

**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΑΘΗΝΩΝ**



**ΤΜΗΜΑ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΑΡΜΑΚΟΓΝΩΣΙΑΣ & ΧΗΜΕΙΑΣ
ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ**

**ΦΥΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΛΛΙΕΡΓΗΜΕΝΩΝ ΕΙΔΩΝ ΤΟΥ
ΓΕΝΟΥΣ *SIDERITIS* L.-Lamiaceae**



**ΧΑΡΑΛΑΜΠΙΑ ΚΛΟΥΚΙΝΑ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

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

ΑΘΗΝΑ 2019

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ θερμώς την Καθηγήτρια κ. Ελένη Σκαλτσά, για την επιλογή του θεματος και τη συνεχή επιμέλεια και καθοδήγηση, που μου παρείχε ως επιβλέπουσα καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Ευχαριστώ την υποψήφια διδάκτορα κ. Αικατερίνα-Μιχαέλα Τόμου για τη βοήθειά της.

Ευχαριστώ την τριμελή εξεταστική επιτροπή, Καθ. κ. Ελένη Σκαλτσά, Επίκ. Καθ. κ. Αναστασία Καριώτη, Επίκ. Καθ. κ. Μιχαήλ Ράλλη.

Ευχαριστώ θερμά την Δ/ντρια του Βοτανικού κήπου Κρουσσίων κ. Ελένη Μαλούπα, καθώς και το προσωπικό για την παραχώρηση του φυτικού υλικού (*S. syriaca* L.).

Ευχαριστώ θερμά τον Επικ. Καθ. κ. Ν. Τζωρτζάκη, καθώς και όλη την ομάδα του για την παραχώρηση των οχτώ διαφορετικών δειγμάτων του είδους *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata*.

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.

ABSTRACT

In the present thesis, the chemical analyses of the non volatile constituents derived from the infusion of the cultivated *Sideritis perfoliata* L. subsp. *perfoliata* (Lamiaceae) from Cyprus, as well as the dichloromethane extract of the cultivated *Sideritis syriaca* L. from Balkan Botanic Garden of Kroussia were carried out. The phytochemical analyses were performed by means of various analytical techniques and NMR spectroscopy. In the total eighteen compounds were isolated and identified from the both species. Precisely, thirteen compounds were isolated from the infusion of the cultivated *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata*, belonging to different chemical groups namely ajugol, 8-*epi*-loganic acid, gardoside, 7-acetyl-8-*epi*-loganic acid, monomelittoside and melittoside (iridoids), isoscutellarein-7-*O*-[6'''-*O*-acetyl- β -D-allopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- β -D-glucopyranoside, 4'-methylisoscutellarein-7-*O*-[6'''-*O*-acetyl- β -D-allopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- β -D-glucopyranoside, 4'-methylhypolaetin-7-*O*-[6'''-*O*-acetyl- β -D-allopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- β -D-glucopyranoside (flavonoids), acteoside, lavandulifolioside (phenylethanoid glucosides), chlorogenic acid (phenolic acid) and sucrose (sugar). From the dichloromethane extract of *S. syriaca* L. five compounds were isolated; xanthomicrol (flavonoid), siderol and eubotriol (diterpenoids), stigmasterol and β -sitosterol (triterpenoids). Moreover, the essential oils (EOs) of cultivated *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata* from Cyprus, cultivated *S. syriaca* L. from Balkan Botanic Garden of Kroussia, cultivated *S. scardica* Griseb. from Chromio Kozanis, cultivated *S. scardica* Griseb. from Metamorfofis Kozanis, cultivated *S. raeseri* Boiss. & Heldr. from Polirraxo Kozanis and cultivated *S. raeseri* Boiss. & Heldr. from Metamorfofis Kozanis were studied and analysed by GC-MS. The main compounds of the EO derived from the cultivated *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata* were limonene (24.2%), α -pinene (22.1%), valeranone (14.6%), β -pinene (5.8%) and sabinene (5.6%). The main compounds of the EO derived from the cultivated *S. syriaca* L. from Balkan Botanic Garden of Kroussia were β -phellandrene (18.5%), hexadecanoic acid (5.9%), α -bisabolol (4.8%) and α -pinene (4.6%). The main compounds of the EO derived from the cultivated *S. scardica* Griseb. from Chromio Kozanis were α -pinene (17.8%), β -pinene (13.1%), cis-caryophyllene (7.6%), bicyclogermacrene (7.1%), m-camphorene (10.3%) and germacrene D (2.2%). The main compounds of the EO derived from the cultivated *S. scardica* Griseb. from Metamorfofis Kozanis were α -pinene (8.2%), β -pinene (12.8%), cis-caryophyllene (6.6%), bicyclogermacrene (6.6%) and germacrene D (6.6%). The main compounds of the EO derived from the cultivated *S. raeseri* Boiss. & Heldr. from Polirraxo Kozanis were α -pinene (12.9%), β -pinene (19.1%), limonene (8.5%) and germacrene D (15.9%). Finally, the main compounds of the EO derived from the cultivated *S. raeseri* Boiss. & Heldr. from Metamorfofis Kozanis were germacrene D (14.8%), 9-octadecen-1-ol (12.4%) and bicyclogermacrene (11.2%).

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

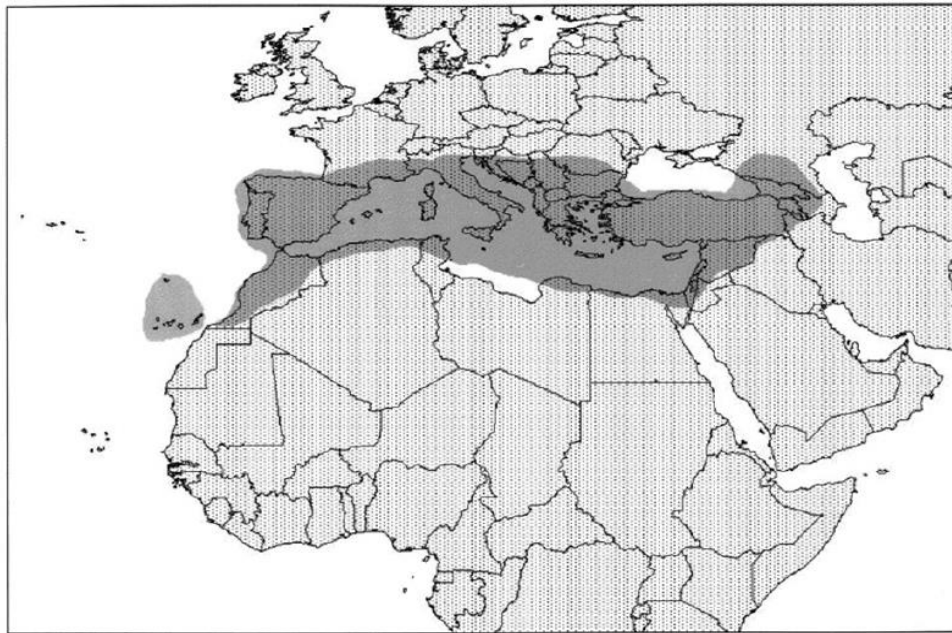
Στην παρούσα διπλωματική εργασία, πραγματοποιήθηκε η φυτοχημική ανάλυση του εγχύματος από το καλλιεργημένο είδος *Sideritis perfoliata* L. subsp. *perfoliata* από την Κύπρο, καθώς και του διχλωρομεθανικού εκχύλισματος από το καλλιεργημένο είδος *Sideritis syriaca* L. από τον Βοτανικό Κήπο Κρουσσίων. Συνολικά απομονώθηκαν μέσω διαφόρων αναλυτικών τεχνικών και ταυτοποιήθηκαν φασματοσκοπικώς 18 ουσίες. Αναλυτικότερα, από το έγχυμα του καλλιεργημένου *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata* ταυτοποιήθηκαν 13 ουσίες: η αγιουγκόλη, το 8-επι-λογανικό οξύ, ο γκαρντοσίδης, το 7-ακετυλο-8-επι-λογανικό οξύ, ο μονομελιττοσίδης και ο μελιττοσίδης που ανήκουν στην κατηγορία των ιριδοειδών, ο ισοσκοτελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης, ο 4'-O-μεθυλο-ισοσκοτελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης και ο 4'-O-μεθυλο-υπολαετινο-7-O-[6'''-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης που ανήκουν στην κατηγορία των φλαβονοειδών, ο ακτεοσίδης και ο λαβαντουλιφολιοςίδης (ως μίγμα) που ανήκουν στην κατηγορία των φαινυλοαιθανοειδών γλυκοσίδων, το χλωρογενικό οξύ (3-O-καφεοϋλοκινικό οξύ) που ανήκει στην κατηγορία των φαινολικών οξέων και τέλος, η σακχαρόση η οποία ανήκει στην κατηγορία των ελεύθερων σακχάρων (πρωτογενής μεταβολίτης). Στη συνέχεια, από το διχλωρομεθανικό εκχύλισμα του καλλιεργημένου *S. syriaca* L. απομονώθηκαν και ταυτοποιήθηκαν 5 ουσίες: η 4',5-διυδροξυ-6,7,8-τριμεθοξυφλαβόνη (ξανθομικρόλη) όπου ανήκει στην κατηγορία των φλαβονοειδών, η σιδερόλη και η εουμποτριόλη που ανήκουν στην κατηγορία των διτερπενοειδών (ent-καουρένια), η στιγμαστερόλη και η β-σιτοστερόλη που ανήκουν στην κατηγορία των τριτερπενοειδών. Επιπλέον, μελετήθηκαν τα αιθέρια έλαια 6 καλλιεργημένων ειδών του γένους *Sideritis* L., του *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata* από την Κύπρο, του *S. syriaca* L. από τον Βοτανικό Κήπο Κρουσσίων, 2 δείγματα του καλλιεργημένου *S. scardica* Griseb., ένα από την περιοχή Μεταμόρφωση Κοζάνης και ένα από την περιοχή Χρώμιο Κοζάνης και τέλος, 2 δείγματα του *S. raeseri* Boiss. & Heldr., ένα από την περιοχή Μεταμόρφωση Κοζάνης και ένα από την περιοχή Πολύρραχο Κοζάνης. Η χημική ανάλυση πραγματοποιήθηκε μέσω αέριου χρωματογράφου συζευγμένου με φασματόμετρο μάζας (GC-MS). Τα κύρια πτητικά συστατικά του αιθερίου ελαίου του καλλιεργημένου *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata* ήταν λιμονένιο (24.2%), α-πινένιο (22.1%), βαλερανόνη (14.6%), β-πινένιο (5.8%) και σαβινένιο (5.6%). Τα κύρια πτητικά συστατικά του αιθερίου ελαίου του καλλιεργημένου *S. syriaca* L. ήταν β-φελλανδρένιο (18.5%), εξαδεκανοϊκό οξύ (5.9%), α-μπισαμπολόλη (4.8%) και α-πινένιο (4.6%). Τα κύρια πτητικά συστατικά του αιθερίου ελαίου του καλλιεργημένου *S. scardica* Griseb. από την περιοχή Χρώμιο της Κοζάνης ήταν α-πινένιο (17.8%), β-πινένιο (13.1%), cis-καρνοφυλλένιο (7.6%), δικυκλογεσμακρένιο (7.1%), m-καμφορένιο (10.3%) και γεσμακρένιο-D (2.2%). Τα κύρια πτητικά συστατικά του αιθερίου ελαίου του καλλιεργημένου *S. scardica* Griseb. από την περιοχή Μεταμόρφωση Κοζάνης ήταν α-πινένιο (8.2%), β-πινένιο (12.8%), cis-καρνοφυλλένιο (6.6%), δικυκλογεσμακρένιο (6.6%) και γεσμακρένιο-D (6.6%). Τα κύρια πτητικά συστατικά του αιθερίου ελαίου του καλλιεργημένου *S. raeseri* Boiss. & Heldr. από την περιοχή Πολύρραχο της Κοζάνης ήταν α-πινένιο (12.9%), β-πινένιο (19.1%), λιμονένιο (8.5%) και γεσμακρένιο-D (15.9%). Τα κύρια πτητικά συστατικά του αιθερίου ελαίου του καλλιεργημένου *S. raeseri* Boiss. & Heldr. από την περιοχή Μεταμόρφωση της Κοζάνης ήταν γεσμακρένιο-D (14.8%), 9-οκταδεκεν-1-όλη (12.4%) και δικυκλογεσμακρένιο (11.2%).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	Σελ.
A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	
A.1. Γεωγραφική-συστηματική ταξινόμηση του γένους <i>Sideritis</i> L.	7
A.2. Δρογοβοτανική	8
A.3. Δρογοετυμολογία-Δρογοϊστορία	10
A.4. Δρογοφαρμακολογία	11
A.5. Δρογοχημεία	18
A.6. Αιθέριο Έλαιο	37
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	49
B.1. Τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν	50
B.1.1. Χρωματογραφικές μέθοδοι	50
B.1.2. Φασματοσκοπικές τεχνικές	50
B.1.3. Διαλύτες	51
B.2. Εκχύλιση της δρόγης	52
B.3. Χρωματογραφικός διαχωρισμός εκχυλισμάτων	53
B.3.1. Διχλωρομεθανικό εκχύλισμα <i>S.syrriaca</i> L.	53
B.3.2. Μελέτη εγχύματος <i>S.perfoliata</i> L. subsp. <i>perfoliata</i>	58
B.3.3. Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση πτητικών συστατικών από διάφορα είδη <i>Sideritis</i> L.	65
Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	66
Γ.1.1. Ιριδοειδή	68
Ουσία 1: Αγιουγκόλη	69
Ουσία 2: 7-ακετυλο-8-επι-λογανικό οξύ	72
Ουσία 3: Γκαρντοσίδης	75
Ουσία 4: 8-επι-λογανικό οξύ	78
Ουσία 5: Μονομελιττοσίδης	82
Ουσία 6: Μελιττοσίδης	85
	88
Γ.1.2. Διτερπένια	
Ουσία 7: Σιδερόλη (<i>ent</i> -7-ακετυλο-18-υδροξυκαουρ-15-ένιο)	89
Ουσία 8: Εουμποτριόλη (<i>ent</i> -7α,15β,18-τριυδροξυκαουρ-16-ένιο)	91
	95
Γ.1.3. Στερόλες	
Ουσία 9: Στιγμαστερόλη	96
Ουσία 10: β-σιτοστερόλη	99
Γ.2. Φλαβονοειδή	101
Ουσία 11: 4',5-διδροξυ-6,7,8-τριμεθοξυφλαβόνη (ξανθομικρόλη)	102
Ουσία 12: Ισοσκουτελλαρεΐνο 7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης	104

Ουσία 13: 4'-Ο-μεθυλο-ισοσκουτελλαρεΐνο 7-Ο-[6'''-Ο-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης	107
Ουσία 14: 4'-Ο-μεθυλο-υπολαετινο-7-Ο-[6'''-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης	110
Γ.3. Φαινυλοαιθανοειδείς Γλυκοσίδες	113
Ουσία 15: Ακτεοσίδης	114
Ουσία 16: Λαβαντουλιφολιοςίδης	118
Γ.4. Φαινολικά Οξέα	122
Ουσία 17: Χλωρογενικό οξύ (3-Ο-καφεοϋλοκινικό οξύ)	123
Γ.5. Ελεύθερα Σάκχαρα	126
Ουσία 18: Σακχαρόση (β-D-φρουκτοφουρανοσυλο-α-D-γλυκοπυρανοσίδης)	127
Γ.6. Αιθέρια Έλαια	129
Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	153
Ε. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	160

A.1. Γεωγραφική-συστηματική ταξινόμηση του γένους *Sideritis* L.

Το γένος *Sideritis* L. ανήκει στην τάξη Λαμιώδη (Lamieae), της οικογένειας των Λαμιίδων ή Χειλανθών (Lamiaceae ή Labiatae) (Fraga et al., 2009; Stanoeva et al., 2015). Περιλαμβάνει περισσότερα από 150 είδη ποωδών φυτών τα οποία φυόνται σε εύκρατες και τροπικές περιοχές του Βορείου Ημισφαιρίου, στην περιοχή της Μεσογείου, στην Βαλκανική και Ιβηρική χερσόνησο καθώς και στην κεντρική Ευρώπη και στη Δυτική Ασία (Ramos et al., 1994; Gonzalez-Burgos et al., 2011; Fraga et al., 2012).



Η χημειοταξινομική διάκριση του γένους είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη, εξαιτίας τόσο του μεγάλου αριθμού των διαφορετικών ειδών και υποειδών του γένους *Sideritis* L. όσο και της τάσης του να υβριδοποιείται (Gonzalez-Burgos et al., 2011). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία το γένος διακρίνεται σε δύο υπογένη, *Sideritis* και *Leucophae* (Stanoeva et al., 2015). Τα περισσότερα είδη *Sideritis* ανήκουν στο υπογένος *Sideritis*, το οποίο περιλαμβάνει σχεδόν 125 είδη και κατηγοριοποιείται σε τέσσερα τμήματα (sections): τα δύο από αυτά, *Sideritis* και *Empedoclia*, συναντώνται σε περιοχές της Δυτικής και Ανατολικής Μεσογείου και περιλαμβάνουν πολυετή είδη, ενώ τα άλλα δύο τμήματα (sections), *Hesiodia* και *Burgsdorfia*, συναντώνται στην Μεσόγειο και στην Κεντρική Ασία και περιλαμβάνουν μονοετή είδη του γένους *Sideritis* L. (Obón de Castro and Rivera-Núñez., 1994; Gonzalez-Burgos et al., 2011). Το υπογένος *Leucophae* διακρίνεται σε τρία τμήματα (sections): *Creticae*, *Marrubiastrum* και *Empedocleopsis*, τα οποία εκτείνονται στη Μακαρονησία και περιλαμβάνει 24 πολυετή ενδημικά είδη τα οποία φύονται στα νησιά της Μαδέρας και των Κανάριων Νήσων (Pérez de Paz and Negrín Sosa, 1992; Barber et al., 2000; Barber et al., 2002; Stanoeva et al., 2015).

Στη Βαλκανική χερσόνησο συναντώνται τα είδη που ανήκουν στα δύο τμήματα (sections), *Empedoclia* και *Sideritis* (Stanoeva et al., 2015). Σύμφωνα με την Flora of Greece, στην Ελλάδα φύονται 16 taxa, τα οποία ανήκουν σε 11 είδη *Sideritis* στο section *Empedoclia* (Dimopoulos et al., 2013; Kalivas et al., 2014).

- *S. albiflora* Hub.-Mor. (Ανατολικό Αιγαίο)
- *S. clandestina* subsp. *peloponnesiaca* (Boiss. & Heldr.) Baden (Πελοπόννησο)
- *S. clandestina* (Bory & Chaub) Hayek subsp. *clandestina* (Πελοπόννησο)
- *S. euboea* Heldr. (Εύβοια και νησιά Δυτικού Αιγαίου)
- *S. lanata* L. (Βορειοανατολική Ελλάδα, Πελοπόννησο, Κυκλάδες και Ανατολικό Αιγαίο)
- *S. montana* L. subsp. *montana* (Βόρεια Ελλάδα, Ήπειρο, Στερεά Ελλάδα)
- *S. montana* subsp. *remota* (d'Urv.) P.W.Ball (Βόρεια Ελλάδα, Στερεά Ελλάδα, Εύβοια, Πελοπόννησο, Ανατολικό Αιγαίο)
- *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata* (Νότια Πίνδο, Κύπρο)
- *S. perfoliata* subsp. *athoa* (Papan. & Kokkini) Baden (Βορειοανατολική Ελλάδα και Βόρειο Αιγαίο)
- *S. raeseri* subsp. *attica* (Heldr.) Papan. & Kokkini. (Στερεά Ελλάδα)
- *S. raeseri* (Boiss. & Heldr.) subsp. *raeseri* (Βορειοκεντρική Ελλάδα, Στερεά Ελλάδα και Πίνδο)
- *S. romana* subsp. *curvidens* (Stapf) Hoimboe. (Σε όλη την Ελλάδα εκτός της Ηπείρου)
- *S. romana* subsp. *purpurea* (Benth.) Heywood (Ηπειρωτική Ελλάδα και Ιόνιο Πέλαγος)
- *S. scardica* Griseb. (Βόρεια και Κεντρική Ελλάδα)
- *S. sipylea* Boiss. (Ανατολικό Αιγαίο)
- *S. syriaca* L. subsp. *syriaca* (Κρήτη)

A.2. Δρογοβοτανική

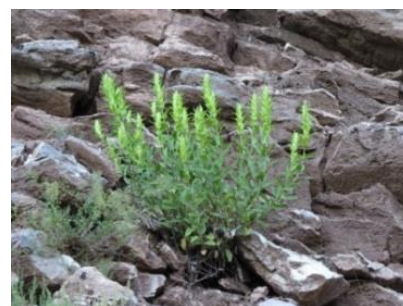
Τα είδη του γένους *Sideritis* L. περιγράφονται ως πολυετείς ή μονοετείς πόες που φύονται σε ορεινές βραχώδεις περιοχές, σε υψόμετρο πάνω από 1000 μέτρα. Αναπτύσσονται άριστα σε πλήρη ήλιο και είναι προσαρμοσμένα σε συνθήκες ξηρασίας (Γεννάδιος, 1914; Gonzalez-Burgos et al., 2011; EMA). Ο βλαστός είναι συχνά αποφλοιωμένος προς τη βάση τους και πιθανώς με τρίχωμα. Τα φύλλα είναι στενά, ακέραια ή οδοντωτά, τα κατώτερα με μίσχο και τα ανώτερα χωρίς. Τα άνθη είναι μικρά, ερμαφρόδιτα, λευκά ή κίτρινα, τοποθετημένα σε σπονδύλους απομακρυσμένους ή γειτονικούς χωρίς βράκτια. Ο κάλυκας είναι κωδωνοειδής ή σωληνοειδής με 10 νευρώσεις και 5 οδόντες τοποθετημένους σε δύο χείλη και έχει σχήμα κώνου. Η στεφάνη είναι δίχειλη με χρώμα κυρίως κίτρινη, σπάνια λευκή ή ρόδινη με βραχύ σωλήνα, το άνω χείλος είναι ευθύ, σχεδόν επίπεδο, ακέραιο ή δισχιδές ενώ το κάτω αποτελείται από τρεις λοβούς και είναι μεγαλύτερη από τον κάλυκα (Καββάδας, 1956; Gonzalez-Burgos et al., 2011).



ΒΟΤΑΝΙΚΗ ΚΑΤΑΤΑΞΗ	
Βασίλειο	Plantae
Διαίρεση	Tracheophyta
Κλάση	Magnoliopsida
Τάξη	Lamiales
Οικογένεια	Lamiaceae
Γένος	<i>Sideritis</i> L.

***S. perfoliata* L.:** Πολυετής πόα, ύψους 30-45 cm. Τα φύλλα είναι λογχοειδή, ολόκληρα ή με λίγα δόντια. Ταξιανθίες συνήθως πυκνές με σπονδυλώματα που υπενθυμίζουν στάχυ. Τα άνθη βρίσκονται ανά 6 έως 15 επάνω στους σπονδύλους. Ο κάλυκας καταλήγει σε δόντια και η στεφάνη είναι χρώματος κίτρινη. Φύεται σε βραχώδεις περιοχές στη Βόρεια Ελλάδα, καθώς και στην Ανατολία (Heywood et al., 1972; Strid & Tan, 1991).

- *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata*: βλαστοί πυκνά αδενωδώς χνοώδεις, φύλλα υποπράσινα σχεδόν λεία
- *S. perfoliata* L. subsp. *athoa*: βλαστοί εριώδεις και αδενωδώς χνοώδεις, φύλλα υποφαιά, εριώδη.



***S. reaseri* Boiss. & Heldr.:** Το κοινό Τσάι του Παρνασσού ή Τσάι του Βελουχίου. Πόα πολυετής, ύψους 30-70 cm, με βλαστό φρυγανώδη, όρθιο ή αμβλύοντα και συνήθως απλό. Τα φύλλα είναι ακέραια ή αβαθή, πλατιά και οδοντωτά, τα κατώτερα είναι χνουδωτά και ελλειπτικά και τα υπόλοιπα οξέα, γραμμοειδή και λίγο χνουδωτά. Έχουν χρώμα πράσινο ως λευκοπράσινο. Ο κάλυκας είναι λευκοπράσινος και καταλήγει σε δόντια, τα άνθη είναι χρώματος κίτρινου. Φύεται σε βράχους της Ηπειρωτικής Ελλάδας (Γεννάδιος, 1914; Καββάδας, 1956; Strid & Tan, 1991; Γκόλιαρης, 1999).



***S. scardica* Griseb.:** Το κοινό Τσάι του Ολύμπου ή χόρτο του καλόγερου. Πολυετής πόα, ύψους 20-30 cm, με βλαστό όρθιο ή ανιόντα, αποφλοιόμενο στην βάση, απλό ή διακλαδισμένο. Τα κατώτερα φύλλα είναι λογχοειδή και αμβλεία, ενώ τα ανώτερα, γραμμοειδή και οξέα. Ο κάλυκας είναι κωδωνοειδής, καλύπτεται από πυκνό τρίχωμα και καταλήγει σε δόντια. Τα πέταλα των ανθέων έχουν έντονο κίτρινο χρώμα. Φύεται σε βραχώδεις περιοχές των βουνών της Βορειοηπειρωτικής Ελλάδας έως του Πηλίου (Γεννάδιος, 1914; Καββάδας, 1956; Strid & Tan, 1991; Γκόλιαρης, 1999).



***S. syriaca* L.:** Γνωστό ως Τσάι της Κρήτης ή μαλοτήρα. Πολυετής πόα ύψους 10-50 cm με βλαστό αποφλοιωμένο στη βάση, όρθιο, απλό και χνουδωτό. Τα φύλλα είναι έντονα χνουδωτά, λευκοπράσινα, επιμήκη-λογχοειδή, ακέραια ή πριονωτά, τα κατώτερα με μίσχο, τα ανώτερα χωρίς. Ο κάλυκας είναι σωληνοειδής, χνουδωτός και καταλήγει σε δόντια. Τα πέταλα έχουν χρώμα κίτρινο. Πλέον χαρακτηρίζεται ως απειλούμενο είδος (Γεννάδιος, 1914; Καββάδας, 1956; Strid & Tan, 1991; Γκόλιαρης, 1999).



A.3. Δρογοϊστορία- Δρογοετυμολογία- Λαϊκή θεραπευτική

Ο *Sideritis* L., γνωστός και ως τσάι του βουνού (mountain tea), ironwort στα αγγλικά, crapaudine στα γαλλικά και adacayi ή dagcayi στα τούρκικα, πήρε το όνομά του από την Ελληνική λέξη “σίδηρος”, λόγω της ικανότητάς του να θεραπεύει πληγές προκαλούμενες από σιδερένια όπλα (Font Quer P, 1993; Nakiboglou et al., 2007; Gonzalez-Burgos et al., 2011; Kallivas et al., 2014). Σύμφωνα με άλλη εκδοχή, η ονομασία του προέρχεται από την υψηλή περιεκτικότητά του σε σίδηρο που περιέχουν τα ροφήματά του (Γκόλιαρης, 1999). Ο πρώτος ερευνητής-βοτανολόγος που περιέγραψε τα είδη του Σιδηρίτη ήταν ο Κάρολος Λινναίος (18^ο αιώνα) (Gonzalez-Burgos et al., 2011).

Στην Αρχαία Ελλάδα, ο Σιδηρίτης πρωτοαναφέρθηκε από το Θεόφραστο (372-287 π.Χ.). Στη συνέχεια, ο Διοσκουρίδης (1^ο αιώνα μ.Χ.) στο βιβλίο του «Περί Ιατρικής Ύλης» όπου παρουσιάζει τις θεραπευτικές ιδιότητες και την βοτανική κατάταξη των φυτών αναφέρεται σε τρεις Σιδηρίτιδες από τους οποίους οι δύο δεν συσχετίζονται με το γένος αυτό (Καββάδας, 1956; Γεννάδιος, 1914):

- Ο πρώτος ονομάζεται Ηράκλεια και πιθανά αντιστοιχεί σε κάποιο είδος *Sideritis scordioides* L. ή στον Στάχυ τον κρητικό (*Stachys cretica* L., Lamiaceae) ή σε κάποιο είδος *Marrubium* (οικ. Lamiaceae).
- Ο δεύτερος αντιστοιχεί σε κάποιο είδος Ποτήριου, πιθανά στο *Poterium polygamum* L. ή στο *P. sanguisorba* Kit. (Rosaceae).
- Ο τρίτος αντιστοιχεί στο είδος *Scrophularia lucida* L. ή *S. chrysanthemifolia* L. (οικ. Scrophulariaceae) ή στο Γεράνιο το ροβερτιανό.

Επίσης αναφέρεται στο έργο του Νικολάου Μυρεψού *Λυναμερόν* με τα ακόλουθα ονόματα (Valiakos et al., 2015):

βεττονίκη, δροσιοβότανον, λαουριόλε, κάκαμπρι	<i>Stachys officinalis</i> (L.) Trevis. <i>Stachys alopecuros</i> (L.) Benth. <i>Sideritis syriaca</i> L.
κέστρον	Βεττονίκη [<i>vetoniki</i>] <i>Sideritis syriaca</i> L.

Η εκτεταμένη χρήση των ειδών του γένους *Sideritis* L. στη λαϊκή θεραπευτική έχει αναφερθεί σε πολλά εθνοφαρμακολογικά άρθρα. Πιο συγκεκριμένα, αναφέρεται η χρήση του ως τονωτικό, διουρητικό, αποτοξινωτικό, καθώς και έναντι των κρυολογημάτων. Επιπλέον, πιστεύεται ότι είναι ευεργετικό για τα αιμοφόρα αγγεία της καρδιάς. Το αφένχημα από τα υπέργεια τμήματά του χρησιμοποιείται για το κοινό κρυολόγημα και για τις παθήσεις του αναπνευστικού/ουροποιητικού συστήματος (Πρόκου και Σκαλτσά, 1999). Ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Φαρμάκων (EMA) έχει αναγνωρίσει τα είδη του γένους *Sideritis* ως παραδοσιακό φάρμακο (*S. scardica*, *S. raeseri*, *S. syriaca*, *S. clandestina*) για τη θεραπεία έναντι του κοινού κρυολογήματος και ήπιων γαστρεντερικών διαταραχών (EMA). Υπάρχουν αναφορές και για τη χρήση του στην κτηνιατρική στις αρχές του 20^{ου} αιώνα (Font Quer, 2000; Burgos et al., 2011).

