

T.C.
İstanbul Üniversitesi
Sağlık Bilimleri Enstitüsü
Farmakognozi Anabilim Dalı
Danışman: Prof.Dr.Günay Sarıyar

33240

**PAPAVER COMMUTATUM FISCHER & C.MEYER
SUBSP. EUXINUM KADEREIT VE
PAPAVER RHOEAS L. TÜRLERİNİN
ALKALOİTLERİ ÜZERİNDE ARAŞTIRMALAR**

(DOKTORA TEZİ)

Uzm.Ecz. Meltem ATAY

İstanbul - 1995

TEŐEKKÜR

Doktora çalıőmalarıma baőlamama olanak sağlayan ve devamı sırasında ilgisini esirgemeyen Prof.Dr.Bayhan ubuku'ya teőekkürlerimi sunarım.

Tezimin hazırlanıőı sırasında bilgi ve deneyimleri ile her konuda bana yardımcı olan, her aőamada destek veren tez danıőmanım Sayın Prof.Dr.Günay Sarıyar'a en içten teőekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca bitkimin teőhisi sırasında büyük yardımlarını gördüğüm Sayın Prof.Dr.Neriman Özhatay'a teőekkür ederim.

Çalıőmalarım sırasında bana maddi, manevi her türlü desteği sağlayan sevgili eőime ve aileme sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
I. GİRİŞ VE AMAÇ	1
II. BOTANİK BÖLÜM	4
III. KİMYASAL BÖLÜM	10
1. Teorik Bölüm	11
2. Deneysel Bölüm	33
A. Materyal	33
B. Genel Metodlar	34
1. Alkaloidlerin Tüketilmesi ve Ayrılması	34
a) Tersiyer Alkaloidlerin Tüketilmesi ve Ayrılması	34
b) Katerner Alkaloidlerin Tüketilmesi ve Ayrılması	34
2. Kromatografik Yöntemler	34
a) İnce Tabaka Kromatografisi	34
b) Preparatif İnce Tabaka Kromatografisi	36
c) Sütun Kromatografisi	37
3. Erime Dereceleri Tayini	38
4. Spektroskopik Metodlar	38
a) UV	38
b) IR	38
c) ¹ H-NMR	38
d) KÜTLE	38
5. Spesifik Çevirme ($[\alpha]_D$) Tayini	38
3. Bulgular	39
IV. SONUÇ TARTIŞMA	60
V. ÖZET	63
VI. SUMMARY	65
VII. ŞEKİLLER	
(UV, IR, KÜTLE, ¹ H-NMR SPEKTRUMLARI İLE İLGİLİ)	67
VIII. LİTERATÜR	89

I- GİRİŞ ve AMAÇ

Anadolu'da tedavi amacı ile kullanılan bitkiler ile ilgili bilgilerimiz çok eski tarihlere dayanmakta olup bu bitkilerin başında haşhaşın (*Papaver somniferum*) bulunduğu bilinmektedir. Dioscorides ve İbn Baytar gibi ünlü hekimler eserlerinde binlerce yıldır Anadolu'da kültürü yapılan bu bitki hakkında geniş bilgi vermektedirler. Tedavideki önemini günümüzde de koruyan *Papaver somniferum* içerdiği narkotik etkili morfin alkaloidini yüksek oranda taşıması nedeniyle yüzyılımızda çeşitli tartışmalara neden olmuştur. Türkiye'ye bu bitkinin ekiminin yasaklanması için yapılan baskılar nedeniyle 1972-1974 yılları arasında ekim yapılamamıştır. Bu arada bütün dünyada olduğu gibi Türkiye'de de dikkatler morfin taşımayan diğer *Papaver* türleri üzerine çevrilmiştir. Özellikle morfin yerine narkotik etkisi bulunmayan ve tedavide geniş kullanım alanı olan kodein taşıyan türlerin bulunup bulunmadığı araştırılmaya başlanmıştır. Sonuçta yabancı olarak yetişen *Papaver* türleri bakımından çok zengin olan ülkemizde bu konudaki araştırmaların önemi bu şekilde ortaya konmuş oldu. Yapılan araştırmalarda, yurdumuzda ve de diğer ülkelerde yetişen türlerde morfin taşımayıp sadece kodein taşıyan türlerin bulunmadığı, ancak kodeine yapıcı çok benzeyen ve yarı sentezle kodein elde edilmişinde yararlanılan bir alkaloid olan thebainin bol miktarda taşıyan değişik türlerin bulunduğu saptandı(15). İlk kez *Papaver bracteatum* türünün İran örneğinden elde edilen thebainin, Türkiye'de *P.bracteatum* dahil en az 5 farklı türde de bulunduğu gösterildi(39,46,48,49,50,52).

1972 yılından beri anabilim dalımızda Anadolu'da yetişen *Papaver* türleri üzerinde yaptığımız çalışmalarda kodein gibi öksürük kesici etkisi olan değerli bir alkaloid narkotini ana alkaloid olarak taşıyan bazı *Papaver* türlerinin varlığı da ortaya kondu(39,49,50,54). Çalışmalarda yalnız tıbbi bakımdan önemli alkaloidler değil yapıcı yeni birçok alkaloidler de elde edilerek gerek kemotaksonomi, gerekse biyogenez ile ilgili bilgilere önemli katkıda bulunuldu.

Araştırmalar daha çok iki ve çok yıllık türler üzerinde olmuştur(39,40,47,48,50,52,53,55,56). Bunun nedeni tek yıllık türlere nazaran çok yıllık türlerde alkaloidlerin hem sayı hem de miktar bakımından daha fazla olmasındandır. Tek yıllık türlerden sadece 3' araştırılmış olup bunlar *Papaver lacerum*, *P.rhoeas* ve *P.rhopalothece*'dir(26,57). Bu türlerden sonuncusu narkotini ana alkaloid olarak taşıması bakımından önemli olarak nitelendirilmektedir.

Anabilim dalımızda *Papaver* alkaloidleri üzerinde 20 yıl önce başlamış olan araştırmaların devamı olan bu çalışmanın konusunu Orta ve Kuzey Anadolu'da yetişen ve endemik bir tür olan *Papaver commutatum* subsp. *euxinum*(25) ile onunla aynı popülasyonda yetişen *P.rhoeas* türünün alkaloidleri oluşturmaktadır. *P.commutatum* subsp. *euxinum* türünün alkaloidleri ile ilgili bir çalışmaya literatürde rastlanmadığı için ve bu tür ile aynı popülasyonda yetiştiği saptanan *P.rhoeas*'ın da aynı seksiyonda bulunması nedeniyle çalışma konusu olarak bu iki türün alkaloidleri seçilmiştir.



II- BOTANİK BÖLÜM

Dünya üzerinde 100 kadar türle temsil edilmiş olan *Papaver* L. cinsi, çoğunlukla Kuzey Yarımkürenin ılıman bölgelerinde yayılış gösterir(28).

Türkiye *Papaver* türleri bakımından oldukça zengin sayılır. Boissier'nin Flora Orientalis'inde 11'i çok yıllık, 12'si tek yıllık olmak üzere Türkiye'de 23 *Papaver* türünün yetiştiği kayıtlıdır(6,7). Daha sonra 1905'de Fedde'nin yaptığı *Papaveraceae* monografisinde Türkiye'de 21 çok yıllık ve 17 tek yıllık *Papaver* türünün bulunduğu bildirilmektedir(16). Davis'e ait Flora of Turkey'de 39 *Papaver* türü (19 tek yıllık, 20 çok yıllık) 2 alttür ve 7 varyetesi ile kayıtlıdır(10,11). Bunlardan 10 tür, 2 alttür ve 4 varyete Türkiye için endemiktir. Sistematik yönden çok yıllık türler 3 seksiyon, tek yıllıklar ise 4 seksiyon altında toplanır(4,10,11).

Türkiye'nin tek yıllık *Papaver* türlerini içine alan seksiyonlar:

1. Sect. *Papaver* L. (Syn. Sect. *Mecones* Bernh.)
2. Sect. *Carinatae* Fedde
3. Sect. *Rhoeades* Bernh. (Syn. Sect. *Orthorhoeades* Fedde)
4. Sect. *Argemonidium* Spach (Syn. Sect. *Argemonorhoeades* Fedde)

Türkiye'nin çok yıllık *Papaver* türlerini içine alan seksiyonlar:

1. Sect. *Oxytona* Bernh. (Syn. Sect. *Macrantha* Elk.)
2. Sect. *Pilosa* Prantl.
3. Sect. *Miltantha* Bernh.

***Rhoeades* Bernh. Seksiyonu(4)**

Tek yıllık otsu bitkiler. Gövde yaprakları amplexikaul değil, bitki genellikle

belirgin şekilde setalı. Filamentler ipliksi, kapsula çıplak. Stigma ışınları karinat değil, ışınlar arasındaki açılar az derin, stigma tablası olgunlukta kalıcı.

Bu seksiyonda yer alan bitkiler Davis'e ve bu seksiyon üzerinde en son revizyonu yapan Kadereit'e göre farklılıklar göstermektedir.

P.H.Davis'e göre *Rhoeades* Bernh. seksiyonunda yer alan türler(10,11):

Sect. *Papaver* L. (Syn.: Sect. *Orthorhoeades* Fedde):

P.rhoeas L. (syn: *P.strigosum* (Bönn))

P.lacerum Popov (syn: *P.laevigatum* auct. non Bieb.)

P.commutatum Fisch. & Mey.

P.postii Fedde

P.syriacum Boiss. & Blanche

P.rhopalotheca Stapf

P.dubium L. (Syn: *P.laevigatum* Bieb., *P.apicigemmatum* Fedde)

P.arenarium Bieb.

P.stylatum Boiss. & Bal.

P.guerlekense Stapf

P.clavatum Boiss. & Hausskn.

J.W.Kadereit'e göre *Rhoeadium* Spach seksiyonunda yer alan türler(25):

**Sect. *Rhoeadium* Spach (Syn.: Sect. *Rhoeades* Bernh. -
Sect. *Orthorhoeades* Fedde):**

Bu tezin konusunu oluşturan *Papaver commutatum* subsp. *euxinum* ve *P.rhoeas* türleri *Rhoeades* seksiyonu içinde yer alır. 1989 yılında Kadereit tarafından *Rhoeadium* Spach olarak isimlendirilen bu seksiyon üzerinde yapılan modern taksonomik bir çalışmaya göre, seksiyonda 16 tür, 7 alttür ve 4 varyete olduğu kabul edilmiştir. Bunlardan Türkiye'de yetişenler aşağıdaki listede verilmektedir (Türkiye için endemik olanlar e ile gösterilmiştir)(25):

- e *P.arachnoideum* Kadereit
P.arenarium M.Bieb.
P.clavatum Boiss. & Hausskn. ex Boiss.
P.commutatum Fischer & C.Meyer
- e subsp. *euxinum* Kadereit
P.dubium L.
subsp. *laevigatum* (M.Bieb.) Kadereit
subsp. *lecoqii* (Lamotte) Syme
var. *lecoqii*
var. *albiflorum* Besser
- P.guerlekense* Stapf
P.purpureomarginatum Kadereit
P.rhoeas L.
var. *rhoeas*
- e *P.stylatum* Boiss. & Bal. ex Boiss.

Kadereit *Papaver commutatum*'un iki alttürü olduğunu belirtmektedir(25). Bunlardan *P.commutatum* subsp. *euxinum* yukarıda belirtildiği gibi Türkiye için endemiktir. Ancak diğeri, *P.commutatum* subsp. *commutatum* Türkiye'de yetişmediği için buraya alınmamıştır.

***P.commutatum* Fisch. & Mey.(10):**

Tek yıllık bitkiler. Gövde 10-40 cm boyunda, dik, küçük dallı, taban kısımları yünümsü tüylü. Yapraklar pennatisekt, kenarları sık dentat. Çiçek sapı uzun. Tomurcuklar elipsoit, 10-11 mm. Petal 4, pembe-kırmızı, ortada siyah lekeli, 15 mm. Stamen çok sayıda, filament ipliksi. Kapsüla tabanda yuvarlak, çıplak, 10 mm. Tabla düz. Stigma ışını 4-5.

Çiçeklenme : 5-7. aylar.

Yetiştği Yerler : Dik ve aşınmış yamaçlar, kayalık tepeler, tarla ve yol kenarları, 1000-1800 m.

Yayılışı(*)(**) : Sinop, Amasya (A5); Tokat (A6); Gümüşhane (A7); Ankara (B4); Niğde (B5); Sivas, Elazığ (B7); Adıyaman (C7).

***P.commutatum* Fischer & C.Meyer subsp. *euxinum* Kadereit(25):**

Türkiye'nin Karadeniz Bölgesi'nde yetişen tek yıllık bitkiler. Gövde 10-25 cm yüksekliğinde. Yapraklar 1.5-14 x 0.5-5.5 cm, obovat-ovat, pennatisekt-pennatipartit. Alt yapraklar petiollü, üst yapraklar sapsız. Yaprakların her iki yüzü de setalı. Petaller 1.4-4.7 x 1.1-5.5 cm, açık kırmızı-pembe. Stamenler çok sayıda. Kapsüller küçük, çıplak, 7x5 mm. Stigma ışını 5-10.

Çiçeklenme : 5-7. aylar.

Yetiştigi yerler : Kumlu veya kireçli açık araziler, yol kenarları

Yayılışı : Zonguldak-Keltepe (A4), Ordu-Mesudiye (A6), Endemik.

P.commutatum subsp. *euxinum*, *P.commutatum* subsp. *commutatatum*'dan daha küçük olan boyutları ile ayrılır (boyu 25 cm.den küçük). Kapsülleri (7x5 mm) ve üst yapraklarının lobları da genişlik olarak daha küçüktür (1 mm)(25).

***P.rhoeas* L.(25):**

10-60 cm yüksekliğinde tek yıllık bitkiler. Yapraklar 1-24x0.5-6 cm, obovat-ovat, pennatifit-pennatipartit; alt yapraklar petiollü. Yaprakların her iki yüzü de setalı. Petaller 1.3-5.1x0.8-10 cm, kırmızı. Dıştaki petaller genellikle içteki petallerden daha büyük. Stamenler çok sayıda. Kapsüla 5.5-16 (-20) x 4.5-14 mm, silindirik obovat. Stigma ışını 6-16.

Çiçeklenme : 4-10. aylar

Yetiştigi Yerler : Açık, bakımsız araziler, yol kenarları.

Yayılışı(**) : Çanakkale, Edirne, Kırklareli, Tekirdağ (A1); İstanbul,

(*) Kadereit'e göre *P.commutatum* subsp. *commutatatum*'un Türkiye'de yetişmediği kayıtlıdır. Ancak İSTE'deki örnekler bu yayından önce tayin edildiği için alttürleri belirtilmemiştir. Bu türün herbarium örneklerinin hangi alttüre ait olduğu sonradan yapılacak bir çalışma ile saptanabilir.

(**) İ.Ü.Eczacılık Fakültesi Herbariyumu'ndaki örneklerle bakılarak çıkarılmıştır.

Bursa, İzmit, Yalova, Gemlik (A2); Bolu, Bilecik (A3); Çankırı, Ankara, Kastamonu (A4); Amasya, Çorum (A5); Tokat, Samsun (A6); Trabzon (A7); Balıkesir, İzmir, Manisa (B1); Kütahya (B2); Konya, Isparta, Eskişehir (B3); Yozgat, Kayseri, Adana (B5); Malatya, Sivas, Kahramanmaraş (B6); Diyarbakır, Tunceli, Elazığ (B7); Aydın, Muğla (C1); Denizli, Antalya (C2-C3); Niğde, İçel, (C5); Antalya, Hatay (C6); Adıyaman, Urfa (C7).



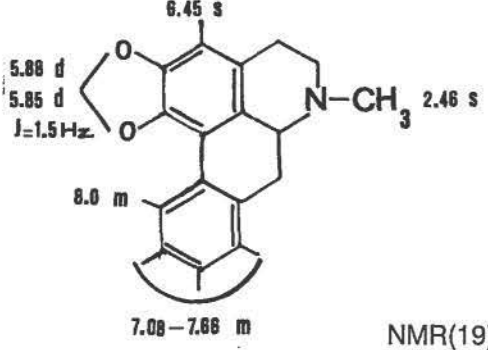
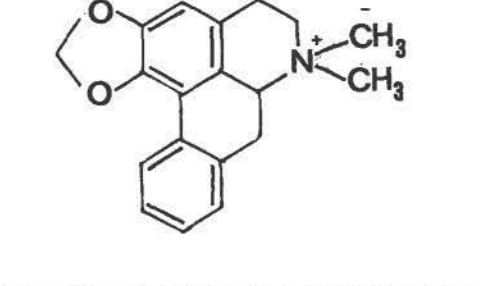
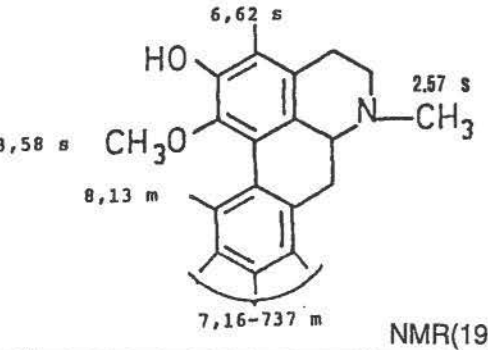


III- KİMYASAL BÖLÜM

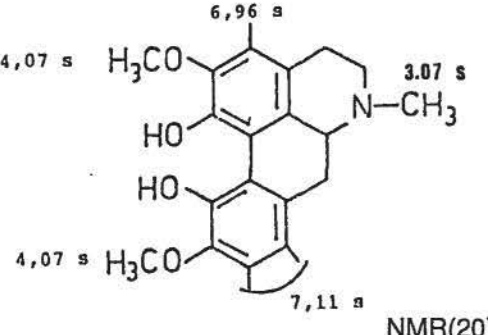
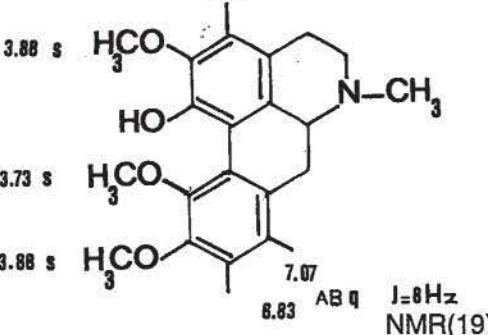
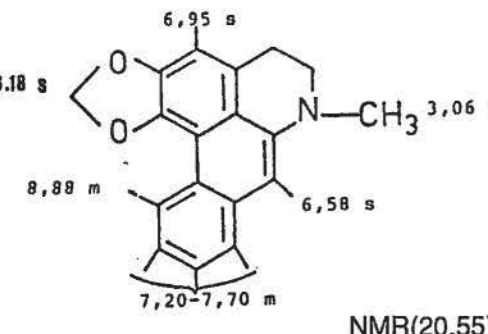
1. TEORİK BÖLÜM

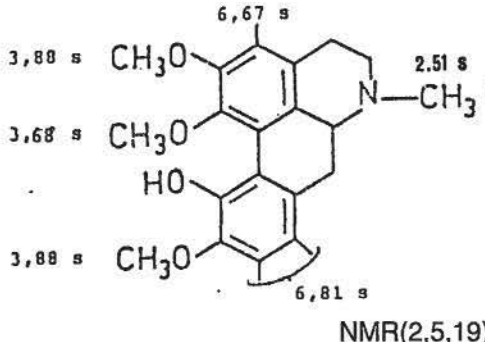
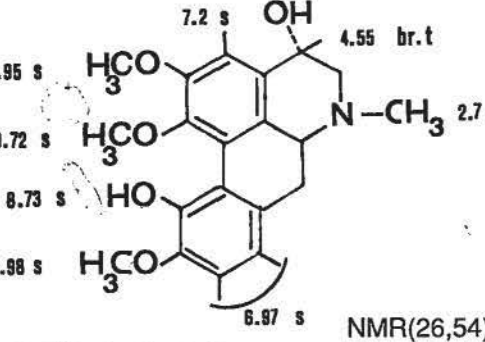
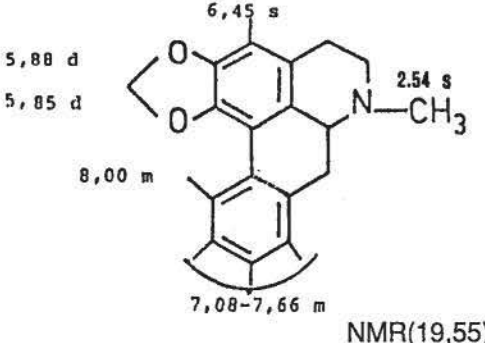
Rhoeades seksiyonunda bulunan *Papaver* türlerinin alkaloidleri üzerinde bugüne kadar yapılmış çalışmalar Tablo 1'de özetlenmiştir.

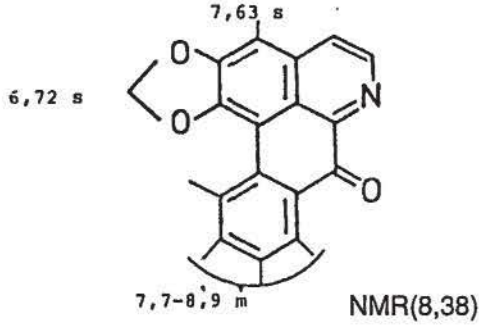
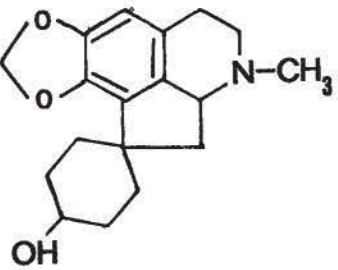
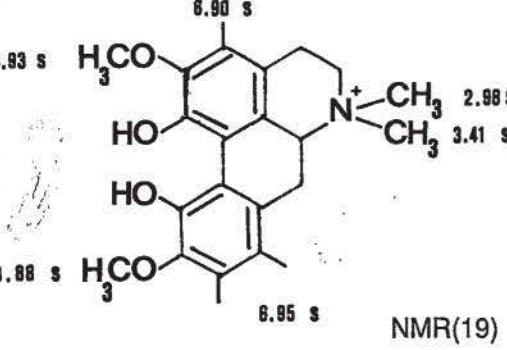
Bu çalışmalardan Türkiye'de yapılmış olanları (*) işareti ile, *P.commutatum*'dan bugüne kadar elde edilmiş olan alkaloidler ise (**) işareti ile belirtilmiştir.

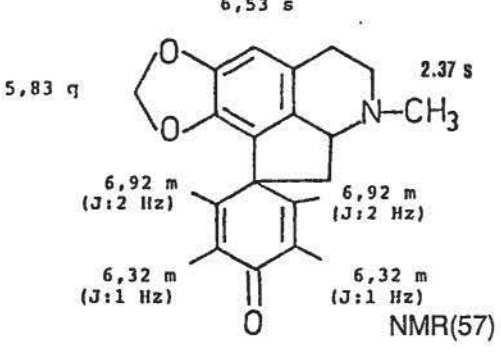
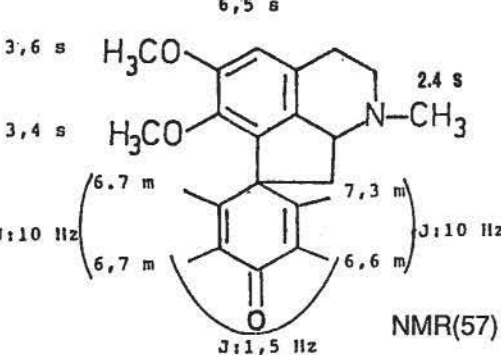
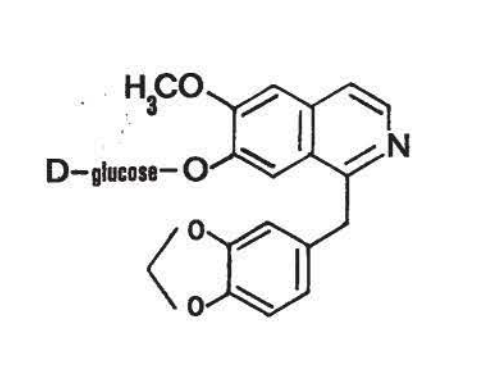
ALKALOİT (Adı ve grubu)	Formül ve NMR Spektrumu	Tür	UV ve Kütle Spektrumu
Aporheine (Aporfin)	 <p>6.45 s 5.88 d 5.85 d J=1.5 Hz 2.46 s 8.0 m 7.08-7.66 m NMR(19)</p>	<p><i>P.albiflorum</i> ssp. <i>austromoravicum</i> Kubát(41) <i>P.litwinovii</i> Fedde(41)</p>	<p>UV: λ MeOH 234, 264 (sh), 273, 285 (sh), max 293 (sh), 318 nm(19) KÜTLE : 279 (M⁺), 278, 264, 249 (19)</p>
Aporheine methohydroxide (Aporfin)	 <p>6.62 s 3.58 s 8.13 m 7.16-7.37 m NMR(19)</p>	<p><i>P.albiflorum</i> Pacz. ssp. <i>albiflorum</i>(41) <i>P.albiflorum</i> ssp. <i>austromoravicum</i> Kubát(41) <i>P.dubium</i> L. (41) <i>P.litwinovii</i> Fedde(41) <i>P.rhoeas</i> L.(41)</p>	
Asimilobine methohydroxide (Aporfin)	 <p>6.62 s 2.57 s 3.58 s 8.13 m 7.16-7.37 m NMR(19)</p>	<p><i>P.rhoeas</i> L.(41) <i>*P.lacerum</i>(57)</p>	<p>UV: λ MeOH 231, 272, 314 nm(19) max KÜTLE: 231(M⁺), 280 (% 100), 266, 264, 250, 238 (14,57)</p>

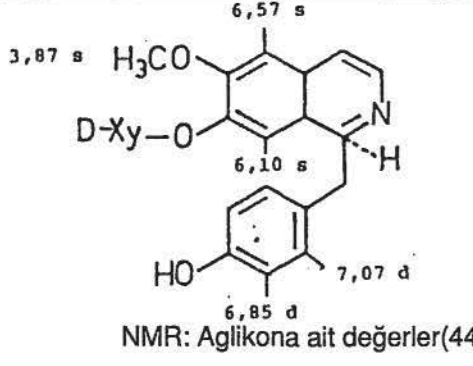
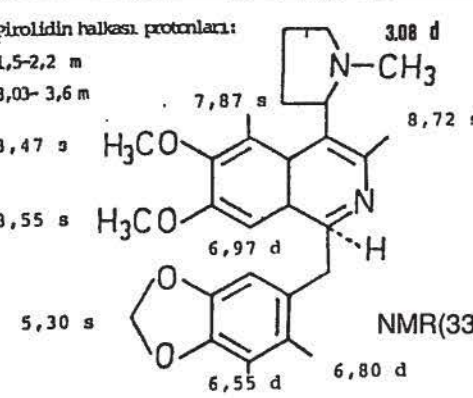
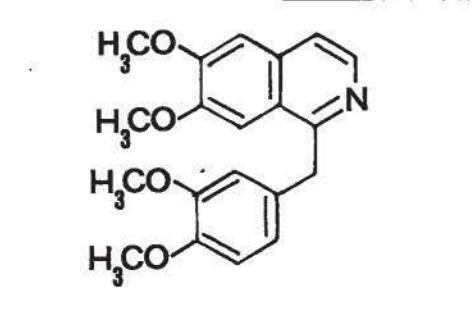
TABLO I. *Rhoeades* seksiyonunda bulunan *Papaver* türlerinin alkaloidleri üzerinde bugüne kadar yapılmış olan çalışmalar

