

Crambe orientalis ve C. tataria Meyvalarındaki Alkaloitler Üzerinde Araştırmalar

Investigations on the Alkaloids of the Fruits of Crambe orientalis and C. tataria

Turhan BAYTOP ve Günay ÖZCÖBEK *

G İ R İ Ő

Dünya üzerinde 30 kadar türü bulunan *Crambe* L. cinsi üzerinde yapılan araştırmalar, bu cinsin meyvalarında sabit yağ, proteinler, amino asitler ve tio-glikozitlerin bulunduğunu göstermiştir (1). Alkaloitler üzerindeki araştırmalar azdır. Bunlarda da yalnız alkaloit varlığına işaret edilmiş (2), fakat alkaloidin tecrit ve teşhisi yapılmamıştır. Bu durum bizi Türkiye'nin *Crambe* türleri üzerinde çalışmaya sevketti.

Türkiye'de *C. orientalis* L. ve *C. tataria* Sebeök olmak üzere iki *Crambe* türü bulunur. Bu türlerden birincisinin 2 (var. *alutacea* ve var. *orientalis*), ikincisinin de 2 (var. *parviflora* ve var. *tataria*) varyetesi Türkiye'de yetişir (3).

D E N E L K İ S İ M

Çalışmalarımız *C. orientalis* L. var. *orientalis* ve *C. tataria* Sebeök var. *tataria* meyvaları üzerinde yapılmıştır.

Materiyel aşağıda gösterilen yer ve tarihte toplanmış ve laboratuvar suhnetinde kurutulduktan sonra toz edilmiştir.

C. orientalis : Ankara-Çankırı arası, Ağustos 1968.

C. tataria : Ankara, Çankaya ve Dikmen dağı, Temmuz 1968 ve Temmuz 1969.

Ön denemeler : Meyvalarda rutubet ve kül tayinleri yapıldıktan sonra glikozit, alkaloit ve tanenler araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Cetvel I de gösterilmiştir.

* Farmakognozi Kürsüsü, Eczacılık Fakültesi, Üniversite, İstanbul.

Cetvel I. Ön denemelerde elde edilen neticeler.

Tür	Glikozit			Tanen	Alkaloit	Kül %	Kül HCl de çözülmeyen	Rutubet %
	Sapোনosit	Flavোনosit	Antrasonosit					
<i>C. orientalis</i>	—	—	—	—	++	4.3	0.15	7.5
<i>C tataria</i>	—	—	—	—	++	7.5	0.17	7.5

Sabit yağ : *C. orientalis* ve *C. tataria* meyvalarından petrol eteri ile tüketilerek sıvı + katı kısmılı sabit yağ elde edilmiştir. Bu yağın özellikleri Cetvel II de gösterilmiştir.

Cetvel II. *C. orientalis* ve *C tataria* sabit yağında yapılan tayinlerin neticeleri.

Tür	Yağ %	Astıllık indisi	Sabunlaşma indisi	İyot indisi	Refraksiyon indisi	Sabunlaşmayan kısım %
<i>C. orientalis</i>	15.3	4.6	179	116.5	1.464	3.6
<i>C tataria</i>	7.9	8.8	185	115	1.4678	10.5

Yağların sabunlaşmayan kısımları üzerindeki deneylerde Libermann ve Hager-Salkowski reaksiyonları (4) müspet netice vermiştir. İnce tabaka kromatografisi (5) ile yapılan araştırmalar sonunda, sabunlaşmayan kısımlarda β -sitosterol ile aynı Rf değerinde lekeler veren sterollerin bulunduğu tespit edilmiştir.

Kromatografik deneyler : 5 g toz edilmiş meyva, metanolla 5 dakika kaynatıldıktan sonra, aynı metanol içinde 24 saat maserasyona bırakıldı. Süzülerek alınan metanollü kısmın metanolü oda suhuneinde uçuruldu. Bakiye 2 ml metanolde çözüldükten sonra kâğıt kromatografisi ile alkaloitler tetkik edildi (6).

