

Ruta chalepensis L. Türünde Bulunan Rutin Hakkında

Sur le Rutoside de *Ruta chalepensis* L.

Mekin TANKER ve Turhan BAYTOP *

Türkiyede üç *Ruta* türünün bulunduğu bilinmektedir^(1,2) :

- 1) *Ruta montana* L. - Kuzey Anadolu ve Ege bölgesi.
- 2) *Ruta chalepensis* L. - Kuzey Anadolu ve Antalya bölgesi.
- 3) *Ruta graveolens* L. - Nadiren yetiştirilir.

Bu türlerden *R. graveolens*'in rutin ihtiva ettiği 1842 den beri bilinmektedir^(3,4). Diğer iki *Ruta* türünün bu heterozidi ihtiva edip etmediği ise şimdiye kadar araştırılmış değildir.

Bu çalışmada, nispeten dar bir sahaya yayılmış olduğu cihetle henüz tam olarak tetkik edilmemiş bulunan, *R. chalepensis*'in çiçekli dalları, bir flavon heterozidi olan «rutin» bakımından incelenmiştir.

MATERYEL ve METOT

Materyel, 1966 yılı Şubat ayında Alanya kalesi (Antalya) civarından toplanmış ve gölgede kurutulmuştur. Analiz materyeli olarak bitkinin yaprak ve çiçekli ince dalları kullanılmıştır.

İlk denemeler, materyelin, bir Soxhlet cihazında metanolle tüketilmesi ve metanollü kısmın yarı yarıya yoğunlaştırılması ile elde edilen hülâsa üzerinde yapılmıştır. Bu hülâsada rutin mevcut olup olmadığı kâğıt kromatografisi yardımıyla araştırılmış ve miktar ta-

* Farmakognozi Kürsüsü, Eczacılık Fakültesi, Üniversite, İstanbul.

yini için gravimetrik bir metottan(*) istifade edilmiştir. Böylece miktar tayini ile birlikte flavonozidin tecridi de mümkün olmuştur.

Tecrit edilen maddenin teshisi, renk reaksiyonları, UV absorpsiyon spektrumu ve hidroliz neticesinde meydana gelen aglikonun fiziksel ve kimyasal vasıflarına dayanılarak yapılmıştır.

BULGULAR

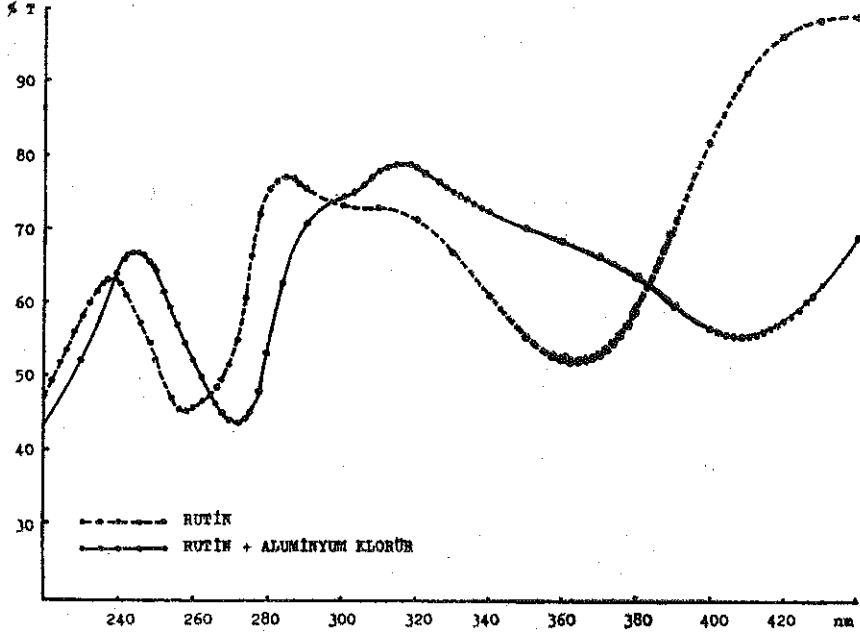
R. chalepensis'in metanollü hülâsası flavon renk reaksiyonları vermektedir. Bu hülâsanın inen usulde kâğıt kromatografisine tatbikinde n-butanol-asetik asit-su (4:1:5) solvan sistemi, Whatman No. 1 kâğıdı ve revelatör olarak % 1 lik sulu ferri klorür çözeltisi kullanılmıştır. Bu şartlarda hülâsa, şahit olarak kullanılan saf rutin karşısında bariz bir leke vermektedir.