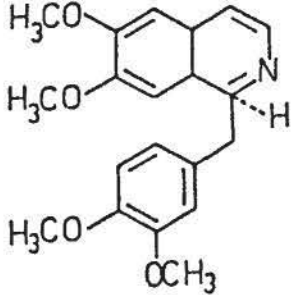
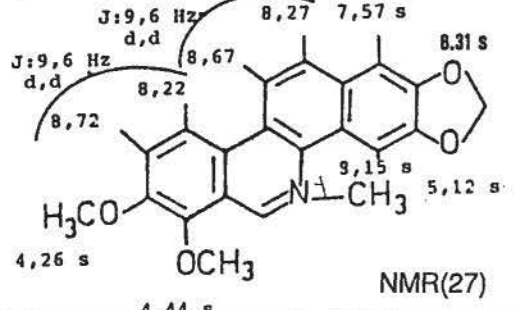
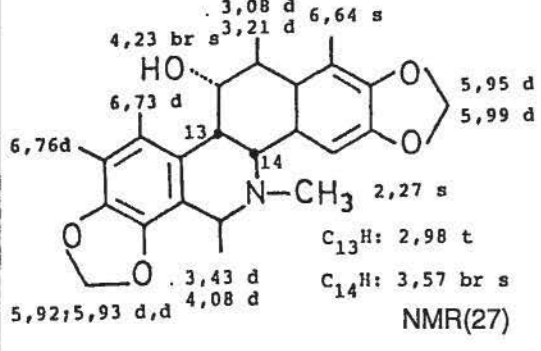
ALKALOİT (Adı ve grubu)	Formül ve NMR Spektrumu	Tür	UV ve Kütle Spektrumu
**Corytuberine (Aporfin)	 <p>NMR(20)</p>	<p><i>P.dubium</i>(31) <i>P.albiflorum</i> Pacz. ssp. <i>albiflorum</i>(41) <i>P.albiflorum</i> ssp. <i>austromoravicum</i> Kubát(41) <i>P.commutatum</i> Fisch. et Mey.(41) <i>P.dubium</i> ssp. <i>lecoquii</i> (Lamotte)(41)</p>	<p>UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 227, 272, 311 nm (20,23,31) KÜTLE : 327 (M⁺), 312, 296 (% 100), 284, 269, 253(17)</p>
Corydine (Aporfin)	 <p>NMR(19)</p>	<p><i>P.albiflorum</i>. ssp. <i>austromoravicum</i> Kubát(41) <i>P.dubium</i> ssp. <i>lecoquii</i> (Lamotte)(41) <i>P.rhoeas</i> L.(41)</p>	<p>UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 218, 262, 270, 302nm (19) KÜTLE : 341 (M⁺), 340, 326,324, 310, 298, 283, 267(19)</p>
Dehydro- roemerine (Aporfin)	 <p>NMR(20,55)</p>	<p><i>P.rhoeas</i> L. (38)</p>	<p>UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 230, 262, 312 nm(38,55) KÜTLE: 277(M⁺), 262, 246, 167, 149 (%100)(38,55)</p>

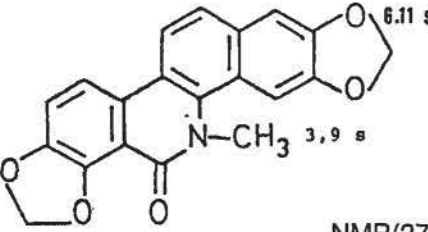
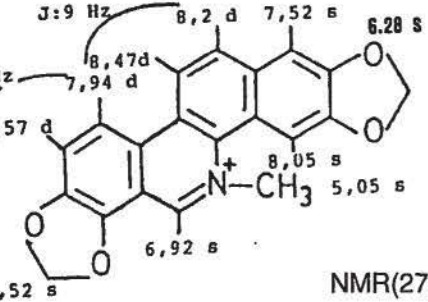
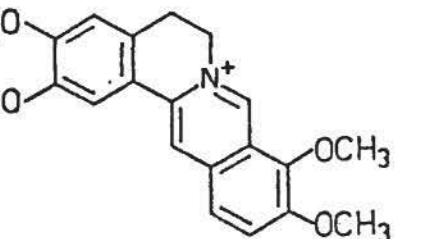
ALKALOİT (Adı ve grubu)	Formül ve NMR Spektrumu	Tür	UV ve Kütle Spektrumu
**Isocorydine (Aporfin)	 <p>3,88 s CH₃O 3,68 s CH₃O 3,88 s CH₃O 6,67 s 2,51 s 6,81 s NMR(2,5,19)</p>	<p><i>P.arenarium</i>(14) *<i>P.rhoeas</i> L. (26,29,41) <i>P.albiflorum</i> ssp. <i>austromoravicum</i> Kubát(41) <i>P.commutatum</i> Fisch. et Mey.(41) <i>P.dubium</i> ssp. <i>lecoquii</i> (Lamotte)(41) *<i>P.rhopalotheca</i> Stapf(54) *<i>P.lacerum</i> Popov(57)</p>	<p>UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 221, 267, 304 nm (14,19,20,23) KÜTLE : 341 (M⁺), 340, 326 (% 100), 324, 310, 298, 283, 267(5,14,20)</p>
Rhopalotin (Aporfin)	 <p>3,95 s H₃CO 3,72 s H₃CO 3,98 s H₃CO 7,2 s OH 4,55 br.t 2,7 s 6,97 s NMR(26,54)</p>	<p>*<i>P.rhopalotheca</i> Stapf.(26,54)</p>	<p>UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 270, 306 nm $\lambda_{\text{min}}^{\text{MeOH}}$ 251, 291 nm(26,54) KÜTLE: 357 (M⁺) , 178.5, 342 (%100) 340, 338, 326, 314(26,54)</p>
**Roemerine (Aporfin)	 <p>5,88 d 5,85 d 8,00 m 6,45 s 2,54 s 7,08-7,66 m NMR(19,55)</p>	<p><i>P.commutatum</i> Fisch. et Mey.(41,62) <i>P.dubium</i> L.(41) *<i>P.lacerum</i> Popov (41,57) <i>P.arenarium</i>(29) *<i>P.rhoeas</i> L.(26,38) *<i>P.rhopalotheca</i> Stapf(54)</p>	<p>UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 234, 264 (sh), 273, 285 (sh), 293 (sh), 318 nm(19) KÜTLE: 279(M⁺), 278, 264, 249(19)</p>

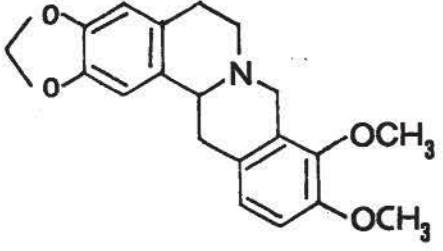
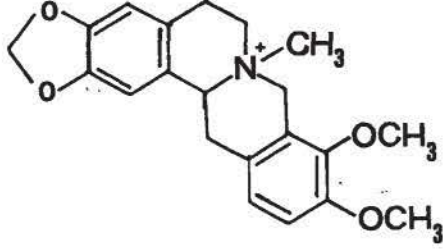
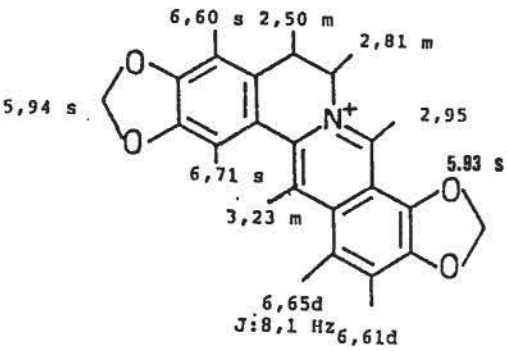
ALKALOİT (Adı ve grubu)	Formül ve NMR Spektrumu	Tür	UV ve Kütle Spektrumu
Liriodenine (Aporfin)	 <p>6,72 s</p> <p>7,63 s</p> <p>7,7-8,9 m</p> <p>NMR(8,38)</p>	<i>P.rhoeas</i> L.(38)	UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 247,268, 309, 413 nm(19,38) KÜTLE : 275 (M ⁺) (% 100), 247, 246, 219, 189, 188, 162(19)
(-)-Hexahydro- mecambrine B (Proaporfin)		<i>P.dubium</i> ssp. <i>lecoquii</i> (Lamotte)(41)	
Magnoflorine (Aporfin)	 <p>3,93 s</p> <p>3,88 s</p> <p>6,90 s</p> <p>6,95 s</p> <p>2,98 s</p> <p>3,41 s</p> <p>NMR(19)</p>	<i>P.albiflorum</i> ssp. <i>austromoravicum</i> Kubát(41) <i>P.confine</i> Jord. (syn. <i>P.dubium</i>)(41) <i>P.dubium</i> ssp. <i>lecoquii</i> (Lamotte)(41)	UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 227, 271, 310 nm(19) KÜTLE: 342(M ⁺), 341, 58(19)

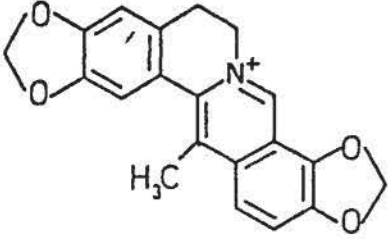
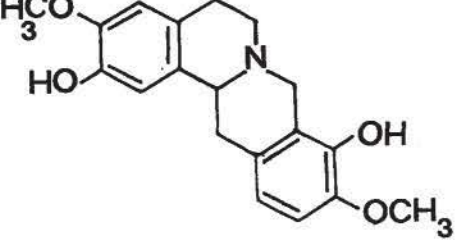
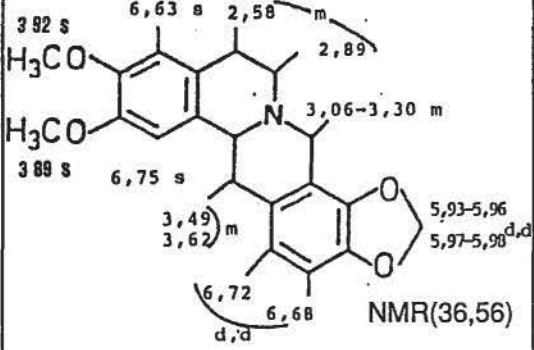
ALKALOİT (Adı ve grubu)	Formül ve NMR Spektrumu	Tür	UV ve Kütle Spektrumu
Mecambrine (Proaporfin)		<p><i>P.albiflorum</i> ssp. <i>austromoravicum</i> Kubát(41) <i>P.dubium</i> L.(41) <i>P.dubium</i> ssp. <i>lecoquii</i> (Lamotte)(41) *<i>P.lacerum</i> Popov(41,57) <i>P.rhoeas</i> L.(38)</p>	<p>UV: λ_{max} MeOH 230, 290 nm(57)</p> <p>KÜTLE : 295 (M⁺), 294, 266 (% 100), 252(57)</p>
Pronuciferine (Proaporfin)		<p>*<i>P.lacerum</i> Popov(41,57)</p>	<p>UV: λ_{max} MeOH 230, 280 nm(57)</p> <p>KÜTLE : 311 (M⁺) (% 100), 310, 268, 253, 237, 225, 209(57)</p>
Glycomarine (Benzilisokinolin)		<p><i>P.arenarium</i> Marsch. et Bieb.(41)</p>	

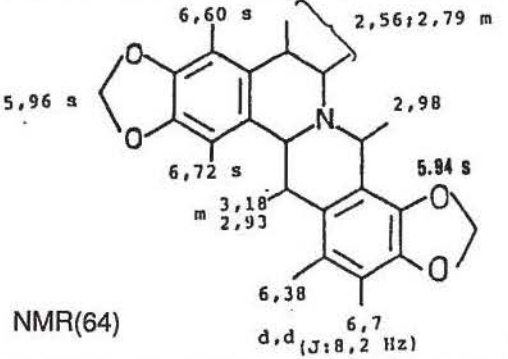
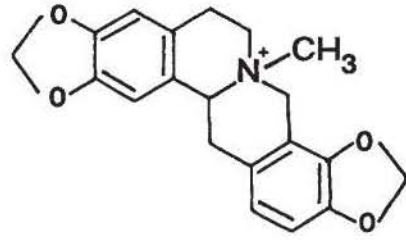
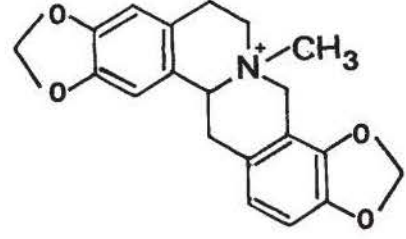
ALKALOİT (Adı ve grubu)	Formül ve NMR Spektrumu	Tür	UV ve Kütle Spektrumu
Latericine (Benzilisokinolin)	 <p>NMR: Aglikona ait değerler(44)</p>	<i>P.californicum</i> A. Gray(41,44)	UV: λ EtOH max 226, 282 nm(44) KÜTLE : (Aglikona ait değerler) 299 (M ⁺), 192 (% 100), 177, 107(44)
**Macrostomin (Benzilisokinolin)	<p>pirolidin halkası protonları: 1,5-2,2 m 3,03-3,6 m</p>  <p>NMR(33)</p>	<i>P.arenarium</i> Marsch. et Bieb.(41) <i>P.commutatum</i> Fisch. et Mey. (29)	UV: λ EtOH max 241, 246 (sh), 276 (sh), 288, 292 (sh), 332 nm(33) KÜTLE : 406 (M ⁺), 135, 84 (% 100)(33)
Oxyhydrastinine (Benzilisokinolin)		<i>P.dubium</i> L. var. <i>glabrum</i> (41)	

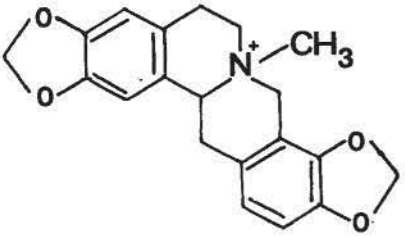
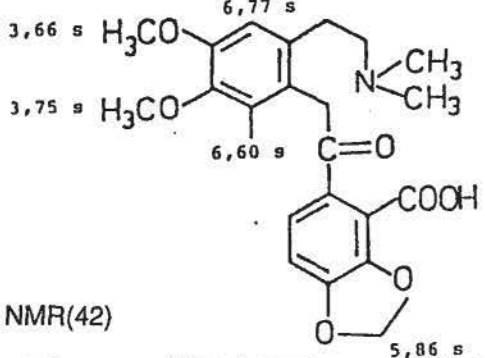
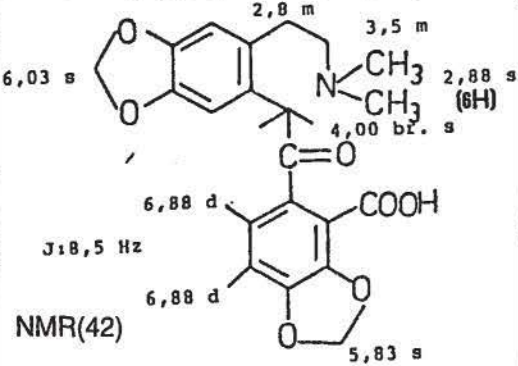
ALKALOİT (Adı ve grubu)	Formül ve NMR Spektrumu	Tür	UV ve Kütle Spektrumu
**Papaverine (Benzilisokinolin)		<i>P.commutatum</i> Fisch. et Mey. (41,62)	UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 239, 279-280, 314, 327 nm(23) KÜTLE : 339 (M ⁺) 338, 324 (% 100) (34)
Chelerythrine (Benzofenantri- din)		<i>P.rhoeas</i> L.(32,33)	UV: $\text{Cl}^- \lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 228, 272, 283 (sh), 302 (sh), 343 nm(27) KÜTLE : 348 (M ⁺) 333, 319, 317(27)
Chelidonine (Benzofenantri- din)		<i>P.rhoeas</i> L.(1)	UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 206, 238, 289 nm.(27) KÜTLE: 353(M ⁺), 352, 336, 335 (% 100) (27)

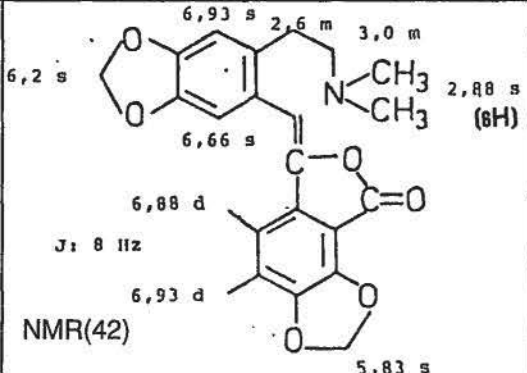
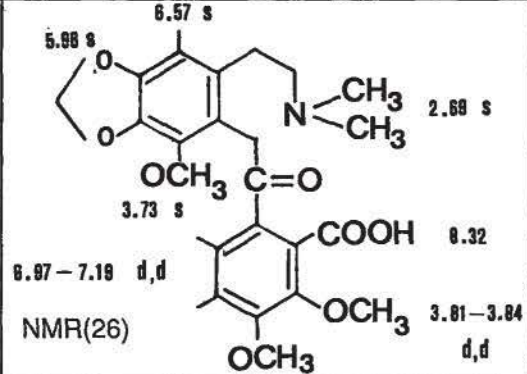
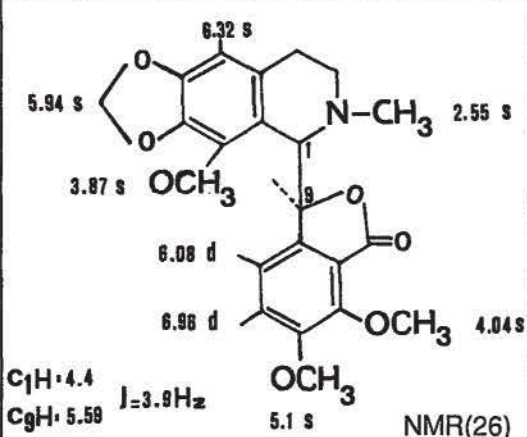
ALKALOİT (Adı ve grubu)	Formül ve NMR Spektrumu	Tür	UV ve Kütle Spektrumu
Oxysanguinarine (Benzofenantri- din)	<p>7,17-8,15 arasında 6 aromatik proton</p>  <p>NMR(27)</p>	<p><i>P.dubium</i> L.(41) <i>P.dubium</i> ssp. <i>lecoquii</i> (Lamotte)(41) <i>P.intermedium</i> Bedker O.Ktze. (syn. <i>P.rhoeas</i>)(41) <i>P.litwinovii</i> Fedde (41) <i>P.rhoeas</i> L. (41) <i>P.rhoeas</i> var. <i>decaisnei</i>(41) <i>P.rhoeas</i> var. <i>flore albo</i>(41) <i>P.rhoeas</i> var. <i>flore pleno</i>(41)</p>	<p>UV: Cl⁻ λ EtOH 241, 281 (sh), 289, 331, max 348, 370, 385 nm(27)</p> <p>KÜTLE : 347 (M⁺) (% 100), 346, 318, 289, 203, 159, 69, 44(27)</p>
**Sanguinarine (Benzofenantri- din)	 <p>NMR(27)</p>	<p><i>P.commutatum</i> Fisch. et Mey.(41) <i>P.rhoeas</i> L. (41) <i>P.dubium</i> L. (22)</p>	<p>UV: Cl⁻ λ EtOH 236, 285, 328, 352 (sh), max 400, 476 nm(27,33)</p> <p>KÜTLE (Cl⁻): 347(M⁺), 333, 332, 317 (% 100)(27)</p>
Berberin (Protoberberin)	 <p>NMR(27)</p>	<p><i>P.albiflorum</i> Pacz. ssp. <i>albiflorum</i>(41) <i>P.albiflorum</i> ssp. <i>austromoravicum</i> Kubát(41) <i>P.dubium</i> L.(13,22,41) <i>P.dubium</i> ssp. <i>albiflorum</i> (Boiss.) Dost.(41) <i>P.dubium</i> ssp. <i>lecoquii</i> (Lamotte)(41) *<i>P.rhoeas</i> L.(26,41) <i>P.syriacum</i> (63) *<i>P.rhopalotheca</i> Stapf (54)</p>	<p>UV: Cl⁻ λ EtOH 267, 351, 422 max nm.(22,23,33)</p>

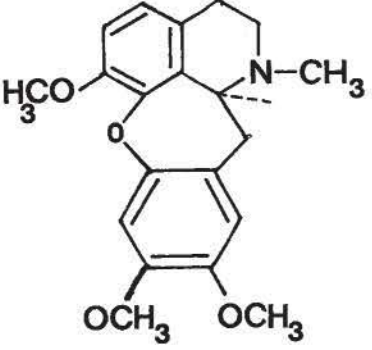
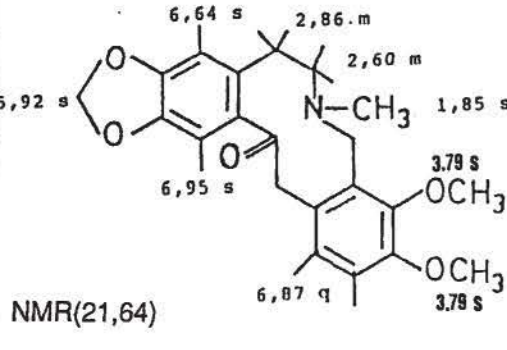
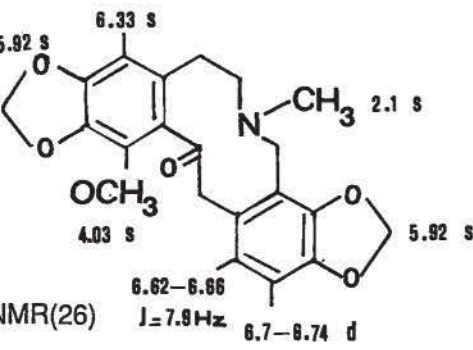
ALKALOİT (Adı ve grubu)	Formül ve NMR Spektrumu	Tür	UV ve Kütle Spektrumu
Canadine (Protoberberin)		<p><i>P.albiflorum</i> ssp. <i>austromoravicum</i> Kubát(41) <i>P.dubium</i> ssp. <i>lecoquii</i> (Lamotte)(41)</p>	
(-)- α -Canadine methohydroxide (Protoberberin)		<p><i>P.albiflorum</i>. ssp. <i>austromoravicum</i> Kubát(41)</p>	
**Coptisine (Protoberberin)	 <p>NMR(63)</p>	<p><i>P.syriacum</i>(63) <i>P.strigosum</i> Schur. (syn. <i>P.rhoeas</i>)(41) <i>P.rhoeas</i> var. <i>flore pleno</i>(41) <i>P.albiflorum</i> ssp. <i>austromoravicum</i> Kubát(41) <i>P.californicum</i> A.Gray(41) <i>P.commutatum</i> Fisch. et Mey.(41) <i>P.dubium</i> L.(24,41) <i>P.dubium</i> ssp. <i>albiflorum</i> (Boiss.) Dost.(41) <i>P.dubium</i> ssp. <i>lecoquii</i> (Lamotte)(41) *<i>P.rhoeas</i> L.(24,26,41) <i>P.rhoeas</i> var. <i>decaisnei</i>(41) *<i>P.rhopalotheca</i> Stapf(54)</p>	<p>UV: λ_{max}^{MeOH} 242, 266, 340, 355 nm(23,63) KÜTLE: 355(M⁺), 320, 319, 148 (% 100) (Cl⁻)(63)</p>

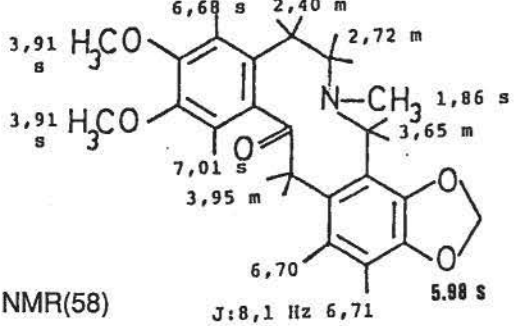
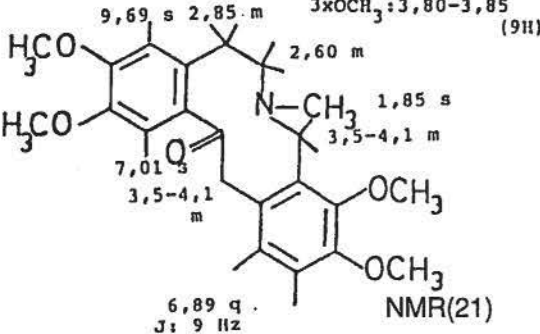
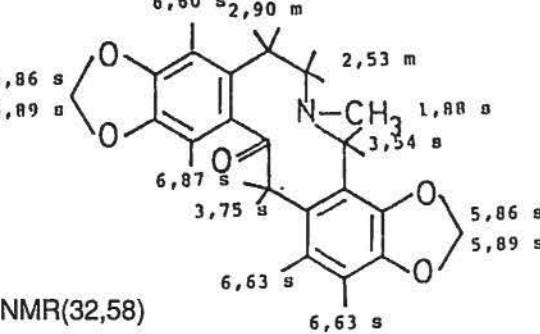
ALKALOİT (Adı ve grubu)	Formül ve NMR Spektrumu	Tür	UV ve Kütle Spektrumu
Corysamine (Protoberberin)		<i>P.albiflorum ssp. austromoravicum</i> Kubát(41) <i>P.syriacum</i> (63)	UV: Cl ⁻ λ EtOH 230, 267, 344 nm(23) max
Scoulerine (Protoberberin)		<i>P.albiflorum ssp. austromoravicum</i> Kubát(41) <i>P.dubium ssp. lecoquii</i> (Lamotte)(41)	
Sinactine (Protoberberin)	 <p>NMR(36,56)</p>	* <i>P.rhoeas</i> L.(26,33,37,41)	UV: λ MeOH 215, 235 (sh), 287 nm(33) max KÜTLE: 339(M ⁺), 338, 324, 308, 190, 148 (% 100), 134, 119(9,56)