A.4. Δρογοφαρμακολογία

Εκχυλίσματα:

Φυτικά Είδη	Φαρμακολογική Δράση
<i>S. albiflora</i> Hub.-Mor.	○ Αντιοξειδωτική δράση (Guvenc et al., 2005) ○ Αντιμικροβιακή δράση (Dulger et al., 2005; Sarac and Ugur., 2007; Askun et al., 2009; Gonzalez-Burgos et al., 2011)
<i>S. clandestina</i> (Bory & Chaub.) Hayek subsp. <i>clandestina</i>	○ Αγγχολυτική δράση (Vasilopoulou et al., 2013; Kessler et al., 2014; Dimaki et al., 2017) ○ Αντιοξειδωτική δράση (Vasilopoulou et al., 2013; Dimaki et al., 2017) ○ Μείωση της αθηροσκλήρωσης (Kalliora et al., 2005) ○ Μείωση της οστεοπόρωσης (Kassi et al., 2004) ○ Πρόληψη από νευροεξαρτώμενες ασθένειες (Alzheimer, Parkinson) ○ Αντιγηραντική δράση (Vasilopoulou et al., 2013)
<i>S. clandestina</i> subsp. <i>peloponnesiaca</i> (Boiss. & Heldr.) Baden	○ Αντιοξειδωτική δράση (Linardaki et al., 2011).
<i>S. euboea</i> Heldr.	○ Αντιοξειδωτική δράση (Tsaknis and Lalas, 2005; Burgos et al., 2011; Tsibranshka et al., 2011) ○ Δράση ως προβιοτικό (Gonzalez-Burgos et al., 2011) ○ Μείωση της οστεοπόρωσης (Kassi et al., 2004; Dontas et al., 2011) ○ Μείωση της ολικής χοληστερόλης στο αίμα (Kassi et al., 2013) ○ Βελτίωση της μνήμης (Hofrichter et al., 2016)
<i>S. montana</i> L.	○ Αντιοξειδωτική δράση. (Koleva et al., 2003; Bilgin et al., 2018) ○ Αντιπολλαπλασιαστική δράση (Tóth et al., 2017)
<i>S. montana</i> L. subsp. <i>montana</i>	○ Αντιοξειδωτική δράση (Emre et al., 2011; Caf et al., 2018) ○ Αντιμικροβιακή δράση έναντι των βακτηρίων <i>Escherichia coli</i>, <i>Bacillus megaterium</i>, <i>Staphylococcus aureus</i> (Kursat et al., 2009; Emre et al., 2011) ○ Αντιμυκητιακή δράση έναντι των μυκήτων <i>Candida glabrata</i>, <i>Candida albicans</i> (Emre et al., 2011)
<i>S. perfoliata</i> L.	○ Ως διουρητικό, για τη θεραπεία του κοινού κρυολογήματος καθώς και για τις γαστρεντερικές διαταραχές (Baytop, 1999) ○ Θεραπεία της δυσπεψίας, στομαχικών διαταραχών, ανεμίας, της βρογχίτιδας και του κοινού κρυολογήματος. Δράση ως ηρεμιστικό

	καθώς και ως αφροδισιακό (Lardos, 2006; González-Tejero et al., 2008; Karousou et al., 2011) ο Αντιφλεγμονώδης δράση (Yesilada et al., 1989)
<i>S. perfoliata</i> L. subsp. <i>athoa</i>	ο Αντιμικροβιακή δράση έναντι των βακτηρίων <i>Klebsiella pneumonia</i>, <i>Staphylococcus aureus</i>, <i>Pseudomonas aeruginosa</i>, <i>Enterococcus faecalis</i> (Kilic et al., 2003)
<i>S. perfoliata</i> L. subsp. <i>perfoliata</i>	- ο Αντιοξειδωτικό, αντιφλεγμονώδες, αντιρευματικό, αντιπηκτικό, αγγειοπροστατευτικό, χωνευτικό (Charami et al., 2008; Gonzalez-Burgos et al., 2011) - ο Αντική δράση κατά του ιού του απλού έρπητα (Lazari et al., 2006; Gonzalez-Burgos et al., 2011)
<i>S. raeseri</i> (Boiss. & Heldr.) subsp. <i>raeseri</i>	- ο Αντιοξειδωτική δράση (Gabrieli et al., 2005; Tsibranshka et al., 2011; Gonzalez-Burgos et al., 2011; Pljevljakušić et al., 2011; Stagos et al., 2012; Karapondzova et al., 2013) - ο Σπασμολυτική δράση έναντι γαστρεντερικών διαταραχών (Brancovic et al., 2011) - ο Αντιμικροβιακή δράση έναντι του βακτηρίου <i>Staphylococcus aureus</i> (Stagos et al., 2012) - ο Δράση κατά του έλκους (Petreska et al., 2011a) - ο Αντιφλεγμονώδης δράση (Gabrielli et al., 1990; Petreska et al., 2011a; Mencović et al., 2013)
<i>S. raeseri</i> subsp. <i>attica</i> (Heldr.) Papan. & Kokkini	ο Αντιοξειδωτική δράση (Stagos et al., 2012)
<i>S. scardica</i> Griseb.	- ο Αντιμικροβιακή δράση έναντι των βακτηρίων: <i>Staphylococcus aureus</i>, <i>Streptococcus pyogenes</i>, <i>Corynebacterium pseudotuberculosis</i>, <i>Pasteurella multocida</i>, <i>Haemophilus sp.</i> (Tadic et al., 2008; Konstadinova et al., 2008; Gonzalez-Burgos et al., 2011; Tadic et al., 2012; Todorova et al., 2014; Qazimi et al., 2014; Latté et al., 2016) - ο Κυτταροτοξική δράση (Tadic et al., 2012; Danesi et al., 2013; Todorova et al., 2014; Uritu et al., 2018) - ο Αντιοξειδωτική δράση (Koleva et al., 2003; Danesi et al., 2013; Karapondzova et al., 2013; Todorova et al., 2014; Georgieva et al., 2015; Suica-Bunghez et al., 2017; Uritu et al., 2018) - ο Αντιφλεγμονώδης δράση. Χρήση έναντι του κοινού κρυολογήματος, της γρίπης, της βρογχίτιδας, του άσθματος. Χρήση ως χωνευτικό, τονωτικό και αντιρευματικό (Gabrielli et al., 1990; Tadic et al., 2008; Kostantinova et al., 2008; Gonzalez-Burgos et al., 2011; Petreska et al., 2011b; Tadic et al., 2012; Qazimi et al., 2014; Todorova et al., 2014; Latté et al., 2016) - ο Ενίσχυση της μνήμης (Todorova et al., 2014; Hofrichter et al., 2016) - ο Γαστροπροστατευτική δράση (Tadic et al., 2008; Petreska et al., 2011b; Tadic et al., 2012; Todorova et al., 2014) - ο Αποχρεμπτικό, ανοσοδιεγερτικό (Ivanova et al., 2005; Georgieva et al., 2014) - ο Προστασία από την οστεοπόρωση (Latté et al., 2016) - ο Πρόληψη από την αναιμία, από καρδιαγγειακές παθήσεις, από διαταραχές άγχους και από νευροεκφυλιστικές ασθένειες (Suica-Bunghez et al., 2017; Uritu et al., 2018)

<i>S. sipylea</i> Boiss.	○ Αντιοξειδωτική δράση (Guvenc et al., 2005; Nakiboglu et al., 2007; Tsibranshka et al., 2011) ○ Αντιβακτηριακή δράση έναντι των βακτηρίων <i>Staphylococcus aureus</i>, <i>Pseudomonas aeruginosa</i>, <i>Bacillus subtilis</i>, <i>Escherichia coli</i> και τον μύκητα <i>Candida albicans</i> (Loğoğlu et al., 2006)
<i>S. syriaca</i> L.	○ Αντιοξειδωτική δράση (Koleva et al., 2003; Atoui et al., 2004; Tsibranshka et al., 2011; Goulas et al., 2014) ○ Αναλγητικό, αντιφλεγμονώδες, τονωτικό, έναντι του κοινού κρυολογήματος (Menghini et al., 2005; Gonzalez-Burgos et al., 2011) ○ Αντιμικροβιακή δράση έναντι των βακτηρίων <i>Escherichia coli</i>, <i>Enterococcus faecalis</i>, <i>Staphylococcus aureus</i> (Goulas et al., 2014) ○ Αντιφλεγμονώδης δράση (Menghini et al., 2005) ○ Αναλγητική δράση (Menghini et al., 2005)
<i>S. syriaca</i> L. subsp. <i>syriaca</i>	○ Αντιοξειδωτική δράση (Armata et al., 2008)

Αιθέριο έλαιο:

Φυτικά είδη	Φαρμακολογική δράση
<i>S. clandestina</i> (Bory. & Chaub.) Hayek subsp. <i>clandestina</i>	• Αντιμικροβιακή δράση έναντι των βακτηρίων: <i>Staphylococcus aureus</i>, <i>Staphylococcus epidermidis</i>, <i>Escherichia coli</i>, <i>Enterobacter cloacae</i>, <i>Klebsiella pneumonia</i>, <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (Aligiannis et al., 2001; Koutsaviti et al., 2013) • Αντιμυκητιακή δράση έναντι των μυκήτων <i>Candida albicans</i>, <i>Candida tropicalis</i>, <i>Torulopsis glabrata</i> (Aligiannis et al., 2001; Koutsaviti et al., 2013) • Νηματοκτόνος δράση (Ntalli et al., 2010)
<i>S. clandestina</i> subsp. <i>peloponnesiaca</i> (Boiss. & Heldr.) Baden	• Αντιμικροβιακή δράση έναντι των βακτηρίων <i>Staphylococcus aureus</i> (Koutsaviti et al., 2013) • Αντιμυκητιακή δράση έναντι των μυκήτων: ευαίσθητου στελέχους του <i>Candida albicans</i> (Koutsaviti et al., 2013)
<i>S. euboea</i> Heldr.	• Αντιμικροβιακή δράση έναντι των βακτηρίων <i>Staphylococcus aureus</i>, <i>Staphylococcus epidermidis</i>, <i>Micrococcus luteus</i>, <i>Enterococcus faecalis</i> (Koutsaviti et al., 2013)
<i>S. lanata</i> L.	• Αντιμικροβιακή δράση έναντι των βακτηρίων: <i>Staphylococcus aureus</i>, <i>Staphylococcus epidermidis</i>, <i>Micrococcus luteus</i>, <i>Bacillus subtilis</i>, <i>Bacillus cereus</i> (Uğur et al. 2005; Gonzalez-Burgos et al., 2011; Koutsaviti et al., 2013)
<i>S. montana</i> L. subsp. <i>montana</i>	• Κυτταροτοξική δράση σε καρκινικές σειρές μαστού (Venditti et al., 2016a)
<i>S. perfoliata</i> L.	• Αντιμικροβιακή δράση έναντι των βακτηρίων <i>Staphylococcus aureus</i>, <i>Escherichia coli</i>, <i>Bacillus cereus</i>, <i>Enterobacter aerogenes</i> (Kirimer et al., 2008) • Αντιμυκητιακή δράση έναντι <i>Candida albicans</i> (Kirimer et al., 2008)
<i>S. raeseri</i> subsp. <i>attica</i> (Heldr.) Papan. & Kokkini	• Αντιμικροβιακή δράση έναντι των βακτηρίων <i>Staphylococcus aureus</i>, <i>Staphylococcus epidermidis</i>, <i>Escherichia coli</i>, <i>Enterobacter cloacae</i>, <i>Klebsiella pneumonia</i>, <i>Pseudomonas</i>

	<i>aeruginosa</i> (Aligiannis et al., 2001) • Αντιμυκητιακή δράση έναντι των μυκήτων <i>Candida albicans</i>, <i>Candida tropicalis</i>, <i>Torulopsis glabrata</i> (Aligiannis et al., 2001)
<i>S. raeseri</i> subsp. <i>raeseri</i> Boiss. & Heldr.	• Αντιμικροβιακή δράση έναντι των βακτηρίων <i>Staphylococcus aureus</i>, <i>Staphylococcus epidermidis</i>, <i>Enterobacter cloacae</i>, <i>Klebsiella pneumonia</i>, <i>Pseudomonas aeruginosa</i>, η οποία οφείλεται στην παρουσία αλκαλοειδών, φαινολικών και τερπενοειδών (Romanucci et al., 2017) • Αντιμυκητιακή δράση έναντι των μυκήτων <i>Candida albicans</i>, <i>Candida tropicalis</i> και <i>Torulopsis glabrata</i> (Romanucci et al., 2017)
<i>S. romana</i> L. subsp. <i>purpurea</i> (Tal. ex Benth.)	• Αντιμικροβιακή δράση έναντι των βακτηρίων <i>Staphylococcus aureus</i>, <i>Micrococcus luteus</i> (Koutsaviti et al., 2013; Tadic et al., 2017) • Αντιμυκητιακή δράση έναντι του μύκητα <i>Candida albicans</i> (Garzoli et al., 2018)
<i>S. romana</i> L. subsp. <i>curvidens</i>	• Αντιμικροβιακή δράση έναντι των βακτηρίων <i>Staphylococcus aureus</i>, <i>Bacillus subtilis</i>, <i>Bacillus cereus</i>, <i>Micrococcus luteus</i> (Uğur et al., 2005)
<i>S. sipylea</i> Boiss.	• Αντιμικροβιακή δράση έναντι των βακτηρίων <i>Staphylococcus aureus</i>, <i>Staphylococcus epidermidis</i>, <i>Escherichia coli</i>, <i>Enterobacter cloacae</i>, <i>Klebsiella pneumonia</i>, <i>Pseudomonas aeruginosa</i>, <i>Micrococcus luteus</i>, <i>Bacillus cereus</i>, <i>Bacillus subtilis</i> (Gergis et al., 1991; Aligiannis et al., 2001) • Αντιμυκητιακή δράση έναντι των μυκήτων <i>Candida albicans</i>, <i>Candida tropicalis</i>, <i>Torulopsis glabrata</i> (Aligiannis et al., 2001)
<i>S. syriaca</i> L. subsp. <i>syriaca</i>	• Αντιμικροβιακή δράση έναντι των βακτηρίων <i>Staphylococcus aureus</i>, <i>Staphylococcus epidermidis</i>, <i>Escherichia coli</i>, <i>Enterobacter cloacae</i>, <i>Klebsiella pneumonia</i>, <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (Aligiannis et al., 2001) • Αντιμυκητιακή δράση έναντι των μυκήτων <i>Candida albicans</i>, <i>Candida tropicalis</i>, <i>Torulopsis glabrata</i> (Aligiannis et al., 2001)
<i>S. scardica</i> Griseb.	• Αντιμικροβιακή δράση έναντι των βακτηρίων <i>Corynebacterium pseudotuberculosis</i> και <i>Haemophilus sp.</i> (Tadic et al., 2012)

A.5. Δρογοχημεία

Από τα είδη του γένους *Sideritis* L., έχουν μελετηθεί κυρίως φλαβονοειδή, φαινυλοαιθανοειδή, τερπενοειδή, αιθέρια έλαια, καθώς και άλλοι εμπεριεχόμενοι σε μικρότερες αναλογίες δευτερογενείς μεταβολίτες.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα επικεντρώσουμε τη βιβλιογραφική μας ανασκόπηση σε:

- φλαβονοειδή
- φαινυλοαιθανοειδείς γλυκοσίδες
- φαινολοξέα
- διτερπένια
- ιριδοειδή
- αιθέρια έλαια

Πίνακας 1.5.1.α: Φλαβονοειδή στο γένος <i>Sideritis</i>, υπογένος <i>Sideritis</i>, section <i>Empedoclia</i>		
Φυτικό είδος	Συστατικά	Βιβλιογραφία
<i>S. albiflora</i> Hub.-Mor.	Apigenin (1) Luteolin (26) Naringin (42)	Askun et al., 2009
<i>S. clandestina</i> Bory & Chaub.	Apigenin 7-O-[6'''-O- acetyl]- allosyl(1→2)glucoside (8) Apigenin 7-O-[6''-O-allosyl(1→2)glucoside (10) Apigenin 7-O-[2''' ,6'''-O-diacetyl]- allosyl(1→2)glucoside (11) Apigenin 7-O(coumaroyl) glucopyranoside (9) Isoscutellarein-7-O-[2''' ,6'''-O-diacetyl]- allosyl(1→2)-glucoside (21) Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl-β-D- allopnyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (22)	Vasilopoulou et al., 2013
<i>S. euboea</i> Heldr.	Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl-β-D- allopnyranosyl(1→2)-β-D-glucopyranoside (22) 4'-O-methyl-isoscutellarein 7-O-[6''-O- acetyl-β-D-allopnyranosyl (1→2)-β-D- glucopyranoside (33) Hypolaetin-7-O-[6'''- O-acetyl-β-D-allopnyranosyl-(1→2)-β-D- glucopyranoside] (18) 4'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl- β-D-allopnyranosyl-(1→2)-β-D- glucopyranoside (38) Kaempferol (45)	Tsaknis et al., 2005 Dontas et al., 2011

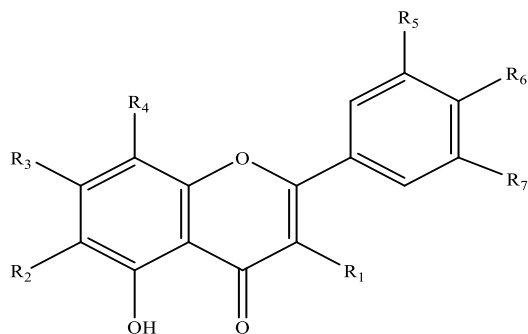
<i>S. lanata</i> L.	Chryseriol 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl(1→2)glucoside (13) Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (22) Isoscutellarein 7-O-allosyl(1→2)glucoside (20) Hypolaetin-7-O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (18) Hypolaetin 7-O-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (17) 3'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl(1→2)glucoside (35) 4'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (36) 4-O-methyl-isoscutellarein 7-O-allosyl(1→2)glucoside (31)	Taskova et al., 1997 Alipieva et al., 2009 Stanoeva et al., 2015
<i>S. montana</i> L.	Diosmetin (43) Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (22) Luteolin-7-O-glucoside (27) Kaempferol-3-O-rutinoside (46) Kaempferol-3-O-glucoside (47) 4'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (38) 4'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (36)	Menkovic et al., 1993 Taskova et al., 1997 Fraga., 2012 Tóth et al., 2017 Bilgin et al., 2018
<i>S. montana</i> L. subsp. <i>montana</i>	Kaempferol (45) Morin (48) Myricetin (49) Naringenin (41) Naringin (42) Quercetin (44) 4'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (38) 4'-O-methyl-isoscutellarein 7-O-[β-D-allopyranosyl-(1→2)-6''-O-acetyl-β-D-glucopyranoside] (34)	Emre et al., 2011 Venditti et al., 2016a
	Apigenin 7-(6''-p-coumaroyl-glucoside) (2) Apigenin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl(1→2)glucoside (8) Apigenin-7-O-(4''-O-p-coumaroyl)β - D-glucopyranoside (6) Chryseriol 7-O-[6'''-O-acetyl]-	

<i>S. perfoliata</i> L.	allosyl(1→2)glucoside (13) Hypolaetin 7-O-allosyl(1→2)glucoside (15) Hypolaetin-7-O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (18) Hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (16) Isoscutellarein 7-O-allosyl(1→2)glucoside (20) Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (22) Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (24) Luteolin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl(1→2)glucoside (28) Luteolin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (29) 4'-O-methyl-isoscutellarein 7-O-allosyl(1→2)glucoside (31) 3'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl(1→2)glucoside (35) 4'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (38) 4'-O-methyl-isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (33) 3'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-Glucoside (37)	Ezer et al., 1992 Petreska et al., 2011a
<i>S. perfoliata</i> L.subsp. <i>perfoliata</i>	Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (22) 4'-O-methyl-isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (33) Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (24) 4'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (38)	Charami et al., 2008
.	Apigenin 7-O-β-D-glucoside (3) Apigenin 7-(6''-p-coumaroyl-glucoside) (2) Apigenin 7-(4''-p-coumaroyl-glucoside) (6) Apigenin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl(1→2)glucoside (8) Apigenin 7-O-allosyl(1→2)glucoside (10) chryseriol 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl(1→2)glucoside (13) Chryseriol (12) Hypolaetin 7-O-allosyl(1→2)glucoside (15)	

<i>S. raeseri</i> Boiss. & Heldr.	Hypolaetin-7-O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (18) Hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (16) hypolaetin 7-O-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (17) Isoscutellarein 7-O-allosyl(1→2)glucoside (20) Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (22) Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (24) Isoscutellarein 7-O-[β-D-allopyranosyl-(1→2)-6''-O-acetyl-β-D-glucopyranoside] (23) Luteolin (26) Luteolin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl(1→2)glucoside (28) Luteolin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (29) Luteolin 7-O-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (30) 4'-O-methyl-isoscutellarein 7-O-allosyl(1→2)glucoside (31) 3'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl(1→2)glucoside (35) 4'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl(1→2)glucoside (38) 4'-O-methyl-isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (33) 3'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (37) 4'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (36) 4'-O-methyl-isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (32) 4'-O-methyl-isoscutellarein 7-O-[β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-6'''-O-acetyl-glucopyranoside] (34)	Gabrieli et al., 1990 Gabrieli et al., 2005 Janeska et al., 2007 Petreska et al., 2011a Pljevljakušić et al., 2011 Mencovic et al., 2013 Stanoeva et al., 2015 Romanucci et al., 2017
<i>S. romana</i> L.	Apigenin 7-O-(6''-O-acetyl-β-D-glucopyranoside) (8) 3'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (39) 4'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (40) 4'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-	Venditti et al., 2016e

	glucoside (36) Hypolaetin-7-O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (18) Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (24)	
<i>S. scardica</i> Griseb.	Apigenin (1) Apigenin 7-O-β-D-glucoside (3) Apigenin 7-(6''-p-coumaroyl-glucoside) (2) Apigenin 7-(4''-p-coumaroyl-glucoside) (6) Apigenin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl(1→2)glucoside (8) Apigenin 7-O-[6''-O-allosyl](1→2)glucoside (10) Chryseriol (12) Chryseriol 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl(1→2)glucoside (13) Hypolaetin (14) Hypolaetin 7-O-allosyl(1→2)glucoside (15) Hypolaetin-7-O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (18) Hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (16) hypolaetin 7-O-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (17) Isoscutellarein (25) Isoscutellarein 7-O-allosyl(1→2)glucoside (20) Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (22) Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (24) Isoscutellarein 7-O-[β-D-allopyranosyl-(1→2)-6''-O-acetyl-β-D-glucopyranoside] (23) Luteolin (26) Luteolin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl(1→2)glucoside (28) Luteolin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (29) Luteolin 7-O-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (30) 4'-O-methyl-isoscutellarein 7-O-allosyl(1→2)glucoside (31) 3'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl(1→2)glucoside (35) 4'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (38) 4'-O-methyl-isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (33) 3'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]-	Taskova et al., 1997 Koleva et al., 2003 Janeska et al., 2007 Petreska et al., 2011a Tsibranska et al., 2011 Stanoeva et al., 2012 Mencovic et al., 2013 Stanoeva et al., 2013 Danesi et al., 2013 Todorova et al., 2014 Stanoeva et al., 2015

	allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]- Glucoside (37) 4'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]- allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]- Glucoside (36) 4'-O-methyl-isoscutellarein 7-O-[6'''-O- acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]- Glucoside (32)	
<i>S. syriaca</i> L.	Apigenin 7-4'-bis(trans- p-coumarate) (4) Apigenin 7-O-(2''-p-coumaroyl-β-D- glucopyranoside) (5) Apigenin 7-O-(6''-trans-p-coumaroyl-β-D- glucopyranoside) (7) Apigenin (1) Apigenin-7-O-glucoside (3) Apigenin 7-(4''-p-coumaroyl-glucoside) (6) Isoscutellarein 7-trans p-coumarate (19) Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl-β-D- allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (22) Isoscutellarein 7-O-[β-D- allopyranosyl(1→2)-6''-O-acetyl-β -D- glucopyranoside] (23) Isoscutellarein 7-O-allosyl (1→2)glucoside (20) Hypolaetin-7-O-[6'''- O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D- glucopyranoside] (18) 3'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]- allosyl(1→2)glucoside (35) 4'-O-methyl-isoscutellarein 7-O-[6'''-O- acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (33) 4'-O-methyl-isoscutellarein 7-O-[β-D- allopyranosyl-(1→2)-6''-O-acetyl-β -D- glucopyranoside] (34) 4'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl- β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D- glucopyranoside] (38) 4'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]- allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]- glucoside (36)	Venturella et al., 1995 Taskova et al., 1997 Koleva et al., 2003 Armata et al., 2008 Plioukas et al., 2010 Tsibranska et al., 2011 Petreska et al., 2011a Goulas et al., 2013 Stanoeva et al., 2015
<i>S. syriaca</i> L.subsp. <i>syriaca</i>	Naringenin (41) Kaempferol (45) Luteolin (26)	Fiamegos et al., 2004

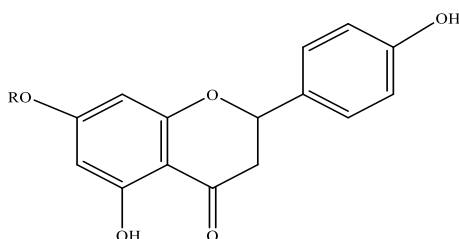


Πίνακας 1.5.1.β: Δομές φλαβονών

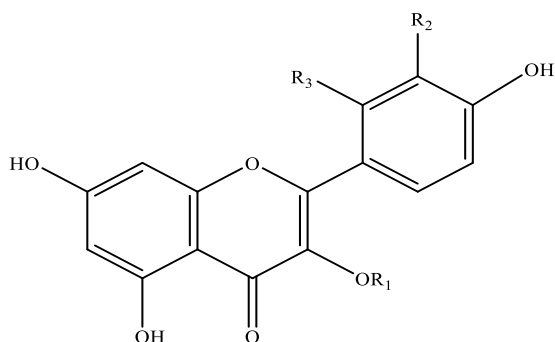
R7=H						
	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Apigenin (1)	H	H	OH	H	H	OH
Apigenin 7-(6''-p-coumaroyl-glucoside) (2)	H	H	6''-p-coumaroyl-glc	H	H	OH
Apigenin-7-O-glucoside (3)	H	H	O-glc	H	H	OH
Apigenin 7-4'-bis(trans-p-coumarate) (4)	H	H	4'-bis(trans-p-coumarate)	H	H	OH
Apigenin 7-O-(2''-p-coumaroyl-β-D-glucopyranoside) (5)	H	H	O-(2''-p-coumaroyl-β-D-glc)	H	H	OH
Apigenin 7-(4''-p-coumaroyl-glucoside) (6)	H	H	4''-p-coumaroyl-glc	H	H	OH
Apigenin 7-O-(6''-trans-p-coumaroyl-β-D-glucopyranoside) (7)	H	H	O-(6''-trans-p-coumaroyl-β-D-glc)	H	H	OH
Apigenin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl(1→2)glucoside (8)	H	H	O-[6'''-O-acetyl]-allosyl(1→2)glc	H	H	OH
Apigenin 7-O-(coumaroyl)-glucopyranoside (9)	H	H	O-(coumaroyl)- glc	H	H	OH
Apigenin 7-O-[6''-O-allosyl](1→2)glucoside (10)	H	H	O-[6''-O-allosyl](1→2)glc	H	H	OH
Apigenin 7-O-[2''',6'''-O-diacetyl]-allosyl(1→2)glucoside (11)	H	H	O-[2''',6'''-O-diacetyl]-allosyl(1→2)glc	H	H	OH
Chryseriol (12)	H	H	OH	H	OMe	OH
Chryseriol 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl(1→2)glucoside (13)	H	H	O-[6'''-O-acetyl]-allosyl(1→2)glc	H	OMe	OH
Hypolaetin (14)	H	H	OH	OH	OH	OH
Hypolaetin 7-O-allosyl(1→2)glucoside (15)	H	H	O-allosyl 1→2)glc	OH	OH	OH
Hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (16)	H	H	O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glc	OH	OH	OH
Hypolaetin 7-O-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (17)	H	H	O-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glc	OH	OH	OH
Hypolaetin-7-O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside]	H	H	O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glc]	OH	OH	OH

(18)						
Isoscutellarein 7-trans p-coumarate (19)	H	H	trans p-coumarate	OH	H	OH
Isoscutellarein 7-O-allosyl(1→2)glucoside (20)	H	H	O-allosyl(1→2)glc	OH	H	OH
Isoscutellarein-7-O-[2''',6'''-O-diacetyl]-allosyl(1→2)glucoside (21)	H	H	O-[2''',6'''-O-diacetyl]-allosyl(1→2)glc	OH	H	OH
Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (22)	H	H	O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glc]	OH	H	OH
Isoscutellarein 7-O-[β-D-allopyranosyl-(1→2)-6''-O-acetyl-β -D-glucopyranoside] (23)	H	H	O-[β-D-allopyranosyl-(1→2)-6''-O-acetyl-β -D-glc]	OH	H	OH
Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (24)	H	H	O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glc	OH	H	OH
Isoscutellarein (25)	H	H	OH	OH	H	OH
Luteolin (26)	H	H	OH	H	OH	OH
Luteolin-7-O-glucoside (27)	H	H	O-glc	H	OH	OH
Luteolin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl(1→2)glucoside (28)	H	H	O-[6'''-O-acetyl]-allosyl(1→2)glc	H	OH	OH
Luteolin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (29)	H	H	O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glc	H	OH	OH
Luteolin 7-O-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (30)	H	H	O-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glc	H	OH	OH
4'-O-methyl-isoscutellarein 7-O-allosyl(1→2)glucoside (31)	H	H	O-allosyl(1→2)glc	OH	H	OMe
4'-O-methyl-isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (32)	H	H	O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glc	OH	H	OMe
4'-O-methyl-isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (33)	H	H	O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glc]	OH	H	OMe
4'-O-methyl-isoscutellarein 7-O-[β-D-allopyranosyl-(1→2)-6''-O-acetyl-β -D-glucopyranoside] (34)	H	H	O-[β-D-allopyranosyl-(1→2)-6''-O-acetyl-β -D-glc]	OH	H	OMe
3'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl(1→2)glucoside (35)	H	H	O-[6'''-O-acetyl]-allosyl(1→2)glc	OH	OMe	OH
4'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (36)	H	H	O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glc	OH	OH	OMe
3'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (37)	H	H	O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glc	OH	OMe	OH
4'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-	H	H	O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glc]	OH	OH	OMe

glucopyranoside] (38)						
3'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (39)	H	H	O-[6'''-O-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glc	OH	OH	OMe
4'-O-methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (40)	H	H	O-[6'''-O-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glc]	OH	OH	OMe
Diosmetin (43)	H	H	OH	H	OH	OCH ₃
R7=OH						
Myricetin (49)	H	H	OH	H	OH	OH



Πίνακας 1.5.1.γ: Δομές διυδροφλαβονών	
Naringenin (41)	R= H
Naringin (42)	R= O-[α-L-rhamnosyl-(1→2)-β-D-glc]

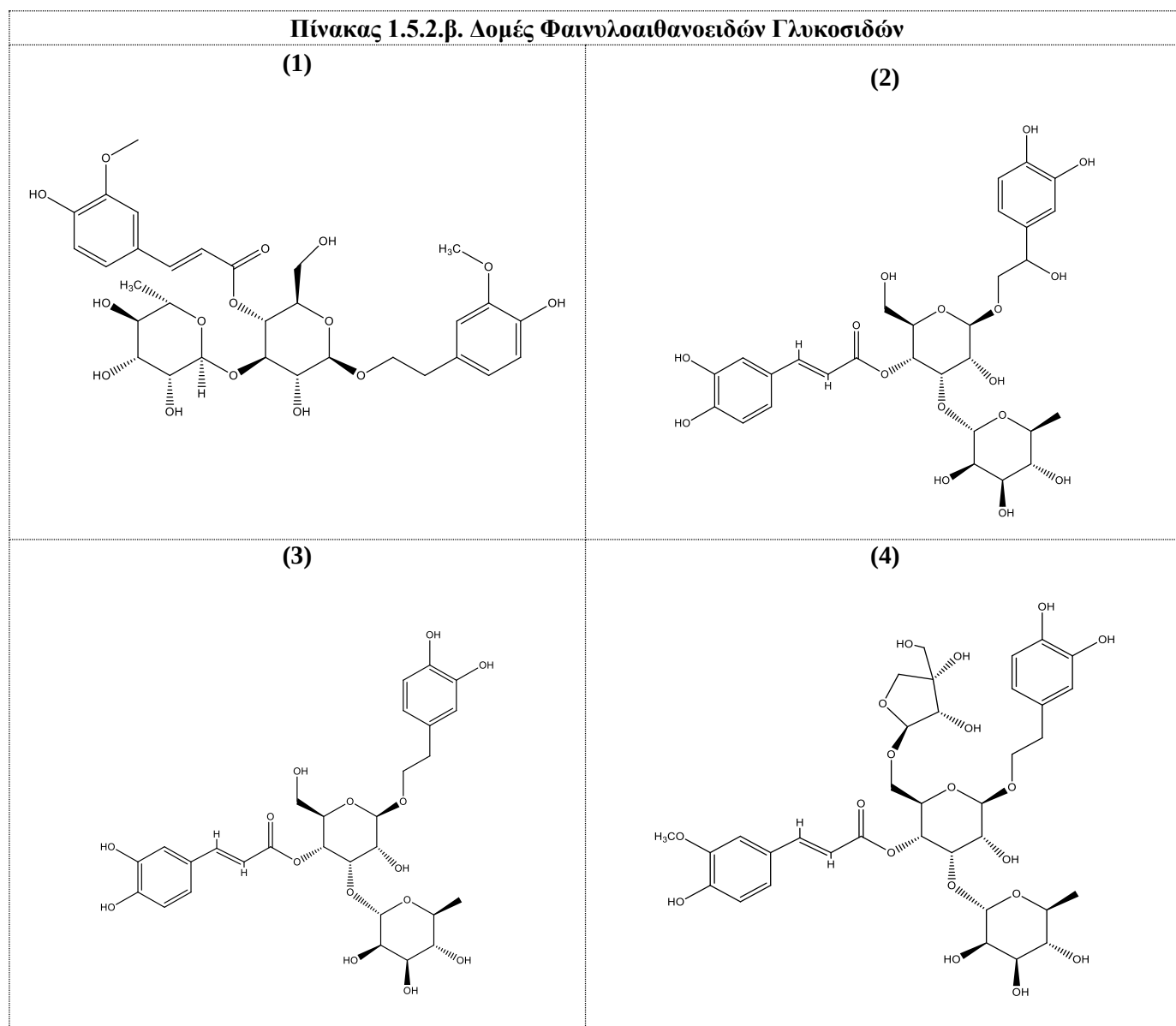


Πίνακας 1.5.1.δ: Δομές φλαβονολών			
	R ₁	R ₂	R ₃
Quercetin (44)	H	OH	H
Kaempferol (45)	H	H	H
Kaempferol-3-O-rutinoside (46)	-rutinoside	H	H
Kaempferol-3-O-glucoside (47)	-glc	H	H
Morin (48)	H	H	OH

