



ΕΘΝΙΚΟ & ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΑΡΜΑΚΟΓΝΩΣΙΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑΣ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ



ΦΥΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ:
***STACHYS TETRAGONA* BOISS. & HELDR.**
LAMIACEAE

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ, ΑΝΑΠΤΥΞΗ, ΠΑΡΑΓΩΓΗ & ΕΛΕΓΧΟΣ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ ΑΦΟΥΞΕΝΙΔΗ
ΦΑΡΜΑΚΟΠΟΙΟΣ

ΑΘΗΝΑ
2012

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Δρ. Ελένη Σκαλτσά, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

Μέλη τριμελούς εξεταστικής επιτροπής

Δρ. Αλέξιος Λέανδρος Σκαλτσούνης, Καθηγητής

Δρ. Ιωάννα Χήνου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

Δρ. Ελένη Σκαλτσά, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ θερμώς την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Ελένη Σκαλτσά, για την επιλογή του θέματος και τη συνεχή επιμέλεια και καθοδήγηση, που μου παρείχε ως επιβλέπουσα καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας και τη συμμετοχή της στη συλλογή του φυτικού υλικού.

Ευχαριστώ την τριμελή εξεταστική επιτροπή του Τομέα Φαρμακογνωσίας & Χημείας Φυσικών Προϊόντων, Καθηγητή κ. Αλέξιο-Λέανδρο Σκαλτσούνη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Ιωάννα Χήνου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Ελένη Σκαλτσά.

Ευχαριστώ θερμώς τον Επίκουρο Καθηγητή, Δρ. Θεοφάνη Κωνσταντινίδη (Τομέας Οικολογίας & Ταξινομικής, Τμήμα Βιολογίας, ΕΚΠΑ) για την συλλογή & ταυτοποίηση του φυτικού υλικού, καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια στην βιβλιογραφική αναζήτηση των βοτανικών δεδομένων, χωρίς την οποία δεν θα ήταν δυνατή η χημειοταξινομική μελέτη του γένους.

Ευχαριστώ θερμώς τον Λέκτορα Δρ. Παναγιώτη Τρίγκα (Τομέας Βιολογίας Φυτών, Τμήμα Γεωπονικής Βιοτεχνολογίας, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών) για την παραχώρηση του φωτογραφικού υλικού.

Ευχαριστώ ιδιαιτέρως την υποψήφια διδάκτορα κ. Tanja Milosević-Υφαντή για τη λήψη φασμάτων Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού, την βοήθεια και την συμπαράστασή της.

Ευχαριστώ θερμώς την διδάκτορα κ. Αικατερίνη Αργυροπούλου για τη λήψη φασμάτων Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού.

Επίσης, ευχαριστώ και όλους τους συναδέλφους, που εργάστηκαν μαζί μου στο εργαστήριο για το ευχάριστο & φιλικό περιβάλλον.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου για την στήριξή της.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ		Σελ.
A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ		
A.1. Δρογοβοτανική		5
A.2. Δρογοετυμολογία – Δρογοϊστορία		6
A.3. Δρογοφαρμακολογία		7
A.4. Δρογοχημεία		9
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ		
B.1. Τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν		23
B.2. Εκχύλιση της δρόγης		26
B.3. Χρωματογραφικός διαχωρισμός		27
Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ		
Γ.Ι. ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ		
Γ.Ι.1. Φλαβονοειδή		
Ουσία 1: ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης		33
Ουσία 2: ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)]-6''-O-ακετυλο-β-D-γλυκοπυρανοσίδης		38
Ουσία 3: καιμπφερόλη		41
Γ.Ι.2. Φαινολικά οξέα		
Ουσία 4: <i>E</i> -καφεϊκό οξύ		44
Γ.Ι.3. Φαινολοιθιθανοειδείς γλυκοσίδες		
Ουσία 5: ακτεοσίδης		47
Ουσία 6: λευκοσεπτοσίδης A		50
Ουσία 7: φορσυθοσίδης B		53
Ουσία 8: σταχυσοσίδης D		56
Ουσία 9: λαμιοφλομισίδης A		62
Ουσία 10: μπετονιοσίδης F		64
Γ.Ι.4. Λιγνάνια		
Ουσία 11: (7 <i>S</i> , 8 <i>R</i>)-ουρολιγνοσίδης		70

Γ.Π. ΤΕΡΠΕΝΙΑ	
Γ.Π.1. Ιριδοειδή	
Ουσία 12: 8-ακετυλο-αρπαγίδης	76
Ουσία 13: 5-Ο-β-αλλοπυρανοσυλο-μονομελιττοσίδης	79
Γ.Π.2. Τριτερπένια	
Ουσία 14: Ολεανολικό οξύ	84
Γ.Π.3. Στερόλες	
Ουσίες 15 & 16: β-Σιτοστερόλη, σιγμαστερόλη	88
Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	
91	
Ε. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	
97	

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η απομόνωση και ταυτοποίηση φυσικών προϊόντων είναι μία από τις κύριες κατευθύνσεις του Εργαστηρίου Φαρμακογνωσίας και Χημείας Φυσικών Προϊόντων του Τμήματος Φαρμακευτικής του Πανεπιστημίου Αθηνών. Στα πλαίσια αυτής της έρευνας επιλέχθηκε προς μελέτη το είδος *St. tetragona* της οικ. Lamiaceae.

Η επιλογή του φυτού έγινε με βάση τη γνώση ότι ορισμένα είδη του γένους *Stachys* χρησιμοποιούνται στη λαϊκή θεραπευτική και ως συμβολή στη χημειοταξινομία του γένους αυτού. Το είδος *St. tetragona* είναι ενδημικό και μέχρι στιγμής δεν έχει γίνει αντικείμενο καμίας εκτενούς φυτοχημικής μελέτης.

A.1. ΔΡΟΓΟΒΟΤΑΝΙΚΗ

Ο *Stachys* είναι δικοτυλήδονο της οικογένειας των Χειλανθών (Lamiaceae), με 270 περίπου είδη ανά τον κόσμο, κυρίως, όμως, εκφύεται σε εύκρατες περιοχές (Καββάδας 1956, Mabberley 1997, Persson 1981). Περισσότερα από 50 είδη και υποείδη φύονται στην ηπειρωτική και/ή νησιωτική Ελλάδα, πολλά από τα οποία είναι ενδημικά.

Πρόκειται για μονοετείς διάχυτες, ή πολυετείς όρθιες πόες, σπανίως φρυγανώδεις, ή θαμνώδεις, οι οποίες σχεδόν πάντα φέρουν χνούδι. Έχουν φύλλα οδοντωτά, πριονωτά, ή εντελώς ακέραια. Τα άνθη τους είναι πορφυρίζοντα, ιώδη, ωχροκίτρινα, ή λευκωπά, κατά σπονδύλους, σχηματίζοντας διακοπτόμενο στάχυ, σπανίως μονήρη ή ανά δύο μασχαλιαία, με κάλυκα σωληνοειδή ή κωδωνοειδή, με 5 έως 10 νευρώσεις και 5 οδόντες, ισομήκεις ή λίγο άνισους ακιδωτούς. Η στεφάνη είναι δίχειλος, με σωλήνα συνεσφιγμένο πάνω από τη βάση, με παρουσία τριχών στον εσωτερικό δακτύλιο της συσφίξεως. Τα άνω χείλος είναι συνήθως θολωτό, το κάτω τρίλοβο, με το μεσαίο λοβό μεγαλύτερο και ακτινωειδή. Φέρει τέσσερις παράλληλους στήμονες, από τους οποίους, οι εξωτερικοί (κατώτεροι) είναι μακρύτεροι, κυρτούμενοι κατά την ωρίμανση προς τα έξω. Οι ανθήρες είναι συνεστώτες ανά δύο, με γυρεόκοκκους αντιθέτως διεστώτες, οι οποίοι ανοίγουν μέσω κοινής κατά μήκος σχισμής. Τέλος, τα καρπίδια παρουσιάζονται αποστρογγυλεμένα στην κορυφή.

Τα φυτά είναι πικρά με διαπεραστική οσμή. Μερικά από αυτά είναι φαρμακευτικά, ενώ τα περισσότερα είναι καλλωπιστικά.



Ο *Stachys tetragona* Boiss. & Heldr. είναι πολυετές, ημιξυλώδες φυτό με συνήθως όρθιους βλάστους μήκους έως 35 cm, λείους έως ελαφρά τριχωτούς. Τα φύλλα είναι οδοντωτά-πριονωτά, τα κατώτερα διαστάσεων 20-40 x 8-10 mm και επιμήκη σπατουλοειδή, έμμισχα, ενώ τα ανώτερα 15-25 x 2-3 mm, γραμμοειδή, όλα με πιεσμένο τρίγωνο. Τα σπονδυλώματα των ταξιανθιών είναι διακριτά και φέρουν 2-6 άνθη. Ο κάλυκας έχει μήκος 6-9 mm, είναι αραιά τριχωτός και οι οδόντες του έχουν μήκος περίπου το 1/3 του σωλήνα. Η στεφάνη είναι λευκωπή έως υποκίτρινη με ρόδινες-πορφυρές κηλίδες, μήκους περίπου 15 mm, με το άνω χείλος περίπου 6 mm και το κάτω χείλος περίπου 8 mm. Το είδος είναι ενδημικό της Ελλάδας και φύεται με βεβαιότητα σε πετρώδεις τόπους της Εύβοιας. Ανήκει ταξινομικά στη sectio *Olisia*.



Α.2. ΔΡΟΓΟΕΤΥΜΟΛΟΓΙΑ - ΔΡΟΓΟΪΣΤΟΡΙΑ

Το γένος *Stachys* οφείλει το όνομά του στο είδος της ταξιανθίας, η οποία προσομοιάζει σε όλα τα φυτά της οικογένειας *Lamiaceae*. Στην αρχαιότητα το όνομα χρησιμοποιήθηκε κυρίως για τον *Stachys germanica*, του οποίου η ταξιανθία έχει την μορφή στάχνος και καλύπτεται από λευκωπό χνούδι (Carnoy 1959). Το λατινικό συνώνυμο είναι *trifarium* (= χνουδωτό) (André 1956).

Ο στάχνος του Διοσκουρίδη αποδίδεται στο είδος *Stachys germanica* (Γεννάδιος 1914). Σύμφωνα με τον Διοσκουρίδη (Editors: Wellmann 1958, Berendes 1970) το φυτό

είναι θάμνος παρεμφερής με το πράσιο (= *Marrubium vulgare*, Lamiaceae). Έχει μικρότερα και περισσότερα φυλλάρια χνουδωτά, σκληρά, ευώδη, λευκά, ραβδία πολλά φυόμενα από την ίδια ρίζα, λευκότερα από αυτά του πράσιου. Φύεται σε ορεινούς και τραχείς τόπους. Μαζί με ελλέβορο κυρίως, αλλά και με άλλα φυτά, χρησιμοποιείται στην αρχαιότητα ως εμμηναγωγό και εκτριωτικό (Editor: Wellmann 1958). Στον Κωνσταντινοπολιτικό κώδικα του Διοσκουρίδη (Guenther 1959) στο λήμμα Polyknemon απεικονίζεται ένα είδος *Stachys*, η περιγραφή, όμως, που ακολουθεί δεν αντιστοιχεί στο γένος. Ο Θεόφραστος (Theophrastos 1866) δεν αναφέρει το γένος *Stachys*. Επίσης, δεν αναφέρεται στη Βίβλο (Moldenke 1952).

A.3. ΔΡΟΓΟΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΑ

Πολλά είδη του γένους *Stachys* χρησιμοποιούνται στη λαϊκή θεραπευτική:

<i>Stachys alopecuroides</i> (L.) Benth. (= <i>Betonica alopecuroides</i> L.) κν. Kestron, ή Psychotrophon, ή Roman betony	Κατά των όγκων των γεννητικών οργάνων, κατά της σκλήρυνσης της σπλήνας, του ήπατος και κατά των σαρκωμάτων (Hartwell 1982).
<i>Stachys bogotensis</i> H.B.K., κν. Asnac-ccora, ή cancer-ccora	Σε περιπτώσεις καρκίνου γενικά (Hartwell 1982).
<i>Stachys glutinosa</i> L.	Κατά των όγκων [υπό μορφή καταπλάσματος] (Hartwell 1982).
<i>Stachys heraclea</i> All.,	Κατά των φλεγμονωδών όγκων (Hartwell 1982).
<i>Stachys inflata</i> Benth	Στο Ιράν χρησιμοποιούνται τα υπέργεια τμήματα για την θεραπεία μολύνσεων, άσθματος, ρευματισμών και άλλων φλεγμονωδών νοσημάτων (Maleki et al., 2001).
<i>Stachys lavandulifolia</i> Vahl	Αγχολυτικό και κατευναστικό (Amin 1991).
<i>Stachys palustris</i> L.	Αντισπασμωδικό και εμμηναγωγό, σε προβλήματα της εμμηνόπαυσης (Hartwell 1982), απολυμαντικό, επουλωτικό (Gruenwald et al., 2000).

<i>Stachys sylvatica</i> L., κν. woundwort	Κατά των αδενωμάτων [υπό μορφή καταπλάσματος] (Hartwell 1982), απολυμαντικό, επουλωτικό (Gruenwald et al., 2000).
<i>Stachys officinalis</i> (L.) Trevisan (= <i>Stachys betonica</i> Benth.), κν. Betony	Ως υποκατάστατο του τσαγιού, για γαργάρες ή για στοματικές πλύσεις, για τα ούλα, κατά της διάρροιας και άλλων πολλαπλών ερεθισμών των βλεννογόνων (Duke 1986). Επίσης, σε όγκους των γεννητικών οργάνων, σε σκλήρυνση της σπλήνας και του ήπατος, τη θέρμη, τους λίθους της ουροδόχου κύστεως, τον καταρράχτη, τα κρυολογήματα, τους σπασμούς, το βήχα, την υδρωπικία, τη δυσπεψία, την επιληψία, την επίσταξη, την αρθρίτιδα, την κεφαλαλγία, το οισοφαγικό καύσος, την αιμόπτυση, την υστερία, τη νεφρολιθίαση, το νεφροσικό σύνδρομο, τη νευραλγία, τη νεύρωση, την ταχυπαλμία, την παράλυση, τους ερεθισμούς, τα κοιλιακά άλγη και τα οδοντικά άλγη (Hartwell 1982). Στη Δανία χρησιμοποιείται ως τονωτικό των νεύρων (Duke 1986). Στην ομοιοπαθητική χρησιμοποιείται για τη θεραπεία του άσθματος και της ατονίας (Duke 1986).

Τα άλλα είδη του γένους *Stachys* εμφανίζουν γενικά παρόμοιες θεραπευτικές ιδιότητες:

Τα φυτά που εκφύονται σε βαλτώδεις περιοχές, συνιστώνται ως ηρεμιστικά και εμμηναγωγά, κατά της υστερίας, των νευρικών προβλημάτων, των σπασμών, του άγχους, της αμηνόρροιας και της δυσμηνόρροιας.

Τα φυτά που εκφύονται σε δασικές περιοχές έχουν διουρητική και αντιασθματική δράση, χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις εμβοής των ώτων, σε προβλήματα εμμηνόπαυσης, κατά της ακράτειας των ούρων, η οποία προκαλείται από νευρικήτητα και κατά των νευρώσεων του στομάχου (Fournier 1948).

A.4. ΔΡΟΓΟΧΗΜΕΙΑ

Από είδη του γένους *Stachys*, έχουν μελετηθεί κυρίως φλαβονοειδή, τερπένια, αιθέρια έλαια, καθώς και άλλα εμπιερχόμενα σε μικρότερες αναλογίες προϊόντα.

Στην παρούσα εργασία θα επικεντρώσουμε τη βιβλιογραφική μας ανασκόπηση στις κατηγορίες:

α. φαινολικών παραγώγων - φλαβονοειδών, φαινυλοαιθανοειδών γλυκοσιδών, λιγνάνων και φαινολοξέων

β. τερπενίων - ιριδοειδών και τριτερπενίων.

Το σύνολο των βιβλιογραφικών δεδομένων παρουσιάζεται συνοπτικά στους πίνακες, που ακολουθούν.

ΠΙΝΑΚΑΣ Α. ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ:
φλαβονοειδή, φαινυλοαιθανοειδείς γλυκοσίδες, φαινολοξέα, λιγνάνια που έχουν αναφερθεί στο γένος *Stachys* [η ταξινόμηση σε *sectiones* βασίστηκε στη βιβλιογραφία: Bhattacharjee, 1980]

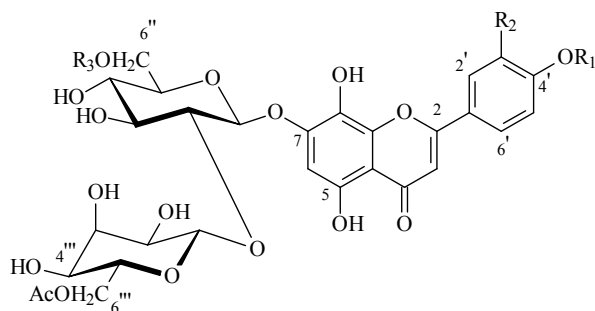
Ια. Φλαβονοειδή		
sectio Ambleia		
<i>Stachys aegyptiaca</i> L.	βικενίνη-2, λουκενίνη-2, λουτεολινο-7-γλυκοσίδης (XVII), λουτεολινο-7-διγλυκοσίδης, χρυσοεριολο-7-γλυκοσίδης (XVI), ισοσκουτελλαρεΐνο-7-αλλοσυλο (1→2) γλυκοσίδης, ισοσκουτελλαρεΐνο-7-[6'''-ακετυλο-αλλοσυλο (1→2)] γλυκοσίδης (I), υπολαετινο-7-[6'''-ακετυλο-αλλοσυλο (1→2)] -3''-ακετυλο]γλυκοσίδης (VIIa), απιγενίνο-7-[6'''-ακετυλο-αλλοσυλο (1→2)] γλυκοσίδης, λουτεολινο-7-[6'''-ακετυλο-αλλοσυλο (1→2)] γλυκοσίδης, απιγενίνη, χρυσοεριολή (XIV), ξανθομικρόλη (XIII), σιδεριτιφλαβόνη, 5, 4'-διυδροξυ - 6,7,8,3'-πενταμεθοξυφλαβόνη, καλκοκπερίνη (XV), χρυσοσπλενετίνη, 5-υδροξυ -3,6,7,8,4'- πενταμεθοξυφλαβόνη, 5,3',4'-τριυδροξυ -3,6,7,8-τετραμεθοξυφλαβόνη, 5,4'-διυδροξυ -3,6,7,8,3'- πενταμεθοξυφλαβόνη	El-Ansari <i>et al.</i> , 1991
	διαπιγενίνο-7-O-(6''-trans, 6''-cis-π,π'-διυδροξυ -μ-τρουξινυλο) γλυκοσίδης [= σταχυσετίνη] (VIII), απιγενίνο-7-O-(6''-π-κουμαρούλο) γλυκοσίδης, απιγενίνο-7-O-(3''-π-κουμαρούλο) γλυκοσίδης, ναριγγενίνη	El-Ansari <i>et al.</i> , 1995
	ισοσκουτελλαρεΐνο-8-O-(6''-trans-π-κουμαρούλο)-β-D-γλυκοσίδης (XX), 3',4'-διμεθυλο-λουτεολινο-7-O-β-D-γλυκοσίδης	Sharaf, 1998 El Desoky <i>et al.</i> , 2007
<i>S. inflata</i> L.	σταχυφλασίδης (IX)	Komissarenko <i>et al.</i> , 1976
	ισοσκουτελλαρεΐνη, σκουτελλαρεΐνη, 4'-μεθοξυ-ισοσκουτελλαρεΐνη	Komissarenko <i>et al.</i> , 1978
<i>S. schtschegleevii</i> Sosn. ex Grossh.	3'-υδροξυ-ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-(6'''-ακετυλοξυ)-β-D-γλυκοκυρανοσίδης, 7-O-β-γλυκοκυρανοσίδης της απιγενίνης, 7-O-[6''(E)-π-κουμαρούλο]-β-D-γλυκοκυρανοσίδης της απιγενίνης, χρυσοεριολο-7-O-[6''(E)-π-κουμαρούλο]-β-D-γλυκοκυρανοσίδης, ξανθομικρόλη (XIII), σιρσιμαριτίνη	Nazemiyeh <i>et al.</i> , 2006

sectio Betonica		
<i>S. alopecuroides</i> (L.) Bentham, <i>S. monieri</i> (Gouan) P. W. Ball., <i>S. officinalis</i> (L.) Trevisan	π-κουμαροϋλογλυκοσιδεις (δεν προσδιορίζονται)	Tomás-Barberán <i>et al.</i> , 1992
<i>S. alopecuroides</i> (L.) Bentham	7- <i>O</i> -γλυκουρονίδιο της τρικίνης 7- <i>O</i> -γλυκοσιδεις των: τρικίνης, σελγίνης, λουτεολίνης, ισοσκουτελλαρεΐνης, χρυσοεριόλης, υπολαετίνης, 7- <i>O</i> -π-κουμαροϋλογλυκοσιδης της απιγενίνης	Marin <i>et al.</i> , 2004
<i>Stachys foliosa</i> Regel = <i>Betonica foliosa</i>	4 φλαβονοειδή (δεν προσδιορίζονται)	Litvinenko and Aronova 1968
<i>S. officinalis</i> (L.) Trevisan = <i>Betonica officinalis</i>	απιγενίνη, 5, 4'-διυδροξυ-7, 3', 5'-τριμεθοξυφλαβόνη, 5, 6, 4'-τριυδροξυφλαβονο-7- <i>O</i> -β-D-γλυκοκυρανοσίδης 7- <i>O</i> -γλυκουρονίδιο της τρικίνης, 7- <i>O</i> -γλυκοσίδης της τρικίνης, 3', 4', 5'-τριμεθυλο 7- <i>O</i> -γλυκοσίδης της τρικετίνης, 7- <i>O</i> -γλυκουρονίδιο της λουτεολίνης, 6- <i>C</i> -γλυκοσίδης της λουτεολίνης (ισοοριεντίνη), 8- <i>C</i> -γλυκοσίδης της απιγενίνης (βιτεξίνη), 7- <i>O</i> -π-κουμαροϋλογλυκοσίδης της απιγενίνης	Kobzar and Nikonov, 1986 Marin <i>et al.</i> , 2004
sectio Campanistrum		
<i>S. arvensis</i> L. <i>S. ocymastrum</i> (L.) Briq.	8-υδροξυφλαβονο-αλλοσυλογλυκοσίδεις (δεν προσδιορίζονται)	Tomás-Barberán <i>et al.</i> , 1992
sectio Candida		
<i>S. candida</i> Bory & Chaubard <i>S. chrysantha</i> Boiss. & Heildr.	ξανθομικρόλη (XIII), χρυσοεριόλη (XIV), καλυκοπτερίνη (XV), χρυσοεριολο-7- <i>O</i> -β-D-(3''-E-π-κουμαροϋλο)- γλυκοκυρανοσίδης (XVIII), χρυσοεριολο-7- <i>O</i> -β-D-γλυκοκυρανοσίδης (XVI), λουτεολινο-7- <i>O</i> -β-D- γλυκοκυρανοσίδης (XVII), ισοσκουτελλαρεΐνο-7-[6'''- <i>O</i> -ακετυλο-β-D-αλλοκυρανοσυλο (1→2) 6''- <i>O</i> -ακετυλο-γλυκοσίδης] (II)	Skaltsa <i>et al.</i> , 2000
sectio Eriostomum		
<i>S. byzantina</i> K. Koch.	απιγενινο-7- <i>O</i> -γλυκοσίδης, απιγενινο-7- <i>O</i> -(6''-E-π-κουμαροϋλο)-β-D-γλυκοκυρανοσίδης, απιγενίνη	Asnaashari <i>et al.</i> , 2010
<i>S. alpina</i> L., <i>S. germanica</i> L., <i>S. heraclea</i> All.	8-υδροξυφλαβονο-αλλοσυλογλυκοσίδεις (δεν προσδιορίζονται)	Tomás-Barberán <i>et al.</i> , 1992
<i>S. alpina</i> L.	7- <i>O</i> -ακετυλο-αλλοσυλο-γλυκοσίδης της υπολαετίνης (VI), 4'-μεθυλο 7- <i>O</i> -ακετυλο-αλλοσυλο-γλυκοσίδης της ισοσκουτελλαρεΐνης (III), 4'-μεθυλο 7- <i>O</i> -ακετυλο-αλλοσυλο-γλυκοσίδης της υπολαετίνης	Marin <i>et al.</i> , 2004
<i>S. germanica</i> L.	7- <i>O</i> -γλυκοσίδης της απιγενίνης, 7- <i>O</i> -ακετυλο-αλλοσυλο-γλυκοσίδης της χρυσοεριόλης, 4'-μεθυλο 7- <i>O</i> -ακετυλοαλλοσυλογλυκοσίδης της υπολαετίνης, 7- <i>O</i> -π-κουμαροϋλογλυκοσίδης της απιγενίνης	Marin <i>et al.</i> , 2004
<i>S. lanata</i> Crantz = <i>S. germanica</i> L. ssp. <i>germanica</i>	εχινακίνη, απιγενινο-7- <i>O</i> -(6- <i>O</i> -π-Z-κουμαροϋλο)-β-D-γλυκοκυρανοσίδης, απιγενινο-7- <i>O</i> -β-D-γλυκοκυρανοσίδης, απιγενινο-7- <i>O</i> -(3- <i>O</i> -π-Z-κουμαροϋλο)-β-D-γλυκοκυρανοσίδης, ανισοφολίνη A, σταχυσετίνη (VIII), ισοσκουτελλαρεΐνο-7- <i>O</i> -[6'''- <i>O</i> -ακετυλο-β-D-αλλοκυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοκυρανοσίδης] (I), 4- <i>O</i> -μεθυλο-υπολαετινο 7- <i>O</i> -[6- <i>O</i> -ακετυλο-β-D-αλλοκυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοκυρανοσίδης], ισοσκουτελλαρεΐνο 4-μεθυλο- 7- <i>O</i> -[6- <i>O</i> -ακετυλο-β-D-αλλοκυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοκυρανοσίδης] (III)	Murata <i>et al.</i> , 2008
<i>S. spectabilis</i> Choisy ex DC.	σταχυφλασίδης (IX), ισοσταχυφλασίδης, σπεκταβοφλασίδης [5,8,4'-τριυδροξυ-3'-μεθοξυ-7-(<i>O</i> -β-D-γλυκοκυρανο-2''- <i>O</i> -β-D-μαννοκυρανοσυλο)-φλαβόνη]	Derkach <i>et al.</i> , 1980

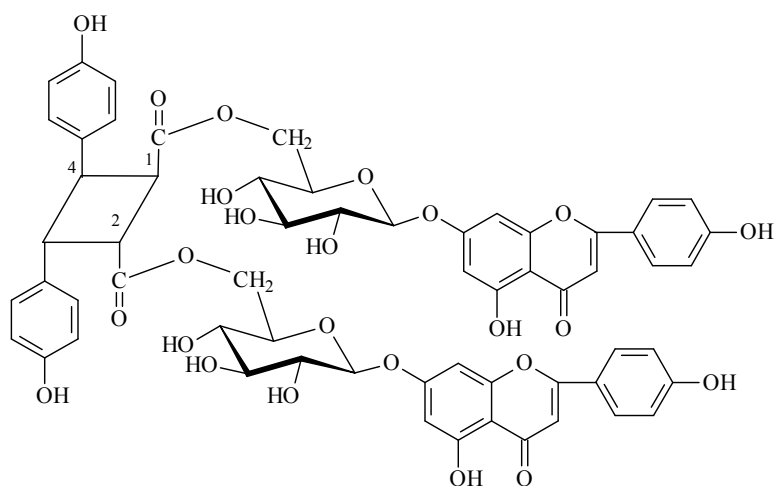
sectio Olisia		
<i>S. atherocalyx</i> C. Koch	<p>σταχυφλασίδης (IX)</p> <p>ακετυλοσπεκταφλασίδης [= 5,8,4'-τριυδροξυ-3'-μεθοξυ-7-<i>O</i>-(β-D-γλυκοπυρανοσυλο-2''-<i>O</i>-β-D-μαννοπυρανοσυλοακετυλο)-φλαβόνη]</p> <p>διακετυλοϊσοσταχυφλασίδης (XI), σπεκταβιφλασίδης (XII), ακετυλοϊσοσταχυφλασίδης (X)</p> <p>4'-<i>O</i>-μεθυλο-ισοσκουτελλαρεΐνο-7-<i>O</i>-[6'''-<i>O</i>-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης] (III), ισοσκουτελλαρεΐνο-7-<i>O</i>-[6'''-<i>O</i>-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης] (I), 3'-υδροξυ-4'-<i>O</i>-μεθυλο-ισοσκουτελλαρεΐνο-7-<i>O</i>-[6'''-<i>O</i>-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης (IV)</p>	<p>Komissarenko 1976</p> <p>Kostyuchenko <i>et al.</i>, 1982a</p> <p>Kostyuchenko <i>et al.</i>, 1982b</p> <p>Lenherr <i>et al.</i>, 1984a</p>
<i>S. angustifolia</i> M.B., <i>S. tetragona</i> Boiss. & Hayek	<p>4'-<i>O</i>-μεθυλο-ισοσκουτελλαρεΐνο-7-<i>O</i>-[6'''-<i>O</i>-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης] (III), ισοσκουτελλαρεΐνο-7-<i>O</i>-[6'''-<i>O</i>-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης] (I)</p>	<p>Lenherr <i>et al.</i>, 1984a</p>
<i>S. annua</i> L.	<p>σταχαννίνη, σταχαννοσίδης B</p> <p>4'-<i>O</i>-μεθυλο-ισοσκουτελλαρεΐνο-7-<i>O</i>-[6'''-<i>O</i>-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης] (III), ισοσκουτελλαρεΐνο-7-<i>O</i>-[6'''-<i>O</i>-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης] (I), 3'-υδροξυ-4'-<i>O</i>-μεθυλο-ισοσκουτελλαρεΐνο-7-<i>O</i>-[6'''-<i>O</i>-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης] (IV)</p>	<p>Sheremet and Komissarenko 1971</p> <p>Lenherr <i>et al.</i>, 1984a</p>
<i>S. neglecta</i> = <i>St. annua</i> L.	<p>λουτεολινο-7-<i>O</i>-D-γλυκοπυρανοσίδης (XVII), απιγενινο-7-<i>O</i>-D-γλυκοπυρανοσίδης, 7-μεθοξυβαϊκαλεΐνο-6-<i>O</i>-D-ακυλογλυκοβιοσίδης</p> <p>απιγενίνη, λουτεολίνη.</p>	<p>Zinchenko 1970</p> <p>Zinchenko 1970.</p>
<i>S. beckeana</i> Dörfner & Hayek <i>S. parolinii</i> Vis.	<p>ισοσκουτελλαρεΐνο-7-<i>O</i>-[6'''-<i>O</i>-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης] (I), 3'-υδροξυ-4'-<i>O</i>-μεθυλο-ισοσκουτελλαρεΐνο-7-<i>O</i>-[6'''-<i>O</i>-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης] (IV)</p>	<p>Lenherr <i>et al.</i>, 1984a</p>
<i>S. leucoglossa</i> Griseb.	<p>4'-<i>O</i>-μεθυλο-ισοσκουτελλαρεΐνο-7-<i>O</i>-[6'''-<i>O</i>-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης] (III), ισοσκουτελλαρεΐνο-7-<i>O</i>-[6'''-<i>O</i>-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης] (I), 3'-υδροξυ-4'-<i>O</i>-μεθυλο-ισοσκουτελλαρεΐνο-7-<i>O</i>-[6'''-<i>O</i>-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης] (IV)</p>	<p>Lenherr <i>et al.</i>, 1984a</p>
<i>S. recta</i> L.	<p>4'-<i>O</i>-μεθυλο-ισοσκουτελλαρεΐνο-7-<i>O</i>-[6'''-<i>O</i>-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης] (III), ισοσκουτελλαρεΐνο-7-<i>O</i>-[6'''-<i>O</i>-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης] (I), 3'-υδροξυ-4'-<i>O</i>-μεθυλο-ισοσκουτελλαρεΐνο-7-<i>O</i>-[6'''-<i>O</i>-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης] (IV)</p>	<p>Lenherr <i>et al.</i>, 1984a;</p> <p>Lenherr <i>et al.</i>, 1984b</p>

<i>S. recta</i> L.	υπολαετινο-7- <i>O</i> -(2-αλλοσυλο)-γλυκοκυρανοσίδης, ισοσκουτελλαρεϊνο-7- <i>O</i> -[αλλοσυλο(1→2)]- γλυκοκυρανοσίδης, 3'-υδροξυ -4'- <i>O</i> - μεθυλο-ισοσκουτελλαρεϊνο -7- <i>O</i> - αλλοσυλο -(1→2)- γλυκοκυρανοσίδης, ισοσκουτελλαρεϊνο -7- <i>O</i> -[6'', 6'''-δι-ακετυλο -αλλοσυλο(1→2)]- γλυκοκυρανοσίδης (II) 3'- υδροξυ -4'- <i>O</i> - μεθυλο-ισοσκουτελλαρεϊνο -7- <i>O</i> -[6'', 6'''-δι-ακετυλο - αλλοσυλο- (1→2)]-γλυκοκυρανοσίδης (V) ισοσκουτελλαρεϊνο -7- <i>O</i> -[6'''- ακετυλο-αλλοσυλο -(1→2)]- γλυκοκυρανοσίδης (I), 3'- υδροξυ -4'- <i>O</i> -μεθυλο- ισοσκουτελλαρεϊνο- 7- <i>O</i> -[6'''- ακετυλο-αλλοσυλο-(1→2)]- γλυκοκυρανοσίδης (IV), 4'- <i>O</i> - μεθυλο- ισοσκουτελλαρεϊνο -7- <i>O</i> -[αλλοσυλο -(1→2)]- γλυκοκυρανοσίδης, 3'- υδροξυ -4'- <i>O</i> - μεθυλο-ισοσκουτελλαρεϊνο-7- <i>O</i> -(6''- ακετυλο -εξοσυλο)- εξοσίδης (ισομερές), 4'- <i>O</i> - μεθυλο-ισοσκουτελλαρεϊνο -7- <i>O</i> -[6'''- ακετυλο - αλλοσυλο -(1→2)]- γλυκοκυρανοσίδης, 4'- <i>O</i> - μεθυλο-ισοσκουτελλαρεϊνο -7- <i>O</i> -[6'',6'''-δι- ακετυλο -αλλοσυλο-(1→2)]- γλυκοκυρανοσίδης, απιγενινο-7- <i>O</i> -(6''-π- <i>E</i> -κουμαροϋλο)-γλυκοκυρανοσίδης, 4'- <i>O</i> - μεθυλο-ισοσκουτελλαρεϊνο -7- <i>O</i> -(εξοσυλο)-εξοσίδης (ισομερές), απιγενινο -7- <i>O</i> -(3''-π- <i>E</i> - κουμαροϋλο)- γλυκοκυρανοσίδης	Karioti <i>et al.</i> , 2010
<i>S. labiosa</i> Bertol. = <i>S. recta</i> L. subsp. <i>grandiflora</i> (Caruel) Arcangeli <i>S. subcrenata</i> Vis.= <i>S. recta</i> L. subsp. <i>subcrenata</i> (Vis.) Briq.	4'- <i>O</i> -μεθυλο-ισοσκουτελλαρεϊνο-7- <i>O</i> -[6'''- <i>O</i> -ακετυλο-β-D- αλλοκυρανοσυλο)-(1→2)-β-D-γλυκοκυρανοσίδης], ισοσκουτελλαρεϊνο-7- <i>O</i> -[6'''- <i>O</i> -ακετυλο -β-D-αλλοκυρανοσυλο)-(1→2)- β-D-γλυκοκυρανοσίδης] (I), 3'-υδροξυ-4'- <i>O</i> -μεθυλο-ισοσκουτελλαρεϊνο-7- <i>O</i> -[6'''- <i>O</i> -ακετυλο -β-D- αλλοκυρανοσυλο)-(1→2)-β-D-γλυκοκυρανοσίδης] (IV)	Lenherr <i>et al.</i> , 1984a
<i>S. baldaccii</i> (Maly) Hand.-Mazz. = <i>S. recta</i> L. subsp. <i>baldaccii</i> (K. Maly) Hayek	4'- <i>O</i> -μεθυλο-ισοσκουτελλαρεϊνο-7- <i>O</i> -[6'''- <i>O</i> -ακετυλο-β-D- αλλοκυρανοσυλο)-(1→2)-β-D-γλυκοκυρανοσίδης], ισοσκουτελλαρεϊνο-7- <i>O</i> -[6'''- <i>O</i> -ακετυλο-β-D-αλλοκυρανοσυλο)-(1→2)-β- D-γλυκοκυρανοσίδης] (I)	Lenherr <i>et al.</i> , 1984a
<i>S. spinosa</i> L.	σταχυσπινοςίδης [=χρυσοεριολο-7-[6'''- <i>O</i> -ακετυλο-β-D-αλλοσυλο- (1→2)-β-D-γλυκοκυρανοσίδης] (XIXα), ισοσταχυσπινοςίδης [= 7- <i>O</i> -β-αλλοκυρανοσυλο-(1'''→2''')][6'''- <i>O</i> - ακετυλο-β- D-γλυκοκυρανοσίδης]] της χρυσοεριοίλης (XIXβ)	Kotsos <i>et al.</i> , 2001, Kotsos <i>et al.</i> , 2007
Sectio Swainsoniana		
<i>S. anisochila</i> Vis. & Pancic	ισοσκουτελλαρεϊνο-7- <i>O</i> -[6'''- <i>O</i> -ακετυλο -β-D-αλλοκυρανοσυλο)-(1→2)- β-D-γλυκοκυρανοσίδης] (I) , 3'-υδροξυ-4'- <i>O</i> -μεθυλο-ισοσκουτελλαρεϊνο-7- <i>O</i> -[6'''- <i>O</i> -ακετυλο -β-D- αλλοκυρανοσυλο)-(1→2)-β-D-γλυκοκυρανοσίδης] (IV) υπολαετινο-7- <i>O</i> -[6'''- <i>O</i> -ακετυλο -β-D-αλλοσυλοκυρανοσυλο)-(1→2)-β- D-γλυκοκυρανοσίδης] (VI), υπολαετινο-7- <i>O</i> -[6'''- <i>O</i> -ακετυλο -β-D-αλλοσυλοκυρανοσυλο)-(1→2)- 6''- <i>O</i> -ακετυλο-β-D-γλυκοκυρανοσίδης] (VII), ισοσκουτελλαρεϊνο-7- <i>O</i> -[6'''- <i>O</i> -ακετυλο -β-D-αλλοκυρανοσυλο)-(1→2)- 6''- <i>O</i> -ακετυλο -β-D-γλυκοκυρανοσίδης] (II), 3'-υδροξυ-4'- <i>O</i> -μεθυλο-ισοσκουτελλαρεϊνο-7- <i>O</i> -[6'''- <i>O</i> -ακετυλο -β-D- αλλοκυρανοσυλο)-(1→2)- 6''- <i>O</i> -ακετυλο -β-D-γλυκοκυρανοσίδης] (V) 7- <i>O</i> -ακετυλο-αλλοσυλο-γλυκοσίδης της ισοσκουτελλαρεϊνης (I) 4'-μεθυλο-7- <i>O</i> -ακετυλο-αλλοσυλο-γλυκοσίδης της ισοσκουτελλαρεϊνης, 7- <i>O</i> -π-κουμαροϋλογλυκοσίδης της απιγενίνης	Lenherr <i>et al.</i> , 1984a Lenherr and Mabry 1987 Marin <i>et al.</i> , 2004
<i>S. decumbens</i> Pers.	8-υδροξυφλαβονο-αλλοσυλογλυκοσίδες (δεν προσδιορίζονται)	Tomás- Barberán <i>et al.</i> , 1992.