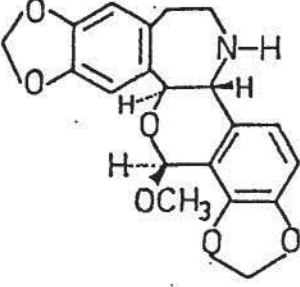
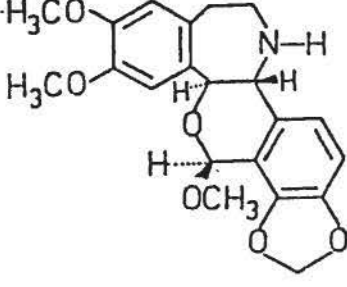
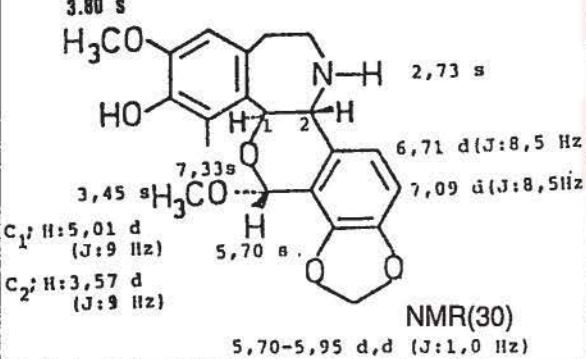
ALKALOİT (Adı ve grubu)	Formül ve NMR Spektrumu	Tür	UV ve Kütle Spektrumu
Stylopine (Protoberberin)	 <p>NMR(64)</p>	<p><i>P.dubium ssp. lecoquii</i> (Lamotte)(41) <i>P.rhoeas</i> L.(41) <i>P.rhoeas</i> var. <i>decaisnei</i>(41) <i>P.rhoeas</i> var. <i>flore pleno</i>(41) <i>P.syriacum</i>(63)</p>	<p>UV: λ EtOH max 237, 289 nm(23,63,64) KÜTLE: 323(M⁺), 174, 148 (% 100) (14,64)</p>
α -Stylopine methohydroxide (Protoberberin)		<p><i>P.albiflorum ssp. austromoravicum</i> Kubát(41) <i>P.dubium ssp. lecoquii</i> (Lamotte)(41)</p>	
β -Stylopine methohydroxide (Protoberberin)		<p><i>P.rhoeas</i> L.(41)</p>	

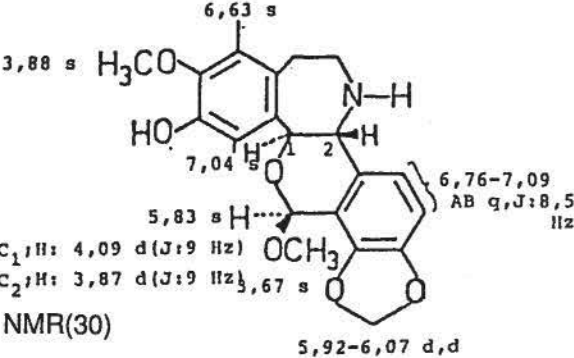
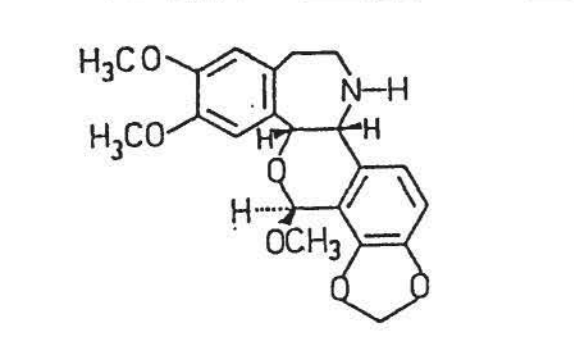
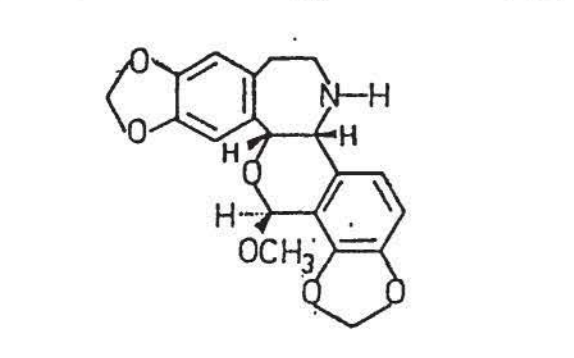
ALKALOİT (Adı ve grubu)	Formül ve NMR Spektrumu	Tür	UV ve Kütle Spektrumu
**(-)-Stylopine methohydroxide (Protoberberin)		<i>P.commutatum</i> Fisch. et Mey.(41)	
Adlumiceine (Ftalidisokinolin)	 <p>NMR(42)</p>	<i>P.rhoeas</i> L.(42)	UV: λ EtOH max 232 (sh), 294, 306 nm(42) KÜTLE: 397(M ⁺), 352, 220, 177 (% 100), 58(42)
Adlumidiceine (Ftalidisokinolin)	 <p>NMR(42)</p>	<i>P.rhoeas</i> L.(41,42)	UV: λ EtOH max 232 (sh), 294, 306 nm(42) KÜTLE: M ⁺ piki vermiyor, 381, 204, 177 (% 100), 58(42)

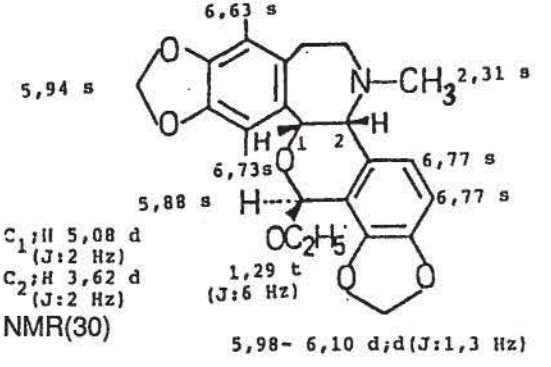
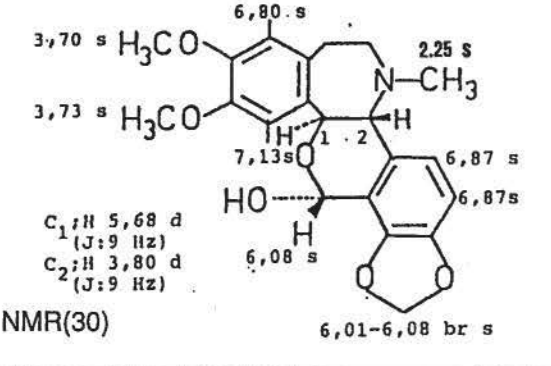
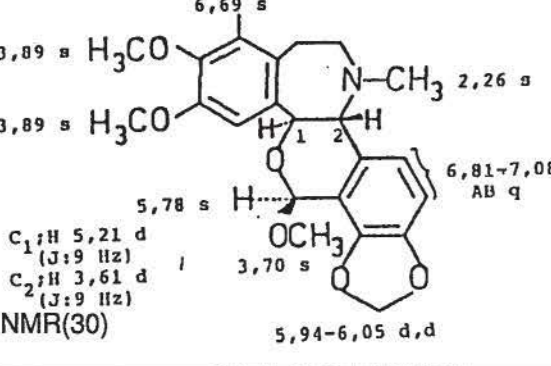
ALKALOİT (Adi ve grubu)	Formül ve NMR Spektrumu	Tür	UV ve Kütle Spektrumu
Adlumidiceine enol lacton (Ftalidisokinolin)	 <p>NMR(42)</p>	<i>P.rhoeas</i> L.(42)	UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 224, 232 (sh), 306, 388 nm (42)
Narceine (Ftalidisokinolin)	 <p>NMR(26)</p>	* <i>P.rhopalotheca</i> Stapf (26,54)	UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 272 nm $\lambda_{\text{min}}^{\text{MeOH}}$ 251 nm(26) KÜTLE: 445(M ⁺), 427, 413, 401, 58 (% 100)(26)
Narcotine (Ftalidisokinolin)	 <p>$\text{C}_{11}\text{H}_{14.4}$ $\text{C}_9\text{H}_{11.59}$ J=3.9Hz NMR(26)</p>	* <i>P.rhopalotheca</i> Stapf (26,54)	UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 209, 291, 309 nm $\lambda_{\text{min}}^{\text{MeOH}}$ 263 nm(26) KÜTLE: 220 (% 100), 205, 190(26)

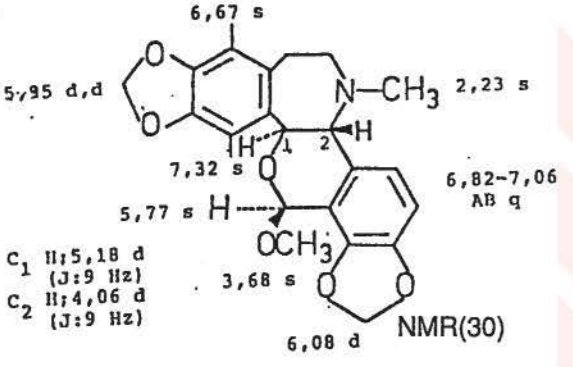
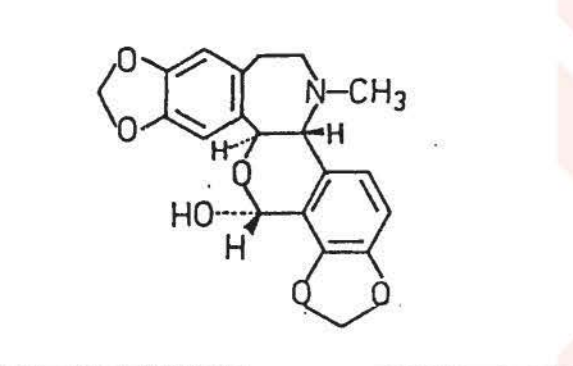
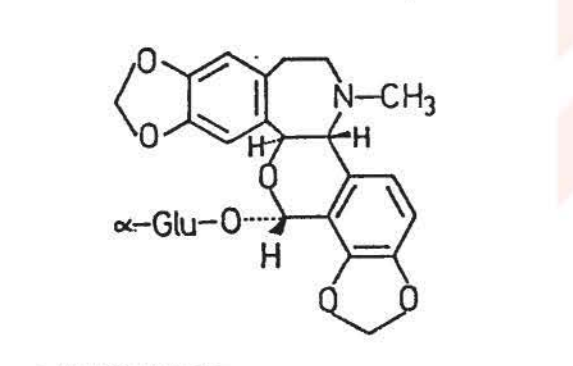
ALKALOİT (Adı ve grubu)	Formül ve NMR Spektrumu	Tür	UV ve Kütle Spektrumu
Cularine (Cularin)		* <i>P.rhopalotheca</i> Stapf (26,54)	UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 229 (sh), 274, 283, 295 (sh) nm $\lambda_{\text{min}}^{\text{EtOH}}$ 256 nm (26) KÜTLE: 341(M ⁺), 170.5, 326 (% 100) 310, 149, 148(26)
Allocryptopine (Protopin)	 NMR(21,64)	<i>P.albiflorum</i> ssp. <i>austromoravicum</i> Kubát(41) <i>P.dubium</i> ssp. <i>albiflorum</i> (Boiss.) Dost.(41) <i>P.dubium</i> ssp. <i>lecoquii</i> (Lamotte)(41) * <i>P.rhoeas</i> L.(26,41) <i>P.dubium</i> L.(61)	UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 230, 285 nm(21,23,61,64) KÜTLE: 369 (M ⁺), 354, 352, 341, 338, 297, 268, 206, 164 (% 100), 149, 134(21,64)
Coulteropine (Protopin)	 NMR(26)	* <i>P.rhoeas</i> L.(26)	UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 286 (nm) $\lambda_{\text{min}}^{\text{MeOH}}$ 265 nm(26) KÜTLE: 383 (M ⁺), 368, 297, 261, 193, 148 (% 100)(26)

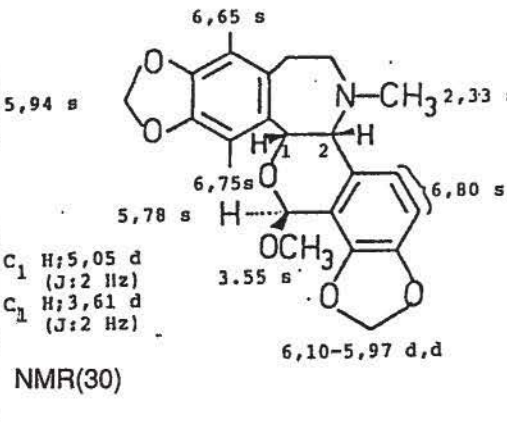
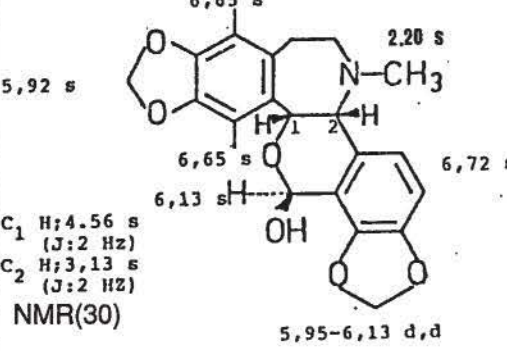
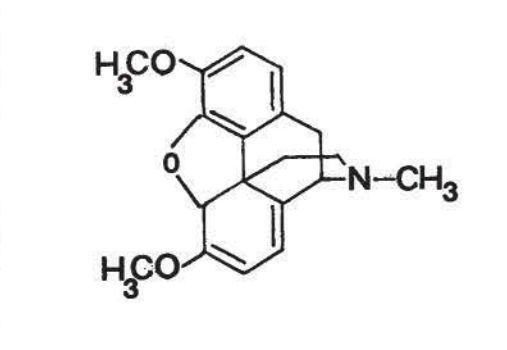
ALKALOİT (Adı ve grubu)	Formül ve NMR Spektrumu	Tür	UV ve Kütle Spektrumu
**Cryptopine (Protopin)	 <p>NMR(58)</p>	<p><i>P.californicum</i> A.Gray(41) <i>P.commutatum</i> Fisch. et Mey.(41) <i>P.dubium</i> ssp. <i>lecoquii</i> (Lamotte)(41) <i>P.rhoeas</i> L.(41) *<i>P.rhopalothece</i> Stapf (54)</p>	<p>UV: λ_{max} MeOH 234, 286 nm(23,33)</p> <p>KÜTLE: 369(M⁺), 354, 352, 341, 338, 326, 311, 297, 268, 190, 179, 148 (%100)(12,21)</p>
Muramine (Protopin)	 <p>NMR(21)</p>	<p><i>P.californicum</i> A.Gray(33,41)</p>	<p>UV: λ_{max} EtOH 227, 285 nm(26)</p> <p>KÜTLE: 385 (M⁺), 327, 299, 283, 206, 179, 164 (% 100)(21,33)</p>
Protopine (Protopin)	 <p>NMR(32,58)</p>	<p><i>P.albiflorum</i> Pacz.ssp. <i>albiflorum</i>(41) <i>P.albiflorum</i> ssp. <i>austromoravicum</i> Kubát(41) <i>P.californicum</i> A.Gray(41,44) <i>P.dubium</i> L.(32,41) <i>P.dubium</i> ssp. <i>lecoquii</i> (Lamotte)(41) <i>P.rhoeas</i> var. <i>decaisnei</i>(41) <i>P.rhoeas</i> var. <i>flore pleno</i>(41) <i>P.strigosum</i> Schur. (syn. <i>P.rhoeas</i>)(41) *<i>P.rhoeas</i> L.(26,32,38,44,59) *<i>P.rhopalothece</i> Stapf(54)</p>	<p>UV: λ_{max} EtOH 238(sh), 288 nm(23,32)</p> <p>KÜTLE: 353 (M⁺), 338, 336, 325, 310, 295, 267, 252, 251, 190, 163, 148 (% 100)(26)</p>

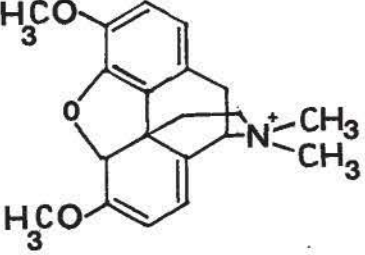
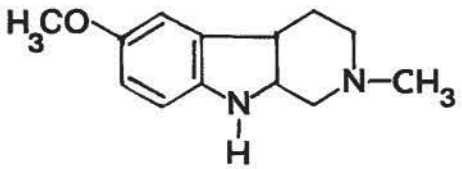
ALKALOİT (Adi ve grubu)	Formül ve NMR Spektrumu	Tür	UV ve Kütle Spektrumu
**Papaverrubine A (Papaverrubin)		<p><i>P. albiflorum</i> ssp. <i>austromoravicum</i> Kubát(41) <i>P. arenarium</i> Marsch. et Bieb.(41) <i>P. californicum</i> A.Gray(41) <i>P. commutatum</i> Fisch. et Mey.(41) <i>P. dubium</i> L.(41) <i>P. dubium</i> ssp. <i>lecoquii</i> (Lamotte)(41) <i>P. rhoeas</i> L.(41) <i>P. rhoeas</i> var. <i>flore albo</i>(41) <i>P. rhoeas</i> var. <i>flore pleno</i>(41) <i>P. strigosum</i> Schur. (syn. <i>P. rhoeas</i>)(41)</p>	<p>UV: λ EtOH 240, 284 nm(30) max</p> <p>KÜTLE: 354(M⁺), 206, 192, 178, 177 (%100), 176(30)</p>
**Papaverrubine B (Papaverrubin)		<p><i>P. californicum</i> A.Gray(41) <i>P. commutatum</i> Fisch. et Mey.(41) <i>P. dubium</i> L.(41) <i>P. rhoeas</i> L.(41) <i>P. strigosum</i> Schur. (syn. <i>P. rhoeas</i>)(41)</p>	<p>UV: λ EtOH 235, 286 nm(30) max</p> <p>KÜTLE: 385 (M⁺), 370, 206, 193(% 100), 192, 178(30)</p>
**Papaverrubine C (Papaverrubin)	 <p>NMR(30) 5,70-5,95 d,d (J:1,0 Hz)</p>	<p><i>P. albiflorum</i> ssp. <i>austromoravicum</i> Kubát(41) <i>P. commutatum</i> Fisch. et Mey.(41) <i>P. dubium</i> ssp. <i>lecoquii</i> (Lamotte)(41) <i>P. rhoeas</i> L.(41) <i>P. dubium</i> L.(33)</p>	<p>UV: λ EtOH 232, 285 nm(30) max</p> <p>KÜTLE: 371 (M⁺), 356, 179 (30)</p>

ALKALOİT (Adi ve grubu)	Formül ve NMR Spektrumu	Tür	UV ve Kütle Spektrumu
**Papaverrubine D (Papaverrubin)	 <p>NMR(30)</p>	<p><i>P. albiflorum</i> ssp. <i>austromoravicum</i> Kubát(41) <i>P. californicum</i> A.Gray(41) <i>P. commutatum</i> Fisch. et Mey.(41) <i>P. dubium</i> ssp. <i>lecoquii</i> (Lamotte)(41) <i>P. rhoeas</i> L.(35,41) <i>P. strigosum</i> Schur. (syn. <i>P. rhoeas</i>)(41) <i>P. dubium</i> L.(33)</p>	<p>UV: λ EtOH 232,287 nm(30) max</p> <p>KÜTLE: 371(M⁺), 206, 192, 179(30)</p>
**Papaverrubine E (Papaverrubin)		<p><i>P. albiflorum</i> ssp. <i>austromoravicum</i> Kubát(41) <i>P. californicum</i> A.Gray (41) <i>P. commutatum</i> Fisch. et Mey.(41) <i>P. dubium</i> L.(41) <i>P. dubium</i> ssp. <i>lecoquii</i> (Lamotte)(41) <i>P. rhoeas</i> L.(41) <i>P. strigosum</i> Schur. (syn. <i>P. rhoeas</i>)(41)</p>	<p>UV: λ MeOH 289 nm(30) max</p> <p>KÜTLE: 354 (M⁺, % 100), 206, 192, 178, 177 (% 100), 176(30)</p>
**Papaverrubine F (Papaverrubin)		<p><i>P. commutatum</i> Fisch. et Mey. (41) <i>P. dubium</i> L.(33) <i>P. rhoeas</i> L.(33,44)</p>	<p>UV: λ MeOH 238, 286 nm(30) max</p> <p>KÜTLE: 385 (M⁺), 370, 193(30)</p>

ALKALOİT (Adı ve grubu)	Formül ve NMR Spektrumu	Tür	UV ve Kütle Spektrumu
Dubirheine (Rhoeadin)		<i>P.dubium</i> L.(60)	UV: λ_{max} MeOH 242, 293 nm(30,60) KÜTLE: 397(M ⁺), 368, 352, 192, 190, 177 (% 100), 163(30)
Glaucamine (Rhoeadin)		<i>P.rhoeas</i> L.(33,41)	UV: λ_{max} MeOH 238, 286 nm(30) KÜTLE: 385 (M ⁺), 370, 354, 209, 206, 193, 179, 148 (% 100)(26)
Glaudine (Rhoeadin)		<i>P.rhoeas</i> L.(41)	UV: λ_{max} MeOH 237, 287 nm(30) KÜTLE: 399 (M ⁺), 384, 220, 206, 193 (% 100), 192(30)

ALKALOİT (Adı ve grubu)	Formül ve NMR Spektrumu	Tür	UV ve Kütle Spektrumu
**Isorhoeadine (Rhoeadin)		<p><i>P.arenarium</i> Marsch. et Bieb.(41) <i>P.commutatum</i> Fisch. et Mey.(41) <i>P.dubium</i> ssp. <i>lecoquii</i> (Lamotte)(41) <i>P.rhoeas</i> var. <i>decaisnei</i>(41) <i>P.rhoeas</i> var. <i>flore albo</i>(41) <i>P.rhoeas</i> var. <i>flore pleno</i>(41) <i>P.rhoeas</i> L.(42) <i>P.syriacum</i>(63)</p>	<p>UV: λ_{max} MeOH 241, 292 nm(30)</p> <p>KÜTLE: 383(M⁺), 368, 352, 177 (% 100)(30)</p>
**Isorhoeagenine (Rhoeadin)		<p><i>P.commutatum</i> Fisch. et Mey.(41) <i>P.rhoeas</i> L.(41,42)</p>	<p>UV: λ_{max} MeOH 242, 290 nm(33)</p> <p>KÜTLE: 369 (M⁺)(30)</p>
**Isorhoeagenine α -D-glycoside (Rhoeadin)		<p><i>P.commutatum</i> Fisch. et Mey.(41) <i>P.rhoeas</i> L.(41,42) <i>P.rhoeas</i> var. <i>decaisnei</i>(41)</p>	<p>UV: λ_{max} EtOH 240, 293 nm(23)</p> <p>KÜTLE: 531 (M⁺)(30)</p>

ALKALOİT (Adi ve grubu)	Formül ve NMR Spektrumu	Tür	UV ve Kütle Spektrumu
**Rhoeadine (Rhoeadin)		<p><i>P.albiflorum</i> ssp. <i>austromoravicum</i> Kubát(41) <i>P.arenarium</i> Marsch. et Bieb.(41,43) <i>P.californicum</i> A.Gray(41) <i>P.commutatum</i> Fisch. et Mey.(41) <i>P.dubium</i> L.(41,43) <i>P.dubium</i> ssp. <i>lecoquii</i> (Lamotte)(41) <i>P.intermedium</i> Bedker O.Ktze. (syn. <i>P.rhoeas</i>)(41) <i>*P.rhoeas</i> L.(26,41,43,44) <i>P.rhoeas</i> var. <i>decaisnei</i>(41) <i>P.rhoeas</i> var. <i>flore albo</i>(41) <i>P.rhoeas</i> var. <i>flore pleno</i>(41) <i>P.strigosum</i> Schur. (syn. <i>P.rhoeas</i>)(41) <i>P.syracicum</i>(63)</p>	<p>UV: $\lambda_{\text{MeOH max}}$ 205, 240, 292 nm(30,50)</p> <p>KÜTLE: 383(M⁺), 368, 352, 206, 192, 177 (% 100), 163(30)</p>
**Rhoeagenine (Rhoeadin)		<p><i>P.arenarium</i> Marsch. et Bieb.(41) <i>P.californicum</i> A.Gray(41) <i>P.commutatum</i> Fisch. et Mey.(41) <i>P.dubium</i> L.(41) <i>*P.rhoeas</i> L.(26,41,42) <i>P.rhoeas</i> var. <i>decaisnei</i>(41) <i>P.rhoeas</i> var. <i>flore pleno</i>(41) <i>P.strigosum</i> Schur. (syn. <i>P.rhoeas</i>)(41)</p>	<p>UV: $\lambda_{\text{MeOH max}}$ 243, 290 nm(30)</p> <p>KÜTLE: 369 (M⁺), 314, 311, 206 (% 100), 192, 177, 163(40)</p>
Thebaine (Morfinan)		<p><i>P.albiflorum</i> Pacz. ssp. <i>albiflorum</i>(41) <i>P.albiflorum</i> ssp. <i>austromoravicum</i> Kubát(41) <i>P.intermedium</i> Bedker O.Ktze (syn. <i>P.rhoeas</i> L.)(41) <i>P.rhoeas</i> L.(41) <i>P.strigosum</i> Schur. (syn. <i>P.rhoeas</i>)(41)</p>	

ALKALOİT (Adı ve grubu)	Formül ve NMR Spektrumu	Tür	UV ve Kütle Spektrumu
Thebaine methohydroxide (Morfinan)		<i>P.albiflorum</i> Pacz. ssp. <i>albiflorum</i> (41)	
N-methyltetra- hydronorharmane		<i>P.rhoeas</i> L.(41)	

2. DENEYSEL BÖLÜM

A. MATERYAL

Kullanılan materyale ait toplama yer ve tarihleri Tablo II'de gösterilmiştir.

Materyal	Yer	Tarih	ISTE NO
<i>Papaver commutatum</i> Fischer and C.Meyer subsp. <i>euxinum</i> Kadereit	Ordu-Mesudiye Harçbeli Mevkii	22.06.1992	64334
<i>Papaver commutatum</i> Fischer and C.Meyer subsp. <i>euxinum</i> Kadereit	Zonguldak-Keltepe Gölören Köyü Girişi	31.05.1994	67725
<i>P.rhoeas</i> L.	Ordu-Mesudiye Harçbeli Mevkii	22.06.1992	64335

TABLO II. *P.commutatum* subsp. *euxinum* ve *P.rhoeas* türlerine ait örneklerin toplama yerleri, tarihleri ve ISTE numaraları

B. GENEL METODLAR

Her iki tür de laboratuvar ısısında kurutuldu ve orta incelikte toz edildi.