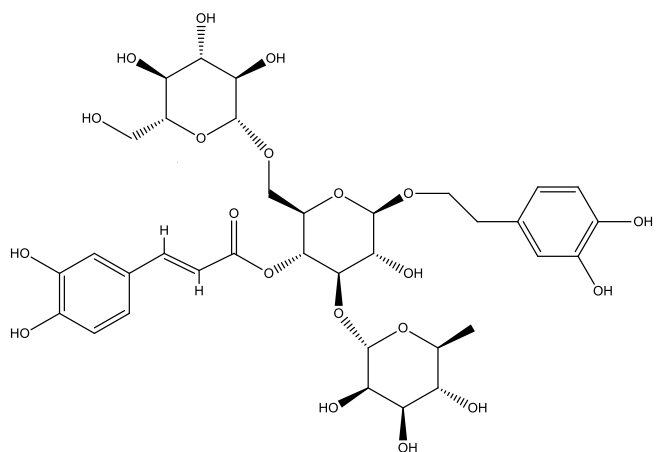
Πίνακας 1.5.2.α: Φαινυλοαιθανοειδείς Γλυκοσίδες στο γένος <i>Sideritis</i>, υπογένος <i>Sideritis</i>, section <i>Empedoclia</i>		
Φυτικό είδος	Συστατικά	Βιβλιογραφία
<i>S. clandestina</i> Bory & Chaub.	Martynoside (1) β-Hydroxy-verbascoside (2)	Vasilopoulou et al., 2013
<i>S. perfoliata</i> L.	Acteoside (3) Allysonoside (4) Echinacoside (5) Forsythoside A (6) Lavandulifolioside (7) Leucosceptoside A (8) Martynoside (1) Samioside (9)	Ezer et al., 1992 Gonzalez-Burgos et al., 2011 Petreska et al., 2011
<i>S. perfoliata</i> L.subsp. <i>perfoliata</i>	Acteoside (3) Leucosceptoside A (8) Lavandulifolioside (7) Martynoside (1)	Charami et al., 2008 Gonzalez-Burgos et al., 2011
<i>S. raeseri</i> Boiss. & Heldr.	Echinacoside (5) Lavandulifolioside (7) Verbascoside (3) Forsythoside A (6) Isoverbascoside (10) Samioside (9) Allysonoside (4) Leucoseptoside A (8) Jonaside A1 (11) Campneoside II (12) Martynoside (1)	Koleva et al., 2003 Pljevljakušić et al., 2011 Petreska et al., 2011a Petreska et al., 2011b Mencovic et al., 2013 Stanoeva et al., 2015 Romanucci et al., 2017
<i>S. scardica</i> Griseb.	Echinacoside (5) Lavandulifolioside (7) Verbascoside (3) Forsythoside A (6) Forsythoside B (13) Isoverbascoside (10) Samioside (9) Martynoside (1) Allysonoside (4) leucoseptoside A (8) Isoleucoseptoside (14) Jonaside A1 (11)	Koleva et al., 2003 Tadic et al., 2008 Petreska et al., 2011a Petreska et al., 2011b Tsibranska et al., 2011 Stanoeva et al., 2012 Karapandzova et al., 2013 Mencovic et al., 2013 Danesi et al., 2013 Todorova et al., 2014 Stanoeva et al., 2015
<i>S. syriaca</i> L.subsp. <i>syriaca</i>	Verbascoside (3) Lavandulifolioside (7) Martynoside (1) Allysonoside (4) Echinacoside (5) Samioside (9)	Koleva et al., 2003 Petreska et al., 2011a Tsibranska et al., 2011 Goulas et al., 2014

	Leucoseptoside A (8) Forsythoside A (6) Jonaside A1 (11) Isoverbascoside (10)	Stanoeva et al., 2015
<i>S. euboaea</i> Heldr.	Acteoside (3) Martynoside (1)	Dontas et al., 2011
<i>S. montana</i> L.	Acteoside (3)	Tóth et al., 2017 Bilgin et al., 2018
<i>S. lanata</i> L.	Verbascoside (3) Allysonoside (4)	Stanoeva et al., 2015

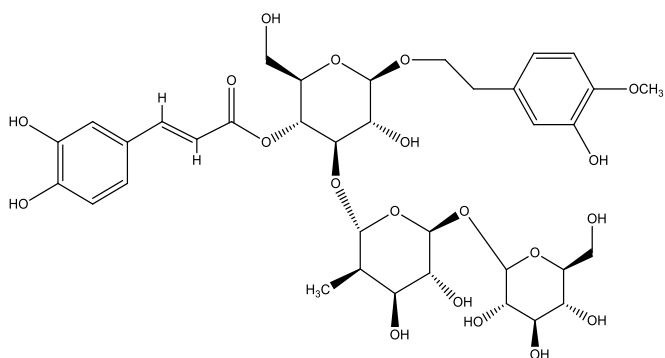
Πίνακας 1.5.2.β. Δομές Φαινυλοαιθανοειδών Γλυκοσιδών



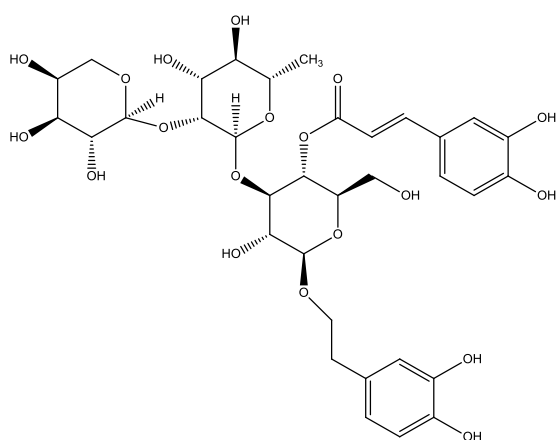
(5)



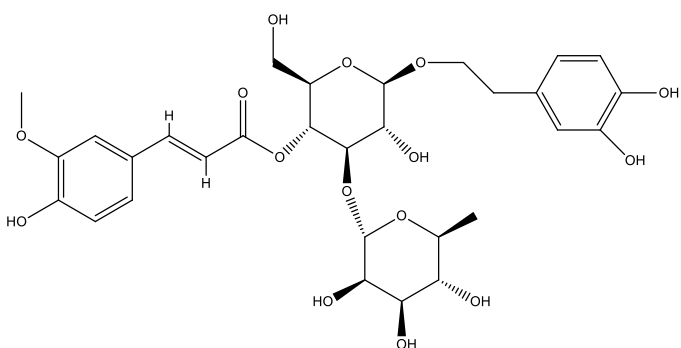
(6)



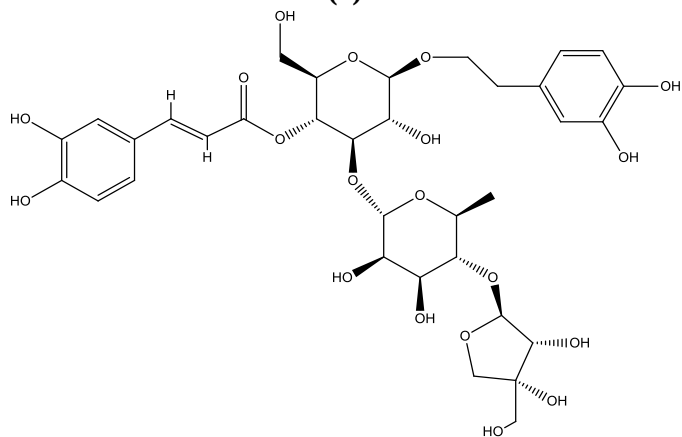
(7)



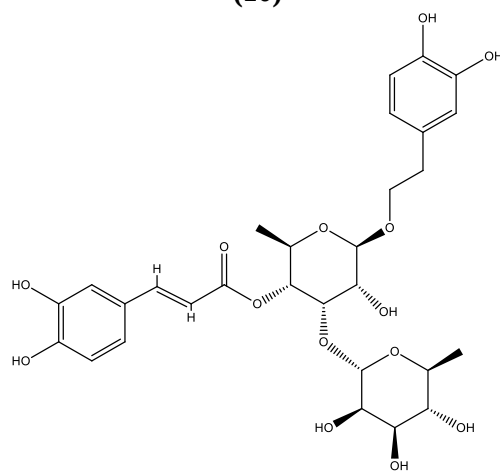
(8)

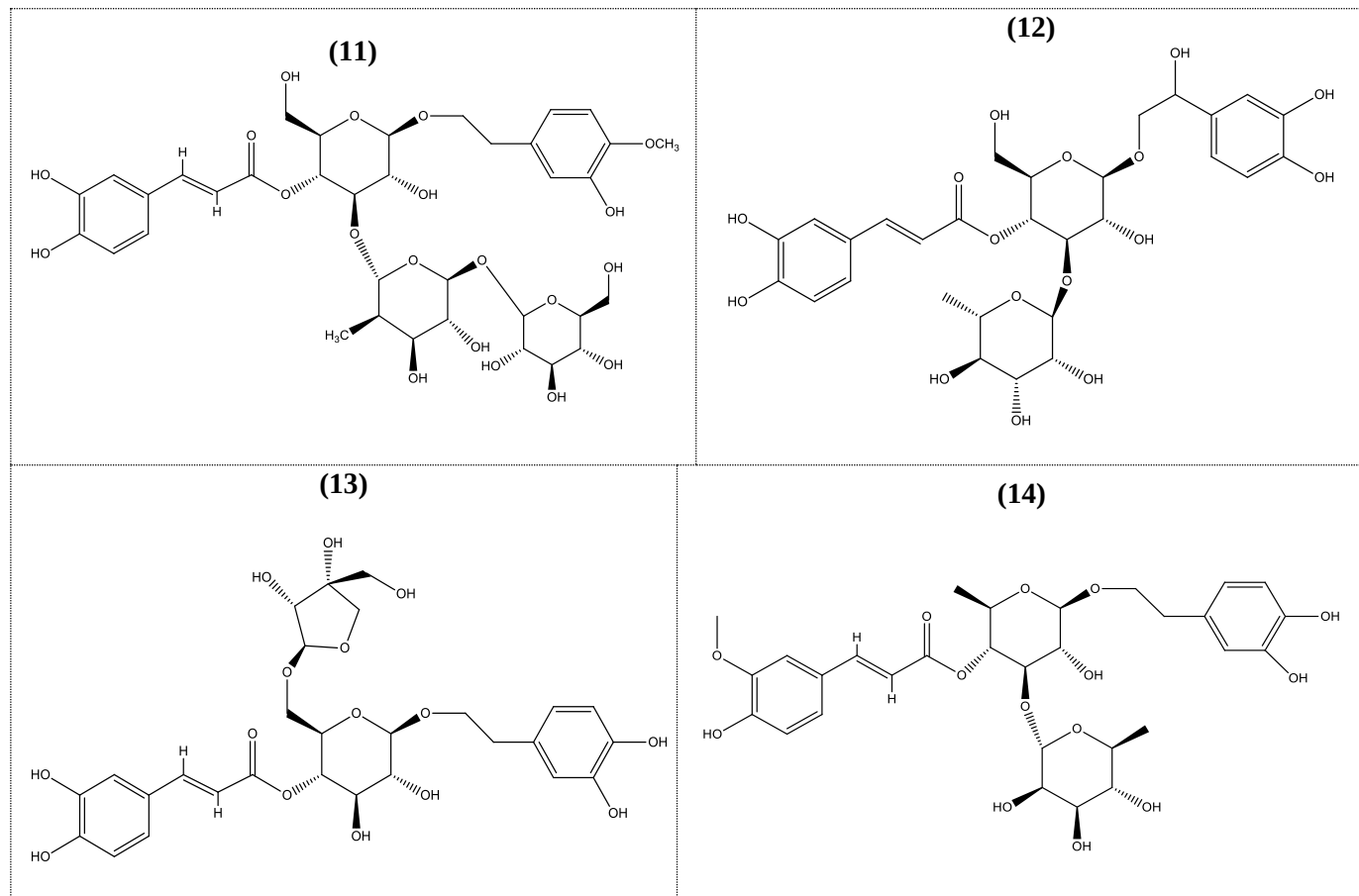


(9)



(10)

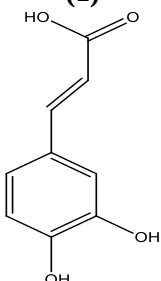
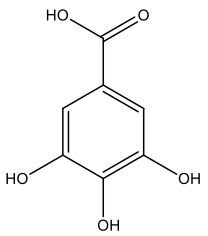
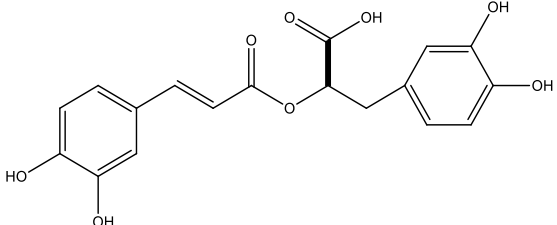
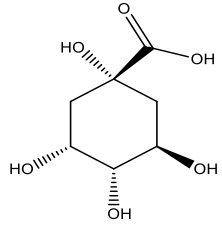
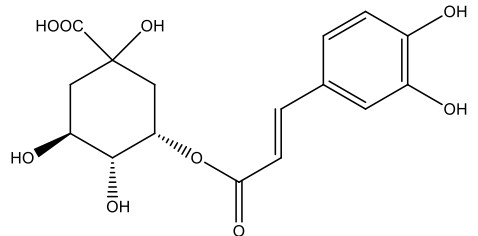
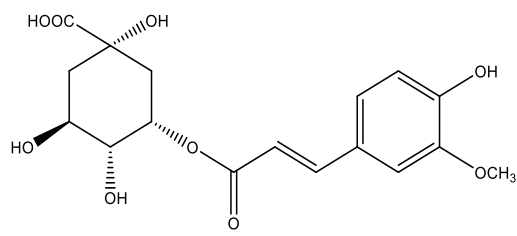
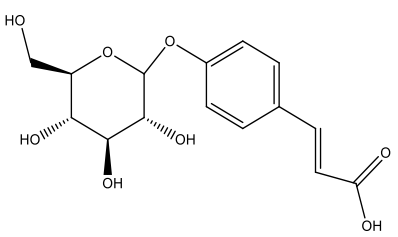
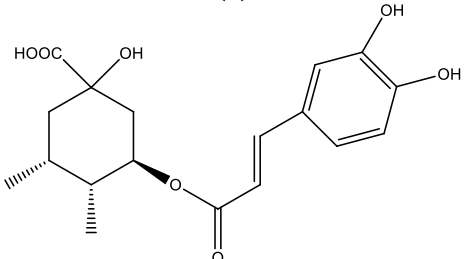
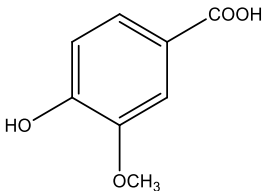


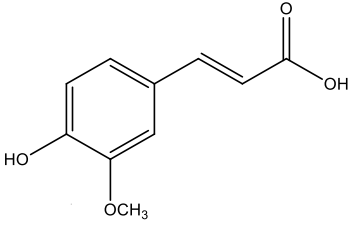
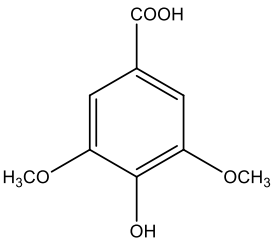
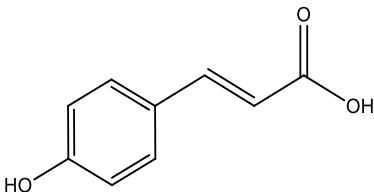
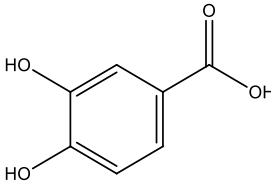
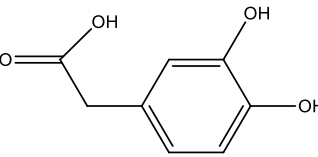
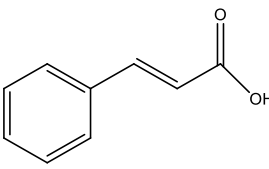
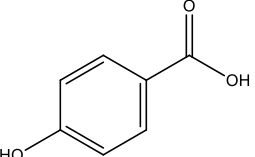
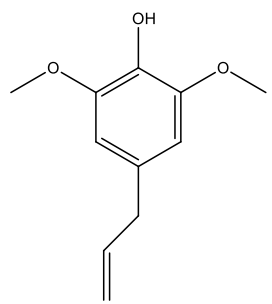
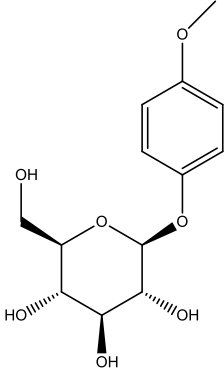
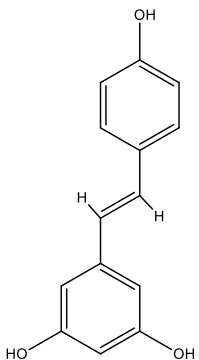


Πίνακας 1.5.3.α. Φαινολικά παράγωγα στο γένος <i>Sideritis</i>, υπογένος <i>Sideritis</i>, section <i>Empedoclia</i>		
Φυτικό είδος	Συστατικά	Βιβλιογραφία
<i>S. albiflora</i> Hub.-Mor.	Caffeic acid (1) Gallic acid (2) Rosmarinic acid (3)	Askun et al., 2009
<i>S. clandestina</i> Bory&Chaub.	Quinic acid (4)	Vasilopoulou et al., 2011
<i>S. perfoliata</i> L.	5-caffeoylquinic acid (5) Feruloylquinic acid (6) P-coumaric acid 4-O-glucoside (7)	Petreska et al., 2011a
<i>S. perfoliata</i> subsp. <i>perfoliata</i>	Caffeic acid (1)	Charami et al., 2008
<i>S. raeseri</i> (Boiss. & Heldr.)	5-caffeoylquinic acid (5) Feruloylquinic acid (6) P-coumaric 4-O-glucoside (7) Gallic acid (2) Chlorogenic acid (8)	Pljevljakušić et al., 2010 Petreska et al., 2011a Petreska et al., 2011b Mencovic et al., 2013 Stanoeva et al., 2015 Romanucci et al., 2017
<i>S. scardica</i> Griseb.	5-caffeoylquinic acid (5) Feruloylquinic acid (6) Vanillic acid (9) Ferulic acid (10) Caffeic acid (1) Syringic acid (11) p-coumaric acid (12) Chlorogenic acid (8) Protocatechuic acid (13) p-coumaric 4-O-glucoside (7)	Koleva et al., 2003 Petreska et al., 2011a Petreska et al., 2011b Tsibranska et al., 2011 Tadic et al., 2012 Stanoeva et al., 2012 Danesi et al., 2013 Karapandzova et al., 2013 Mencovic et al., 2013 Todorova et al., 2014 Stanoeva et al., 2015
<i>S. syriaca</i> L.subsp. <i>syriaca</i>	Chlorogenic acid (8) 5-caffeoylquinic acid (5) Feruloylquinic acid (6) Ferulic acid (10) Vanillic acid (9) Syringic acid (11) Homovanillic acid (14) P-coumaric acid (12) Trans-cinnamic acid (15) p-hydroxy benzoic acid (16) p-coumaric acid 4-O-glucoside (7)	Koleva et al., 2003 Fiamegos et al., 2004 Armata et al., 2008 Petreska et al., 2011a Tsibranska et al., 2011 Goulas et al., 2013 Stanoeva et al., 2015
<i>S. euboea</i> Heldr.	Chlorogenic acid (8)	Kassi et al., 2013
<i>S. montana</i> L.	Caffeic acid (1)	Tóth et al., 2017

	Ferulic acid (10) Rosmarinic acid (3) 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol-glucoside(17)	Bilgin et al., 2018
<i>S. montana</i> L. subsp. <i>montana</i>	Chlorogenic acid (8) Methyl arbutin (18) Resveratrol (19)	Emre et al., 2011 Tóth et al., 2017
<i>S. lanata</i> L.	5-caffeoylquinic acid (5)	Stanoeva et al., 2015

Πίνακας 1.5.3.β. Δομές Φαινολικών παραγώγων

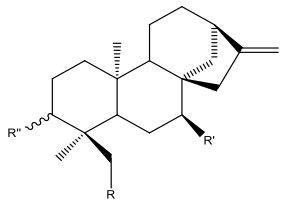
(1) 	(2) 	(3) 
(4) 	(5) 	(6) 
(7) 	(8) 	(9) 

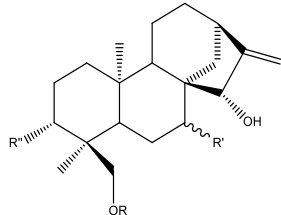
(10) 	(11) 	(12) 	
(13) 	(14) 	(15) 	(16) 
(17) 	(18) 	(19) 	

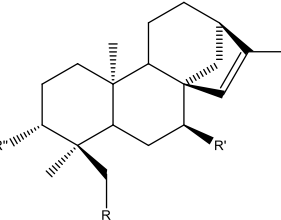
Πίνακας 1.5.4.α: Διτερπένια στο γένος <i>Sideritis</i> , υπογένος <i>Sideritis</i> , section <i>Empedoclia</i>		
Φυτικό είδος	Συστατικά	Βιβλιογραφία
<i>S. clandestina</i> Bory & Chaub.	Epoxyisolinearol (1) Isofoliol (2) Isolinearol (3) Isosidol (4) Sideridiol (5) Siderol (7) Sideroxol (8)	Venturella et al., 1975 Piozzi et al., 2006 Fraga., 2012
<i>S. euboea</i> Heldr.	Epoxysiderol (9) Eubol (10) Eubotriol (11) Isofoliol (2) Isolinearol (3) Sideridiol (5)	Venturella et al., 1977 Piozzi et al., 2006 Fraga, 2012

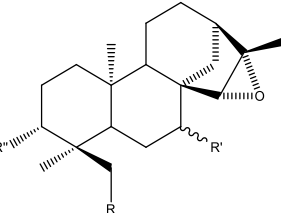
	Siderol (7) Sideroxol (8)	
<i>S. montana</i> L.	9 α ,13 α -epi-dioxyabiet-8(14)-en-18-ol (12) Pomiferin E (13) Sideritin A (14) Sideritin B (15) Siderol (7)	Taskova et al., 1997 Tóth et al., 2017
<i>S. perfoliata</i> L.	ent-2 α -hydroxy-13-epi-manoyl oxide (17) Siderol (7) Sideridiol (5) Sideritriol (18)	Sezik et al., 1985 Bruno et al., 2005 Piozzi et al., 2006 Fraga., 2012
<i>S. perfoliata</i> L. subsp. <i>athoa</i>	7 α -epicandicandiol (19) Athonolone (20) ent-3 α ,18-dihydroxy-kaur-16-ene (21) ent-3 β ,7 α -dihydroxykaur-16-ene (22) ent-3 β -hydroxy-kaur-16-ene (23) Foliol (25) Linearol (26) Sidol (27)	Topçu et al., 1999 Kilik et al., 2003 Piozzi et al., 2006 Halfon et al., 2011 Fraga., 2012
<i>S. raeseri</i> Boiss. & Heldr.	Epoxyisolinearol (1) Epoxyisosidol (28) Epoxysiderol (9) Sideridiol (5) Siderol (7) Sideroxol (8) Vierol (29)	Taskova et al., 1997 Piozzi et al., 2006 Fraga., 2012
<i>S. scardica</i> Griseb.	18-acetyl-leucanthol (30) Epoxysiderol (9) Eubol (10) Isolinearol (3) Sideridiol (5) Siderol (7) Sideroxol (8)	Venturella et al., 1979 Taskova et al., 1997 Piozzi et al., 2006 Fraga., 2012 Todorova et al., 2014
<i>S. sipylea</i> Boiss.	7-epicandicandiol (19) ent-7 α , 18-diacetoxykaur-16-ene (24) Epoxyisolinearol (1) Isolinearol (3) Isosidol (4) Linearol (26) Sideridiol (5) Siderol (7)	Hokelek et al., 2001 Topçu et al., 2002 Kilik et al., 2003 Logoglou et al., 2006 Piozii et al., 2006 Fraga., 2012

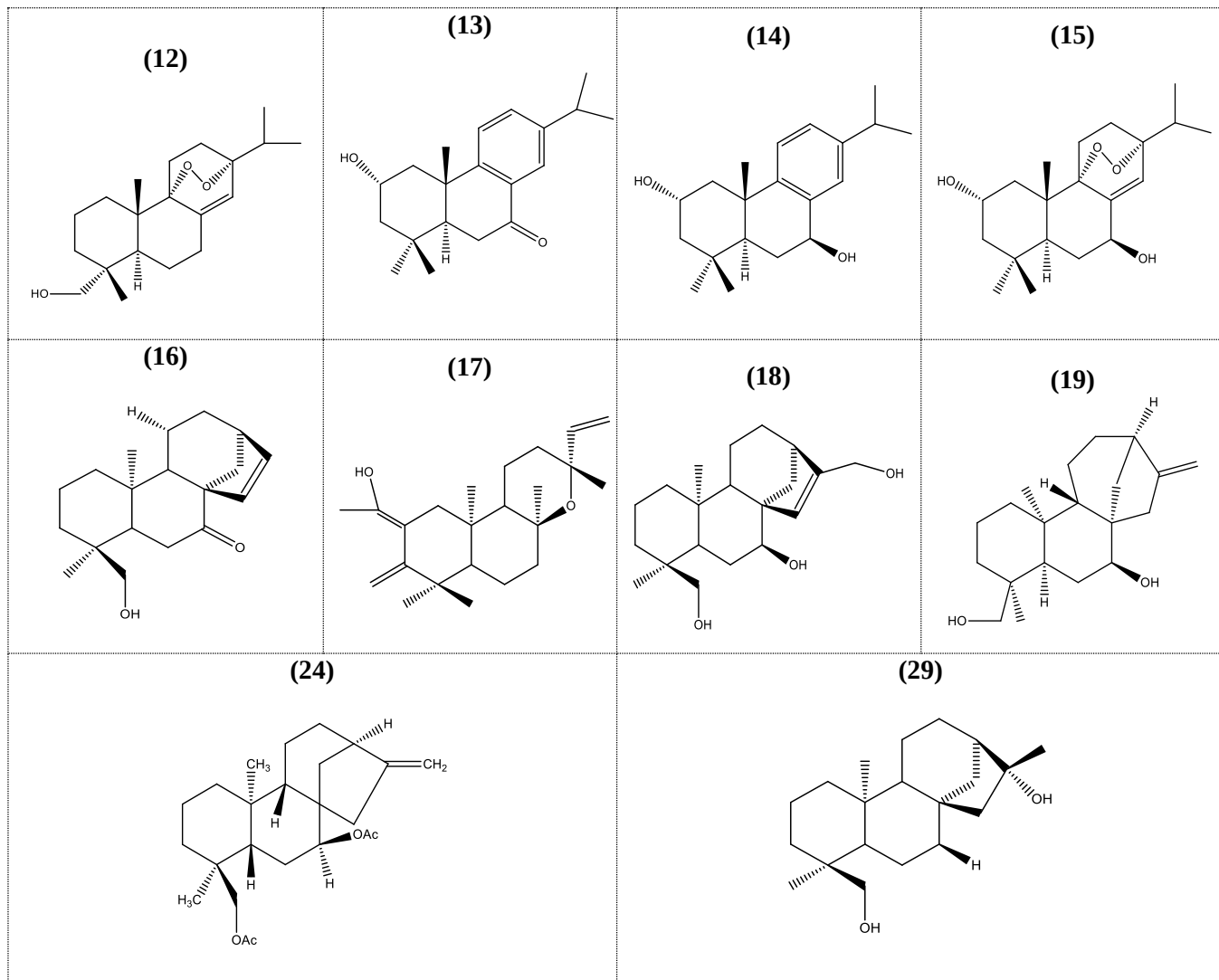
<i>S. syriaca</i> L.	Epoxysiderol (9) Sideridiol (5) Siderol (7) Siderone (16) Sideroxol (8) Ucriol (6)	Venturella et al., 1983a Venturella et al., 1983b Piozzi et al., 2006 Fraga., 2012
----------------------	---	---

		R	R'	R''
	Foliol (25)	OH	OH	α -OH
	Sidol (27)	OH	OH	α -OAc
	Linearol (26)	OAc	OH	α -OH
	ent-3 β -hydroxy-kaur-16-ene (23)	H	H	α -OH
	ent-3 β ,7 α -dihydroxy-kaur-16-ene (22)	H	OH	α -OH
	ent-3 α ,18-dihydroxy-kaur-16-ene (21)	OH	H	β -OH

		R	R'	R''
	Eubol (10)	H	β -OH	H
	Eubotriol (11)	H	β -OAc	H
	18-acetyl-leucanthol (30)	Ac	β -OAc	OH

		R	R'	R''
	Sideridiol (5)	OH	OH	H
	Siderol (7)	OH	OAc	H
	Isofoliol (2)	OH	OH	OH
	Isosidol (4)	OH	OH	OAc
	Isolinearol (3)	OAc	β -OH	OH

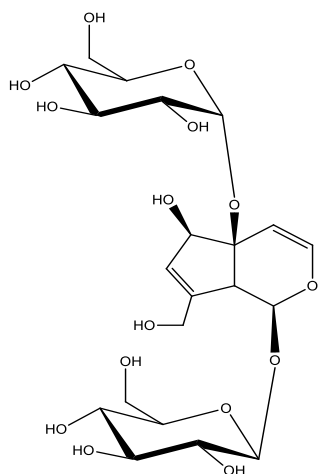
		R	R'	R''
	Ucriol (6)	OH	β -OH	H
	Sideroxol (8)	OH	α -OH	H
	Epoxysiderol (9)	OH	β -OAc	H
	Epoxyisidol (28)	OH	β -OH	OAc
	Epoxyisolinearol (1)	OAc	β -OH	OH



