile elde edilen kromatogramlarda **aspidin** ve **albaspidin** lekeleri diğerlerine göre daha yükseğe sürüklenmiş ve bunların kesin ayırımı sağlanmıştır (krom. 2, 3).

**Dryopteris** türlerinin rizomlarından baryum yöntemiyle hazırlanan ekstraktlardan elde edilen kromatogramlar şöyle değerlendirildi (krom. 3, 4, 5).

1. **Dryopteris filix-mas** (Toplama No: 1) Birbirinden tamamen ayrılmış 9 leke elde edilmiştir. Bu lekelerin Rf değerleri 0.0016, 0.058, 0.21, 0.30, 0.38, 0.48, 0.57, 0.64, 0.67 dir. Bu lekelerin altısı standart maddeleri karşıladı. Bunlar sırasıyla **flavaspidik asit**, **aspidinol**, **desaspidin**, **para-aspidin**, **filisik asit** ve **albaspidin**'dir. **Aspidin**'in karşılığı olan sarı leke meydana gelmemiştir (krom. 3, 4).

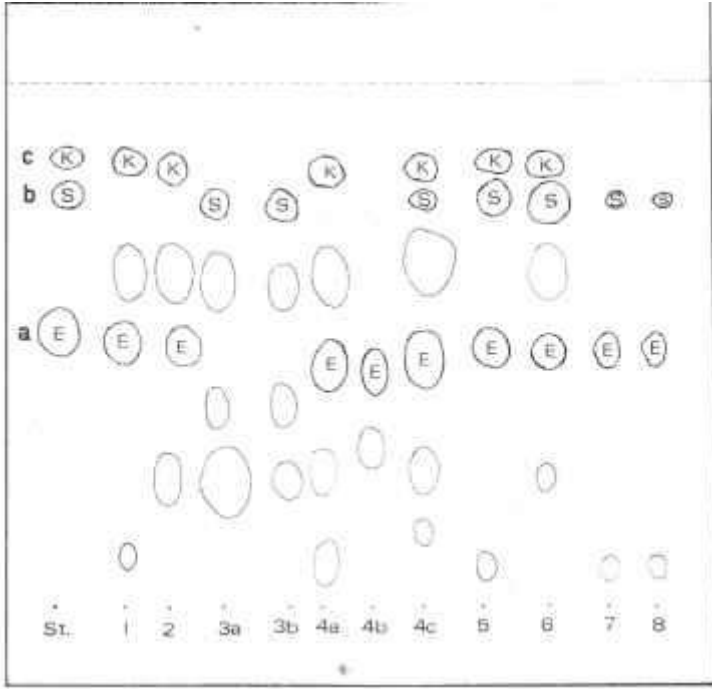


Krom. 3. Silikagel G (0.3 mm, McIlvaine tamponu ile pH = 6), n-hekzan: kloroform (60:40), çift developman, Fast Blue Salt B (% 0.1 lik sudaki çöz.).

**Standart maddeler** (st): a. flavaspidik asit, b. aspidinol, c. desaspidin, d. para-aspidin, e. filisik asit, f. aspidin, g. albaspidin

**Ekstreler:** 1. *D. filix-mas*, 2. *D. caucasica*, 3a. *D. abbreviata*, 4a. *D. borrieri*, 5. *D. pallida*, 6. *D. dilatata*, 7. *D. assimilis*, 8. *D. carthusiana*

2. ***D. caucasica*** (Toplama No: 2) Bu tür, morfolojik karakterler yönünden benzediği *D. filix-mas* ile hemen hemen aynı lekeleri vermiştir. Rf değerleri 0.22, 0.31 (turuncu) ve 0.62 (kahverengi) olan 3 leke standart maddeleri ile çakışmadığından tayin edilememiştir (krom. 3).