Kâğıt : Schleicher und Schull 2043 a

Solvan : n-butanol : asetik asit : su (4 : 1 : 5)

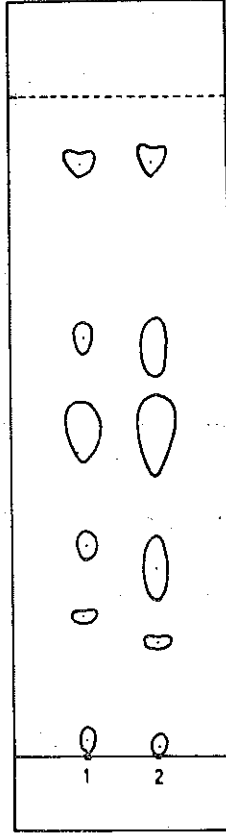
Usul : çıkan

Developman süresi : 16 saat

Reaktif : Dragendorff (1 k Dragendorff reaktifi + 24 k 0.1 N. HCl)

Netice : Dragendorff reaktifi püskürtüldüğünde her iki türün metanol hulâsasında 6 şar tane turuncu renkli leke belirdi (Şekil 1). Bu

lekelerin Rf değerleri *C. orientalis* de 0.041, 0.17, 0.28, 0.48, 0.62 ve 0.8, *C. tataria* da ise 0.025, 0.21, 0.32, 0.49, 0.63 ve 0.8 dir. Bu lekelerden birinin Rf değeri (Rf 0.49) ile sinapın iyodürün Rf değeri aynıdır.



Şek. 1. *C. tataria* ve *C. orientalis* meyvalarının metanollü hülâsalarının kromatogramının Dragendorff reaktifi ile verdiği lekeler: 1 *C. tataria* meyvasının metanollü hülâsası, 2 *C. orientalis* meyvasının metanollü hülâsası.

Tio-glikozitlerin tespiti için, alkaloidlerin tetkikinde kullanılan, yukarıdaki kromatografik metot (inen usul) kullanıldı. Reaktif olarak tio-glikozitlerin ispatlanmasında kullanılan (6) reaktifler kullanıldı. n/50 AgNO_3 püskürtülüp 100°C de kurutulduktan sonra n/50 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ püskürtüldüğünde gri zemin üzerinde turuncu renkli, *C. orientalis* de iki, *C. tataria* da ise bir leke görüldü.

Alkaloitlerin tüketilmesi ve saflaştırılması: *C. tataria* türüne ait elimizde kâfi materiyel olduğundan, alkaloitler bu türden elde edilmiştir.

Önce alkaloitlerin baz veya Reineckat tuzu halinde elde edilmesi denendi; fakat bu usuller ile olumlu sonuçlar alınmadı. Bunun üzerine alkaloitlerin iyodür tuzu halinde elde edilmesi için aşağıdaki usul kullanıldı (7).

200 g öğütülmüş kuru *C. tataria* meyvaları 800 ml etanol ile geri çeviren soğutucu altında 2 saat kaynatıldı, süzüldü. Etanol distile edildi. Hulâsa eterle çalkanarak yağlarından kurtarıldı. Hulâsanın yarısı (100 g meyva hulâsası) az bir miktar etanolde çözülerek 25 cm uzunluk ve 2 cm çapındaki nötral alüminyum oksit sütununa kondu ve etanol ile elüe edilerek iki fraksiyon elde edildi. Birinci fraksiyon sarı-kahverengi, ikinci fraksiyon ise sarı-yeşilimsi renklidir. Her iki fraksiyon da kâğıt kromatografisi ile incelendi. Birinci fraksiyonda Rf değeri 0.65, ikinci fraksiyonda ise Rf değeri 0.49 olan birer alkaloit lekesi elde edildi. Bunun üzerine, ikinci fraksiyon şurup kıvamına kadar yoğunlaştırıldı ve üzerine kendi hacmi kadar hidroiyodik asit çözeltisi (% 30) ilâve edildi. 2-3 saat içinde karışımında beyazımsı sarı renkli kristaller meydana geldi. Süzülerek alınan kristaller sıcak suda çözüldü, soğutularak tekrar kristallendirildi. Bu suretle temizlenmiş olan madde üzerinde aşağıdaki deneyler ile teşhis yapıldı.

Erime derecesi: Kristallerin sinapın iyodürle birlikte erime derecesi yapıldığında her iki madde aynı derecede (188°-9°C) eridi.

Kromatografi: 2 mg madde, 2 ml metanolde çözülerek sinapın iyodürün metanoldeki çözeltisi ve *C. tataria*'nın metanol hulâsası ile birlikte kâğıt kromatografisi yapıldı.