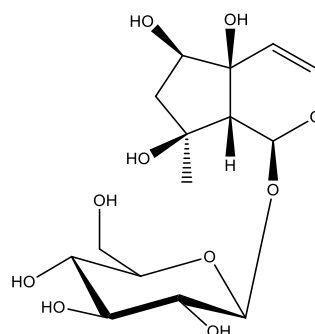
Πίνακας 1.5.5.α: Ιριδοειδή στο γένος <i>Sideritis</i>, υπογένος <i>Sideritis</i>, section <i>Empedoclia</i>		
<i>S. clandestina</i> (Boiss. & Heldr.) Baden subsp. <i>peloponnesiaca</i>	Melittoside (1)	Vasilopoulou et al., 2013
<i>S. euboea</i> Heldr.	Harpagide (2) Melittoside (1)	Kooiman et al., 1972
<i>S. lanata</i> L.	10-O-(E)-p-coumaroyl-melittoside (3)	Alipieva et al. 2008 Gonzalez-Burgos., 2011
<i>S. montana</i> L.	Ajugol (4) Ajugoside (5) Melittoside (1)	Kooiman et al., 1972 Koleva et al., 1997 Koleva et al., 2003 Tóth et al., 2017
<i>S. montana</i> L. subsp. <i>montana</i>	Harpagide (2) 8-O-acetyl-harpagide (6) 5-allosyloxy-aucubin (7) Melittoside (1) 8-epi-loganic acid (8)	Venditti et al., 2016a
<i>S. perfoliata</i> L. subsp. <i>perfoliata</i>	Ajugoside (5)	Charami et al., 2008
<i>S. romana</i> L.	Ajugoside (5) Harpagide (2) Bartsioside (9) 6-deoxy-harpagide (10)	Venditti et al., 2016e
<i>S. syriaca</i> L.	Harpagide (2) Melittoside (1) Ajugol (4) Ajugoside (5)	Kooiman et al., 1972 Koleva et al., 1997 Koleva et al., 2003
<i>S. scardica</i> Griseb.	Ajugol (4) Ajugoside (5) Melittoside (1)	Koleva et al., 1997 Koleva et al., 2003

Πίνακας 1.5.5.β: Δομές ιριδοειδών

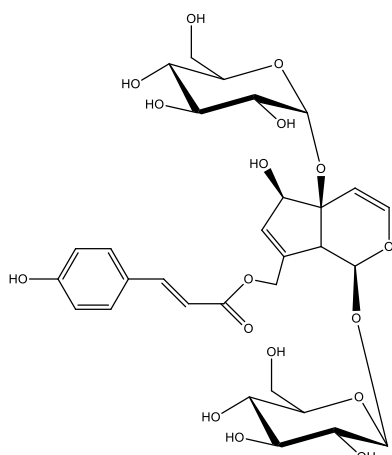
(1)



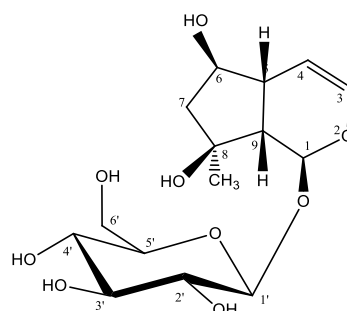
(2)



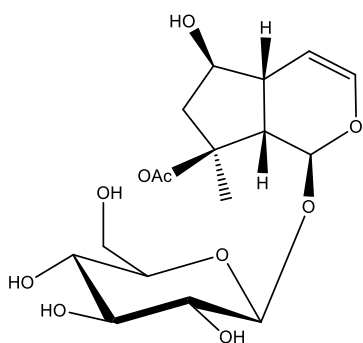
(3)



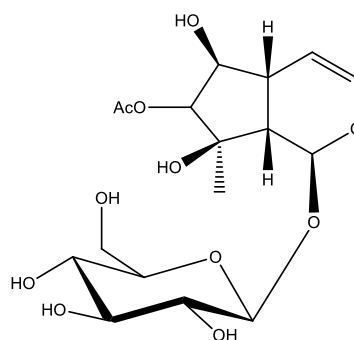
(4)



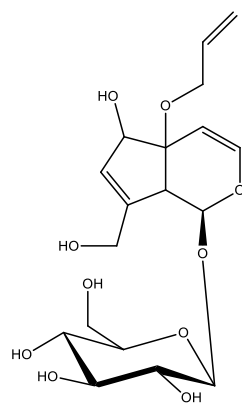
(5)



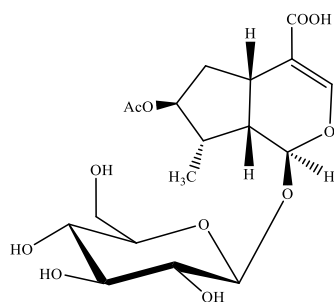
(6)



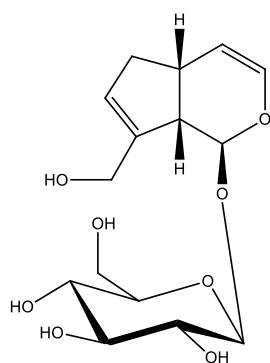
(7)



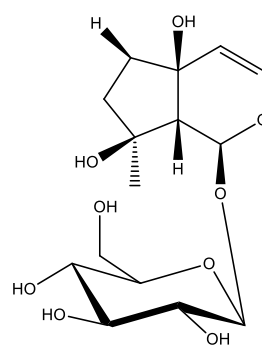
(8)



(9)



(10)



A.6. Αιθέρια έλαια

<i>S. raeseri</i> subsp. <i>raeseri</i> Boiss. & Heldr. (Koedam, 1986)			
Συστατικά	Ποσοστό (%)	Συστατικά	Ποσοστό (%)
tricyclene	0.05	γ-terpinene	0.45
α-thujene	0.15	trans-sabinene hydrate	t
α-pinene	16.50	terpinolene	t
camphene	0.05	linalool	1.68
isobutylbenzene	0.08	cis-sabinene hydrate	0.90
sabinene	t	sabinol	2.13
2-methyl-2-hepten-6-one	0.11	trans-pinocarveol	0.55
β-pinene	20.61	pinocarpone	1.00
2-pentylfuran	t	borneol	0.28
myrcene	0.33	naphthalene	0.18
1-octen-3-ol	t	terpinene-4-ol	0.25
α-phellandrene	0.45	myrtenal	3.49
α-terpinene	0.90	carvone	0.71
1,8-cineol	t	bornyl acetate	0.21
p-cymene	3.37	α-copaene	t
β-phellandrene	0.25	β-elemene	-
limonene	6.73	damascenone	0.13
cis-β-ocimene	0.20	α-terpineol	0.30
trans-β-ocimene	t	β-bisabolene	0.28
β-copaene	0.80	α-muurolene	t
β-bourbonene	t	β-ionone	0.09
β-caryophyllene	6.52	γ-cadinene	t
allo-aromadendrene	0.15	calamenene	3.70
α-humulene	9.91	δ-cadinene	1.30
germacrene-D	5.52	calacorene	2.13
ledol	1.21	α-cadinol	3.55

<i>S. cretica</i> Boiss.= <i>S. syriaca</i> L. (Komaitis et al., 1985)			
Συστατικά	Ποσοστό (%)	Συστατικά	Ποσοστό (%)
limonene	0.016	δ-cadinene	2.426
β-phellandrene	0.039	ar-curcumene	3.285
γ-terpinene	0.012	anethol	0.075
p-cymene	0.073	damascenone	0.086
hexanol	0.012	calemene	1.363
nonanal	0.006	calacorene	0.407
1-octen-3-ol	0.347	hexenyl benzoate	0.536
α-copaene	0.543	γ-decalactone	1.009
linalool	0.352	drimenol	0.918
octanol	0.212	thymol	2.672
1-terpinen-4-ol	0.024	carvacrol	6.213
caryophyllene	4.581	diethyl phthalate	1.559
pulegone	0.716	benzyl benzoate	1.436
β-farnesene	1.426	carvone	0.621
terpineol	0.820	borneol	0.731
trimethyl-dihydronaphthalene	0.626	naphthalene	0.810
zingiberene	0.690		

<i>S. perfoliata</i> L. subsp. <i>athoa</i> (Özek and Baser, 1993)					
Συστατικά	Ποσοστό (%)	Συστατικά	Ποσοστό (%)	Συστατικά	Ποσοστό (%)
α-pinene	6.47	(E)-2-hexenal	0.17	1-octen-3-ol	0.10
camphene	0.09	5-methyl-3-heptanone	0.02	α-copaene	0.29
β-pinene	12.34	p-cymene	0.08	camphor	0.02
Sabinene	0.28	6-methyl-5-heptan-2-one	0.01	β-bourbonene	0.15
δ-3-carene	0.32	3-hexanol	0.01	linalool	0.40
Myrcene	36.09	6-methyl-3-heptanol	0.02	octanol	0.03
limonene	1.03	nonanal	0.23	isopulegol	0.03
1,8-cineole	0.33	perillene	0.04	cedr-8-ene	0.03
bornyl-acetate	0.10	α-terpineol	4.09	p-cymen-8-ol	0.03
α-bergamotene	0.19	isoborneol	4.41	nerolidol	0.04
β-caryophyllene	0.28	germacrene D	1.81	spathulenol	1.05
terpinene-4-ol	0.01	ar-cucumene	6.52	nonanoic acid	0.14
acoradiene	4.12	calamenene	0.43	thymol	0.14

<i>S. perfoliata</i> L. (Ezer et al., 1996)			
Συστατικά	Ποσοστό (%)	Συστατικά	Ποσοστό (%)
α-thujene	1.0	linalool	1.1
α-pinene	12.1	cis-sabinene hydrate	0.1
camphene	0.3	pinocarvone	0.2
β-pinene	8.7	terpinen-4-ol	1.9
sabinene	6.6	myrtenal	0.2
myrcene	4.5	trans-pinocarveol	0.3
α-phellandrene	1.4	α-terpineol	0.8
a-terpinene	3.3	carvone	0.3
limonene	22.4	p-cymen-8-ol	0.3
cis-ocimene	12.3	thymol	0.1
trans-ocimene	0.2	cuparene	0.1
γ-terpinene	1.4	calamenene	0.2
p-cymene	2.1	δ-cadinol	0.5
terpinolene	4.9	β-caryophyllene oxide	1.3
α,p-dimethylstyrene	0.1	cubenol	0.3
nonanal	0.2	6-methyl-5-hepten-2-one	0.1
1-octen-3-ol	0.2	3-octanol	0.1

<i>S. syriaca</i> L. (Laer et al., 1996)			
Συστατικά	Ποσοστό (%)	Συστατικά	Ποσοστό (%)
α-pinene	19.5	α-copaene	<1
β-pinene	5.3	β-bourbonene	<0.5
δ-3-carene	0.5	β-caryophyllene	4.8
p-cymene	2.2	α-humulene	<0.5
limonene	1.1	germacrene-D	3.0
γ-terpinene	<0.5	ar-curcumene	1.6
linalool	1	palmitic acid	0.1
naphthalene	<0.5	β-bisabolene	0.5
carvone	1.5	γ-cadinene	<1
thymol	7.2	β-caryophyllene oxide	5.1
carvacrol	11.9	α-bisabolol	1.7

<i>S. scardica</i> Griseb. (Baser & Kirimer, 1997)					
Συστατικά	Ποσοστό (%)	Συστατικά	Ποσοστό (%)	Συστατικά	Ποσοστό (%)
2-ethylfuran	0.04	1-octen-3-ol	6.36	β-bisabonene	0.45
α-pinene	7.26	heptanal	0.03	geranial	0.05
α-thujene	0.12	trans sabinene hydrate	0.02	bicyclo germacrene	2.70
2,5-diethyl-tetrahydrofuran	0.02	menthone	0.09	naphthalene	0.10
Camphene	0.09	α-copaene	0.32	δ-cadinene	0.60
Hexanal	0.14	β-bourbonene	0.16	γ-cadinene	0.05
β-pinene	17.91	camphor	0.21	cuminaldehyde	0.02
Sabinene	0.83	benzaldehyde	0.18	myrtenol	0.23
Myrcene	0.49	(E)-2-nonenal	0.15	(E,E)-2,4-decadial	0.07
α-phellandrene	0.01	linalool	0.54	β-damascenone	0.21
α-terpinene	0.06	octanol	0.89	(E)-anethole	0.08
Limonene	1.60	(E, E)-3,5-octadien-2-one	0.03	calemenene	0.02
1,8-cineole	0.34	(E, Z)-2,6-nonadienal	0.07	geraniol	0.05
β-phellandrene	0.51	β-elemene	0.08	(E)-geranylacetone	0.28
(E)-2-hexanal	0.34	epidicyclo sesqui phellandrene	0.04	hexanoic acid	0.03
Amylfuran	0.20	6-methyl-3,5-heptadien-2-one	0.04	2-phenylethyl alcohol	0.05
(Z)-β-ocimene	0.03	β-caryophyllene	5.86	β-ionone	0.19
γ-terpinene	0.27	terpinene-4-ol	0.30	(Z)-methyl cinnamate	0.30
p-cumene	0.50	methyl carvacrol	0.09	caryophyllene oxide	1.00
terpinolene	0.18	cis-β-terpineol	0.03	trans-β-ionone-5,6-epoxide	0.09
Octanal	0.09	myrtanal	0.44	methyl eugenol	0.35
2,2,6-trimethylcyclohexanone	0.03	pulegone	0.92	(E)-nerolidol	0.03
6-methyl-5-hepten-2-one	0.04	trans-pinocarveol	0.39	octanoic acid	0.29
artemisia ketone	0.10	β-farnesene	2.74	viridiflorol	0.17
Hexanol	0.05	methyl chavicol	2.20	(E)-methyl cinnamate	0.74
(Z)-3-hexenol	0.04	trans-verbenol	0.20	hexahydro-farnesylacetone	0.60
6-methyl-3-heptanol	0.20	γ-murolene	0.12	spathulenol	0.61
Nonanal	0.60	α-terpineol	0.69	nonanoic acid	1.23
Fenchone	0.10	borneol	0.30	thymol	4.34
(E)-2-octenal	0.09	germacrene D	3.23	carvacrol	14.78
decanoic acid	0.50	farnesol isomer	0.02	kaur-15-ene	0.22

farnesylacetone	0.42	pentacosane	0.19	dodecanoic acid	0.33
-----------------	------	-------------	------	-----------------	------

(Todorova & Christov, 2000)					
Συστατικά	<i>S. syriaca</i> L.	<i>S. scardica</i> Griseb.	Συστατικά	<i>S. syriaca</i> L.	<i>S. scardica</i> Griseb.
α-pinene	18.2	1.4	β-caryophyllene	-	18.8
β-pinene	3.0	-	(Z)-β-farnesene	4.9	6.6
Myrcene	50.5	2.1	α-humulene	-	2.2
α-phellandrene	1.0	-	germacrene D	4.8	6.6
limonene	5.2	0.7	ar-curcumene	-	4.4
δ-elemene	1.5	0.8	bicyclogermacrene	3.3	4.5
α-copaene	0.9	1.7	δ-cadinene	1.5	3.5
α-bourbounene	-	0.7	nerolidol	-	12.1
β-elemene	-	0.5	elemol	-	5.8
β-cedrene	-	1.5	α-cadinol	-	5.2
Farnesol	3.4	4.3			

<i>S. raeseri</i> subsp. <i>attica</i> (Heldr.) Papan. & Kokkini (Tsakou, 2002)					
Συστατικά	Ποσοστό (%)	Συστατικά	Ποσοστό (%)	Συστατικά	Ποσοστό (%)
α-thujene	2.3	o-cymene	t	spathulenol	t
α-pinene	28.7	p-cymene	3.3	β-caryophyllene	8.6
camphene	t	β-phellandrene	5.8	α-humulene	t
Sabinene	t	(Z)-β-ocimene	1.6	(E)-β-farnesene	t
β-pinene	27.2	(E)-β-ocimene	t	ar-curcumene	t
Myrcene	1.7	γ-terpinene	2.3	germacrene D	2.7
α-phellandrene	3.5	terpinolene	t	β-curcumene	t
δ-3-carene	5.2	linalool	t	bicyclogermacrene	t
α-terpinene	5.6	nonanal	t	caryophyllene oxide	1.6
δ-cadinene	t	bornyl acetate	t		

t: traces

<i>S. syriaca</i> L. (Tirillini et al., 2001)		
Συστατικά	Ποσοστό (%) στα φύλλα	Ποσοστό (%) στα άνθη
camphene	0.1	0.1
1,8-cineole	0.1	0.1
nonanal	0.1	0.1
pentadecane	0.2	t
propyl heptanoate	-	0.1
benzaldehyde	t	0.1
linalool	-	0.4
octanol	0.4	0.2
trans- α -bergamotene	0.2	0.3
β -caryophyllene	6.4	7.3
(E)- β -farnesene	0.3	0.6
(E)-2-decanal	0.1	0.7
nonanol	0.1	0.2
α -farnesene	0.7	1.3
γ -curcumene	0.6	0.1
γ -cadinene	0.5	0.3
(Z)- α -bisabolene	2.9	6.0
β -himachalene	0.1	0.1
(E)- β -damascenone	0.9	0.2
benzyl isovalerate	0.1	0.4
isoamyl benzoate	0.3	0.3
amyl benzoate	-	0.5
(E)- β -ionone	0.2	0.1
eicosane	t	1.1
caryophyllene oxide	4.0	1.0
pentadecanal	2.0	1.2
(E)-nerolidol	1.3	0.1
octanoic acid	1.2	0.6
heneicosane	1.7	0.9
hexahydrofarnesyl acetone	3.6	0.6
(Z)-3-hexenyl benzoate	1.0	0.7
rimuene	0.4	0.2
nonanoic acid	1.6	4.2
carvacrol	1.5	1.3
epi- α -bisabolol	14.5	25.7
sandaracopimara-8(14)-15-diene	1.3	3.6
tricosane	1.3	2.5
decanoic acid	0.7	0.4
kaur-15-ene	1.4	3.3
tetracosane	0.7	0.6
hexadecenal	0.8	0.6
pentacosane	0.6	2.4
dodecanoic acid	0.6	0.4
benzyl benzoate	7.5	17.7
tetradecanoic acid	4.2	1.9
nonacosane	2.6	1.7
hexadecanoic acid	31.1	7.8

t:traces

<i>S. syriaca</i> L. (Aligiannis et al., 2001)			
Συστατικά	Ποσοστό (%)	Συστατικά	Ποσοστό (%)
heptanal	0.17	eugenol	0.28
α -thujene	0.17	α -copaene	0.60
α -pinene	3.14	β -damascenone	0.30
benzaldehyde	0.12	β -elemene	0.28
sabinene	0.32	β -(E)-caryophyllene	8.47
β -pinene	1.97	aromadendrene	0.61
1-octen-3-ol	2.27	α -humulene	0.28
β -myrcene	0.60	β -(E)-farnesene	1.51
Octanol-3	0.13	α -acoradiene	0.58
α -phellandrene	1.24	α -amorphene	0.31
δ -3-carene	0.84	γ -muurolene	3.91
α -terpinene	0.94	ar-curcumene	1.13
p-cymene	1.02	bicyclogermacrene	5.29
β -phellandrene	6.84	α -muurolene	0.18
limonene	0.1	β -bisabolene	0.57
β -(Z)-ocimene	0.29	δ -cadinene	1.35
benzene acetaldehyde	0.15	dodecanoic acid	0.42
γ -terpinene	0.69	(+)-spathulenol	1.54
1-octanol	0.23	caryophyllene oxide	2.04
α -terpinolene	0.29	viridoflorol	0.35
linalool	1.21	isospathulenol	0.17
nonanal	0.53	α -cadinol	0.21
α -campholenal	0.11	α -bisabolol	0.29
pinacarvone	0.18	benzyl benzoate	0.33
borneol	0.25	manoyl oxide	0.24
α -terpineol	0.51	(E)-anethole	1.71
myrtenal	0.19	thymol	1.00
estragol	0.12	carvacrol	33.68
decanal	0.12	linarodin	0.28
cuminal	0.53	carvone	0.35

Aligiannis et al., 2001		
Συστατικά	<i>S. raeseri</i> subsp <i>raeseri</i> (Boiss. & Heldr.) (%)	<i>S. raeseri</i> subsp <i>attica</i> (Heldr.) Papan. & Kokkini (%)
heptanal	-	-
α -thujene	0.28	2.06
α -pinene	3.63	24.85
camphene	-	-
benzaldehyde	-	-
sabinene	1.01	1.31
β -pinene	9.06	17.99
1-octen-3-ol	1.01	0.31
β -myrcene	0.95	2.40
octanol-3	-	-
α -phellandrene	0.90	4.57
δ -3-carene	1.18	5.77
α -terpinene	0.89	5.84
o-cumene	0.25	0.18
p-cymene	2.78	2.46
β -phellandrene	6.06	7.60
limonene	a	a
1,8-cineole	0.56	0.31
β -(Z)-ocimene	0.61	2.13
benzene acetaldehyde	0.30	-
β -(E)-ocimene	0.64	0.44
γ -terpinene	0.99	2.92
1-octanol	-	-
α -terpinolene	0.95	0.85
linalool	3.18	1.31
nonanal	-	-
thujene	-	-
α -campholenal	0.56	-
pinocarveol	1.54	-
camphor	-	-
pinocarvone	1.34	-
borneol	-	-
naphthalene	3.83	-
α -terpineol	0.80	1.07
methyl salicylate	-	-
myrtenal	1.28	-
estragol	-	-
myrtenol	0.60	-
decanal	-	-
naphthalene 1,2,3,4- tetrahydro	0.43	-
pulegone	-	-
cuminal	0.28	-
carvone	0.22	-
nonanoic acid	1.25	-
bornyl acetate	-	0.23
(E)-anethole	-	-

thymol	-	-
carvacrol	0.85	-
linarodin	-	-
α -cubebene	-	-
eugenol	0.26	-
α -copaene	3.80	0.23
β -damascenone	0.88	-
β -burbonene	-	-
β -cubebene	-	-
β -elemene	-	-
1,2-dihydro naphthalene	0.68	-
α -curjunene	-	-
α -cedrene	0.36	-
(E)- β -caryophyllene	4.17	4.56
α -trans-bergamotene	-	-
aromadendrene	-	-
(Z)- β -farnesene	-	-
α -humulene	-	-
geranyl acetone	0.24	-
(E)- β -farnesene	1.67	1.23
α -acoradiene	1.20	0.25
(E)-9-epi-caryophyllene	-	-
γ -curcumene	-	1.67
γ -muurolene	-	-
germacrene D	-	-
ar-curcumene	6.14	0.47
β -ionone	0.36	-
Epi-bicyclosesquiphellandrene	-	-
bicyclogermacrene	3.27	4.02
α -zingiberene	-	-
α -muurolene	-	-
β -bisabolene	0.87	0.22
cis-calamene	-	-
δ -cadinene	4.83	0.39
cadina-1,4-diene	0.29	-
α -calacorene	0.50	-
nerolidol	-	-
dodecanoic acid	0.20	-
(Z)-hexanylbenzoate	-	-
spathulenol	2.19	0.66
caryophyllene oxide	2.57	0.58
virodoflorol	-	-
isospathulenol	-	-
α -cadinol	-	-
valeranone	-	-
α -bisabolol	1.25	-
benzyl benzoate	1.48	-
2-pentadecanone,6,10,14-trimethyl	0.45	-
2-heptadecanone	-	-
hexadecanoic acid	1.66	-
kaur-15-ene	-	-
manoyl oxide	-	-
α -amorphene	2.00	-

<i>S. perfoliata</i> L. (Kirimer et al., 2008)			
Συστατικά	Ποσοστό (%)	Συστατικά	Ποσοστό (%)
α-pinene	3,9	α-terpineol	0.1
α-thujene	1,2	α-zingiberene	tr
hexanal	tr	germacrene D	1.1
β-pinene	3.3	bicyclogermacrene	1.1
sabinene	18.5	cis-piperitol	tr
myrcene	2.2	(E, E)-α-farnesene	0.2
α-terpinene	0.1	Ar-curcumene	0.3
limonene	37.7	p-methyl acetophenone	0.1
β-phellandrene	8.7	trans-p-mentha-1(7),8-dien-2-ol	tr
(Z)-3-hexanal	tr	(E, E)-2,4-decadienal	tr
(Z)-β-ocimene	tr	(E)-β-damascenone	tr
γ-terpinene	0.2	trans-carveol	0.1
(E)-β-ocimene	0.1	p-cymen-8-ol	0.1
p-cumene	0.2	(E)-geranyl acetone	tr
terpinolene	0.1	cis-carveol	tr
trans-sabinene hydrate	0.2	cis-p-mentha_1(7)8-diene-2-ol	tr
bicycloelemene	0.1	epi-cubebol	0.1
α-copaene	tr	(E)-β-ionone	tr
decanal	0.1	isocaryophyllene oxide	tr
α-bourbonene	tr	caryophyllene oxide	0.4
β-bourbonene	0.6	p-mentha-1,4-dien-1β-ol	tr
linalool	0.1	hexahydrofarnesyl acetone	0.1
cis-sabinene hydrate	0.1	spathulenol	0.6
β-ylangene	0.1	β-bisabolol	0.1
trans-β-bergamotene	0.1	manoyl oxide	12.6
β-elemene	0.1	caryophyllenol II	0.7
β-caryophyllene	2.2	kaurer-16-ene	0.2
trans-p-mentha-2,8-dien-1-ol	0.1	cis-p-mentha-2,8-dien-1-ol	0.1
alloaromadendrene	0.1		

tr:traces

(Konstadinova et al., 2007)				
Συστατικά	SSG	SSP	SSR	SRG
α -pinene	0.8	-	-	
limonene	6.1	2.7	4.0	0.5
menthone	-	-	-	0.1
pulegon	-	-	-	1.3
α -kubeben	-	-	-	0.7
caryophyllene	0.5	4.1	-	1.8
(Z)- β -farnesene	-	1.0	-	
germacrene D	-	-	-	2.1
1-methyl-4(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)cyclohexane	-	0.4	-	-
δ -cadinene	0.8	1.5	0.2	--
spathulenol	-	-	0.4	-
caryophyllene oxide	-	1.8	0.3	-
ledol	3.0	-	-	1.5
elemol acetate		-	-	15.9
α -cadinol	20.0	1.3	1.0	8.4
valerone	0.9	-	-	1.0
α -bisabolol	-	1.5	2.6	1.4
germacrone	-	-	-	25.0
Diterpene Mr=272	1.1	0.8	0.3	-
kaur-15-ene	-	0.7	0.6	-
Diterpene Mr=272	-	0.3	0.5	-
pimara-8,15-diene	2.1	11.0	0.4	0.7
Diterpene Mr=272	2.5	-	2.1	1.6
Diterpene Mr=272	0.8	-	-	1.2
kaurene	1.3	1.3	2.6	-
manoyl oxide	-	0.1	0.5	-
3,7,11,15-tetramethylhexadeca-1,3,6,10,14-pentaene	-	-	-	0.5
diterpene alcohol	-	1.2	4.6	-
pimara-8,15-dien-3-ol	-	0.1	1.7	-
Diterpene alcohol Mr=288	-	2.2	4.9	-
Diterpene alcohol	2.5	0.2	4.5	-
Diterpene acid	-	3.8	8.3	-
tricosane	1.3	1.2	0.8	0.5
pentacosane	2.2	1.0	0.9	
heptacosane	2.6	1.0	0.8	0.3
nonacosane	1.6	-	-	-
toluene	17.8	12.0	4.0	0.8
octenol	-	-	0.4	0.3
nonanal	-	-	-	0.3
hexyl benzoate	-	-	-	0.3
benzyl benzoate	-	1.0	0.3	0.6
isopropyl minstate	-	3.2	0.5	0.3
phenethyl benzoate	-	-	-	0.3
hexahydrofarnesyl acetone	0.9	1.1	0.6	-
eicosane	1.2	1.8	0.6	0.2
octadecanol	6.7	25.3	23.0	-
octadecanol acetate	1.4	-	-	-

SSG:*S. scardica* Griseb. Galichnik, MK

SSP:*S. scardica* Griseb. Pirin, BG

SRG:*S. raeseri* (Boiss. & Heldr.) Galichica, MK

SSR:*S. scardica* Griseb. Rhodopi, BG

(Trendafilova et al., 2013)						
Συστατικά	<i>scardica 1</i>	<i>scardica 2</i>	<i>scardica 3</i>	<i>scardica 4</i>	<i>scardica 5</i>	<i>scardica 6</i>
α-pinene	13.7	4.4	12.0	7.4	6.8	25.1
sabinene	1.8	1.4	tr	tr	tr	0.8
β-pinene	18.0	8.6	5.3	3.5	2.8	11.6
oct-1-en-3-ol	3.2	2.6	8.0	7.8	7.7	2.3
myrcene	0.6	tr	0.6	tr	tr	1.2
α-phellandrene	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	2.1
δ-car-3-ene	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	2.8
limonene	2.4	2.4	0.7	0.4	0.4	3.7
benzyl alcohol	tr	tr	1.1	0.5	2.4	0.4
phenylacetaldehyde	1.9	2.2	9.5	1.4	1.7	0.5
γ-terpinene	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.5
(E)-oct-2-en-1-ol	0.7	tr	1.2	0.5	tr	1.0
terpinolene	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.4
linalool	0.8	1.6	0.7	0.5	1.8	0.4
nonanal	0.8	0.8	tr	0.4	0.6	0.4
2-phenylethyl alcohol	1.4	2.8	3.6	1.9	5.1	0.2
terpinen-4-ol	tr	tr	tr	tr	1.0	0.3
α-terpineol	tr	1.6	tr	0.5	tr	0.3
bicycloelemene	0.6	1.0	n.d	n.d	n.d	0.2
eugenol	0.7	tr	3.6	3.3	6.8	0.3
α-copaene	0.6	tr	tr	tr	tr	2.2
β-elemene	tr	tr	tr	tr	0.6	tr
β-caryophyllene	5.5	4.0	2.8	4.6	2.8	5.2
trans-β-farnesene	1.1	0.8	1.7	1.4	1.7	tr
germacrene D	0.5	2.2	0.6	0.8	1.2	4.7
bicyclogermacrene	1.7	2.0	0.6	1.1	2.6	3.4
β-bisabolene	4.2	11.0	2.5	2.3	7.1	1.3
δ-cadinene	1.0	1.2	0.6	tr	0.8	3.9
spathulenol	0.6	0.6	0.5	0.9	1.3	0.7
caryophyllene oxide	0.6	0.6	0.7	0.9	1.0	0.6
benzyl benzoate	1.3	2.6	7.9	14.3	4.2	1.1
m-camphorene	2.4	1.2	7.4	12.4	6.1	0.3
2,6-dimethyl-10-(p-tolyl)undeca-2,6-diene	0.4	0.6	3.5	0.4	1.9	0.5
7α-hydroxymanool	2.4	3.4	0.8	1.4	1.6	tr
sandaracopimaradiene-3β-ol	1.0	3.6	1.1	1.5	1.1	0.1
Direrpene(Mr=288)	3.5	6.2	0.8	1.3	1.1	0.1
Direrpene(Mr=288)	0.8	4.6	1.4	2.1	0.9	0.1

SC1:*S. scardica* Griseb, Pirin

SC2:*S. scardica* Griseb, Slavyanka

SC3:*S. scardica* Griseb, Central Rhodopes

SC4:*S. scardica* Griseb, Central Rhodopes

SC5:*S. scardica* Griseb, Central Rhodopes

SC6:*S. scardica* Griseb, Western Rhodopes

Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

B.1. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ

B.1.1. ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

B.1.1.α. Χρωματογραφία επί λεπτής στιβάδας

- Γέλη οξειδίου του πυριτίου με δείκτη φθορισμού σε φύλλα αλουμινίου 20×20 cm. Πάχος στιβάδας 0.1 mm (Kieselgel F₂₅₄ , Merck, Art. 5554) (αναλυτική χρωματογραφία).
- Γέλη οξειδίου του πυριτίου αντιστρόφου φάσεως με δείκτη φθορισμού σε γυάλινες πλάκες 5×10 cm (Kieselgel F₂₅₄ , Merck, Art. 15685) (αναλυτική χρωματογραφία).
- Μικροκρυσταλλική κυτταρίνη (cellulose) χωρίς δείκτη φθορισμού σε φύλλα αλουμινίου 20×20 cm. Πάχος στιβάδος 0.1 mm (Merck, Art. 5715) (αναλυτική χρωματογραφία).
- Μικροκρυσταλλική κυτταρίνη (cellulose) χωρίς δείκτη φθορισμού σε γυάλινες πλάκες 20×20cm. Πάχος στιβάδος 0.25 mm (Merck, Art.5716) (παρασκευαστική χρωματογραφία).