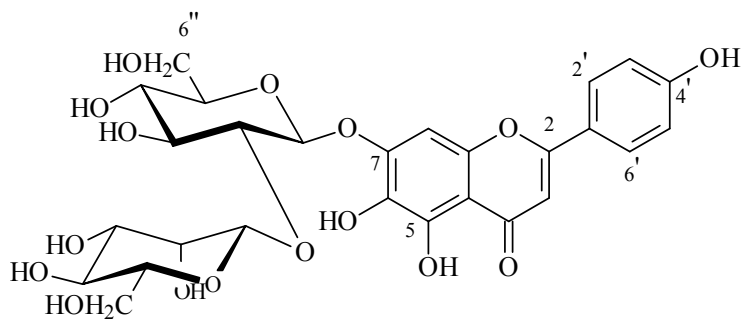
<i>S. menthifolia</i> Vis.	4'-O-μεθυλο-ισοσκουτελλαρεϊνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης], ισοσκουτελλαρεϊνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης] (I)	Lenherr <i>et al.</i> , 1984a
<i>S. swainsonii</i> Benth. subsp <i>swainsonii</i>	απιγενίνη, κοσμοσίδης, λουτεολινο-7-O-β-D-γλυκοσίδης (XVII) χρυσοεριοίλη (XIV), ισοραμενίνη (XXII), πεντουλετίνη (XXIV), εριοδικτυόλη, ευπατορίνη (XXIII), 5-υδροξυαουρανετίνη (XXVII)	Skaltsa <i>et al.</i> , 2007
<i>St. swainsonii</i> ssp. <i>argolica</i> (Boiss.) Phitos and Damboldt	απιγενίνη, χρυσοεριοίλη, ξανθομικρόλη (XIII), σαλβιγενίνη (XXI), εριοδικτυόλη, ευπατορίνη, κοσμοσίδης, λουτεολινο-7-O-β-D-γλυκοσίδης (XVII), χρυσοεριολο-7-O-β-D-γλυκοσίδης (XVI), χρυσοεριολο-7-O-(3''-O-E-π-κουμαροϋλο)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης (XVIII)	Skaltsa <i>et al.</i> , 2007
<i>St. swainsonii</i> ssp. <i>melangavica</i> D. Persson	απιγενίνη, πεντουλετίνη (XXIV), εριοδικτυόλη, ευπατορίνη (XXIII), 5-υδροξυαουρανετίνη (XXVII), κοσμοσίδης, σταχυσπινοςίδης (XIXa), λουτεολινο-7-O-β-D-γλυκοσίδης, χρυσοεριολο-7-O-β-D-γλυκοσίδης	Skaltsa <i>et al.</i> , 2007
<i>St. swainsonii</i> ssp. <i>scyronica</i> (Boiss.) Phitos and Damboldt	απιγενίνη, πεντουλετίνη, εριοδικτυόλη (XXIV), ευπατορίνη (XXIII), 5-υδροξυαουρανετίνη (XXVII), κοσμοσίδης, λουτεολινο-7-O-β-D-γλυκοσίδης (XVII), χρυσοεριολο-7-O-β-D-γλυκοσίδης (XVI), σταχυσπινοςίδης (XIXa)	Skaltsa <i>et al.</i> , 2007
<i>St. ionica</i> Halácsy	απιγενίνη, 5-O-υδροξυ-3,6,7,4'-τετραμεθοξυφλαβόνη (XXVIII), σαλβιγενίνη (XXI), ξανθομικρόλη (XIII), χρυσοσπλενετίνη (XXV), καστικήνη (XXVI), απιγενινο-7-O-(6''-O-E-π-κουμαροϋλο)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης, ισοσκουτελλαρεϊνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο (1→2)- β-D-γλυκοπυρανοσίδης] (I), 4'-O-μεθυλισοσκουτελλαρεϊνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D- αλλοπυρανοσυλο(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης]	Meremeti <i>et al.</i> , 2004
sectio <i>Stachys</i>		
<i>S. mialhesi</i> de Noé	απιγενινο-7-O-(6''-O-E-π-κουμαροϋλο)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης ισοσκουτελλαρεϊνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)-(1→2)- β-D-γλυκοπυρανοσίδης] (I)	Laggoune <i>et al.</i> , 2011
<i>S. palustris</i> L.	παλουστρίνη= 5-(γλυκουρονογλυκοσυλο)-7-μεθοξυβαϊκαλεΐνη παλουστρινοςίδης= 5-(γλυκουρονοσυλο)-7-μεθοξυβαϊκαλεΐνη βικενίνη=6,8-δι-C-γλυκοσίδης της απιγενίνης 3-O-ρουτινινοσίδης της ισοχαρμετίνης, 3-O-ρουτινινοσίδης της κερκετίνης	Zinchenko, 1970 Marin <i>et al.</i> , 2004
<i>S. sylvatica</i> L.	8-υδροξυφλαβονο-αλλοσυλογλυκοσίδες (δεν προσδιορίζονται) 7-O-ακετυλο-αλλοσυλο-γλυκοσίδης της χρυσοεριοίλης 7-O-p-κουμαροϋλογλυκοσίδης της απιγενίνης	Tomás-Barberán <i>et al.</i> , 1992 Marin <i>et al.</i> , 2004
Sectio <i>Macrostachya</i>		
<i>S. scardica</i> (Griseb.) Hayek	7-O-γλυκουρονίδης της τρικίνης, 7-O-γλυκοσίδης της τρικίνης, 7-O-γλυκοσίδης της σελγίνης, 7-O-γλυκοσίδης της υπολαετίνης, 7-O-γλυκοσίδης της λουτεολίνης (XVII), 3',4',5'-τριμεθυλο 7-O-γλυκοσίδης της τρικετίνης, 6-C-γλυκοσίδης της λουτεολίνης (=ισοοριεντίνη), 8-C-γλυκοσίδης της απιγενίνης (=βιτεξίνη), 7-O-π-κουμαροϋλογλυκοσίδης της απιγενίνης	Marin <i>et al.</i> , 2004
<i>S. sieboldii</i> Miq.	4'-O-μεθυλο-ισοσκουτελλαρεϊνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D- αλλοπυρανοσυλο)-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης] (III), ισοσκουτελλαρεϊνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)-(1→2)- β-D-γλυκοπυρανοσίδης] (I)	Takeda, 1985



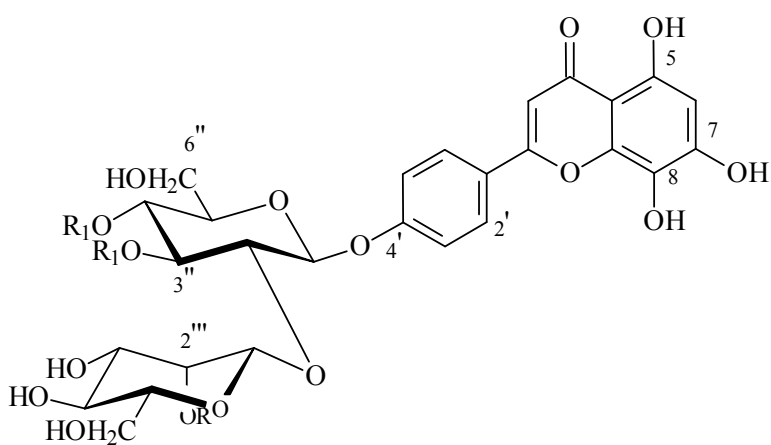
I: $R_1 = R_2 = R_3 = H$	ισοσκουτελλαρεΐνο-7- <i>O</i> -[6'''- <i>O</i> -ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης]
II: $R_1 = R_2 = H, R_3 = Ac$	ισοσκουτελλαρεΐνο-7- <i>O</i> -[6'''- <i>O</i> -ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-6''- <i>O</i> -ακετυλο-β-D-γλυκοπυρανοσίδης]
III: $R_1 = Me, R_2 = R_3 = H$	4'- <i>O</i> -μεθυλο-ισοσκουτελλαρεΐνο-7- <i>O</i> -[2''- <i>O</i> -6'''- <i>O</i> -ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-β-D-γλυκοπυρανοσίδης]
IV: $R_1 = Me, R_2 = OH, R_3 = H$	3'-υδροξυ-4'- <i>O</i> -μεθυλο-ισοσκουτελλαρεΐνο-7- <i>O</i> -[6'''- <i>O</i> -ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης]
V: $R_1 = Me, R_2 = OH, R_3 = Ac$	3'-υδροξυ-4'- <i>O</i> -μεθυλο-ισοσκουτελλαρεΐνο-7- <i>O</i> -[6'''- <i>O</i> -ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)-(1→2)-6''- <i>O</i> -ακετυλο-β-D-γλυκοπυρανοσίδης]
VI: $R_1 = R_3 = H, R_2 = OH$	υπολαετινο-7- <i>O</i> -[6'''- <i>O</i> -ακετυλο -β-D-αλλοπυρανοσυλο)-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης]
VIIa: $R_1 = H, R_2 = OH, R_3 = H, R_4 = Ac$	υπολαετινο-7- <i>O</i> -[6'''- <i>O</i> -ακετυλο -β-D-αλλοπυρανοσυλο)-(1→2)- 3''- <i>O</i> -ακετυλο-β-D-γλυκοπυρανοσίδης]
VIIb: $R_1 = H, R_2 = OH, R_3 = Ac, R_4 = H$	υπολαετινο-7- <i>O</i> -[6'''- <i>O</i> -ακετυλο -β-D-αλλοπυρανοσυλο)-(1→2)- 6''- <i>O</i> -ακετυλο-β-D-γλυκοπυρανοσίδης]



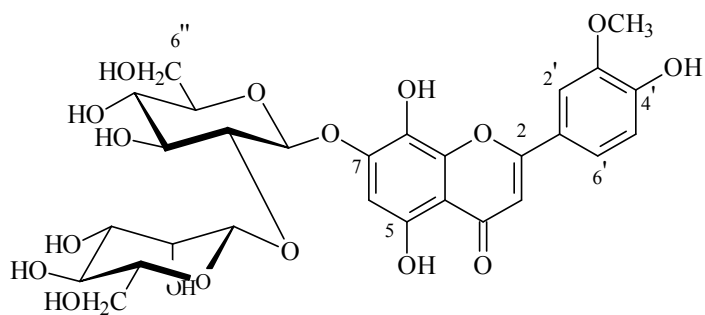
VIII : σταχσεΐνη = διαπιγενινο-7-*O*-(6''-*trans*, 6''-*cis*-π,π'-διυδροξυ-μ-τρουξινυλο) γλυκοσίδης



IX: σταχυφλασίδης

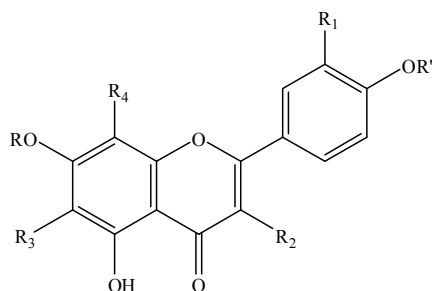


X R = Ac, R ₁ = H	ακετυλοϊσοσταχυφλασίδης
XI R = H, R ₁ = Ac	διακετυλοϊσοσταχυφλασίδης

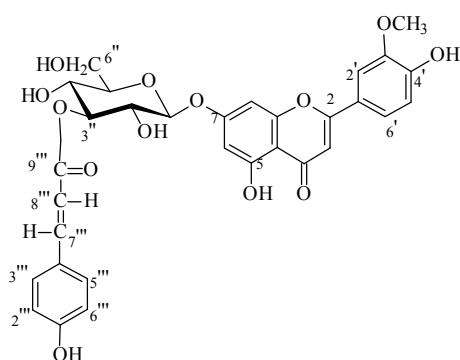


XII: σπεκταβιφλασίδης =

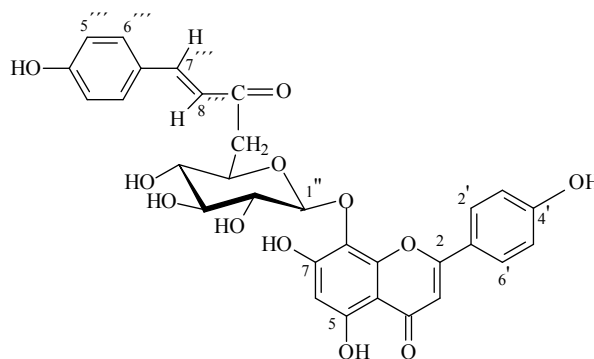
5,8,4'-τριυδροξυ-3'-μεθοξυ-7-O-(β-D-γλυκοπυρανο-2''-O-β-D-μαννοπυρανοσυλο) φλαβόνη



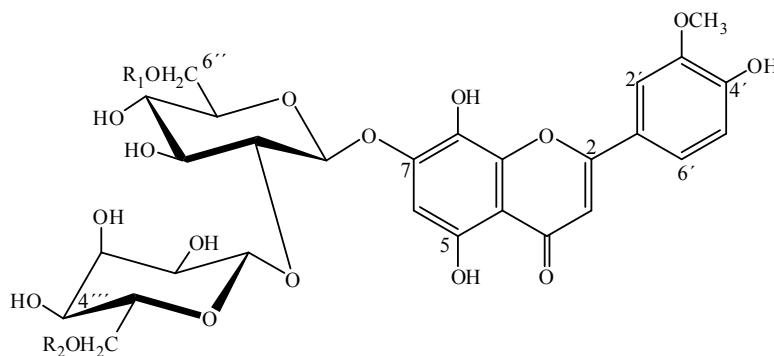
	R1	R2	R3	R	R4	R'	
XIII	OH	H	OMe	Me	OMe	H	Ξανθομικρόλη
XIV	OMe	H	H	H	RH	H	χρυσοεριόλη
XV	H	Ome	OMe	Me	OMe	H	καλυκοπερίνη
XVI	OMe	H	H	glu	H	H	χρυσοεριολο-7-Ο-β-D-γλυκοκυρανοσίδης
XVII	OH	H	H	glu	H	H	λουτεολινο-7-Ο-β-D-γλυκοκυρανοσίδης
XXI	H	H	OMe	Me	H	Me	Σαλβιγενίνη
XXII	OMe	OH	H	H	H	H	Ισοραμεντίνη
XXIII	OH	H	OMe	Me	H	Me	Ευπατορίνη
XXIV	H	Ome	OMe	Me	H	H	Πεντουλετίνη
XXV	OMe	Ome	OMe	Me	H	H	Χρυσοσπλενετίνη
XXVI	OH	Ome	OMe	Me	H	Me	Καστικήνη
XXVII	OMe	Ome	OMe	Me	OMe	Me	5-υδροξυ-αουρανετίνη
XXVIII	OH	Ome	OMe	Me	H	Me	5-υδροξυ-3, 6, 7, 4'-τετραμεθοξυ-φλαβόνη



XVIII: χρυσοεριολο-7-Ο-β-D-(3'-E-π-κουμαροϋλο)-γλυκοκυρανοσίδης



XX: ισοσκουτελλαρεϊνο-8-Ο-(6'-trans-π-κουμαροϋλο)-β-D-γλυκοσίδης

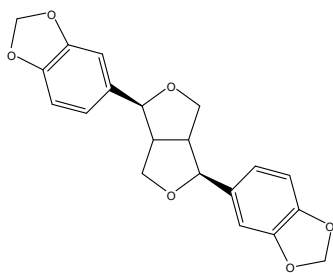


XIXa: R₁=H, R₂=Ac σταχυσπινοςίδης

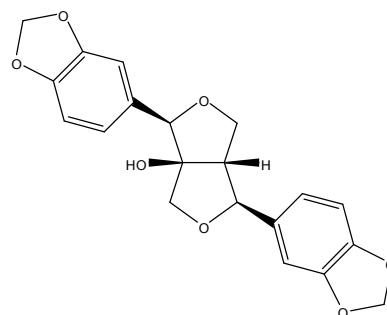
XIXβ: R₁= Ac, R₂= H ισοσταχυσπινοςίδης

Ιβ. Λιγνάκια

<i>S. mialhesi</i> de Noé	(+)-σεσαμίνη (I), (±)- παουλοουνίνη (II)	Laggoune <i>et al.</i> , 2011
---------------------------	--	-------------------------------



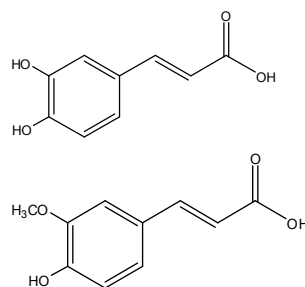
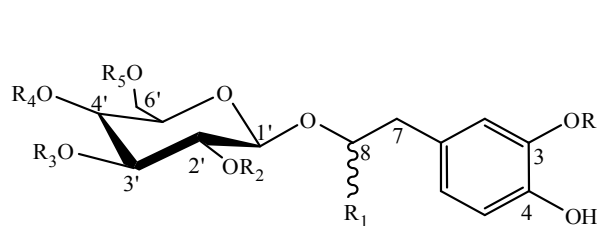
(+)-σεσαμίνη (I)



(±)- παουλοουνίνη (II)

Ιγ. Φαινυλοαιθανοειδείς γλυκοσίδες

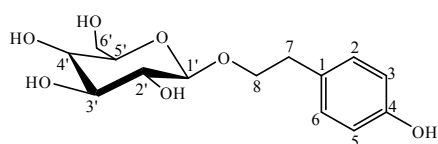
<i>S. schtschegleevii</i>	Ακτεοσίδης (I), μπετονουσίδης F (X)	Nazemiyeh <i>et al.</i> , 2006
<i>S. macrantha</i> (C. Koch.) Stearn [= <i>Betonica grandiflora</i> Willd.]	ακτεοσίδης [=βερμπασκοσίδης] (I), λευκοσεπτοσίδης A (XIV), μαρτυνοσίδης (XV), λαβαντουλιφολιοσίδης [=σταχυσοσίδης A] (XIII)	Çalis <i>et al.</i> , 1992
<i>S. byzantina</i> K. Koch.	2'-O-αραβινοσυλο-βερμπασκοσίδης (XI), ακτεοσίδης [=βερμπασκοσίδης] (I) αισχυνανθοσίδης C (XII)	Asnaashari <i>et al.</i> , 2010
<i>S. officinalis</i> (L.) Trevis.	μπετονουσίδης A-F (VI-X), ακτεοσίδης (I), ισο ακτεοσίδης (II), καμπνεοσίδης II (III), φορσυθοσίδης B (IV), λευκοσεπτοσίδης B (V)	Miyase <i>et al.</i> , 1996
<i>S. sieboldii</i> Miq.	σταχυσοσίδης A [=λαβαντουλιφολιοσίδης (XIII)], σταχυσοσίδης C (XVII), σταχυσοσίδης D (XVIII), δεκαφεύλο-ακτεοσίδης (XVI), ακτεοσίδης (I), ισοακτεοσίδης (II), λευκοσεπτοσίδης A (XIV), μαρτυνοσίδης (XV)	Nishimura <i>et al.</i> , 1991
<i>S. parviflora</i>	παρβιφλοροσίδης A (XIX), παρβιφλοροσίδης B (XX)	Uddin Ahmad <i>et al.</i> 2005
<i>S. lavandulifolia</i> Vahl.	λαβαντουλιφολιοσίδης [=σταχυσοσίδης A] (XIII)	Başaran and Çaliş, 1988
<i>S. recta</i> L.	ακτεοσίδης [=βερμπασκοσίδης] (I), φορσυθοσίδης B (IV), β-OH-φορσυθοσίδης B (XXI), καμπνεοσίδης I (XXIV), καμπνεοσίδης II (III), μπετονουσίδης E (IX), ισοακτεοσίδης (II)	Karioti <i>et al.</i> , 2010
<i>S. lanata</i> Crantz.	ακτεοσίδης [=βερμπασκοσίδης] (I), νταρεντοσίδης B (XXII), ισοακτεοσίδης (II), μαρτυνοσίδης (XV), σταχυσοσίδης C (XVII), λεονοσίδης B (XXIX), καμπνεοσίδης II (III), καμπνεοσίδης I (XXIII), ροδιολοσίδης (XXIV), 2-φαινυλο-αιθυλο-β-D-ξυλοπυρανοσυλο-(1→6)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης (XXV)	Murata <i>et al.</i> , 2008



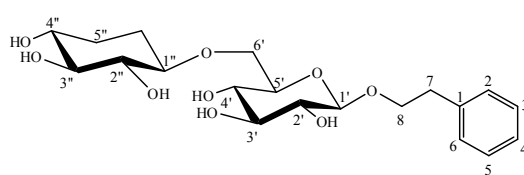
καφεϊκό
οξύ

φερουλικό
οξύ

	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	
I	H	H	H	ραμνóση	καφεϊκό οξύ	H	Ακτεοσίδης
II	H	H	H	ραμνóση	H	καφεϊκό οξύ	Ισοακτεοσίδης
III	H	OH	H	ραμνóση	καφεϊκό οξύ	H	καμπνεοσίδης Π (β-υδροξυακτεοσίδης)
IV	H	H	H	ραμνóση	καφεϊκό οξύ	απίóση	φορσουθοσίδης Β
V	Me	H	H	ραμνóση	φερουλικό οξύ	απίóση	λευκοσεπτοσίδης Β
VI	H	OH	H	ραμνóση	φερουλικό οξύ	H	μπετονουσίδης Α
VII	H	OH	H	ραμνóση	H	φερουλικό οξύ	μπετονουσίδης Β, C (πιθανόν ισομερή)
VIII	Me	H	H	ραμνóση	cis- φερουλικό οξύ	απίóση	μπετονουσίδης D
IX	OMe	H	H	ραμνóση	φερουλικό οξύ	απίóση	μπετονουσίδης E
X	H	H	H	ραμνóση (1→2) απίóση	καφεϊκό οξύ	H	μπετονουσίδης F
XI	H	H	αραβινóση	ραμνóση	καφεϊκό οξύ	H	2'-Ο-αραβινουλο- βερμπασκοσίδης
XII	Me	H	H	ξυλόση	φερουλικό οξύ	H	αισχυνανθοσίδης C
XIII	H	H	H	ραμνóση (1→2) αραβινóση	καφεϊκό οξύ	H	λαβαντουλιφολιοςίδης=στ αχυσοσίδης Α
XIV	H	H	H	ραμνóση	φερουλικό οξύ	H	λευκοσεπτοσίδης Α
XV	Me	H	H	ραμνóση	φερουλικό οξύ	H	Μαρτυνοσίδης
XVI	H	H	H	ραμνóση	H	H	δεκαφευόλο-ακτεοσίδης
XVII	H	H	H	ραμνóση (1→2) αραβινóση	φερουλικό οξύ	R ₅ = H	σταχυσοσίδης C
XVIII	Me	H	H	ραμνóση (1→2) αραβινóση	φερουλικό οξύ	H	σταχυσοσίδης D= λεονοσίδης Β
XIX	H	H	ραμνóση	H	καφεϊκό οξύ	H	παρβιφοροσίδης Α
XX	H	H	ραμνóση	H	H	καφεϊκό οξύ	παρβιφοροσίδης Β
XXI	H	OH	H	ραμνóση	καφεϊκό οξύ	απίóση	β-OH-φορσουθοσίδης Β
XXII	Me	H	H	ραμνóση	H	H	νταρεντοσίδης Β
XXIII	H	OMe	H	ραμνóση	καφεϊκό οξύ	H	καμπνεοσίδης I



Ροδιολοσίδης (XXIV)



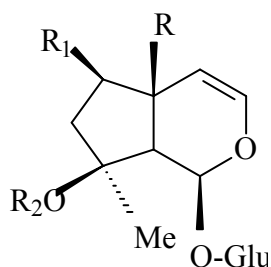
2-φαινυλαιθυλο-β-D-ξυλοπυρανοσυλο-(1→6) –
β-D-γλυκοπυρανοσίδης (XXV)

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ

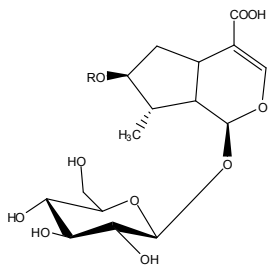
ΤΕΡΠΗΝΙΑ: ιριδοειδή, τριτερπένια, που έχουν αναφερθεί στο γένος *Stachys*

IIa. ιριδοειδή

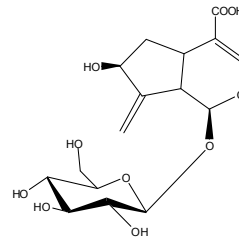
<i>Stachys atherocalyx</i> C. Koch., <i>S. balansae</i> Boiss., <i>S. lavandulifolia</i> Vahl, <i>S. germanica</i> L., <i>S. spectabilis</i> Choisy ex DC.	αγιουγκόλη (I), αγιουγκοσίδη (II) αγιουγκόλη, αγιουγκοσίδη αγιουγκόλη, αγιουγκοσίδη αρπαγίδης (III) αρπαγίδης, αγιουγκόλη, αγιουγκοσίδη	Derkach <i>et al.</i> , 1987
<i>S. foliosa</i> Rupr. [= <i>Betonica foliosa</i>], <i>S. betonicaeflora</i> Rupr.	8-ακετυλο-αρπαγίδης (IVa), αρπαγίδης (III)	Livinenko and Aronova, 1968.
<i>St. ionica</i> Halácsy	8-επι-λογανικό οξύ (Va), γαρδοσίδη (VI)	Meremeti <i>et al.</i> , 2003
<i>S. macrantha</i> (C. Koch.) Stearn [= <i>Betonica grandiflora</i> Willd.]	αρπαγίδης, αλλοβετονικοσίδη (VIII), αγιουγκόλη, αγιουγκοσίδη, 8-O-ακετυλο-αρπαγίδης (IVa), ρεπτοσίδη (VII), μακρανθοσίδη [=8-O- (3, 4-διμεθοξυ- κινναμοΐλο-αρπαγίδης)] (IX)	Çalis <i>et al.</i> , 1992
<i>S. officinalis</i> (L.) Trevis. = <i>Betonica officinalis</i> L.	8-O-ακετυλο-αρπαγίδης (IVa), ρεπτοσίδη (VII)	Jeker <i>et al.</i> , 1989
<i>S. sieboldii</i> Miq.	(X)	Miyase <i>et al.</i> , 1990
<i>S. spinosa</i> L.	7-O-ακετυλο-8-επι-λογανικό οξύ (Vb), αγιουγκόλη (I), αρπαγίδης (III),	Kotsos <i>et al.</i> , 2001
<i>S. grandidentata</i> Lindl.	καταλόλη (XI), μονομελιττοσίδη (XII), μελιττοσίδη (XIII), αρπαγίδης (III), 8-ακετυλο-αρπαγίδης (IVa), αγιουγκόλη (I), 5(?)-δεσοξυ-αρπαγίδης (XII), 5-δεσοξυ-8-ακετυλο-αρπαγίδης (IVb)	Muñoz <i>et al.</i> , 2001
<i>S. lanata</i> Crantz.	σταχσοσίδη E-H (XIVa-d)	Murata <i>et al.</i> , 2008
<i>S. recta</i> L.	μελιττοσίδη (XIII), 8-O-ακετυλο-αρπαγίδης (IVa)	Karioti <i>et al.</i> , 2010
<i>S. officinalis</i> (L.) Trevis., <i>S. grandiflora</i> Willd & Benth., <i>S. recta</i> L., <i>S. palustris</i> L., <i>S. macrantha</i> (K. Koch) Stearn, <i>S. sylvatica</i> L., <i>S. germanica</i> L., <i>S. byzantina</i> K. Koch.	8-O-ακετυλο-αρπαγίδης (IVa), αρπαγίδης (III)	Háznagy-Radnai <i>et al.</i> , 2007



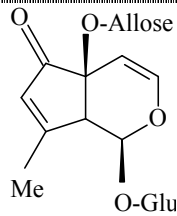
I	R=H, R ₁ =OH, R ₂ =H	Αγιουγκόλη
II	R=H, R ₁ =OH, R ₂ =Ac	Αγιουγκοσίδη
III	R=OH, R ₁ =OH, R ₂ =H	Αρπαγίδης
IVa	R=OH, R ₁ =OH, R ₂ =Ac	8-ακετυλο-αρπαγίδης
IVb	R=H, R ₁ =OH, R ₂ =Ac	5-δεσοξυ-8-ακετυλο-αρπαγίδης
VII	R=OH, R ₁ =H, R ₂ =Ac	Ρεπτοσίδη
XII	R=H, R ₁ =OH, R ₂ =H	5(?)-δεσοξυ-αρπαγίδης



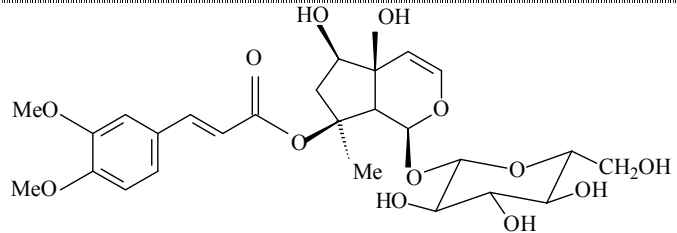
Va: 8-επι-λογανικό οξύ, R=H
Vb: 7-O-ακετυλο-8-επι-λογανικό οξύ, R= Ac



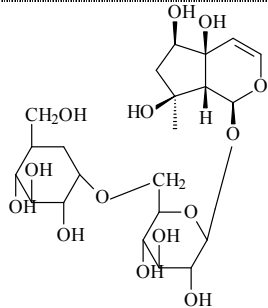
VI: γαρδοσίδης



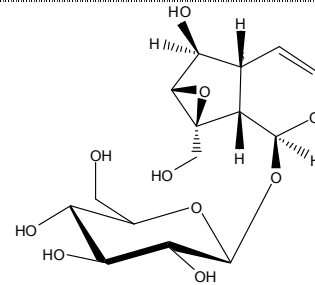
VIII: αλλοβετονικοσίδης



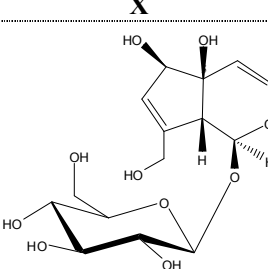
IX: μακρανθοσίδης



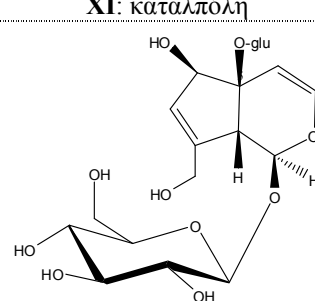
X



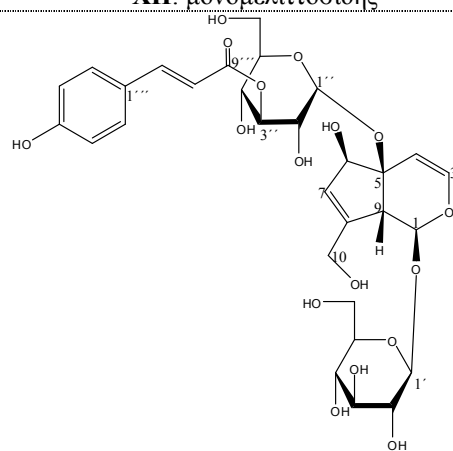
XI: καταλπόλη



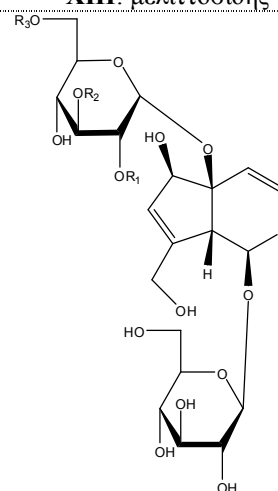
XII: μονομελιτσοσίδης



XIII: μελιττοσίδης



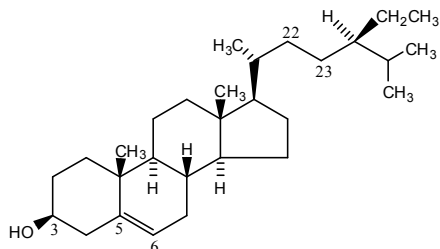
Σταχσοσίδης E (**XIVa**)



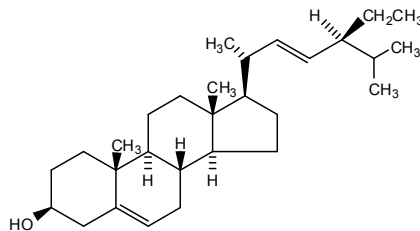
Σταχσοσίδης F [R₁=H, R₂= O-π-(Z)-κουμαρούλο, R₃=H] (**XIVb**)
 Σταχσοσίδης G [R₁=H, R₂=H, R₃= O-π-(Z)-κουμαρούλο] (**XIVc**)
 Σταχσοσίδης H [R₁= O-π-(Z)-κουμαρούλο, R₂=H, R₃=H] (**XIVd**)

Πβ. Τριτερπενικά οξέα & Στερόλες

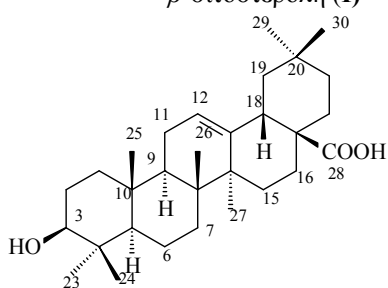
<i>S. mialhesi</i> de Noé	β-σιτοστερόλη (I), στιγμαστερόλη (II)	Laggoune <i>et al.</i> , 2011
<i>S. spinosa</i> L.	Ολεανολικό οξύ (III), 12α-υδροξυ-ολεανολική λακτόνη (IV), στιγμαστερόλη (II), β-σιτοστερόλη (I)	Kotsos <i>et al.</i> , 2007
<i>S. byzanthina</i> C. Koch.	Στιγμαστερόλη (II), λαουσαριτόλη (V)	Khanavi <i>et al.</i> , 2005



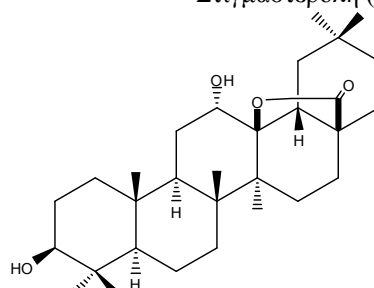
β-σιτοστερόλη (I)



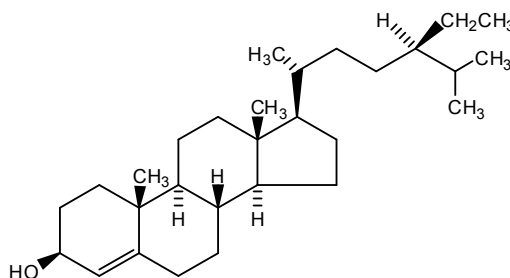
Στιγμαστερόλη (II)



ολεανολικό οξύ (III)



12α-υδροξυ-ολεανολική λακτόνη (IV)



λαουσαριτόλη (V)

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

B.1. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ

B.1.1. ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

α. Χρωματογραφία επί λεπτής στιβάδας

- Γέλη οξειδίου του πυριτίου με δείκτη φθορισμού σε φύλλα αλουμινίου 20 x 20 cm. Πάχος στιβάδας 0.1 mm (Kieselgel F₂₅₄, Merck, Art. 5554) (αναλυτική χρωματογραφία).
- Κελλουλόση χωρίς δείκτη φθορισμού σε φύλλα αλουμινίου 20 x 20 cm. Πάχος στιβάδας 0.1 mm (Merck, Art. 5552) (αναλυτική χρωματογραφία).