Yapılan gravimetrik miktar tayinine göre, *R. chalepensis*'in yaprak ve çiçekleri % 3.8 flavonozit ihtiva etmektedir. Miktar tayini sırasında izole edilen sarı renkli flavonozit, suda billûrlanmaya bırakıldıkta, bir noktadan çıkan iğnecikler halinde kristallenmektedir. Bu kristallerin etanollü çözeltisine asitli vasatta magnezyum tozu katılınca, çözelti pembe kırmızı bir renk alır. Kristaller potasyum hidroksitle kırmızı renk, potasyum ferri siyanür ile koyu yeşil bir renk vermektedir.

Kristallerin, % 95 lik etanolde, 100 ml de 1 mg lik çözeltisinin, 1 cm lik küvette Beckman DB spektrofotometresi yardımıyla çizilen UV absorpsiyon spektrumu, % T itibariyle 238 ve 284 nm de iki maksimum ve 258 ile 362 nm de iki minimum verir. Elde edilen heterozidin 0.1 molar alüminyum klorür içindeki, 100 ml de 1 mg lik sulu çözeltisinin UV absorpsiyon spektrumu % T itibariyle 244 ve 316 nm de iki maksimum ve 272 ile 414 nm de iki minimum gösterir. Gerek heterozidin, gerekse alüminyum klorür kompleksinin UV spektrumu, rutin ve rutin-alüminyum klorür kompleksinin spektrumuna tamamen uymaktadır.

Elde edilen maddenin % 5 lik sülfürik asit ile bir saat kaynatılarak hidroliz edilmesiyle çöken aglikon, etanolde kristallendirildikten sonra, 310 - 312°C de parçalanarak erimektedir. Bu maddenin % 95 lik etanoldeki, 100 ml de 1 mg lik çözeltisinin UV absorpsiyon spektrumu yine aynı dalga boylarında, fakat heterozidine nazaran

daha kuvvetli absorpsiyon göstermek üzere, 238 ve 284 nm de iki maksimum ve 258 ile 362 nm de iki minimum vermektedir (Şekil 1).



Şekil 1. Rutin ve rutin alüminyum klorür kompleksinin UV absorpsiyon spektrumu.

Aglikonun asetil türevi 194°C de erir ki bu derece kersetol (quercetol) pentaasetatın erime derecesi ile aynıdır.

Hidrolizden sonra aglikonun ayrılmasıyla elde edilen süzüntü, nötralleştirildikten sonra, Fehling reaktifini indirir. Bu hidroliz süzüntüsü, piridin-etil asetat-su (2:7:1) solvan sistemiyle yapılan kâğıt kromatografisinde anilin ftalat reaktifıyla, glikoz ve ramnoz olarak tayin edilen 2 leke vermektedir.

Bu bulgulara nazaran *R. chalepensis* bitkisinin yaprak ve çiçeklerinden elde edilen flavonozit rutin ve bunun hidroliz mahsulü aglikon da kersetol olmalıdır.

DENEY KISIM

Rutin miktar tayini ve elde edilişi : 100 g materyel kabaca parçalanıp bir Soxhlet cihazında 12 saat eterle tüketildikten sonra serilip kurutuldu ve tekrar Soxhlet cihazına yerleştirilerek 4 saat absolü etanol ile tüketildi. Hulâsa alındı, yeniden taze etanol konarak 6 saat daha tüketildi. Etanol yeniden değiştirildi. Toplam olarak 16 saat süren tüketmeden sonra elde edilen etanollü hulâsalar birleştirildi ve etanol tamamen uçuruldu. Buharlaştırmanın sonuna doğru, hulâsanın tamamen kurumaması için, 50 ml su ilâve edildi. Etanolünden kurtarılan hulâsaya 1 litre su ilâve edilip 2 dakika kadar kaynatıldı ve sıcakken çabucak bir süzgeç kâğıdından süzüldü. Süzgeç kâğıdı, tekrar, hulâsanın suyla kaynatıldığı behere alındı ve yeniden 50 ml suyla kaynatıldı ve süzüldü. Bu ameliye iki defa daha tekrarlandı. Süzüntüler birleştirildi. Önce oda suhnetinde bir gece ve sonra buz dolabında 2 gün bekletildi. Kristallenme tamamlandıktan sonra, darası alınmış porselen süzgeçten kantitatif olarak süzüldü ve soğuk suyla yıkandı. 110°C de sabit vevne kadar kurutuldu, soğuktan sonra tartıldı. 100 g materyelden 3.80 g rutin elde edildi.