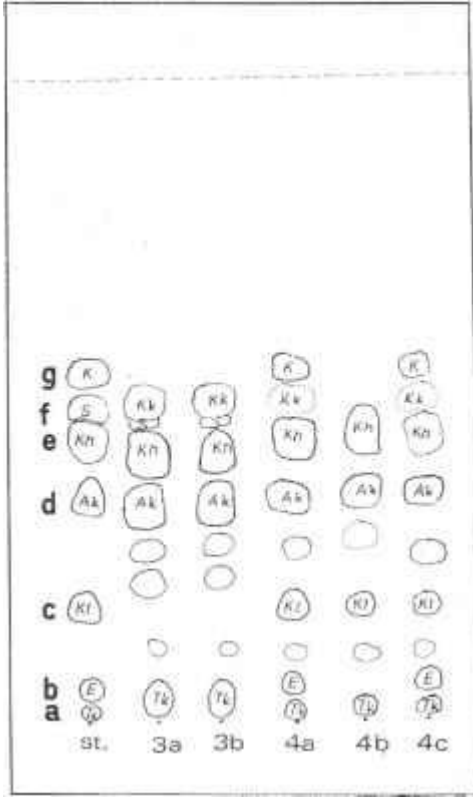
Krom. 4. Silikagel G (0.3 mm, 0.3 M Sodyum asetat çözeltisi ile), kloroform: heksan: etanol (95:95:10), çift developman, Fast Blue Salt B (% 0.1 lik sudaki çözeltisi).

**Standart maddeler** (st): a. aspidinol, b. aspidin, c. albaspidin

**Ekstreler:** 1. *D. filix-mas*, 2. *D. caucasica*, 3a ve 3b. *D. abbreviata*, 4a, 4b ve 4c. *D. borrieri*, 5. *D. pallida*, 6. *D. dilatata*, 7. *D. assimilis*, 8. *D. carthusiana*

3. **D. abbreviata** (Toplama No: 3a) büyük, 8 leke vermiştir. Standart maddeleri karşılayan 3 lekenin sırasıyla **flavaspidik asit** ( $R_f=0.029$ ), **para-aspidin** ( $R_f=0.46$ ) ve **filisik asit** ( $R_f=0.54$ ) olduğu ve bu türün diğer türlerden farklı olarak da **aspidinol'u** içermediği saptandı.  $R_f=0.087$  de ve **flavaspidik** asit lekesine bitişik büyük bir leke ortaya çıkmıştır.  $R_f=0.58-0.60$  dolaylarındaki 8 inci leke ise kırmızı renkli olduğundan **aspidin'in** varlığına, bu sistemde kesinlikle karar verme olanak dışı görüldü (krom. 3). Ayırım bu kez 9 numaralı solvan-adsorban sistemi ile denendi. Bu sistemde **aspidin** ve **albaspidin'in** çok hızlı sürüklenmesinden yararlanarak, elde edilen kromatog-





Krom. 5. Silikagel G (0.3 mm, McIlvaine tamponu ile pH = 6), n-heksan: kloroform (57.5:42.5), çift developman, Fast Blue Salt B (% 0.1 lik sudaki çöz.).

**Standart maddeler** (st): a. flavaspidik asit, b. aspiginol, c. desaspidin, d. para-aspigin, e. filisik asit, f. aspigin, g. albaspidin

**Ekstreler:** 3a ve 3b. D. abbreviata, 4a, 4b ve 4c. D. borrieri

ramda (krom. 4) kuşkuolu olan maddelerden aspigin ve albaspidin'in bulunmadığı saptandı.

4. **D. borrieri** (Toplama No: 4a) Madde miktarının oldukça fazla olduğu açıkça belli olan 9 büyük lekeden 6 *sının flavaspidik asit, aspiginol, desaspidin, para-aspigin, filisik asit* ve *albaspidin* olduğu saptanmıştır. Diğer üç leke  $R_f=0.21$  (turuncu),  $R_f=0.41$  (kırmızı) ve  $R_f=0.62$  (kırmızı kahverengi) standart maddeleri ile çakışmamaktadır (krom. 3).