1- Alkaloitlerin Tüketilmesi ve Ayrılması

a) Tersiyer Alkaloitlerin Tüketilmesi ve Ayrılması

Toz edilmiş materyal oda ısısında, etanol ile tüketme sıvısı Dragendorff belirtecine karşı pozitif reaksiyon vermeyinceye kadar perkolatörde tüketildi. Etanollü kısımlar alçak baskıda şurup kıvamına kadar yoğunlaştırıldı. Bakiye % 3'lük hidroklorik asit çözeltisi ile alındı. Klorofil, yağ vb. maddelerin uzaklaştırılması için önce petrol eteri daha sonra dietil eter ile tüketildi. Asitli kısım % 10'luk amonyak çözeltisi ile kalevilendirildi ve kloroform ile Dragendorff belirtecine karşı pozitif reaksiyon vermeyinceye kadar tüketildi. Kloroformlu kısımlar birleştirildi, susuz sodyum sülfat ile suyu alındı, süzüldü ve alçak baskıda kuruluğa kadar uçurularak tersiyer alkaloitler elde edildi.

b) Katerner Alkaloitlerin Tüketilmesi ve Ayrılması

Kloroform ile tüketmeden sonra geriye kalan sulu kısmın pH sı dilüe hidroklorik asit çözeltisi ile 6-7'ye ayarlandı, hacminin 1/4'ü oranında potasyum iyodürün sudaki doymuş çözeltisi ilave edildi. Kloroform ile tüketildi. Susuz sodyum sülfat ile suyu alındı, süzüldü, alçak baskıda kuruluğa kadar uçurularak katerner alkaloit ekstresi elde edildi. Dragendorff'a karşı çok soluk renk verdiği için katerner alkaloit ekstresi çalışılmadı.

2- Kromatografik Yöntemler

a) İnce Tabaka Kromatografisi

a.1- Silikajel

Laboratuvarda hazırlananlar ve hazır alınan plaklar kullanılır.

Plakların Hazırlanması: 30 g silikajel (Kieselgel G nach Stahl-Merck) ve 60 ml distile su ile hazırlanan süspansiyon, 20x20 cm. boyutlarındaki 5 adet cam plağa 0.25 mm kalınlığında Desaga plak yayıcısı ile yayıldı. 12 saat laboratuvar ısısında kurutulduktan sonra 1 saat 100-105°C lik etüvde aktive edildi.

Hazır Plak: DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄, 0.2 mm (Merck-5554)

Silikajel Adsorban ile Kullanılan Çözücü Sistemleri:

Çözücü Sistemi	No
Kloroform:Metanol (9:1)	I
Kloroform:Metanol (8:2)	II
Benzen:Aseton:Metanol (7:2:1)	III
Benzen:Aseton:Metanol + der. Amonyak buharı (7:2:1)	IV
Kloroform:Metanol + der. Amonyak buharı (95:5)	V
Kloroform: Metanol: der. Amonyak (8:2:0.03)	VI
Toluen:Aseton (9:1)	VII
Toluen:Aseton + der. Amonyak buharı (9:1)	VIII
Toluen:Aseton (8:2)	IX
Toluen:Aseton:Etanol:Amonyak (45:45:7:3)	X
Kloroform:Metanol + der. Amonyak buharı (9:1)	XI
Toluen:Etanol + der. Amonyak buharı (8:2)	XII

a.2- Alüminyum Oksit

40 g alüminyum oksit (Alüminium Oxid G-Type E-Merck) ve 60 ml. distile su ile hazırlanan süspansiyon, Desaga plak yayıcısı ile 20x20 cm boyutlarındaki 5 adet cam plağa 0.25 mm kalınlığında yayıldı. 12 saat oda ısısında kurutulduktan sonra 1 saat 100-105°C lik etüvde aktive edildi.

Alüminyum Oksit Adsorban ile Kullanılan Çözücü Sistemleri:

Çözücü Sistemi	No
Heptan:Kloroform:Eter (5:3:2)	XIII
Sikloheksan:Kloroform:Etanol:Asetik asit (15:8:5:2)	XIV

Çözücüler, kaplanan plaklarda, laboratuvar ısısında, 15-17 cm yükseltildi. Alkaloitler ya kloroformdaki veya kloroformda çözünmüyorsa metanol veya etanoldeki çözeltileri halinde plaklara tatbik edildi.

Belirteçler:

– **Dragendorff Belirteci:**

Çözelti A : 0.85 g bazik bizmut nitratın 10 ml asetik asit ve 40 ml sudaki çözeltisi

Çözelti B : 8 g potasyum iyodürün 20 ml sudaki çözeltisi

Stok Çözelti: A ve B çözeltilerinden eşit hacimde alınarak karıştırıldı.

Kromatogramlardaki alkaloit lekelerini belirlemek için 10 ml stok çözelti, 20 ml glasiyal asetik asit ve 100 ml distile su ile karıştırılıp plaklara püskürtüldü.

– **% 60 lık Sülfürik Asit Çözeltisi:**

Plaklara asit çözeltisi püskürtüldükten sonra etüvde 105°C de 5' bırakılarak karakteristik renklerin oluşması sağlandı.

– **Potasyum İyodoplatinat Çözeltisi:**

3 ml platin klorür'ün sudaki % 10'luk çözeltisi + 97 ml su + 100 ml % 6 lık potasyum iyodür karıştırılarak plaklara püskürtüldü.

b) Preparatif İnce Tabaka Kromatografisi

Adsorban olarak silikajel ve alüminyum oksit kullanıldı.

Plakların Hazırlanması:

Silikajel: 45 g. Kieselgel HF₂₅₄ (Merck) 110 ml. distile su ile süspansiyon haline getirilerek 20x20 cm boyutlarındaki 5 adet cam plağa 0.50-1.00 mm kalınlığında yayıldı. Plaklar 12 saat oda ısısında kurutuldu ve 105°C lik etüvde 1 saat aktive edildi.

Alüminyum Oksit: Adsorban olarak Aluminiumoxid HF₂₅₄ kullanıldı. Adsorban ile distile su eşit oranlarda karıştırıldı. Plağın hazırlanmasında yukarıdaki yol izlendi.

Çözücü olarak ince tabaka kromatografisinde en iyi sonuç alınan sistemler kullanıldı. Sürükleme işlemi tamamlandıktan sonra, plak kurutuldu ve gerektiğinde aynı sistemde bir kere daha develope edildi. Oluşan bantlar UV ışık altında incelendi. Bantların yerlerinin tam olarak belirlenememesi halinde, plağın boyuna çok ince bir şerit halinde Dragendorff belirteci püskürtüldü. Bantlar plaktan kazandıktan sonra, adsorbanın miktarına göre Pasteur pipetlerinden veya 0.5-2.00 cm çapında sütunlardan kloroform:metanol karışımının değişen oranları ile elüe edildi. Elüatlar, filtre kağıdından süzüldü, alçak baskıda kuruluğa kadar distillendi, uygun bir çözücü veya çözücü karışımında çözüldü, tekrar süzülerek kristallenmeye bırakıldı.

c) Sütun Kromatografisi

c.1- Silikajel Sütun

Adsorban olarak Kieselgel 60, Korngröße 0.063-0.200 mm (70–230 mesh ASTM-Merck) kullanıldı.

Adsorban çözücü sistemi ile karıştırılarak süspansiyon haline getirildi. Bu süspansiyon, altına pamuk konmuş ve içinde 2 cm yüksekliğinde çözücü bulunan bir sütuna içinde hava kabarcığı kalmamasına dikkat edilerek döküldü. Süspansiyonun sütuna aktarılması sırasında, sütunun musluğu eşit aralıklarla damlar durumunda tutuldu ve adsorbanın yerleşmesi için bir müddet bu konumda bekletildi.

Sütundan alınan fraksiyonlar İTK ile incelendi. Aynı alkaloid veya alkaloid karışımını içeren fraksiyonlar birleştirildi, alçak baskıda kuruluğa kadar distile edildi. Karışım halinde olan fraksiyonlar preparatif İTK yapılarak saflaştırıldı.

c.2- Alüminyum Oksit Sütun

Adsorban olarak Aluminiumoxid aktiv neutral, Aktivitätsstufe II (Merck) kullanıldı. Sütunun hazırlanmasında yukarıdaki yol izlendi.

3- Erime Dereceleri Tayini

Kristal olarak sadece Isocorydine elde edildiği için erime derecesi tayini yalnızca bu alkaloid üzerinde ve Reichert firmasının Kofler model cihazı kullanılarak yapıldı.

4- Spektroskopik Metodlar

- a) **UV:** Shimatzu UV-2100 spectrophotometer aletleri kullanıldı. Spektromlar, 1 cm'lik kuvarz küvetler kullanılarak maddenin metanolde hazırlanmış çözeltisi ile alındı. Fenolik alkaloidlerin spektrumları bir küvet dolusu çözeltiye 2 damla 0.1 N NaOH çözeltisi ilave edilerek alındı. Çözeltiye 3 damla 0.1 N HCl çözeltisi ilave edilerek spektrum tekrar alındı.
- b) **IR:** Spektrumlar Perkin-Elmer 1600 series FTIR aletlerinde alındı. Maddeler spektroskopik KBr ile karıştırılıp tablet haline getirildi veya kloroformda çözülerek spektrum alındı.
- c) **¹H-NMR:** Bruker FT 200 MHz aleti kullanıldı. Çözücü olarak CDCl₃, iç standart olarak TMS kullanıldı.
- d) **KÜTLE:** Spektrumlar, AEI MS-902 modeli alet ile alındı.

5- Spesifik Çevirme ([α]D) Tayini: Optical Activity aleti kullanıldı.

3. BULGULAR

P.COMMUTATUM SUBSP. EUXINUM TÜRÜNÜN ALKALOİTLERİ

a) Alkaloitlerin Tüketilmesi

1992 yılının Haziran ayında Ordu-Mesudiye'den ve 1994 yılının Mayıs ayında Zonguldak-Keltepe'den toplanan ve orta incelikte toz edilmiş materyal genel metodlar bölümünde anlatıldığı şekilde tüketildi, topraküstü kısımlarından tersiyer alkaloit ekstreleri elde edildi. Aşağıda çalışılan materyal, elde edilen ekstre miktarları ve yüzdeleri tablo halinde verilmiştir.

	Materyal Miktarı (g)	Total Ekstre Miktarı (g)	Yüzde
1992 (Ordu-Mesudiye)	2.430	1.8094	% 0.074
1994 (Zonguldak-Keltepe)	480	1.1513	% 0.24

TABLO III

b) Alkaloitlerin Ayrılması ve Saflaştırılması

1992 - Ordu, Mesudiye: 1.8 g ekstre 5 ml kloroformda çözüldü, çok az silikajel ile karıştırıldı ve 100 g. Kieselgel 60 korngrösse 0.063-0.200 mm (Merck) ile hazırlanmış sütuna döküldü.

Alkaloitlerin elüsyonu için çözücü sistemi olarak önce Kloroform:Metanol (9:1) kullanıldı. Daha sonra Metanol oranı artırılarak devam edildi. Son olarak da sadece Metanol geçirilerek kromatografiye son verildi. 25'er ml.lik toplam 43

fraksiyon alındı. İlk 10 fraksiyon Kloroform: Metanol (9:1) ile alındı. Daha sonra metanol oranı arttırılmaya başlandı. 11-17. fraksiyonlar Kloroform: Metanol (8:2) ile; 18-25. fraksiyonlar Kloroform: Metanol (7:3) ile; 26-39. fraksiyonlar Kloroform: Metanol (6:4) ile ve son fraksiyonlar da sadece metanol ile alındı. İnce Tabaka Kromatografisinde incelendikten sonra benzer fraksiyonlar birleştirildi.

Alınan fraksiyonların miktarları aşağıda gösterilmiştir.

Fraksiyon No	Miktarı (g)	Fraksiyon No	Miktarı (g)
1-2	0.0548	18-20	0.0544
3-4	0.6399	21-22	0.0584
5	0.078	23-25	0.1468
6	0.0599	26-27	0.042
7-9	0.1253	28-30	0.0209
10	0.0321	31-35	0.0818
11	0.036	36-39	0.0659
12-13	0.0515	40-41	0.0351
14	0.015	42	0.0582
15-17	0.0442	43	0.0125

Bu fraksiyonların taşıdığı alkaloitleri ayırmak için preparatif İTK dan yararlanılmıştır. Preparatif İTK da kullanılan çözücü sistemleri, ayrılan alkaloitler ve elde edilen alkaloit miktarının ekstre miktarına oranı aşağıda belirtilmektedir.

Fraksiyon No	Adsorbanın Cinsi	Çözücü Sistemi	Alkaloit	Miktarı (g)
3-4	Al ₂ O ₃ (Aktivitat II)	Heptan:Kloroform: Eter (5:3:2)	Isocorydine	0.2335 (% 12.9)
7-9(A)	Kieselgel 60 F ₂₅₄	Toluen:Aseton: Metanol (7:2:1) + der. Amonyak buharı	Papaverrubine A	0.024 (% 1.32)
7-9(B)	Kieselgel 60 F ₂₅₄	Toluen:Aseton: Metanol (7:2:1) + der. Amonyak buharı	Rhoeagenine	0.0328 (% 1.81)

1994 - Zonguldak, Keltepe:1.151 g ekstre yukarıda anlatıldığı şekilde çalışıldı. 21 tane fraksiyon alındı. İlk 9 fraksiyon Kloroform: Metanol (9:1) ile alındı. Daha sonra metanol oranı arttırılmaya başlandı. 8-11. fraksiyonlar Kloroform: Metanol (8:2) ile; 12-14. fraksiyonlar Kloroform: Metanol (7:3) ile; 15-18. fraksiyonlar Kloroform: Metanol (6:4) ve 19-21. fraksiyonlar ise sadece Metanol ile alındı. Alınan fraksiyonların miktarları aşağıda gösterilmiştir.

Fraksiyon No	Miktarı (g)	Fraksiyon No	Miktarı (g)
1	0.069	10-11	0.0642
2	0.084	12	0.0598
3-4	0.052	13-14	0.0565
5-7	0.1313	15	0.0326
8	0.0594	16-18	0.1229
9	0.073	19-21	0.1984

Bu fraksiyonların taşıdığı alkaloidleri ayırmak için preparatif İTK da kullanılan çözücü sistemleri, ayrılan alkaloidler ve elde edilen alkaloid miktarının ekstre miktarına oranı aşağıda gösterilmektedir.

Fraksiyon No	Adsorbanın Cinsi	Çözücü Sistemi	Alkaloid	Miktarı (g)
3-4	Kieselgel 60 F ₂₅₄	Toluen:Aseton (8:2)	Cheilanthifoline	0.0103 (% 0.89)
5-7	Kieselgel 60 F ₂₅₄	Toluen:Aseton:Metanol (7:2:1)	Isocorydine	0.0638 (% 5.6)
9	Kieselgel 60 F ₂₅₄	Toluen:Aseton:Etanol: Amonyak (45:45:7:3)	Amurensinine	0.021 (% 1.8)

P.RHOEAS TÜRÜNÜN ALKALOİTLERİ

a) Alkaloitlerin Tüketilmesi

1992 yılının Haziran ayında Ordu-Mesudiye'den toplanan ve orta incelikte toz edilmiş materyal genel metodlar bölümünde anlatıldığı şekilde tüketildi, topraküstü kısımlarından tersiyer alkaloit ekstresi elde edildi. Aşağıda çalışılan materyal, elde edilen ekstre miktarı ve yüzdesi tablo halinde verilmiştir.

	Materyal Miktarı (g)	Total Ekstre Miktarı (g)	Yüzde
1992 Ordu-Mesudiye	1050	0.8152	% 0.07

TABLO IV

b) Alkaloitlerin Ayrılması ve Saflaştırılması

0.815 g ekstre kloroformda çözüldü, çok az silikajel ile karıştırıldı ve 40 g Kieselgel 60 korngrosse 0.063-0.200 mm (Merck) ile hazırlanmış sütuna döküldü. Alkaloitlerin elüsyonu için çözücü sistemi olarak önce kloroform, daha sonra artan miktarlarda metanol kullanıldı. Son olarak da sadece metanol geçirilerek kromatografiye son verildi. 25'er ml'lik toplam 24 fraksiyon alındı. İlk 8 fraksiyon Kloroform: Metanol (9:1) ile alındı. Daha sonra metanol oranı arttırılmaya başlandı. 9-13. fraksiyonlar Kloroform: Metanol (8:2) ile; 14-16. fraksiyonlar Kloroform: Metanol (7:3) ile; 17-19. fraksiyonlar Kloroform: Metanol (6:4) ile ve 20-22. fraksiyonlar sadece Metanol ile alındı. İTK da incelendikten sonra benzer fraksiyonlar birleştirildi.

Alınan fraksiyonların miktarları aşağıda gösterilmiştir.

Fraksiyon No	Miktarı (g)	Fraksiyon No	Miktarı (g)
1-3	0.0056	14	0.0448
4	0.065	15	0.0449
5-7	0.029	16	0.0587
8	0.1162	17	0.0366
9	0.039	18	0.0248
10	0.0261	19	0.0393
11-13	0.0233	20-22	0.0538

Bu fraksiyonların taşıdığı alkaloitleri ayırmak için preparatif İTK dan yararlanılmıştır. Preparatif İTK da kullanılan çözücü sistemleri, ayrılan alkaloitler ve elde edilen alkaloit miktarının ekstre miktarına oranı aşağıda belirtilmektedir.

Fraksiyon No	Adsorbanın Cinsi	Çözücü Sistemi	Alkaloit	Miktarı (g)
4	Kieselgel-60 F ₂₅₄	Toluen:Aseton (9:1) + der. Amonyak buharı	Isorhoeadine	0.020 (% 2.45)
5-7 (1)	Kieselgel 60 F ₂₅₄	Toluen:Aseton (9:1)	Papaverrubine A	0.0097 (% 1.19)
5-7 (2)	Kieselgel 60 F ₂₅₄	Toluen:Aseton (9:1)	Rhoeadine	0.003 (% 0.36)

1992 Ordu-Mesudiye'den toplanan *P.commutatum* subsp. *euxinum*'dan elde edilen 1.8 g. ekstreya ait 10. ve daha sonraki fraksiyonlar; 1994 Zonguldak-Keltepe'den toplanan *P.commutatum* subsp. *euxinum*'dan elde edilen 1.151 g. ekstreya ait yine 10. ve daha sonraki fraksiyonlar ve 1992 Ordu-Mesudiye'den toplanan *P.rhoeas*'dan elde edilen 0.815 g. ekstreya ait 8. ve daha sonraki fraksiyonlar Kloroform-Metanol karışımında çok zor çözüldüğü ve İTK da fazla sayıda leke içerdiği görüldüğü için çalışılmadı.

ÇÖZÜCÜ SİSTEMİ													
Alkaloit	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
Isocorydine	0.89	0.66	0.58			0.83					0.96		0.29
Papaverrubine A	0.93	0.76		0.76	0.88		0.52	0.58					
Rhoeagenine	0.64			0.87									
Cheilanthifoline	0.76				0.70				0.35			0.88	
Amurensinine	0.58				0.76					0.56		0.62	
Isorhoeadine							0.54	0.70	0.81				
Rhoeadine		0.75					0.12	0.35					

P.commutatum subsp. *euxinum* ve *P.rhoeas* türlerinden elde edilen
alkaloitlerin İTK daki Rf değerleri

TABLO V

Alkaloit	% 60 lık H₂SO₄ ile verdiği renk	Potasyum iyodoplatinat çözeltisi ile verdiği renk
Isocorydine	-	Koyu eflatun
Papaverrubine A	Eflatun	Eflatun
Rhoeagenine	Açık yeşil	Eflatun
Cheilanthifoline	-	Eflatun
Amurensinine	-	Koyu eflatun
Isorhoeadine	Açık yeşil	Açık kahverengi
Rhoeadine	Açık yeşil	Eflatun

P.commutatum subsp. *euxinum* ve *P.rhoeas* türlerinden elde edilen
alkaloitlerin verdikleri renk reaksiyonları

TABLO VI

APORFİN GRUBU

ISOCORYDINE

E.D.:183°C

[α]D = +100°

Rf Değerleri ve Renk Reaksiyonları (Tablo V ve Tablo VI)

UV Spektrumu (Spektrum 1)

$\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 270 nm, 305 nm

$\lambda_{\text{min}}^{\text{MeOH}}$ 247 nm

IR Spektrumu (Spektrum 2)

$\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 1050, 1140, 1240, 1290, 1320, 1370, 1410, 1460, 1500, 1580, 1590 cm^{-1}

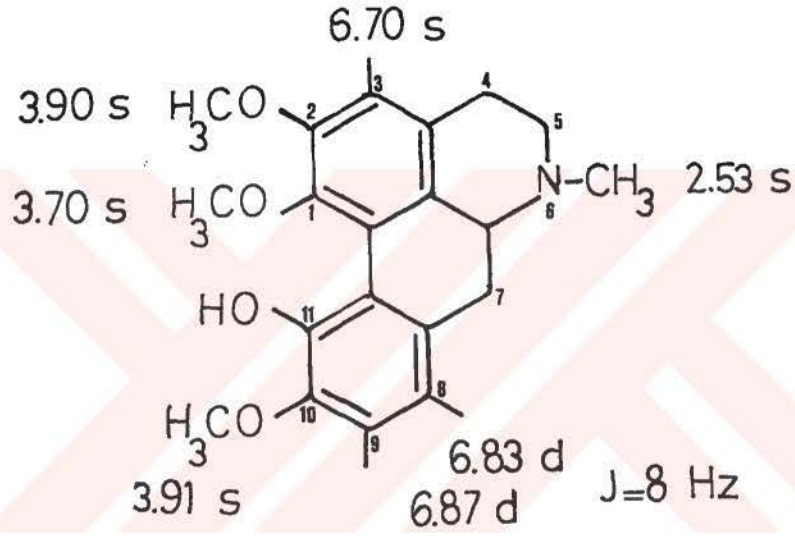
EIMS (Spektrum 3)

m/e 341 (M⁺), 326 (M-15)(%100), 324 (M-17), 310 (M-31)

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃) (Spektrum 4)

δ ppm	2.53 (s)	(N-CH ₃)
	3.70 (s)	(C-1 deki O-CH ₃)
	3.90 (s)	(C-2 deki O-CH ₃)
	3.91 (s)	(C-10 daki O-CH ₃)
	6.70 (s)	(C-3 deki H)
	6.83 (d) ve 6.87 (d)	(J=8 Hz) (C-8 ve C-9 daki 2H)

Alkaloidin İTK daki Rf değerleri ve renk reaksiyonları isocorydine şahit maddesi ile karşılaştırıldığında aralarında bir fark görülmedi.



TETRAHİDROPROTOBERBERİN GRUBU

CHEILANTHIFOLINE

$[\alpha]_D = -22^\circ$

Rf Değerleri ve Renk Reaksiyonları (Tablo V ve Tablo VI)

UV Spektrumu (Spektrum 5)

$\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ 208 nm, 227 nm (sh), 282 nm

$\lambda_{\min}^{\text{MeOH}}$ 256 nm

$\lambda_{\max}^{\text{MeOH+NaOH}}$ 208 nm, 243 nm (sh), 276 nm

$\lambda_{\min}^{\text{MeOH+NaOH}}$ 263 nm

IR Spektrumu (Spektrum 6)

$\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ 2962, 2361, 1740, 1597, 1512, 1463, 1412 cm^{-1}

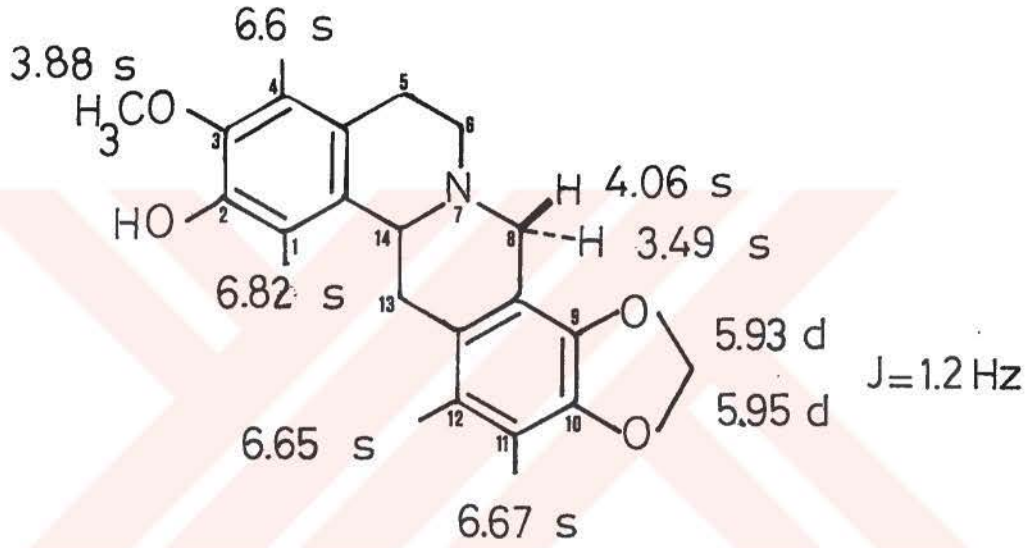
EIMS (Spektrum 7)

m/e 325 (M^+), 295, 221, 176, 148, 127 (% 100)

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3) (Spektrum 8)

δ ppm	3.88 (s)	(C-3 deki O-CH ₃)
	5.93 (d) ve 5.95 (d)	(J=1.2 Hz) (C-9 ve C-10 daki O-CH ₂ -O)
	6.82 (s)	(C-1 deki H)
	6.6 (s)	(C-4 deki H)
	6.67 (s)	(C-11 deki H)
	6.65 (s)	(C-12 deki H)
	4.06 (s) ve 3.49 (s)	(C-8 deki 2H)

Spektral analizlerden elde edilen bulguların literatür verileriyle karşılaştırılması sonucu bu alkaloidin tetrahidroprotoberberin grubundan CHEILANTHIFOLINE olduğu saptandı(58).