β. Χρωματογραφία στήλης

- Γέλη οξειδίου του πυριτίου 60H για χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (Kieselgel 60H, Merck, Art. 7736). Λόγω του εξαιρετικά μικρού μεγέθους των κόκκων, ο ρυθμός έκλουσης είναι βραδύς και αντιμετωπίστηκε με εφαρμογή κενού.
- Γέλη οξειδίου του πυριτίου 60, 230-400 mesh ASTM, για χρωματογραφία στήλης (SDS 2050044).
- Sephadex LH-20, γέλη υδροξυπροπυλιωμένης δεξτράνης (Pharmacia Fine Chemicals). Μέγεθος κόκκων: 25-100 μ. Πριν από τη χρήση αφήνεται να διογκωθεί με το διαλύτη έκλουσης επί 24 ώρες. Ακολούθως, φέρεται στη στήλη και εκπλύνεται με τον ίδιο διαλύτη πέντε φορές (αντενδείκνυται η μηχανική και κυρίως η μαγνητική ανάδευση, διότι καταστρέφονται οι κόκκοι).

γ. Χρωματογραφία στήλης υπό κενό [VLC, Vacuum Liquid Chromatography] (Coll & Bowden, 1986).

δ. Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC) (Hostettmann et al., 1998).

- Χρησιμοποιήθηκε, επίσης, η τεχνική της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC, High Performance Liquid Chromatography) στους ακόλουθους χρωματογράφους:
- Jasco HPLC JASCO-MD-2015 Plus Multiwavelength Detector. Αντλία JASCO PU 2089 Plus Quaternary Gradient Pump (Jasco Corporation, Tokyo, Japan). Ως κινητή φάση χρησιμοποιήθηκαν μίγματα μεθανόλης:AcOH 5% 1:1, μεθανόλης:AcOH 2% 1:1.
 - Ανιχνευτής διαθλασιμέτρου: RID Shimadzu 10A με αντλία Jasco PU-2080 Plus Isocratic. Στήλη αντιστρόφου φάσης (reversed phase): Kromasil C18 Semi-prep (250 x10 mm). Ως κινητή φάση χρησιμοποιήθηκαν μίγματα μεθανόλης:νερού.
- Ταχύτητα ροής: 1.5-2 ml/min. Περιεκτικότητα των προς μελέτη κλασμάτων: 7mg/ml.

Χρωματογραφικά αντιδραστήρια

Τα χρωματογραφήματα παρατηρούνται κατ' αρχήν στο υπεριώδες φως (254nm, 366nm). Για την εμφάνισή τους χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα αντιδραστήρια:

➤ για τα φλαβονοειδή:

β-αμινοαιθυλεστέρας του διφαινυλοβορικού οξέος, διάλυμα 1% σε μεθανόλη (αντιδραστήριο Neu) (Neu 1957).

Τα παράγωγα της απιγενίνης εμφανίζουν κιτρινοπράσινο φθορισμό και μετά 24 ώρες χρωματίζονται κόκκινα στο φως της ημέρας, τα παράγωγα της λουτεολίνης εμφανίζουν κίτρινο φθορισμό, τα παράγωγα της καιμπεροόλης εμφανίζουν κιτρινοπράσινο φθορισμό και της κερκετίνης έντονο πορτοκαλοκίτρινο.

➤ για τα τερπένια:

Διάλυμα A: βανιλίνη (Merck, Art. No. S26047 841) 5% σε μεθανόλη

Διάλυμα B: π. H₂SO₄ 5% σε μεθανόλη (Stahl 1969)

Ίσοι όγκοι αναμιγνύονται αμέσως πριν τον ψεκασμό και το χρωματογράφημα θερμαίνεται για 5 min στους 105⁰ C.

B.1.2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

α. Φασματοσκοπία Υπεριώδους-ορατού (UV-Vis): Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού ελήφθησαν σε φασματοφωτόμετρο Shimadzu UV-160 A.

β. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Για την λήψη των φασμάτων Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθοι φασματογράφοι:

1. Φασματογράφος Bruker AC 200 (200.13 MHz για $^1\text{H-NMR}$ και 50.3 MHz για $^{13}\text{C-NMR}$)
2. Φασματογράφος Bruker DRX 400 (399.95 MHz για $^1\text{H-NMR}$).

Τα φάσματα ελήφθησαν με τους ακόλουθους διαλύτες: CDCl_3 δίχως εσωτερικό πρότυπο, λαμβάνοντας το σήμα του διαλύτη ως αναφορά (7.24 ppm για $^1\text{H-NMR}$ και 77.0 ppm για $^{13}\text{C-NMR}$) & CD_3OD (3.31 ppm για $^1\text{H-NMR}$ και 49.5 ppm για $^{13}\text{C-NMR}$).

Οι χημικές μετατοπίσεις εκφράζονται σε δ (ppm) και οι σταθερές σύζευξης (J) σε Hertz (Hz).

Χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες τεχνικές:

- COSY (Correlation Spectroscopy).
- HSQC (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation).
- HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation).
- ROESY (Rotating-frame Overhauser Effect Spectroscopy).

γ. Ειδική γωνία στροφής $[\alpha]_D$

Πολωσίμετρο Perkin-Elmer Polarimeter 341. Κυψελίδα 1 ml, μήκους 10 cm.

Χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα των ουσιών σε CH_3OH (g/100ml).

B.1.3. ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Η χρήση των διαλυτών έγινε κατόπιν αποστάξεως με εξαίρεση τον αιθέρα (Lab-Scan, ref. A3509E). Για την HPLC χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθοι διαλύτες: μεθανόλη, CH_3COOH , H_2O . Πριν χρησιμοποιηθούν οι διαλύτες στην HPLC διηθήθηκαν υπό κενό και απαερώθηκαν.

B.2. ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΤΗΣ ΔΡΟΓΗΣ

- *Stachys tetragona* Boiss. & Heldr.

Το φυτό συλλέχθηκε τον Ιούνιο του 2007 στην περιοχή Φαράγγι στην Εύβοια, σε υψόμετρο περίπου 1000 μέτρων. Το φυτό ταυτοποιήθηκε από τον Επίκ. Καθηγητή Θ. Κωνσταντινίδη.

Χρησιμοποιήθηκαν 0.426 Kg υπεργείων τμημάτων ξηρού φυτού, αδρομερώς τετμημένων.

Η δρόγη υποβλήθηκε σε διαδοχική εκχύλιση εν ψυχρώ με τους εξής διαλύτες: διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2), μεθανόλη (MeOH) και μεθανόλη- H_2O 5:1 (MeOH- H_2O 5:1). Τα εκχυλίσματα του διχλωρομεθανίου και της μεθανόλης (MeOH) περιείχαν τις προς μελέτη ουσίες, οπότε και υποβλήθηκαν σε περαιτέρω κατεργασία.

- Διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2) (3.58g)
- Μεθανόλη (MeOH) (35.87g)
- Μεθανόλη- H_2O 5:1 (MeOH) (25.54g)

Κατά την μελέτη αυτή, τα λαμβανόμενα εκχυλίσματα, καθώς και τα κλάσματα από τις χρωματογραφίες στήλης και HPLC, εξατμίζοντο σε χαμηλή θερμοκρασία (συνήθως 40 °C) σε περιστροφική συσκευή αποστάξεως υπό κενό. Όλα τα υπολείμματα, καθώς και οι ουσίες, που απομονώθηκαν διατηρήθηκαν σε ξηραντήρα υπό κενό, που περιείχε γέλη πυριτικού οξέος με δείκτη υγρασίας, καθώς και πεντοξείδιο του φωσφόρου (P_2O_5 , Merck, Art. 540).

B.3. ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ

ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΔΙΧΛΩΡΟΜΕΘΑΝΙΟΥ (3.58 g): TET-A

Το διχλωρομεθανιακό υπόλειμα υποβλήθηκε σε υγρή χρωματογραφία υπό κενό (VLC) επί γέλης πυριτίου (Merck, Art. 7736). Ελήφθησαν 14 κλάσματα μέσου όγκου 300 ml: TET-AA (1225.9 mg, Cyclohexane:DM:AcOEt 50:50:0), TET-AB (224.2 mg, Cyclohexane:DM:AcOEt 0:100:0), TET-AC (92.4 mg, Cyclohexane:DM:AcOEt 0:95:5), TET-AD (239.6 mg, Cyclohexane:DM:AcOEt 0:90:10), TET-AE (212.9 mg, Cyclohexane:DM:AcOEt 0:85:15), TET-AF (220.0 mg, Cyclohexane:DM:AcOEt 0:80:20), TET-AG (208.9 mg, Cyclohexane:DM:AcOEt 0:75:25), TET-AH (182.9 mg, Cyclohexane:DM:AcOEt 0:70:30), TET-AI (52.5 mg, Cyclohexane:DM:AcOEt 0:65:35), TET-AJ (40.5 mg, Cyclohexane:DM:AcOEt 0:60:40), TET-AK (34.1 mg, Cyclohexane:DM:AcOEt 0:50:50), TET-AL (24.1 mg, Cyclohexane:DM:AcOEt 0:30:70), TET-AM (19.5 mg, Cyclohexane:DM:AcOEt 0:0:100), TET-AN (191.6 mg, MeOH 100%).

ΚΛΑΣΜΑ TET-AE (212.9 mg) :

Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (34 cm x 3 cm) επί Sephadex LH-20, με υγρό έκλουσης το διαλύτη DM:MeOH 20:80. Ελήφθησαν 48 κλάσματα μέσου όγκου 10 ml, τα οποία κατόπιν ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας συνενώθηκαν στις ακόλουθες ομάδες: TET-AEA (1→4, 12.7 mg), TET-AEB (5→12, 81.6 mg), TET-AEC (13→19, 60.0 mg), TET-AED (20→22, 1.8 mg), TET-AEE (23→25, 1.3 mg), TET-AEF (26→29, 1.1 mg), TET-AEG (30→32, 2.5 mg), TET-AEH (33→35, 1.1 mg), TET-AEI (36→48, 2.0 mg).

ΚΛΑΣΜΑ TET-AEC (60.0 mg):

Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (15cm x 4 cm) επί γέλης πυριτίου (Merck, Art. 9385) με υγρό έκλουσης μίγματα διαλυτών DM:EtOAc αυξανόμενης πολικότητας. Ελήφθησαν 5 κλάσματα μέσου όγκου 30 ml, τα οποία κατόπιν ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας συνενώθηκαν στις ακόλουθες ομάδες: TET-AECA (1, 8.2 mg, DM 100 %), TET-AECB (2, 2.1 mg, DM:AcOEt 97:3), TET-AECC (3, 44.0 mg, DM:AcOEt 97:3), TET-AECD (4→13, 1.7 mg, DM:AcOEt 97:3 – 85:15), TET-AECE (14, 2.8 mg, DM:AcOEt 85:15).

ΚΛΑΣΜΑ TET-AECC (44.0 mg):

Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (15cm x 4 cm) επί γέλης πυριτίου (Merck, Art. 9385) με υγρό έκλουσης μίγματα διαλυτών Cyclohexane:DM:EtOAc αυξανόμενης πολικότητας. Ελήφθησαν 48 κλάσματα μέσου όγκου 30 ml, τα οποία κατόπιν ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας συνενώθηκαν στις ακόλουθες ομάδες: TET-AECCA (1→5, 0.6 mg, Cyclohexane:DM:AcOEt 100:0:0- 0:99:1), TET-AECCB (6, 0.5 mg, Cyclohexane:DM:AcOEt 0:99:1), TET-AECCC (7→9, 1.2 mg Cyclohexane:DM:AcOEt 0:99:1 – 0:97:3), TET-AECCD (10, 0.5 mg Cyclohexane:DM:AcOEt 0:97:3), TET-AECCE (11, 0.5 mg Cyclohexane:DM:AcOEt 0:97:3), TET-AECCF (12→17, 9.4 mg Cyclohexane:DM:AcOEt 0:95:5 – 0:92:8), TET-AECCG (18→19, 1.6 mg, Cyclohexane:DM:AcOEt 0:90:10), TET-AECCH (20, 1.1 mg Cyclohexane:DM:AcOEt 0:90:10), TET-AECCI (21→25, 2.2 mg, Cyclohexane:DM:AcOEt 0:88:12 – 0:84:16), TET-AECCJ (26→27, 1.5 mg Cyclohexane:DM:AcOEt 0:84:16 - 0:80:20), TET-AECCK (28→30, 2.1 mg, Cyclohexane:DM:AcOEt 0:80:20 – 0:85:25), TET-AECCL (31→36, 2.1 mg, Cyclohexane:DM:AcOEt 0:85:25 – 0:70:30), TET-AECCM (37→38, 0.7 mg, Cyclohexane:DM:AcOEt 0:65:35), TET-AECCN (39→42, 1.6 mg, Cyclohexane:DM:AcOEt 0:65:35 – 0:60:40), TET-AECCO (43→48, 0.6 mg, Cyclohexane:DM:AcOEt 0:50:50).

Τα κλάσματα TET-AECCI (και TET AECCN ταυτοποιήθηκαν ως ουσία **14** [ολεανολικό οξύ] (2.2 mg) και ουσίες **15 & 16** σε μίγμα [β -σιτοστερόλη, στιγμαστερόλη] (1.6 mg), αντιστοίχως.

ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ (35.87 g): TET-B

Το μεθανολικό υπόλειμμα υποβλήθηκε στη μέθοδο Charaux-Paris (Paris & Nothis, 1970). Στο υπόλειμμα προστέθηκε ζέον νερό 250 ml και αμέσως έγινε διήθηση από βύσμα βάμβακα. Το υδατικό διάλυμα μεταφέρθηκε σε διαχωριστική χοάνη, όπου εκχυλίστηκε διαδοχικά με οξικό αιθυλεστέρα και βουτανόλη (κεκορεσμένα ήδη με H₂O).

Παραλήφθηκαν τα εξής υπολείμματα:

TET-BB: υπόλειμμα 5.61 g από την εκχύλιση με οξικό αιθυλεστέρα

TET-BC: υπόλειμμα 12.24 g από την εκχύλιση με βουτανόλη

Από το κλάσμα **TET-BC** ελήφθη περίπου το ήμισυ (**TET-BC'**), το οποίο επεξεργάστηκε περαιτέρω.

ΚΛΑΣΜΑ TET-BC' (6.39 g)

Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (34 cm x 3 cm) επί Sephadex LH-20, με υγρό έκλουσης το διαλύτη MeOH. Ελήφθησαν 38 κλάσματα μέσου όγκου 10 ml, τα οποία κατόπιν ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας συνενώθηκαν στις ακόλουθες ομάδες: TET-BC'A (1, 759.9 mg), TET-BC'B (2, 1.4 mg), TET-BC'C (3→4, 2.5 mg), TET-BC'D (5→9, 2185.3 mg), TET-BC'E (10→18, 1435.7 mg), TET-BC'F (19→23, 254.8 mg), TET-BC'G (24→28, 135.4 mg), TET-BC'H (29→31, 66.5 mg), TET-BC'I (32→38, 21.7 mg).

ΚΛΑΣΜΑ TET-BC'G (135.4 mg)

Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (13 cm x 2 cm) επί γέλης πυριτίου (Merck, Art. 9385) με υγρό έκλουσης μίγματα διαλυτών Cyclohexane:DM:MeOH αυξανόμενης πολικότητας. Ελήφθησαν 63 κλάσματα μέσου όγκου 50 ml, τα οποία κατόπιν ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας συνενώθηκαν στις ακόλουθες ομάδες: TET-BC'GA (1→10, 67.2 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 100:0:0 - 0:90:10), TET-BC'GB (11, 1.70 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:90:10), TET-BC'GC (12→17, 2.3 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:80:20), TET-BC'GD (18→20, 2.7 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:80:20), TET-DC'GE (21, 4.8 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:70:30), TET-BC'GF (22→24, 51.5 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:70:30), TET-BC'GG (25→34, 27.4 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:70:30 - 0:60:40), TET-BC'GH (35→38, 4.6 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:60:40), TET-BC'GI (39→40, 2.4 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:50:50), TET-BC'GJ (41→44, 5.0 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:50:50), TET-BC'GK

(45→46, 1.7 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:50:50), TET-BC'GL (47→55, 3.6 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:50:50 - 0:30:70), TET-BC'GM (56→57, 0.8 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:30:70), TET-BC'GN (58→63, 1.4 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:10:70).

Τα κλάσματα TET-BC'GD (2.7 mg) και TET-DC'GE (4.8 mg) ταυτοποιήθηκαν προς ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-[6-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο (1→2)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης (ουσία 1).

Το κλάσμα TET-BC'GK (1.7 mg) ταυτοποιήθηκε ως καφεϊκό οξύ (ουσία 4).

ΚΛΑΣΜΑ TET-BC'F (254.80 mg)

Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (10 cm x 3 cm) επί γέλης πυριτίου (Merck, Art. 9385) με υγρό έκλουσης μίγματα διαλυτών Cyclohexane:DM:MeOH αυξανόμενης πολικότητας. Ελήφθησαν 79 κλάσματα μέσου όγκου 10 ml, τα οποία κατόπιν ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας συνενώθηκαν στις ακόλουθες ομάδες: TET-BC'FA (1→7, 4.3 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 100:0:0 - 0:99:1), TET-BC'FB (8→32, 31.4 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:99:1 - 0:90:10), TET-BC'FC (34→42, 26.4 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:90:10 - 0:85:15), TET-BC'FD (43→44 4.4 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:85:15), TET-BC'FE (45→50, 9.8 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:85:15 - 0:80:20), TET-BC'FF (51→56, 105.9 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:80:20), TET-BC'FG (57→65, 70.3 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:80:20 - 0:70:30), TET-BC'FH (66→79, 77.6 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:70:30 - 0:50:50).

ΚΛΑΣΜΑ TET-BC'H (66.5 mg)

Υποβλήθηκε σε υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης αντιστρόφου φάσεως με διαλύτη έκλουσης MeOH: AcOH 5% 50:50 (HPLC-TET H-1). Απομονώθηκαν και ταυτοποιήθηκαν οι ουσίες 1 {ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-[6-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο (1→2)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης} (Rt=18.5 min, 7.5 mg), 3 [καιμπερόλη] (Rt= 21.0 min, 1.4 mg) και 4 [καφεϊκό οξύ] (Rt= 8.00 min, 0.7 mg)

ΚΛΑΣΜΑ BC'D (2185.3 mg)

Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (15 cm x 4 cm) επί γέλης πυριτίου (Merck, Art. 9385) με υγρό έκλουσης μίγματα διαλυτών Cyclohexane:DM:MeOH αυξανόμενης πολικότητας. Ελήφθησαν 130 κλάσματα μέσου όγκου 50 ml, τα οποία κατόπιν ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας συνενώθηκαν στις ακόλουθες ομάδες: TET-

BC'DA (1→10, 18.1 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 200:0:0 - 0:190:10), TET-BC'DB (11→26, 8.4 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:190:10 - 0:180:20), TET-BC'DC (27→37, 22.8 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:180:20 - 0:170:30), TET-BC'DD (38→51, 152.1 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:170:30 - 0:160:40), TET-DC'DE (52→62, 933.6 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:160:40 - 0:150:50), TET-BC'DF (63→69, 375.6 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:150:50), TET-BC'DG (70→86, 137.6 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:150:50 - 0:130:70), TET-BC'DH (87→95, 137.0 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:130:70), TET-BC'DI (96→130, 65.0 mg, Cyclohexane:DM:MeOH 0:130:07 - 0:60:140).

ΚΛΑΣΜΑ TET-BC'FG (27.8 mg)

Υποβλήθηκε σε υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης αντιστρόφου φάσεως με διαλύτη έκλουσης MeOH: AcOH 2% 50:50 (HPLC-TET H-2). Απομονώθηκαν και ταυτοποιήθηκαν οι ουσίες **7** [φορσυθοσίδης B] (Rt= 9.6 min, 2.3 mg) και **5** [ακτεοσίδης] (Rt=12.2 min, 4.3 mg).

ΚΛΑΣΜΑ TET-BC'DE (933.6 mg)

Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (34 cm x 3 cm) επί Sephadex LH-20, με υγρό έκλουσης το διαλύτη MeOH. Ελήφθησαν 28 κλάσματα μέσου όγκου 10 ml, τα οποία κατόπιν ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας συνενώθηκαν στις ακόλουθες ομάδες: TET-BC'DEA (1→4, 2.5mg), TET-BC'DEB (5→7, 56.2 mg), TET-BC'DEC (8→13, 258.8mg), TET-BC'DED (14→16, 120.9mg), TET-BC'DEE (17-19, 97.3mg), TET-BC'DEF (20-22, 84.5mg), TET-BC'DEG (23, 4.5mg), TET-BC'DEH (24-28, 24.1 mg).

ΚΛΑΣΜΑ TET-BC'DF (375.6 mg)

Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (34 cm x 3 cm) επί Sephadex LH-20, με υγρό έκλουσης το διαλύτη MeOH. Ελήφθησαν 42 κλάσματα μέσου όγκου 10 ml, τα οποία κατόπιν ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας συνενώθηκαν στις ακόλουθες ομάδες: TET-BC'DFA (1→12, 21.6 mg), TET-BC'DFB (13→22, 84.2 mg), TET-BC'DFC (23→28, 23.0 mg), TET-BC'DFD (29, 9.2 mg), TET-BC'DFE (30-36, 0.6 mg), TET-BC'DFF (37-40, 0.7 mg), TET-BC'DFG (41→42, 6.3 mg).

ΚΛΑΣΜΑ TET-BC'DH (137.0 mg)

Υποβλήθηκε σε υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης αντιστρόφου φάσεως με διαλύτη έκλουσης MeOH: AcOH 5% 50:50 (HPLC-TET H-6). Απομονώθηκαν οι ουσίες **10** [μπετονιοσίδης F] (Rt=11.00 min, 8.4 mg) και **13** (5-O-β-αλλοπυρανοσυλο-μονομελιττοσίδης).

ΚΛΑΣΜΑ TET-BC'DI (65.0 mg):

Υποβλήθηκε σε υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης αντιστρόφου φάσεως με διαλύτη έκλουσης MeOH: AcOH 5% 30:70 (HPLC-TET H-3). Απομονώθηκε η ουσία **4** [καφεϊκό οξύ] (Rt= 8.55 min, 1.8 mg)

ΚΛΑΣΜΑ TET-BC'FF (91.6 mg)

Υποβλήθηκε σε υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης αντιστρόφου φάσεως με διαλύτη έκλουσης MeOH: AcOH 2% 50:50 (HPLC-TET H-4). Απομονώθηκαν οι ουσίες **1** {ισοσκοτελλαρεΐνο-7-O-[6-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο(1→2)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης} (Rt=19.50 min, 22.90 mg) και η ουσία **2** {ισοσκοτελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο (1→2)]-6''-O-ακετυλο β-D-γλυκοπυρανοσίδης} (Rt=31.70 min, 2.2 mg), **5** [ακτεοσίδης] (Rt=13.00 min, 12.1 mg).

ΚΛΑΣΜΑ TET-BC'DEB (56.2 mg)

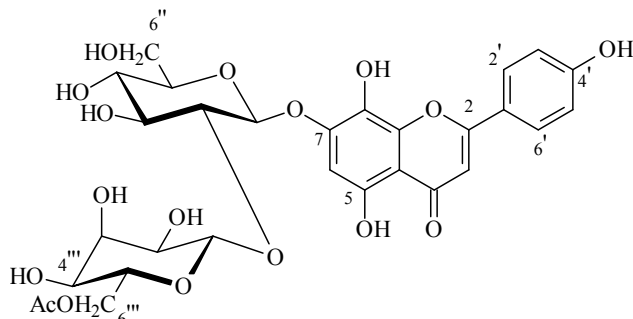
Υποβλήθηκε σε υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης αντιστρόφου φάσεως με διαλύτη έκλουσης MeOH: H₂O 40:60 (HPLC-TET H-5). Απομονώθηκαν οι ουσίες **1** {ισοσκοτελλαρεΐνο-7-O-[6-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο(1→2)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης} (Rt=70.67 min, 6.4 mg), **5** [ακτεοσίδης] (Rt=16.00 min, 17.8 mg), **8** [σταχυσοσίδης D] (Rt= 48.51 min, 1.9 mg), **9** [λαμοφλοσίδης A] (Rt= 63.20 min, 0.5mg), **6** [λευκοσεπτοσίδης A] (Rt=42.33 min, 3.3 mg), **11** [(7*S*, 8*R*)-ουρολιγνοσίδης] (Rt=14.72 min, 1.5 mg) **12** [8-ακετυλο-αρπαγίδης] (Rt=12.88 min, 5.7 mg).

Γ. Ι. ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ

Γ.Ι.1. Φλαβονοειδή

Ουσία 1: Ισοσκουτελλαρεΐνο-7-Ο-[6'''-Ο-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο (1→2)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης

Η ουσία 1 απομονώθηκε ως κόκκινος κίτρινος χρώματος και ταυτοποιήθηκε κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.



Η ουσία έχει απομονωθεί από αρκετά είδη του γένους *Stachys*: *S. aegyptiaca* L., *S. atherocalyx* C. Koch., *S. angustifolia* M.B., *S. annua* L., *S. beckeana* Dörfler & Hayek, *S. recta* L., *S. leucoglossa* Griseb., *S. labiosa* Bertol., *S. baldaccii* (Maly) Hand.-Mazz., *S. menthifolia* Vis., *S. anisochila* Vis. & Pancic, *St. ionica* Halácsy, *S. sieboldii* Miq, *S. mialhesi* de Noé, *S. lanata* Crantz. (βλ. Δρογοχημεία, σελ. 9-16).

Κατά την φασματοφωτομετρική εξέταση της ουσίας (φάσματα υπεριώδους-ορατού) ελήφθησαν χαρακτηριστικές καμπύλες με τα ακόλουθα μέγιστα (nm):

	Κορυφή II	Κορυφή I		
		Ib	Ia	Δλ (Ia)
MeOH	278	306	325	
MeONa	248, 276	347 sh	378↑	+53 nm
AlCl ₃	280	323	347, 412 sh	
AlCl ₃ / HCl	281.5	322 sh	347, 412 sh	+87 nm
NaOAc	276 (Δλ: -2.0 nm)	309, 325 sh	386	
NaOAc / H ₃ BO ₃	277	306	324	-1.0 nm

Από την τιμή απορρόφησης της πρώτης κορυφής του μεθανολικού διαλύματος (325 nm) συμπεραίνεται ότι η ουσία ανήκει στις φλαβόνες, τύπου απιγενίνης. Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα (Voïgin, 1983), η υποκατάσταση στη θέση 8 προκαλεί επιμερισμό της κορυφής I σε δύο επί μέρους κορυφές, εκ των οποίων η εντονότερη εμφανίζεται περίπου σε λ 305 nm. Επίσης, επηρεάζεται η κορυφή II, η οποία εμφανίζει βαθυχρωμική μετατόπιση σε σχέση με τα παράγωγα, που δεν φέρουν 8-OH. Τέλος, ο λόγος της κορυφής Ia προς την κορυφή II αποτελεί ένα κριτήριο για την διάκριση μεταξύ των 8-OH από τα 6-OH παράγωγα.

Έτσι, όταν έχουμε υποκατάσταση στη θέση 8, ο λόγος μειώνεται, ενώ με υποκατάσταση στη θέση 6 αυξάνεται.

Η βαθυχρωμική και υπερχρωμική μετατόπιση της πρώτης κορυφής με προσθήκη μεθανολικού νατρίου δείχνει ότι το -OH της θέσης 4' είναι ελεύθερο. Από τα φάσματα με τριχλωριούχο αργίλιο και μετά την προσθήκη διαλ. υδροχλωρικού οξέος συμπεραίνεται ότι δεν υπάρχει σύστημα ο-OH στον Β δακτύλιο. Το φάσμα $AlCl_3/HCl$ υποδεικνύει την παρουσία υδροξυ-ομάδας στην θέση 8 [$\Delta\lambda > 65$ nm] (Sakakibara and Mabry, 1977). Το φάσμα με NaOAc οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το -OH της θέσεως 7 είναι δεσμευμένο. Επίσης, το φάσμα NaOAc/ H_3BO_3 υποδεικνύει την απουσία συστήματος ο-OH στον δακτύλιο Α.

Από το φάσμα ^1H-NMR διαπιστώνεται η παρουσία των ακόλουθων:

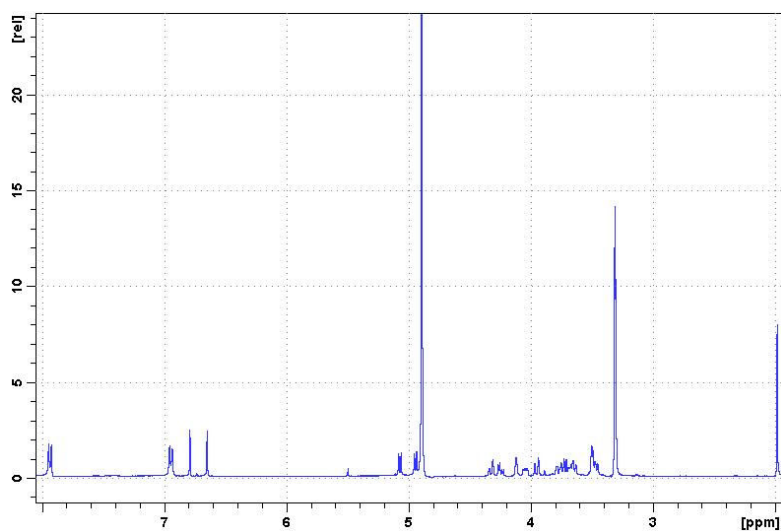
Στην περιοχή των αρωματικών πρωτονίων του φάσματος ^1H-NMR εμφανίζονται μια διπλή κορυφή σε δ 7.94 ($J=8.2$ Hz, H-2', 6'), μια διπλή κορυφή σε δ 6.95 ($J=8.7$ Hz, H-3', 5') και δύο απλές κορυφές σε δ 6.79 (H-6) και 6.65 (H-3).

Επίσης, παρατηρούνται δύο διπλές κορυφές σε δ 5.07 ($J=7.9$ Hz, H-1''') και 4.94 ($J=7.5$ Hz, H-1''), που αντιστοιχούν σε ανωμερικά πρωτόνια σακχάρων και μια μεγάλη απλή κορυφή σε δ 1.98, που ολοκληρώνει προς τρία πρωτόνια και αντιστοιχεί σε ακετυλομάδα.

- Στο φάσμα HMBC το πρωτόνιο H-1''' (δ_H 5.07-το ανωμερικό πρωτόνιο της αλλόσης) δίνει σύζευξη με τον άνθρακα C-2'' ($J_3 - \delta_C$ 84.0) του γειτονικού σακχάρου (δηλ. της γλυκόσης). Άρα η σύνδεση των δύο σακχάρων είναι στις θέσεις 1'''→2''.
- Από τα φάσματα COSY και HSQC προσδιορίστηκαν τα πρωτόνια του τελικού σακχάρου, το οποίο ταυτίστηκε προς αλλόση. Το H-3''' εμφανίζεται ως τριπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης, που υποδεικνύει ότι το πρωτόνιο αυτό βρίσκεται σε ισημερινή θέση σε αντίθεση με τα γειτονικά του, που βρίσκονται σε αξονική θέση. Στη γλυκόση το αντίστοιχο πρωτόνιο (H-3'') έχει μεγάλη σταθερά σύζευξης.
- Χαρακτηριστικό στο φάσμα COSY είναι ότι οι δύο απλές κορυφές δεν συζεύγονται μεταξύ τους.

Οι σταθερές σύζευξης μεταξύ των διαδοχικών πρωτονίων των δύο σακχάρων οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το αρχικό σάκχαρο είναι γλυκόση και το τελικό είναι αλλόση. Ειδικώς για την αλλόση, το H-2''' εμφανίζεται διπλώς διπλή κορυφή με μια μεγάλη σταθερά σύζευξης με το ανωμερικό πρωτόνιο και με μια μικρή σταθερά σύζευξης με το πρωτόνιο H-3'''. Το H-3''' εμφανίζεται ως τριπλή κορυφή με μια μικρή σταθερά σύζευξης ($J=2.6$ Hz), γεγονός που διαφοροποιεί ευκρινώς το μόριο της αλλόσης από την γλυκόση. Η θέση του ακετυλίου είναι εμφανής από την αποθωράκιση των πρωτονίων H-6a''' και H6b''' σε $\delta > 4.0$ ppm

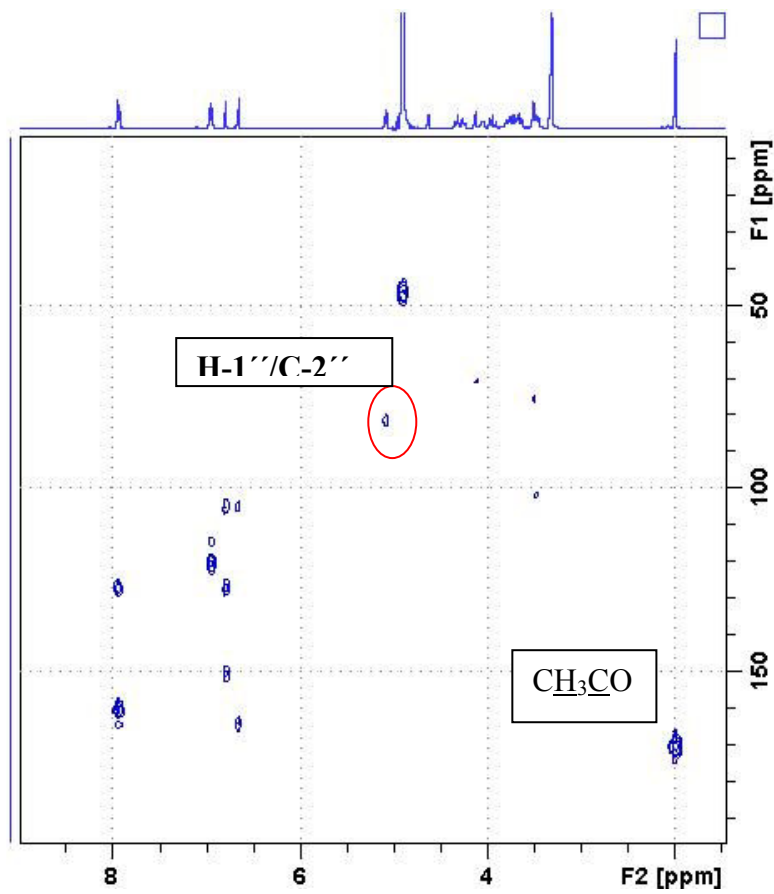
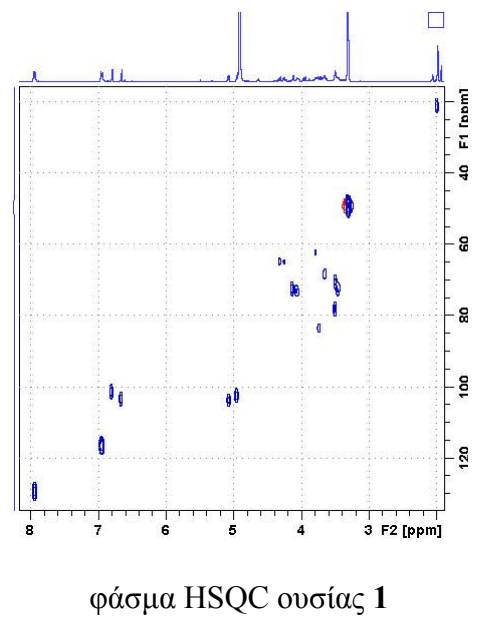
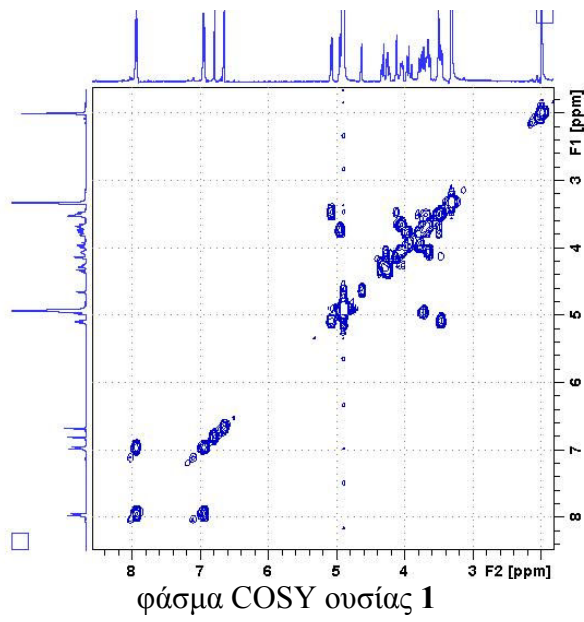
ΠΙΝΑΚΑΣ Η-1: ¹ H-NMR ουσίας 1 (400 MHz, CD ₃ OD)			
δ (ppm)	n ^o H	Πολλαπλότητα, J (Hz)	Ταυτοποίηση
άγλυκο			
7.94	2	<i>d</i> (J = 8.2)	H-2', 6'
6.95	2	<i>d</i> (J = 8.7)	H-3', 5'
6.65	1	<i>s</i>	H-3
6.79	1	<i>s</i>	H-6
γλυκόση			
4.94	1	<i>d</i> (J = 7.5)	H-1''
3.71	1	<i>m</i>	H-2''
3.67	1	<i>m</i>	H-3''
3.49	1	<i>m</i>	H-4''
3.49	1	<i>m</i>	H-5''
3.95	1	<i>d</i> (J = 11.9)	H-6a''
3.77	1	<i>dd</i> (J = 11.5, 4.8)	H-6b''
αλλόση			
5.07	1	<i>d</i> (J = 7.9)	H-1'''
3.46	1	<i>dd</i> (J = 7.9, 2.6)	H-2'''
4.12	1	<i>t</i> (J = 2.6)	H-3'''
3.64	1	<i>m</i>	H-4'''
4.05	1	<i>m</i>	H-5'''
4.33	1	<i>dd</i> (J = 12.3, 1.8)	H-6a'''
4.24	1	<i>dd</i> (J = 12.3, 4.8)	H-6b'''
1.98	3	<i>s</i>	CH ₃ COO-



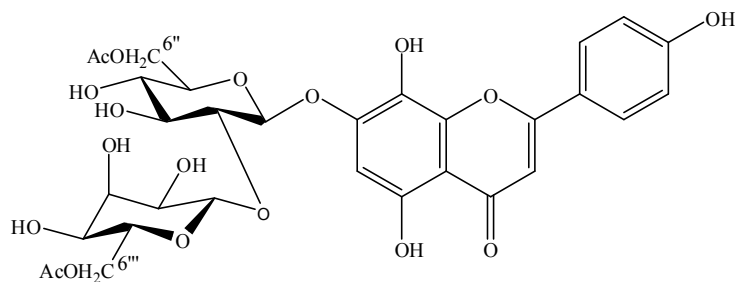
φάσμα ¹H-NMR ουσίας 1

ΠΙΝΑΚΑΣ C-1: ¹³C-NMR ουσίας 1 (400 MHz, CD₃OD)*		
δ (ppm)	Τύπος C	Ταυτοποίηση
164.6	C	C-2
104.0	CH	C-3
	C	C-4
	C	C-5
101.8	CH	C-6
150.9	C	C-7
127.5	C	C-8
	C	C-9
105.3	C	C-10
121.3	C	C-1'
127.6	CH	C-2'
114.9	CH	C-3'
160.4	C	C-4'
114.9	CH	C-5'
127.6	CH	C-6'
102.4	CH	C-1''
84.0	CH	C-2''
77.9	CH	C-3''
71.0	CH	C-4''
78.6	CH	C-5''
62.6	CH ₂	C-6''
103.7	CH	C-1'''
73.1	CH	C-2'''
73.0	CH	C-3'''
68.8	CH	C-4'''
73.6	CH	C-5'''
65.3	CH ₂	C-6'''
21.3	CH ₃	-Oac
173.0	CO	-Oac

* Η απόδοση έγινε μέσω φασμάτων HSQC, HMBC



Ουσία 2: Ισοσκουτελλαρεΐνο 7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-6''-O-ακετυλο-β-D-γλυκοπυρανοσίδης.