B.1.1.β. Χρωματογραφία στήλης

- 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 τον διαλύτη έκλουσης επί 24 ώρες. Ακολουθώς, φέρεται στη στήλη και εκπλύνεται με τον ίδιο διαλύτη πέντε φορές (αντενδείκνυται η μηχανική και κυρίως η μαγνητική ανάδευση, διότι καταστρέφονται οι κόκκοι).

B.1.1.γ. Αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματογραφία μάζας(GC-MS)

Η ανάλυση των αιθερίων ελαίων, έγινε με αέριο χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας (GC-MS). Για την ανάλυση, χρησιμοποιήθηκε σύστημα Hewlett Packard 7820A-5977B MSD και η μέθοδος παραγωγής ιόντων ήταν ιονισμός με ηλεκτρόνια (70 eV). Χρησιμοποιήθηκε η στήλη : HP-5MS (30m×0.25mm (i.d.), film thickness: 0.25μm), με το ακόλουθο θερμικό πρόγραμμα: από τους 60°C (5 min) μέχρι τους 280°C, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 4°C/min. Ο ενέσιμος όγκος κάθε δείγματος ήταν 1μl.

Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το αδρανές αέριο ήλιο (1.0ml/min).

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των συστατικών βασίστηκε στον ολικό αριθμό θραυσμάτων (total ion count) των μεταβολιτών, όπως αυτά ανιχνεύτηκαν από το φασματογράφο μάζας. Η ταυτοποίηση των χημικών έγινε με βάση το χρόνο κατακράτησης κάθε συστατικού (Rt) και με υπολογισμό των συντελεστών KI (Kovats Index) σύμφωνα με την εργασία των Van de Dool et al. (1963), σε σχέση με τους χρόνους κατακράτησης πρότυπων υδρογονανθράκων (C₉-C₂₅) στην ίδια στήλη με το ίδιο θερμικό πρόγραμμα, καθώς και με βάση τα φάσματα μάζας, με τη βοήθεια των βιβλιοθηκών Wiley library Spectra και NIST/NBS (Massada, 1976). Τα πειραματικά δεδομένα συγκρίθηκαν με αυτά της βιβλιογραφίας (Adams, 2017).

B.1.1.δ. Χρωματογραφικά αντιδραστήρια

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

- ο β-αμινο-αιθυλεστέρας του δι-φαινυλο-βορικού οξέος, διάλυμα 1% σε μεθανόλη (αντιδραστήριο Neu) (Neu,1957).
- ο Αντιδραστήριο βανιλίνης:
Διάλυμα Α: βανιλίνη (Merck, Art. No. S26047 841) 5% σε μεθανόλη
Διάλυμα Β: π.Η₂SO₄ 5% σε μεθανόλη (Stahl, 1969).
Ίσοι όγκοι αναμιγνύονται αμέσως πριν τον ψεκασμό και το χρωματογράφημα θερμαίνεται για 5 min στους 105° C.

B.1.2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

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

- Φασματογράφος Bruker AC 200 (200.13 MHz για ¹H-NMR και 50.3 MHz για ¹³C-NMR)
- Φασματογράφος Bruker DRX 400 (399.95 MHz για ¹H-NMR).

Τα φάσματα ελήφθησαν με τους ακόλουθους διαλύτες: CDCl₃ δίχως εσωτερικό πρότυπο, λαμβάνοντας το σήμα του διαλύτη ως αναφορά (7.24 ppm για ¹H-NMR και 77.0 ppm για ¹³C-NMR) & CD₃OD (3.31 ppm για ¹H-NMR και 49.5 ppm για ¹³C-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 Single Quantum Correlation)
- HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation)
- NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy)

B.1.3. ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Η χρήση των διαλυτών έγινε κατόπιν αποστάξεως με εξαίρεση τη μεθανόλη (Panreac, ref.131091.0716).

Κατά την μελέτη αυτή, τα λαμβανόμενα εκχυλίσματα και τα κλάσματα που λήφθησαν από τις χρωματογραφικές στήλες, εξατμίστηκαν σε χαμηλή θερμοκρασία (40°C) σε περιστροφική συσκευή αποστάξεως υπό κενό. Όλα τα υπολείμματα και οι ουσίες που απομονώθηκαν διατηρήθηκαν σε ξηραντήρα υπό κενό, που περιείχε γέλη πυριτικού οξέος με δείκτη υγρασίας και πεντοξείδιο του φωσφόρου (P₂O₅, Merck, Art 540). Η παρούσα φυτοχημική μελέτη αφορά το διχλωρομεθανίο εκχύλισμα του *S. syriaca* L. καθώς και το έγχυμα του *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata*.

B.2. ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΔΡΟΓΗΣ

Sideritis syriaca L.

Το φυτό προέρχεται από τον Βοτανικό Κήπο Κρουσσίων.

Χρησιμοποιήθηκαν 0.1 Kg υπεργείων τμημάτων ξηρού φυτού, αδρομερώς τετμημένων.

Η δρόγη υποβλήθηκε σε διαδοχική εκχύλιση εν ψυχρώ με τους εξής διαλύτες: κυκλοεξάνιο, διχλωρομεθάνιο και μεθανόλη:νερό (5:1).

Από αυτά επιλέχθηκε το διχλωρομεθανικό εκχύλισμα (1.40 g) για περαιτέρω μελέτη.

Πίνακας B.2.1

Εκχύλισμα	Βάρος(g)	Απόδοση (%β/β σε ξερή δρόγη)
CyHex	2.97	2.08
DCM	1.42	0.99
MeOH: H ₂ O (5:1)	19.88	13.90

Sideritis perfoliata L. subsp. *perfoliata*

Παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο οχτώ εγχύματα από τα υπέργεια μέρη του φυτού *Sideritis perfoliata* L. subsp. *perfoliata*, σύμφωνα με τη μονογραφία του EMA και τον τρόπο παρασκευής που χρησιμοποιείται στη λαϊκή παράδοση της Κύπρου. Τα δείγματα προέρχονται από το Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Κύπρου (Τμήμα Γεωπονικών Επιστημών, Βιοτεχνολογίας και Επιστήμης Τροφίμων-Εργ. Επικ. Καθ. κ. Ν. Τζωρτζάκης) και διαφέρουν στον τρόπο καλλιέργειας και στον μήνα συλλογής του φυτικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε, όπως φαίνεται παρακάτω. Πιο αναλυτικά, σε 200 ml ζέοντος H₂O προστέθηκαν 4 g φυτού, όπου παρέμειναν για 5min.

- 130A: δρόγη από συμβατική καλλιέργεια με πλήρη άρδευση και συλλογή τον μήνα Μάιο.
- 130B: δρόγη από συμβατική καλλιέργεια με πλήρη άρδευση και συλλογή τον μήνα Ιούνιο.
- 230A: δρόγη από συμβατική καλλιέργεια με ελλειμματική άρδευση και συλλογή τον μήνα Μάιο.
- 230B: δρόγη από συμβατική καλλιέργεια με ελλειμματική άρδευση και συλλογή τον μήνα Ιούνιο.
- 330A: δρόγη από βιολογική καλλιέργεια με πλήρη άρδευση και συλλογή τον μήνα Μάιο.
- 330B: δρόγη από βιολογική καλλιέργεια με πλήρη άρδευση και συλλογή τον μήνα Ιούνιο.
- 430A: δρόγη από βιολογική καλλιέργεια με ελλειμματική άρδευση και συλλογή τον μήνα Μάιο.
- 430B: δρόγη από βιολογική καλλιέργεια με ελλειμματική άρδευση και συλλογή τον μήνα Ιούνιο.

Πίνακας B.2.2		
	Βάρος(mg)	Απόδοση (%β/β σε ξερή δρόγη)
130A	896.1	22.40
130B	499.2	12.48
230A	1.026.7	25.67
230B	1.439.7	35.99
330A	835.5	20.89
330B	657.2	16.43
430A	903.3	22.58
430B	357.2	8.93

Μετά τη συμπύκνωση ακολούθησε ξήρανση των παραπάνω δειγμάτων και τα κατεργάσματα ελέγχθηκαν φασματοσκοπικά με φάσματα $^1\text{H-NMR}$.

B.3. ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ

B.3.1. ΔΙΧΛΩΡΟΜΕΘΑΝΙΚΟ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ *S.syriaca* L. [SYLD]

Μέρος της ποσότητας του διχλωρομεθανικού εκχυλίσματος (1.40 g) υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης με υλικό πληρώσεως γέλης οξειδίου του πυριτίου (10 cm × 3.5 cm) με βαθμιδωτή έκλουση με μίγμα διαλυτών Cyhex: EtOAc αυξανόμενης πολικότητας. Ελήφθησαν συνολικά 33 κλάσματα μέσου όγκου 50ml.

Πίνακας B.3.1.α	
Κλάσματα	Σύστημα διαλυτών
1→2	Cyhex (100%)
3→7	Cyhex: EtOAc(95:5)
8	Cyhex: EtOAc (90:10)
9→20	Cyhex: EtOAc (85:15)
21	Cyhex: EtOAc (80:20)
22	Cyhex: EtOAc (70:30)
23	Cyhex: EtOAc (60:40)
24→26	Cyhex: EtOAc (50:50)
27→29	Cyhex: EtOAc (30:70)
30→31	EtOAc (100%)
32→33	MeOH(100%)



Έπειτα από έλεγχο με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης πυριτίου (Merck, Art. 5554), με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης:

- Cyhex: EtOAc (8:2) για τα κλάσματα 1→7
- Cyhex: EtOAc (7:3) για τα κλάσματα 8→20
- Cyhex: EtOAc (5:5) για τα κλάσματα 21→33,

πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω συνενώσεις :

- ❖ SYLD_A (1-3) →107.8 mg
- ❖ SYLD_B (4-6) →353.9 mg
- ❖ SYLD_C (7-12) →132.2 mg
- ❖ SYLD_D (13-20) →133.5 mg
- ❖ SYLD_E (21-24) →276.0 mg
- ❖ SYLD_F (25-29) →81.9 mg
- ❖ SYLD_G (30-31) →66.0 mg
- ❖ SYLD_H (32-33) →228.8 mg

ΚΛΑΣΜΑ SYLD_C (123.9 mg)

Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (10.0 cm × 2.5 cm) με υλικό πληρώσεως γέλη οξειδίου του πυριτίου και βαθμιδωτή έκλυση με μίγμα διαλυτών DM: EtOAc αυξανόμενης πολικότητας. Ελήφθησαν συνολικά 39 κλάσματα μέσου όγκου 20 ml.

Πίνακας B.3.1.β

Κλάσματα	Συστήματα διαλυτών
1→18	DM: EtOAc (99:1)
19→20	DM: EtOAc (97:3)
21→22	DM: EtOAc (95:5)
23→25	DM: EtOAc (90:10)
26→35	DM: EtOAc (80:20)
36→38	DM: EtOAc (75:25)
39	DM: EtOAc (70:30)

Έπειτα από έλεγχο με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης πυριτίου (Merck, Art. 5554), με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης DM: EtOAc (8:2), πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω συνενώσεις :

- ❖ SYLDC_A (1-2) →2.0 mg
- ❖ SYLDC_B (3-4) →4.0 mg
- ❖ SYLDC_C (5)→0.5 mg
- ❖ SYLDC_D (7-8)→2.4 mg
- ❖ SYLDC_E (9-11) →19.3 mg
- ❖ SYLDC_F (12-19) →27.6 mg
- ❖ SYLDC_G (20-27) →20.0 mg
- ❖ SYLDC_H (28-29) →12.6 mg

Τα κλάσματα **SYLDC_C** και **SYLDC_D** έπειτα απο φασματοσκοπικό έλεγχο, ταυτοποιήθηκαν ως η **β-σιτοστερόλη** (ουσία **10**) και η **στιγμαστερόλη** (ουσία **9**), αντίστοιχα.

ΚΛΑΣΜΑ SYLD_D (133.5 mg)

Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (10.0 cm × 2.5 cm) με υλικό πληρώσεως γέλη οξειδίου του πυριτίου, και βαθμιδωτή έκλουση με μίγμα διαλυτών Cyhex: EtOAc αυξανόμενης πολικότητας. Ελήφθησαν συνολικά 60 κλάσματα μέσου όγκου 20 ml.

Πίνακας B.3.1.γ

Κλάσματα	Συστήματα διαλυτών
1→6	Cyhex: EtOAc (99:1)
7→8	Cyhex: EtOAc (97:3)
9	Cyhex: EtOAc (95:5)
10→50	Cyhex: EtOAc (93:7)
51→52	Cyhex: EtOAc (92:8)
53→54	Cyhex: EtOAc (90:10)
55→56	Cyhex: EtOAc (85:15)
57→58	Cyhex: EtOAc (80:20)
59→60	Cyhex: EtOAc (75:25)



Έπειτα από έλεγχο με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης πυριτίου (Merck, Art. 5554), με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης :

- Cyhex: EtOAc (8:2) για τα κλάσματα 1→25
- Cyhex: EtOAc (7:3) για τα κλάσματα 25→60,

Πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω συνενώσεις :

- ❖ SYLDD_A (1→14) → 2.3 mg
- ❖ SYLDD_B (15→16) → 0.7 mg
- ❖ SYLDD_C (17→19) → 0.5 mg
- ❖ SYLDD_D (20→25) → 4.2 mg
- ❖ SYLDD_E (26→32) → 2.6 mg
- ❖ SYLDD_F (33→38) → 7.0 mg
- ❖ SYLDD_G (40→42) → 5.1 mg
- ❖ SYLDD_H (43→52) → 4.5 mg
- ❖ SYLDD_I (53→56) → 6.6 mg
- ❖ SYLDD_J (57→60) → 10 mg

Ύστερα από φασματοσκοπικό έλεγχο, ταυτοποιήθηκε το κλάσμα SYLDD_E ως η **σιδερόλη** (ουσία 7).

ΚΛΑΣΜΑ SYLD_E (273.8 mg)

Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (25.0 cm × 2.5 cm) Shephadex, και ισοκρατική έκλουση με μίγμα διαλυτών DM: (CH₃)₂CO σε αναλογία (2:1). Ελήφθησαν συνολικά 22 κλάσματα μέσου όγκου 10ml.

Κατόπιν ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας συνενώθηκαν στις ομάδες που εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας B.3.1.δ

Ομάδες	Κωδικός	Βάρος (mg)
1	SYLDE_A	8.2
2→3	SYLDE_B	37.7
4	SYLDE_C	57.2
5→7	SYLDE_D	71.1
8→10	SYLDE_E	35.4
11→12	SYLDE_F	20.9
13	SYLDE_G	4.8
14→17	SYLDE_H	12.2
18→20	SYLDE_I	4.5
21→22	SYLDE_J	0.9

ΚΛΑΣΜΑ SYLDE_E (35.4 mg)

Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (7.0 cm × 1.5 cm) με υλικό πληρώσεως γέλη οξειδίου του πυριτίου και βαθμιδωτή έκλουση με μίγμα διαλυτών DM: (CH₃)₂CO, αυξανόμενης πολικότητας. Ελήφθησαν συνολικά 29 κλάσματα μέσου όγκου 10 ml.

Πίνακας B.3.1.ε

Κλάσματα	Συστήματα διαλυτών
1→6	DM: (CH ₃) ₂ CO (99:1)
7	DM: (CH ₃) ₂ CO (97:3)
8	DM: (CH ₃) ₂ CO (92:8)
9→16	DM: (CH ₃) ₂ CO (90:10)
17→19	DM: (CH ₃) ₂ CO (85:15)
20→25	DM: (CH ₃) ₂ CO (80:20)
28→29	DM: (CH ₃) ₂ CO (70:30)

Έπειτα από έλεγχο με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης πυριτίου (Merck, Art. 5554), με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης DM: (CH₃)₂CO (8:2), πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω συνενώσεις:

- ❖ SYLDEE_A (1-3) → 0.7 mg
- ❖ SYLDEE_B (4-5) → 0.8 mg
- ❖ SYLDEE_C (6-7) → 0.6 mg

- ❖ SYLDEE_D (8-9) → 3.5 mg
- ❖ SYLDEE_E (10) → 1.0 mg
- ❖ SYLDEE_F (12-15) → 3.1 mg
- ❖ SYLDEE_G (16-18) → 0.9 mg
- ❖ SYLDEE_H (19-20) → 1.1 mg
- ❖ SYLDEE_I (21-25) → 3.9 mg
- ❖ SYLDEE_J (26-29) → 3.6 mg

Μετά από φασματοσκοπικό έλεγχο, το κλάσμα **SYLDEE_E** ταυτοποιήθηκε ως η **ξανθομικρόλη** (ουσία **11**).

ΚΛΑΣΜΑ SYLD_G (66.0 mg)

Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (10.0cm × 2.5cm) με υλικό πληρώσεως γέλη οξειδίου του πυριτίου και βαθμιδωτή έκλυση με μίγμα διαλυτών DM: EtOAc: (CH₃)₂CO, αυξανόμενης πολικότητας. Ελήφθησαν συνολικά 25 κλάσματα μέσω ογκού 20 ml.

Πίνακας B.3.1.στ	
Κλάσματα	Συστήματα διαλυτών
1→4	DM: EtOAc: (CH ₃) ₂ CO (8:1.5:0.5)
5→6	DM: EtOAc: (CH ₃) ₂ CO (7:2:1)
7→8	DM: EtOAc: (CH ₃) ₂ CO (6:2.5:1.5)
9→17	DM: EtOAc: (CH ₃) ₂ CO (5:3:2)
18→19	DM: EtOAc: (CH ₃) ₂ CO (4:3.5:2.5)
20→23	DM: EtOAc: (CH ₃) ₂ CO (2:4.5:3.5)
24	(CH ₃) ₂ CO:MeOH (6:4)
25	MeOH (100%)

Έπειτα από έλεγχο με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου του πυριτίου (Merck, Art. 5554), με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης :

- DM: EtOAc: (CH₃)₂CO (5:3:2) για τα κλάσματα 1→17
- DM: EtOAc: (CH₃)₂CO (1:5:4) για τα κλάσματα 18→25

Πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω συνενώσεις :

- ❖ SYLDG_A (1-4) → 4.6 mg
- ❖ SYLDG_B (5-7) → 9.4 mg
- ❖ SYLDG_C (8-9) → 14.6 mg
- ❖ SYLDG_D (10) → 6.3 mg
- ❖ SYLDG_E' (11-15) → 9.7 mg
- ❖ SYLDG_G (16-17) → 3 mg
- ❖ SYLDG_H (18-23) → 7.2 mg
- ❖ SYLDG_I (24-25) → 15.7 mg

Έπειτα από φασματοσκοπικό έλεγχο, το κλάσμα **SYLDG_C** ταυτοποιήθηκε ως η **εουμποτριόλη** (ουσία **8**).

B.3.2 ΜΕΛΕΤΗ ΕΓΧΥΜΑΤΟΣ *S.perfoliata* L. subsp. *perfoliata*.

Το έγχυμα **230A** (1.026 g) υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (20.0 cm×3.0 cm) με υλικό πληρώσεως γέλη οξειδίου του πυριτίου και βαθμιδωτή έκλουση με μίγμα διαλυτών DM: MeOH: H₂O, αυξανόμενης πολικότητας. Ελήφθησαν συνολικά 133 κλάσματα μέσου όγκου 10ml.

Πίνακας B.3.2.α	
Κλάσματα	Συστήματα διαλυτών
0	DM: MeOH: H ₂ O (99:1:0.1)
1→2	DM: MeOH: H ₂ O (97:3:0.3)
3→8	DM: MeOH: H ₂ O (95:5:0.5)
9→10	DM: MeOH: H ₂ O (90:10:1)
11→39	DM: MeOH: H ₂ O (85:15:1.5)
40→45	DM: MeOH: H ₂ O (83:17:1.7)
46→75	DM: MeOH: H ₂ O (80:20:2)
76→82	DM: MeOH: H ₂ O (75:25:2.5)
83→110	DM: MeOH: H ₂ O (70:30:3)
111→116	DM: MeOH: H ₂ O (65:35:3.5)
117→128	DM: MeOH: H ₂ O (60:40:4)
129→133	DM: MeOH: H ₂ O (50:50:5)
134	MeOH (100%)



Έπειτα από έλεγχο με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης πυριτίου (Merck, Art. 5554), με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης:

- DM: MeOH: H₂O (8:2:0.2) για τα κλάσματα 1→61
- DM: MeOH: H₂O (7:3:0.3) για τα κλάσματα 62→133

Πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω συνενώσεις :

Πίνακας B.3.2.β			
Συνενώσεις	Βάρος	Συνενώσεις	Βάρος
SIP_A(0→5)	1 mg	SIP_M(51→55)	22.2 mg
SIP_B(6→12)	14 mg	SIP_N(57→59)	4.2 mg
SIP_C(13→19)	4.3 mg	SIP_O(58)	0.4 mg
SIP_D(20→23)	1.4 mg	SIP_P(60→64)	10.1 mg
SIP_E(24→27)	1.8 mg	SIP_Q(66→70)	18.5 mg
SIP_F(28→30)	2.2 mg	SIP_R(71)	0.8 mg
SIP_G(31→33)	2.1 mg	SIP_S(72→86)	52.8 mg
SIP_H(34→36)	5.5 mg	SIP_T(89→106)	120 mg
SIP_I(37→40)	6.6 mg	SIP_U(107)	7.5 mg
SIP_J(41)	0.9 mg	SIP_V(108→120)	100 mg
SIP_K(42→44)	9.9 mg	SIP_W(115)	23.8 mg
SIP_L(45→50)	18 mg	SIP_X(119)	0.4 mg
		SIP_Y(121→123)	

Μετά από φασματοσκοπικό έλεγχο, ταυτοποιήθηκαν τα παρακάτω κλάσματα :

- SIP_J ταυτοποιήθηκε ως ο **4'-Ο-μεθυλο-ισοσκουτελλαρεΐνο-7-Ο-[6'''-Ο-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης** (ουσία 13).
- SIP_R ταυτοποιήθηκε ως η **αγιουγκόλη** (ουσία 1).
- SIP_O ταυτοποιήθηκε ως ο **ισοσκουτελλαρεΐνο-7-Ο-[6'''-Ο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης** (ουσία 12).
- SIP_U ταυτοποιήθηκε ως ο **μονομελιττοσίδης** (ουσία 5).
- SIP_W ταυτοποιήθηκε ως ο **μελιττοσίδης** (ουσία 6).
- SIP_X ταυτοποιήθηκε ως μίγμα **χλωρογενικού οξέος** με **μελιττοσίδα** (ουσία 17).

ΚΛΑΣΜΑ SIP_T(120 mg)

Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (15.0cm ×2.5cm) με υλικό πληρώσεως γέλη οξειδίου του πυριτίου και βαθμιδωτή έκλουση με μίγμα διαλυτών EtOAc: MeOH: H₂O, αυξανόμενης πολικότητας. Ελήφθησαν συνολικά 47 κλάσματα μέσου όγκου 10 ml.

Πίνακας B.3.2.γ	
Κλάσματα	Συστήματα διαλυτών
1→27	EtOAc: MeOH: H ₂ O (9:1.5:1)
28→34	EtOAc: MeOH: H ₂ O (8:1.5:1)
35→39	EtOAc: MeOH: H ₂ O (7:1.5:1)
40→44	EtOAc: MeOH: H ₂ O (6.5:2.5:1)
45→46	EtOAc: MeOH (5:5)
47	MeOH (100%)

Έπειτα από έλεγχο με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης πυριτίου (Merck, Art. 5554), με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης:

- EtOAc: MeOH: H₂O (9:1.5:1) για τα κλάσματα 1→16
- EtOAc: MeOH: H₂O (8:1.5:1) για τα κλάσματα 17→31
- EtOAc: MeOH: H₂O (7:1.5:1) για τα κλάσματα 32→46

Πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω συνενώσεις:

- ❖ SIPT_A (1-3) → 0.9 mg
- ❖ SIPT_B (4-6) → 4.9 mg
- ❖ SIPT_C (7) → 0.9 mg
- ❖ SIPT_D (8-10) → 10 mg
- ❖ SIPT_E (11-19) → 3.1 mg
- ❖ SIPT_F (21) → 2.2 mg
- ❖ SIPT_G (22-25) → 9.2 mg
- ❖ SIPT_H (26-30) → 59.7 mg
- ❖ SIPT_I (31-40) → 9.2 mg
- ❖ SIPT_J (41-46) → 59.7 mg

Μετά απο φασματοσκοπικό έλεγχο ταυτοποιήθηκαν τα παρακάτω κλάσματα:

- SIPT_C, ταυτοποιήθηκε ο **ακτεοσίδης (ουσία 15)**,
- SIPT_F, ταυτοποιήθηκε ο **γκαρντοσίδης (ουσία 3)**.

ΚΛΑΣΜΑ SIP_L (18 mg)

Πραγματοποιήθηκε παρασκευαστική χρωματογραφία επί λεπτής στιβάδας κυτταρίνης με σύστημα ανάπτυξης το εξής μίγμα διαλυτών CH₃COOH: H₂O 30:70, οπότε προέκυψαν 3 ζώνες.

Ζώνες	Ποσότητα (mg)
SIP_L1	4.5
SIP_L2	1.6
SIP_L3	8.2

Έπειτα από φασματοσκοπικό έλεγχο, οι παραπάνω ζώνες ταυτοποιήθηκαν ως:

- SIP_L1, ταυτοποιήθηκε ως **4'-O-μεθυλο-υπολαετινο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης (ουσία 14)**,
- SIP_L2, ταυτοποιήθηκε ως **4'-O-μεθυλο-ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-ακέτυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης (ουσία 13)**,
- SIP_L3, ταυτοποιήθηκε ως το **7-ακετυλο-8-επι-λογανικό οξύ (ουσία 4)**.

ΚΛΑΣΜΑ SIP_S (53.8 mg)

Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (15.0 cm × 1.8 cm) με υλικό πληρώσεως γέλη οξειδίου του πυριτίου και βαθμιδωτή έκλουση με μίγμα διαλυτών EtOAc: MeOH: H₂O, αυξανόμενης πολικότητας. Ελήφθησαν συνολικά 47 κλάσματα μέσου όγκου 10 ml.

Πίνακας B.2.3.ε	
Κλάσματα	Συστήματα διαλυτών
1→23	EtOAc: MeOH: H ₂ O (9:1.5:1)
24→29	EtOAc: MeOH: H ₂ O (8:1.5:1)
30	EtOAc: MeOH: H ₂ O (7:1.5:1)
31	EtOAc: MeOH: H ₂ O (6.5:2.5:1)
32	EtOAc: MeOH (5:5)
33	MeOH (100%)

Έπειτα από έλεγχο με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης πυριτίου (Merck, Art. 5554), με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης:

- EtOAc: MeOH: H₂O (8:1.5:1) για τα κλάσματα 1→20
- EtOAc: MeOH: H₂O (7:1.5:1) για τα κλάσματα 21→33

Πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω συνενώσεις:

- ❖ SIPS_A (1-2) → 5.2 mg
- ❖ SIPS_B (3-4) → 4.2 mg
- ❖ SIPS_C (8) → 1.1 mg
- ❖ SIPS_D (5-9) → 4.5 mg
- ❖ SIPS_E (11) → 3.9 mg
- ❖ SIPS_F (10-13) → 10.6 mg
- ❖ SIPS_G (14-15) → 4.5 mg
- ❖ SIPS_H (20-21) → 1.4 mg
- ❖ SIPS_I (16-22) → 11.3 mg
- ❖ SIPS_J (23-25) → 1.9 mg
- ❖ SIPS_K (27-30) → 2.1 mg
- ❖ SIPS_L (31-33) → 2.1 mg

Μετά απο φασματοσκοπικό έλεγχο ταυτοποιήθηκαν τα παρακάτω κλάσματα:

- SIPS_C, ταυτοποιήθηκε ως το **8-επι-λογανικό οξύ** (ουσία 2),
- SIPS_E, ταυτοποιήθηκε ως η **αγιουγκόλη** (ουσία 1).

ΚΛΑΣΜΑ SIP_V (100.6 mg)

Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (14.0 cm × 2.5 cm) με υλικό πληρώσεως γέλη οξειδίου του πυριτίου και βαθμιδωτή έκλουση με μίγμα διαλυτών EtOAc: MeOH: H₂O, αυξανόμενης πολικότητας. Ελήφθησαν συνολικά 46 κλάσματα μέσου όγκου 10 ml.