5. **D. pallida**'da (Toplama No: 5) 11 leke elde edilmiştir. Bunlardan standart madde lekelerini karşılayan 7 si *flavaspidik asit*, *aspidinol*, *desaspidin*, *para-aspidin*, *filisik asit*, *albaspidin* olarak saptanmıştır. Diğer 4 lekenin ( $R_f=0.20, 0.40, 0.51, 0.65$ ) standart maddeler ile çakışmaması bu maddelerin tayinine olanak vermedi.

6. **D. dilatata** (Toplama No: 6) birbirinden kesin ayrılan 10 leke vermiştir. Bunlardan 6 sı, *flavaspidik asit*, *aspidinol*, *desaspidin*, *filisik asit*, *aspidin*, *albaspidin* standartları karşılamakta ve onlarla aynı renkte leke vermektedir.  $R_f=0.38$  (turuncu), 0.43 (kırmızı-turuncu), 0.49 (sarı) ve 0.64 (kırmızı-kahverengi) olan diğer 4 leke ise standart maddelerle karşı gelmediğinden teşhis edilememiştir (krom 3).

7. **D. assimilis** (Toplama No: 7) Etken madde yönünden oldukça fakir olan bu tür 4 leke vermiştir. Bunlardan 3 tanesinin *flavaspidik asit*, *aspidinol* ve *aspidin* olduğu saptanmıştır.  $R_f$ 'i 0.43 olan ve 4a 6 ve 8 numaralı eksterlerde de ortaya çıkan kırmızı-turuncu lekenin, standart maddelerle çakışmaması bu maddenin tayinine olanak vermedi.

8. **D. carthusiana** (Toplama No: 8) 5 leke vermiştir. Bunlardan üçü *flavaspidik asit*, *aspidinol* ve *aspidin*'dir. Diğer iki leke ( $R_f=0.41$  kırmızı-turuncu ve  $R_f=0.50$  sarı) teşhis edilememiştir.

Bütün bu kromatografik çalışmalar ile şu sonuçlara varılmıştır.

1. Geliştirilen solvan 7 ve 8 ile;
  - a. Solvan 1'e göre lekeler daha iyi ayrılmış,
  - b. Solvan 1 ile ayrılamayan *aspidin* ve *filisik asit* birbirinden ayrılabilmiştir.
2. Solvan 9'da *aspidin* ve *albaspidin* lekeleri diğerlerinden daha çok sürüklendiğinden bu maddelerin ayrılmasında ve teşhisinde bu solvan yeğ tutulmuştur.

3. Morfolojik özellikleri **D. dilatata**'ya benzeyen **D. assimilis** ve **D. carthusiana** türlerinin floroglusinol türevi maddeleri yönünden fakir olduğu görülmektedir. Gravimetrik yöntemle yaptığımız miktar

Tablo IV. Türkiye'de yetişen **Dryopteris** türlerinin rizomlarında bulunan floroglusionol türevi maddelerinin "Fast Blue Salt B" reaktifi ile verdiği renkler ve lekelerin Rf değerleri (krom. 3).

Rf Değerleri	Floroglusionol Türevi Maddeler	Fast Blue Salt B ile verdiği renk
0.012-0.014	Flavaspidik asit	tuğla kırmızısı (Tk)
0.06-0.07	Aspidinol	eflatun (E)
0.22	teşhis edilemedi	turuncu (T)
0.3	Desaspidin	kırmızı-turuncu (Kt)
0.35	teşhis edilemedi	sarı (S)
0.37-0.40	teşhis edilemedi	turuncu
0.41-0.43	teşhis edilemedi	kırmızı-turuncu
0.47-0.50	Para-aspidin	açık kahvereni (Ak)
0.46-0.48	teşhis edilemedi	sarı
0.51	teşhis edilemedi	sarı
0.55-0.57	Filisik asit	kahverengi-turuncu(Kht)
0.60	teşhis edilemedi	Kırmızı kahverengi(Kk)
0.56-0.61	Aspidin	sarı
0.62-0.68	Albaspidin	kırmızı (K)

tainleri de bunu doğrulamaktadır. **D. abbreviata** (Toplama No: 3a) verdiği lekelerin koyuluğu ve büyüklüğü ile dikkati çekmiştir.