Στο γένος *Stachys* έχει ευρεθεί στα είδη: *S. chrysantha* (Skaltsa *et al.*, 2000), *S. anisochila* (Lenherr and Mabry, 1987).

Κατά την φασματοφωτομετρική εξέταση της ουσίας (φάσματα υπεριώδους-ορατού) ελήφθησαν χαρακτηριστικές καμπύλες με τα ακόλουθα μέγιστα (nm):

	Κορυφή II	Κορυφή I		
		Ib	Ia	Δλ (Ia)
MeOH	278	308	326	
MeONa	275	310 sh	388↑	+62 nm
AlCl ₃	281	323	353, 416 sh	
AlCl ₃ /HCl	281	322 sh	346, 416 sh	+90 nm
NaOAc	276 (Δλ: -2.0 nm)	310, 331 sh	386	
NaOAc/H ₃ BO ₃	277	309	328	+2.0 nm

Στα φάσματα υπεριώδους-ορατού δεν παρατηρούνται ουσιαστικές διαφορές σε σχέση με την ουσία **1**.

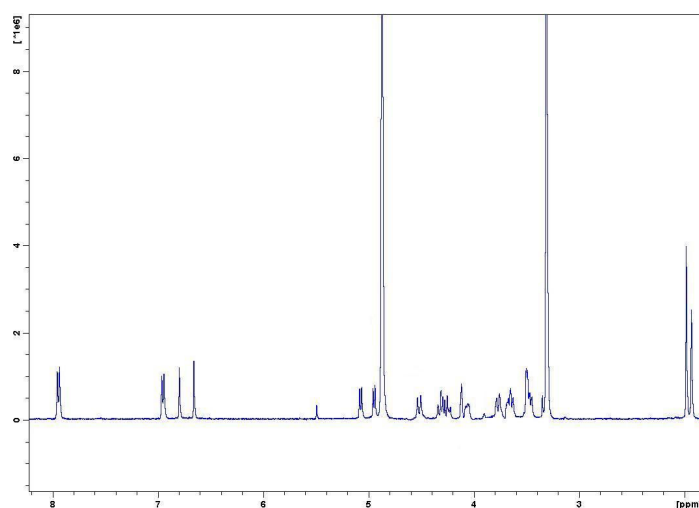
Επίσης, το φάσμα ¹H-NMR της ουσίας **2** είναι παρόμοιο με αυτό της ουσίας **1**. Παρατηρείται μια επιπλέον έντονη απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια σε δ 1.91.

Γενίνη: δεν παρατηρούνται ουσιαστικές διαφορές. Στην περιοχή των αρωματικών πρωτονίων εμφανίζονται μια διπλή κορυφή σε δ 7.94 (J=8.8 Hz, H-2', 6'), μια διπλή κορυφή σε δ 6.95 (J=8.8 Hz, H-3', 5') και δύο απλές κορυφές σε δ 6.79 (H-6) και 6.66 (H-3).

Σακχαριδικό τμήμα: Τα σήματα των δύο πρωτονίων H-6 και του πρωτονίου H-5 της γλυκόσης είναι σαφώς αποθωρακισμένα σε σχέση με αυτά της ουσίας **1**, γεγονός που υποδεικνύει ότι το δεύτερο ακετύλιο βρίσκεται στην θέση 6 της γλυκόσης. Τα υπόλοιπα σήματα των δύο σακχάρων δεν έχουν σημαντικές διαφορές σε σχέση με αυτά της ουσίας **1**. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα συμφωνούν με αυτά της βιβλιογραφίας (Şahin *et al.*, 2006).

ΠΙΝΑΚΑΣ Η-2: ¹ H-NMR ουσίας (400 MHz, CD ₃ OD)			
δ (ppm)	n ^o H	Πολλαπλότητα, J (Hz)	Ταυτοποίηση
άγλυκο			
7.94	2	<i>d</i> (J = 8.8)	H-2', 6'
6.95	2	<i>d</i> (J = 8.8)	H-3', 5'
6.66	1	<i>s</i>	H-3
6.79	1	<i>s</i>	H-6
γλυκόση			
4.95	1	<i>d</i> (J = 7.9)	H-1''
3.75	1	*	H-2''
3.68	1	*	H-3''
3.50	1	*	H-4''
3.67	1	*	H-5''
4.46	1	<i>d</i> (J = 12.0)	H-6a''
4.30	1	*	H-6b''
αλλόση			
5.07	1	<i>d</i> (J = 8.3)	H-1'''
3.46	1	<i>dd</i> (J = 8.6, 3.2)	H-2'''
4.12	1	<i>dd</i> (J = 3.0, 2.7)	H-3'''
3.64	1	<i>dd</i> (J = 10.2, 2.7)	H-4'''
4.10	1	<i>m</i>	H-5'''
4.33	1	*	H-6a'''
4.25	1	<i>dd</i> (J = 12.3, 5.3)	H-6b'''
1.91	3	<i>s</i>	CH ₃ COO-
1.96	3	<i>s</i>	CH ₃ COO-

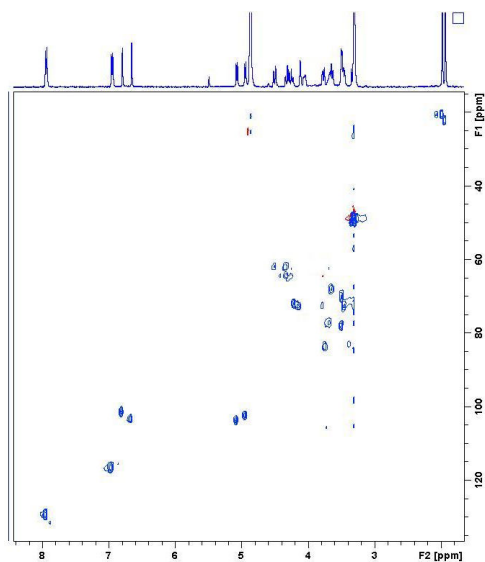
* επικαλυπτόμενα σήματα



φάσμα ¹H-NMR ουσίας 2

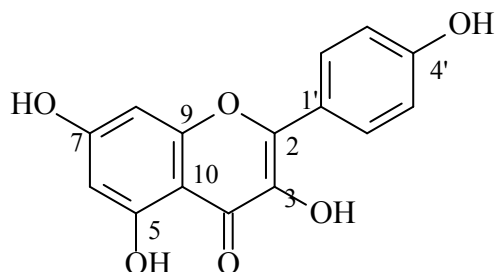
ΠΙΝΑΚΑΣ C-2: ¹³ C-NMR ουσίας 2 (400 MHz, CD ₃ OD)*		
δ (ppm)	Τύπος C	Ταυτοποίηση
	C	C-2
103.5	CH	C-3
	C	C-4
	C	C-5
101.5	CH	C-6
	C	C-7
	C	C-8
	C	C-9
	C	C-10
	C	C-1'
129.4	CH	C-2'
116.6	CH	C-3'
	C	C-4'
116.6	CH	C-5'
129.4	CH	C-6'
102.5	CH	C-1''
84.1	CH	C-2''
77.8	CH	C-3''
70.6	CH	C-4''
76.6	CH	C-5''
64.3	CH ₂	C-6''
103.8	CH	C-1'''
72.7	CH	C-2'''
72.2	CH	C-3'''
68.1	CH	C-4'''
73.4	CH	C-5'''
64.9	CH ₂	C-6'''
22.1	CH ₃	CH ₃ COO-
	CO	CH ₃ COO-
20.6	CH ₃	CH ₃ COO-
	CO	CH ₃ COO-

* Η απόδοση έγινε μέσω HSQC



Ουσία 3: Καιμπερόλη

Η ουσία **3** απομονώθηκε ως κόνις κίτρινου χρώματος και ταυτοποιήθηκε ως καιμπερόλη κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.



Ευρέως διαδεδομένο φλαβονοειδές. Στο γένος *Stachys* δεν έχει αναφερθεί έως τώρα. Στην παρούσα εργασία απομονώθηκε σε πολύ μικρή ποσότητα.

Κατά την φασματοφωτομετρική εξέταση της ουσίας (λήψη φασμάτων υπεριώδους-ορατού) ελήφθησαν χαρακτηριστικές καμπύλες με τα ακόλουθα μέγιστα (nm):

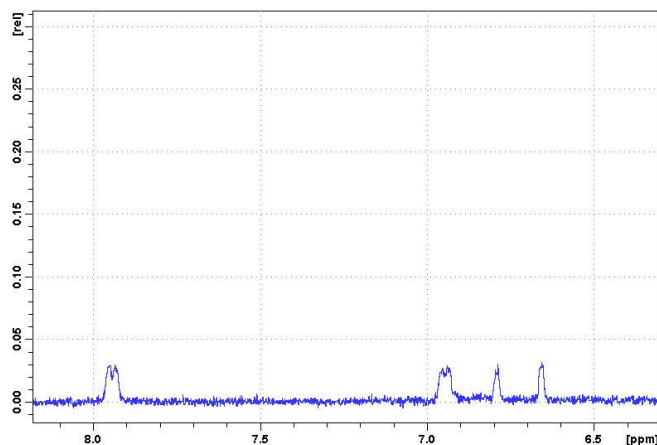
	Κορυφή II		Κορυφή I		
			Ib	Ia	Δλ (Ia)
MeOH	266	300sh		365	
MeONa	274.5	318		415↑ (αποσύνθεση)	+50
AlCl ₃	259 sh, 272	303.5 sh	349	424	+59
AlCl ₃ /HCl	256 sh, 272	302sh	349	424	+59
NaOAc	274 (Δλ: +8)	310 sh		390	
NaOAc/H ₃ BO ₃	267.5	297 sh		371	

Από το μέγιστο απορρόφησης της πρώτης κορυφής του μεθανολικού διαλύματος (365 nm) συμπεραίνεται ότι η ουσία ανήκει στις φλαβονόλες. Το -OH της θέσης 4' είναι ελεύθερο: παρατηρείται βαθυχρωμική μετατόπιση κατά 50 nm της πρώτης κορυφής χωρίς ελάττωση της εντάσεώς της στο φάσμα με MeONa. Το -OH της θέσης 7 είναι ελεύθερο, εφόσον παρατηρείται βαθυχρωμική μετατόπιση κατά 8 nm της κορυφής II μετά από την προσθήκη NaOAc. Οι μέγιστες απορροφήσεις του φάσματος με AlCl₃ παραμένουν σταθερές και μετά την προσθήκη π. HCl, επομένως στον B δακτύλιο δεν υπάρχει σύστημα ο-OH. Η βαθυχρωμική μετατόπιση κατά 59 nm της I κορυφής μετά από την προσθήκη AlCl₃

οφείλεται στο σχηματισμό συμπλόκων ανάμεσα στα -OH των θέσεων 3 & 5 και της κετονομάδας της θέσης 4, τα οποία παραμένουν σταθερά μετά την προσθήκη π. HCl.

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ συμπεραίνεται ότι η ουσία ανήκει στην ομάδα των φλαβονολών. Τα σήματα των πρωτονίων H-8 και H-6 εμφανίζονται ως δύο διπλές κορυφές σε δ 6.78 ($J=2.3$ Hz) και 6.65 ($J=2.3$ Hz), αντίστοιχα. Τα σήματα των πρωτονίων H-2' και H-6' εμφανίζονται ως μία διπλή κορυφή σε δ 7.94 ($J=7.9$ Hz) και τα σήματα των πρωτονίων H-3' και H-5' ομοίως εμφανίζονται ως μία διπλή κορυφή σε δ 6.94 ($J=7.9$ Hz). Απουσιάζει η απλή κορυφή, που αντιστοιχεί στο H-3.

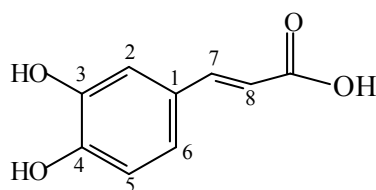
ΠΙΝΑΚΑΣ Η-3: $^1\text{H-NMR}$ ουσίας 3 (400MHz, CD_3OD)			
δ (ppm)	$n^\circ\text{H}$	Πολυπλοκότητα, J (Hz)	Ταυτοποίηση
7.94	2	d ($J = 7.9$)	H-2', H-6'
6.94	2	d ($J = 7.9$)	H-3', H-5'
6.78	1	d ($J = 2.3$)	H-8
6.65	1	d ($J = 2.3$)	H-6



Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της ουσίας 3 (CD_3OD , 400MHz)

Γ.Ι. 2. Φαινολικά οξέα

Ουσία 4: *E*-Καφεϊκό οξύ [3-(3,4-διφαινυλο)-2-προπενοϊκό οξύ]



Ευρέως διαδεδομένο στη φύση. Στο γένος *Stachys* έχει αναφερθεί στα είδη: *S. recta*, *S. macrantha*, *S. annua*, *S. officinalis*, *S. sylvatica*, *S. alpine*, *S. germanica* (Háznagy-Radnai *et al.*, 2006, *id.*, 2007), *S. mexicana* (Li, 1974)

Φάσματα UV-Vis (nm):

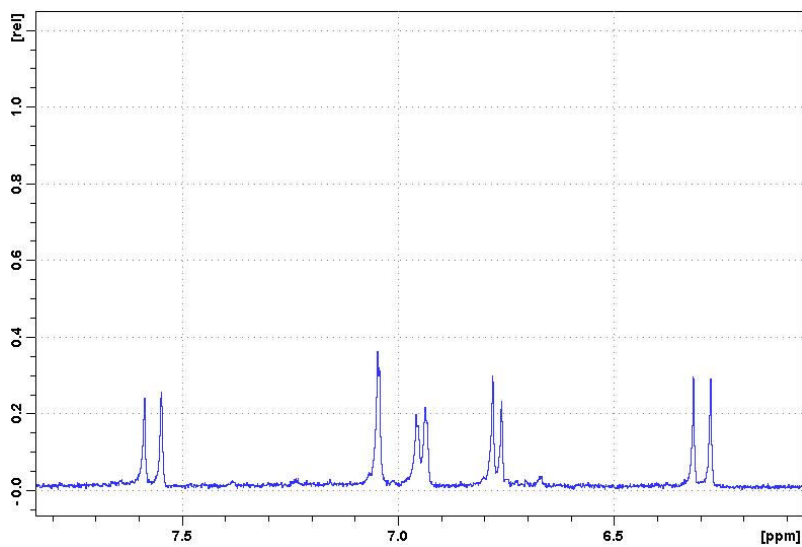
	Κορυφή II	Κορυφή I		
		Ib	Ia	Δλ (Ia)
MeOH	242		326	
MeONa	252	301,	344↑	+18
NaOAc	287		314	-12
NaOAc/ H ₃ BO ₃	289		346	+20

Η βαθυχρωμική μετατόπιση κατά +18 nm της κορυφής I, στο φάσμα με MeONa δηλώνει την ύπαρξη ισχυρά ιονιζόμενης φαινολικής ομάδας. Η καρβοξυλομάδα είναι ελεύθερη, εφόσον δεν παρατηρείται βαθυχρωμία στην κορυφή I με το αντιδραστήριο του NaOAc. Η παρατηρούμενη βαθυχρωμική μετατόπιση κατά +20 nm της κορυφής I του φάσματος NaOAc/ H₃BO₃ οφείλεται στην παρουσία συστήματος ο-OH.

Στο φάσμα ¹H-NMR διακρίνονται οι χαρακτηριστικές διπλές κορυφές των πρωτονίων H-7 και H-8 του διπλού δεσμού της καφεϋλομάδας σε δ 7.57 (J = 15.6 Hz) και δ 6.30 (J = 16.0 Hz), αντίστοιχα. Η μεγάλη τιμή της σταθεράς σύζευξης υποδηλώνει το γεγονός ότι ο διπλός δεσμός είναι *trans*. Στην περιοχή των αρωματικών πρωτονίων και σε δ 7.04 εμφανίζεται μία διπλή κορυφή με χαμηλή τιμή σταθεράς σύζευξης (J = 2.0 Hz), που αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H-2, λόγω της μετα-σύζευξής του με το πρωτόνιο H-6. Σε δ 6.77 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-5 ως μία διπλή κορυφή (J = 8.2 Hz) λόγω της ορθο-σύζευξής του με το πρωτόνιο H-6, το οποίο συζεύγνυται και με το πρωτόνιο H-2 και παρατηρείται σε δ 6.95 ως μία διπλώς διπλή κορυφή (J = 2.0, 8.2 Hz).

ΠΙΝΑΚΑΣ Η-4: $^1\text{H-NMR}$ ουσίας 4 (CD_3OD , 400 MHz)

δ (ppm)	$n^\circ \text{H}$	Πολλαπλότητα, J (Hz)	Ταυτοποίηση
7.57	1	d ($J = 15.6$)	H-7
7.04	1	d ($J = 2.0$)	H-2
6.95	1	dd ($J = 2.0, 8.2$)	H-6
6.77	1	d ($J = 8.2$)	H-5
6.30	1	d ($J = 16.0$)	H-8

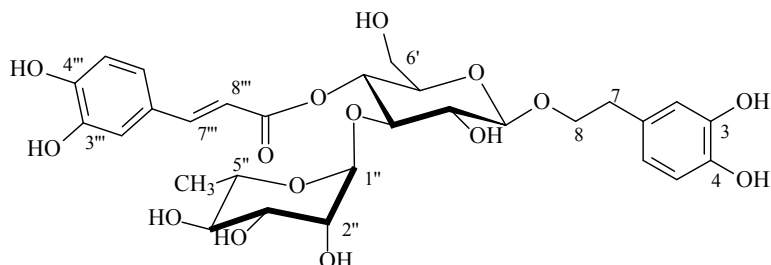


Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της ουσίας 4 (CD_3OD , 400 MHz)

Γ.Ι.3. Φαινολοιθανοειδείς γλυκοσίδες

Ουσία 5: 8-(3,4-διυδροξυ-φαινυλαιθυλο)-O-[α-L-ραμνοπυρανοσυλο-(1'→3')]- (4'-O-E-καφεοϋλο)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης [=ακτεοσίδης, βερμπασκοσίδης]

Η ουσία 5 απομονώθηκε ως κόνις κίτρινου χρώματος και ταυτοποιήθηκε κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.



Η ουσία αυτή απομονώθηκε για πρώτη φορά το 1963 από το φυτό *Verbascum sinuatum* (Scrophulariaceae), από όπου πήρε το όνομα βερμπασκοσίδης. Το 1966 απομονώθηκε από το φυτό *Syringa vulgaris* (Oleaceae) με το όνομα ακτεοσίδης, το οποίο είναι σήμερα αποδεκτό. Πρόκειται για έναν από τους πλέον διαδεδομένους φαινυλοαιθανοειδείς γλυκοσίδες. Έχει απομονωθεί από πληθώρα φυτών, που ανήκουν σε διάφορες οικογένειες, όπως Acanthaceae, Asteraceae, Bignoniaceae, Buddlejaceae, Cucurbitaceae, Gesneriaceae, Lamiaceae, Oleaceae, Orobanchaceae, Pedaliaceae, Plantaginaceae, Scrophulariaceae, Verbenaceae (Jiménez *et al.*, 1994).

Στο γένος *Stachys* έχει αναφερθεί στα είδη: *S. lanata* (Murata *et al.*, 2008), *S. recta* (Karioti *et al.*, 2010), *S. sieboldii* (Nishimura *et al.*, 1991), *S. schtschegleevii* (Nazemiyeh *et al.*, 2006), *S. macrantha* (Çalis *et al.*, 1992), *S. byzantina* (Asnaashari *et al.*, 2010), *S. officinalis* (Miyase *et al.*, 1996).

Στο φάσμα ¹H-NMR διαπιστώνεται η παρουσία δύο συστημάτων ABX στο μόριο, ενός καφεϊκού οξέος, καθώς και ενός φαινολικού δακτυλίου συνδεδεμένου σε ένα αιθύλιο.

καφεϊκό οξύ: σήματα στην αρωματική περιοχή του φάσματος

- σε δ 7.03 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-2''' ως μία διπλή κορυφή (J=2.0 Hz),
- σε δ 6.92 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-6''' ως μία διπλώς διπλή κορυφή (J=8.2, 2.0 Hz)
- σε δ 6.75 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-5''' ως μία διπλή κορυφή (J=8.0 Hz).
- η μεγάλη σταθερά σύζευξης μεταξύ των πρωτονίων H-7''' και H-8''' (J=15.7 Hz) υποδηλώνει την ύπαρξη *trans* καφεϊκού οξέος.

φαινυλοαιθυλο-τιμήμα: τα πρωτόνια του εμφανίζονται σε λίγο υψηλότερα πεδία

- μία διπλή κορυφή σε δ 6.70 (J=2.0 Hz), που αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H-2,
- μία διπλή κορυφή σε δ 6.68 (J=8.0 Hz), που αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H-5 και τέλος,
- μία διπλώς διπλή κορυφή δ 6.57 (J=8.0 Hz, 2.0), που αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H-6.

Τα πρωτόνια των θέσεων 7 και 8 έχουν χαρακτηριστική μορφή και θέση και αποτελούν τα χαρακτηριστικά σήματα των φαινυλοαιθανοειδών γλυκοσιδών: τα πρωτόνια H-7 εμφανίζονται μαζί σε δ 2.76 ως μία σχεδόν τριπλή κορυφή, ενώ τα πρωτόνια της θέσεως 8 εμφανίζονται χωριστά σε δ 4.01 και 3.73, ως πολλαπλές κορυφές.

Στην κεντρική περιοχή του φάσματος $^1\text{H-NMR}$ εντοπίζονται χαρακτηριστικά σήματα της παρουσίας δύο σακχάρων.

ραμνόση:

- σε δ 5.14 εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο ως μία διπλή κορυφή ($J=1.8$ Hz).
- σε δ 3.90 εμφανίζεται το πρωτόνιο της θέσεως 2'' ως μία διπλώς διπλή κορυφή ($J=3.5, 2.0$ Hz), λόγω των μικρών συζεύξεων *axial-equatorial* που παρουσιάζει, τόσο με το ανωμερικό πρωτόνιο ($J=2.0$ Hz), όσο και με το πρωτόνιο H-3'' ($J=3.5$ Hz).
- σε δ 3.54 και 3.55, μερικώς αλληλοεπικαλυπτόμενα, εμφανίζονται τα πρωτόνια H-3'' και H-5''
- τέλος, σε δ 1.05 εμφανίζεται μία διπλή κορυφή, που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια, και αντιστοιχεί στα πρωτόνια του μεθυλίου της ραμνόσης.

γλυκόση:

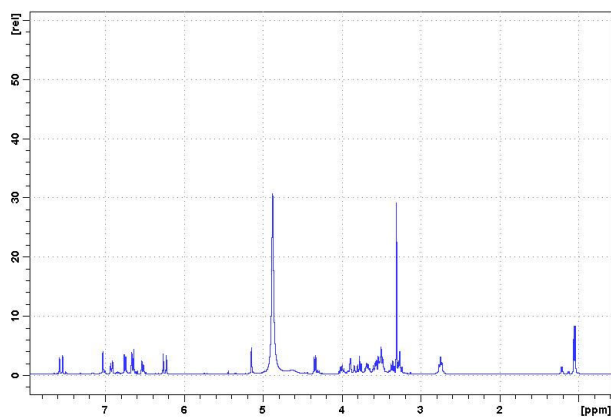
- σε δ 4.34 εμφανίζεται ως μία ευρεία διπλή κορυφή το ανωμερικό πρωτόνιο. Από τη μεγάλη σταθερά σύζευξης ($J=7.8$ Hz) συμπεραίνεται ότι πρόκειται για β -γλυκόση.
- σε δ 3.39 και 3.82 εμφανίζονται αντίστοιχα τα πρωτόνια H-2' και H-3' ως δύο διπλώς διπλές κορυφές. Από το μέγεθος των σταθερών σύζευξης ($dd, J=9.0$ & 8.0 Hz, H-2' και $t, J=8.9$ Hz, H-3') προκύπτει ότι τα πρωτόνια H-2', H-3' και H-4' βρίσκονται σε αντιπαράλληλη διάταξη, κάτι που χαρακτηρίζει το σάκχαρο της γλυκόσης.
- σε δ 4.93 έντονα αποθωρακισμένο εμφανίζεται το πρωτόνιο H-4' καλυμμένο από την κορυφή της υγρασίας της μεθανόλης (φάσμα HSQC). Η έντονη αποθωράκιση του σήματος μαρτυρεί την παρουσία κάποιας αρωματικής ομάδας στη θέση 4 της γλυκόσης, πιθανότατα του καφεϊκού οξέος.
- σε δ 3.63 και 3.53 εμφανίζονται τα πρωτόνια του μεθυλενίου της γλυκόσης ως δύο διπλώς διπλές κορυφές ($J=10.0, 5.0$ Hz H-6'a και $J=11.0, 6.0$ Hz H-6'b). Τα πρωτόνια αυτά ουδέποτε συμπίπτουν, γεγονός που υποδηλώνει ότι δεν έχουν το ίδιο χημικό περιβάλλον. Στις περιπτώσεις, που στη θέση 6 της γλυκόσης προστεθεί κάποια άλλη ομάδα, σάκχαρο ή ακύλιο, η μεταξύ τους απόσταση αυξάνεται και αποθωρακίζονται και τα δύο.

Η ουσία **5** συγχρωματογραφήθηκε με προγενέστερα απομονωμένο ακτεοσίδη (Karioti *et al.*, 2003) και ταυτίστηκε πλήρως.

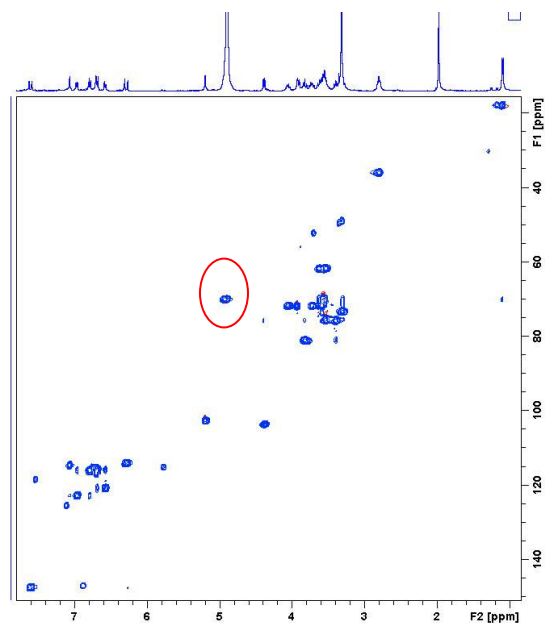
ΠΙΝΑΚΑΣ Η-5: ^1H -NMR ουσίας 5 (CD_3OD , 400 MHz)

Χημική μετατόπιση δ (ppm)	Αρ. Η	Πολλαπλότητα, J (Hz)	Ταυτοποίηση
άγλυκο			
6.70	1	<i>d</i> (J=2.0)	H-2
6.68	1	<i>d</i> (J=8.0)	H-5
6.57	1	<i>dd</i> (J=8.0, 2.0)	H-6
2.76	2	<i>dd</i> (J=7.6, 5.3)	H-7
4.01	1	<i>m</i>	H-8a
3.73	1	<i>m</i>	H-8a
γλυκόση			
4.34	1	<i>d</i> (J=7.8)	H-1'
3.39	1	<i>dd</i> (J=9.0, 8.0)	H-2'
3.82	1	<i>t</i> (J=8.9)	H-3'
4.93	1	*	H-4'
3.54	1	<i>m</i>	H-5'
3.63	1	<i>dd</i> (J=10.0, 5.0)	H-6a'
3.53	1	<i>dd</i> (J=11.0, 6.0)	H-6b'
ραμνόση			
5.14	1	<i>d</i> (J=1.8)	H-1''
3.90	1	<i>dd</i> (J=3.5, 2.0)	H-2''
3.54	1	<i>dd</i> (J=9.5, 3.5)	H-3''
3.30	1	<i>t</i> (J=10.0)	H-4''
3.55	1	<i>m</i>	H-5''
1.05	3	<i>d</i> (J=6.4)	H-6''
καφεούλο ομάδα			
7.03	1	<i>d</i> (J=2.0)	H-2'''
6.75	1	<i>d</i> (J=8.0)	H-5'''
6.92	1	<i>dd</i> (J=8.2, 2.0)	H-6'''
7.56	1	<i>d</i> (J=15.7)	H-7'''
6.25	1	<i>d</i> (J=15.7)	H-8'''

* Το σήμα του πρωτονίου καλύπτεται από την κορυφή της υγρασίας της μεθανόλης



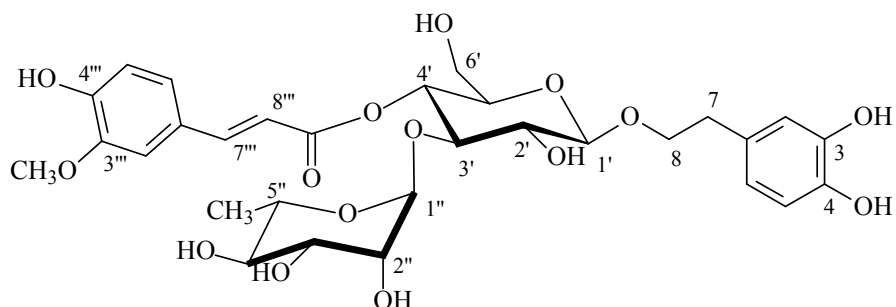
Φάσμα ^1H -NMR της ουσίας 5 (CD_3OD , 400MHz)



Φάσμα HSQC της ουσίας 5 (CD_3OD , 400MHz)

Ουσία 6: 8-(3,4-διυδροξυ-φαινυλαιθυλο)-O-[α-L-ραμνοπυρανοσυλο-(1''→3')]-[4'-O-E-φερουλοϋλο)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης [=λευκοσεπτοσίδης A]

Η ουσία **6** απομονώθηκε ως κόνις κίτρινου χρώματος και ταυτοποιήθηκε κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.



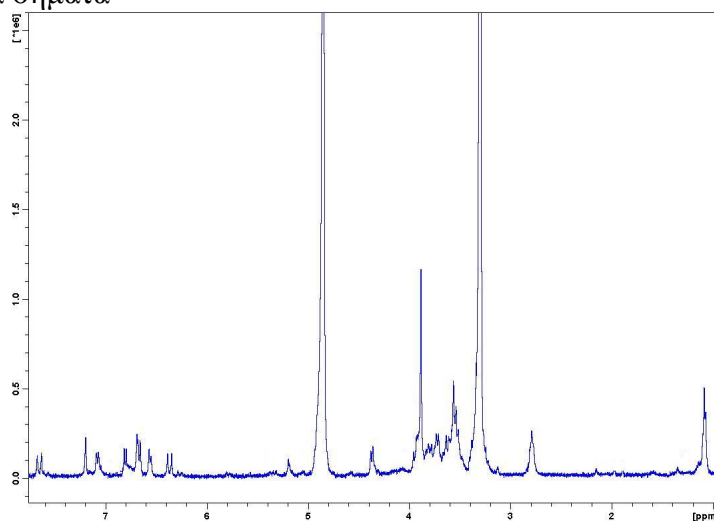
Η ουσία αυτή απομονώθηκε για πρώτη φορά το 1982 από τις ρίζες του φυτού *Leucosceptrum japonicum* Lamiaceae (Miyase *et al.*, 1982), από όπου πήρε το όνομα του λευκοσεπτοσίδης A. Έχει απομονωθεί από ένα μεγάλο αριθμό φυτών που ανήκουν σε διαφορετικές οικογένειες. Στο γένος *Stachys* έχει απομονωθεί από τα είδη *S. sieboldii* (Takeda *et al.*, 1985) και *S. macrantha* (Çalis *et al.*, 1992).

Το φάσμα ¹H-NMR της ουσίας **6** ομοιάζει με αυτό του ακτεοσίδης (**5**), με μόνη διαφορά στη παρουσία σε δ 3.89 μιας ισχυρής απλής κορυφής, που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια και αντιστοιχεί σε μεθοξυ-ομάδα. Λόγω της μεθοξυ-ομάδας, το πρωτόνιο H-2''' εμφανίζεται ελαφρώς αποθωρακισμένο σε δ 7.21, έναντι 7.03 στην περίπτωση του ακτεοσίδης. Από το φάσμα ROESY επιβεβαιώνεται ότι η μεθοξυ-ομάδα βρίσκεται στη θέση 3''' του φαινολοξέος, λόγω σήματος ROE μεταξύ των πρωτονίων του μεθοξυλίου και του πρωτονίου H-2'''.

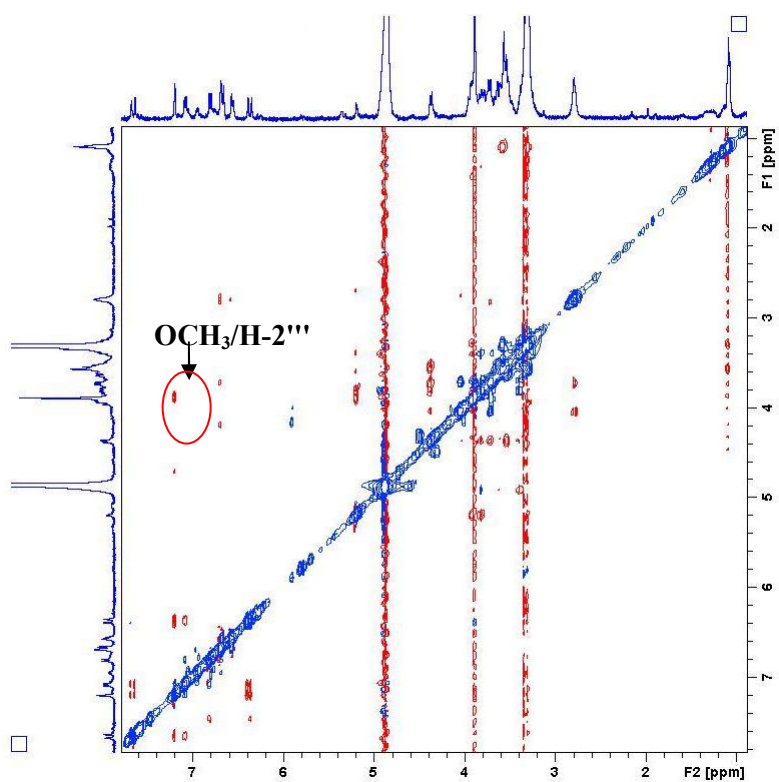
Η ουσία **6** συγχρωματογραφήθηκε με προγενέστερα απομονωμένο λευκοσεπτοσίδη A (Karioti *et al.*, 2003) και ταυτίστηκε πλήρως.