ISOPAVIN GRUBU

AMURENSININE

$[\alpha]_D = -10^\circ$

Rf Değerleri ve Renk Reaksiyonları (Tablo V ve Tablo VI)

UV Spektrumu (Spektrum 9)

$\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 220 nm, 292 nm

$\lambda_{\text{min}}^{\text{MeOH}}$ 261 nm

IR Spektrumu (Spektrum 10)

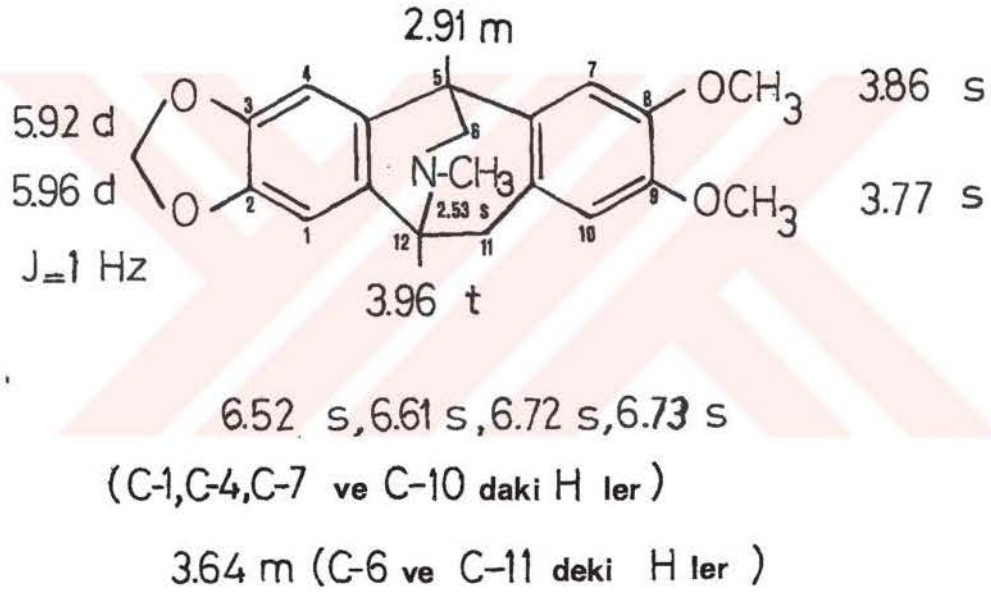
$\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 3014, 2934, 1734, 1662, 1608, 1512, 1482, 1464 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3) (Spektrum 11)

δ ppm	2.53 (s)	(N-CH ₃)
	5.92 (d) ve 5.96 (d)	(J=1 Hz) (C-2 ve C-3 deki O-CH ₂ -O)
	3.86 (s)	(C-8 deki O-CH ₃)
	3.77 (s)	(C-9 daki O-CH ₃)
	6.52 (s), 6.61 (s),	
	6.72 (s), 6.73 (s)	(C-1, C-4, C-7 ve C-10 daki H ler)
	2.91 (m)	(C-5 deki H)
	3.64 (m)	(C-6 ve C-11 deki H ler)
	3.96 (t)	(C-12 deki H)

Spektral analizlerden elde edilen bulgular literatür verileriyle uygunluk göstermektedir(18).

Ayrıca alkaloidin İTK daki Rf değerleri ve renk reaksiyonları amuresinine şahit maddesi ile karşılaştırıldığında aralarında bir fark görülmedi.



RHOEADINE GRUBU

RHOEAGENINE

$[\alpha]_D = +55^\circ$

Rf Değerleri ve Renk Reaksiyonları (Tablo V ve Tablo VI)

UV Spektrumu (Spektrum 12)

$\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 238 nm, 289 nm

$\lambda_{\text{min}}^{\text{MeOH}}$ 230 nm, 261 nm

IR Spektrumu (Spektrum 13)

$\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 3406, 2922, 2852, 1700, 1503, 1488, 1459 cm^{-1}

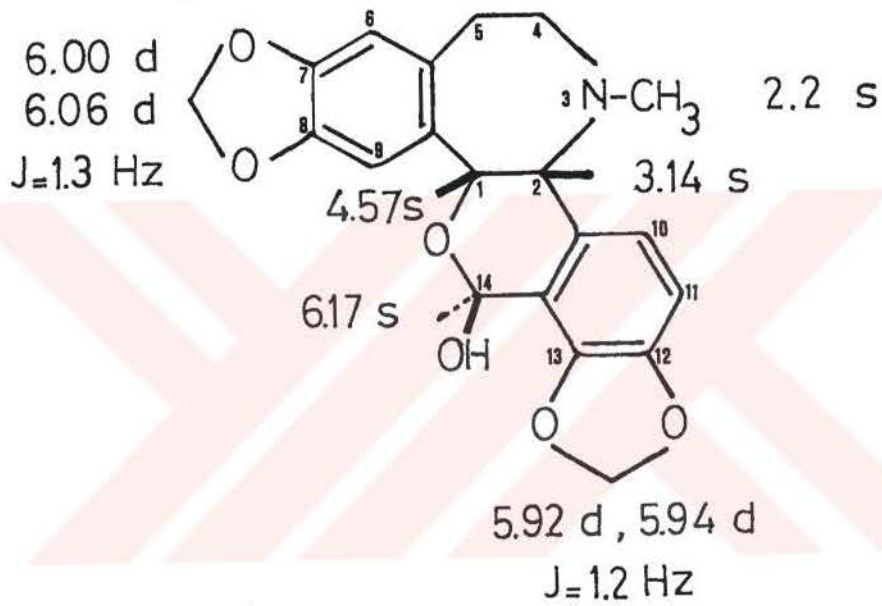
EIMS (Spektrum 14)

m/e 369 (M^+), 206, 192, 177, 163, 149 (% 100)

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3) (Spektrum 15)

δ ppm	2.2 (s)	(N- CH_3)
	6.00 (d) ve 6.06 (d)	($J=1.3$ Hz) (C-7 ve C-8 deki O- CH_2 -O)
	5.92 (d) ve 5.94 (d)	($J=1.2$ Hz) (C-12 ve C-13 deki O- CH_2 -O)
	4.57 (s)	(C-1 deki H)
	3.14 (s)	(C-2 deki H)
	6.72 (s), 6.67 (s),	
	6.65 (s) ve 6.63 (s)	(C-6, C-9, C-10 ve C-11 deki H ler)
	6.17 (s)	(C-14 deki H)

Spektral analizlerden elde edilen bulgular literatür verileriyle uygunluk göstermektedir(30).



6.72 s, 6.67 s, 6.65 s, 6.63 s
(C-9, C-6, C-10 ve C-11 deki H ler)

RHOADİNE

$[\alpha]_D = +152^\circ$

Rf Değerleri ve Renk Reaksiyonları (Tablo V ve Tablo VI)

UV Spektrumu (Spektrum 16)

$\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 239 nm, 289 nm

$\lambda_{\text{min}}^{\text{MeOH}}$ 231 nm, 260 nm

EIMS (Spektrum 17)

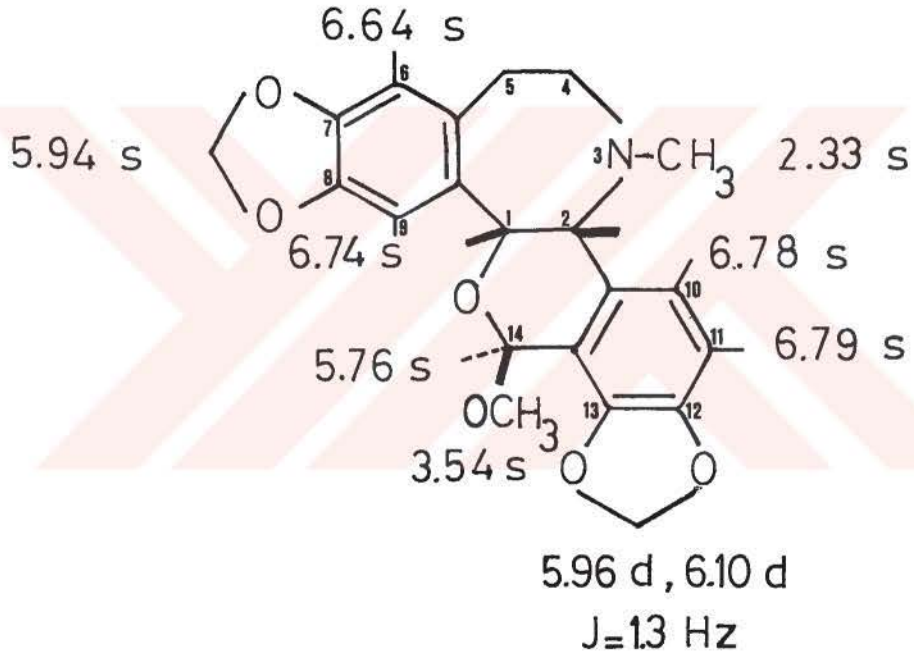
m/e 383 (M^+), (% 100), 368 (M-15), 352 (M-31), 206, 190, 177, 163

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3) (Spektrum 18)

δ ppm	2.33 (s)	(N-CH ₃)
	5.94 (s)	(C-7 ve C-8 deki O-CH ₂ -O)
	5.96 (d) ve 6.10 (d)	(J=1.3 Hz) (C-12 ve C-13 deki O-CH ₂ -O)
	6.64 (s)	(C-6 daki H)
	6.74 (s)	(C-9 daki H)
	6.78 (s) ve 6.79 (s)	(C-10 ve C-11 deki H ler)
	5.76 (s)	(C-14 deki H)
	3.54 (s)	(C-14 deki O-CH ₃)

Spektral analizlerden elde edilen bulgular literatür verileriyle uygunluk göstermektedir(30).

Ayrıca alkaloidin İTK daki Rf değerleri ve renk reaksiyonları rhoeadine şahit maddesi ile karşılaştırıldığında aralarında bir fark görülmedi.



ISORHOEADİNE

$[\alpha]_D = +222^\circ$

Rf Değerleri ve Renk Reaksiyonları (Tablo V ve Tablo VI)

UV Spektrumu (Spektrum 19)

$\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 237 nm (sh), 291 nm

$\lambda_{\text{min}}^{\text{MeOH}}$ 263 nm

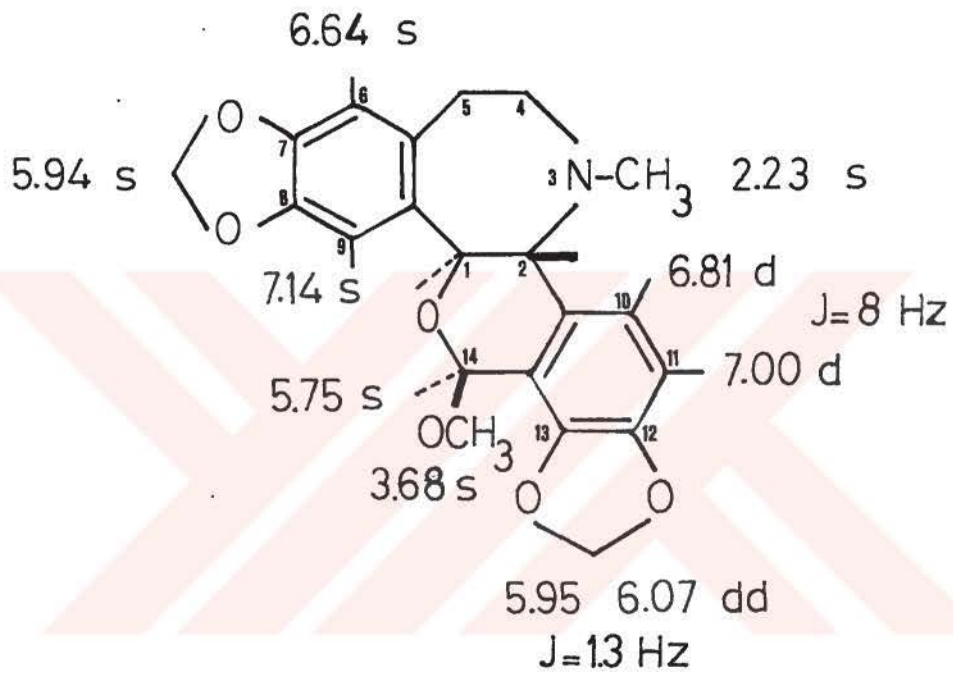
EIMS (Spektrum 20)

m/e 383 (M^+), 368 (M-15), 352 (% 100) (M-31), 206, 190, 177, 163

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3) (Spektrum 21)

δ ppm	2.23 (s)	(N-CH ₃)
	5.94 (s)	(C-7 ve C-8 deki O-CH ₂ -O)
	5.95 ve 6.07 (dd)	(J=1.3 Hz) (C-12 ve C-13 deki O-CH ₂ -O)
	5.17 (d) ve 4.05 (d)	(J=9 Hz) (C-1 ve C-2 deki H ler)
	6.64 (s)	(C-6 daki H)
	7.14 (s)	(C-9 daki H)
	6.81 (d) ve 7.00 (d)	(J=8 Hz) (C-10 ve C-11 deki H ler)
	5.75 (s)	(C-14 deki H)
	3.68 (s)	(C-14 deki O-CH ₃)

Spektral analizlerden elde edilen bulgular literatür verileriyle uygunluk göstermektedir(30).



PAPAVERRUBINE A

$[\alpha]_D = +296^\circ$

Rf Değerleri ve Renk Reaksiyonları (Tablo V ve Tablo VI)

UV Spektrumu (Spektrum 22)

$\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 238 nm, 289 nm

$\lambda_{\text{min}}^{\text{MeOH}}$ 227nm, 259 nm

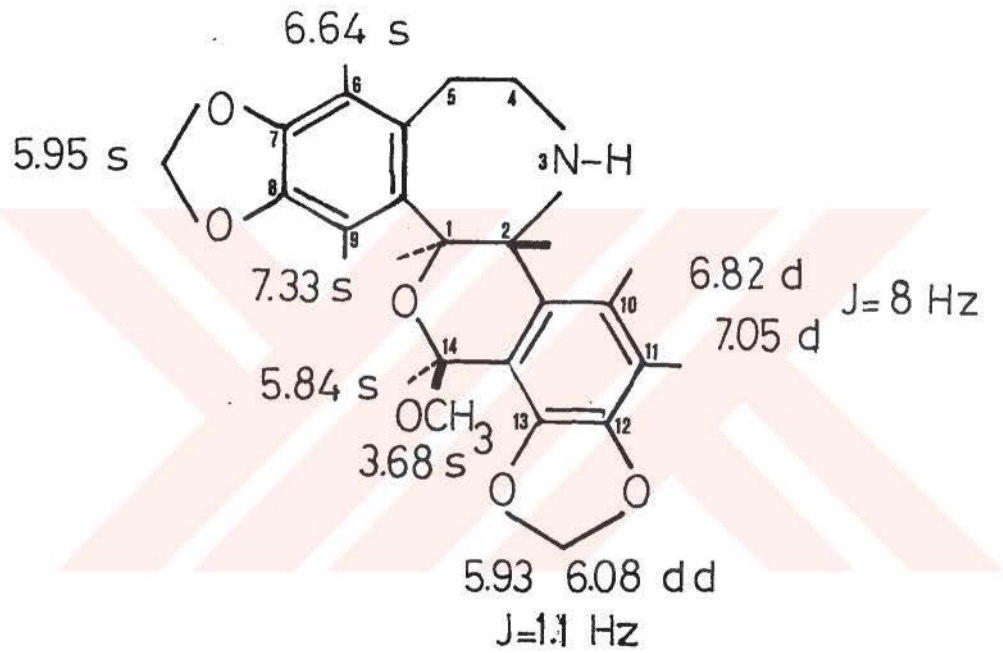
EIMS (Spektrum 23)

m/e 369 (M⁺), 354 (M-15), 338 (M-31) (% 100), 177, 163

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃) (Spektrum 24)

δ ppm	5.95 (s)	(C-7 ve C-8 deki O-CH ₂ -O)
	5.93 ve 6.08 (dd)	(J=1.1 Hz) (C-12 ve C-13 deki O-CH ₂ -O)
	4.71 (d) ve 3.73 (d)	(J=8.8 Hz) (C-1 ve C-2 deki H ler)
	6.64 (s)	(C-6 daki H)
	7.33 (s)	(C-9 daki H)
	6.82 (d) ve 7.05 (d)	(J=8 Hz) (C-10 ve C-11 deki H ler)
	5.84 (s)	(C-14 deki H)
	3.68 (s)	(C-14 deki O-CH ₃)

Spektral analizlerden elde edilen bulgular literatür verileriyle uygunluk göstermektedir(30).



4.71 d , 3.73 d $J=8.8$ Hz
(C-1 ve C-2 deki H ler)

IV- SONUÇ VE TARTIŞMA

Rhoeades seksiyonunda yer alan *P.commutatum* subsp. *euxinum* ve aynı populasyonda yetişen *P.rhoeas* türlerinin alkaloitlerinin araştırılması amacıyla yapılan bu çalışmada Ordu-Mesudiye ve Zonguldak-Keltepe'den toplanan materyal üzerinde çalışılmıştır. *P.commutatum* subsp. *euxinum* endemik bir tür olup daha önce üzerinde yapılmış bir araştırma bulunmamaktadır.

Ordu-Mesudiye (Harçbeli geçidi) den toplanan *P.commutatum* subsp. *euxinum* türünün topraküstü kısımlarından aporfin grubundan isocorydine ve rhoeadin grubundan rhoeagenine ve papaverrubine A; Zonguldak (Keltepe) dan toplanan örnekten ise yine isocorydine, tetrahidroprotoberberin grubundan cheilanthifoline ve bir isopavin alkaloidi olan amurensinine elde edilmiştir (Tablo VII).

Elde edilen alkaloitlerden cheilanthifoline ve amurensinine *Rhoeades* seksiyonundaki bir türden ilk kez bu çalışmada elde edilmiştir. İso-pavin ise seksiyon için yeni bir yapı olarak ortaya konmuştur.

Ordu-Mesudiye'de yetişen *P.rhoeas* türünün ise rhoeadin grubundan üç alkaloidi; rhoeadine, isorhoeadine ve papaverrubine A yı taşıdığı gösterilmiştir (Tablo VII).

Tür	Toplama Yeri	Alkaloit Grubu	Alkaloit
<i>P.commutatum</i> subsp. <i>euxinum</i>	Ordu-Mesudiye (1992)	Aporfin	İsocorydine
		Rhoeadin	Rhoeagenine
			Papaverrubine A
	Zonguldak-Keltepe (1994)	Aporfin	İsocorydine
		Tetrahidroprotoberberin	Cheilanthifoline
		İso-pavin	Amurensinine
<i>P.rhoeas</i>	Ordu-Mesudiye (1992)	Rhoeadin	Rhoeadine
			İsorhoeadine
			Papaverrubine A

TABLO VII

Alkaloitlerin yapısını aydınlatmak için fizikokimyasal metotlardan yararlanılmıştır. Bunlar erime derecesi tayini, spesifik çevirmeleri, $^1\text{H-NMR}$, UV, IR ve kütle spektrumlarıdır.

Rhoeades seksiyonundaki türlerin alkaloitleri üzerinde yapılan çalışmaların çoğunda isocorydine bulunduğu kayıtlıdır(41). Türkiye'de yetişen ve daha önce alkaloitleri araştırılan iki türden *P.lacerum* ve *P.rhopalotheca* den de isocorydine elde edilmiştir(54,57). Bu çalışmada da aynı alkaloidin elde edilmesi isocorydine'in seksiyonu karakterize ettiğini göstermesi açısından önemlidir.

Dünya üzerinde en geniş yayılışa sahip *P.rhoeas* türünün bunun dışında tutulması gereklidir. *P.rhoeas* üzerinde yapılmış çalışmalar incelendiğinde çok çeşitli gruplara ait alkaloitlerin elde edildiği görülmektedir (Tablo I). Bunun nedeni *P.rhoeas*'ın geniş bir yayılış ve değişik kimyasal varyasyonlar göstermesi olarak belirtilebilir. Bu türde en yaygın olan alkaloit grubu rhoeadin grubudur. Türkiye'de farklı bölgeden toplanan aynı tür üzerinde daha önce yapılan çalışmada(26) rhoeadine ana alkaloit olarak elde edilmiştir. Bu çalışmada da *P.rhoeas* türünün rhoeadini ana alkaloit olarak taşıdığı saptanmış, ancak minör alkaloitler olarak isorhoeadine ve papaverrubine A izole edilmiştir. Bu durum da *P.rhoeas*'ın kimyasal ve morfolojik olarak çok değişken olduğunu ve üzerinde çalışılmaya değer bir tür olduğunu göstermektedir.

V- ÖZET

Bu çalışmada *P.commutatum* Fischer & C.Meyer subsp. *euxinum* Kade-reit ve *P.rhoeas* L. türleri alkaloidleri yönünden incelenmiştir.

P.commutatum subsp. *euxinum*, Ordu-Mesudiye ve Zonguldak-Keltepe olmak üzere iki ayrı bölgeden toplanmıştır. *P.rhoeas* ise Ordu-Mesudiye'den, *P.commutatum* subsp. *euxinum* ile aynı popülasyondan toplanmıştır.

Her iki türün de topraküstü kısımlarından tersiyer alkaloid ekstraktları elde edilmiş ve bu alkaloidler sütun kromatografisi ve preparatif ince tabaka kromatog-rafisi ile birbirinden ayrılmış ve saflaştırılmıştır.

Elde edilen alkaloidlerin yapıları erime derecesi, ince tabaka kromatografi-sindeki Rf değerlerinin ve renk reaksiyonlarının şahit maddeler ile karşılaştırılma-sı, spektral değerler (UV, IR, ¹H-NMR ve EIMS) ve literatür verileri ile tayin edil-miştir.

Bu çalışmada, toplanan *P.commutatum* subsp. *euxinum* alkaloidleri yö-nünden ilk defa incelenmiş ve Ordu-Mesudiye bölgesinden toplanan türden isocorydine ana alkaloid olarak, rhoeagenine ve papaverrubine A ise minör alkalo-itler olarak izole edilmiştir. Zonguldak-Keltepe'den toplanan aynı türden de ana al-kaloid olarak isocorydine elde edilmiştir. Fakat minör alkaloidler, cheilanthifoline ve amurensinine, değişik olarak karşımıza çıkmaktadır.

Cheilanthifoline ve amurensinine *Rhoeades* Bernh. seksiyonu için yeni al-kaloidlerdir. Ayrıca amurensinine alkaloidinin dahil olduğu isopavin grubunun da yine bu seksiyon için yeni bir yapı olduğu saptanmıştır.

Son olarak, *P.commutatum* subsp. *euxinum* ile aynı popülasyondan top-lanmış olan *P.rhoeas*'dan rhoeadine, isorhoeadine ve papaverrubine A ana alka-loitler olarak izole edilmiştir.



VI- SUMMARY

In this study, the alkaloids of *Papaver commutatum* Fischer & C.Meyer subsp. *euxinum* Kadereit and *P.rhoeas* L. have been investigated.

P.commutatum subsp. *euxinum* was collected from two different regions, Ordu-Mesudiye and Zonguldak-Keltepe. *P.rhoeas* was collected, from the same population of *P.commutatum* subsp. *euxinum* in Ordu-Mesudiye.

Tertiary alkaloid extracts were prepared from the aerial parts of the two species and these alkaloids were isolated and purified by column and preparative thin layer chromatographies.

The structures of the alkaloids were confirmed by measuring their melting points, comparing their colour reactions and R_f values on thin layer chromatography with authentic samples, spectral datas (UV- IR, ¹H-NMR and EIMS) and literature findings.

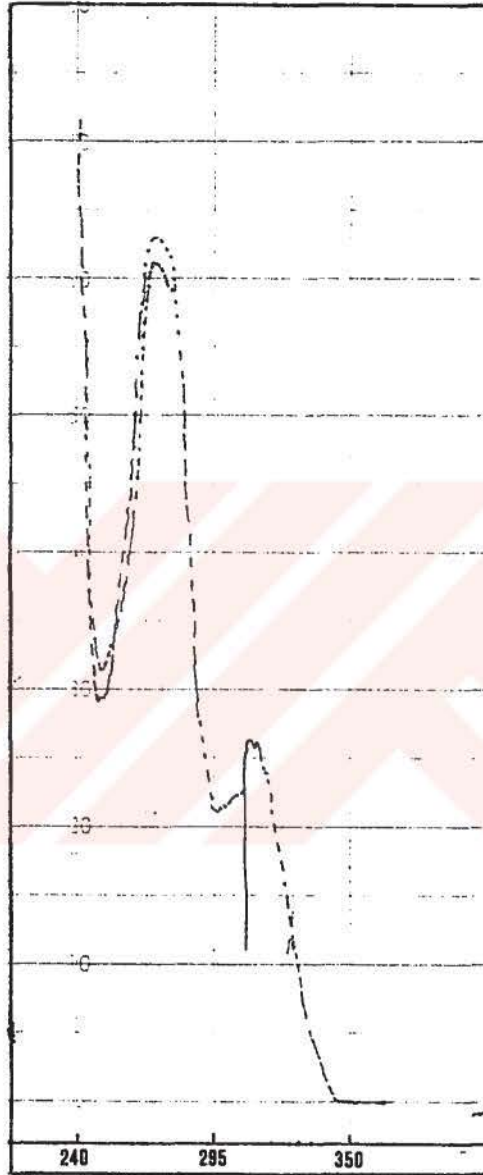
In this study, *P.commutatum* subsp. *euxinum* was investigated for the first time for its alkaloids. Isocorydine was isolated as the major alkaloid and rhoegenine and papaverrubine A were isolated as minor alkaloids from the plant collected from Ordu-Mesudiye region. Isocorydine was also isolated as the major alkaloid from the same plant collected from Zonguldak-Keltepe. But the minor alkaloids cheilanthifoline and amurensinine were different.

Cheilanthifoline and amurensinine are new alkaloids for the section of *Rhoeades* Bernh. Additionally, an isoquinoline alkaloid group isopavin, including amurensinine, is also a new structure for this section.