4. **D. filix-mas** grubu içinde yer alan **D. filix-mas** (tetraploid) ve **D. caucasica** (diploid) türlerinin ekstreleri, hemen hemen aynı yerde aynı lekeleri vermiştir.

5. Değişik yerlerden toplanan aynı türlerin rizomlarından hazırlanan ekstreler, kromatografik yöntemde karşılaştırıldı. **D. abbreviata** ekstreleri (Toplama No: 3a, 3b) aynı Rf değerlerinde aynı lekeleri vermiştir. **D. borrieri**'nin değişik iki yöreden toplanan rizomlardan hazırlanan (Toplama No: 4a, 4c) ekstreleri de aynı Rf değerlerinde aynı lekeleri vermiştir. Aynı türün bir başka yöreden toplanan rizomlarından hazırlanan (Toplama No: 4b) ekstrenin içerdiği madde yönünden diğer iki ekstreten çok farklı olduğu saptandı (krom. 4, 5).

6. Türkiye'de yetişen *Dryopteris* türlerinin içerdiği floroglusinol türevi maddeler Tablo V'de gösterilmiştir. Standart maddeler Rf değerleri sırasına göre verilmiş, lekelerin renk konsantrasyonu ve büyüklüğü tabloda "+" işaretinin sayısı ile orantılı olarak gösterilmiştir.

#### TARTIŞMA VE SONUÇ

Türk Farmakopesi (1974), rizomların en az % 1.5 ham filisin içermesini öngörmektedir. Ham filisin yönünden zengin tür *D. abbreviata* (% 4.30) en fakir tür ise *D. assimilis'tir* (% 0.31). Diğer türlerin rizomlarındaki ham filisin veya ham aspidin miktarı da *D. borrieri* de % 2.63, *D. caucasica*'da % 2.12, *D. filix-mas'ta* % 2.01, *D. pallida* da % 1.10, *D. dilatata'da* % 0.81, *D. carthusiana'da* % 0.49 olarak hesaplanmıştır.

Kromatografik çalışmalarda n-heksan: kloroform (60:40) ve (57.5:42.5) solvan sistemleri uygulandı ve literatürde verilen (50:50) oranına göre daha iyi ayırım sağlandı. Ayrıca bazı lekeleri birbirinden daha iyi ayırabilmek için, yine bilinen solvan sistemi, fakat değişik orandaki çözelti ile hazırlanmış plaklar denenerek, 0.3 M sodyum asetat ile hazırlanmış plaklar yardımıyla kloroform: n-heksan: etanol (95:95:10) ile *aspidinol*, *aspidin* ve *albaspidin'in* kesin olarak ayrılabilceği saptandı (krom. 4).

Karşılaştırmalı kromatografik çalışmalar, *D. abbreviata*, *D. borrieri*, *D. caucasica* ve *D. filix-mas* türlerinin floroglusinol türevi maddeler yönünden oldukça zengin olduğunu ortaya koymuştur ki, miktar tayini sonuçları bu görüşümüzü doğrulamaktadır.

*D. pallida* leke sayısı en fazla (11 leke), *D. assimilis* ise leke sayısı en az olan kromatogramlar vermiştir.

Pharmacope Fennica VII, *D. austriaca* (syn. *D. dilatata*) türünü de offisinal kabul etmekte ise de Türkiye'de de yetişen bu türün offisinal sayılamayacağı saptanmıştır.

*D. borrieri*, içerdiği floroglusinol türevi maddeler açısından diğer türlerden ayrıcalık göstermektedir. Anadolu'nun farklı yörelerinden Akçakoca (Bolu), Osmaniye (Adana) ve Arhavi (Artvin)'den toplanan bitkiler morfolojik özellikler bakımından tamamen benzedikleri halde, eterli ekstraktları kromatografik analizde aynı yakınlığı

Tablo V. Türkiye'de yetişen **Dryopteris** türlerinin içerdiği saptanan başlıca floroglusinol türevi maddeler,