Πίνακας B.3.2.στ	
Κλάσματα	Σύστημα διαλυτών
1→15	EtOAc: MeOH: H ₂ O (9:1.5:1)
16→25	EtOAc: MeOH: H ₂ O (8:1.5:1)
26→43	EtOAc: MeOH: H ₂ O (7:1.5:1)
44	EtOAc: MeOH: H ₂ O (6.5:2.5:1)
45	EtOAc: MeOH (5:5)
46	MeOH (100%)

Έπειτα από έλεγχο με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης πυριτίου (Merck, Art. 5554), με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης:

- EtOAc: MeOH: H₂O (8:1.5:1) για τα κλάσματα 1→22
- EtOAc: MeOH: H₂O (6.5:2.5:1) για τα κλάσματα 23→45

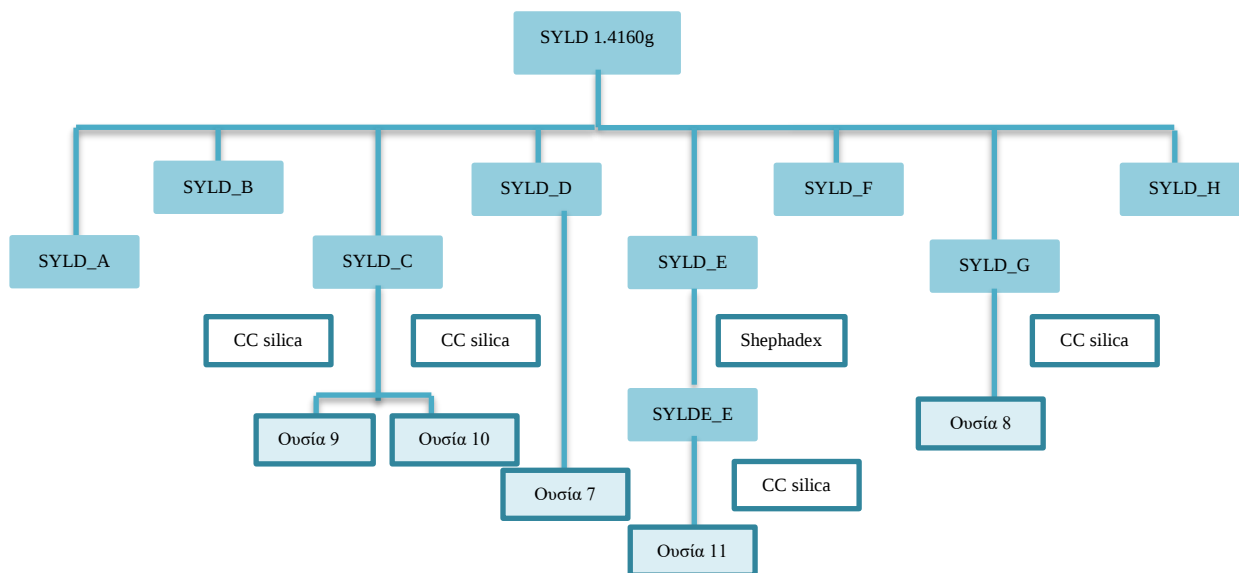
Πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω συνενώσεις:

- ❖ SIPV_A(1-4)→0.2 mg
- ❖ SIPV_B(5-12)→5.0 mg
- ❖ SIPV_C(13-14)→0.7 mg
- ❖ SIPV_D(15-20)→3.8 mg
- ❖ SIPV_E(21-25)→4.7 mg
- ❖ SIPV_F(27)→12.1 mg
- ❖ SIPV_G(26-29)→11.3 mg
- ❖ SIPV_H(30-32)→15.3 mg
- ❖ SIPV_I(33-34)→7.0 mg
- ❖ SIPV_J(36-37)→5.3 mg
- ❖ SIPV_K(35-38)→9.1 mg
- ❖ SIPV_L(39-45)→5.8 mg

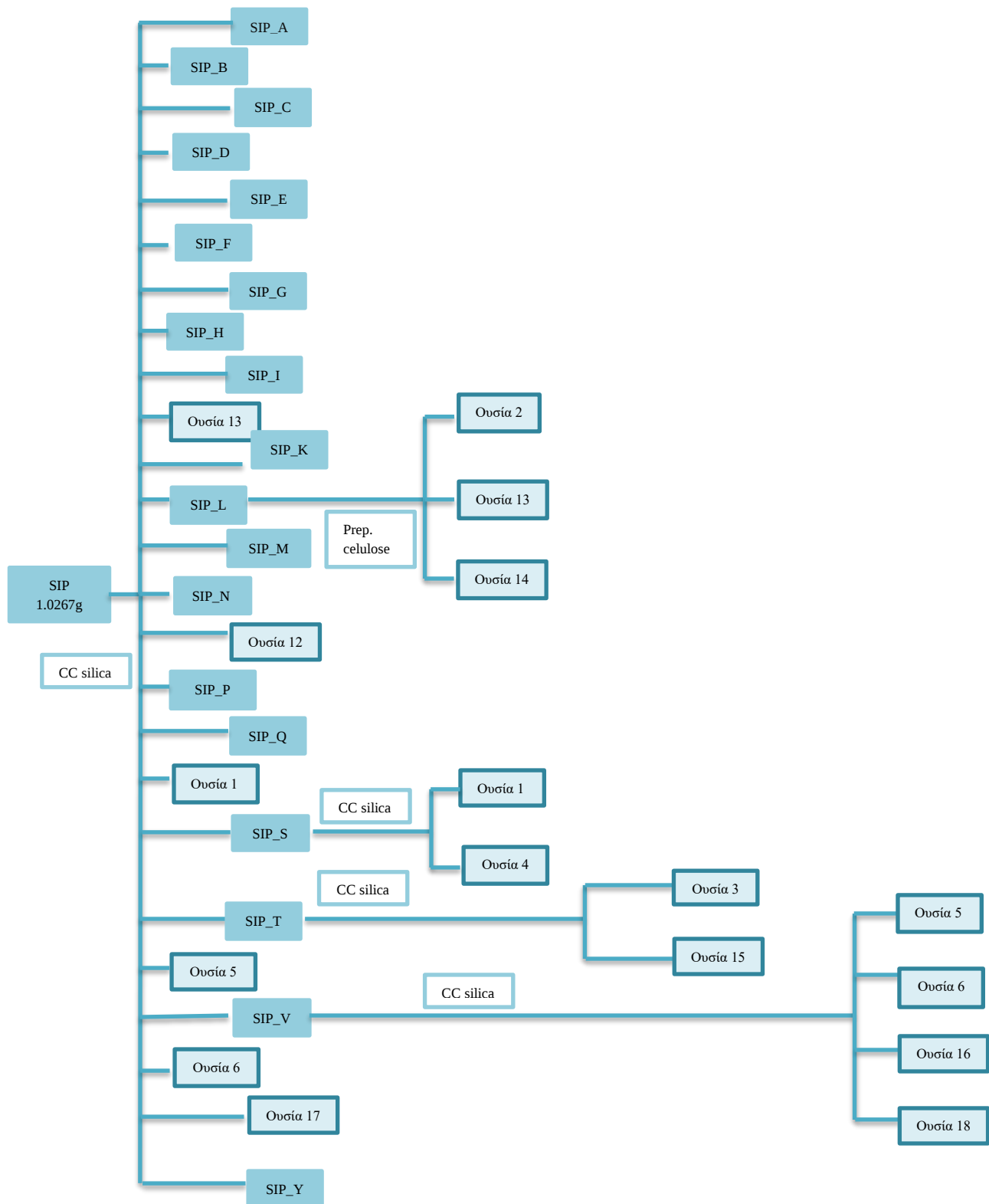
Μετά απο φασματοσκοπικό έλεγχο ταυτοποιήθηκαν τα παρακάτω κλάσματα:

- SIPV_B, ταυτοποιήθηκε ως μίγμα **χλωρογενικού οξέος και λαβαντουλιφολιοσίδης (ουσία 16)**,
- SIPV_F, ταυτοποιήθηκε ως το σάκχαρο, **σακχαρόση (ουσία 18)**,
- SIPV_I, ταυτοποιήθηκε ως ο **μονομελιττοσίδης (ουσία 5)** και
- SIPV_J, ταυτοποιήθηκε ως ο **μελιττοσίδης (ουσία 6)**.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ: ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΔΙΧΛΩΡΟΜΕΘΑΝΙΟΥ *S. syriaca* L.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΠΟΗΣ: ΕΓΧΥΜΑ *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata*



ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΕΙΔΗ *Sideritis* L.

Μελετήθηκαν έξι διαφορετικά δείγματα σιδηρίτη. Δύο δείγματα *S. scardica* Griseb. από δύο διαφορετικές περιοχές της Κοζάνης, δύο δείγματα *S. raeseri* Boiss. & Heldr. από δύο περιοχές της Κοζάνης, ένα δείγμα *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata* από την Κύπρο και τέλος ένα δείγμα *S. syriaca* L. από τον Βοτανικό κήπο Κρουσσίων.

Τα δείγματα του *S. scardica* Griseb. και του *S. raeseri* Boiss & Heldr., που χρησιμοποιήθηκαν για τις αποστάξεις, ήταν συσκευασμένα και προέρχονταν από την αγορά αρωματικών φυτών της Κοζάνης .

1. *S. scardica* Griseb.: 23.6g δρόγης από την αγορά βοτάνων της Μεταμόρφωσης Κοζάνης (SS_M).
2. *S. scardica* Griseb.: 29.9g δρόγης από την αγορά βοτάνων του Χρωμίου Κοζάνης (SS_X).
3. *S. raeseri* Boiss. & Heldr.: 23.4g δρόγης από την αγορά βοτάνων της Μεταμόρφωσης Κοζάνης (SR_M)
4. *S. raeseri* Boiss & Heldr.: 11.1g δρόγης από την αγορά βοτάνων του Πολυρράχου της Κοζάνης (SR_P).
5. *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata*: 30g από το δείγμα 230A από την Κύπρο (SIP).
6. *S. syriaca* L.: 41.7g δρόγης από τον Βοτανικό Κήπο Κρουσσίων (SYL).

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά οι ποσότητες των δρογών που αποστάχθηκαν, οι ποσότητες των αιθερίων ελαίων.

Δείγμα	Ποσότητα φυτού (g)	Ποσότητα αιθερίου ελαίου (ml)
SS_M	23.6	0.18
SS_X	29.9	0.12
SR_M	23.4	0.12
SR_P	11.1	0.1
SIP	30.0	0.3
SYL	41.7	-

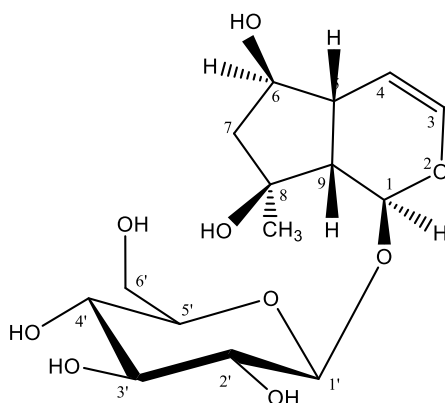
Οι δρόγες έπειτα από αδρομερή τεμαχισμό τους, ζυγίστηκαν και υποβλήθηκαν ξεχωριστά σε απόσταξη μεθ' υδρατμών για 1½ ώρα σε συσκευή Clevenger, συνδεδεμένη με τροποποιημένο ψυχόμενο υποδοχέα αιθερίων ελαίων. Χρησιμοποιήθηκε η περιγραφόμενη μέθοδος της Ελληνικής Φαρμακοποιίας (έκδοση V) ελαφρώς τροποποιημένη. Μετά το τέλος της απόσταξης κάθε αιθέριο έλαιο παραλήφθηκε σε 1.5 ml πεντανίου (GC grade) και διηθήθηκε μέσω άνυδρου θειϊκού νατρίου για την απομάκρυνση της υγρασίας. Τα δείγματα φυλάχθηκαν στους -20°C.

Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Γ.1. ΤΕΡΠΕΝΙΑ

Γ.1.1. ΙΡΙΔΟΕΙΔΗ

Ουσία 1: Αγιουγκόλη [(2S,3R,4S,5S,6R)-2-(((1S,4aR,5R,7S,7aS)-5,7-δινδροξυ-7-μεθυλο-1,4a,5,6,7,7a-εξαϋδροκυκλοπεντα[c]πυραν-1-υλ)οξυ-6-(υδροξυμεθυλο)τετραυδρο-2H-πυραν-3,4,5-τριόλη



Η ουσία **1** απομονώθηκε ως άχρωμο υπόλειμμα και η δομή της προσδιορίστηκε μέσω των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$, COSY και NOESY καθώς και με σύγκριση βιβλιογραφικών δεδομένων (Nishimura et al., 1989; Pianaro et al., 2007; Nykmukanova et al., 2017).

Η αγιουγκόλη έχει βρεθεί στην οικογένεια Lamiaceae σε διάφορα φυτά όπως στο *Stachys germanica* L. subsp. *salvifolia* (Venditti et al., 2013b) και *Stachys spinosa* (Kotsos et al., 2001). Στο γένος *Sideritis* L., έχει απομονωθεί σε ένα είδος της Τουρκίας, *Sideritis germanicopolitana*, καθώς και σε τρία ενδημικά είδη της Ελλάδας: *Sideritis syriaca*, *Sideritis scardica* και *Sideritis montana* (Koleva et al., 1997; Kirmizibekmez et al., 2019).

Είναι η πρώτη φορά που απομονώνεται από το *Sideritis perfoliata* L. subsp. *perfoliata*.

Η αγιουγκόλη παρουσιάζει αντιοξειδωτική, αντιφλεγμονώδη και αντιμικροβιακή δράση (Xue et al., 2015; Liu et al., 2017; Kahraman et al., 2018).

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ πήραμε τα κάτωθι σήματα:

- Το ολεφινικό πρωτόνιο H-3 εμφανίζεται ως μια διπλώς διπλή κορυφή σε δ_{H} 6.16 ($J=6.2, 1.9$ Hz).
- Το H-1 εμφανίζεται ως μια διπλή κορυφή σε δ_{H} 5.46 ($J=2.1$ Hz).
- Το πρωτόνιο H-5 εμφανίζεται ως μια διπλώς διπλή κορυφή σε δ_{H} 2.73 ($J=9.3, 2.3$ Hz).
- Το H-9 εμφανίζεται ως μια διπλώς διπλή κορυφή σε δ_{H} 2.54 ($J=9.7, 2.1$ Hz).
- Τα μεθυλενικά πρωτόνια CH_2 -7 εμφανίζονται ως μια διπλώς διπλή κορυφή το καθένα, σε δ_{H} 2.04 ($J=13.4, 5.5$ Hz) το H-7a και σε δ_{H} 1.79 ($J=13.5, 4.8$ Hz) το H-7b.
- Τα μεθυλικά πρωτόνια CH_3 -10 εμφανίζονται ως μια απλή κορυφή σε δ_{H} 1.31.
- Στη μεσαία περιοχή του φάσματος εμφανίζονται τα πρωτόνια ενός μορίου γλυκόσης.
- Σε δ_{H} 4.64 εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο της γλυκόσης H-1' ως διπλή κορυφή ($J=7.9$ Hz).

Από το φάσμα COSY διαπιστώθηκαν:

- για το μόριο της γλυκόσης οι χημικές μετατοπίσεις του πρωτονίου H-2' σε δ_H 3.20, του πρωτονίου H-3' σε δ_H 3.34, του πρωτονίου H-6'a σε δ_H 3.66 και του πρωτονίου H-6'b σε δ_H 3.90.

Επίσης, πήραμε τις εξής πληροφορίες:

- Το πρωτόνιο σε δ_H 6.16 (H-3) συζεύγνυται με το πρωτόνιο σε δ_H 4.87 (H-4).
- Το πρωτόνιο σε δ_H 5.46 (H-1) συζεύγνυται με το πρωτόνιο σε δ_H 2.54 (H-9).
- Το πρωτόνιο σε δ_H 2.73 (H-5) συζεύγνυται με το πρωτόνιο σε δ_H 2.54 (H-9), καθώς και με το πρωτόνιο σε δ_H 3.93 (H-6).
- Τα μεθυλικά πρωτόνια με χημικές μετατοπίσεις δ_H 2.04 (H-7a) και δ_H 1.79 (H-7b) συζεύγνυνται με το πρωτόνιο με χημική μετατόπιση δ_H 3.93 (H-6).

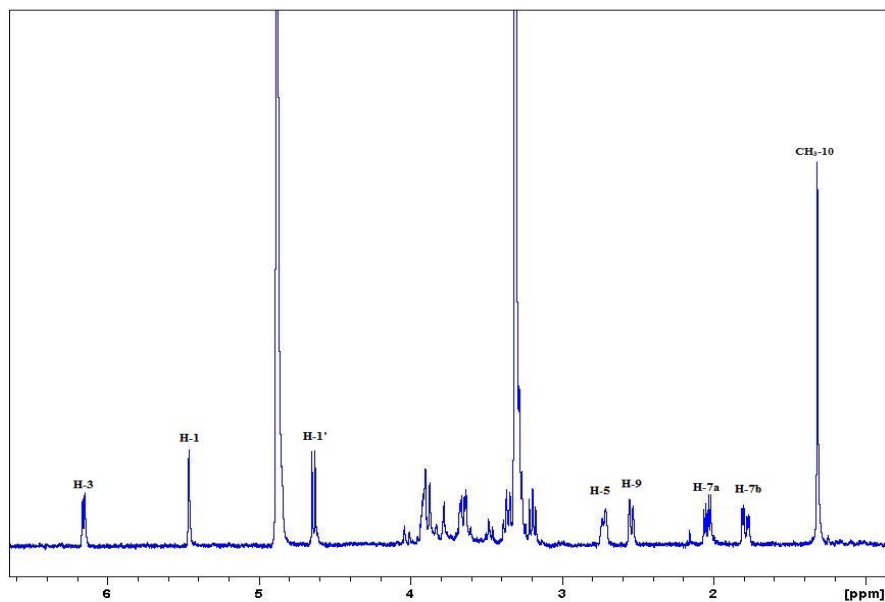
Από το φάσμα NOESY της ουσίας παρατηρείται ότι:

- Το πρωτόνιο σε δ_H 5.46 (H-1) δίνει σήμα nOe με τα πρωτόνια του μεθυλίου σε δ_H 1.31, επομένως συμπεραίνουμε ότι αυτά τα πρωτόνια είναι σε *cis* διάταξη.
- Το πρωτόνιο σε δ_H 3.93 (H-6) δίνει σήμα nOe με τα μεθυλικά πρωτόνια σε δ_H 1.31.

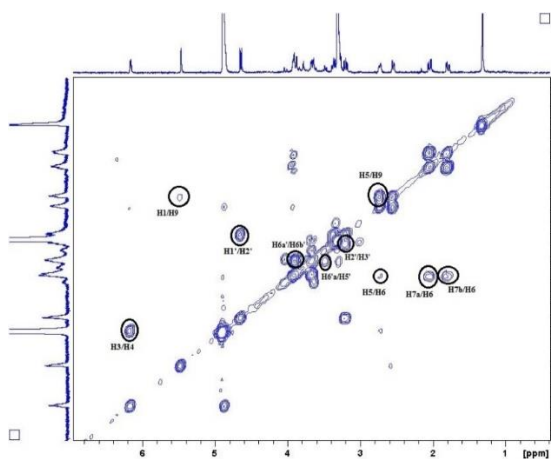
Πίνακας H-1: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας **1** (CD₃OD, 400 MHz)

Θέση	H	δ_H (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
Αγλυκο			
1	1	5.46	d (2.1)
3	1	6.16	dd (6.2, 1.9)
4	1	4.87	*
5	1	2.73	dd (9.3, 2.3)
6	1	3.93	*
7a	1	2.04	dd (13.5, 5.5)
7b	1	1.79	dd (13.5, 4.8)
9	1	2.54	dd (9.7, 2.1)
10	3	1.31	s
Γλυκόση			
1'	1	4.64	d (7.9)
2'	1	3.20	t (J=8.5)
3'	1	3.37	t (8.5)
4'	1	*	*
5'	1	3.48	*
6'a	1	3.90	dd (*, 1.8)
6'b	1	3.65	dd (11.9, 5.3)

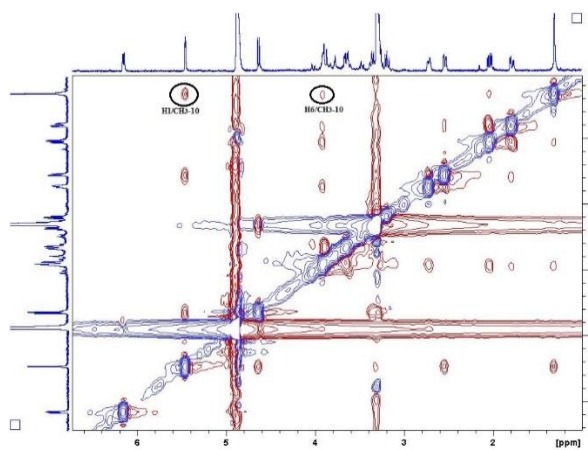
*Επικαλυπτόμενα σήματα



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

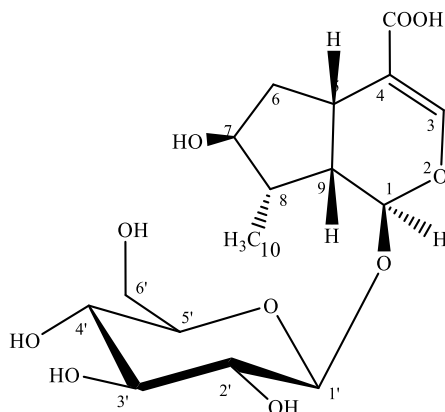


Φάσμα COSY της ουσίας **1**
(CD_3OD , 400 MHz)



Φάσμα NOESY της ουσίας **1**
(CD_3OD , 400 MHz)

Ουσία 2: 8-επι-λογανικό οξύ [(1S,4aS,6S,7R,7aS)-6-υδροξυ-7-μεθυλο-1-(((2S,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-τριϋδροξυ-6-(υδροξυμεθυλο)τετραϋδρο-2H-πυραν-2-υλο)οξυ)-1,4a,5,6,7,7a-εξαϋδροκυκλοπεντα[c]πυραν-4-καρβοξυλικό οξύ



Η ουσία 2 απομονώθηκε ως άχρωμο υπόλειμμα και ταυτοποιήθηκε κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης και με την σύγκριση βιβλιογραφικών δεδομένων (Venditti et al., 2012).

Το 8-επι-λογανικό οξύ στην οικογένεια Lamiaceae έχει βρεθεί στά *Gmelina philippensis*, *Physostegia virginiana* var. *virginiana* και *P. virginiana* var. *speciosa* και *Scutellaria albida* L. subsp. *albida* (Jensen et al., 1989; Nass & Rimpler., 1995; Helfrich & Rimpler, 2000; Gousiadou et al., 2007). Στο γένος *Sideritis* L. έχει ταυτοποιηθεί στον *S. montana* subsp. *montana* στην Κεντρική Ιταλία (Venditti et al., 2016a).

Η ουσία παρουσιάζει αντιβακτηριακή δράση, αντιφλεγμονώδη και αντιοξειδωτική δράση (Yuan et al., 2003; Nan et al., 2016; Zhang et al., 2019).

Είναι η πρώτη φορά που απομονώνεται από *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata*.

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ πήραμε τις εξής πληροφορίες:

- Το ολεφινικό πρωτόνιο H-3 εμφανίζεται ως μια απλή κορυφή με χημική μετατόπιση δ_{H} 7.27. Η σημαντική αποθωράκιση του πρωτονίου αυτού οφείλεται στον υποκαταστάτη της θέσης 4.
- Το πρωτόνιο H-1 εμφανίζεται σαν μια διπλή κορυφή σε δ_{H} 5.47 ($J=3.9$ Hz).
- Στη μεσαία περιοχή του φάσματος εμφανίζονται τα πρωτόνια ενός μορίου γλυκόσης.
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1' της γλυκόσης εμφανίζεται ως μια διπλη κορυφή σε δ_{H} 4.64 ($J=8.0$ Hz)
- Το πρωτόνιο H-7 εμφανίζεται στην οξυγονωμένη περιοχή σε δ_{H} 3.80 ως μια διπλή κορυφή ($J=5.9$ Hz).
- Τα μεθυλενικά πρωτόνια H-6a και H-6b εμφανίζονται ως δύο πολλαπλές κορυφές το καθένα, σε δ_{H} 2.01 και δ_{H} 1.90 αντίστοιχα.

- Τα μεθυλικά πρωτόνια CH₃-10 παρουσιάζονται ως μια διπλη κορυφή σε δ_H 1.06 (J=7.4 Hz).

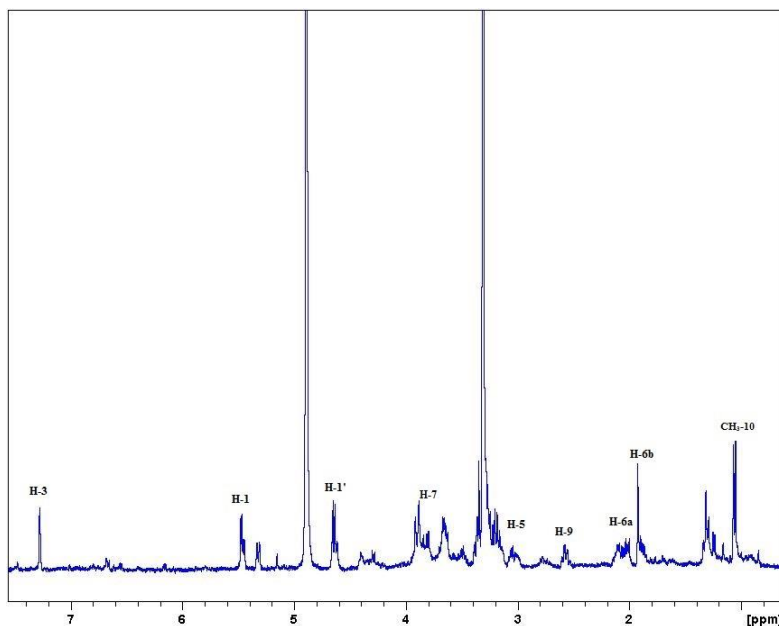
Από το φάσμα COSY διαπιστώθηκαν τα ακόλουθα:

- Το ανωμερικό πρωτόνιο της γλυκόσης H-1' σε δ_H 4.64 συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιό του H-2' σε δ_H 3.20, το οποίο συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-3' σε δ_H 3.35 .
- Το πρωτόνιο H-6'a σε δ_H 3.90 και το πρωτόνιο H-6'b σε δ_H 3.65 συζεύγνυνται μεταξύ τους.
- Το πρωτόνιο H-5 σε δ_H 3.04, συζεύγνυται με τα γειτονικά του πρωτόνια H-9 (δ_H 2.58), H-6a (δ_H 2.01) και H-6b (δ_H 1.90).
- Το πρωτόνιο H-9 σε δ_H 2.58, συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-1 σε δ_H 5.47.
- Το πρωτόνιο H-8 σε δ_H 2.10, το οποίο συζεύγνυται με τα μεθυλικά πρωτόνια CH₃-10 (δ_H 1.06) καθώς και με το πρωτόνιο H-9 (δ_H 2.58).

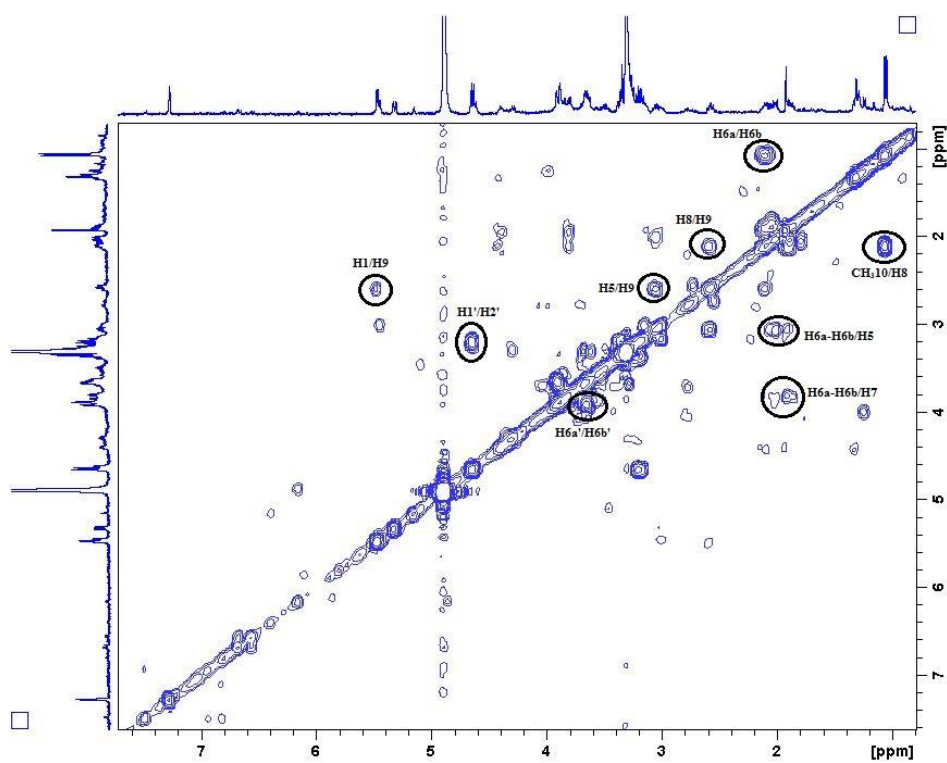
Πίνακας H-2: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας 2 (CD₃OD, 400 MHz)

Θέση	H	δ _H (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
Αγλυκο			
1	1	5.47	d (3.9)
3	1	7.27	s
5	1	3.04	m
6a	1	2.01	m
6b	1	1.90	m
7	1	3.80	d (5.9)
8	1	2.10	m
9	1	2.58	m
10	3	1.06	d (7.4)
Γλυκόση			
1'	1	4.64	d (8,0)
2'	1	3.19	t (7.9)
3'	1	3.35	*
4'	1	*	*
5'	1	*	*
6'a	1	3.90	dd (11.8, 1.9)
6'b	1	3.65	dd (11.8, 6.0)

*Επικαλυπτόμενα σήματα

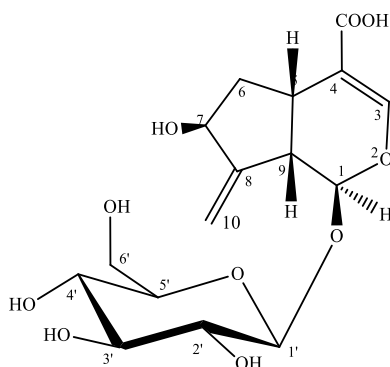


Φάσμα ^1H - NMR της ουσίας 2 (CD_3OD , 400 MHz)



Φάσμα COSY της ουσίας 2 (CD_3OD , 400 MHz)

Ουσία 3: Γκαρντοσίδης [1S,4aS,6S,7aS)-6-υδροξυ-7-μετηυλιθεν-1-[(2S,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-τριϋδροξυ-6-(υδροξυμεθυλο)οξαν-2-υλο]οξυ-4a,5,6,7a-τετραϋδρο-1H-κυκλοπενταν[c]πυραν-4-καρβοξυλικό οξύ]



Η ουσία **3** απομονώθηκε ως άχρωμο υπόλειμμα και ταυτοποιήθηκε με την μελέτη φασμάτων $^1\text{H-NMR}$, COSY και NOESY καθώς και με σύγκριση των βιβλιογραφικών δεδομένων (Venditti et al., 2012).

Ο γκαρντοσίδης έχει απομονωθεί αρχικά από τους καρπούς του *Gardenia jasminoides* Ellis forma *gradiflora* [L] Makino της οικογένειας Rubiaceae. Αναφέρεται ότι οι καρποί του συγκεκριμένου φυτού έχουν αντι-αμνησιακή δράση, η οποία αποδίδεται στον γκαρντοσίδη και παρατηρείται αύξηση της δράσης αυτής με την εστεροποίηση του μορίου (Inouye et al., 1974; Kwak et al., 2015; Zhou et al., 2017). Έκτοτε έχει απομονωθεί από τα είδη *Veronica logifolia* L., *Veronica beccabunga* L. και *Plantago sempervirens* Crantz της οικογένειας Plantaginaceae (Jensen et al., 2010; Jensen et al., 2011; Venditti et al., 2012), καθώς και από το *Lippia citriodora* και το *Physostegia virginiana* της οικογένειας Lamiaceae (Nass & Rimpler, 1996; Cádiz-Gurrea et al., 2018). Είναι η πρώτη φορά που απομονώνεται από *Sideritis perfoliata* L. subsp. *perfoliata*.

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ λάβαμε τα παρακάτω σήματα:

- Το ολεφινικό πρωτόνιο H-3 εμφανίζεται ως μια απλή κορυφή σε δ_{H} 7.27, η αποθωράκιση αυτή οφείλεται στον υποκαταστάτη COOH στην θέση 4.
- Το πρωτόνιο H-1 εμφανίζεται ως μια διπλή κορυφή με χημική μετατόπιση 5.46 ($J=4.3$ Hz).
- Τα μεθυλενικά πρωτόνια CH_2 -10 εμφανίζονται ως μια διπλή κορυφή σε δ_{H} 5.32 ($J=8.4$ Hz).
- Στη μεσαία περιοχή του φάσματος εμφανίζονται τα πρωτόνια ενός μορίου γλυκόσης.
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1' της γλυκόσης εμφανίζεται σε δ_{H} 4.65 ως μια διπλή κορυφή ($J=7.7$ Hz).

- Τα μεθυλενικά πρωτόνια H-6a και H-6b εμφανίζονται ως πολλαπλές κορυφές με χημικές μετατοπίσεις 2.11 και 1.90, αντίστοιχα.

Από το φάσμα COSY πήραμε τις παρακάτω πληροφορίες:

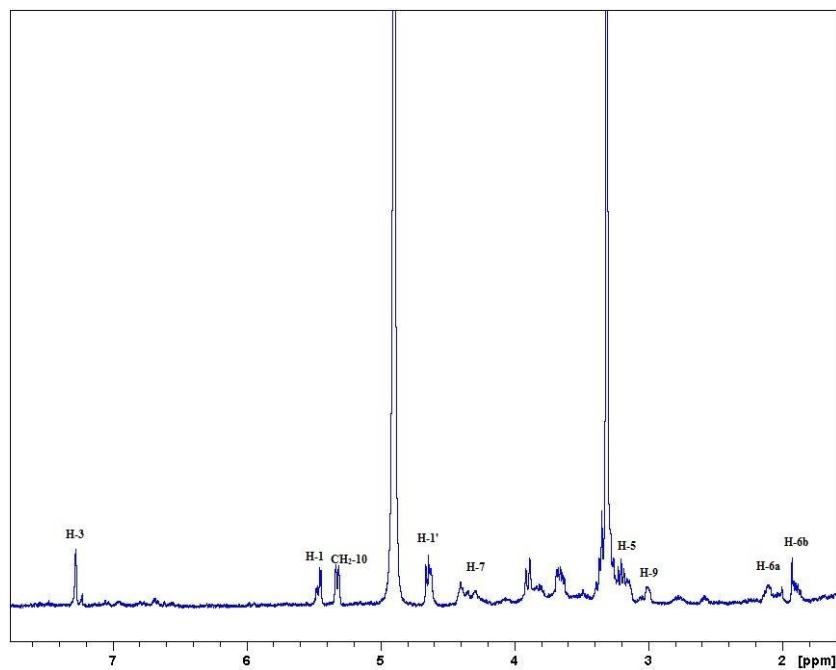
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1' σε δ_H 4.65 συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-2' σε δ_H 3.20.
- Το πρωτόνιο με χημική μετατόπιση 4.40 (H-7) συζεύγνυται με τα γειτονικά του πρωτόνια H-6a σε δ_H 2.11 και H-6b σε δ_H 1.90.
- Το πρωτόνιο H-6'a (δ_H 3.90) συζεύγνυται με το H-6'b (δ_H 3.65).
- Το πρωτόνιο σε δ_H 3.00 (H-9) συζεύγνυται με το πρωτόνιο σε δ_H 3.15 (H-5) καθώς και με το πρωτόνιο σε δ_H 5.46 (H-1).
- Το πρωτόνιο H-2' (δ_H 3.20) συζεύγνυται με το H-3' σε δ_H 3.35.