ΠΙΝΑΚΑΣ Η-6: ¹ H-NMR ουσίας 6 (400 MHz, CD ₃ OD)			
δ (ppm)	n ^o H	Πολλαπλότητα, J (Hz)	Ταυτοποίηση
άγλυκο			
6.70	1	b <i>rs</i>	H-2
6.68	1	<i>d</i> (J = 8.0)	H-5
6.57	1	<i>dd</i> (J = 8.2, 1.9)	H-6
2.80	1	<i>t</i> (J=8.1)	H-7
4.05	1	<i>m</i>	H-8a
3.75	1	<i>m</i>	H-8b
γλυκόση			
4.38	1	<i>d</i> (J=7.9)	H-1'
3.37	1	*	H-2'
3.82	1	<i>m</i>	H-3'
4.90	1	*	H-4'
3.52	1	*	H-5'
3.60	1	<i>dd</i> (J = 9.7, *)	H-6a'
3.50	1	*	H-6b'
ραμνόση			
5.20	1	b <i>rs</i>	H-1''
3.90	1	*	H-2''
3.57	1	<i>dd</i> (J = 9.6, *)	H-3''
3.30	1	*	H-4''
3.55	1	*	H-5''
1.10	3	<i>d</i> (J = 6.4)	H-6''
φερουλοΐλο ομάδα			
7.21	1	<i>d</i> (J=1.8)	H-2'''
6.81	1	<i>d</i> (J=8.3)	H-5'''
7.09	1	<i>dd</i> (J=8.3, 1.6)	H-6'''
7.66	1	<i>d</i> (J=15.3)	H-7'''
6.38	1	<i>d</i> (J= 15.3)	H-8'''
3.89	3	<i>s</i>	-OCH ₃

* επικαλυπτόμενα σήματα



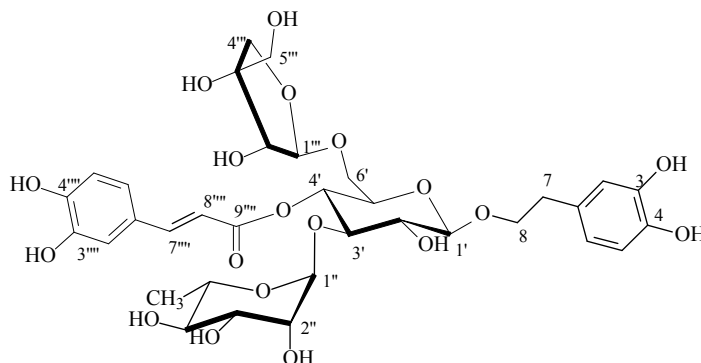
Φάσμα ¹H-NMR της ουσίας 6 (CD₃OD, 400 MHz)



Φάσμα ROESY της ουσίας **6** (CD₃OD, 400 MHz)

Ουσία 7: 8-(3,4-διδροξυ-φαινυλαιθυλο)-O-[α -L-ραμνοπυρανοσυλο-(1'' \rightarrow 3')]-[β -D-απιοφουρανοσυλο-(1''' \rightarrow 6')]-(*4'*-O-*E*-καφεοϋλο)- β -D-γλυκοπυρανοσίδης [= φορσυθοσίδης B]

Η ουσία 7 απομονώθηκε ως κόνις κίτρινου χρώματος και ταυτοποιήθηκε κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.



Η ουσία αυτή απομονώθηκε για πρώτη φορά από το φυτό *Forsythia koreana* Oleaceae, (Endo *et al.*, 1981), από όπου πήρε και το όνομα φορσυθοσίδης B. Στο γένος *Stachys*, έχει απομονωθεί από το είδος *S. officinalis* (Miyase *et al.*, 1996) και από το είδος *S. recta* (Karioti *et al.*, 2010)

Στην αρωματική περιοχή του φάσματος $^1\text{H-NMR}$ παρατηρούνται τα χαρακτηριστικά, για το *trans*-καφεϊκό οξύ και το φαινυλοαιθυλο-τμήμα, σήματα.

καφεϊκό οξύ:

- μία διπλή κορυφή σε δ 7.06 ($J=1.8$ Hz), που αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H-2''', μία διπλώς διπλή κορυφή σε δ 6.96 ($J=8.2, 1.8$ Hz), που αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H-6''' και μία διπλή κορυφή σε δ 6.78 ($J=8.2$ Hz), που αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H-5'''
- δύο ευρέως διπλές κορυφές σε δ 7.60 ($J=15.9$ Hz) και 6.28 ($J=16.2$ Hz), που αποδίδονται στα *trans* πρωτόνια του διπλού δεσμού H-7''' και H-8''', αντίστοιχα.

φαινυλοαιθυλο-τμήμα:

Σε λίγο υψηλότερα πεδία, συγκριτικά με τα πρωτόνια της καφεοϋλο-ομάδας, εμφανίζονται τα σήματα των πρωτονίων της γενίνης

- μία διπλή κορυφή σε δ 6.69 ($J=2.0$ Hz), μία διπλή κορυφή σε δ 6.68 ($J=7.9$ Hz) και μία διπλώς διπλή κορυφή σε δ 6.57 ($J=8.2, 2.0$ Hz), που αποδίδονται στα πρωτόνια H-2, H-5 και H-6, αντίστοιχα
- σε δ 4.04 και 3.72 εμφανίζονται ως δύο πολλαπλές κορυφές τα πρωτόνια H-8a και H-8b
- σε δ 2.80 ως μία σχεδόν τριπλή κορυφή εμφανίζεται το χαρακτηριστικό, για την κατηγορία των φαινυλοαιθανοειδών γλυκοσιδών, σήμα των πρωτονίων H-7.

Μετά από προσεκτική μελέτη του φάσματος $^1\text{H-NMR}$ προέκυψε η ύπαρξη τριών σακχάρων στο μόριο: μιας γλυκόσης, μιας ραμνόσης και μιας απιόσης.

γλυκόση:

η παρουσία της β -γλυκόσης στο μόριο γίνεται εμφανής, τόσο από το ανωμερικό πρωτόνιο σε δ 4.37 με σταθερά σύζευξης $J=7.9$ Hz, όσο και από τη μορφή των κορυφών των πρωτονίων H-2', H-3' και H-4' (διπλώς διπλή ή τριπλή), καθώς και από τις σταθερές σύζευξης (περίπου 9 Hz), από τις οποίες προκύπτει η *trans*-αξονική διάταξη των πρωτονίων αυτών, κάτι που χαρακτηρίζει τη γλυκόση.

ραμνόση:

σε δ 5.19 παρατηρείται το ανωμερικό πρωτόνιο ως ευρεία απλή κορυφή. Χαρακτηριστική της παρουσίας της ραμνόσης είναι σε δ 1.08 μία διπλή κορυφή ($J=6.1$ Hz), που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια και οφείλεται στο μεθύλιο.

απιόση:

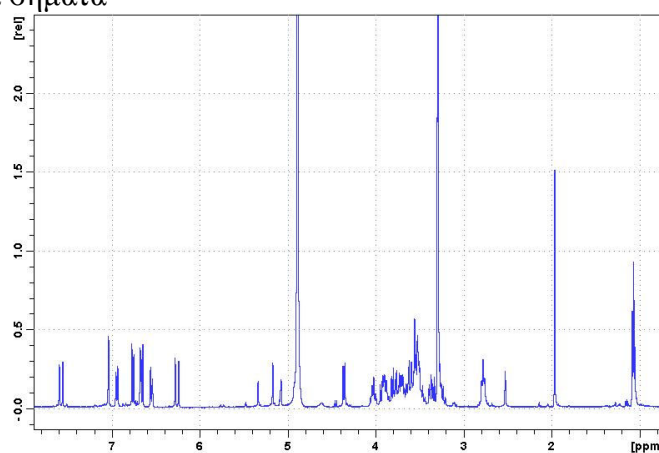
η παρουσία της απιόσης στο μόριο πιστοποιείται από την ύπαρξη τυπικών κορυφών, όπως τα πρωτόνια της θέσεως 5, που εμφανίζονται μαζί σε δ 3.54 ως μία ευρεία απλή κορυφή, γεγονός που πρέπει να αποδοθεί στην ελεύθερη περιστροφή της υδροξυμεθυλο-ομάδος, σε αντίθεση με τα πρωτόνια της θέσεως 4, τα οποία εμφανίζονται χωριστά σε δ 3.93 και 3.75.

Η ουσία 7 συγχρωματογραφήθηκε με προγενέστερα απομονωμένο φορσυθοσίδη Β (Karioti *et al.*, 2003) και ταυτίστηκε πλήρως.

ΠΙΝΑΚΑΣ Η-7: ¹H-NMR ουσίας 7 (CD₃OD, 400 MHz)

Χημική μετατόπιση δ (ppm)	Αρ. Η	Πολλαπλότητα, J (Hz)	Ταυτοποίησηση
άγλυκο			
6.69	1	<i>d</i> (J=2.0)	H-2
6.68	1	<i>d</i> (J=7.9)	H-5
6.57	1	<i>dd</i> (J=8.2, 2.0)	H-6
2.80	1	<i>dd</i> (J=6.7, 5.7)	H-7
4.04	1	<i>m</i>	H-8a
3.72	1	<i>m</i>	H-8b
γλυκόση			
4.37	1	<i>d</i> (J=7.9)	H-1'
3.38	1	<i>dd</i> (J=8.3, 7.9)	H-2'
3.82	1	<i>t</i> (J=9.1)	H-3'
4.95	1	<i>t</i> (J=9.5)	H-4'
3.72	1	*	H-5'
3.75	1	*	H-6a'
3.49	1	<i>dd</i> (J=11.4, 6.0)	H-6b'
ραμνόση			
5.19	1	br <i>s</i>	H-1''
3.94	1	br <i>s</i>	H-2''
3.57	1	<i>dd</i> (J=9.2, 3.4)	H-3''
3.25	1	<i>t</i> (J=9.6)	H-4''
3.54	1	*	H-5''
1.08	3	<i>d</i> (J=6.1)	H-6''
απιόση			
4.90	1	*	H-1'''
3.89	1	<i>d</i> (J=2.1)	H-2'''
3.93	1	<i>d</i> (J=9.4)	H-4a'''
3.75	1	*	H-4b'''
3.54	2	br <i>s</i>	H-5a''', H-5b'''
καφεούλο ομάδα			
7.06	1	<i>d</i> (J=1.8)	H-2''''
6.78	1	<i>d</i> (J=8.2)	H-5''''
6.96	1	<i>dd</i> (J=8.3, 1.8)	H-6''''
7.60	1	<i>d</i> (J=16.2)	H-7''''
6.28	1	<i>d</i> (J=16.2)	H-8''''

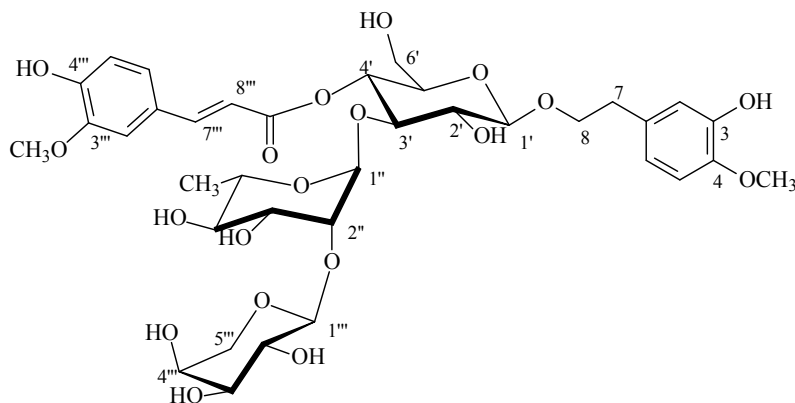
* επικαλυπτόμενα σήματα



Φάσμα ¹H-NMR της ουσίας 7 (CD₃OD, 400 MHz)

**Ουσία 8 : 8-(3,4-διδροξυ-φαινυλαιθυλο)-O-[α-L-αραβινοσυλο-(1'''→2'')]-[α-L-ραμνο-
πυρανοσυλο-(1'→3')]-[4'-O-E-φερουλοϋλο]-β-D-γλυκοκυρανοσίδης [=σταχυσοσίδης D]**

Η ουσία 8 απομονώθηκε ως κόνις κίτρινου χρώματος και ταυτοποιήθηκε κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.



Η ουσία αυτή απομονώθηκε για πρώτη φορά το 1991 από το φυτό *Stachys sieboldii* (Nishimura *et al.*, 1991) με το όνομα σταχυσοσίδης D, ενώ σχεδόν ταυτόχρονα απομονώθηκε και από το φυτό *Leonurus glaucescens* Lamiales (Calis *et al.*, 1992), όπου της δόθηκε το όνομα λεονοσίδης B. Δεν έχει αναφερθεί σε άλλα είδη του γένους *Stachys*.

Στην περιοχή των αρωματικών πρωτονίων στο φάσμα ¹H-NMR παρατηρούνται δύο συστήματα ABX:

φερουλικό οξύ:

- Μια ευρεία κορυφή σε δ 7.21, που αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H-2''''
- Μια διπλή κορυφή (J=8.2 Hz) σε δ 6.81, που αντιστοιχεί σε πρωτόνιο H-5''''
- Μια διπλή κορυφή (J= 8.0Hz) σε δ 7.09, που αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H-6''''

Στην ίδια περιοχή του φάσματος παρατηρούνται και τα τυπικά σήματα των *trans* ολεφινικών πρωτονίων H-7'''' και H-8'''' σε δ 7.66 και 6.38, αντίστοιχα. Από τη χημική μετατόπιση του πρωτονίου H- 2'''' προκύπτει ότι η μία εκ των δύο μεθοξυ-ομάδων βρίσκεται στη θέση 3'''' του φαινολοξέος προκαλώντας την παραμαγνητική του αποθωράκιση σε δ 7.21 (έναντι του ακτεοσίδης) και συνεπώς το φαινολοξύ είναι φερουλικό.

φαινυλαιθυλο-τμήμα:

- σε δ 6.82 ως διπλή κορυφή (J= 7.6 Hz) εμφανίζεται το H-5
- σε δ 6.74 ως ευρεία κορυφή εμφανίζεται το H-2
- σε δ 6.69 ως ευρεία διπλή κορυφή (J = 7.6 Hz) εμφανίζεται το H-6.

Σε υψηλότερα πεδία εμφανίζεται η τυπική για τους φαινυλαιθανοειδείς γλυκοσίδες τριπλή κορυφή (ή διπλώς διπλή) των αλειφατικών πρωτονίων του H-7. Σύγκριση των χημικών μετατοπίσεων των αρωματικών πρωτονίων του φαινυλοαιθυλο-τμήματος με αυτά του ακτεοσίδη (ουσία **5**) δείχνει μία σημαντική αποθωράκιση των πρωτονίων H-5 και H-6, η οποία μπορεί να εξηγηθεί μόνο με τη παρουσία μίας μεθόξυ-ομάδος στη θέση 4 της γενίνης. Στην κεντρική περιοχή του φάσματος $^1\text{H-NMR}$ παρατηρούνται σήματα τριών σακχάρων.

γλυκόση:

από τη χημική μετατόπιση του μεθυλενίου C-6' της γλυκόσης προκύπτει ότι η θέση 6' της γλυκόσης είναι ελεύθερη. Η χημική μετατόπιση τόσο του πρωτονίου H-1', όσο και του πρωτονίου H-2' της γλυκόσης υποδηλώνει ότι δεν υπάρχει υποκατάσταση στη θέση 2 της γλυκόσης, διότι θα προκαλούσε έντονη παραμαγνητική αποθωράκιση του πρωτονίου H-2', καθώς και μέτρια παραμαγνητική αποθωράκιση του ανωμερικού πρωτονίου H-1' της γλυκόσης σε δ μετά τα 4.40 ppm (Iossifova *et al.*, 1999, Miyase *et al.*, 1991).

ραμνόση:

παρατηρείται έντονη αποθωράκιση του ανωμερικού πρωτονίου της ραμνόσης από δ 5.14 σε 5.49 σε σχέση με τον ακτεοσίδη (ουσία **5**), που υποδηλώνει ότι η θέση 2 της ραμνόσης αποτελεί θέση γλυκοσιλίωσης.

Στο φάσμα HSQC διακρίνεται ο C-2'' της ραμνόσης αρκετά αποθωρακισμένος σε δ 82.6, καθώς και C-3' της γλυκόσης εμφανίζεται σημαντικά αποθωρακισμένος σε δ 82.1, γεγονός που υποδεικνύει τις θέσεις σύνδεσης των δύο σακχάρων μεταξύ τους.

αραβινόση:

στο φάσμα HSQC παρατηρείται μεθυλενικός άνθρακας σε δ 66.8 χαρακτηριστικός της παρουσίας πεντόσης, καθώς οι μεθυλενικοί άνθρακες των εξοσών εμφανίζονται σε υψηλότερα πεδία, περίπου σε δ 62.0-63.0. Η παρουσία της αραβινόσης γίνεται αντιληπτή λόγω χαρακτηριστικών σημάτων στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$:

σε δ 4.32 ως μία διπλή κορυφή ($J=7.1$ Hz). εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο της αραβινόσης, που συζεύγνυται με το H-2''' σε δ 3.59 (φάσμα COSY). Το πρωτόνιο H-3''' εμφανίζεται σε δ 3.50 ως μία διπλώς διπλή κορυφή, με μια μεγάλη και μία μικρή σταθερά σύζευξης ($J=9.7, 3.2$ Hz). Αν το σάκχαρο ήταν ξυλόση το H-3''' και οι δύο σταθερές σύζευξης θα ήταν μεγάλες (συνήθως ταυτόσημες και η κορυφή εμφανίζεται ως τριπλή). Από το μέγεθος των συζεύξεων όμως, προκύπτει ότι το πρωτόνιο H-4''' έχει αλλάξει προσανατολισμό από αξονικό σε ισημερινό, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η μορφή του πρωτονίου H-3''', το οποίο παρουσιάζει μία *axial-equatorial* σύζευξη ($J=3.2$ Hz) με το H-4''' και μία *axial-axial* σύζευξη με το H-2''' ($J=9.7$ Hz). Συγκεκριμένα, το H-4''' εμφανίζεται σε

δ 3.77 μερικώς αλληλοεπικαλυπτόμενο με το H-3', ως διπλώς διπλώς διπλή κορυφή, λόγω των δύο *axial-equatorial* συζεύξεων με τα γειτονικά του πρωτόνια. Τέλος, τα πρωτόνια H-5a''' και H-5b''' εμφανίζονται σε δ 3.87 και 3.54, αντίστοιχα. Στο φάσμα HSQC ο C-3''' της αραβινόσης εμφανίζεται μαζί με τον C-4'' της ραμνόσης σε δ ~74.2, αποκλείοντας έτσι για άλλη μία φορά την περίπτωση να υπάρχει στο μόριο ξυλόση, καθώς το αντίστοιχο σήμα θα εμφανιζόταν σε δ 77.0-78.0.

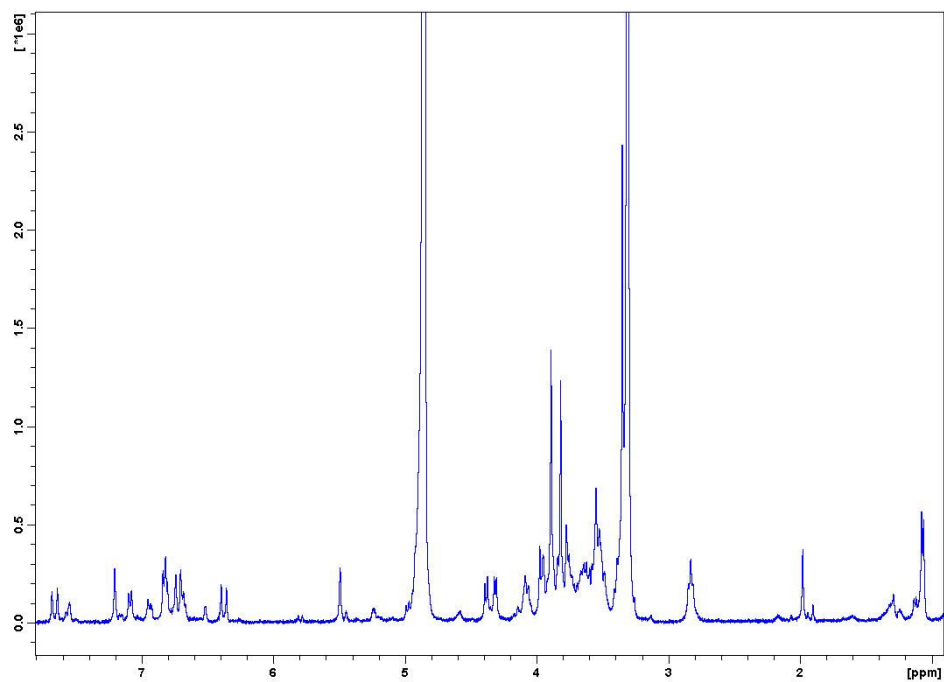
Η ουσία **8** συγχρωματογραφήθηκε με προγενέστερα απομονωμένο σταχυσοσίδη D (Karioti *et al.*, 2003) και ταυτίστηκε πλήρως.

ΠΙΝΑΚΑΣ Η-8: ¹H-NMR ουσίας 8 (400 MHz, CD₃OD)			
δ (ppm)	n^oH	Πολλαπλότητα, J (Hz)	Ταυτοποίηση
άγλυκο			
6.74	1	<i>s</i>	H-2
6.82	1	<i>d</i> (J = 7.6)	H-5
6.69	1	br <i>d</i> (J = 7.6)	H-6
2.83	1	<i>dd</i> (J = 7.0, 6.7)	H-7
4.09	1	<i>m</i>	H-8a
3.76	1	<i>m</i>	H-8b
3.82	3	<i>s</i>	-OCH ₃
γλυκόση			
4.38	1	<i>d</i> (J= 7.1)	H-1'
3.39	1	*	H-2'
3.78	1	*	H-3'
4.92	1	*	H-4'
3.52	1	*	H-5'
3.59	1	*	H-6a'
3.52	1	*	H-6b'
ραμνόση			
5.49	1	br <i>s</i>	H-1''
3.94	1	*	H-2''
3.65	1	<i>dd</i> (J=9.5, 3.1)	H-3''
3.28	1	*	H-4''
3.56	1	*	H-5''
1.07	3	<i>d</i> (J=6.0)	H-6''
αραβινόση			
4.32	1	<i>d</i> (J=7.06)	H-1'''
3.59	1	*	H-2'''
3.50	1	<i>dd</i> (J=9.7, 3.2)	H-3'''
3.77	1	<i>ddd</i> (J=9.6, 8.6, *)	H-4'''
3.87	1	*	H-5a'''
3.54	1	*	H-5b'''
φερουλοΐλο ομάδα			
7.21	1	br <i>s</i>	H-2''''
6.81	1	<i>d</i> (J=8.2)	H-5''''
7.09	1	<i>d</i> (J=8.0)	H-6''''
7.66	1	<i>d</i> (J=16.0)	H-7''''
6.38	1	<i>d</i> (J=15.80)	H-8''''
3.89	3	<i>s</i>	-OCH ₃

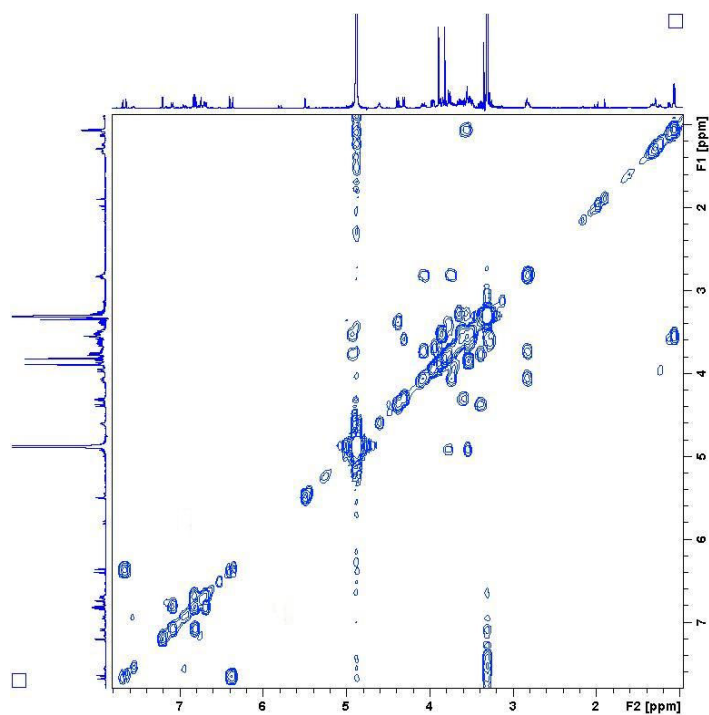
ΠΙΝΑΚΑΣ C-8 ¹³C-NMR ουσίας 8 (CD₃OD, 400 MHz)*

Χημική μετατόπιση δ (ppm)	Τύπος C	Ταυτοποίηση
	άγλυκο	
	C	C-1
116.8	CH	C-2
	C	C-3
	C	C-4
112.6	CH	C-5
120.9	CH	C-6
36.6	CH ₂	C-7
72.1	CH ₂	C-8
56.3	-OCH ₃	
	γλυκόση	
103.8	CH	C-1'
75.8	CH	C-2'
82.1	CH	C-3'
70.3	CH	C-4'
75.8	CH	C-5'
62.2	CH ₂	C-6'
	ραμνόση	
101.6	CH	C-1''
82.6	CH	C-2''
72.2	CH	C-3''
74.0	CH	C-4''
69.9	CH	C-5''
17.8	CH ₃	C-6''
	αραβινόση	
107.3	CH	C-1'''
72.3	CH	C-2'''
74.2	CH	C-3'''
70.0	CH	C-4'''
66.8	CH ₂	C-5'''
	φερουλοϋλο-ομάδα	
	C	C-1'''
111.3	CH	C-2'''
	C	C-3'''
	C	C-4'''
116.2	CH	C-5'''
123.9	CH	C-6'''
147.5	CH	C-7'''
114.7	CH	C-8'''
	C=O	C-9'''
56.2	-OCH ₃	

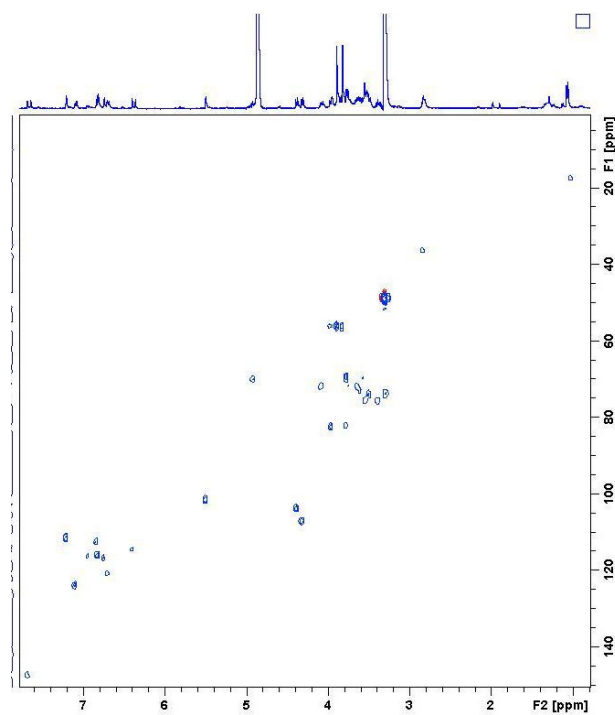
* η απόδοση έγινε μέσω φάσματος HSQC.



Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της ουσίας **8** (CD_3OD , 400 MHz)



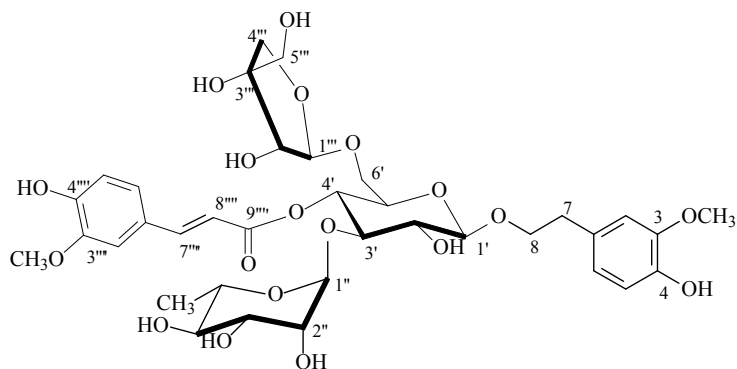
Φάσμα COSY της ουσίας **8** (CD_3OD , 400 MHz)



Φάσμα HSQC της ουσίας **8** (CD_3OD , 400 MHz)

Ουσία 9: 8-(3,4-διδροξυ-φαινυλαιθυλο)-O-[α-L-ραμνοπυρανοσυλο-(1''→3')]-O-[β-D-απιοφουρανοσυλο-(1'''→6')]-O-(4'-O-E-φερουλοϋλο)-β-D-γλυκοκυρανοσίδης [λαμιοφλομισίδης A]

Η ουσία 9 απομονώθηκε ως κόνις κίτρινου χρώματος και ταυτοποιήθηκε κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.



Η ουσία αυτή απομονώθηκε για πρώτη φορά από το φυτό *Lamiophlomis rotata* Lamiaceae (Yi *et al.*, 1995), από όπου απομονώθηκε μαζί με το *cis*-ισομερές της. Δεν έχει ευρεθεί μέχρι στιγμής σε κάποιο άλλο είδος του γένους *Stachys*.

Η ουσία 9 παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με την ουσία 7 (φορσουθοσίδης B) με κύρια διαφορά στο ακύλιο, που φέρει το μόριο (φερουλικό οξύ έναντι καφεϊκού οξέος).

Στο φάσμα ¹H-NMR παρατηρούνται τα τυπικά, για την παρουσία φερουλικού οξέος, σήματα:

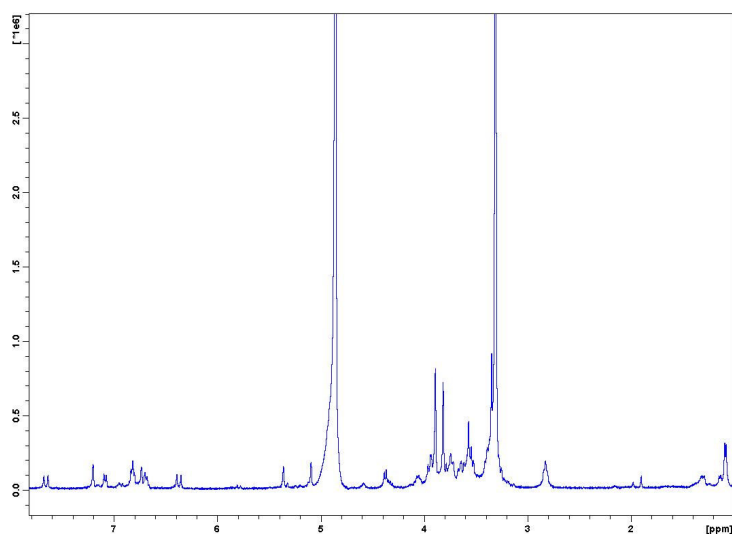
- μία ευρεία κορυφή σε δ 7.21, που αντιστοιχεί στο H-2''''
- μία διπλή κορυφή ($J=7.6$ Hz) σε δ 6.82, που αντιστοιχεί στο H-5''''
- μία ευρέως διπλή κορυφή ($J=8.2$ Hz) σε δ 7.09, που αντιστοιχεί στο H-6''''
- δύο διπλές κορυφές με μεγάλη σταθερά σύζευξης ($J=16.2$ Hz) σε δ 7.66 και 6.38, που αντιστοιχούν στα *trans* πρωτόνια H-7'''' και H-8''''.
- μία απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια σε δ 3.89.

Στην κεντρική περιοχή του φάσματος πρωτονίου ¹H-NMR παρατηρούνται τα τυπικά σήματα των ανωμερικών πρωτονίων της κεντρικής γλυκόσης (4.38, d $J=8.2$ Hz) και της ραμνόσης (5.10, brs). Το ανωμερικό πρωτόνιο της απιόσης δεν παρατηρείται διότι είναι επικαλυμμένο από την υγρασία του διαλύτη, όμως στο φάσμα HSQC, παρατηρείται ο ανωμερικός άνθρακας της απιόσης σε δ 110.6. Επίσης, στο φάσμα HSQC παρατηρείται ο άνθρακας του μεθυλενίου 5 της απιόσης σε δ 65.3.

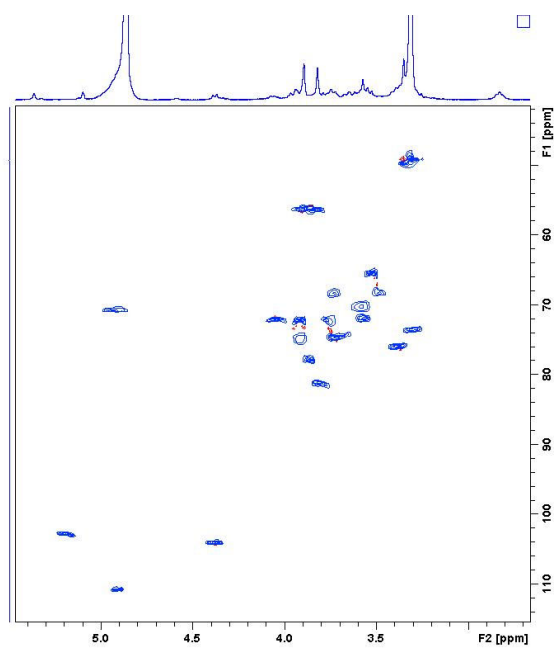
Η ουσία 9 συγχρωματογραφήθηκε με προγενέστερα απομονωμένο λαμιοφλομισίδη A (Karioti *et al.*, 2003) και ταυτίστηκε πλήρως.

ΠΙΝΑΚΑΣ Η-9: ¹ H-NMR ουσίας 9 (400 MHz, CD ₃ OD)			
δ (ppm)	n ^o H	Πολλαπλότητα, J (Hz)	Ταυτοποίηση
άγλυκο			
6.82	1	br s	H-2
6.73	2	br s	H-5, H-6
2.83	1	br t (J = 8.0)	H-7
4.06	1	m	H-8a
3.75	1	m	H-8b
3.82	3	s	-OCH ₃
γλυκόση			
4.38	1	d (J=8.2)	H-1'
3.80-3.35	6	m	H-2', H-3', H-4', H-5', H-6a', H-6b'
ραμνόση			
5.10	1	br s	H-1''
3.90-3.30	1	m	H-2'', H-3'', H-4'', H-5''
1.08	3	d (J=6.1)	H-6''
απίόση			
4.91	1	*	H-1'''
3.90-3.50	1	m	H-2''', H-4a''', H-4b''', H-5a''', H-5b'''
φερουλοϋλο ομάδα			
7.21	1	br s	H-2''''
6.82	1	d (J=7.6)	H-5''''
7.09	1	br d (J=8.2)	H-6''''
7.66	1	d (J=16.4)	H-7''''
6.38	1	d (J=16.1)	H-8''''
3.89	3	s	-OCH ₃

* επικαλυπτόμενα σήματα

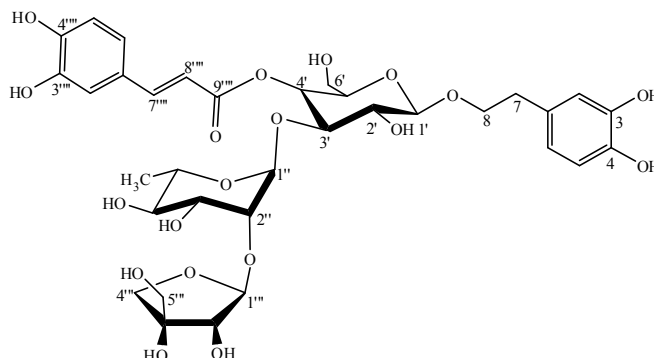


Φάσμα ¹H-NMR της ουσίας 9 (CD₃OD, 400 MHz)



Σακχαριδική περιοχή στο φάσμα HSQC της ουσίας 9 (CD₃OD, 400 MHz)

Ουσία 10: 8-(3,4-διυδροξυ-φαινυλαιθυλο)-O-[β-D-απιοπυρανοσυλο (1'''→2'')]-[α-L-ραμνοπυρανοσυλο-(1''→3')]- (4'-O-E-καφεοϋλο)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης [Μπετονιοσίδης F]



Στο παρελθόν έχει απομονωθεί από τα φυτά *Prostanthera melissifolia* (Kisiel et al., 1999), *Ballota undulata* (Siciliano et al., 2005), *Lantana trifolia* L. (Julião et al., 2010), ενώ από το γένος *Stachys* έχει απομονωθεί από τα είδη: *S. officinalis* (Miyase et al., 1996) και *S. schtschegleevii* (Nazemiyeh et al., 2006).

Η ουσία ταυτοποιήθηκε κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης. Στην αρωματική περιοχή του φάσματος παρατηρούνται τα τυπικά σήματα του καφεϊκού οξέος και του 3,4-διυδροξυ-φαινυλο-τμήματος.

Πιο θωρακισμένα εμφανίζονται τα σήματα της αιθυλομάδας, που είναι συνδεδεμένη αφενός στο φαινυλο-τμήμα και αφετέρου στην κεντρική γλυκόση, σε δ 2.79 (H-7), 4.03 (H-8a) & 3.71 (H-8b).

Η ουσία **10** έχει ένα επιπλέον σάκχαρο σε σχέση με την ουσία **5** (ακτεοσίδης), το οποίο ταυτίστηκε με *απιόση*:

- σε δ 5.10 η χαρακτηριστική κορυφή του ανωμερικού πρωτονίου ως διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης ($J=2.3$ Hz)
- σε δ 3.57 ως μία ευρεία απλή κορυφή, τα πρωτόνια της θέσεως 5
- σε δ 3.95 και 3.74, τα πρωτόνια της θέσεως 4 ως διπλές κορυφές με μεγάλες σταθερές σύζευξης.