Dryopteris türleri	Top. No. (Ekstre)	Flavaspidik asit	Aspidinol	Desaspidin	Paraaspidin	Filisik asit	Aspidin	Ablaspidin
D.filix-mas	1	+++	++	++		++	-	+
D.caucasica	2	++	+++	+++		++	-	+++
D.abbreviata	3a	+++	-		+++	+++	-	-
	3b	+++	-	-	+++	++		-
D.borreri	4a	+++	+++	+++	+	+++	-	+++
	4b	++	-	+++	++	++	-	-
	4c	+++	+++	+++	+	+++		++
D.pallida	5	+++	+++	++	+	+	+++	+++
D.dilatata	6	++	+++	+	-	+	+++	+
D.assimilis	7	(+)	+	-	-	-	(+)	-
D.carthusiana	8	+	+	-	-	-	+	-

- (içermiyor), (+) (çok az miktarda içeriyor), + (içeriyor), ++ (çok miktarda içeriyor), +++ (oldukça fazla miktarda içeriyor).

göstermemektedir. Osmaniye ve Akçakoca örnekleri tamamen aynı kromatogramları vermekte, Arhavi örneğimizin *aspidinol* ve *albaspidin*'i içermediği,  $R_f = 0.60$ 'daki kırmızı-kahverengi lekenin de ortaya çıkmadığı açıkça görülmektedir (krom. 5). İki de kuzey Anadolu'da (Arhavi, Akçakoca), hemen hemen aynı yükseklikteki yörelerden ve aynı mevsimlerde toplanmış (Tablo I.) olan bu bitkilerin gösterdikleri yapısal ayrılık, büyük bir olasılıkla Arhavi'de yetişen türün bir kimyasal varyete olmasından ileri gelmektedir.

Bütün bu çalışmalar göstermiştir ki, *D. pallida*, *D. dilatata*, *D. assimilis* ve *D. carthusiana* eczacılıkta kullanılmaya elverişli türler değildir. Buna karşılık Anadolu'da yetişen diğer *Dryopteris*'lerden özellikle *D. abbreviata*, *D. borren* ve *D. caucasica* türleri, etken madde içeriği açısından uygun ve ham filisin miktarı bakımından zengindir. Bu nedenle adı geçen türlerin birçok farmakopece offisinal tür olarak kabul edilen *D. Filix-mas* gibi, ya da onun yerine kullanmayı önermenin yerinde olacağı sonucuna varılmıştır.

#### ÖZET

*Dryopteris* türlerinin içerdiği floroglusinol türevi maddeler ince tabaka kromatografisi yöntemiyle incelenmiştir. Bu çalışmalar sonucu geliştirdiğimiz n-hekzan: kloroform (60:40) ve (57.5:42.5) solvan sistemi ile, literatürlerde verilenlere göre daha iyi ayırım sağlanmıştır. Ayrıca TF (1974) de verilen gravimetrik yöntemle rizomlardaki ham filisin ve ham aspidin miktarı, *D. filix-mas* türünde % 2.01, *D. caucasica*'da, % 2.12, *D. borreni*'de % 2.63, *D. abbreviata*'da % 4.30, *D. pallida*'da % 1.10, *D. dilatata*'da % 0.81, *D. assimilis*'te % 0.36 ve *D. carthusiana*'da ise % 0.49 olarak hesaplanmıştır.

Türkiye'de yetişen bütün *Dryopteris* türleri flavaspidik asit'i, *D. abbreviata* ve *D. borreni* dışındaki türler aspidinol'ü, *D. assimilis* ve *D. carthusiana* dışındaki türler ise filisik asit'i içermektedir. Bunlara ek olarak *D. filix-mas*, *D. caucasica* ve *D. borren* desaspidin, para-aspidin ve albaspidin'i, *D. abbreviata* para-aspidin'i, *D. pallida* desaspidin, para-aspidin, aspidin ve albaspidin'i *D. dilatata* desaspidin, aspidin ve albaspidin'i, *D. assimilis* ve *D. carthusiana* türlerinin ise aspidin'i içerdiği saptanmıştır.