Από το φάσμα NOESY βλέπουμε δύο σήματα nOe του πρωτονίου H-1 (δ_H 5.46) με τα πρωτόνια H-3 (δ_H 7.27) και H-6a (δ_H 2.11) που υποδηλώνουν ότι τα πρωτόνια αυτά έχουν μεταξύ τους την ίδια διάταξη.

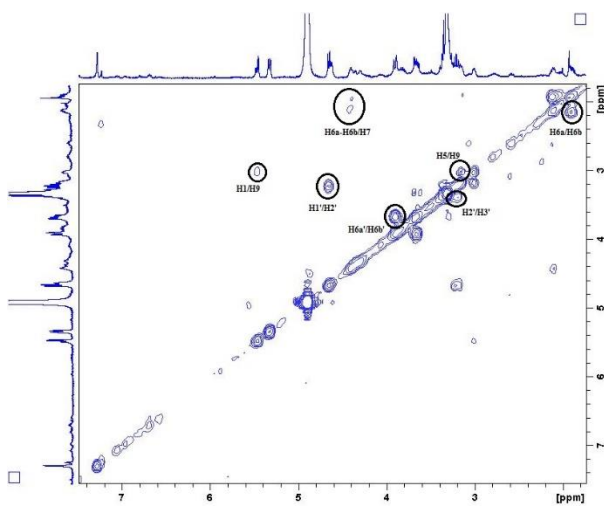
Πίνακας H-3: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας **3** (CD₃OD, 400 MHz)

Θέση	H	δ_H (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
1	1	5.46	d (4.3)
3	1	7.27	s
5	1	3.15	m
6a, 6b	2	2.11, 1.90	m
7	1	4.40	m
9	1	3.00	m
10	2	5.32	d (8.4)
Γλυκόση			
1'	1	4.65	d (7.7)
2'	1	3.20	t (8.2)
3'	1	3.35	*
4'	1	*	*
5'	1	*	*
6'a	1	3.90	d (11.6)
6'b	1	3.65	dd (11.6, 5.7)

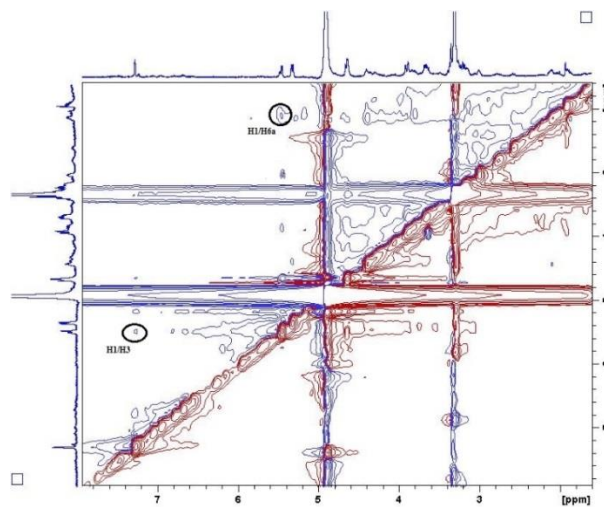
*Επικαλυπτόμενα σήματα



Φάσμα ^1H -NMR της ουσίας **3** (CD_3OD , 400 MHz)

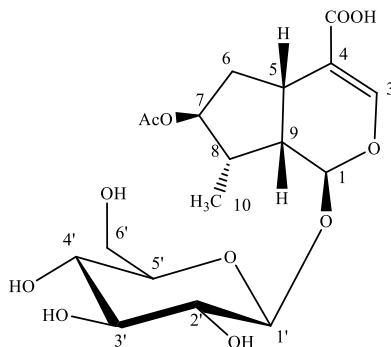


Φάσμα COSY της ουσίας **3**
(CD_3OD , 400 MHz)



Φάσμα NOESY της ουσίας **3**
(CD_3OD , 400 MHz)

Ουσία 4: 7-O-ακετυλο-8-επι-λογανικό οξύ [1S,4aS,6S,7R,7aS)-6-ακετοξύ-7-μεθυλο-1-(((2S,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-τριϋδροξύ-6-(υδροξύμεθυλο)τετραϋδρο-2H-πυραν-2-υλο)οξύ)-1,4a,5,6,7,7a-εξαϋδροκυκλοπενταν[c]πυραν-4-καρβοξυλικό οξύ]



Η ουσία **4** απομονώθηκε ως άχρωμο υπόλειμμα και η δομή προσδιορίστηκε μέσω των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$, COSY και NOESY καθώς και με σύγκριση των βιβλιογραφικών δεδομένων (Nakamoto et al., 1988; Kotsos et al., 2001).

Το 7-O-ακετυλο-8-επι-λογανικό οξύ βρέθηκε πρώτη φορά στο μεθανολικό εκχύλισμα του *Alangium plantanifolium* var. *trilobum* της οικογένειας Alangiaceae (Nakamoto et al., 1988). Επίσης έχει απομονωθεί και από άλλα φυτά, όπως από το είδος *Barleria stigosa* της οικογένειας Acanthaceae (Kanchanapoom et al., 2004) και από το *Stachys spinosa* της οικογένειας Lamiaceae (Kotsos et al., 2001).

Είναι η πρώτη φορά που απομονώνεται από το *Sideritis perfoliata* L. subsp. *perfoliata*.

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ πήραμε τα παρακάτω σήματα:

- Το ολεφινικό πρωτόνιο H-3 εμφανίζεται σαν μια απλή κορυφή σε δ_{H} 7.41. Η προσθήκη στη θέση αυτή καρβονυλικής ομάδας προκαλεί την αποθωράκιση του πρωτονίου H-3 σε δ_{H} 7.24, όπως έχει διαπιστωθεί από την προηγούμενη απομονωμένη ουσία (βλ. ουσία 3). Με βάση τα παραπάνω θα πρέπει στην θέση 4 του μορίου να τοποθετήσουμε καρβονύλιο. Όμως, παρατηρούμε ότι το H-3 βρίσκεται σε δ_{H} 7.41 αντί για 7.24, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη ακετόξυ-ομάδας στον C-4.
- Το H-1 εμφανίζεται σε δ_{H} 5.52 ως μια διπλή κορυφή ($J=4.5$ Hz).
- Το H-7 εμφανίζεται σε δ_{H} 4.81 ως μια πολλαπλή κορυφή.
- Στη μεσαία περιοχή του φάσματος εμφανίζονται τα πρωτόνια ενός μορίου γλυκόσης.
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1' της γλυκόσης παρουσιάζεται ως μια διπλή κορυφή σε δ_{H} 4.68 ($J=7.8$ Hz).

- Τα πρωτόνια H-6'a και H-6'b εμφανίζονται ως διπλώς διπλές κορυφές το καθένα σε δ_H 3.91 ($J=11.9, 1.7$ Hz) και σε δ_H 3.64 ($J=11.8, 6.5$ Hz) αντίστοιχα.
- Το πρωτόνιο H-5' της γλυκόσης εμφανίζεται σαν μια πολλαπλή κορυφή σε δ_H 3.83.
- Το πρωτόνιο H-3' εμφανίζεται σε δ_H 3.25.
- Το πρωτόνιο H-5 εμφανίζεται σαν μια τετραπλή κορυφή με δ_H 3.05 ($J=16.4, 8.2$ Hz).
- Το πρωτόνιο H-8 βρίσκεται σε δ_H 2.37 ως μια πολλαπλή κορυφή.
- Τα μεθυλενικά πρωτόνια H-6a και H-6b εμφανίζονται σαν πολλαπλές κορυφές σε δ_H 1.94 και 2.17 αντίστοιχα.
- Τα μεθυλικά πρωτόνια CH₃-10 εμφανίζονται ως μια διπλή κορυφή σε δ_H 1.08 ($J=7.41$ Hz).
- Το ακετύλιο CH₃COO- βρίσκεται σε δ_H 2.02 ως μια απλή κορυφή, που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια.

Από το φάσμα COSY έχουμε τα παρακάτω σήματα:

- Το πρωτόνιο H-1 (δ_H 5.52) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-9 (δ_H 2.54).
- Το πρωτόνιο H-7 (δ_H 4.81) συζεύγνυται με τα γειτονικά του πρωτόνια H-8 (δ_H 2.37), H-6a (δ_H 1.94) και H-6b (δ_H 2.17).
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1' (δ_H 4.68) συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-2' (δ_H 3.23).
- Το πρωτόνιο H-2' (δ_H 3.19) συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-3' (δ_H 3.36).
- Το πρωτόνιο H-3' (δ_H 3.36) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-4' (δ_H 3.25).
- Το πρωτόνιο H-6b' (δ_H 3.64) συζεύγνυται με τα H-6a' (δ_H 3.91) και H-5' (δ_H 3.83).
- Το πρωτόνιο H-5 (δ_H 3.05) συζεύγνυται με τα H-6a (δ_H 1.94), H-6b (δ_H 2.17) και με το H-9 (δ_H 2.54).
- Το πρωτόνιο H-8 (δ_H 2.37) συζεύγνυται με τα μεθυλικά πρωτόνια CH₃-10 (δ_H 1.08).

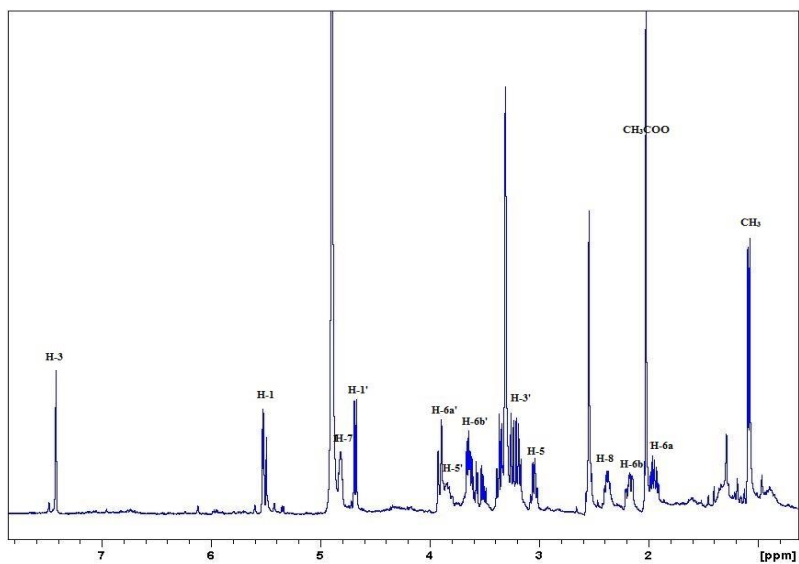
Από το φάσμα NOESY της ουσίας παρατηρείται ότι:

- Το πρωτόνιο σε δ_H 5.52 (H-1) δίνει σήμα nOe με τα πρωτόνια του μεθυλίου σε δ_H 1.08 και με το πρωτόνιο H-3 σε δ_H 7.41, επομένως συμπεραίνουμε ότι αυτά τα πρωτόνια είναι σε *cis* διάταξη.
- Το πρωτόνιο H-6a (δ_H 1.94) δίνει σήμα nOe με τα μεθυλικά πρωτόνια CH₃-10 (δ_H 1.08).

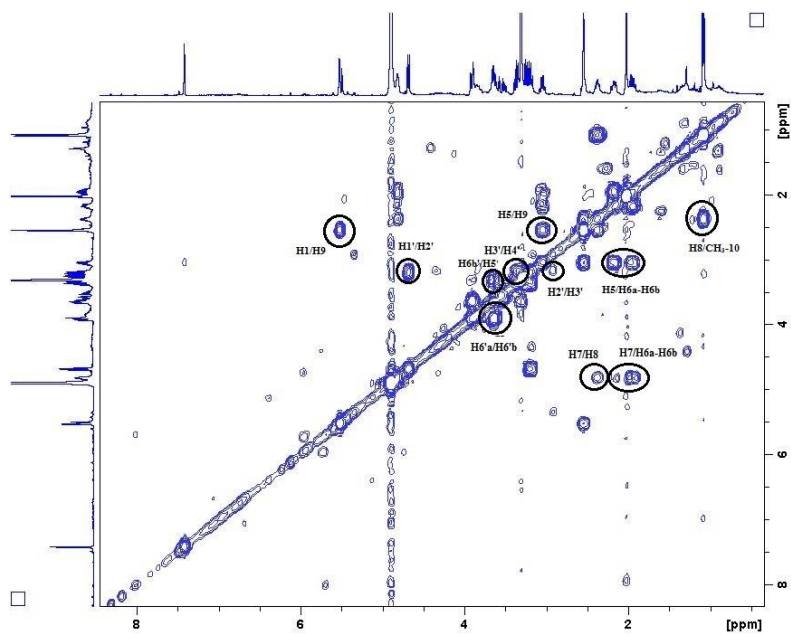
Πίνακας Η-4: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας **4** (CD₃OD, 400 MHz)

Θέση	H	δ _H (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
Αγλυκο			
1	1	5.52	d (4.5)
3	1	7.41	s
5	1	3.05	q (16.4, 8.2)
6a	1	1.94	m
6b	1	2.17	m
7	1	4.81	m
8	1	2.37	m
9	1	2.54	*
10	3	1.08	d (7.4)
CH ₃ COO	3	2.02	s
Γλυκόση			
1'	1	4.68	d (7.8)
2'	1	3.19	*
3'	1	3.36	*
4'	1	3.25	*
5'	1	3.361	*
6'a	1	3.91	dd (11.8, 1.7)
6'b	1	3.64	dd (11.8, 6.5)

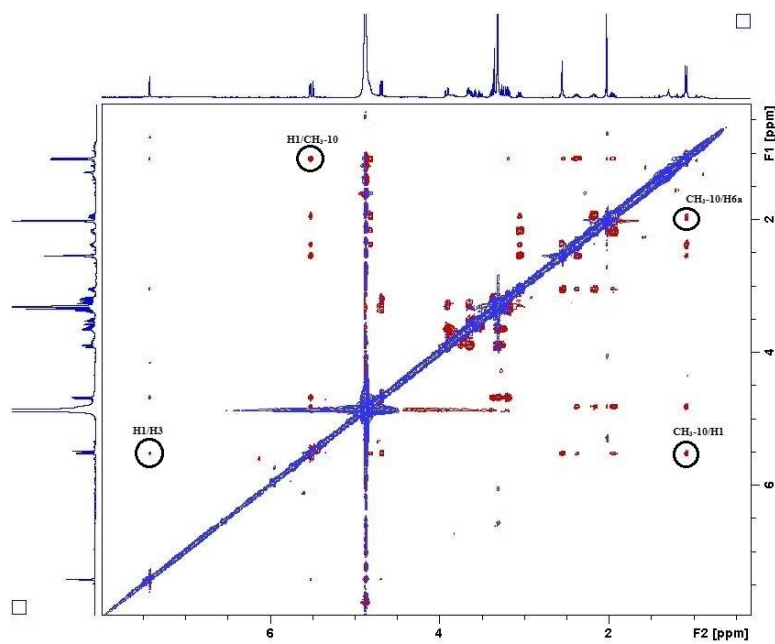
*Επικαλυπτόμενα σήματα



Φάσμα ¹H- NMR της ουσίας **4** (CD₃OD, 400 MHz)

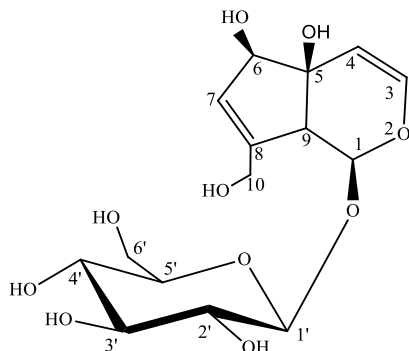


Φάσμα COSY της ουσίας **4** (CD₃OD, 400 MHz)



Φάσμα NOESY της ουσίας **4** (CD₃OD, 400 MHz)

Ουσία 5: Μονομελιττοσίδης [(2S,3R,4S,5S,6R)-2-(((1S,4aR,5R)-5-υδροξυ-7-(υδροξυμεθυλο)-4a-μεθυλο-1,4a,5,7a-τετραϋδροκυκλοπεντα[c]πυραν-1-υλο)-6-(υδροξυμεθυλο)τετραϋδρο-2H-πυραν-3,4,5-τριόλη



Η ουσία **5** απομονώθηκε ως άχρωμο υπόλειμμα και η ταυτοποίησή της πραγματοποιήθηκε μέσω των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$, COSY και NOESY καθώς και με σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα (Bianco et al., 1983; Muñoz et al., 2001; Serrilli et al., 2006; Venditti et al., 2016d).

Ο μονομελιττοσίδης έχει βρεθεί σε αρκετά είδη της οικογένειας Lamiaceae. Πιο συγκεκριμένα έχει απομονωθεί από το γένος *Stachys* στα είδη *Stachys glutinosa*, *Stachys grandidenata*, *Stachys lavandulifolia* και *Stachys palustris* (Muñoz et al., 2001; Serrilli et al., 2006; Delazar et al., 2011; Venditti et al., 2017) και από το γένος *Mellitis*, στο είδος *Mellitis melissophyllum* L. subsp. *melissophyllum* (Venditti et al., 2016c). Δεν έχει βρεθεί σε κάποιο είδος *Sideritis*. Η ουσία έχει μελετηθεί για την αντιοξειδωτική της δράση (Tundis et al., 2015).

Είναι η πρώτη φορά που απομονώνεται από το *Sideritis perfoliata* subsp. *perfoliata*.

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ λάβαμε τις παρακάτω πληροφορίες:

- Τα ολεφινικά γειτονικά πρωτόνια H-3 και H-4 εμφανίζονται ως διπλές κορυφές το καθένα, σε δ_{H} 6.35 ($J=6.7$ Hz) και σε δ_{H} 5.10 ($J=6.7$ Hz) αντίστοιχα.
- Το πρωτόνιο H-7 εμφανίζεται σε δ_{H} 5.79 ως μια απλή κορυφή. Η αποθωράκιση αυτή οφείλεται στην ύπαρξη διπλού δεσμού μεταξύ των ανθράκων C-7 και C-8.
- Το πρωτόνιο H-1 εμφανίζεται σαν μια διπλή κορυφή σε δ_{H} 5.64 ($J=3.5$ Hz).
- Το ανωμερικό πρωτόνιο της γλυκόσης H-1' παρουσιάζεται ως μια διπλή κορυφή σε δ_{H} 4.60 ($J=7.8$ Hz).

- Τα μεθυλενικά πρωτόνια H-10 εμφανίζονται σαν μια διπλή κορυφή σε δ_H 4.22 ($J=14.8$ Hz).

Από το φάσμα COSY έχουμε τα κάτωθι σήματα:

- Το πρωτόνιο H-3 (δ_H 6.35) συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-4 (δ_H 5.10).
- Το πρωτόνιο H-7 (δ_H 5.79) συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-6 (δ_H 4.34) .
- Το πρωτόνιο H-1 (δ_H 5.64) συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-9 (δ_H 3.35).
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1' (δ_H 4.60) της γλυκόσης συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-2' (δ_H 3.28).
- Το πρωτόνιο H-2' (δ_H 3.28) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-3' (δ_H 3.33).
- Το πρωτόνιο H-3' (δ_H 3.33) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-4' (δ_H 3.33).
- Το πρωτόνιο H-5' (δ_H 3.57) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-6'a (δ_H 3.88).
- Το πρωτόνιο H-6'a (δ_H 3.88) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-6'b (δ_H 3.69).

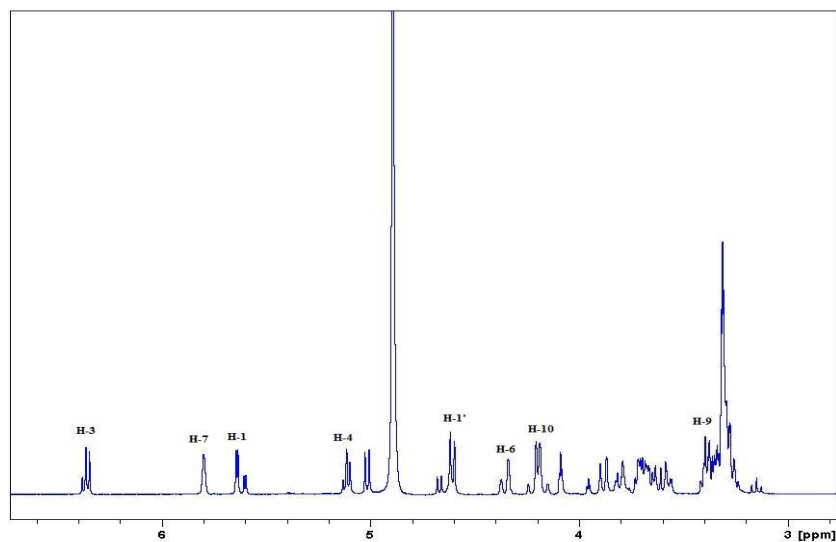
Από το φάσμα NOESY της ουσίας παρατηρούμε ότι:

- Το πρωτόνιο H-3 (δ_H 6.35) δίνουν σήμα nOe με το πρωτόνιο H-9 (δ_H 3.35), επομένως αυτά τα πρωτόνια είναι σε *cis* διάταξη μεταξύ τους.
- Το πρωτόνιο H-1 (δ_H 5.64) δίνει σήμα nOe με τα μεθυλικά πρωτόνια CH₂-10 (δ_H 4.22).
- Το πρωτόνιο H-4 (δ_H 5.10) δίνει σήμα nOe με το πρωτόνιο H-6 (δ_H 4.34) καθώς και με το πρωτόνιο H-9 (δ_H 3.35).
- Δεν παρατηρείται σήμα nOe μεταξύ των πρωτονίων H-6 (4.34) και H-9 (δ_H 3.35) γεγονός που υποδεικνύει ότι τα πρωτόνια H-6/H-9 βρίσκονται αντιπαράλληλα στον χώρο.

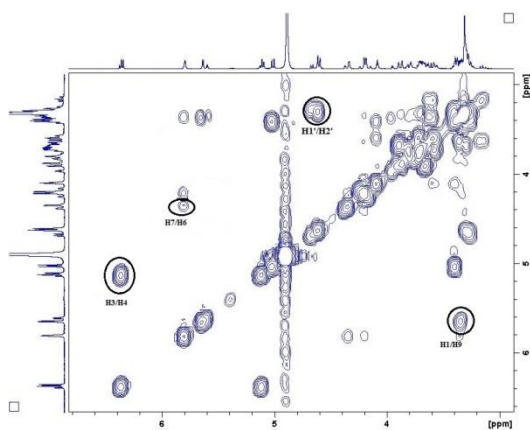
Πίνακας H-5: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας 5 (CD₃OD, 400 MHz)

Θέση	H	δ_H (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
Άγλυκο			
1	1	5.64	d (3.5)
3	1	6.35	d (6.7)
4	1	5.10	d (6.7)
6	1	4.34	d (13.8)
7	1	5.79	s
9	1	3.35	*
10	2	4.22	d (14.8)
Γλυκόση			
1'	1	4.60	d (7.83)
2'	1	3.28	*
3'	1	3.33	*
4'	1	3.60	t (8.9)
5'	1	3.57	dd (8.9, 2.3)
6'a	1	3.88	d (11.8)
6'b	1	3.69	*

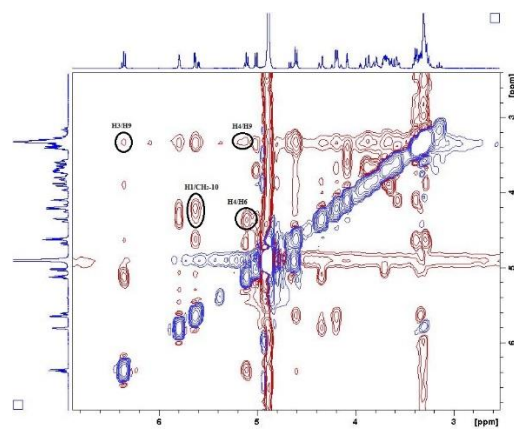
*Επικαλυπτόμενα σήματα



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

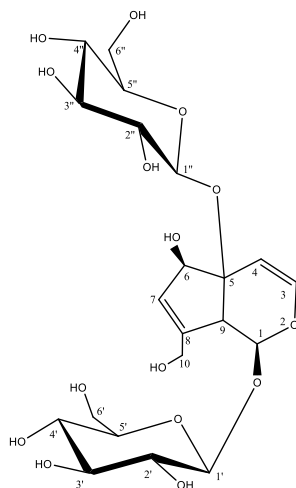


Φάσμα COSY της ουσίας 5
(CD_3OD , 400 MHz)



Φάσμα NOESY της ουσίας 5
(CD_3OD , 400 MHz)

Ουσία 6: Μελιττοσίδης [(2R,2'R,3S,3'S,4S,4'S,5R,5'R,6S,6'S)-6,6'-(((1S,5R)-5-υδροξυ-7-(υδροξυμεθυλο)-5,7a-διϋδροκυκλοπενταν[*c*]πυραν-1,4a(1H)-διϋλο)δισ(οξυ))δισ(2-(υδροξυμεθυλο)τετραϋδρο-2H-πυραν-3,4,5-τριόλη]



Η ουσία **6** απομονώθηκε ως άχρωμο υπόλειμμα και η ταυτοποίησή της πραγματοποιήθηκε μέσω των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$, COSY και NOESY καθώς και με σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα (Świtek et al., 1981; Venditti et al., 2013a; Venditti et al., 2016b).

Ο μελιττοσίδης έχει απομονωθεί από διάφορα είδη της οικογένειας Lamiaceae. Στο γένος *Sideritis* L. έχει βρεθεί στα *S. trojana*, *S. scardica*, *S. montana*, *S. syriaca*, *S. italica* και *S. clandestina* subsp. *peloponnesiaca* (Koleva et al., 1997; Kirmizibekmez et al., 2012; Vasilopoulou et al., 2013; Venditti et al., 2013a;). Επίσης, έχει απομονωθεί από κάποια είδη του γένους *Stachys*: *S. affinis*, *S. glutinosa*, *S. lavandulifolia* και από ένα είδος του γένους *Mellitis*: *M. melissophyllum* L. subsp. *melissophyllum* (Serrilli et al., 2006; Venditti et al., 2016c; Venditti et al., 2017).

Πρώτη φορά απομονώνεται από το *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata*.

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ πήραμε τα κάτωθι σήματα:

- Τα ολεφινικά πρωτόνια H-3 και H-4 εμφανίζονται ως διπλές κορυφές το καθένα, σε δ_{H} 6.37 ($J=6.5$ Hz) και σε δ_{H} 5.12 ($J=6.5$ Hz).
- Το πρωτόνιο H-7 παρουσιάζεται σε δ_{H} 5.80 ως μια απλή κορυφή.
- Το πρωτόνιο H-1 εμφανίζεται σαν μια διπλή κορυφή σε δ_{H} 5.60 ($J=3.9$ Hz).

- Στην μεσαία περιοχή του φάσματος παρατηρούμε δύο ανωμερικά πρωτόνια τα οποία εμφανίζονται ως δύο διπλές κορυφές το καθένα σε δ_H 4.67 (H-1", J=7.9 Hz) και σε δ_H 4.61 (H-1', J=7.9 Hz), οι οποίες παραπέμπουν στην ύπαρξη δύο ανωμερικών πρωτονίων που ανήκουν σε δύο μόρια γλυκόσης.
- Το πρωτόνιο H-6 εμφανίζεται σε δ_H 4.35
- Τα μεθυλενικά πρωτόνια CH₂-10 εμφανίζονται σαν μια διπλή κορυφή σε δ_H 4.20 (J=15.1 Hz).

Από το φάσμα COSY παρατηρείται ότι:

- Το πρωτόνιο H-3 (δ_H 6.37) συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-4 (δ_H 5.12).
- Το πρωτόνιο H-7 (δ_H 5.80) συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-6 (δ_H 4.35).
- Το πρωτόνιο H-1 (δ_H 5.60) συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-9 (δ_H 3.31).
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1' (δ_H 4.61) της μίας γλυκόσης συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-2' (δ_H 3.26).
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1" (δ_H 4.67) της άλλης γλυκόσης συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-2" (δ_H 3.25).

Από το φάσμα COSY επιβεβαιώνεται η υπόθεσή μας για την ύπαρξη δύο μορίων γλυκόσης.

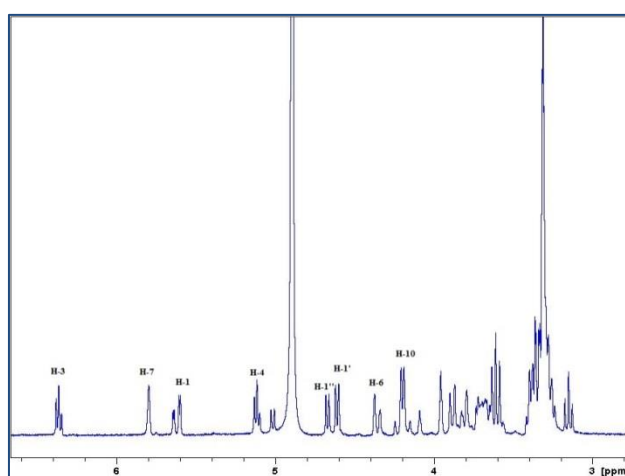
Από το φάσμα NOESY παρατηρούμε ένα σήμα nOe του πρωτονίου H-1 σε δ_H 5.60 με τα μεθυλενικά πρωτόνια CH₂-10 σε δ_H 4.20, οπότε συμπεραίνουμε ότι έχουν *cis* διάταξη μεταξύ τους. Επίσης, παρατηρούμε ένα σήμα nOe του πρωτονίου H-1 σε δ_H 5.60 με το ανωμερικό πρωτόνιο H-1' της μίας γλυκόσης σε δ_H 4.61 συμπεραίνοντας ότι η συγκεκριμένη γλυκόση συνδέεται με το C-1 του άγλυκου.