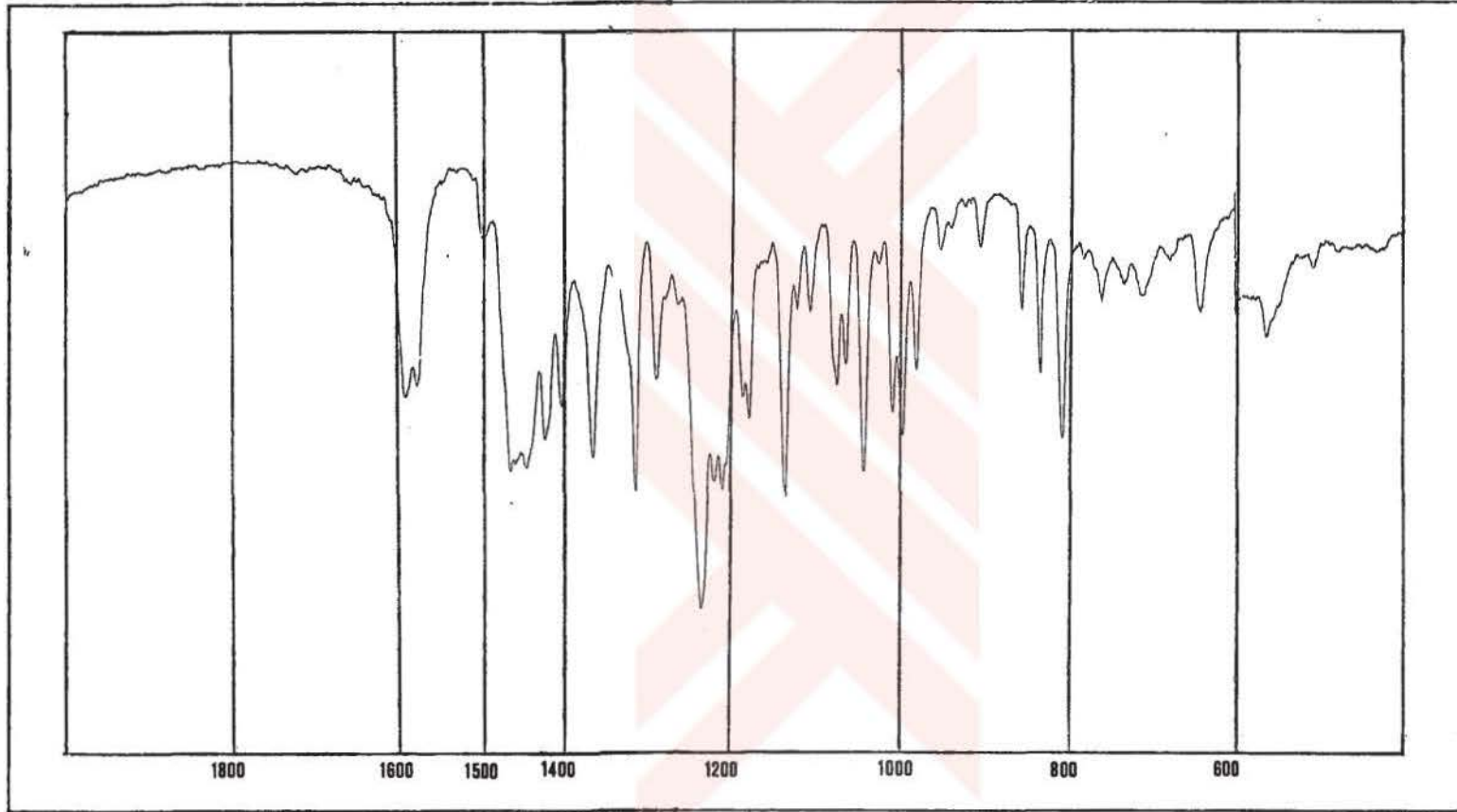
Finally, rhoeadine, isorhoeadine and papaverrubine A were isolated from *P.rhoeas* collected from the same population of *P.commutatum* subsp. *euxinum* as major alkaloids.

VII- ŞEKİLLER

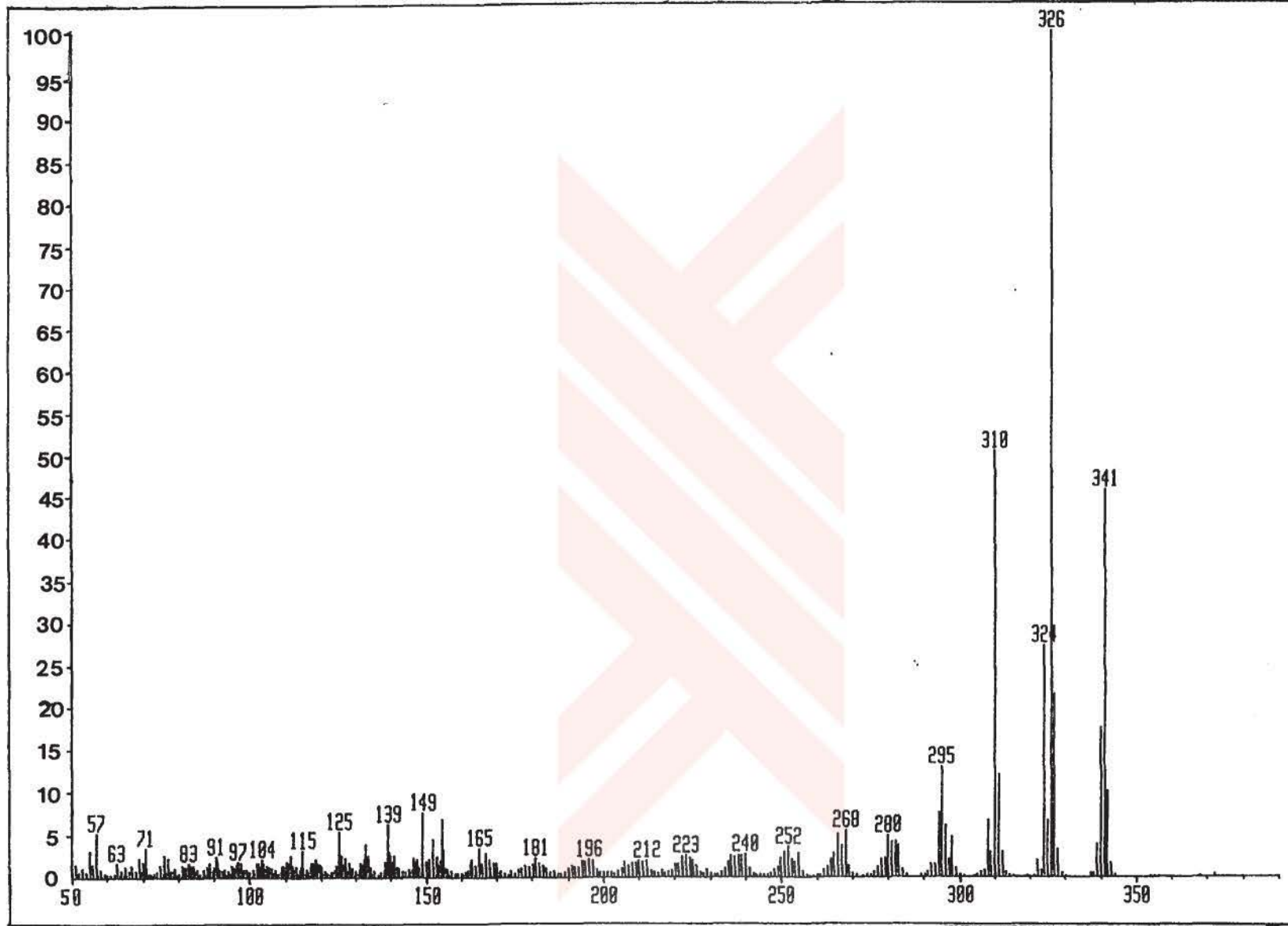
(UV, IR, KÜTLE, ¹H-NMR SPEKTRUMLARI İLE İLGİLİ)



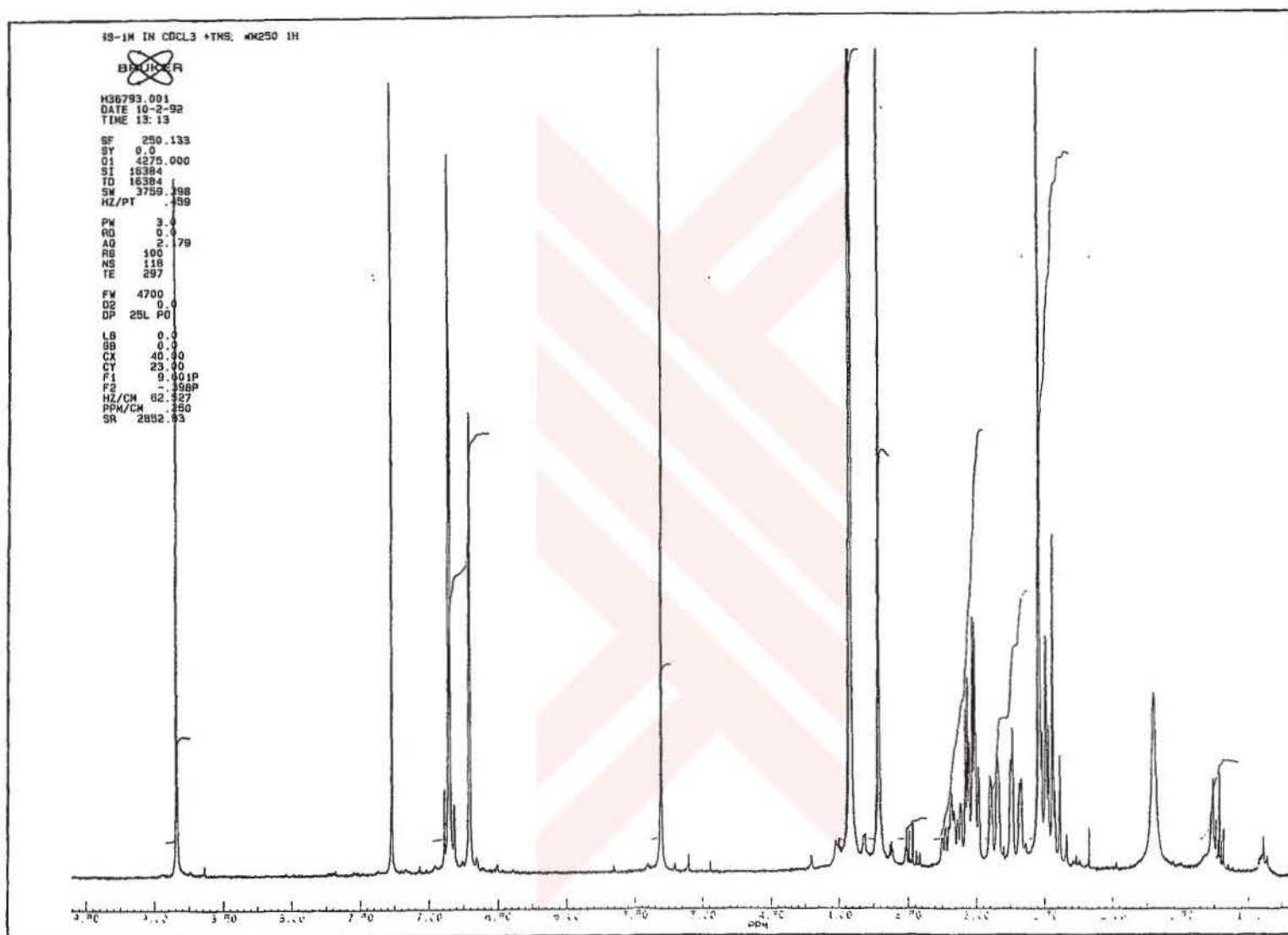
Spektrum 1: Isocorydine'in UV spektrumu



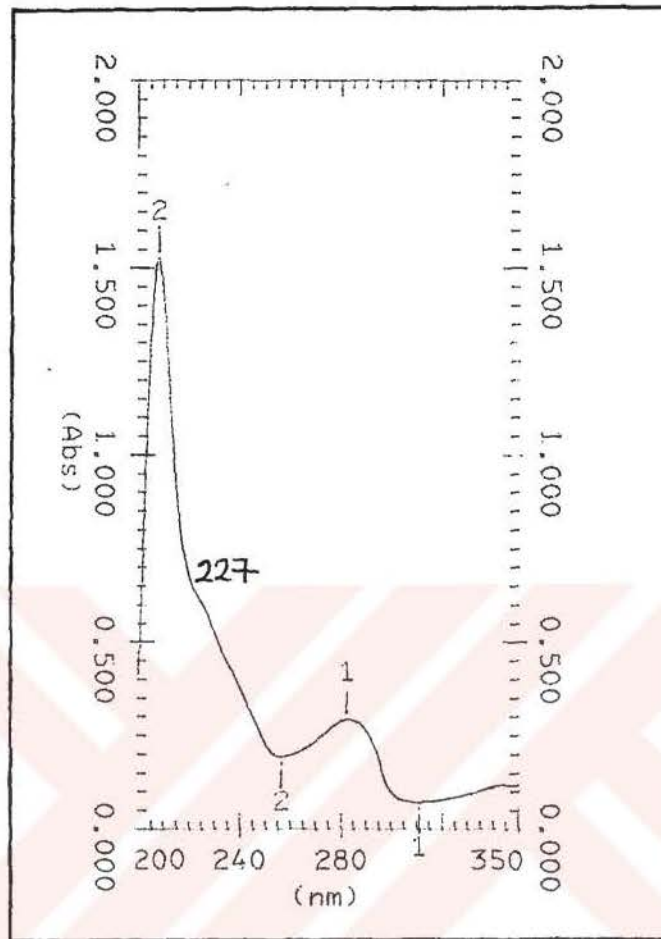
Spektrum 2: Isocorydine'in IR spektrumu



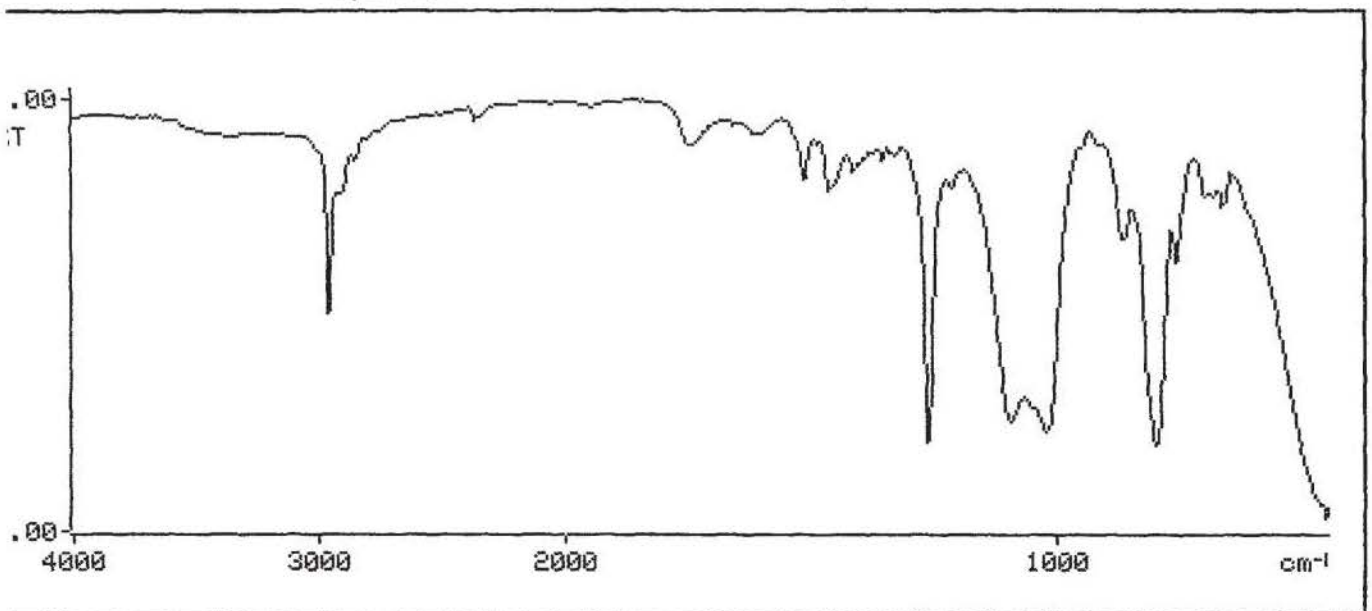
Spektrum 3: Isocorydine'in KÜTLE spektrumu



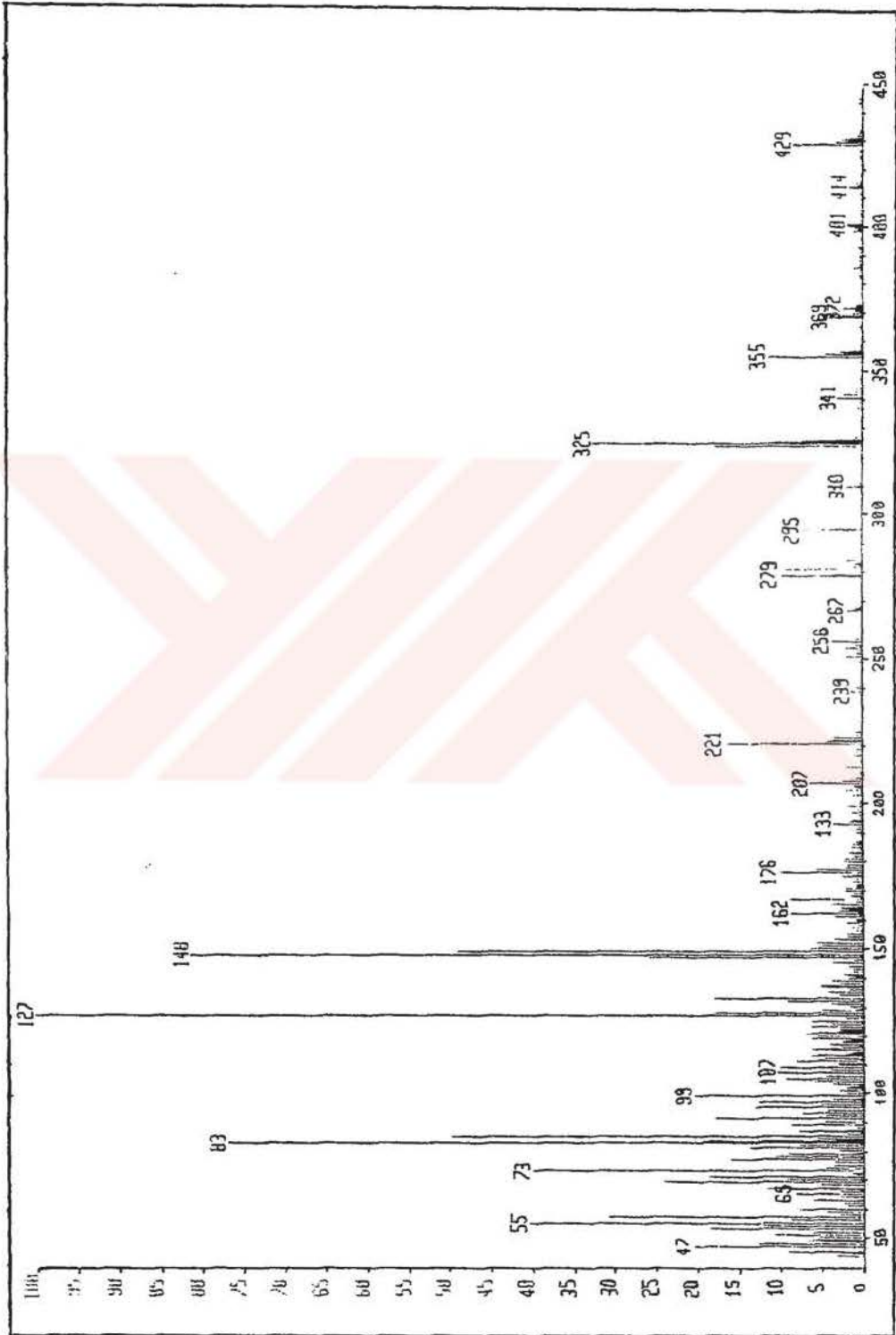
Spektrum 4: Isocorydine'in ^1H -NMR spektrumu



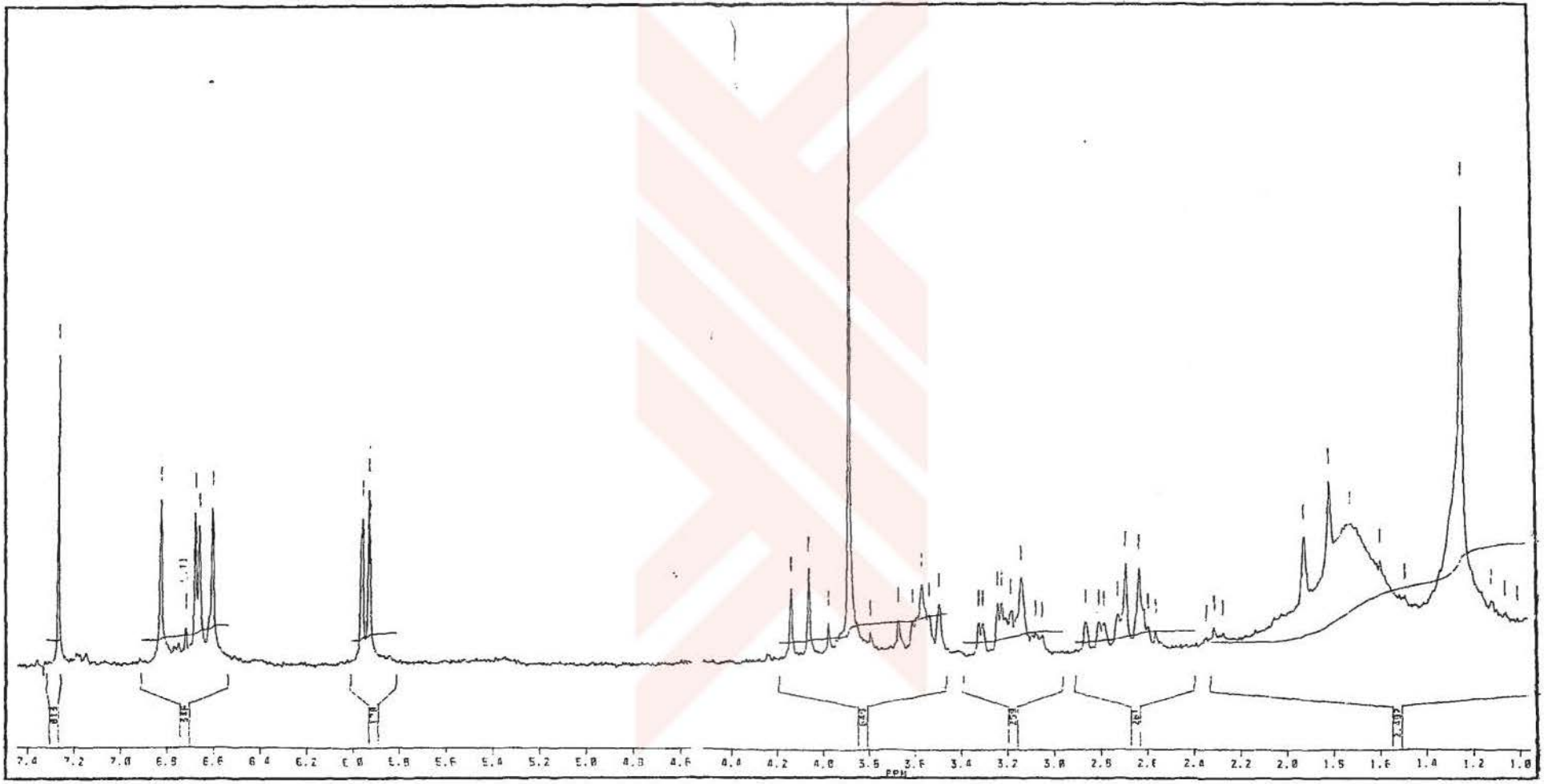
Spektrum 5: Cheilanthifoline'in UV spektrumu



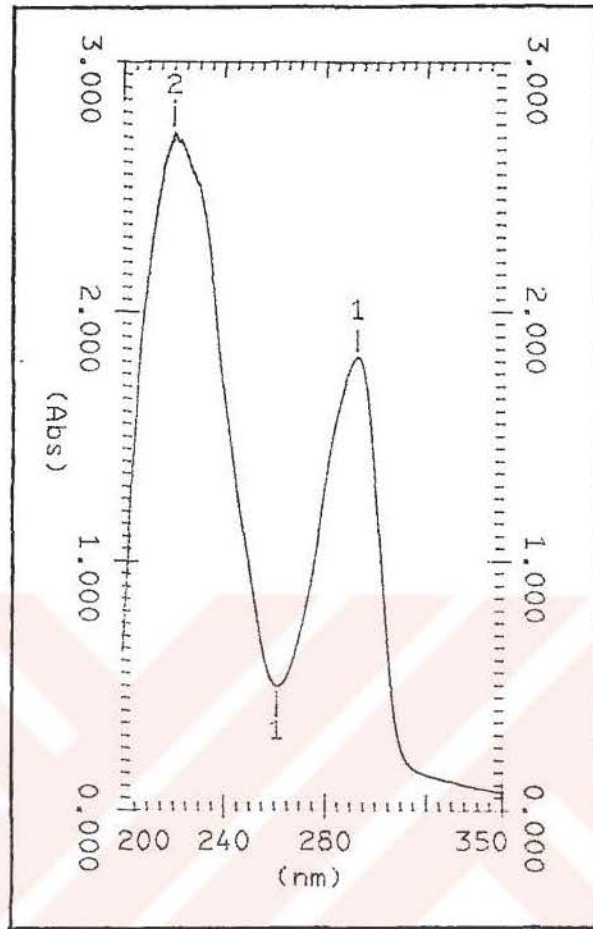
Spektrum 6: Cheilanthifoline'in IR spektrumu



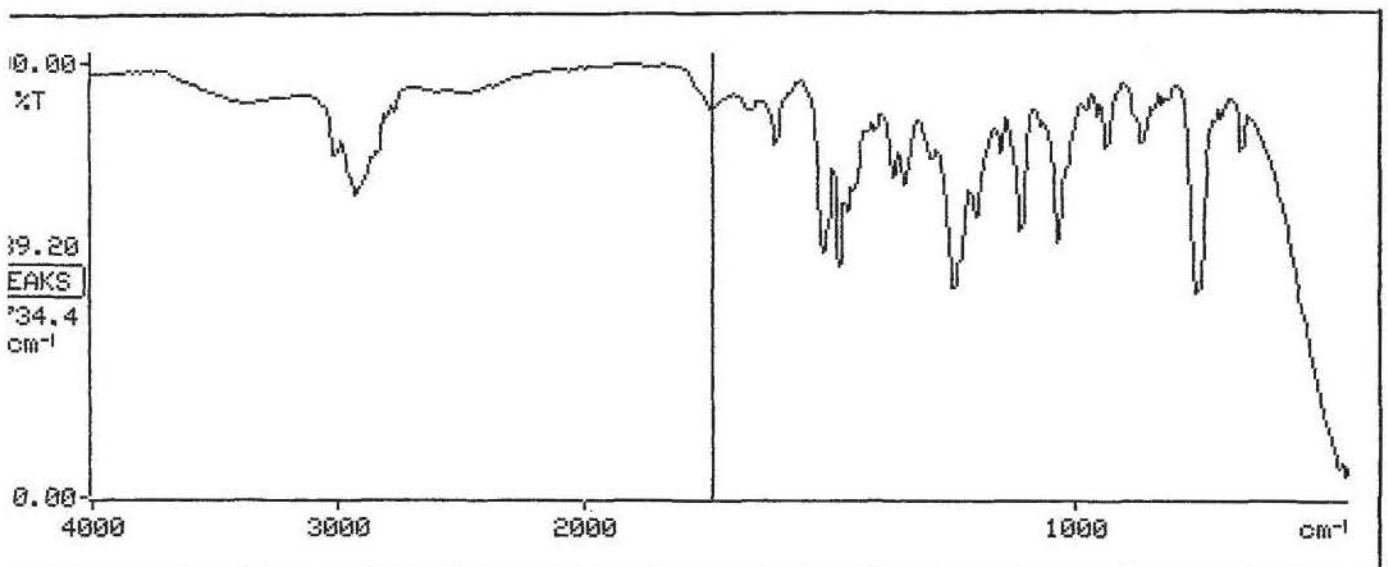
Spektrum 7: Cheilanthifoline'in KÜTLE spektrumu