Rutin'in hidrolizi : 1 g rutin 50 ml suyla karıştırıldı, 2.5 g (1.4 ml) sülfürik asit ilâve edildi ve geri çeviren soğutucu altında bir saat kaynatıldı. Çöken aglikon süzüldü, yıkandı ve kurutuldu. Süzüntü, anyon değiştirici reçine (Ionenaustauscher III - Merck 4767) sütunundan (8 × 150 mm) geçirilerek nötralleştirildi. Eliyat su banyosunda kuruluğa kadar uçuruldu. Bakiye az miktarda etanol ile alınıp süzüldü ve yoğunlaştırıldıktan sonra hidrolizde meydana çıkan ozları teşhis için kromatografiye tabi tutuldu.

Kersetol pentaasetatın hazırlanması : 0.1 g kersetol 5 ml asetik asit anhidridi ile yarım saat geri çeviren soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon mahsulü 30 ml distille su içine boşaltıldı. Çöken kersetol asetat süzüldü, yıkandı ve kurutuldu.

Ö Z E T

Alanya (Antalya) civarında yetismekte olan *R. chalepensis* L. (Rutaceae) türünün çiçekli dalları % 3.8 rutin ihtiva etmektedir. Etanolle tüketilip suda kristallendirilerek temizlenen bu madde, aşağıdaki vasıflarıyla teşhis edilmiştir:

- a) Flavonlara ait renk reaksiyonlarını verir.
- b) UV absorpsiyon spektrumunda % T itibariyle 238 ve 284 nm de iki maksimum ve 258 ile 362 nm de rutin için karakteristik olan iki minimum gösterir.
- c) Bu maddenin alüminyum klorür kompleksinin UV absorpsiyon spektrumunda % T itibariyle 244 ve 316 nm de görülen iki maksimum ile 272 ve 413 nm de görülen iki minimum, rutin-alüminyum klorür kompleksinin spektrumundakiler ile aynıdır.
- d) Asit hidrolizde, glikoz ve ramnoz ile bir aglikona ayrılır.
- e) Aglikon 310° - 312°C de, penta-asetil türevi 194°C de erir ve UV absorpsiyon spektrumunda % T itibariyle 238 ve 284 nm de iki maksimum ve 258 ile 362 nm de iki minimum verir (quercetol).

RÉSUMÉ

Les tiges fleuries de *Ruta chalepensis* L. (Rutaceae), cueillies à Alanya (Antalya, Turquie) contiennent 3.8% de rutoside.

Cet hétéroside, que nous avons épuisé par l'éthanol bouillant et purifié par cristallisation successive dans l'eau, a été identifié à l'aide des caractères suivants:

- a) Il donne les réactions de coloration des dérivés flavoniques.
- b) Son spectre UV est typique pour le rutoside avec des minimums de transmission à 258 et 362 nm et des maximums à 238 et 284 nm.
- c) Le spectre UV du complexe de cette substance avec le chlorure d'aluminium est exactement pareil avec celui du complexe du rutoside avec le même chlorure.
- d) Il donne du glucose et du rhamnose, par hydrolyse acide.
- e) La génine est le quercétol. Son point de fusion est 310° - 312°C. Son dérivé penta-acétylé fond à 194°C. Elle montre des maximums d'absorption aux mêmes longueurs d'onde que l'hétéroside.

LİTERATÜR

1. Baytop, T., Türkiyenin Tıbbî ve Zehirli Bitkileri, 244, İstanbul Üniv. Yayınları No. 1039, İstanbul (1963).
2. Davis, P. H., Flora of Turkey and the East Aegean Islands, 2, 495, University Press, Edinburgh (1967).
3. Karrer, W., Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe, 614, Birkhaeuser Verlag, Basel (1953).
4. Wehmer, O., Die Pflanzenstoffe, 1, 610, Gustav Fischer, Jena (1929).
5. Griffith, J. Q., Krewson, C. F., Naghski, J., Rutin and Related Flavonoids, 23, Mack Publishing Company, Easton, Pennsylvania (1955).

(Redaksiyona verildiği tarih : 3 Kasım 1967)