## SUMMARY

The known phloroglucinol derivatives which include of *Dryopteris* species have been investigated by the method of thin layer chromatography. By means of solvent system which has been developed and used in this investigation (n-hexan: chloroform 60:40 and 57.5:42.5) it was possible to obtain better separation than by the methods suggested in the literature. In addition the amount of crude filicin and crude aspidin in rhizoms have been determined by the gravimetric method as given in TF (1974) and found to be 2.01 % in *D.flix-mas*, 2.12 % in *D. caucasica*, 2.63 % in *D. borrieri*, 4.30 % in *D. abbreviata*, 1.10 % in *D. pallida*, 0.81 % in *D. dilatata*, 0.36 % in *D. assimilis* and 0.49 % in *D. carthusiana*.

All *Dryopteris* species growing wild in Turkey contain flavaspidic acid, all species excluding *D. abbreviata* and *D. borrieri* (4b) found to have aspidinol. The species other than *D. assimilis* and *D. carthusiana* also have filicic acid. Also *D. filix-mas*, *D. caucasica* and *D. borrieri* are found to have desaspidin, para-aspidin and albaspidin. On the other hand, test have also indicated the presence of para-aspidin in *D. abbreviata*; desapidin, para-aspidin, aspidin and albaspidin in *D. pallida*; desaspidin, aspidin and albaspidin in *D. dilatata* and aspidin in *D. assimilis* and *D. carthusiana*.

## LİTERATÜR

- 1 . Aho, E., Über Isolierung und tautomere Formen der Falavaspidsäure und anderer Filix-Phloroglucinabkömmlinge, Tez. Turku (1958)
- 2 . Baytop, Ö.T., *Farmakolog* 16. 12-17 (1946)
- 3 . Britton, D.M., Widen, C.-J., *Can. J. Bot.* 52 (3), 627-638 (1974)
- 4 . Calderwood, J.M., Couper, I.A., Fish, F., *J. Pharm. Pharmacol.* 21, 55-56 (1969)
- 5 . Fikenscher, L.H., Gibson, M.R., *Lloydia*, 25 (3), 196-200 (1962)
- 6 . Fish, F., Kirk, W.R., *J. Chromatog.* 36 (3), 383-387 (1968)
- 7 . Güley, M., Samsun ve Trabzon Bölgesi Tıbbi ve Zehirli Bitkilerinden Başlıcalarının Farmakodinamik Etkileri ve Tedavideki Önemleri, Doktora Tezi, Ankara (1953)
- 8 . Güley, M., Söylemezoğlu, T., *Ankara Ecz. Fak. Mec.* 6 (2). 214-236 (1976)
- 9 . Penttila, A., Sundman, J., *J. Pharm. Pharmacol.* 13, 531-535 (1961)
- 10 . Penttila, A., Sundman, J., *Acta Chem. Scand.* 16, 1251-1254 (1962)
- 11 . Stahl, E., Thin Layer Chromatography, Springer-Verlag, Heidelberg, New York (1969)

- 12 . **Stahl, E.**, Chromatographische und mikroskopische Analyse von Drogen, Gustav-Fischer Verlag, Stuttgart (1970)
- 13- **Tanker, N., Coşkun, M.**, *Ankara Ecz. Fak. Mec.* **8** (1), 114-133 (1978)
- 14 . **Widen, C.-J.**, *Farmaceutisk Notisbl.* **76**, 185-216 (1967 a)
15. **Widen, C.-J.**, *İbid.* **76**, 233-254 (1967 b)
- 16 . **Widen, C.-J.**, *Ann. Acad. Sci. Fenn. A IV*, **143**, 1-19 (1969)
17. **Widen, C.-J., Britton, D.M.**, *Can. J. Bot.* **49**, 1589-1600 (1971)
- 18 . **Widen, C.-J., Fraser-Jenkins, C. R., Launasmaa, M., Euw, J. V., Reichstein, T.**, *Helv. Chim. Acta* **56**, 831-838 (1973)
19. **Zwimpfer, G., Buchi, J.**, *Pharm. Acta Helv.* **59**, 327-336 (1964)