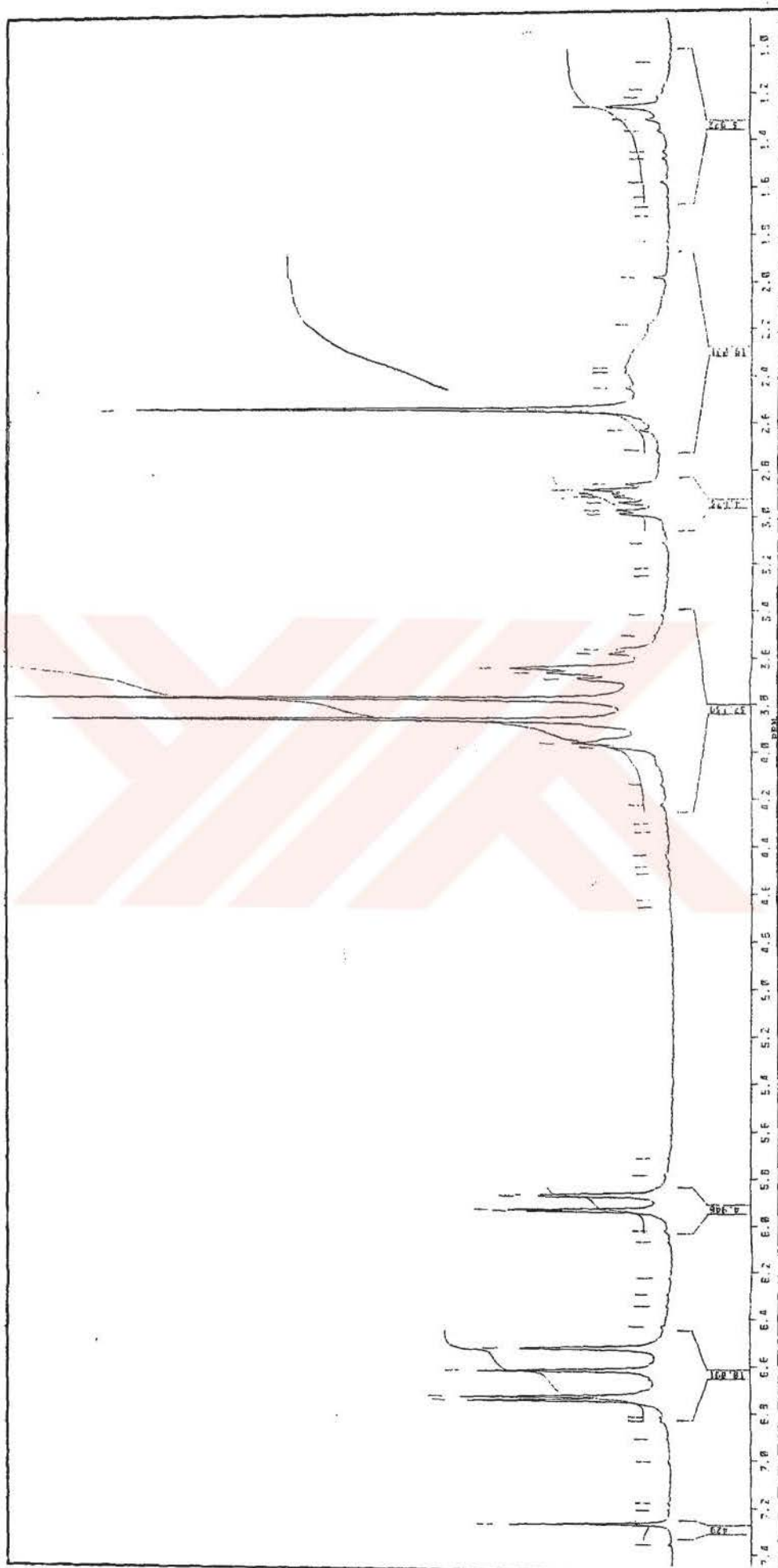
Spektrum 8: Cheilanthifoline'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



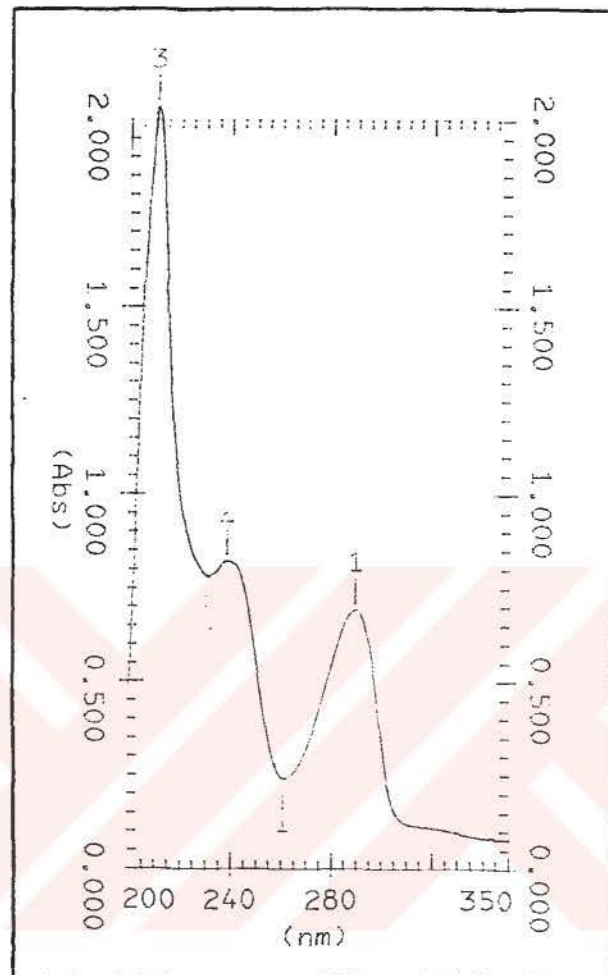
Spektrum 9: Amurensinine'in UV spektrumu



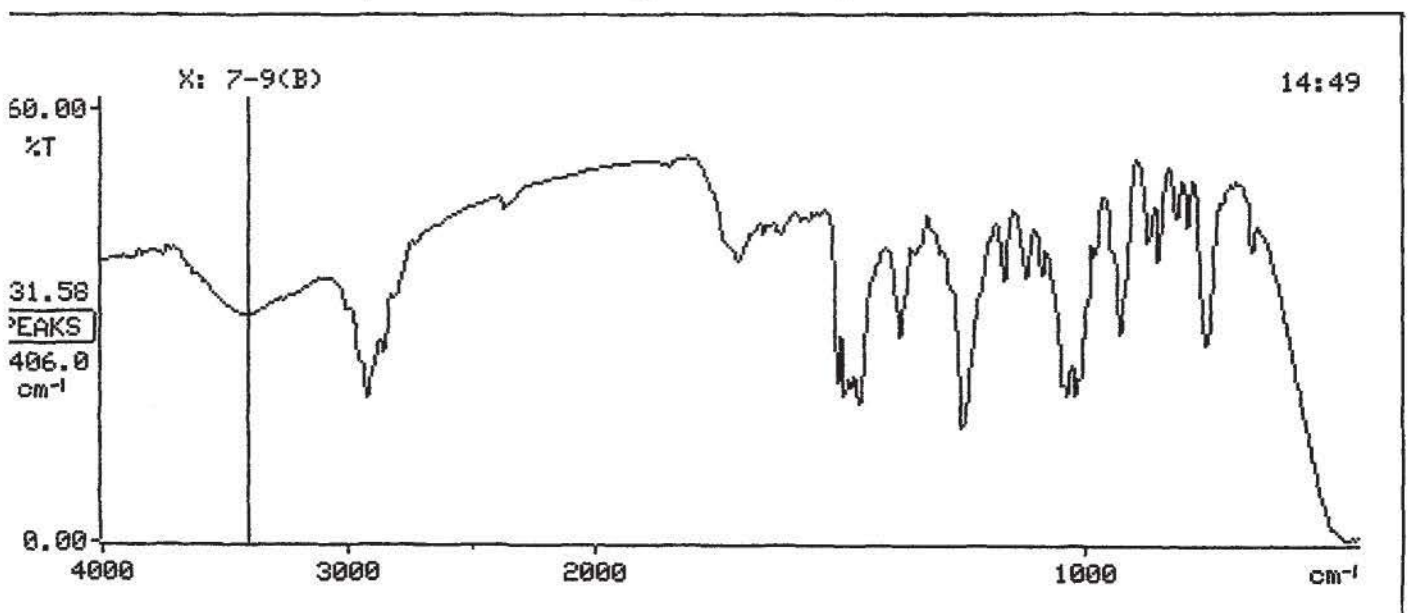
Spektrum 10: Amurensinine'in IR spektrumu



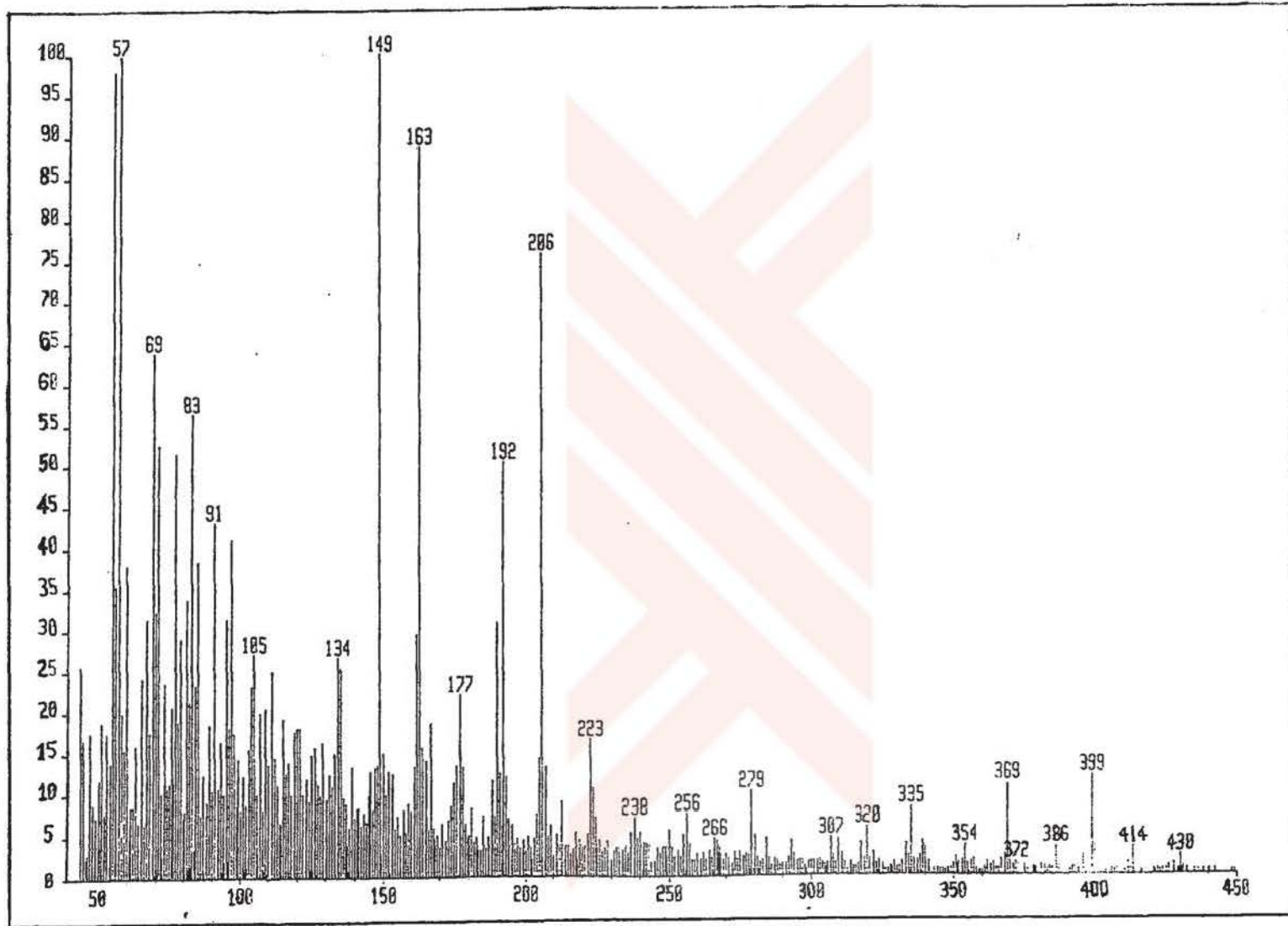
Spektrum 11: Amurensinine in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



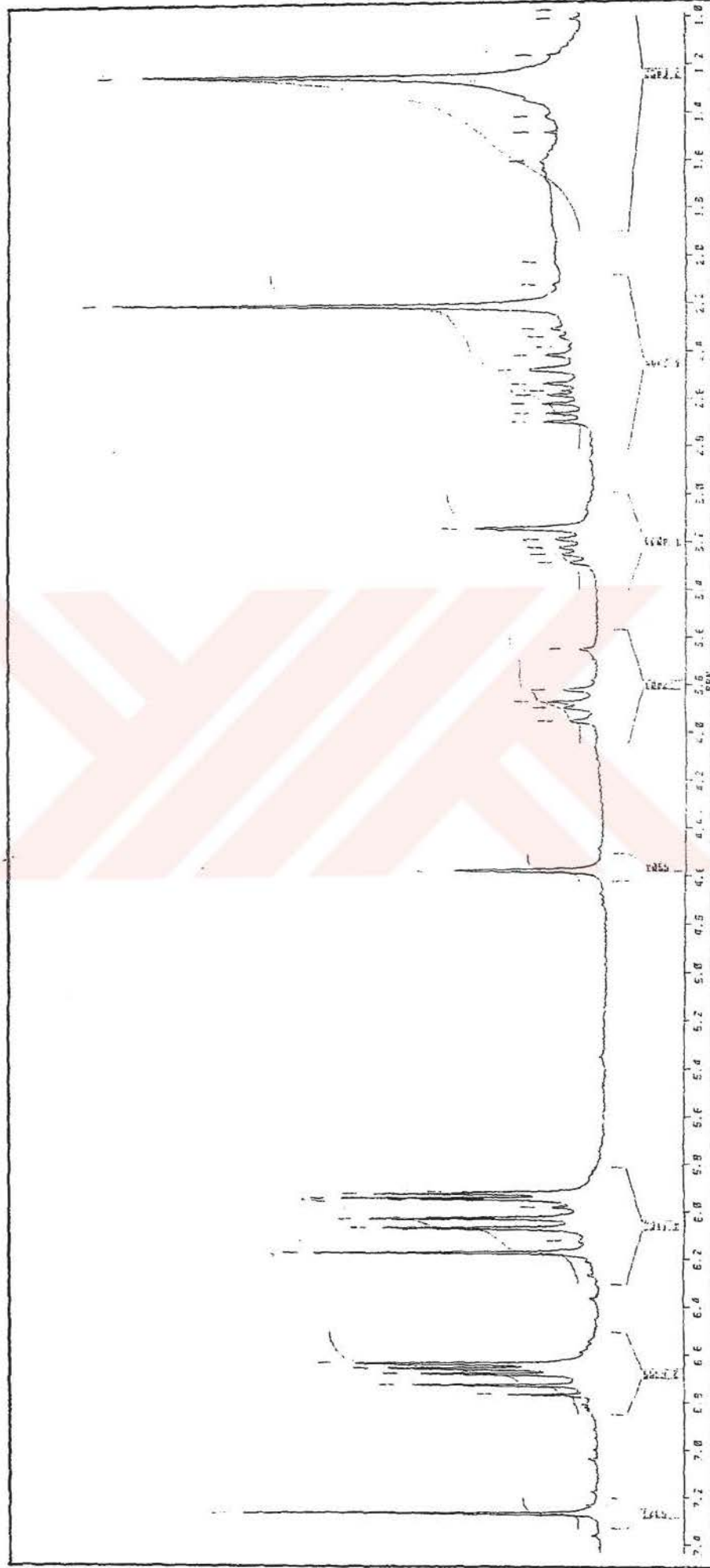
Spektrum 12: Rhoegenine'in UV spektrumu



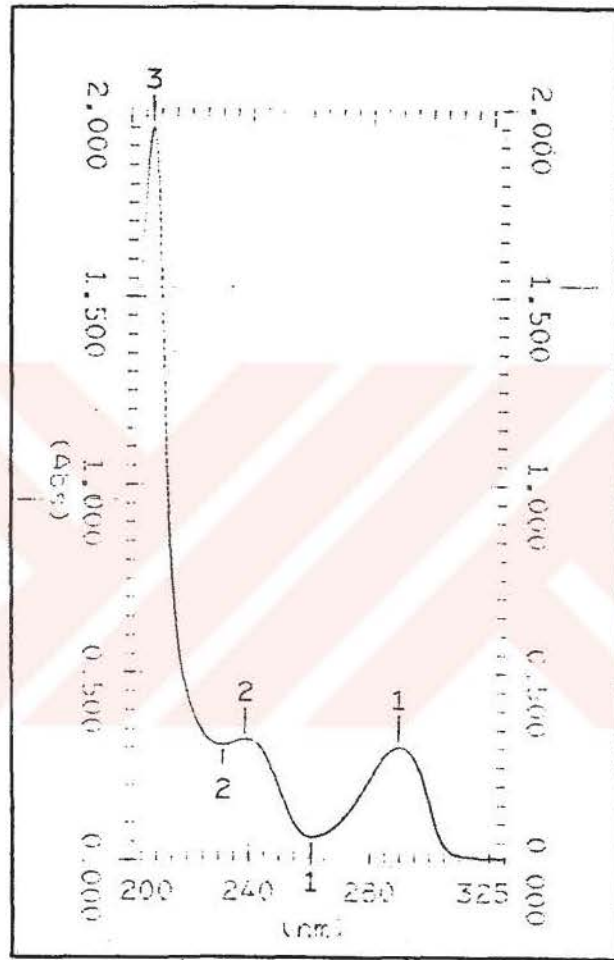
Spektrum 13: Rhoegenine'in IR spektrumu



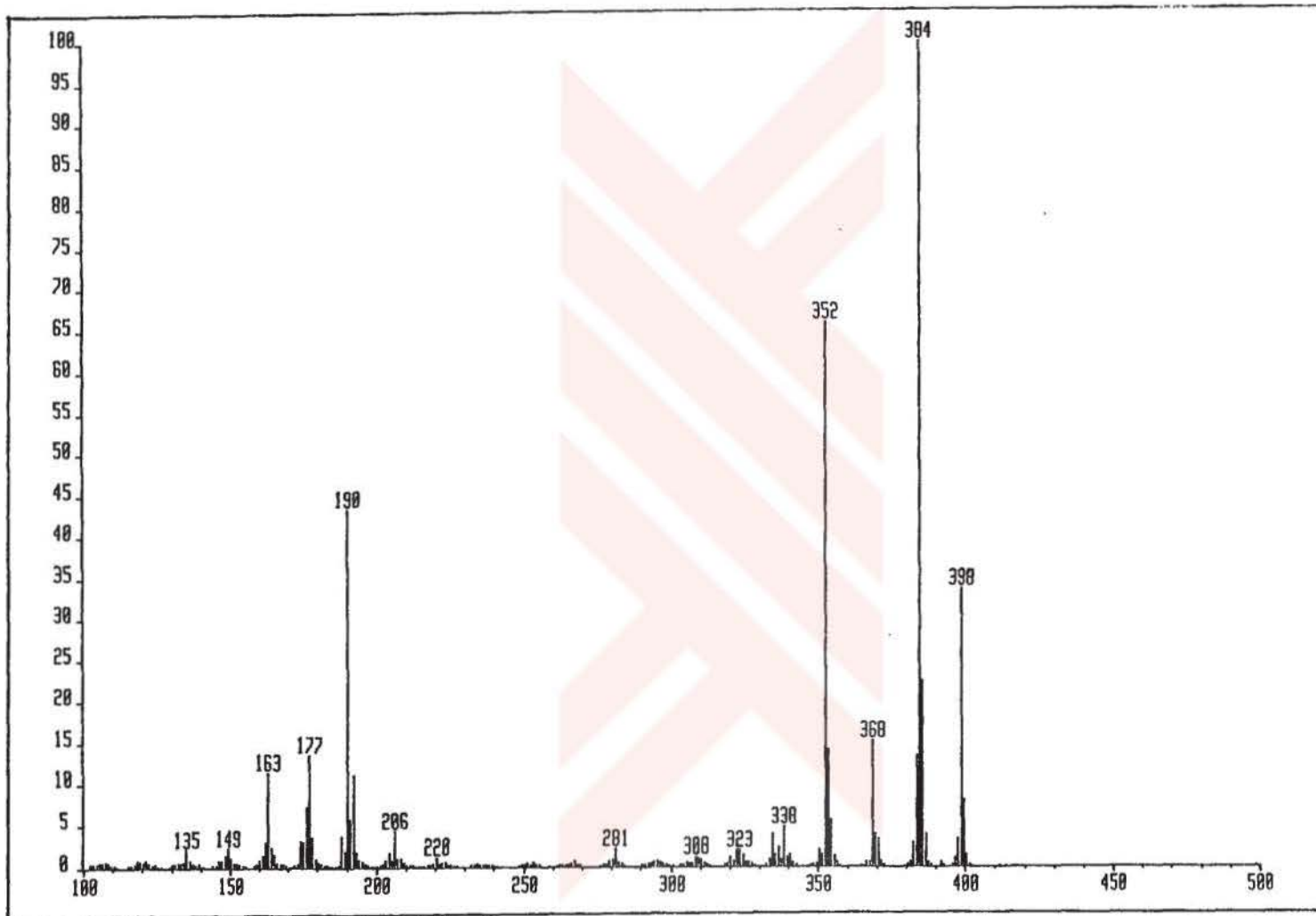
Spektrum 14: Rhoegenine'in KÜTLE spektrumu



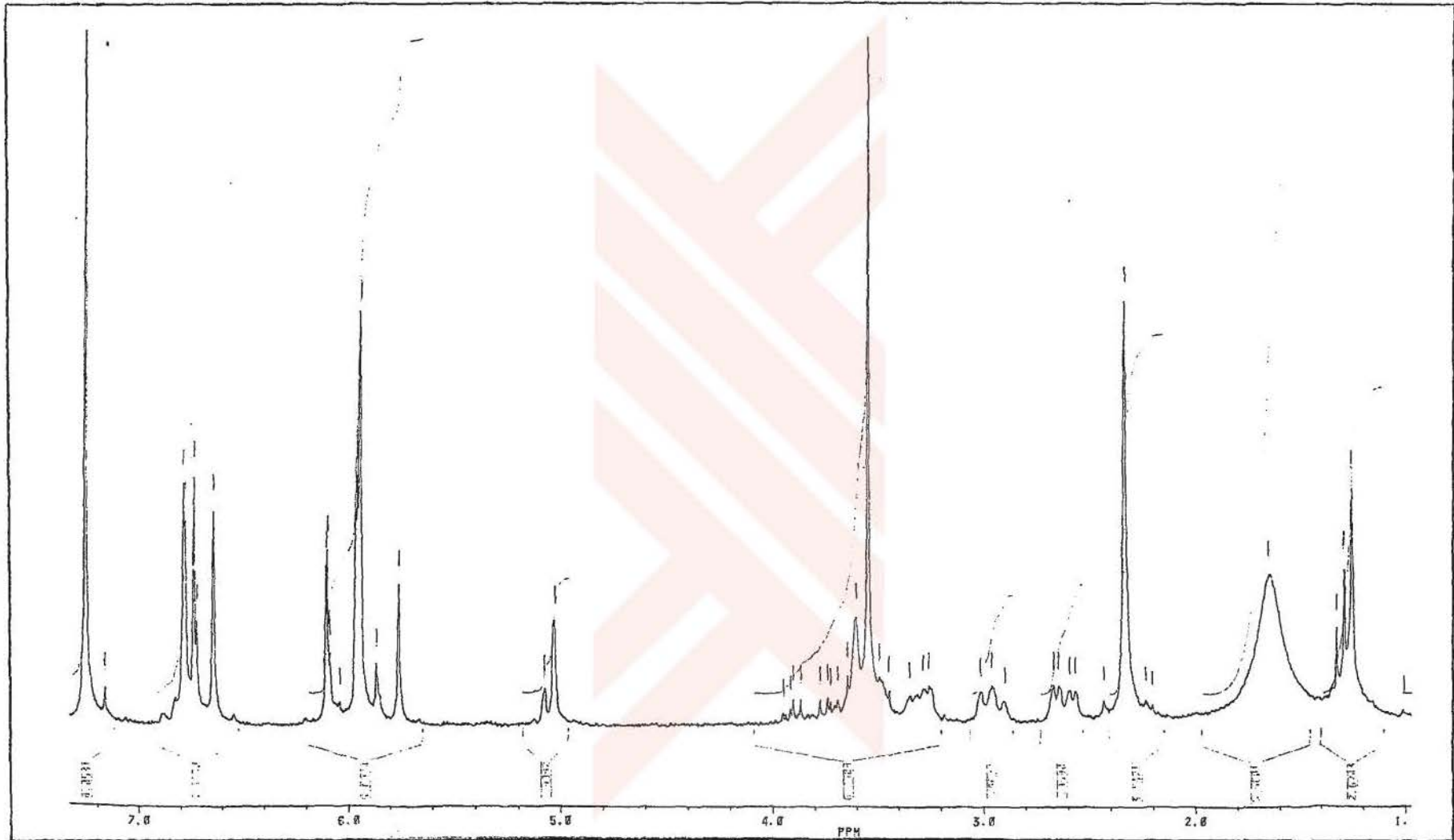
Spektrum 15: Rhoegenine'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