Kâğıt : Schleicher und Schull 2043 a

Solvan : n-butanol : asetik asit : su (4 : 1 : 5)

Usul : çıkan

Developman süresi : 16 saat

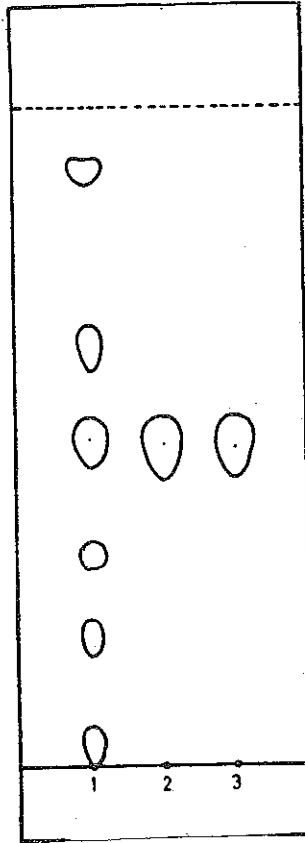
Reaktif : Dragendorff (1 k Dragendorff reaktifi + 24 k 0.1 N. HCl)

Netice: İyodür halinde elde edilen alkaloit ve *C. tataria* meyvalarının metanolü hulâsası sinapın iyodür ile aynı Rf değerinde bir alkaloit lekesi vermektedir (Şekil 2).

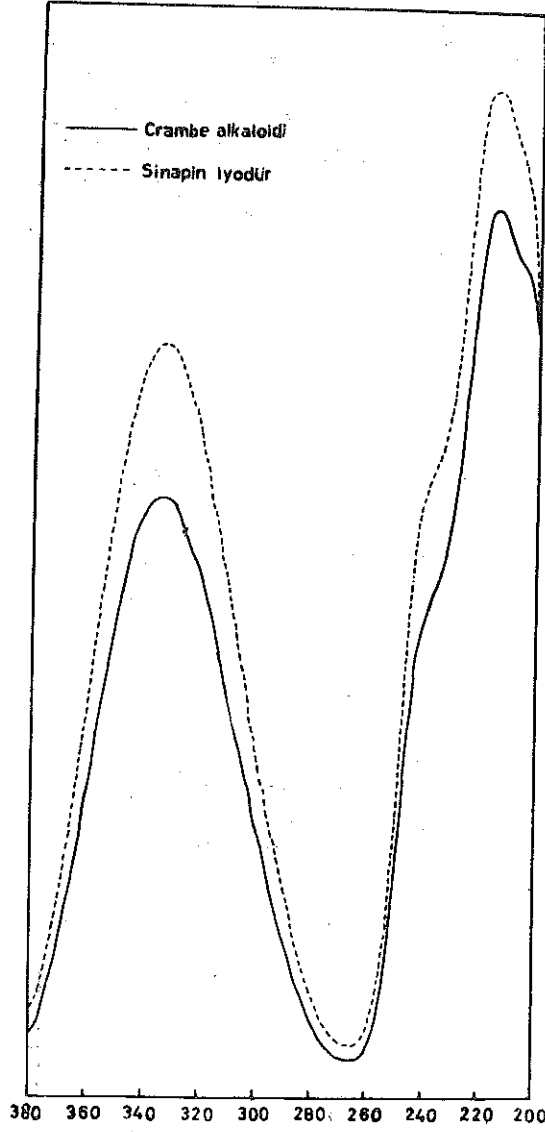
UV spektrum: *C. tataria* alkaloidinin ve sinapın iyodürün etanoldeki % 0.002 lik çözeltilerinin Beckman DB tipi spektrofotometrede çizilen eğrileri 336 m μ ve 216 m μ da ikişer maksimum vermiştir (Şekil 3).

Analiz: Sinapın iyodür ($C_{16}H_{24}O_5NI$) için hesaplanan: C, 43.98; H, 5.56; N, 3.20. Bulunan : C, 42.75; H, 5.57; N, 3.17.

C. orientalis alkaloitlerinin tetkiki : *C. orientalis* meyvalarının metanollü hulâsası, *C. tataria*'dan elde edilen alkaloit tuzu ve sinapın iyodürle kâğıt kromatografisi ile tetkik edildiğinde, *C. orientalis* hulâsasında görülen en büyük lekenin Rf değeri ile, *C. tataria*'dan elde edilen alkaloit ve sinapın iyodürün Rf değerlerinin aynı olduğu tespit edilmiştir.



şek. 2. *C. tataria* alkaloitlerinin sinapın iyodürle mukayeseli kromatografisi: 1 *C. tataria* meyvasının metanollü hulâsası, 2 *C. tataria* meyvasından elde edilen alkaloidin iyodür tuzu, 3 sinapın iyodür.