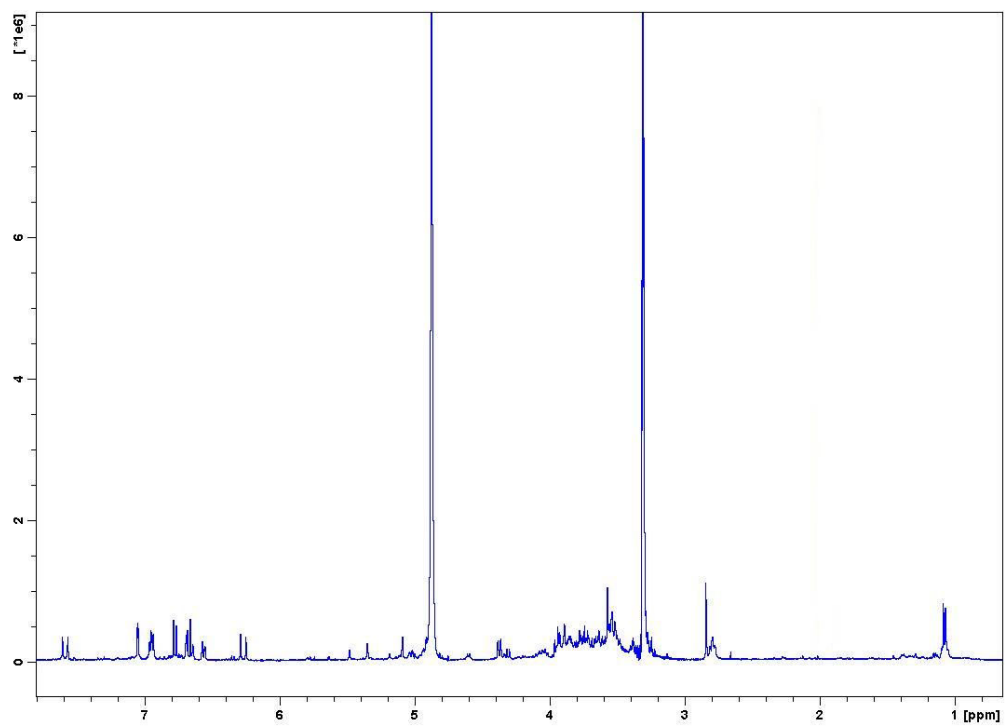
Η παρουσία απιόσης επιβεβαιώνεται και από το φάσμα HSQC, όπου παρατηρείται ο ανωμερικός C-1 σε δ 112.2 και το CH₂-5 σε δ 65.8.

Χαρακτηριστική είναι η αποθωράκιση του C''-2 της ραμνόσης σε δ 78.4 έναντι 72.8 του ακτεοσίδης (Καριώτη, 2004), που υποδεικνύει την θέση σύνδεσης του επιπλέον σακχάρου.

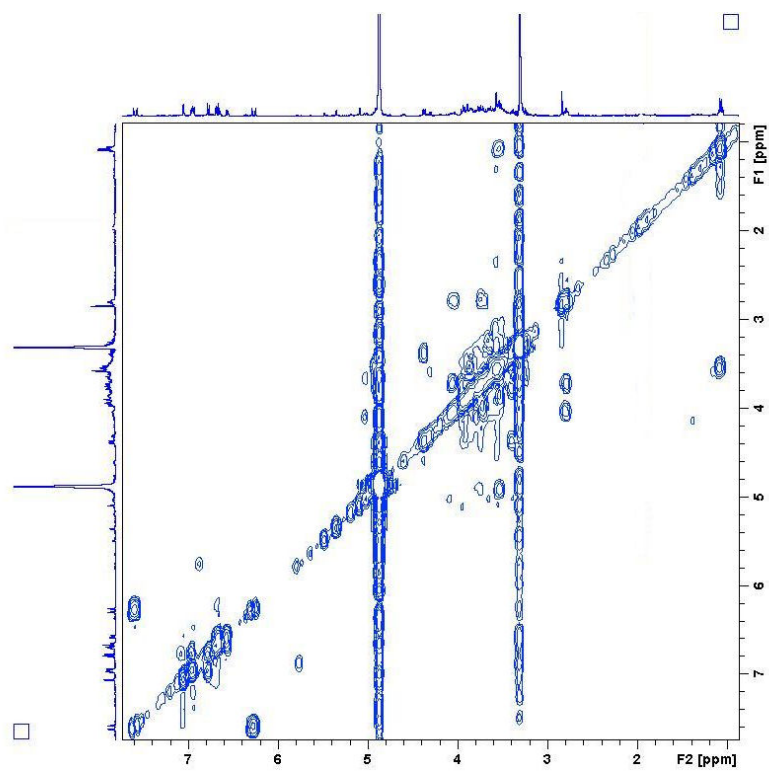
Στο φάσμα HMBC της ουσίας παρατηρούνται διασταυρούμενα σήματα μεταξύ του ανωμερικού πρωτονίου της απιόσης (H-1''') και του C''-2 της ραμνόσης, καθώς και μεταξύ του ανωμερικού της ραμνόσης (H-1'') και του C'-3 της γλυκόσης.

ΠΙΝΑΚΑΣ Η-10: ¹ H-NMR ουσίας 10 (400 MHz, CD ₃ OD)			
δ (ppm)	n ^o H	Πολλαπλότητα, J (Hz)	Ταυτοποίηση
άγλυκο			
6.68	1	<i>d</i> (J=2.0)	H-2
6.66	1	<i>d</i> (J=8.0)	H-5
6.57	1	<i>dd</i> (J = 8.1, 2.0)	H-6
2.79	1	<i>dd</i> (J = 7.2, 6.3)	H-7
4.03	1	<i>m</i>	H-8a
3.71	1	<i>m</i>	H-8b
γλυκόση			
4.35	1	<i>d</i> (J=8.0)	H-1'
3.38	1	*	H-2'
3.78	1	*	H-3'
4.92	1	<i>dd</i> (J = 9.3, 2.5)	H-4'
3.54	1	*	H-5'
3.64	1	*	H-6a'
3.52	1	*	H-6b'
ραμνόση			
5.35	1	<i>br s</i>	H-1''
3.92	1	<i>d</i> (J=2.7)	H-2''
3.66	1	<i>dd</i> (J=9.3, 3.0)	H-3''
3.25	1	<i>t</i> (J=9.5)	H-4''
3.56	1	*	H-5''
1.07	3	<i>d</i> (J= 8.0)	H-6''
απίωση			
5.10	1	<i>d</i> (J= 2.3)	H-1'''
3.94	1	<i>d</i> (J= 2.0)	H-2'''
3.95	1	<i>d</i> (J= 9.2)	H-4a'''
3.74	1	<i>d</i> (J= 8.9)	H-4b'''
3.57	2	<i>br s</i>	H-5'''
καφεούλο-ομάδα			
7.03	1	<i>d</i> (J=2.0)	H-2''''
6.75	1	<i>d</i> (J=8.2)	H-5''''
6.94	1	<i>dd</i> (J=8.2, 2.0)	H-6''''
7.59	1	<i>d</i> (J=16.0)	H-7''''
6.25	1	<i>d</i> (J=16.0)	H-8''''

* επικαλυπτόμενα σήματα



Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της ουσίας **10** (CD_3OD , 400 MHz)

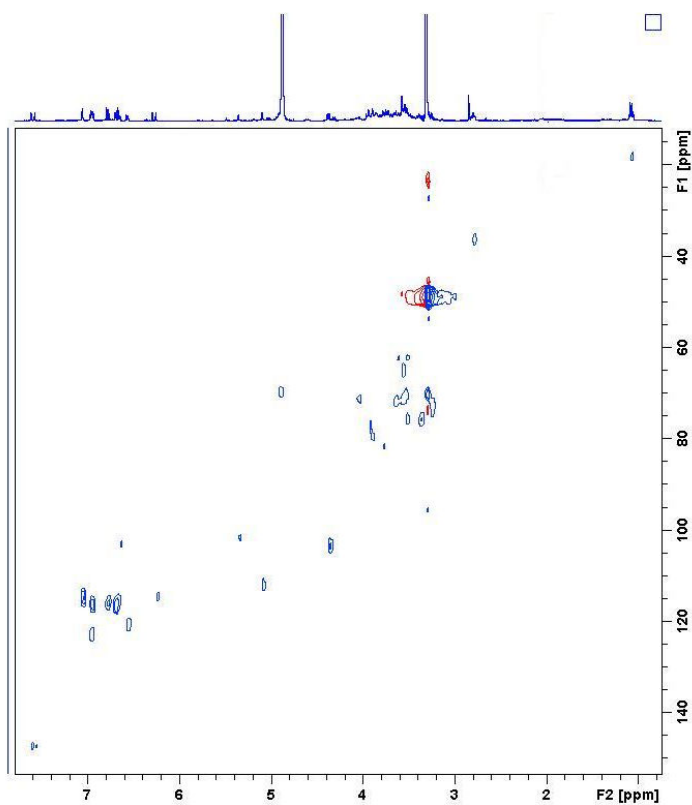


Φάσμα COSY της ουσίας **10** (CD_3OD , 400 MHz)

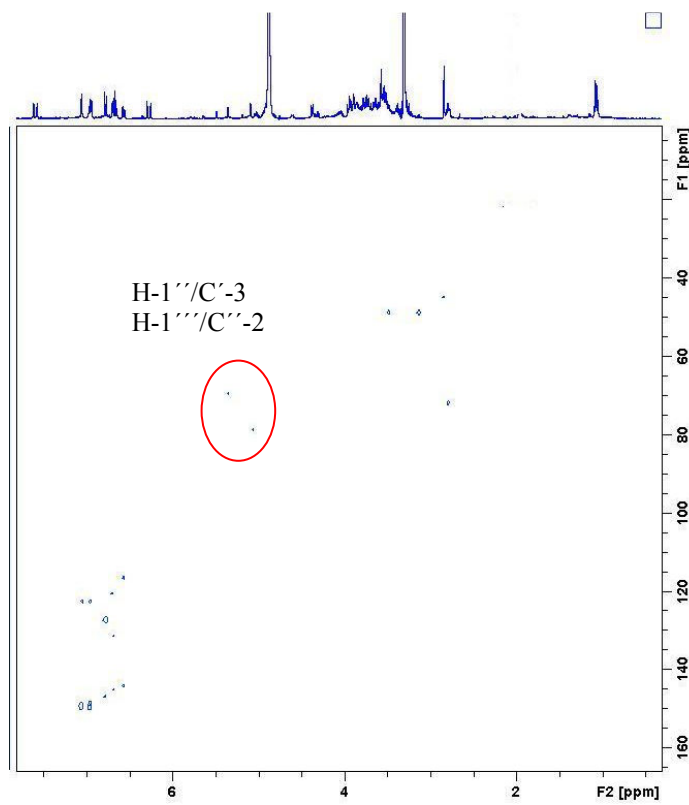
ΠΙΝΑΚΑΣ C-10: ¹³C-NMR ουσίας 10 (CD₃OD, 400 MHz)*

Χημική μετατόπιση δ (ppm)	Τύπος C	Ταυτοποίηση
άγλυκο		
131.1	C	C-1
116.6	CH	C-2
146.2	C	C-3
144.6	C	C-4
115.6	CH	C-5
120.7	CH	C-6
37.3	CH ₂	C-7
71.5	CH ₂	C-8
γλυκόση		
103.4	CH	C-1'
76.0	CH	C-2'
81.9	CH	C-3'
70.1	CH	C-4'
75.9	CH	C-5'
62.4	CH ₂	C-6'
ραμνόση		
101.7	CH	C-1''
78.4	CH	C-2''
71.7	CH	C-3''
73.8	CH	C-4''
69.7	CH	C-5''
18.3	CH ₃	C-6''
απίοση		
112.2	CH	C-1'''
77.5	CH	C-2'''
80.2	C	C-3'''
75.4	CH ₂	C-4'''
65.8	CH ₂	C-5'''
καφεούλο-ομάδα		
127.2	C	C-1''''
114.9	CH	C-2''''
146.9	C	C-3''''
149.1	C	C-4''''
116.1	CH	C-5''''
122.8	CH	C-6''''
147.3	CH	C-7''''
114.7	CH	C-8''''
168.3	C=O	C-9''''

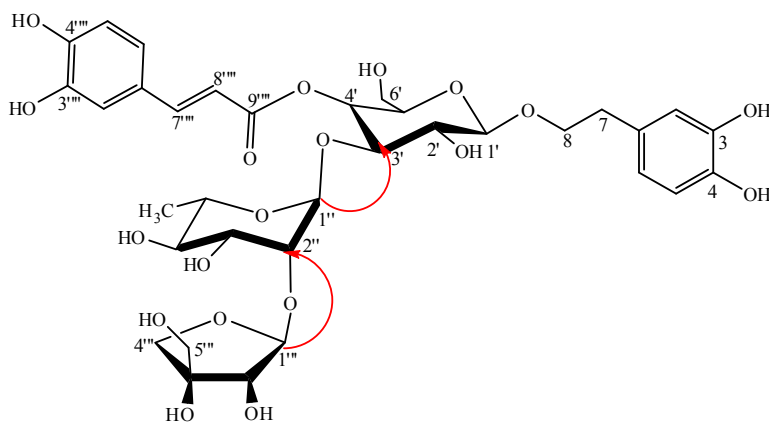
* η απόδοση έγινε μέσω φασμάτων HSQC, HMBC.



Φάσμα HSQC της ουσίας **10**



Φάσμα HMBC της ουσίας **10**

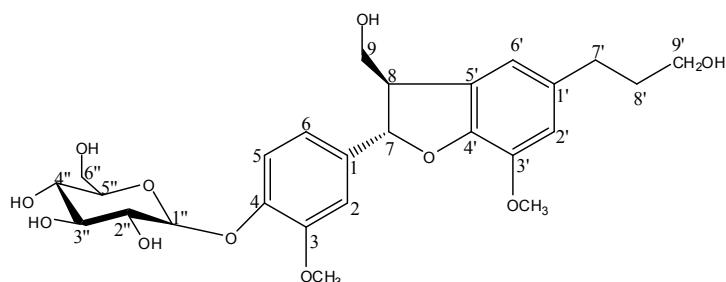


Διαγνωστικά σήματα της ουσίας **10** στο φάσμα HMBC

Γ.Ι.4. Λιγνόνια

Ουσία 11: (7*S*, 8*R*)-ουρολιγνوسیδης

4-[2,3-διυδρο-3-(υδροξυμεθυλο)-5-(3-υδροξυπροπυλο)-7-(μεθοξυ)βενζοφουρανυλο]-2-μεθοξυφαινυλο - β -D-γλυκοκυρανοσίδης*



Άμορφη κόνις. UV (MeOH) λ_{\max} 280, 308 nm.

$[\alpha]_D = -27.2$ (CH₃OH, c 0.125).

Η ουσία **11** έχει απομονωθεί από τα παρακάτω φυτά: *Annona squamosa* (Yang *et al.*, 2005), *Camellia amlexicaulis* (Tung *et al.* 2009), *Chloranthus japonicus* Sieb. (Kuang *et al.*, 2009), *Cinnamomum zeylanicum* (Jayaprakasha *et al.*, 2006), *Daphniphyllum angustifolium* (Bai *et al.*, 2006), *Jasminum urophyllum* (Shen *et al.*, 1998).

Στο γένος *Stachys* είναι η πρώτη φορά, που απομονώνεται.

Στην αρωματική περιοχή του ¹H-NMR φάσματος βλέπουμε πέντε κορυφές σε δ 7.03, 7.14, 6.94, 6.72, 6.73, οπότε και αντιλαμβανόμαστε την ύπαρξη δύο αρωματικών δακτυλίων, οι οποίες αποδίδονται στα χαρακτηριστικά για τους αρωματικούς πυρήνες πρωτόνια: H-2, H-5, H-6, H-2' και H-6', αντίστοιχα.

Η διπλή κορυφή σε δ 5.56 (H-7) δίνει σήμα στο φάσμα COSY με την πολλαπλή κορυφή σε δ 3.42 (H-8), που είναι χαρακτηριστική ενός φουρανικού δακτυλίου. Επίσης, έχουμε δυο κορυφές σε δ 3.73 και 3.82, που υποδηλώνουν την ύπαρξη υδροξυ-μεθυλομάδας. Τα σήματα αυτά εμφανίζουν συζεύξεις στο φάσμα COSY με το H-8, οπότε και η υδροξυ-μεθυλομάδα αποδεικνύεται ότι συνδέεται στο φουρανικό δακτύλιο.

Στο φάσμα HMBC βλέπουμε διασταυρούμενα σήματα μεταξύ του H-7' και των πρωτονίων H-6' και H-2', οπότε καταλαβαίνουμε ότι η αλειφατική αλυσίδα συνδέεται στη θέση H-1' του αρωματικού πυρήνα.

Επιπλέον από το φάσμα ¹H-NMR βλέπουμε την ύπαρξη δύο μεθοξυ-ομάδων σε δ 3.83 και 3.86, τα οποία συνδέονται στους C-3 και C-3' των αρωματικών πυρήνων, όπως αποδεικνύεται από το φάσμα HMBC: 3-OCH₃ [δ_H 3.83]/C-3 [δ_C 150.4] & 3'-OCH₃ [δ_H 3.86]/C-3' [δ_C 144.2].

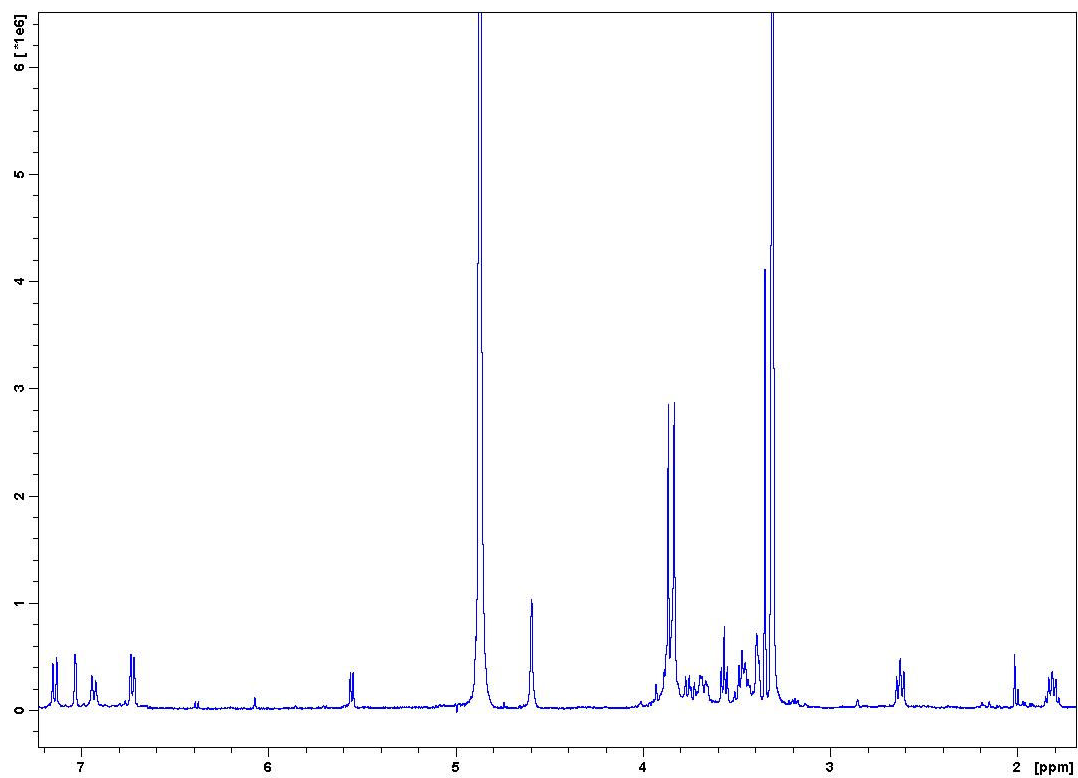
* αρίθμηση κατά IUPAC

Υπάρχουν επίσης τέσσερα πρωτόνια στην αλειφατική περιοχή του φάσματος, που εμφανίζονται ως μια τριπλή κορυφή σε δ 2.62 ($J=7.5$ Hz, H-7') και μία πολλαπλή κορυφή σε δ 1.82 (H-8'), τα οποία δίνουν σήματα COSY μεταξύ τους και από αυτά τα δίδυμα H-8' δίνουν COSY με μία τριπλή κορυφή, που ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια σε δ 3.57 γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη $-\text{CH}_2\text{OH}$ στη θέση 9'.

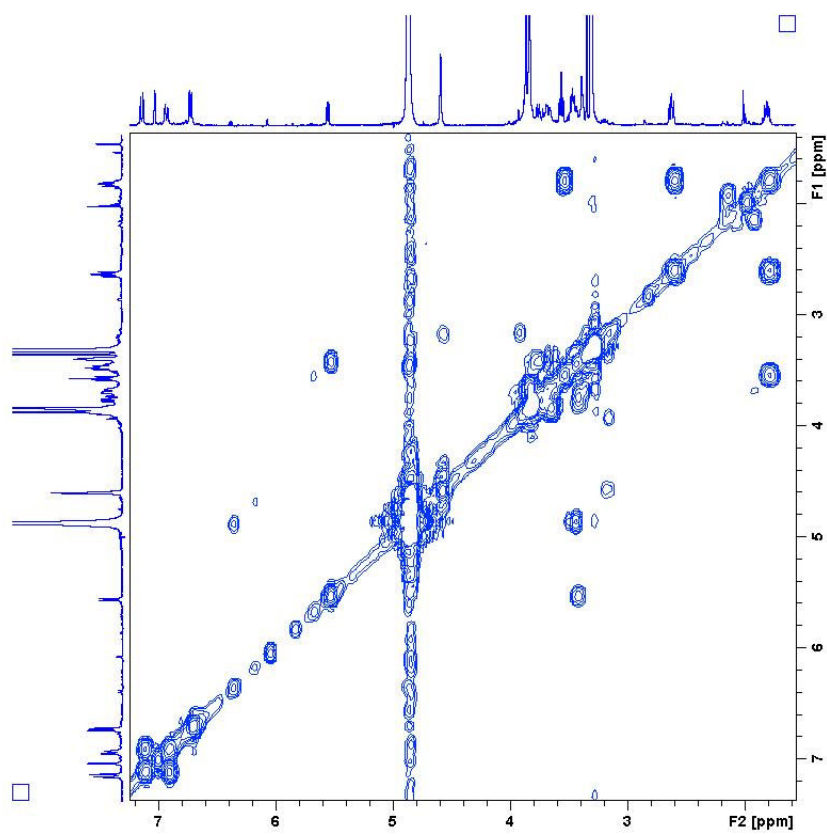
Τέλος τα πρωτόνια H-2 (δ 7.03) και H-6 (δ 6.94) δίνουν σήμα στο φάσμα HMBC με έναν άνθρακα, ο οποίος βρίσκεται σε δ 147.1 και είναι τεταρτοταγής (όπως φαίνεται από το φάσμα HSQC, όπου δεν παρατηρείται σήμα), άρα είναι ο C-4, που είναι και η θέση σύνδεσης του σακχάρου, δεδομένου ότι το γειτονικό πρωτόνιο H-5 αποθωρακίζεται αρκετά σε σχέση με αυτό του μη γλυκοσυλιωμένου προϊόντος (Hai-xue Kuang *et al.*, 2009).

ΠΙΝΑΚΑΣ Η-11: $^1\text{H-NMR}$ ουσίας 11 (400 MHz, CD_3OD)			
δ (ppm)	$n^\circ\text{H}$	Πολλαπλότητα, J (Hz)	Ταυτοποίηση
7.03	1	<i>d</i> ($J=1.4$)	H-2
7.14	1	<i>d</i> ($J=8.5$)	H-5
6.94	1	<i>dd</i> ($J=8.5, 1.4$)	H-6
5.56	1	<i>d</i> ($J=6.2$)	H-7
3.42	1	<i>m</i>	H-8
3.82	1	*	H-9a
3.73	1	<i>dd</i> ($J=11.4, 7.7$)	H-9b
6.72	1	br <i>s</i>	H-2'
6.73	1	br <i>s</i>	H-6'
2.62	2	<i>t</i> ($J=7.5$)	H-7'
1.82	2	<i>m</i>	H-8'
3.57	2	<i>t</i> ($J=6.6$)	H-9'
4.87	1	*	H-1''
3.47-3.27	4	<i>m</i>	H-2'', H-3'', H-4'', H-5''
3.84	1	*	H-6a''
3.65	1	<i>dd</i> ($J=11.4, 4.2$)	H-6b''
3-OCH ₃	3	<i>s</i>	3.83
3'-OCH ₃	3	<i>s</i>	3.86

* επικαλυπτόμενα σήματα



Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της ουσίας **11** (CD_3OD , 400 MHz)

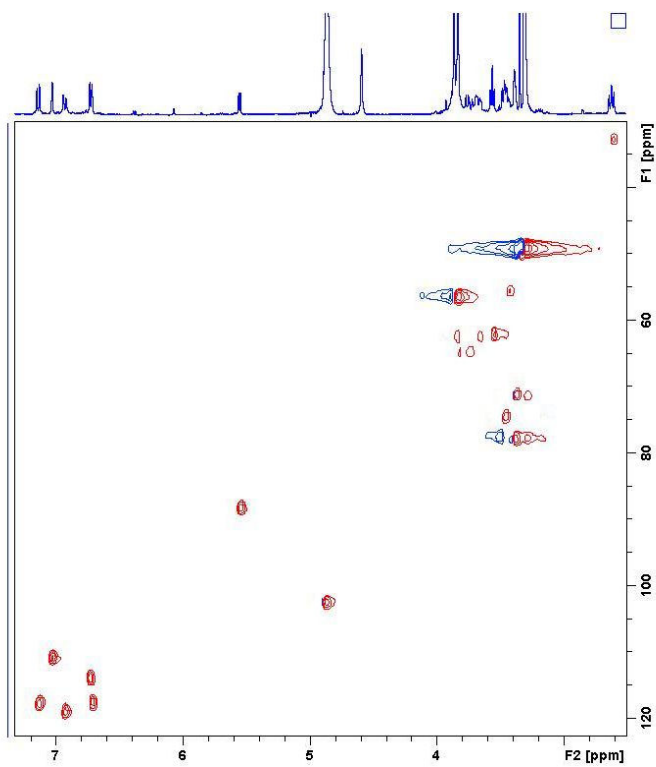


Φάσμα COSY της ουσίας **11** (CD_3OD , 400 MHz)

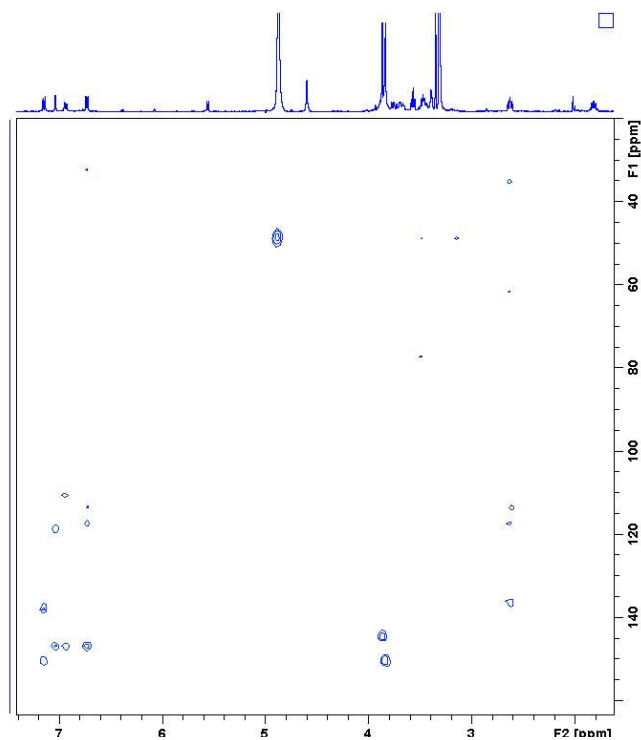
ΠΙΝΑΚΑΣ C-11: ¹³C-NMR ουσίας 11 (CD₃OD, 400 MHz)*

Χημική μετατόπιση δ (ppm)	Τύπος C	Ταυτοποίηση
138.3	C	C-1
110.8	CH	C-2
150.4	C	C-3
147.1	C	C-4
117.7	CH	C-5
119.0	CH	C-6
88.2	CH	C-7
55.4	CH	C-8
64.6	CH ₂	C-9
136.6	C	C-1'
113.7	CH	C-2'
144.2	C	C-3'
147.4	C	C-4'
129.4	C	C-5'
117.6	CH	C-6'
32.4	CH ₂	C-7'
35.4	CH ₂	C-8'
62.2	CH ₂	C-9'
102.5	CH	C-1''
74.4	CH	C-2''
77.6	CH	C-3''
70.4	CH	C-4''
77.9	CH	C-5''
62.0	CH ₂	C-6''
56.3	CH ₃	3-OCH ₃
56.4	CH ₃	3'-OCH ₃

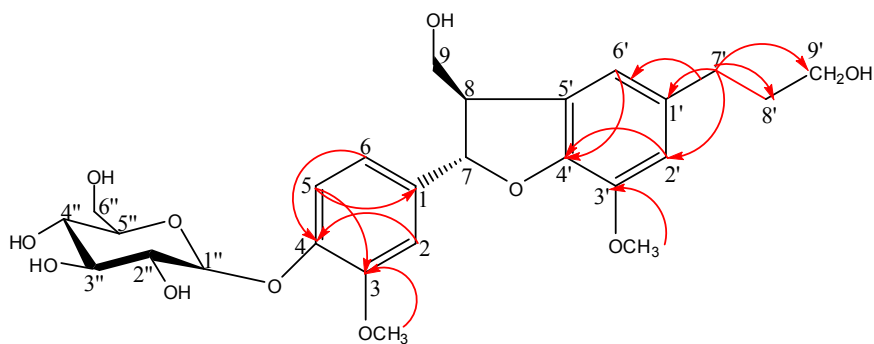
* η απόδοση έγινε μέσω φασμάτων HSQC, HMBC.



Φάσμα HSQC της ουσίας 11



Φάσμα HMBC της ουσίας 11



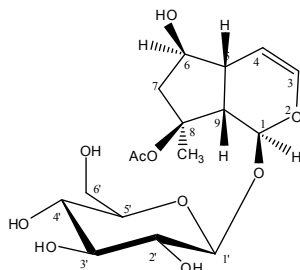
Σήματα HMBC κεντρικού σκελετού της ουσίας 11

Γ.ΙΙ. ΤΕΡΠΗΝΙΑ

Γ.ΙΙ.1. Ιριδοειδή

Ουσία 12: 8-ακετυλο-αρπαγίδης

[(1S)-7α-ακετοξυ-4αα,5α-διυδροξυ-7-μεθυλο-1,4α,5,6,7,7αα-εξαϋδροκυκλοπεντα[с]πυρανο-1α-υλο β-D-γλυκοκυρανοσίδης]



$[\alpha]_D = -73.7$ (CH₃OH, *c* 0.114).

Έχει απομονωθεί για πρώτη φορά από το φυτό *Melittis melissophyllum* (Scarpati *et al.*, 1965). Επίσης έχει απομονωθεί από τα φυτά: *Ajuga bracteosa* (Singh, 2002), *Ajuga salicifolia* (Akbay *et al.*, 2003), *Lamium galeobdolon* L. ssp. *galeobdolon* (Alipieva *et al.*, 2003), *Teucrium orientale* L. var. *orientale* (Çakir *et al.*, 2006).

Στο γένος *Stachys* έχει απομονωθεί από τα είδη: *S. foliosa* Rupr. [= *Betonica foliosa*], *S. betonicaeflora* Rupr. (Livinenko and Aronova, 1968), *S. grandidentata* (Muñoz *et al.*, 2001), *St. macrantha* (K. Koch) Stearn (Çalis *et al.*, 1992), *S. officinalis* (L.) Trevis., *S. grandiflora* Willd & Benth., *S. palustris* L., *S. sylvatica* L., *S. germanica* L., *S. byzantina* K. Koch. (Háznagy-Radnai *et al.*, 2007), *S. recta* L. (Karioti *et al.*, 2010).

Η ουσία **12** είναι κρυσταλλική και ταυτοποιήθηκε κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

Μετά από τη μελέτη των φασμάτων ¹H NMR, COSY, HSQC παρατηρούνται τα εξής:

Σκελετός ιριδοειδούς:

- μια ευρεία απλή κορυφή σε δ 6.07 του ακεταλικού πρωτονίου H-1, που συνδέεται με τον οξυγονωμένο άνθρακα C-1, που φέρει την γλυκόση.
- δύο απλές κορυφές, που ολοκληρώνουν η καθεμία για τρία πρωτόνια, σε δ 1.45 (δ_C 22.1 - HSQC) και 2.01 (δ_C 21.6 - HSQC) του μεθυλίου και της ακετοξυ-ομάδας, αντίστοιχα, που βρίσκονται και τα δύο στον άνθρακα C-8.

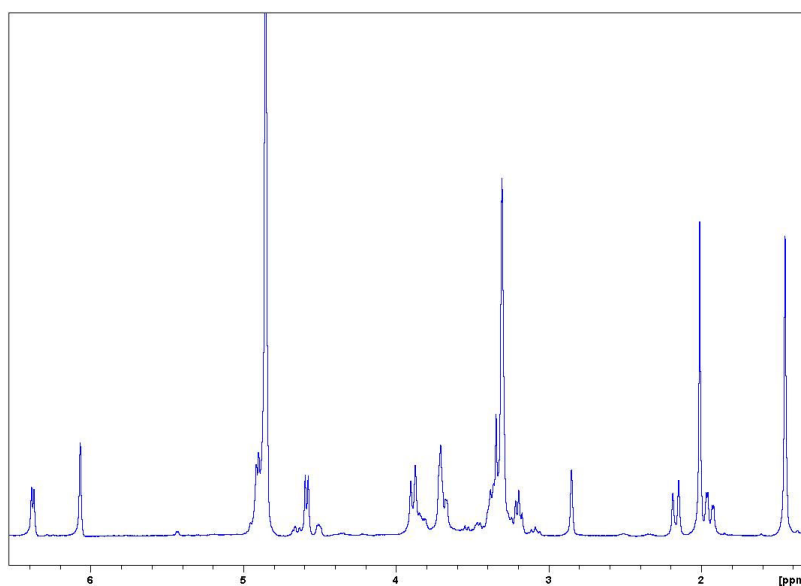
Επισημαίνεται ότι τα σήματα του μεθυλίου σε δ 1.45, καθώς και των γειτονικών H-9 & H-1 σε δ 2.85 και 6.07, αντίστοιχα, υποδεικνύουν ότι η ακετοξυ-ομάδα είναι στον C-8, δεδομένου ότι είναι αποθωρακισμένα σε σχέση με τα αντίστοιχα του αρπαγίδης (Boros & Stermitz, 1990).

- δύο διπλές κορυφές σε δ 6.38 και 4.91 για τα ολεφινικά πρωτόνια H-3 και H-4
- μία ευρέως απλή κορυφή σε δ 2.85 αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H-9.

Σακχαριδικό τμήμα: στη κεντρική περιοχή του φάσματος παρατηρούνται τα σήματα του σακχάρου. Η τιμή της σταθεράς σύζευξης του ανωμερικού πρωτονίου H-1' σε δ 4.59 (d , $J=8.0$) υποδεικνύει ότι πρόκειται για β -γλυκόση.

ΠΙΝΑΚΑΣ Η-12: $^1\text{H-NMR}$ ουσίας 12 (400 MHz, CD_3OD)			
δ (ppm)	$n^\circ\text{H}$	Πολλαπλότητα J (Hz)	Ταυτοποίηση
6.07	1	br s	H-1
6.38	1	d ($J=6.2$)	H-3
4.91	1	d ($J=6.4$)	H-4
3.71	1	br d ($J=4.2$)	H-6
1.95	1	dd ($J=15.0, 4.3$)	H-7a
2.17	1	d ($J=15.1$)	H-7b
2.85	1	br s	H-9
1.45	3	s	-CH ₃
2.01	3	s	-OAc
4.59	1	d ($J=8.0$)	H-1'
3.20	1	dd ($J=9.2, 8.9$)	H-2'
3.37	1	t ($J=9.1$)	H-3'
3.31	1	*	H-4'
3.32	1	*	H-5'
3.89	1	dd ($J=11.9, 1.5$)	H-6a'
3.71	1	dd ($J=11.8, 5.8$)	H-6b'

* σήματα επικαλυπτόμενα από τον διαλύτη.

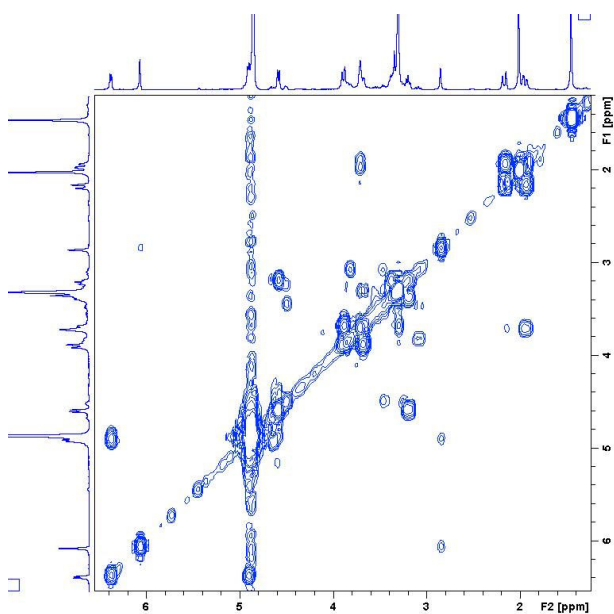


Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της ουσίας 12 (CD_3OD , 400 MHz)

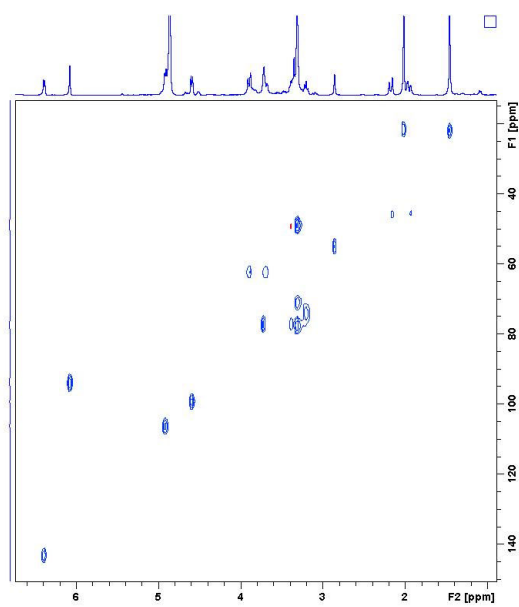
ΠΙΝΑΚΑΣ C-12: ^{13}C -NMR ουσίας 12 (CD_3OD , 400 MHz)*

Χημική μετατόπιση δ (ppm)	Τύπος C	Ταυτοποίηση
άγλυκο		
94.4	CH	C-1
143.5	CH	C-3
106.4	CH	C-4
	C	C-5
77.2	CH	C-6
46.2	CH ₂	C-7
	C	C-8
55.0	CH	C-9
22.1	CH ₃	C-10
21.6	AcO-	C-11
γλυκόση		
99.5	CH	C-1'
73.9	CH	C-2'
77.2	CH	C-3'
71.1	CH	C-4'
77.5	CH	C-5'
62.4	CH ₂	C-6'

* η απόδοση έγινε μέσω φασμάτων HSQC.