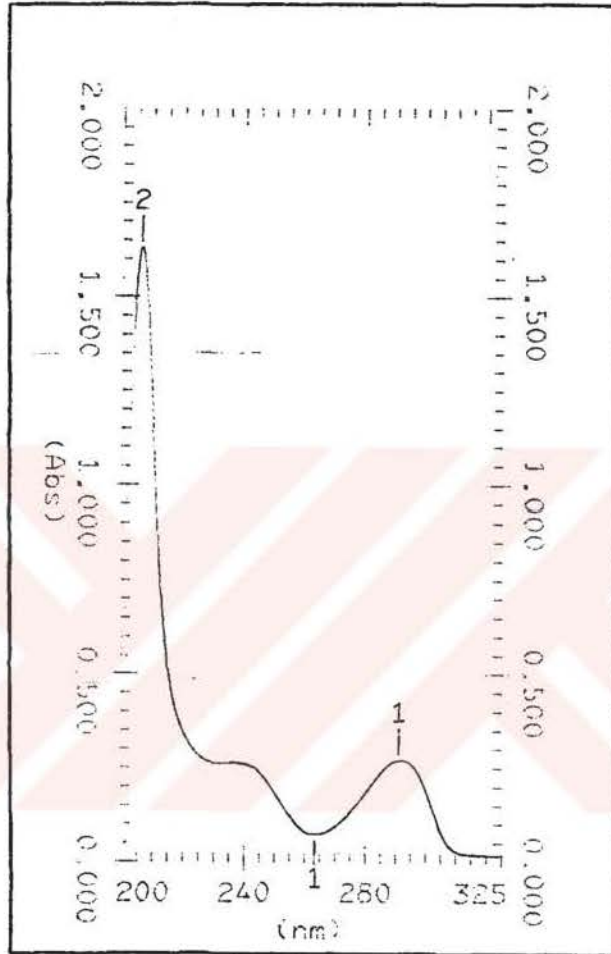
Spektrum 16: Rhoeadine'in UV spektrumu



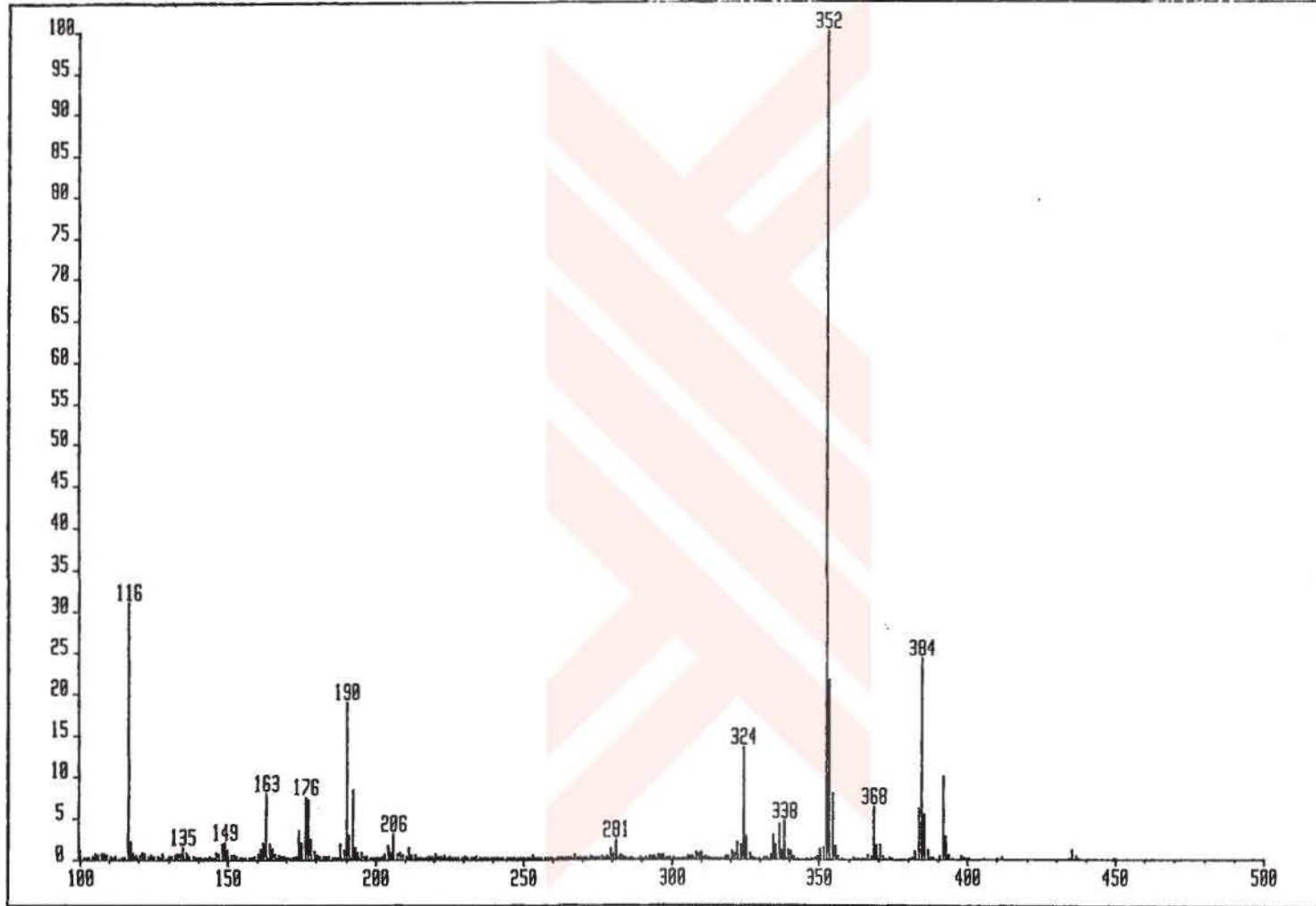
Spektrum 17: Rhoeadine'in KÜTLE spektrumu



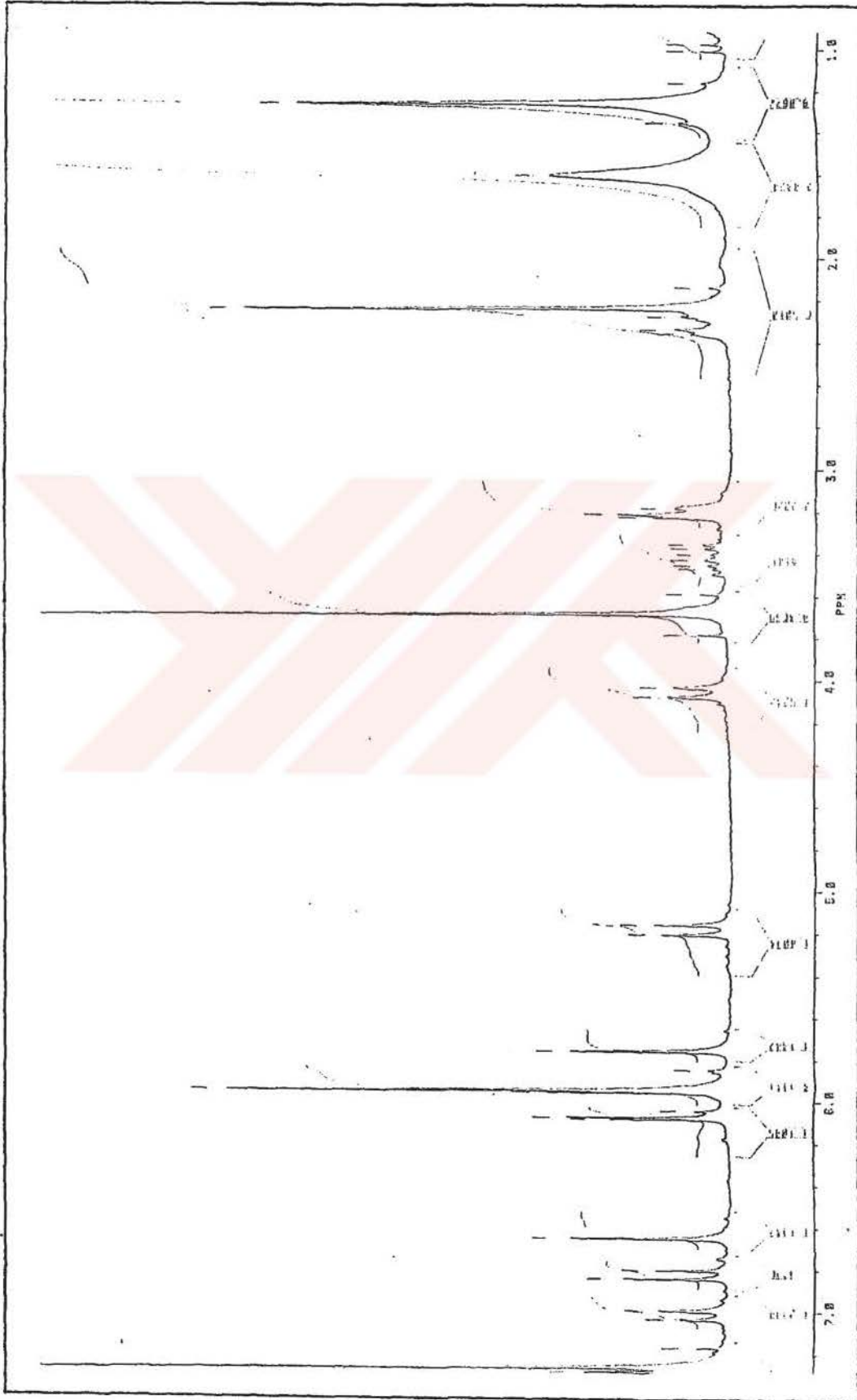
Spektrum 18: Rhoeadine'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



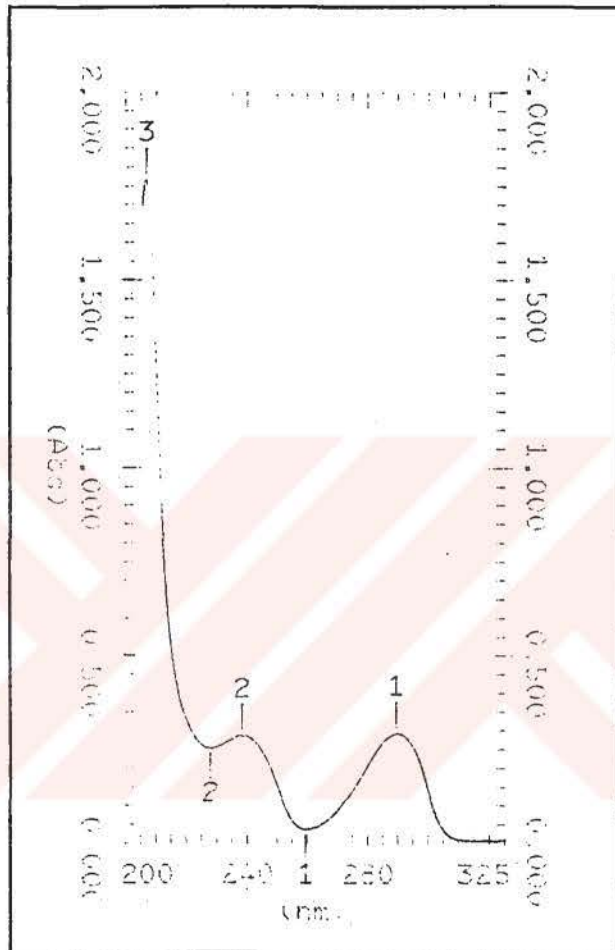
Spektrum 19: Isorhoeadine'in UV spektrumu



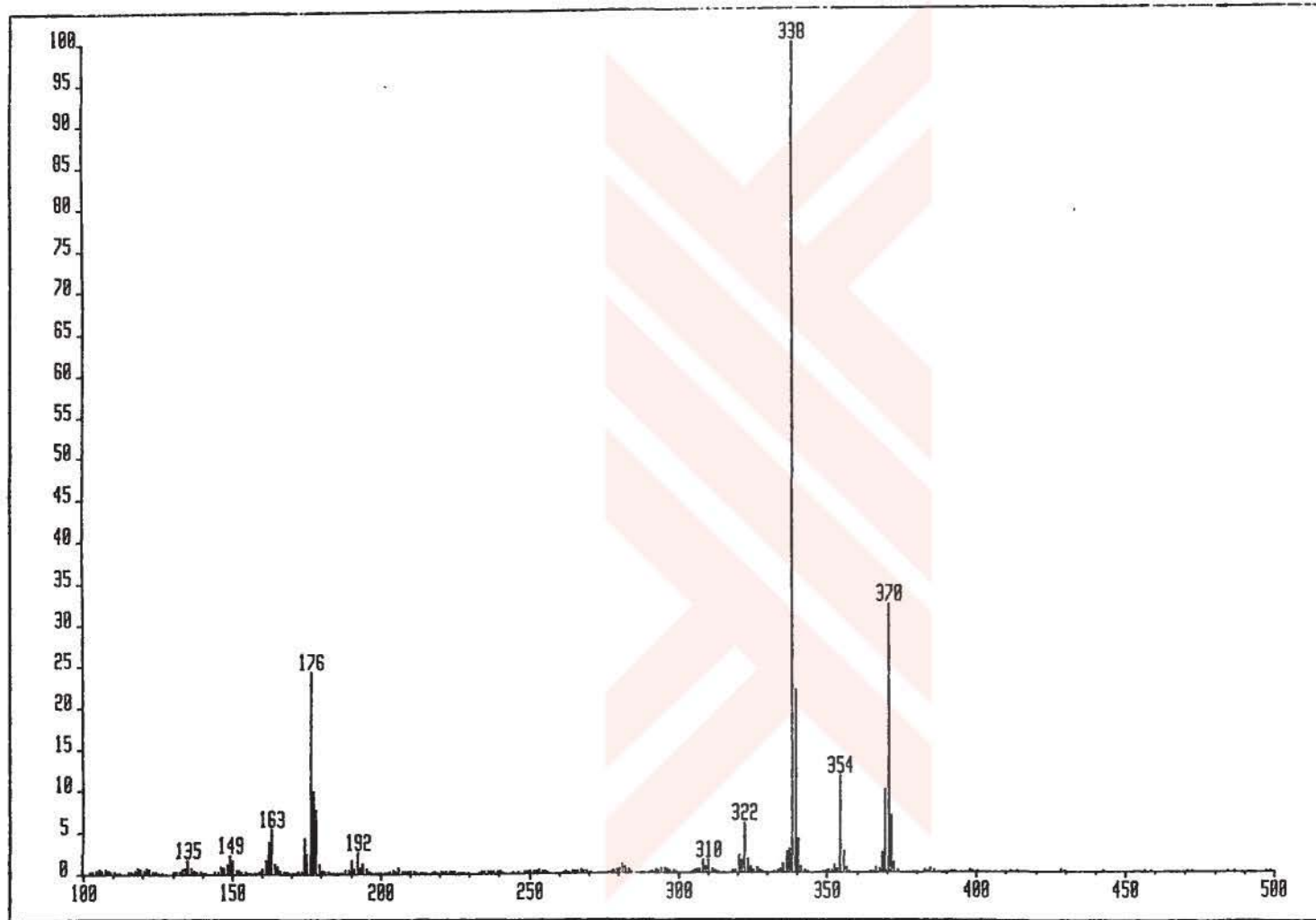
Spektrum 20: Isorhoeadine'in KÜTLE spektrumu



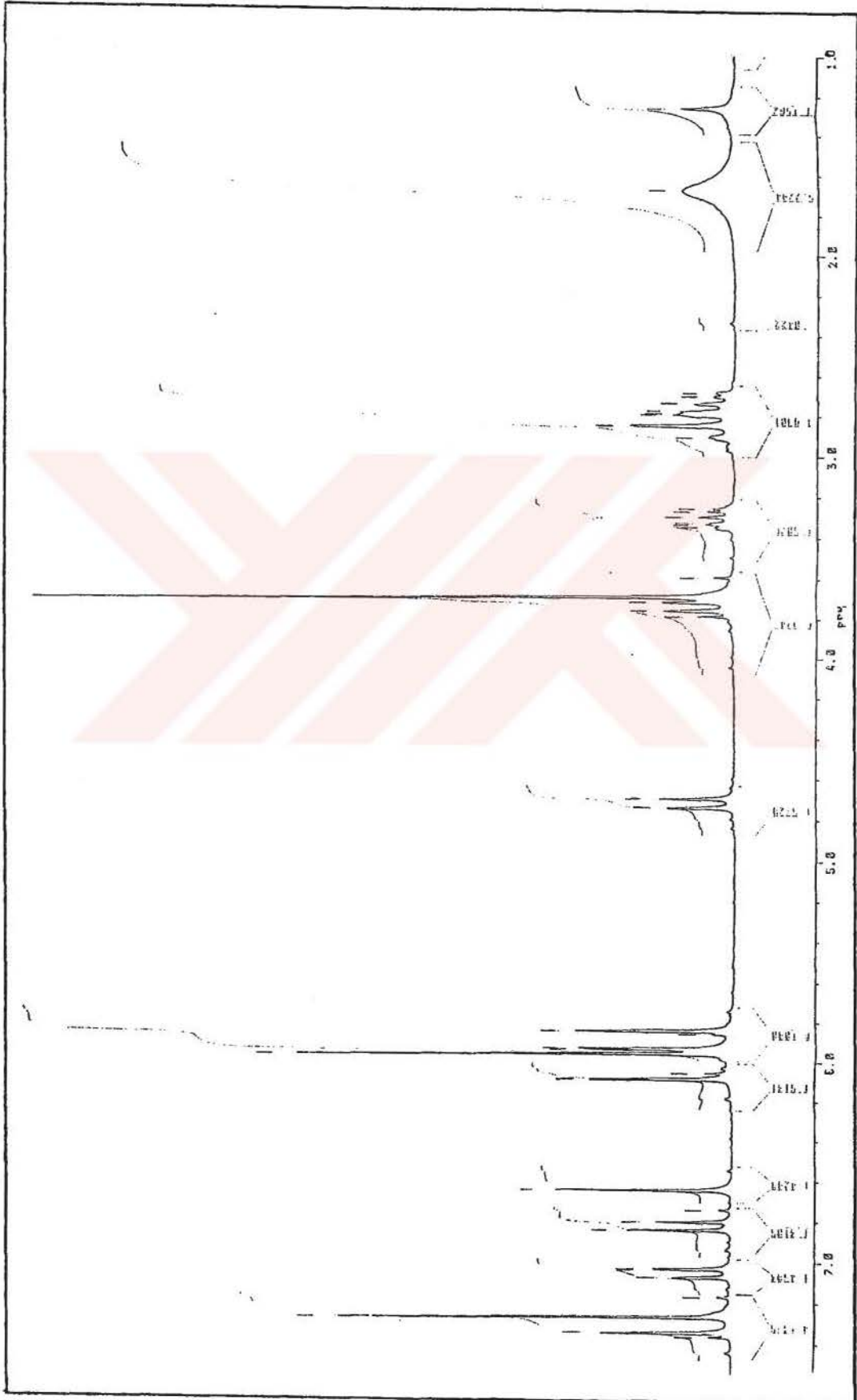
Spektrum 21: Isorhoeadine'in ¹H-NMR spektrumu



Spektrum 22: Papaverrubine A'nin UV spektrumu



Spektrum 23: Papaverrubine A'nın KÜTLE spektrumu



Spektrum 24: Papaverrubine A'nin ¹H-NMR spektrumu

A large, stylized graphic consisting of two overlapping 'X' shapes in a light red color, centered horizontally on the page. The text 'VIII- LITERATÜR' is superimposed on the center of this graphic.

VIII- LITERATÜR

1. Awe,W. (1941) Arch.Pharmaz. 279, 116.
2. Baarschers,W.H., Arndt,R.R., Pachler,K., Weisbach,J.A., Douglas,B. (1964) J. Chem. Soc. C:4778.
3. Barton,D.H.R., Bhakuni,D.S., Chapman,G.M., Kirby,G.V. (1967) ibid. 2134.
4. Baytop,A., Saraçoğlu,M. (1982) "Türkiye'nin Tek Yıllık *Papaver* Türleri", in Baytop,T. (ed.) Türkiye'nin *Papaver* Türleri Üzerinde Araştırmalar, İstanbul Üniv. Yay. No. 3065, Ecz. Fak. Yay. No.34, 28.
5. Bhacuni,D.S., Tevari,S., Dhar,M.M. (1972) Phytochemistry 11, 1819.
6. Boissier,E. (1867) Flora Orientalis 1, 105, Basileae et Genevae.
7. Boissier,E. (1888) Flora Orientalis suppl.23, Basileae et Genevae.
8. Buchanan,M.A., Dicley,E.E. (1960) J. Org. Chem. 25, 1389.
9. Chen,-Y.C., MacLean,D.B. (1968) Can. J. Chem. 46, 2501.
10. Cullen,J. (1965) "*Papaver* L.", in Davis,P.H. (ed.) Flora of Turkey and the East Aegean Islands 1, 213, Edinburgh University Press, Edinburgh.
11. Davis,P.H., Mill,R.R., Tan,K. (eds.) (1988) Flora of Turkey and the East Aegean Islands 10, 24, Edinburgh University Press, Edinburgh.
12. Dolejs,L., Hanus,V., Slavik,J. (1964) Collect. Czech. Chem. Commun. 29, 2479.
13. Egels,W. (1959) Planta Med. 7, 92.
14. El-Masry,S., El-Ghazoly,M.G., Omar,A.A., Khafagy,S.M., Phillipson,J.D. (1981) ibid. 41, 61.

15. Fairbairn,J.W. (1976) *ibid.* 29, 26.
16. Fedde,F. (1909) "*Papaver* L.", in Engler, A. (ed.) *Das Pflanzenreich* 40 (IV, 104), 288, Weinheim.
17. Gasic,O., Preininger,V., Potesilova,H., Bozidan,B. (1974) *Glas. Hem. Drus. Beograd* 39(7-8), 499 [C.A. (1976) 84, 102292 y].
18. Gözler,B. (1987) "Pavine and Isopavine Alkaloids", in Brossi,A. (ed) *The Alkaloids* 31, 317, Academic Press, New York.
19. Guinaudeau,H., Leboeuf,M., Debray,M., Cave,A., Paris,R.R. (1975) *J. Nat. Prod.* 38, 275.
20. Guinaudeau,H., Leboeuf,M., Debray,M., Cave,A., Paris,R.R. (1975) *Planta Med.* 27, 304.
21. Guinaudeau,H., Shamma,M. (1982) *J.Nat.Prod.* 45, 237.
22. Hakim,S.A.E., Mijowic,V., Walker,J. (1961) *Nature* 189, 198.
23. Holubek,J., Strouf,O. (1965-1968) *Spectral Data and Physical Constants of the Alkaloids I-II*, Heyden and Son Ltd, London.
24. Jusiak,L., Soczewinski,E., Waksmundski,A. (1966) *Diss. Pharm. Pharmacol.* 18(5), 479 [C.A.(1967) 67, 36380 w].
25. Kadereit,J.W. (1989) *A Revision of Papaver* L. Section *Rhoeadium* Spach, *Notes RBG Edinb.* 45(2), 225.
26. Kalav,Y.N. (1986) *Papaver rhopalothece* Stapf ve *Papaver rhoeas* L. Türlerinin Alkaloitleri Üzerinde Araştırmalar, İstanbul Üniv. Ecz. Fak. Doktora Tezi.
27. Krane,D.B., Fagbule,O.M., Shamma,M. (1984) *J. Nat. Prod.* 47, 1.

28. Melchior, H. (1964) A. Engler's Syllabus der Pflanzenfamilien, zwölfte Auflage 2, 180, Berlin.
29. Mnatsakanyan, V.A., Manuschakyan, M.A., Mesropyan, H.E. (1961) Dokl. Akad. Nauk. Uz. SSR. 3, 34 [C.A. (1964) 60, 1620 g].
30. Montgomery, C.T., Cassels, K.B., Shamma, M. (1983) J. Nat. Prod. 46, 441.
31. Nemeckova, A., Cross, A.D., Santavy, F. (1967) Naturwiss. 54, 45.
32. Nemeckova, A., Santavy, F. (1962) Collect. Czech. Chem. Commun. 27, 1210 [C.A. (1962) 57, 5974e].
33. Nemeckova, A., Santavy, F., Walterova, D. (1970) *ibid.* 35, 1733.
34. Ohashi, M., Wilson, M.J., Budzikewitz, H., Shamma, M., Slusarchyk, W.A., Djerassi, C. (1963) J. Am. Chem. Soc. 85, 2807.
35. Pfeifer, S. (1962) Pharmazie 17, 298.
36. Pfeifer, S. (1965) *ibid.* 20, 240.
37. Pfeifer, S., Banerjee, S.K. (1965) Arch. Pharmaz. 298, 385.
38. Phillipson, J.D., Gray, A., Askari, A.A.R., Khalil, A.A. (1981) J. Nat. Prod. 44, 296.
39. Phillipson, J.D., Sariyar, G., Baytop, T. (1973) Phytochemistry 12, 2431.
40. Phillipson, J.D., Thomas, O.O., Gray, A., Sariyar, G. (1981) Planta Med. 43, 261.

41. Preininger, V. (1986) "Chemotaxonomy of *Papaveraceae* and *Fumariaceae*", in Brossi, A. (ed.) *The Alkaloids* 29, 1-98, Academic Press, New York.
42. Preininger, V., Simanek, V., Gasic, O., Santavy, F. (1973) *Phytochemistry* 12, 2513.
43. Preininger, V., Vacha, P., Sula, B., Santavy, F. (1962) *Planta Med.* 10, 124.
44. Santavy, F., Maturova, M., Nemeckova, A., Schröter, H.-B., Potesilova, H., Preininger, V. (1960) *ibid.* 8, 167.
45. Saraçoğlu, M. (1982) Türkiye'nin Tek Yıllık *Papaver* L. Türleri Üzerinde Araştırmalar, İstanbul Üniv. Ecz. Fak. Doktora Tezi.
46. Sarıyar, G. (1975) Türkiye'de Yetişen *Macrantha* Seksiyonundaki Bazı *Papaver* Türlerinin Alkaloitleri Üzerinde Araştırmalar, İstanbul Üniv. Ecz. Fak. Doçentlik Tezi.
47. Sarıyar, G. (1976) İstanbul Ecz. Fak. Mec. 12, 171.
48. Sarıyar, G. (1977) *ibid.* 13, 171.
49. Sarıyar, G. (1980) *Planta Med.* 39, 216.
50. Sarıyar, G. (1982) *ibid.* 46, 175.
51. Sarıyar, G. (1983) *Doğa Bilim Dergisi*, Temel Bilim. 7, 93.
52. Sarıyar, G. (1983) *Planta Med.* 49, 43.
53. Sarıyar, G., Baytop, T. (1980) *ibid.* 38, 378.
54. Sarıyar, G., Kalav, Y.N. (1990) *ibid.* 56, 232.

55. Sariyar,G., Öztekin,A. (1980) *Pl. Méd. et Phyto.* 15, 106.
56. Sariyar,G., Phillipson,J.D. (1980) *Phytochemistry* 19, 2189.
57. Sariyar,G., Phillipson,J.D. (1981) *J.Nat.Prod.* 44, 239.
58. Shamma,M. (1972) *The Isoquinoline Alkaloids* 25, 220, 307, Academic Press, New York and London.
59. Slavik,J. (1958) *Chem. Listy* 52, 1057 [C.A. (1959) 53, 1640 h].
60. Slavik,J. (1963) *Collect. Czech. Chem. Commun.* 28, 1738.
61. Slavik,J. (1964) *ibid.* 29, 1314.
62. Slavik,J., Appelt,J., Slavikova,L. (1965) *ibid.* 30, 3691.
63. Slavik,J., Slavikova,L. (1976) *ibid.* 41, 290.
64. Tani,C., Nagakura,N., Hattori,S., Ka,M.T. (1974) *Yakugaku Zasshi* 94(7), 844.