Şek. 3. *C. tataria*'dan elde edilen alkaloidin iyodür tuzunun ve sinapin iyodürün UV spektrumları.

SONUÇ

C. orientalis ve *C. tataria* meyvalarının metanollü hulâsasının kâğıt kromatografisi ile tetkikinde her iki türün alkaloitler ve tio-gli-

kozitler taşıdığı görülmüştür. Alkaloitlerin kâğıt kromatografisi ile tetkikinde ise, her iki türde de en büyük lekeyi veren alkaloidin sinapın iyodürle aynı Rf değerinde olduğu tespit edilmiştir.

C. tataria'dan iyodür tuzu halinde elde edilen alkaloidin kâğıt kromatografisinde Rf değeri sinapın iyodürle aynı değerde bulunmuş, erime derecesi 188°-9°C olarak tespit edilmiş, bu alkaloidin iyodür tuzunun ve sinapın iyodürün UV spektrum eğrileri 336 m μ ve 216 m μ da ikişer maksimum vermiş ve elementer analiz neticelerinin sinapın iyodürünkine uygun olduğu görülmüştür.

Ö Z E T

Türkiye'de *C. orientalis* L. ve *C. tataria* Sebeök olmak üzere 2 *Crambe* türü yetişmektedir. Bu türlerin kuru meyvaları üzerinde yapılan ön denemeler sonunda, *C. orientalis*'de % 4.3 kül, % 0.15 hidroklorik asitte çözünmeyen kül, % 7.5 su, *C. tataria*'da ise % 7.5 kül, % 0.17 hidroklorik asitte çözünmeyen kül ve % 7.5 su bulunmuştur. Her iki tür meyvalarından hazırlanan % 5 lik infusyonda saponozit, flavanozit, antrasenozit, gallik ve kateşik tanen bulunmamıştır.

Alkaloitlerin ve tio-glikozitlerin varlığını tespit için yapılan araştırmalar, iki türün de alkaloitler ve tio-glikozitler taşıdığını göstermiştir.

C. tataria meyvalarında bulunan alkaloitlerden biri iyodür tuzu halinde elde edilmiş ve bu alkaloid tuzunun kâğıt kromatografisindeki Rf değerleri, erime derecesi, elementer analiz sonuçları ve UV spektrumunun özellikleri bakımından sinapın iyodürle aynı olduğu tespit edilmiş ve bu suretle *C. tataria* meyvalarındaki alkaloitlerden birinin sinapın olduğu gösterilmiştir. *C. orientalis* meyvalarındaki alkaloitlerin kâğıt kromatografisi usulü ile tetkiki sonunda meyvalarda bulunan alkaloitlerden birinin sinapın olduğu kanaatine varılmıştır.

S U M M A R Y

Two *Crambe* species, *C. orientalis* L. and *C. tataria* Sebeök, grow in Turkey. The preliminary essays made on the dried fruits of these two species gave the following results. *C. orientalis*: ash 4.3 %, acid insoluble ash 0.15 %, moisture 7.5 %. *C. tataria*: ash 7.5 %, acid insoluble ash 0.17 %, moisture 7.5 %.

Saponins, flavones, anthraquinones, gallotannins and catechin tannins have not been detected in the infusions (5 %) of the fruits of the two species. But alkaloids and thioglycosides are present in both fruits.

One of the alkaloids of the fruits of *C. tatarica* has been isolated as iodide. Rf values in paper chromatography, melting points, elementary analysis results and UV spectra showed that this salt was identical with sinapine iodide. The fruits of *C. tatarica* contain thus sinapine. The same alkaloid has been detected by paper chromatography in the fruits of *C. orientalis* also.

L İ T E R A T Ü R

1. Trzebeny, W., *Pamiętnik Pulowski*, **15**, 101 (1964)-Ref. *C. A.*, **63**, 4661 a (1965).
2. Quentin, J. and Earle, F. R., *Econ. Bot.* **20**, 127 (1966).
3. Davis, P. H., *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*, vol. **1**, 272, University Press, Edinburgh (1965).
4. Baytop, T., *Farmakognozi Ders Kitabı*, cilt **1**, 133, Baha Matbaası, İstanbul (1970).
5. Stahl, E., *Thin - layer Chromatography*, 252, Springer-Verlag, Berlin (1965).
6. Schulz, O. E., Gmelin, R., *Z. Naturforsch.*, **7b**, 500 (1952), **8b**, 151 (1953).
7. Kung, H. P. and Huang, W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1836 (1949).

(Redaksiyona verildiği tarih : 1 Mayıs 1971)