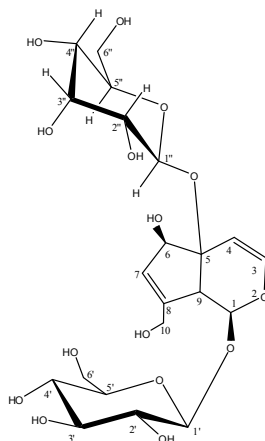
Φάσμα COSY της ουσίας 12



Φάσμα HSQC της ουσίας 12

Ουσία 13:

5-*O*-β-αλλοπυρανοσυλο-αουκουμπίνη, 5-*O*-β-αλλοπυρανοσυλο-μονομελιττοσίδης
{= (2*R*,3*S*,4*R*,5*S*)-2-[(1*S*,5*R*)-5-υδροξυ-7-(υδροξυμεθυλο)-1-((2*S*,3*S*,4*S*,5*S*)-3,4,5-τριυδροξυ-6-(υδροξυμεθυλο)-τετραϋδρο-2*H*-πυρανο-2-υλοξυ)-1,4*a*,5,7*a*-τετραϋδρο-κυκλοπεντα[*c*]πυρανο-4*a*-υλοξυ)]-6-(υδροξυμεθυλο)-τετραϋδρο-2*H*-πυρανο-3,4,5-τριόλη}



$[\alpha]_D = -24.2$ (CH₃OH, *c* 0.128).

Η ουσία έχει απομονωθεί ακόμη μια φορά από το *Stachys lavandulifolia* Vahl (Delazar et al., 2011).

Από τη μελέτη των φασμάτων ¹H-NMR, HMBC, HSQC και COSY της ουσίας φαίνεται ότι πρόκειται για ένα γλυκοσίδη ιριδοειδούς.

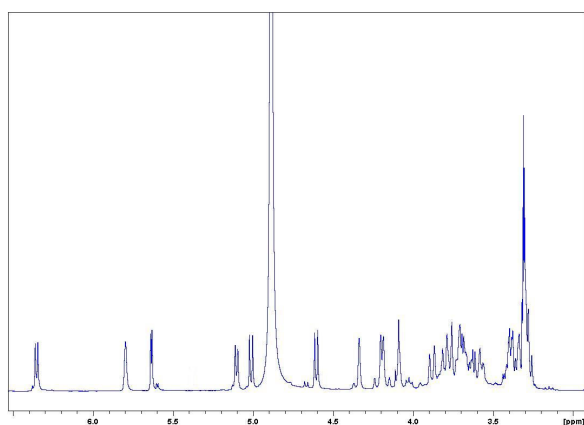
Χαρακτηριστικά στο φάσμα ¹H-NMR είναι επίσης τα παρακάτω σήματα:

- Μία διπλή κορυφή σε δ 4.61 με $J = 7.3$ Hz, από την οποία αντιλαμβανόμαστε την ύπαρξη μίας β-γλυκόσης.
- Μία διπλή κορυφή σε δ 6.34 για το ακεταλικό πρωτόνιο H-3, ελαφρώς αποθωρακισμένη λόγω του διπλου δεσμού μεταξύ των ανθράκων C-3 και C-4
- Ομοίως άλλη μία διπλή κορυφή σε δ 5.10 για το H-4.
- Μία διπλή κορυφή σε δ 4.20 για τα πρωτόνια H-10*a* και H-10*b* της υδροξυμεθυλοομάδας της θέσης 10, η οποία ολοκληρώνει για 2 πρωτόνια.

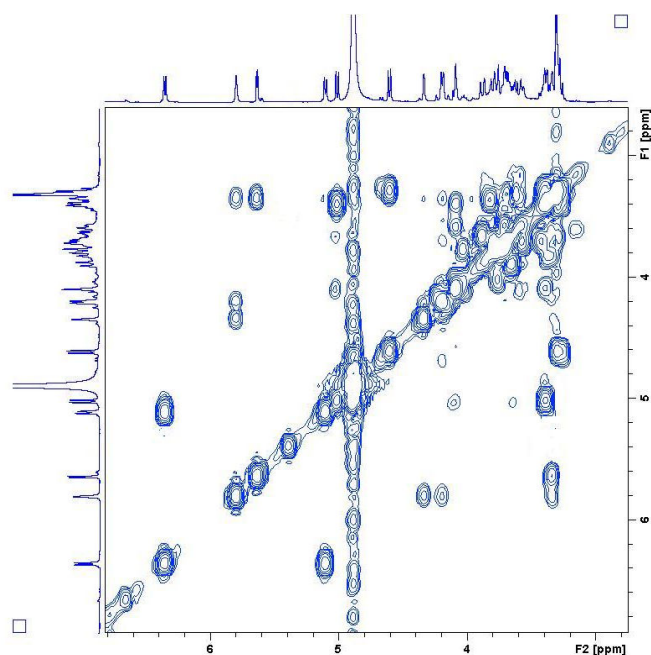
Χαρακτηριστική όμως είναι η ύπαρξη ενός ακόμα σακχάρου, με το ανωμερικό του πρωτόνιο σε δ 5.01 και $J = 8.2$ Hz. Από το φάσμα ¹H-NMR σε συνδυασμό με το φάσμα COSY, όπου παρατηρείται η αλληλουχία των διαδοχικών πρωτονίων κάθε συστήματος *spin*, διαπιστώθηκε ότι το δεύτερο σακχάρο είναι μία αλλόση. Το H-2'' του σακχάρου αυτού εμφανίζεται ως διπλώς διπλή κορυφή με μια μεγάλη σταθερά σύζευξης με το ανωμερικό πρωτόνιο και με μια μικρή σταθερά σύζευξης με το πρωτόνιο H-3'', το οποίο εμφανίζεται ως διπλώς διπλή κορυφή με δύο μικρές σταθερές σύζευξης ($J = 3.2, 2.5$ Hz), γεγονός που διαφοροποιεί ευκρινώς το μόριο της αλλόσης από την γλυκόση.

ΠΙΝΑΚΑΣ Η-13: ¹ H-NMR ουσίας 13 (400 MHz, CD ₃ OD)			
δ (ppm)	n ^o H	Πολλαπλότητα, J (Hz)	Ταυτοποίηση
άγλυκο			
5.64	1	<i>d</i> (J=3.5)	H-1
6.35	1	<i>d</i> (J=6.6)	H-3
5.10	1	<i>d</i> (J=6.6)	H-4
4.34	1	br <i>s</i>	H-6
5.80	1	br <i>s</i>	H-7
3.32	1	*	H-9
4.20	2	<i>d</i> (J=6.7)	H-10
γλυκόση			
4.61	1	<i>d</i> (J=7.3)	H-1'
3.29	1	*	H-2'
3.38	1	*	H-3'
3.28	1	*	H-4'
3.30	1	*	H-5'
3.88	1	*	H-6a'
3.62	1	*	H-6b'
αλλόση			
5.01	1	<i>d</i> (J=8.2)	H-1''
3.38	1	<i>dd</i> (J=8.3, 2.4)	H-2''
4.09	1	<i>dd</i> (J=3.2, 2.5)	H-3''
3.60	1	<i>dd</i> (J=9.3, 2.2)	H-4''
3.71	1	*	H-5''
3.88	1	*	H-6a''
3.62	1	*	H-6b''

* επικαλυπτόμενα σήματα



Φάσμα ¹H-NMR της ουσίας 13 (CD₃OD, 400 MHz)

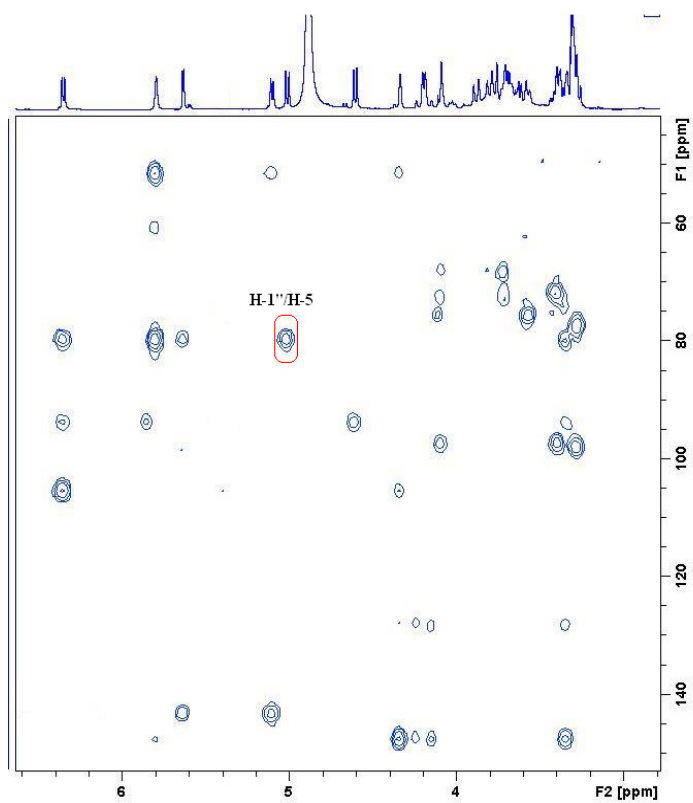


Φάσμα COSY της ουσίας 13 (CD₃OD, 400 MHz)

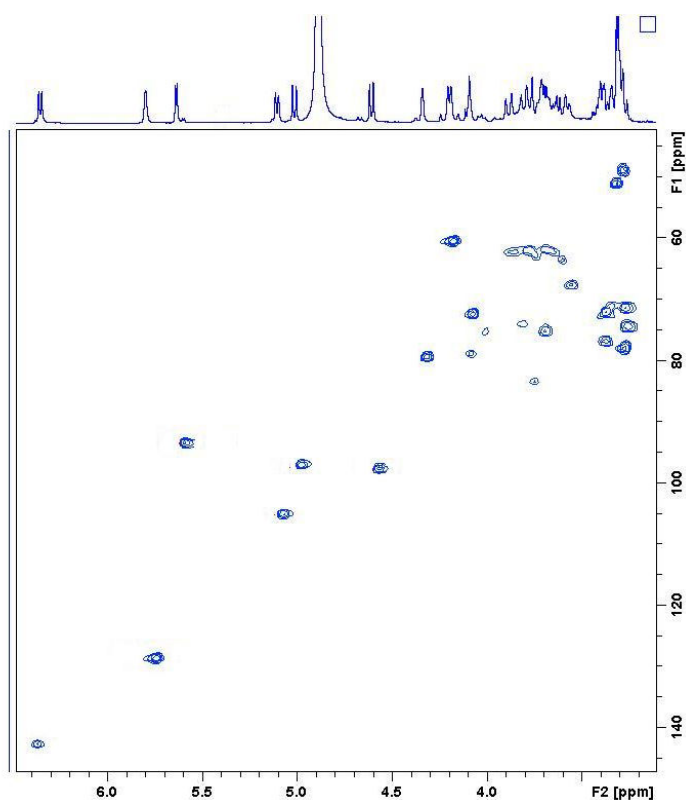
ΠΙΝΑΚΑΣ C-13: ¹³C-NMR ουσίας 13 (CD₃OD, 400 MHz)*

Χημική μετατόπιση δ (ppm)	Τύπος C	Ταυτοποίηση
άγλυκο		
93.3	CH	C-1
142.7	CH	C-3
105.0	CH	C-4
79.6	C	C-5
79.0	CH	C-6
127.8	CH	C-7
147.9	C	C-8
51.0	CH	C-9
60.2	CH ₂	C-10
γλυκόση		
97.6	CH	C-1'
74.3	CH	C-2'
77.2	CH	C-3'
71.5	CH	C-4'
77.8	CH	C-5'
62.2	CH ₂	C-6'
αλλόση		
96.5	CH	C-1''
71.8	CH	C-2''
72.1	CH	C-3''
67.5	CH	C-4''
75.2	CH	C-5''
62.2	CH ₂	C-6''

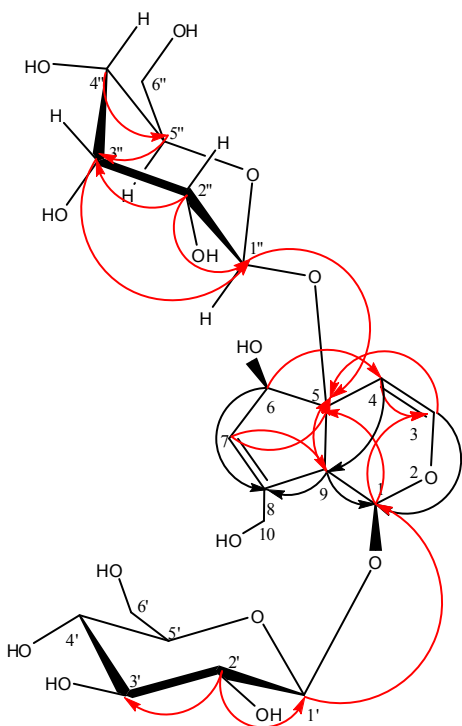
* η απόδοση έγινε μέσω φασμάτων HSQC, HMBC.



Φάσμα HMBC της ουσίας **13**



Φάσμα HSQC της ουσίας **13**

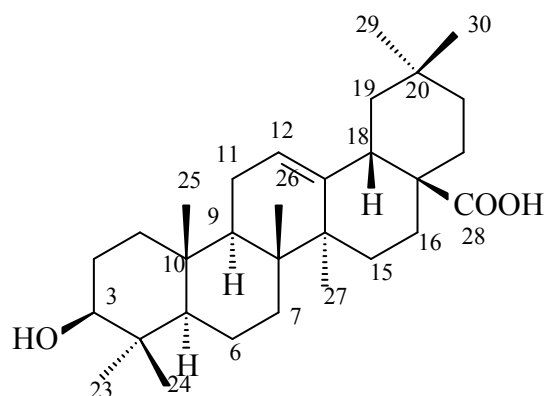


Σήματα της ουσίας **13** στο φάσμα HMBC

Γ.ΙΙ.2.Τριτερπένια

Ουσία 14: Ολεανολικό οξύ [3β-υδροξυολεαν-12-εν-28-οϊκό οξύ]

Η ουσία 14 απομονώθηκε ως κόνις υπόλευκου χρώματος.



Ευρέως διαδεδομένο τριπερπένιο στην οικογένεια Lamiaceae. Στο γένος *Stachys* sp. έχει απομονωθεί από το είδος *S. spinosa* (Kotsos *et al.*, 2007).

Το ολεανολικό οξύ παρουσιάζει αντιλευχαιμική δράση *in vitro* (Ovesná *et al.*, 2006), καθώς και ηπατοπροστατευτική (Liu, 1995, Liu, 2005). Επιπλέον το ολεανολικό οξύ έχει αντιυπερλιπιδαιμικές ιδιότητες (Liu, 1995). Τέλος, εμφανίζει αντιμικροβιακή δράση έναντι των *Streptococcus mutans* και *Porphyromonas gingivalis*, ενισχύοντας έτσι την υγιεινή της στοματικής κοιλότητας, δεδομένου ότι προκαλούν την τερηδόνα και την ουλίτιδα, αντίστοιχα (Shim *et al.*, 2002).

$$[\alpha]_D = +34.5 \text{ (CH}_2\text{Cl}_2, c 0.12).$$

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ παρατηρούνται τα ακόλουθα:

Στην περιοχή υψηλού πεδίου εμφανίζονται 7 απλές κορυφές σε δ 1.23, 0.96, 0.88, 0.90, 1.11, 0.75, 0.72, που αντιστοιχούν στα πρωτόνια των μεθυλίων 23, 24, 25, 26, 27, 29 και 30 και κάθε μία από αυτές ολοκληρώνει για 3 πρωτόνια.

Σε δ 3.21 εμφανίζεται μία διπλώς διπλή κορυφή ($J=11.2, 3.9$ Hz) η οποία αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H-3, ενώ στο φάσμα εμφανίζεται ακόμα μία διπλώς διπλή κορυφή σε δ 2.79 ($J=4.3, 13.7$ Hz), η οποία αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H-18.

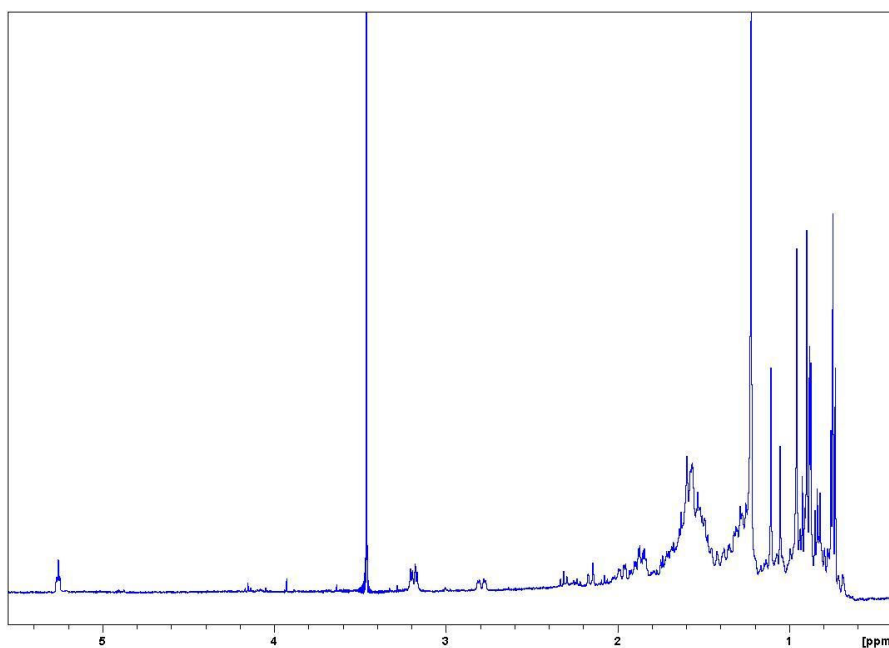
Τα υπόλοιπα πρωτόνια εμφανίζονται σε υψηλά πεδία, μερικώς επικαλυπτόμενα μεταξύ τους ή με τα μεθύλια. Η θέση τους κατέστη δυνατόν να αποδοθεί μέσω των φασμάτων HSQC, HMBC.

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας 14 ($^1\text{H-NMR}$ & $^{13}\text{C-NMR}$) συμφωνούν με αυτά του ολεανολικού οξέος, που αναφέρονται στην βιβλιογραφία (Seebacher *et al.*, 2003, Ikuta *et al.*, 1988, Ikuta *et al.*, 1989, Ikuta *et al.*, 1994, Rao *et al.*, 1989).

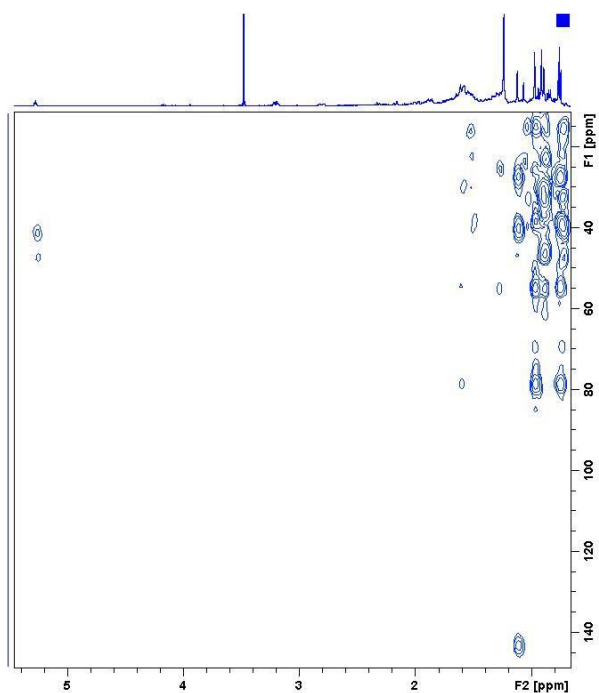
ΠΙΝΑΚΑΣ Η/С-14: ¹H-NMR & ¹³C-NMR* ουσίας 14 (CDCl₃, 400 MHz)

Θέση	δ (ppm)	Τύπος C	Ταυτοποίησηση	δ (ppm)	Πολλαπλότητα, J (Hz)
1	38.3	CH ₂	1a, 1b	1.63-1.55	<i>m</i>
2	27.1	CH ₂	2a	1.58	<i>m</i>
			2b	*	<i>m</i>
3	78.5	CH		3.21	<i>dd</i> (11.2, 4.8)
4	38.3	C	-		
5	55.3	CH		0.72	*
6	18.8	CH ₂	6a	1.52	<i>m</i>
			6b	1.37	<i>m</i>
7	32.5	CH ₂	7a	1.42	<i>m</i>
			7b	1.18	<i>m</i>
8	39.3	C	-		
9	47.6	CH		1.54	<i>m</i>
10	37.1	C	-		
11	23.1	CH ₂	11a, b	1.85	<i>m</i>
12	122.6	CH		5.25	<i>t</i> (3.5)
13	143.6	C	-		
14	41.3	C	-		
15	27.6	CH ₂	15a, 15b	1.56, *	<i>m</i>
16	23.1	CH ₂	16a	1.85	<i>m</i>
			16b	0.90	<i>m</i>
17	45.8	C	-		
18	40.8	CH		2.79	<i>dd</i> (13.7, 4.3)
19	46.3	CH ₂	19a	1.60	<i>m</i>
			19b	1.15	<i>m</i>
20	30.7	C	-		
21	33.8	CH ₂	21a, 21b	1.65-1.48	<i>m</i>
22	32.5	CH ₂	22a	1.73	<i>m</i>
			22b	1.29	<i>m</i>
23	27.8	CH ₃		0.96	<i>s</i>
24	15.6	CH ₃		0.75	<i>s</i>
25	15.3	CH ₃		0.89	<i>s</i>
26	17.1	CH ₃		0.72	<i>s</i>
27	25.9	CH ₃		1.11	<i>s</i>
28	183.2	C=O		-	<i>s</i>
29	32.8	CH ₃		0.88	<i>s</i>
30	23.7	CH ₃		0.90	<i>s</i>

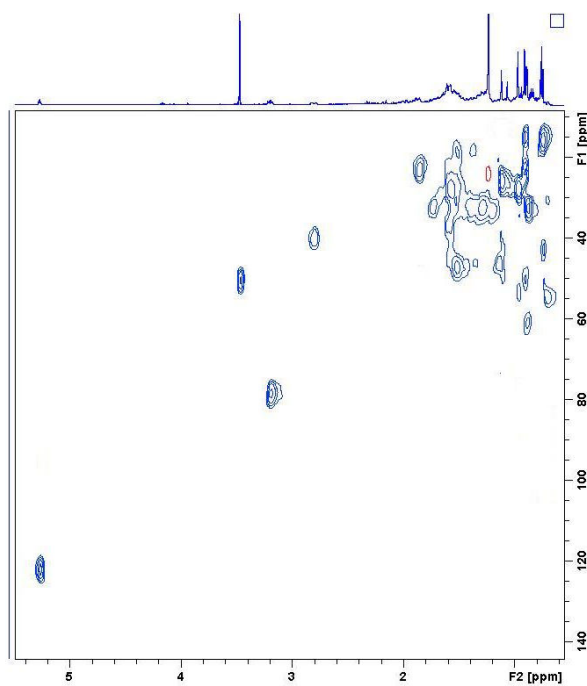
* η απόδοση έγινε μέσω φασμάτων HSQC, HMBC.



Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της ουσίας **14** (CD_3OD , 400 MHz)



Φάσμα HMBC της ουσίας **14**



Φάσμα HSQC της ουσίας **14**

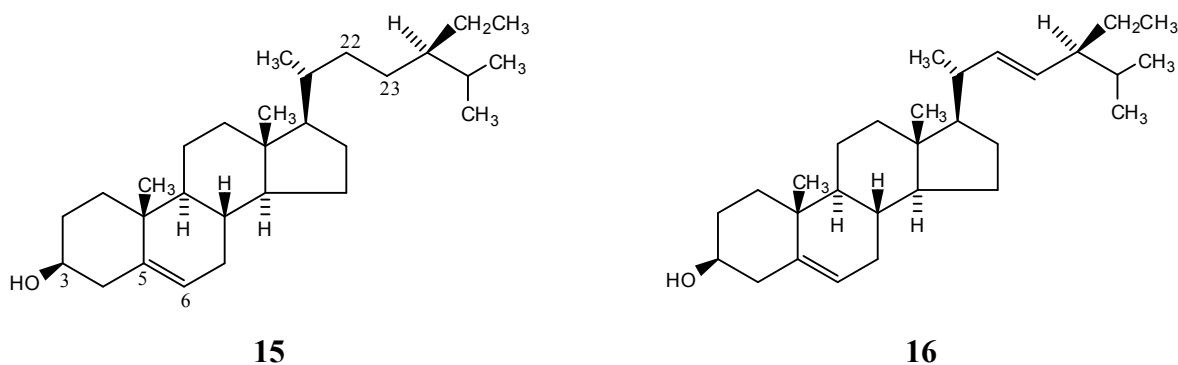
Γ.Π.3. Στερόλες

Ουσίες 15 & 16.

15: Στιγμαστα-5-εν-3-β-όλη [= β-σιτοστερόλη]

16: Στιγμαστα-5-εν-3-β-όλη [= στιγμαστερόλη]

Οι ουσίες 15 & 16 απομονώθηκαν ως μίγμα, σε αναλογία ~1.5ψ:1, με την μορφή άσπρης κόνεως και ταυτοποιήθηκαν κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.



Η β-σιτοστερόλη είναι ο συνηθέστερα απαντώμενος τριτερπενικός μεταβολίτης. Η στιγμαστερόλη επίσης είναι συνήθης τριτερπενικός μεταβολίτης Στο γένος *Stachys*, έχουν απομονωθεί υπό μορφή μίγματος από τα είδη: *S. mialhesi* de Noé (Lagoune *et al.*, 2011) και *S. spinosa* L. (Kotsos *et al.*, 2007). Επίσης, η στιγμαστερόλη έχει απομονωθεί από το είδος *S. byzanthina* C. Koch (Khanavi *et al.*, 2005).

Από το φάσμα ¹H-NMR του μίγματος των ουσιών πήραμε τα ακόλουθα κοινά σήματα:

κεντρικός σκελετός

- Μία διπλή κορυφή σε δ 5.59, που αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H-6
- Μία πολλαπλή κορυφή σε δ 3.57 που αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H-3
- Μία απλή κορυφή, σε δ 0.67, που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια: C-18
- Μία απλή κορυφή, σε δ 0.98, που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια: C-19

πλευρική αλυσίδα

- Μία διπλή κορυφή, σε δ 0.83 (J= 6.8), που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια: C-26
- Μία διπλή κορυφή, σε δ 0.80 (J= 6.4), που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια: C-27
- Μία απλή κορυφή, σε δ 1.24, που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια: C-28
- Μία τριπλή κορυφή, σε δ 0.82 (J= 7.0), που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια: C-29
- Τα σήματα που αντιστοιχούν στα υπόλοιπα πρωτόνια του μορίου, εμφανίζονται σχεδόν αλληλοεπικαλυπτόμενα στην περιοχή υψηλού πεδίου.

Οι δύο ουσίες παρουσιάζουν τις ακόλουθες διαφορές:

Λόγω του διπλού δεσμού στην ουσία **16** στις θέσεις 22, 23, οι αντίστοιχοι άνθρακες εμφανίζονται αποθωρακισμένοι στην περιοχή των ολεφινικών ανθράκων, ενώ στην ουσία **15**, που δεν υπάρχει δδ, εμφανίζονται στην περιοχή των αλειφατικών ανθράκων:

- C-22: 138.1 έναντι 33.6
- C-23: 128.9 έναντι 29.2

Επίσης, στην ουσία **16** αποθωρακίζονται ελαφρώς και οι γειτονικοί του διπλού δεσμού άνθρακες:

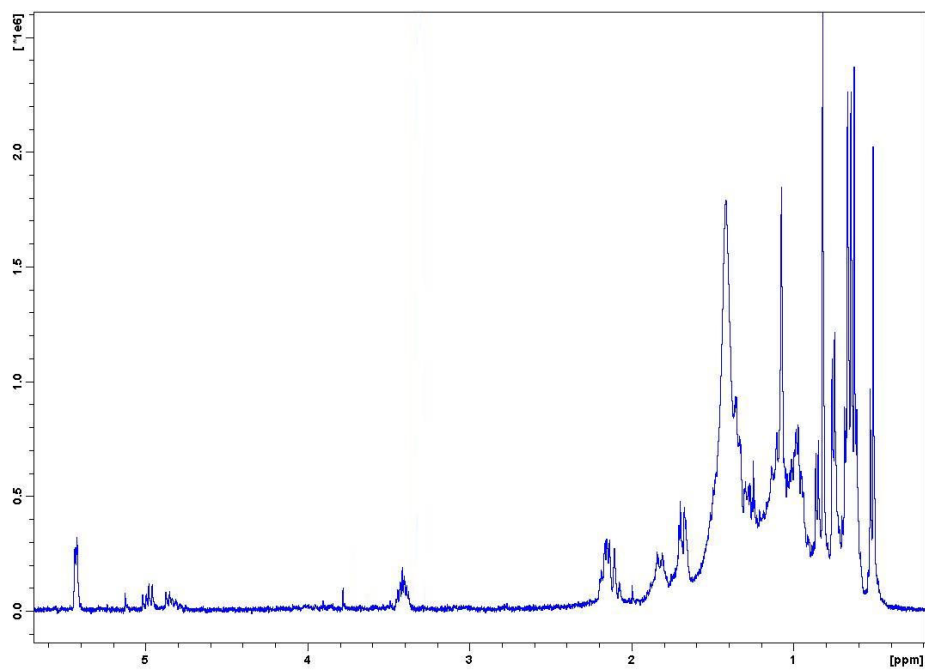
- C-21: 21.1 έναντι 18.8
- C-24: 45.5 έναντι 43.7

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα συμφωνούν με αυτά της βιβλιογραφίας (Hussain *et al.*, 2007, Nes *et al.*, 1992).

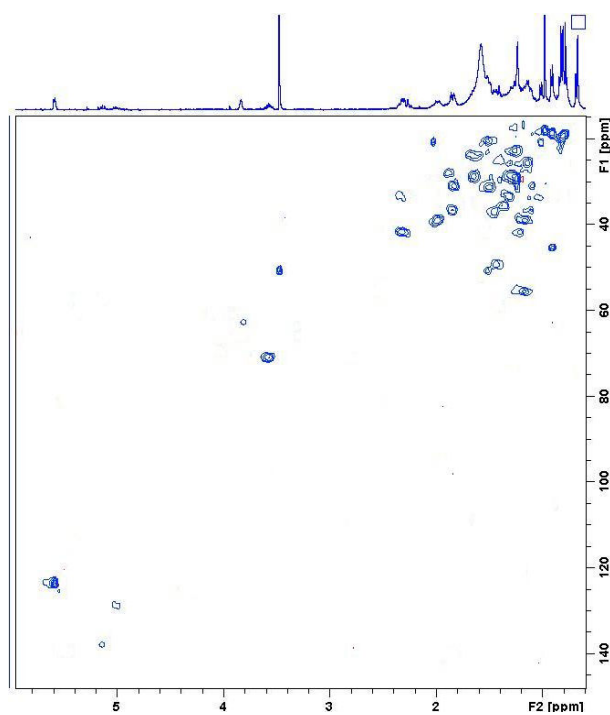
ΠΙΝΑΚΑΣ Η-/C-15 & 16: ¹H-NMR & ¹³C-NMR[#] των ουσιών 15 & 16 (CDCl₃, 400 MHz)

15					16			
Θέση	δ (ppm)	Τύπος C	δ (ppm)	J (Hz)	δ (ppm)	Τύπος C	δ (ppm)	J (Hz)
1	36.8	CH ₂	1.85	<i>dd</i> (J= 8.7, 5.4)	36.8	CH ₂	1.85	<i>dd</i> (J= 8.7, 5.4)
			1.13	<i>dd</i> (J= 5.3, 3.5)			1.13	<i>dd</i> (J= 5.3, 3.5)
2	31.3	CH ₂	1.83	<i>dd</i> (J= 5.1, 3.5)	31.3	CH ₂	1.83	<i>dd</i> (J= 5.1, 3.5)
			1.50	*			1.50	*
3	71.2	CH	3.57	<i>m</i>	71.2	CH	3.57	<i>m</i>
4	41.9	CH ₂	2.32	<i>dd</i> (J=10.4, 1.9)	41.9	CH ₂	2.32	<i>dd</i> (J=10.4, 1.9)
			2.26	<i>dd</i> (J=11.1, 1.9)			2.26	<i>dd</i> (J=11.1, 1.9)
5	-	C	-		-	C	-	
6	123.4	CH	5.59	<i>dd</i> (J=3.6, 1.8)	123.4	CH	5.59	<i>dd</i> (J=3.6, 1.8)
7	31.4	CH ₂	1.51	*	31.4	CH ₂	1.51	*
8	32.4	CH	*		32.4	CH	*	
9	49.3	CH	1.45	*	49.3	CH	1.45	*
10	36.8	CH	*		36.8	CH	*	
11	20.8	CH ₂	1.51	*	20.8	CH ₂	1.51	*
12	39.0	CH ₂	1.98	<i>m</i>	39.0	CH ₂	1.98	<i>m</i>
			1.17	*			1.17	*
13	-	C	-		-	C	-	
14	56.0	CH	*		56.0	CH	*	
15	25.7	CH ₂	1.31	*	25.7	CH ₂	1.31	*
			1.14	*			1.14	*
16	28.7	CH ₂	1.64	*	28.7	CH ₂	1.64	*
			1.30	*			1.30	*
17	55.5	CH	1.17	*	55.5	CH	1.17	*
18	11.1	CH ₃	0.67	<i>s</i>	11.1	CH ₃	0.67	<i>s</i>
19	18.3	CH ₃	0.98	<i>s</i>	18.3	CH ₃	0.98	<i>s</i>
20	35.7	CH	1.36	<i>m</i>	35.7	CH	1.36	<i>m</i>
21	18.8	CH ₃	0.92	<i>d</i> (J=6.6)	21.1	CH ₃	1.01	<i>d</i> (J=6.7)
22	33.6	CH ₂	1.31	*	138.1	CH	5.15	<i>dd</i>
			1.02	*				<i>(J=15.6, 8.6)</i>
23	29.2	CH ₂	1.65	*	128.9	CH	5.01	<i>dd</i>
			1.24	<i>m</i>				<i>(J=15.9, 8.6)</i>
24	43.7	CH	0.85	<i>m</i>	45.5	CH	0.91	<i>d</i> (J=6.6)
25	38.9	CH	*		38.9	CH	*	
26	20.1 ^{&}	CH ₃	0.83	<i>d</i> (J=6.8)	20.1 ^{&}	CH ₃	0.83	<i>d</i> (J=6.8)
27	19.0 ^{&}	CH ₃	0.80	<i>d</i> (J=6.4)	19.0 ^{&}	CH ₃	0.80	<i>d</i> (J=6.4)
28	22.8	CH ₂	1.24	<i>br s</i>	22.8	CH ₂	1.24	<i>br s</i>
29	11.9	CH ₃	0.82	<i>t</i> (J=7.0)	11.9	CH ₃	0.82	<i>t</i> (J=7.0)

[#] η απόδοση των τιμών C έγινε μέσω HSQC, *επικαλυπτόμενα σήματα, &πιθανόν αντίστροφα σήματα



Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ των ουσιών **15** & **16** (CDCl_3 , 400 MHz)

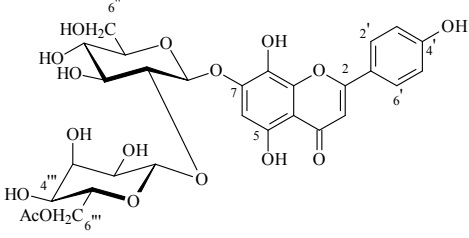
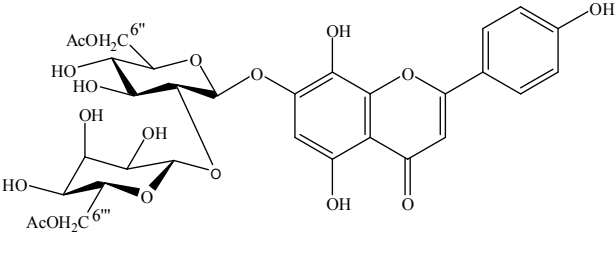
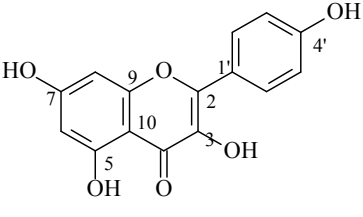
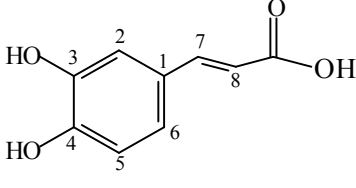
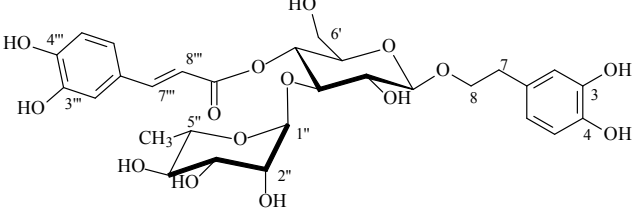


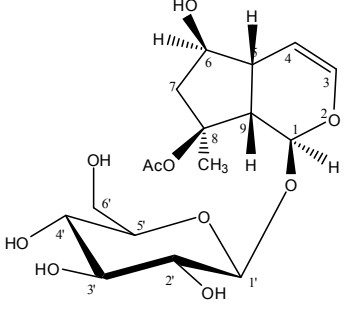
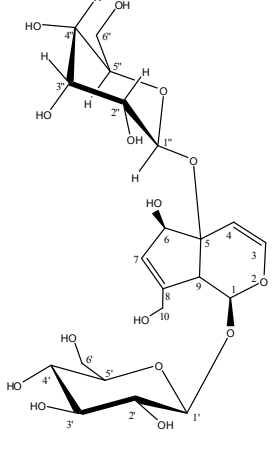
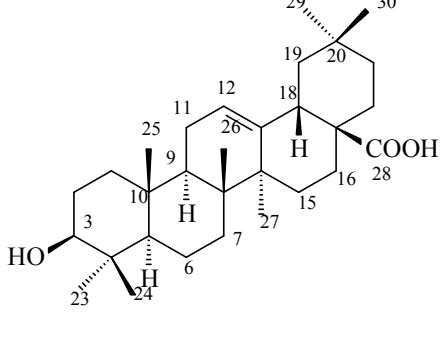
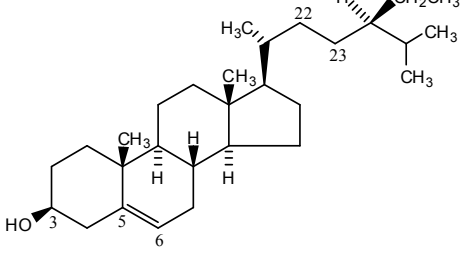
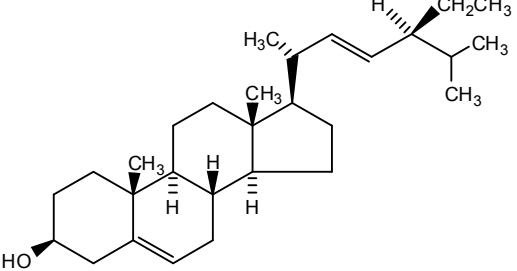
Φάσμα HSQC των ουσιών **15** & **16** (CDCl_3 , 400 MHz)

Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αντικείμενο της παρούσης διπλωματικής εργασίας υπήρξε η μελέτη των δευτερογενών μεταβολιτών του ενδημικού είδους *Stachys tetragona* Boiss. & Heldr.

Μελετήθηκαν το διχλωρομεθανικό και το μεθανολικό εκχύλισμα. Συνολικά απομονώθηκαν και ταυτοποιήθηκαν: τρία φλαβονοειδή (1-3), ένα φαινολοξύ (4), έξι φαινυλοαιθανοειδείς γλυκοσίδες (5-10), ένα λιγνάνιο (11), δύο ιριδοειδή (12, 13), ένα τριτερπένιο (14) και δύο στερόλες (15 & 16).

<p>1</p>		<p>Ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης</p>
<p>2</p>		<p>Ισοσκουτελλαρεΐνο 7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-6''-O-ακετυλο-β-D-γλυκοπυρανοσίδης</p>
<p>3</p>		<p>Καιμπερόλη</p>
<p>4</p>		<p><i>E</i>-καφεϊκό οξύ</p>
<p>5</p>		<p>Ακτεοσίδης</p>

<p>12</p>		<p>8-Ακετυλο-αργαγίδης</p>
<p>13</p>		<p>5-Ο-β-Αλλοπυρανοσυλο- αουκουμπίνη ή 5-Ο-β-Αλλοπυρανοσυλο- μονομελιττοσίδης</p>
<p>14</p>		<p>Ολεανολικό οξύ</p>
<p>15</p>		<p>β-Σιτοστερόλη</p>
<p>16</p>		<p>Στιγμαστερόλη</p>

Χημειοταξινόμική διερεύνηση των αποτελεσμάτων

Οι ουσίες **3** [καμπφερόλη], **9** [λαμιοφλομισίδης Α] και **11** [(7S,8R)-ουρολιγνوسیδη] δεν έχουν αναφερθεί έως τώρα στο γένος *Stachys*.

Επισημαίνεται ότι η παρουσία φλαβονολών δεν είναι συνήθης στα Lamiaceae στα οποία απαντώνται κυρίως φλαβόνες. Εξ άλλου η καμπφερόλη απομονώθηκε σε πολύ μικρή ποσότητα.

Η ουσία **1** [ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδη] είναι το κύριο προϊόν του φυτού. Μέχρι στιγμής έχει απομονωθεί από αρκετά είδη του γένους *Stachys*, που ανήκουν σε διάφορα sectiones:

sectio **Ambleia**: *S. aegyptiaca* L. (El-Ansari *et al.*, 1991)

sectio **Eriostomum**: *S. lanata* Crantz (Murata *et al.*, 2008)

sectio **Fragilicaulis**: *S. atherocalyx* C. Koch. (Lenherr *et al.*, 1984a)

sectio **Olisia**: *S. angustifolia* M.B., *S. annua* L., *S. beckeana* Dörfler & Hayek, *S. recta* L., *S. leucoglossa* Griseb., *S. labiosa* Bertol., *S. baldaccii* (Maly) Hand.-Mazz. (Lenherr *et al.*, 1984a)

sectio **Stachys**: *S. mialhesi* de Noé (Takeda *et al.*, 1985)

sectio **Swainsoniana**: *S. menthifolia* Vis. (Lenherr *et al.*, 1984a), *S. anisochila* Vis. & Pancic (Lenherr *et al.*, 1984a), *St. ionica* Halácsy (Meremeti *et al.*, 2004)

και από το είδος *S. sieboldii* Miq, για το ποίο δεν γνωρίζουμε σε ποίο sectio ανήκει.

Η ουσία **2** [ισοσκουτελλαρεΐνο 7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-6''-O-ακετυλο-β-D-γλυκοπυρανοσίδη] έχει απομονωθεί από τα είδη:

S. chrysantha Boiss. & Heildr. [sectio **Candida**] (Skaltsa *et al.*, 2000) και *S. anisochila* Vis. & Pancic [sectio **Swainsoniana**] (Lenherr and Mabry, 1987).

Η ουσία **13** [5-O-β-αλλοπυρανοσυλο-αουκουμπίνη] είναι η δεύτερη φορά, που απομονώνεται. Έχει απομονωθεί ακόμη μια φορά πολύ πρόσφατα από το *Stachys lavandulifolia* Vahl [sectio **Zietenia**] (Delazar *et al.*, 2011).

Η ουσία **4** [καφεϊκό οξύ] είναι ευρέως διαδεδομένη στη φύση. Στο γένος *Stachys* L. έχει αναφερθεί στα είδη: *S. recta* L. & *S. annua* L. [sectio **Olisia**], *S. officinalis* (L.) Trevisan & *S. macrantha* (K. Koch) Stearn [sectio **Betonica**], *S. alpina* L. & *S. germanica* L. [sectio **Eriostomum**], *S. sylvatica* L. [sectio **Stachys**] (Háznagy-Radnai *et al.*, 2006, id., 2007), *S. mexicana* Benth. [άγνωστο sectio] (Li, 1974).

Η ουσία **5** [**ακτεοσίδης**] έχει αναφερθεί στα είδη:

S. lanata Crantz. [sectio **Eriostomum**] (Murata *et al.*, 2008),

S. recta L. [sectio **Olisia**] (Karioti *et al.*, 2010),

S. sieboldii Miq. [άγνωστο sectio] (Nishimura *et al.*, 1991),

S. schtschegleevii Sosn. ex Grossh. [sectio **Ambleia**] (Nazemiyeh *et al.*, 2006),

S. macrantha (K. Koch) Stearn [sectio **Betonica**] (Çalis *et al.*, 1992),

S. officinalis (L.) Trevisan [sectio **Betonica**] (Miyase *et al.*, 1996),

S. byzantina K. Koch. [sectio **Eriostomum**] (Asnaashari *et al.*, 2010).

Η ουσία **6** [**λευκοσεπτοσίδης A**] έχει απομονωθεί από τα είδη *S. sieboldii* Miq. [άγνωστο sectio] (Takeda *et al.*, 1985) και *S. macrantha* (K. Koch) Stearn [sectio **Betonica**] (Çalis *et al.*, 1992).

Η ουσία **7** [**φορσυθοσίδης B**] έχει αναφερθεί στα είδη *S. officinalis* (L.) Trevisan [sectio **Betonica**] (Miyase *et al.*, 1996) και *S. recta* L. [sectio **Olisia**] (Karioti *et al.*, 2010).

Η ουσία **8** [**σταχυσοσίδης D**] έχει απομονωθεί από το είδος *S. sieboldii* Miq. [άγνωστο sectio] (Nishimura *et al.*, 1991).

Η ουσία **10** [**μπετονουσίδης F**] έχει απομονωθεί από τα είδη *S. officinalis* (L.) Trevisan [sectio **Betonica**] (Miyase *et al.*, 1996) και *S. schtschegleevii* Sosn. ex Grossh. [sectio **Ambleia**] (Nazemiyeh *et al.*, 2006).

Η ουσία **12** [**8-ακετυλο-αρπαγίδης**] έχει αναφερθεί στα είδη:

sectio **Betonica**: *S. foliosa* Rupr. [= *Betonica foliosa*] (Livinenko and Aranova, 1968), *S. betonicaeflora* Rupr. (Livinenko and Aronova, 1968), *S. officinalis* (L.) Trevis. (Jeker *et al.*, 1989), *St. grandidentata* Lindl. (Muñoz *et al.*, 2001), *St. macrantha* (K. Koch) Stearn (Çalis *et al.*, 1992), *S. grandiflora* Willd & Benth. (Háznagy-Radnai *et al.*, 2007).

sectio **Eriostomum**: *S. byzantina* K. Koch. (Háznagy-Radnai *et al.*, 2007), *S. germanica* L. (Háznagy-Radnai *et al.*, 2007).

sectio **Olisia**: *S. recta* L. (Karioti *et al.*, 2010).

sectio **Stachys**: *S. palustris* L., *S. sylvatica* L. (Háznagy-Radnai *et al.*, 2007).

Η ουσία **14** [**ολεανολικό οξύ**] έχει απομονωθεί από το είδος *S. spinosa* L. [sectio **Olisia**] (Kotsos *et al.*, 2007).

Οι ουσίες **15** [**β-σιτοστερόλη**] & **16** [**στιγμαστερόλη**] απομονώθηκαν σε μίγμα. Στο γένος *Stachys*, έχουν απομονωθεί υπό μορφή μίγματος από τα είδη: *S. mialhesi* de Noé [άγνωστο sectio] (Laggoune *et al.*, 2011) και *S. spinosa* L. [sectio **Olisia**] (Kotsos *et al.*, 2007). Η στιγμαστερόλη έχει απομονωθεί από το είδος *S. byzanthina* C. Koch [sectio **Eriostomum**] (Khanavi *et al.*, 2005).

Το χημικό προφίλ του *Stachys tetragona* Boiss. & Heldr. (sectio Olisia) συγκρίθηκε με αυτό των άλλων ελληνικών ειδών, που έχουν μελετηθεί μέχρι στιγμής:

- *S. candida* Bory & Chaubard, *S. chrysantha* Boiss. & Heildr. (Skaltsa *et al.*, 2000- sectio Candida),
- *S. spinosa* L. (Kotsos *et al.*, 2001, Kotsos *et al.*, 2007- sectio Olisia),
- τα τέσσερα υποείδη του γένους *Stachys swainsonii* Benth., που ανήκουν στο sectio *Swainsoniana* Bhattacharjee (Skaltsa *et al.*, 2007), ήτοι
 - ✓ *S. swainsonii* Benth. ssp. *swainsonii*,
 - ✓ *S. swainsonii* Benth. ssp. *scyronica* (Boiss.) Phitos et Damboldt,
 - ✓ *S. swainsonii* Benth. ssp. *melangavica* D. Perss.,
 - ✓ *S. swainsonii* Benth. ssp. *argolica*. (Boiss.) Phitos et Damboldt
- το είδος *S. ionica* Halácsy (Meremeti *et al.*, 2003), που επίσης ανήκει sectio *Swainsoniana* Bhattacharjee.

Διαπιστώθηκαν τα ακόλουθα:

το είδος *Stachys tetragona* Boiss. & Heldr. έχει ανάλογο χημικό προφίλ, ως προς τα φλαβονοειδή, με το είδος *S. ionica* Halácsy, αν και ανήκουν σε διαφορετικά sectiones. Σημειώνεται ότι το παρόν είδος βιοσυνθέτει παράγωγα ισοσκουτελλαρεΐνης, όπως και το *S. ionica* Halácsy, ενώ τα υπόλοιπα μελετημένα ενδημικά είδη που ανήκουν στο sectio *Swainsoniana* και στο sectio Olisia, όπου ανήκει και το *S. tetragona* Boiss. & Heldr., έχουν παράγωγα χρυσοεριοΐλης.

Όσον αφορά τους φαινυλοαιθανοειδείς γλυκοσίδες, ο ακτεοσίδης είναι ευρέως διαδεδομένος στην οικογένεια Lamiaceae και έχει ευρεθεί σε αρκετά είδη του γένους *Stachys* L., που ανήκουν σε διάφορα sectiones. Από τους υπόλοιπους φαινυλοαιθανοειδείς γλυκοσίδες, ο λαμιοφλομισίδης Α αναφέρεται για πρώτη φορά στο γένος *Stachys* L.

Ε. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Akdemir, Z., Çalis, I., and Junior, P., 1991, Iridoids and phenylpropanoid glycosides from *Pedicularis nordmanniana*. *Planta Med.*, **57**, 584-585.
- Akbay, P., Çalis, I., Heilmann, J., Sticher, O., 2002, Ionone, Iridoid and Phenylethanoid Glycosides from *Ajuga salicifolia*. *Z. Naturforsch.* **58c**, 177-180
- Alipieva, I., K., Taskova, M., R., Evstatieva, L., N., Handjieva, V., N., Popov, S., S., 2003, Benzoxazinoids and iridoid glucosides from four *Lamium* species. *Phytochemistry*, **64**, 1413–1417
- Andary, C., Tahrouch, S., Marion, C., Wylde, R. and Heitz, A., 1992, Caffeic glycoside esters from *Jasminum nudiflorum* and some related species. *Phytochemistry*, **31**, 885-886.
- André, J., 1956, *Lexique des termes de botanique en latin. Etudes et commentaires*. Librairie C. Klincksieck, Paris, p. 79.
- Asnaashari, S., Delazer, A., Seyed Alipour, S., Nahar, L., Williams, A.S., Pasdran, A., Mojarab, M., Fathi Azad, F., Sarker, S.D., 2010, Chemical composition, free-radical-scavenging and insecticidal activities of the aerial part of *Stachys byzantina*. *Archive of Biological Science*, **62**, 653-662.
- Amin, G., 1991, *Popular medicinal plants of Iran*, Iranian Research Institute of Medicinal Plants. Tehran, p.80.
- Ahmad, U., Arshad, S., Bader, S., Ahmed, A., Iqbal, S., Tareen, R., 2006, New phenethyl alcohol glycosides from *Stachys parviflora*. *Journal of Asian Natural Products Research*, **8**, 105–111.
- Bai, H., Hu, L., 2006, Study on the Chemical Constituents of *Daphniphyllum angustifolium*. *Helvetica Chimica Acta*, **89**, 884
- Başaran, A. A., Çaliş F., 1988, Lavandulifolioside: A New Phenylpropanoid Glycoside from *Stachys lavandulifolia*. *Helvetica Chimica Acta*, **71**, 1483-1490.
- Berendes, J., 1970, *Des Pedianos Dioskurides aus Anazarbos Arzneimittellehre*. Stuttgart 1902, ανατύπωση Dr. Martin Sandig, Wiesbaden, p. 335.
- Bhattacharjee, R., 1980, Taxonomic studies in *Stachys* II. A new infragenic classification of *Stachys* L. *Notes Roy. Bot. Gard. Edinburgh*, **38**, p. 65.
- Boros, C.A., Stermitz, F.R., 1990, Iridoids. An updated review. Part I. *J. Nat. Prod.* **53**, 1055-1147.
- Çakir, A., Mavi, A., Kazaz, C., Yildirim, A., Kufrevioglu, O., I., 2006, Antioxidant activities of the extracts and components of *Teucrium orientale* L. var. *orientale*. *Turk J Chem*, **30**, 483-494.

- Çalis, I., Basaran, A., A., Saracoglu, C., Sticher, O., 1992, Iridoid and phenylpropanoid glycosides from *Stachys macrantha*. *Phytochemistry*, **31**, 167-169.
- Carnoy, A., 1959, *Dictionnaire étymologique des noms grecs de plantes*. Bibliothèque du Muséon, Louvain, p. 70.
- Coll, J. C., Bowden, B. F., 1986, The Application of Vacuum Liquid Chromatography to the Separation of Terpene Mixtures. *J. Nat. Prod.* **49**, 934-936
- Delazar, A., Delnavazi, M., Nahar, L., Moghadam, S., Mojarab, M., Gupta, A., Williams, A., Mukhlesur Rahman, M., Sarker, D., S., 2011, Lavandulifolioside B: a new phenylethanoid glycoside from the aerial parts of *St. lavandulifolia* Vahl. *Natural Products Research*, **25**, 8-16.
- Derkach, A. I., Komissarenko, N. F., Gordienko, V. G., Sheremet, I. P., Kovalem, I. P., Pakaln, D. A., 1980, Flavonoids from *Stachys spectabilis*. *Khim. Prir. Soedin*, **2**, 172. [CA: **93**, 110557 (1980)].
- Didry N., Seidel V., Dubreuil L., Tillequin F., Bailleul, 1999, Isolation and antibacterial activity of phenylpropanoid derivatives from *Ballota nigra*. *Journal of Ethnopharmacology*, **67**, 197-202.
- Duke, A. J., 1986, *Handbook of medicinal herbs*. CRC, p. 457.
- El-Desoky, S. K Hawas, W.U., Sharaf, M., 2007, A new flavone glycoside from *Stachys aegyptiaca*. *Chemistry of Natural Compounds*, **43**, 5, 542-543.
- El-Ansari, M. A., Barron, D., Abdalla M. F., Saleh, N. A. M., Le Quéré J. L., 1991, Flavonoid Constituents of *Stachys aegyptiaca*. *Phytochemistry*, **30**, 1169-1173.
- El-Ansari, M.A., Nawwar, M.A., Saleh, N.A.M., 1995, Stachysetin, a diapigenin-7-glucoside-*p*, *p'*-dihydroxy-truxinate from *Stachys aegyptiaca*. *Phytochemistry*, **40**, 1543-1548.
- Endo, K., Takahashi, K., Abe, T. and Hikino, H., (1981), Structure of Forsythoside B, an antibacterial principle of *Forsythia koreana* stems. *Heterocycles*, **19**, 261-264.
- Fournier, P., 1948, *Le livre des plantes médicinales et vénéneuses de France*. Ed. Lechevalier P., Paris, Tome **I**, p. 319.
- Gruenwald, J., Brendleer, T., Jaenicke, T., *et al.*, 2000, *PDR for herbal Medicines*, Medical Economics Company, Montvale, p.832.
- Guenther, R. T., 1959, *The Greek herbal of Dioscorides*. Hafner Publishing Co., New York, p. 339.
- Γεννάδιος Π., 1914, *Λεξικόν Φυτολογικόν*, Αθήνα, σελ. 912.

- Γεωργακόπουλος Π. Χημειοταξινόμηση μελέτη με βάση τα φλαβονοειδή της ομάδας του *Stachys swainsonii* Benth. (Labiatae). Διπλωματική εργασία για το μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης: εφαρμογές-χρήσεις φυσικών προϊόντων. Αθήνα, 2001.
- Hartwell, L. J., 1982, *Plants used against cancer. A survey*. Quarterman Publications Inc., Massachusetts, p. 274.
- Háznagy-Radnai, E., Czigle, Sz., Zupkó, I., Falkay, Gy., Máthe, I., 2006, Comparison of antioxidant activity in enzyme-independent system of six *Stachys* species. *Fitoterapia*, **77**, 521-4.
- Háznagy-Radnai, E., Czigle, Sz., Máthe, I., 2007, Analysis of the essential oil of downy woundwort (*Stachys germanica* L.), *Acta Facultis Pharmaceuticae Universitatis Comenianae*, LIV, 78-82.
- Hostettmann, K., Hostettmann, M., Marston, A., 1998, *Preperative Chromatographique Techniques: Application in Natural Product Isolation*. Springer-Verlag, Berlin.
- Hussain J., Ullah F., Hussain H., Hussain S. T., Shah M. R., 2008, Nepetolide: A New Diterpene from *Nepeta suaveis*. *Z. Naturforsch.*, **63b**, 591-594.
- Iossifova T., Vogler B., Klaiber I., Kostova I. and Kraus W., 1999, Caffeic acid esters of phenylethanoid glycosides from *Fraxinus ornus* bark. *Phytochemistry*, **50**, 297-301.
- Jayaprakasha, G. K., Ohnishi-Kameyama, M., Ono, H., Yoshida, M., Jaganmohan, Rao, L., 2006, Phenolic Constituents in the Fruits of *Cinnamomum zeylanicum* and Their Antioxidant Activity. *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 1672-1679.
- Jeker, A., Sticher, O., Çalis, I., Ruedi, P., 1989, Allobetonoside and 6-O-acetylmiosporoside: two new iridoid glycosides from *Betonica officinalis* L. *Helv. Chim. Acta*, **72**, 8, 1787.
- Jiménez, C., and Riguera, R., 1994, Phenylethanoid Glycosides in Plants: Structure and Biological Activity. *Natural Product Reports*, 591-606.
- Juliao, L.de Santana, Leitao, S. Guimaraes, Lotti, C., Picinelli, A. L., Rastrelli, L., Fernandes, P. D., Noel, F., Thibaut, J.-P. B., Leitao, G. Guimaraes, 2010, Flavones and phenylpropanoids from a sedative extract of *Lantana trifolia* L. *Phytochemistry*, **71**, 294-300.
- Καββάδας, Δ., 1956, *Εικονογραφημένον Βοτανικόν - Φυτολογικόν Λεξικόν*. Τόμος Η', Αθήνα, σελ. 3784-3785.
- Kisiel, W., Piozzi, F., 1999, Phenylethanoid glycosides from *Prostanthera melissifolia* *Phytochemistry*, **51**, 1083-1085.
- Kobzar, A. Ya. and Nikonov, G. K., 1986, Flavonoids from the aerial parts of *Betonica*

- officinalis*. *Khim. Prir. Soedin*. **5**. [CA: **106**, 135240f (1987)].
- Komissarenko, N. F., Sheremet, I. P., Derkach, A. I., Pakaln, D. A., 1976, Stachyflaside from *Stachys inflata* and *St. atherocalyx*. *Khim. Prir. Soedin*, **1**, 98. [CA: **85**, 59562 (1976)].
- Komissarenko, N. F., Derkach, A. I., Sheremet, I. P., Kovalev, I. P., Gordienko, V. G., Pakaln, D. A., 1978, Flavonoids of *Stachys inflata*. *Khim. Prir. Soedin*, **4**, 521. [CA: **89**, 211933 (1978)].
- Karioti, A., Skaltsa, H., Heilmann, J., Sticher, O., 2003, Acylated flavonoid and phenylethanoid glycosides from *Marrubium velutinum*. *Phytochemistry*, **64**, 655-660.
- Karioti, A., Bolognesi, L., Vincieri, F. F., Bilia A. R., 2010, Analysis of the constituents of aqueous preparations of *Stachys recta* by HPLC–DAD and HPLC–ESI-MS. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **53**, 15–23.
- Καριώτη Α. Φαρμακογνωστική μελέτη των φυτών της οικογένειας Lamiaceae: *Marrubium velutinum* Sibth. & Sm. & *Marrubium cylleneum* Boiss. & Heldr. *Διδακτορική διατριβή*. Αθήνα, 2004.
- Khanavi, M., Sharifzadeh, M., Hadjiakhoondi, A., Shafiee, A., 2005, Phytochemical investigation and anti-inflammatory activity of aerial parts of *Stachys byzanthina* C. Koch. *Journal of Ethnopharmacology*, **97**, 463–468.
- Kostyuchenko, O. I., Komissarenko, N. F., Kovalev, I. P., Derkach, A. I., Gordienko, V. G., 1982a, Acetylspectabiflaside from *Stachys atherocalyx*. *Khim. Prir. Soedin*, **2**, 187-9. [*Chem. Abst.*, **97**, 123925 (1982)].
- Kostyuchenko, O. I., Komissarenko, N. F., Zinchenko, T.V., Derkach, A. I., Gordienko, V.G., 1982b, Diacetylisostachyflaside and acetylisostachyflaside from *Stachys atherocalyx*. *Khim. Prir. Soedin*, **2**, 254-255. [CA: **97**, 159179 (1982b)].
- Kotsos, M. P., Aligiannis, N., Skaltsounis, A. L., Mitakou, S., 2001, Chemistry of Plants from Crete: Stachyspinoside, a new flavonoid glycoside and iridoids from *Stachys spinosa*. *Nat Prod Lett.*, **15** (6), 377-386.
- Kotsos, M. P., Aligiannis, N., Mitakou, S., 2007, A new flavonoid diglycoside and triterpenoids from *Stachys spinosa* (Lamiaceae), *Biochemical Systematics and Ecology*, **35**, 381-385.
- Kuang, H., Xia, Y., Yang, B., Wang, Q., Lü S., 2009, Lignan Constituents from *Chloranthus japonicus* Sieb., *Arch Pharm Res*, **32**, 329-334.
- Laggoune, S., Zeghib, A., Kabouche, A., Kabouche, Z., Maklad, Y.A., Leon, F., Brouard, I., Bermejo, J., Calliste, C.A., Duroux, J.L., 2011, Components and antioxidant, anti-

- inflammatory, anti-ulcer and antinociceptive activities of the endemic species *Stachys mialhesi* de Noe, *Arabian Journal of Chemistry*, in press.
- Laggoune, S., Brouard, I., Leon, F., Calliste C.A., Duroux, I. J., Bermejo, J., Kabouche, Z., Kabouche, A., 2011, Lignans and an Abundant flavone glycoside with Free-Radical Scavenging Activity from the Roots of the Endemic Species *Stachys mialhesi* de Noé. *Records of Natural Products*, **5**, 238-241.
- Lenherr, A., Lahloub, M. F., Sticher, O., 1984a, Three flavonoid glucosides containing acetylated allose from *Stachys recta*. *Phytochemistry*, **23**, 2343-2345.
- Lenherr, A., Lahloub, M. F., Sticher, O., 1984b, Modern HPLC as a Tool for Chemotaxonomical Investigations: Iridoid Glucosides and Acetylated Flavonoids in the Group of *Stachys recta*. *Planta Med.*, **50**, 403-409.
- Lenherr, A., Mabry, T. J., 1987, Acetylated allose-containing flavonoid glucosides from *Stachys anisochila*. *Phytochemistry*, **26**, 1185-1188.
- Li, C.Y., 1974. Phenolic compounds in understory species of Alder, Conifer, and mixed Alder-Conifer stands of coastal oregon, *Lloydia*, **37**, 4, 603-607.
- Litvinenko, V. I. and Aronova, B. N., 1968, Phenolic compounds of *Betonica foliosa*. *Khim. Prir. Soedin*, **4**, 319. [CA: **70**, 75084 (1969)].
- Liu, J., 1995, Pharmacology of oleanolic acid and ursolic acid. *Journal of Ethnopharmacology*, **49**, 57-68.
- Liu, J., 2005, Oleanolic acid and ursolic acid: Research perspectives. *Journal of Ethnopharmacology*, **100**, 92-94.
- Mabberley, D. J., 1997. The Plant-Book, Cambridge University Press, Cambridge, New York, Melbourne (2nd edition).
- Marin, P., Grayer, R., Grujic-Jovanovic, S., Kite, G., Veitch, N., 2004, Glycosides of tricetin methyl ethers as chemosystematic markers in stachys subgenus *Betonica*. *Phytochemistry*, **65**, 1247-1253.
- Maleki, N., Garjani, A., Nazemiyeh, H., Nilfouroushan, N., Eftekhar Sadat, AT., Allameh, Z., Hasannia, N., 2001, Potent anti-inflammatory activities of hydroalcoholic extract from aerial parts of *Stachys inflata* on rats. *J Ethnopharmacol*, **75** (2-3), 213-218.
- Meremeti, A., Karioti, A., Skaltsa, H., Heilmann, J., Sticher, O., 2004, Secondary metabolites from the aerial parts of *Stachys ionica*, a Greek endemic species. *Biochemical Systematics & Ecology*, 139-151.

- Miyase, T., Ueno, A., Kitani, T., Kobayashi, H., Kawahara, Y., Yamahara, J., 1990, Studies on *Stachys sieboldii* Miq. I. Isolation and structures of new glycosides. *Yagugaku Zasshi* **110**, 652-657. [CA 114: 78651.]
- Miyase, T., Yamamoto, R., Ueno, A., 1996, Phenylethanoid glycosides from *Stachys officinalis*. *Phytochemistry*, **43**, 475-479.
- Murata, T., Endo, Y., Miyase, T., Yoshizaki, F., 2008, Iridoid Glycoside Constituents of *Stachys lanata*, *Journal Natural Products*, **71**, 1768–1770.
- Moldenke, H. N. & Moldenke, A. L., 1952, Plants of the Bible. The Ronald Press Company, New York, p. 70.
- Muñoz, O., Peña, C., R., Montenegro, G., 2001, Iridoids from *Stachys grandidentata* (Labiatae). *Z. Naturforsch*, **56c**, 902-903.
- Nes, W. D., Norton, R. A., Benson, M. 1992, ¹³C-NMR studies on sitosterol biosynthesized from [¹³C]mevalonates. *Phytochemistry*, **31**, 805-811.
- Neu, R., 1957, Chelate von Diarylborsäuren mit aliphatischen oxyalkylaminen als reagenzien für den nachweis von oxyphenyl-benzo-γ-pyronen, *Die Naturwissenschaften*, **44**, 181-182.
- Nazemiyeh H., Shoeb M., Movahhedine N., Kumarasamy Y., Talebpour A., Delazar A., Lutfun N., Sarker S., 2006, Phenolic compounds and their glycosides from *Stachys schtscheglevii* (Lamiaceae), *Biochemical Systematics and Ecology*, **34**, 721-723.
- Nicoletti, M., Galeffi, C., Multari, G., Garbarino, J. A. and Gambaro, V., 1988, Polar constituents from *Calceolaria ascendens*, *Planta Med.*, **54**, 347-348.
- Nishimura, H., Sasaki, H., Inagaki, N., Chin, M., (CHEN ZHENGXIONG), Mitsuhashi, H., 1991, Nine phenethyl alcohol glycosides from *Stachys sieboldii*. *Phytochemistry*, **30**, 3, 965-969.
- Paris, R., Nothis, A., 1970, Plantes de Nouvelle Calédonie. Etudes particulières de plantes à dérivés polyphénoliques. *Plantes médicinales et Phytothérapie*. Tome **IV** (1). 63-74.
- Pedanius Dioscoridis Anazarbei, 1958, De materia medica, Ed. Wellmann, M., Vol. **II**, p. 36-37, Vol. **III**, p. 118, Berlin.
- Persson, D., 1981, Biosystematics of *Stachys swainsonii* Benth. (Lamiaceae) and its relations to some other chasmophytic *Stachys* species. *Ph.D. thesis*. University of Lund, Sweden.
- Şahin, F. P., Ezer, N., Çalis, I., 2006, Terpenic and Phenolic Compounds from *Sideritis stricta*. *Turk J Chem*. **30**, 495-504.

- Sahpaz, S., Garbacki, N., Tits, M., Bailleul, F., 2002a, Isolation and pharmacological activity of phenylpropanoid esters from *Marrubium vulgare*, *Journal of Ethnopharmacology*, **79**, 389-392.
- Sahpaz, S., Hennebelle, T., and Bailleul, F., 2002b, Marruboside, a new phenylethanoid glycoside from *Marrubium vulgare*, *Nat. Prod. Lett.*, **16**, 195-199.
- Sakakibara, A. & Mabry, T. J., 1977, A UV procedure for distinguishing 5-hydroxyl-6-methoxyl from 5, 6-dihydroxyl systems in flavones and 3-O-substituted flavonols. *Rev. Latinoam. Quim.*, **8**, 99-100.
- Saracoglu, I., Kojima, K., Harput, S., and Ogihara, Y., 1998, A new phenylethanoid glycoside from *Phlomis pungens* Willd. var. *pungens*, *Chem. Pharm. Bull.*, **46**, 726-72
- Sattar, A. A., Bankova, V., Popov, S., 1995, Acylated flavonoid glycosides from *Sideritis scardica*. *Fitoterapia*, **66**, 190-193.
- Scarpati, M.L., Guiso, M., Panizzi, L., 1965, Iridoids. I. Harpagide acetate from *Melittis melissophyllum*. *Tetrahed. Lett.*, **6** (39), 3439-3443.
- Sharaf, M., 1998, Isoscutellarein 8-O-(6'-*trans-p*-coumaroyl)- β -D-glucoside from *Stachys aegyptiaca*. *Fitoterapia*, **69**, 355-357.
- Shen, Y., Hsieh, P., Kuo, Y., 1998, Neolignan glucosides from *Jasminum urophyllum*, *Phytochemistry*, **48**, 719-723.
- Sheremet, I. P., Komissarenko, N. F., 1971, Flavonoid glucosides of *Stachys annua*. *Khim. Prir. Soedin*, **5**, 583. [CA: **76**, 59966 (1972)].
- Siciliano, T., Bader, A., Vassallo, A., Braca, A., Morelli, I., Pizza, C., De Tommasi, N., 2005, Secondary metabolites from *Ballota undulata* (Lamiaceae). *Biochemical Systematics and Ecology*, **33**(4), 341-351.
- Singh, N., Mahmood, U., Kaul, V., K., Jirovetz, I., 2006, A new phthalic acid ester from *Ajuga bracteosa*. *Natural Product Research*, **20**, 6, 593-597
- Skaltsa, H., Georgakopoulos, P., Lazari, D., Karioti, A., Heilmann, J., Sticher, O., Constantinidis, Th., 2007, Flavonoids as chemotaxonomic markers in the polymorphic *stachys swainsonii* (Lamiaceae). *Biochemical systematics and ecology*, **35**, 317-320.
- Skaltsa, H., Bermejo, P., Lazari, D., Silvan, A.-M., Skaltsounis, A.-L., Sanz, A., Abad, M. J., 2000, Inhibition of prostaglandin E₂ and leukotriene C₄ in mouse peritoneal macrophages and thromboxane B₂ production in human platelets by flavonoids from *Stachys chrysantha* and *Stachys candida*. *Biol. Pharm. Bull.*, **23**, 47-53.
- Stahl, E., 1969, *Thin-Layer Chromatography* (Berlin-Heidelberg-N. York). p. 904.

- Takeda, Y., Zhang, H., Masuda, T., Honda, G., Otsuka, H., Sezik, E., Yesilada, E., Sun, H., 1997, Megastigmane glucosides from *Stachys byzantina*. *Phytochemistry*, **44**, 1335-1337.
- Takeda, Y., Fujita, T., Satoh, T., Kakegawa, H., 1985, On the glucosidic constituents of *Stachys sieboldi* Miq. and their effects on hyaluronidase activity. *Yakugaku Zasshi*, **105**, 955-9. [CA: **104**, 74872 (1986)].
- Takeda Y., Isai N., Masuda T., Honda G., Takaishi Y., Ito M., Otsuka H., Ashurmetov O. A., Khodzhimatov O K., 2001, Phlomisflavosides A and B, new flavonol biglycosides from *Phlomis spinidens*. *Chem. Pharm. Bull.*, **49**, 1039-1041.
- Theophrastos Eresius, 1866, *Opera quae supersunt omnia*. Ed. Wimmer Fr., Paris.
- Tomás-Barberán, F. A., Gil, M. I., Ferreres, F., Tomás-Lorente, F., 1992, Flavonoid *p*-coumaroylglucosides and 8-hydroxyflavone allosylglucosides in some Labiatae. *Phytochemistry*, **31**, 3097-3102.
- Tung, N., Ding, Y., Choi, E., Minh, C., Kim, Y., 2009, New Neolignan Component from *Camellia amplexicaulis* and Effects on Osteoblast Differentiation. *Chem. Pharm. Bull.* **57**(1), 65-68.
- Voirin, B., 1983, A UV spectral differentiation of the 5-hydroxy- and 5-hydroxy-3-methoxyflavones with mono- (4), di-(3, 4) or tri-(3, 4,5)-substituted B rings. *Phytochemistry*, **22**, 2107-2145.
- Warashina, T., Miyase, T., Ueno, A., 1992, Phenylpropanoid and lignan glycosides from *Verbascum thapsus*. *Phytochemistry*, **3**, 961-965.
- Yang, Y., Chang, F., Wu, F., 2005, Squadinorlignoside: A Novel 7, 9'-Dinorlignan from the Stems of *Annona squamosa*. *Helvetica Chimica Acta*, **88**, 2731-2737.
- Yi J. H., Chen Y., Luo Z. Y., Xian Z., 1995, A novel iridoid glucoside isolated from *Lamiophlomis rotata*. *Chin. Chem. Lett.*, **6**, 779-782. [CA: **123**: 280914].
- Ovesná, Z., Kozics, K., Slamenová, D., Protective effects of ursolic acid and oleanolic acid in leukemic cells. *Mutation Research*, **600** (1-2), 131-137.
- Zinchenko, T. V., 1970, Flavonoids of *Stachys neglecta*. *Farm. Zh.*, **25**, 81. [CA: **74**, 28804 (1971)].
- Zinchenko, T. V., 1970, Phenolic compounds of *Stachys palustris*. *Khim. Prir. Soedin*, **6**, 266. [CA: **73**, 63195v (1970)].