Πίνακας H-6: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας **6** (CD₃OD, 400 MHz)

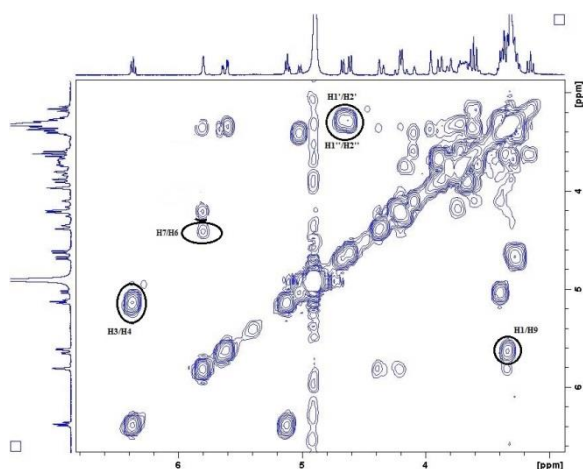
Θέση	H	δ_H (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
Άγλυκο			
1	1	5.60	d (3.9)
3	1	6.37	d (6.5)
4	1	5.12	d (6.5)
6	1	4.35	*
7	1	5.80	s
9	1	3.31	*
10	2	4.20	d (15.1)
Γλυκόση			
1'	1	4.61	d (J=7.90 Hz)
2'	1	3.26	*

3'	1	3.33-3.60	*
4'	1		
5'	1		
6'a	1	3.64-3.90	*
6'b	1		
Γλυκόση			
1"	1	4.67	d (J=7.90 Hz)
2"	1	3.25	*
3"	1	3.33-3.60	*
4"	1		
5"	1		
6"a	1	3.64-3.90	*
6"b	1		

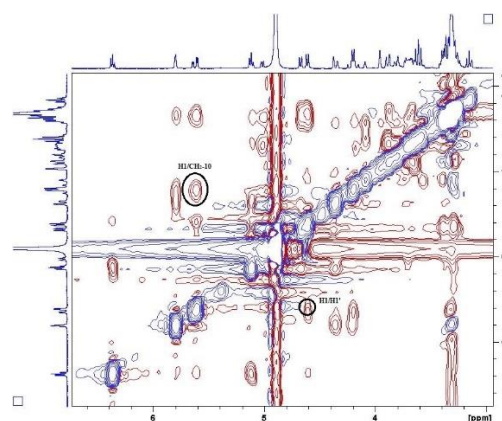
*Επικαλυπτόμενα σήματα



Φάσμα ^1H -NMR της ουσίας **6** (CD_3OD , 400 MHz)



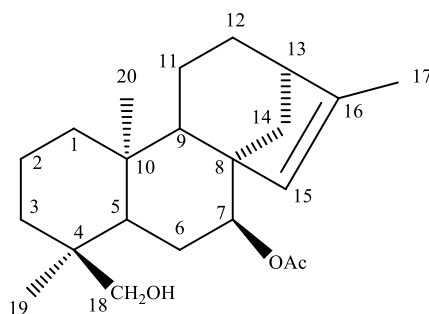
Φάσμα COSY της ουσίας **6**
(CD_3OD , 400 MHz)



Φάσμα NOESY της ουσίας **6**
(CD_3OD , 400 MHz)

Γ.1.2. ΔΙΤΕΡΠΗΝΙΑ

Ουσία 7: Σιδερόλη (*ent*-7-ακετυλο-18-υδροξυκαουρ-15-ένιο)



Η ουσία 7 απομονώθηκε ως υπόλευκο υπόλειμμα και η δομή της ταυτοποιήθηκε με την χρήση φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ και COSY και με τη βοήθεια βιβλιογραφικών δεδομένων (Piozzi et al., 1968; Bruno et al., 2004; Carikci et al., 2007). Ανήκει στην κατηγορία των *ent*-καουρενίων.

Η σιδερόλη έχει απομονωθεί από αρκετά είδη του γένους *Sideritis* L. (Lamiaceae), όπως *S. sicula*, *S. huber-morathii*, *S. erythrantha* var *erythrantha*, *S. libanotica* subsp. *libanotica*, *S. congesta*, καθώς και στα *S. perfoliata*, *S. sipylea*, *S. clandestina*, *S. euboea*, *S. raeseri*, *S. scardica*, *S. syriaca*, *S. lanata*, *S. montana*, τα οποία φύονται στην Ελλάδα (Piozzi et al., 1968; Venturella et al., 1975; Baser et al., 1996; Taskova et al., 1997; Bruno et al., 2004; Logoglou et al., 2006; Piozzi et al., 2006; Carikci et al., 2007; Topçu et al., 2011; Fraga et al., 2012).

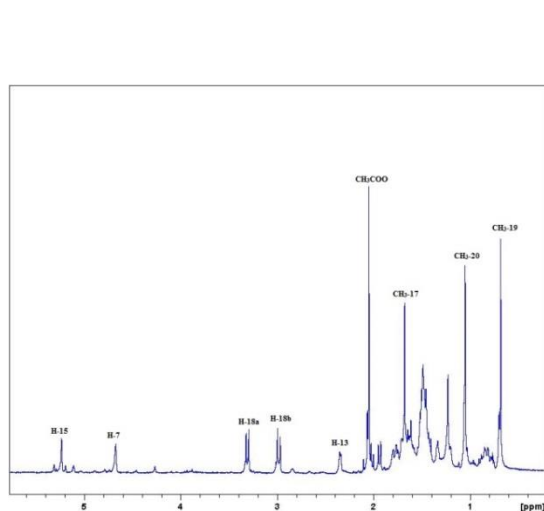
Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ πήραμε τις κάτωθι πληροφορίες:

- Το ολεφινικό πρωτόνιο H-15 εμφανίζεται ως μια απλή κορυφή σε δ_{H} 5.21.
- Το πρωτόνιο H-7 εμφανίζεται σε δ_{H} 4.65 σαν μια τριπλή κορυφή ($J=2.6$ Hz).
- Τα μεθυλενικά πρωτόνια H-18a, H-18b εμφανίζονται ως διπλές κορυφές το καθένας σε δ_{H} 3.28 ($J=10.8$ Hz) και σε δ_{H} 2.96 ($J=10.8$ Hz).
- Τα μεθυλικά πρωτόνια CH_3 -17, CH_3 -19 και CH_3 -20 του μορίου, βρίσκονται ως απλές κορυφές το καθένα σε δ_{H} 1.67, δ_{H} 0.67 και δ_{H} 1.04 αντίστοιχα.
- Τα πρωτόνια της ακετυλο-ομάδας CH_3COO εμφανίζονται ως απλή κορυφή με δ_{H} 2.04.

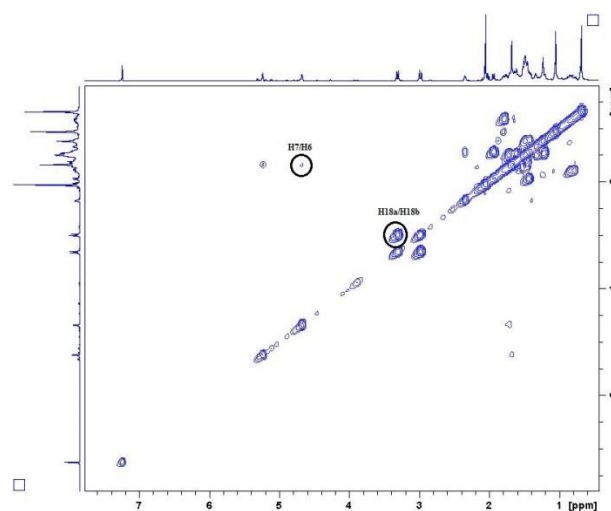
Από το φάσμα COSY διαπιστώνεται η σύζευξη μεταξύ των μεθυλενικών πρωτονίων H-18a και H-18b.

Πίνακας Η-7: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας 7 (CDCl₃, 400 MHz)

Θέση	H	δ _H (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
7	1	4.65	t (2.6)
13	1	2.34	m
15	1	5.21	s
CH ₃ -17	3	1.67	s
18a	1	3.28	d (10.8)
18b	1	2.96	d (10.8)
CH ₃ -19	3	0.67	s
CH ₃ -20	3	1.04	s
CH ₃ COO	3	2.04	s

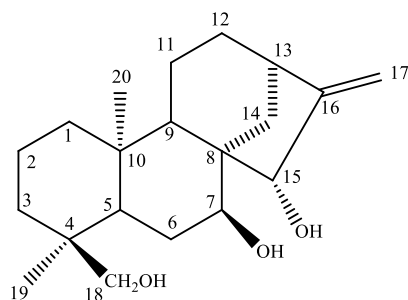


Φάσμα ¹H- NMR της ουσίας 7
(CDCl₃, 400 MHz)



Φάσμα COSY της ουσίας 7
(CDCl₃, 400 MHz)

Ουσία 8: Εουμποτριόλη (*ent*-7α,15β,18-τριυδροξυκαυρ-16-ένιο)



Η ουσία **8** απομονώθηκε ως υπόλευκο υπόλειμμα και η ταυτοποίησή της έγινε με την χρήση των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$, COSY, HSQC και HMBC και με την βοήθεια βιβλιογραφικών δεδομένων (Venturella & Bellino, 1977; Halfon et al., 2011). Ανήκει στην κατηγορία των διτερπενίων, στα *ent*-kaurene.

Η εουμποτριόλη έχει απομονωθεί ξανά από το γένος *Sideritis* L. στα είδη *S. euboica*, *S. niveotomentosa*, *S. brevidens*, *S. brevibracteata* και *S. arguta* (Venturella & Bellino, 1977; Ertas et al., 2008; Carikci et al., 2011; Sagir et al., 2017). Στο *S. syriaca* L. είναι η πρώτη φορά που απομονώνεται.

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ πήραμε τις παρακάτω πληροφορίες:

- Στην ολεφινική περιοχή του φάσματος τα πρωτόνια H-17a και H-17b εμφανίζονται ως απλές κορυφές σε δ_{H} 5.10 και σε δ_{H} 5.20, αντίστοιχα.
- Στην οξυγονωμένη περιοχή του φάσματος εμφανίζονται το πρωτόνιο H-15 ως μια ευρεία απλή κορυφή σε δ_{H} 4.11 και το πρωτόνιο H-7 ως μια πολλαπλή κορυφή σε δ_{H} 3.91.
- Τα μεθυλενικά πρωτόνια H-18a και H-18b εμφανίζονται ως διπλές κορυφές το καθένα σε δ_{H} 3.50 ($J=11.3$ Hz) και σε δ_{H} 2.95 ($J=11.3$ Hz).
- Τα μεθυλικά πρωτόνια H-19 και H-20 εμφανίζονται σαν απλές κορυφές σε δ_{H} 0.68 και σε δ_{H} 1.02 αντίστοιχα.

Από το φάσμα COSY παρατηρούμε ότι:

- Το πρωτόνιο H-7 (δ_{H} 3.91) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-6b (δ_{H} 1.61).
- Το πρωτόνιο H-18a (δ_{H} 3.50) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-18b (δ_{H} 2.98).
- Το πρωτόνιο H-1a (δ_{H} 1.80) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-1b (δ_{H} 0.83) και με το πρωτόνιο H-2a (δ_{H} 1.60).
- Το πρωτόνιο H-6a (δ_{H} 1.76) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-6b (δ_{H} 1.61).
- Το πρωτόνιο H-6a (δ_{H} 1.76) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-5 (δ_{H} 1.45).
- Το πρωτόνιο H-2a (δ_{H} 1.60) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-2b (δ_{H} 1.51).

- Το πρωτόνιο H-12b (δ_H 1.50) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-11a (δ_H 1.69) και με το πρωτόνιο H-13 (δ_H 2.79).
- Το πρωτόνιο H-11a (δ_H 1.69) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-9 (δ_H 1.50).

Από το φάσμα HSQC της ουσίας προσδιορίστηκαν οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονιωμένων ανθράκων (βλ. πίνακα).

Από το φάσμα HMBC πήραμε τα παρακάτω δεδομένα:

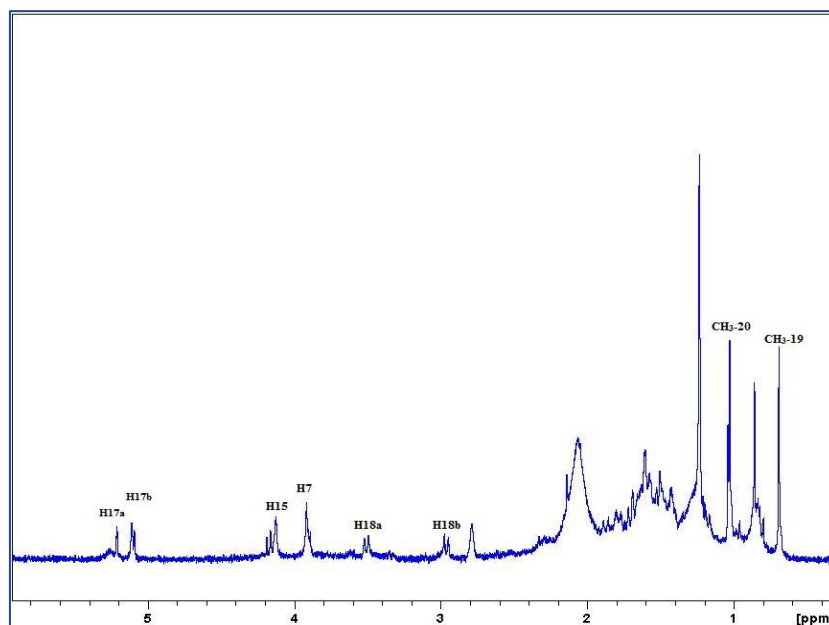
- Τα μεθυλικά πρωτόνια CH₃-19 (δ_H 0.69) δίνουν σήμα διασταύρωσης με τους δευτεροταγείς άνθρακες σε δ_H 70.8 (C-18) και σε δ_H 34.8 (C-3), καθώς και με τον τεταρτοταγή άνθρακα σε δ_H 36.7 (C-4).
- Τα μεθυλικά πρωτόνια CH₃-20 (δ_H 1.03) δίνουν σήμα διασταύρωσης με τον τριτοταγή άνθρακα σε δ_H 38.7 (C-5) και με τον τεταρτοταγή άνθρακα σε δ_H 40.1 (C-10) και τον τριτοταγή άνθρακα σε δ_H 49.0 (C-9).
- Το μεθυνικό πρωτόνιο H-9 (δ_H 1.50) δίνει σήμα διασταύρωσης με τον τεταρτοταγή άνθρακα σε δ_H 51.0 (C-8).

Πίνακας H-8: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας **8** (CDCl₃, 400 MHz)

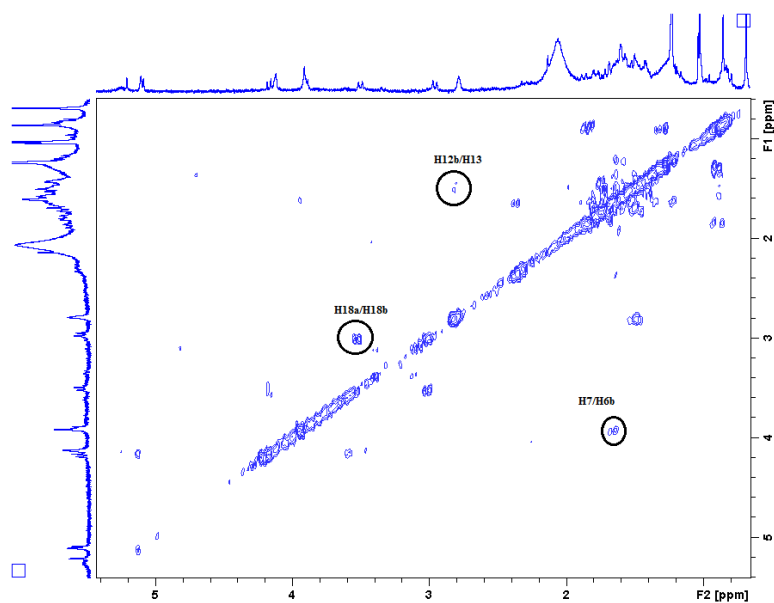
Θέση	H	δ_H (ppm)	Πολλαπλότητα	δ_C (ppm)	HMBC
1a	1	1.80	*	39.1	
1b	1	0.83	*	39.1	
2a	1	1.60	*	17.2	
2b	1	1.51	*	17.2	
3a	1	1.70	*	34.8	CH ₃ -19
3b	1	1.56	*	34.8	CH ₃ -19
4	1	-	-	36.7	CH ₃ -19
5	1		*	38.7	CH ₃ -20
6a	1	1.76	*	26.4	
6b	1	1.61	*	26.4	
7	1	3.91	m	72.5	
8	0	-	-	51.0	9
9	1	1.50	*	49.0	CH ₃ -20
10	0	-	-	40.1	CH ₃ -20
11a	1	1.69	*	17.1	
11b	1	1.60	*	17.1	
12a	1	1.60	*	32.8	
12b	1	1.50	*	32.8	
13	1	2.79	*	42.5	17a/17b
14a	1	1.42	*	34.9	
14b	1	1.42	*	34.9	
15	1	4.11	brs	80.7	17a/17b
16	0	-	-		
17a	1	5.10 #	s	108.8	
17b	1	5.20 #	s	108.8	

18a	1	3.50	d (11.3)	70.8	CH ₃ -19
18b	1	2.96	d (11.3)	70.8	CH ₃ -19
CH ₃ -19	3	0.69	s	17.3	
CH ₃ -20	3	1.03	s	17.1	

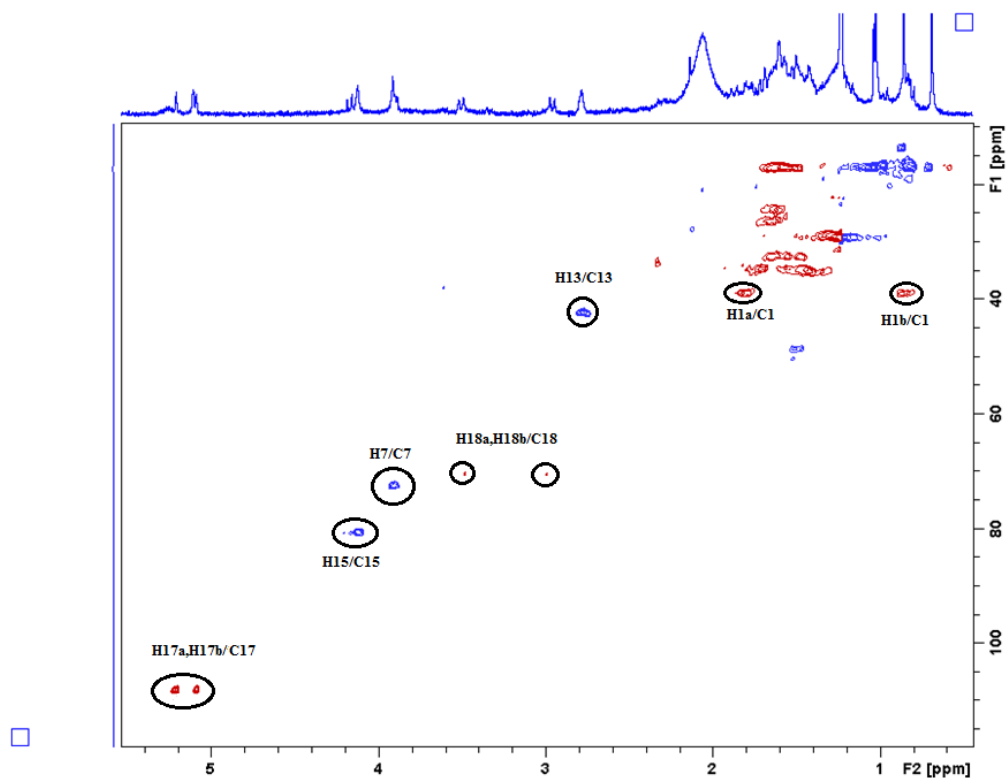
*Επικαλυπτόμενα σήματα, #Πιθανώς αντίστροφα



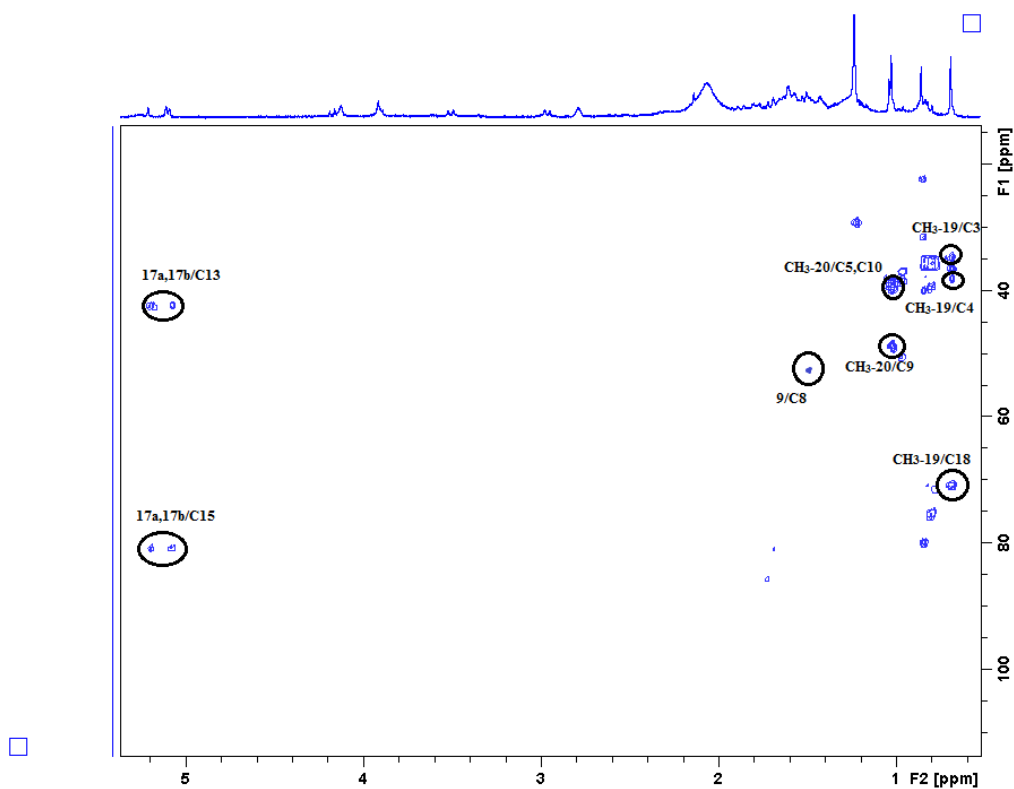
Φάσμα ¹H-NMR της ουσίας **8** (CDCl₃, 400 MHz)



Φάσμα COSY της ουσίας **8** (CDCl₃, 400 MHz)



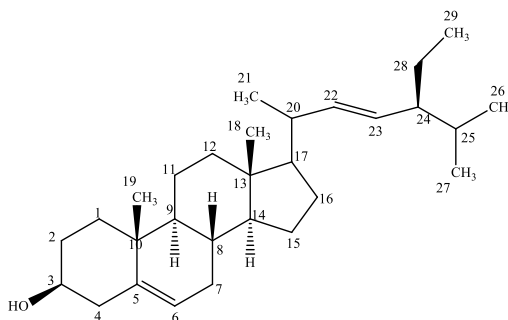
Φάσμα HSQC της ουσίας **8** (CDCl₃, 400 MHz)



Φάσμα HMBC της ουσίας **8** (CDCl₃, 400 MHz)

Γ.1.3. ΣΤΕΡΟΛΕΣ

Ουσία 9: Στιγμαστερόλη [(3S,8S,10R,13R,14S)-17-((5S,E)-5-αιθυλο-6-μεθυλεπτ-3-εν-2-υλο)-10,13-διμεθυλο-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-τετραδεκαϋδρο-1H-κυκλοπεντα[α]φαινανθρεν-3-όλη]



Η ουσία **9** απομονώθηκε ως άχρωμο υπόλειμμα και η ταυτοποίησή της έγινε με την λήψη φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ και COSY και με την βοήθεια βιβλιογραφικών δεδομένων (Forgo et al., 2004; Habib et al., 2007; Singh et al., 2015).

Η στιγμαστερόλη ή στιγμαστερίνη απομονώθηκε πρώτη φορά το 1906 από το *Calabar bohne* (φασόλια καλαμπάρ). Έχει απομονωθεί από το γένος *Sideritis* L. από τα είδη *S. montana* subsp. *montana*, *S. taurica* και *S. foetens* (Navarro et al., 2001; Aboutabl et al., 2002; Emre et al., 2011). Έχει μελετηθεί για αντιφλεγμονώδη, αντι-οστεοαρθριτική, κυτταροτοξική, αντιοξειδωτική, υπογλυκαιμική, αντι-μεταλλαξιογόνο και αντι-υπερχολιστερολαιμική δράση (Kaur et al., 2011).

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ πήραμε τα κάτωθι σήματα :

- Το ολεφινικό πρωτόνιο H-6 εμφανίζεται σαν μια πολλαπλή κορυφή σε δ_{H} 5.33.
- Τα ολεφινικά πρωτόνια H-22 και H-23 εμφανίζονται σε δ_{H} 5.13 και δ_{H} 4.99 αντίστοιχα ως διπλώς διπλές κορυφές το καθένα.
- Το H-3 εμφανίζεται ως μια εφταπλή κορυφή σε δ_{H} 3.50.
- Τα πρωτόνια H-4a και H-4b εμφανίζονται ως πολλαπλές κορυφές το καθένα σε δ_{H} 2.30 και δ_{H} 2.24 αντίστοιχα.
- Τα μεθυλικά πρωτόνια CH_3 -18 και CH_3 -19 εμφανίζονται ως απλές κορυφές το καθένα σε δ_{H} 0.65 και δ_{H} 0.98 αντίστοιχα.
- Τα μεθυλικά πρωτόνια CH_3 -21, CH_3 -26 και CH_3 -27 εμφανίζονται ως διπλές κορυφές το καθένα σε δ_{H} 0.90, 0.86 και 0.84 αντίστοιχα.
- Τα μεθυλικά πρωτόνια CH_3 -29 εμφανίζονται ως τριπλή κορυφή σε δ_{H} 0.80.

Από το φάσμα COSY παρατηρείται ότι:

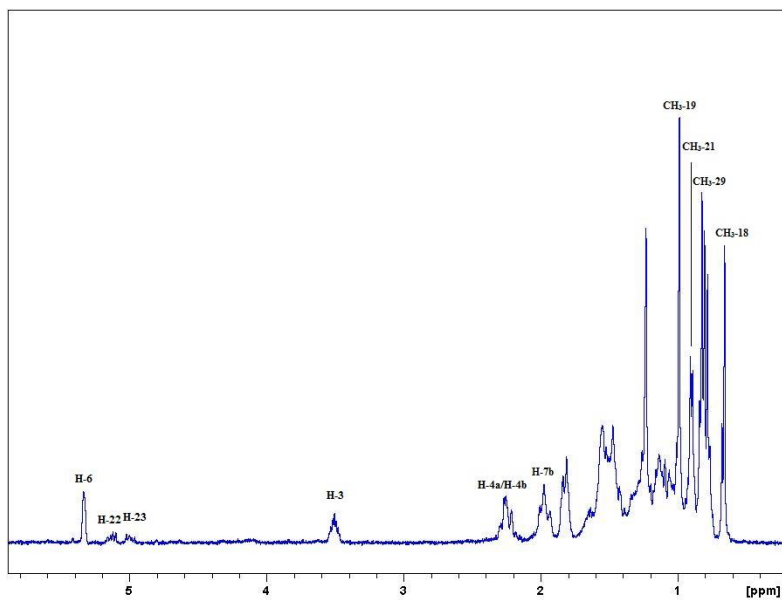
- Το πρωτόνιο H-6 (δ_{H} 5.33) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-7b (δ_{H} 1.93).
- Το πρωτόνιο H-22 (δ_{H} 5.13) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-23 (δ_{H} 4.99).

- Το πρωτόνιο H-22 (δ_H 5.13) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-20 (δ_H 2.00).
- Το πρωτόνιο H-23 (δ_H 4.99) συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-24 (δ_H 1.49).
- Το πρωτόνιο H-3 (δ_H 3.50) συζεύγνυται με τα H-2a (δ_H 1.79), H-2b (δ_H 1.46), H-4a (δ_H 2.30) και H-4b (δ_H 2.23).
- Το πρωτόνιο H-4a (δ_H 2.30) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-4b (δ_H 2.23).
- Το πρωτόνιο H-1a (δ_H 1.82) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-1b (δ_H 1.07).
- Το πρωτόνιο H-15a (δ_H 1.55) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-15b (δ_H 1.06).
- Το πρωτόνιο H-7a (δ_H 1.51) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-7b (δ_H 1.93).
- Το πρωτόνιο H-2a σε δ_H 1.79 συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-2b σε δ_H 1.47 και με το πρωτόνιο H-1b σε δ_H 1.09.

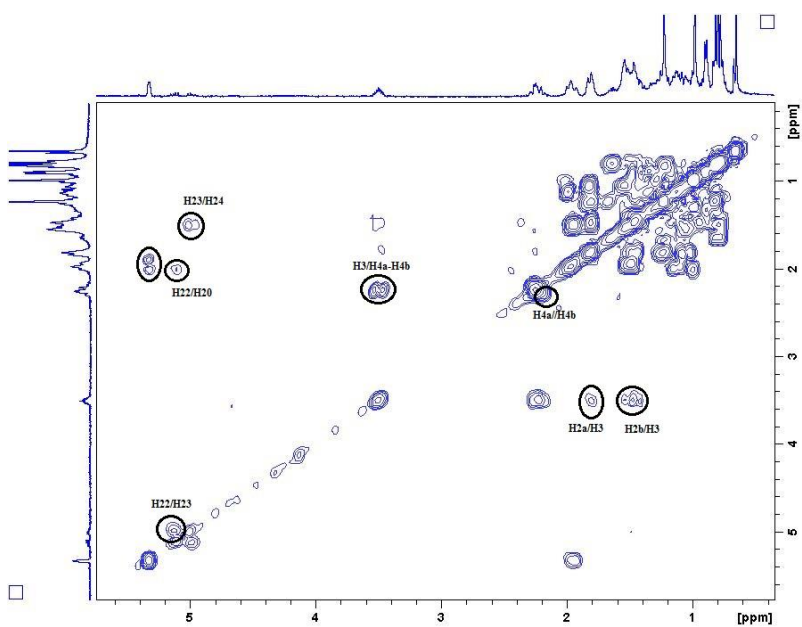
Πίνακας H-9: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας **9** (CDCl₃, 400 MHz)

Θέση	H	δ_H (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
1a	1	1.82	*
1b	1	1.07	#
2a	1	1.79	*
2b	1	1.46	*
3	1	3.50	m
4a	1	2.30	m
4b	1	2.24	m
6	1	5.33	m
7a	1	1.51	m
7b	1	1.93	m
14	1	1.03	*
15a	1	1.55	*
15b	1	1.06	#
20	1	2.00	*
22	1	5.13	dd (15.1, 8.9)
23	1	4.99	dd (15.1, 8.9)
24	1	1.49	*
28	2	2.25	m
CH ₃ -18	3	0.65	s
CH ₃ -19	3	0.98	s
CH ₃ -21	3	0.90	d (6.3)
CH ₃ -26	3	0.86	d (7.4)
CH ₃ -27	3	0.84	d (5.9)
CH ₃ -29	3	0.80	t (7.4)

*Επικαλυπτόμενα σήματα, #Πιθανώς αντίστροφα

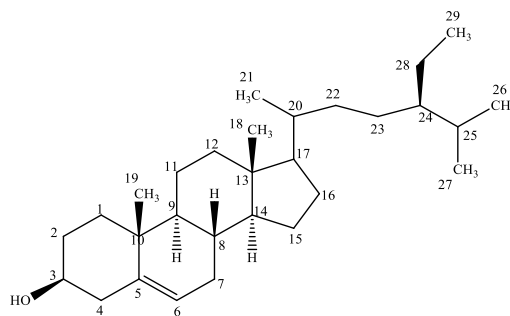


Φάσμα ^1H -NMR της ουσίας **9** (CDCl_3 , 400 MHz)



Φάσμα COSY της ουσίας **9** (CDCl_3 , 400 MHz)

Ουσία 10: β -σιτοστερόλη [(3S,8S,9S,10R,13R,14S)-17-((5R)-5-αιθυλο-6-μεθυλεπταν-2-υλο)-10,13-διμεθυλο-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-τετραδεκαϋδρο-1H-κυκλοπεντα[α]φαινανθρεν-3-όλη]



Η ουσία **10** απομονώθηκε ως άχρωμο υπόλειμμα και ταυτοποιήθηκε με την λήψη φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ και COSY και με τη βοήθεια βιβλιογραφικών δεδομένων (Nes et al., 1992).

Η β -σιτοστερόλη έχει απομονωθεί από διάφορα είδη του γένους *Sideritis* L., όπως τα *S. brevidens*, *S. niveotomentosa*, *S. taurica*, *S. montana* subsp. *montana* και *S. foetens* (Navarro et al., 2001; Aboutabl et al., 2002; Çarıkçı et al., 2011; Emre et al., 2011). Έχει μελετηθεί για την αντιμεταλλαξιογόνο της δράση, για την θεραπεία του καρκίνου του μαστού, καθώς και για την χρήση της ως επουλωτικό σε πληγές (Moon et al., 1999; Lim et al., 2005; Pradhan et al., 2016).

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ λάβαμε τις κάτωθι πληροφορίες:

- Το ολεφινικό πρωτόνιο H-6 εμφανίζεται ως διπλή κορυφή σε δ_{H} 5.32 ($J=5.4$ Hz).
- Το πρωτόνιο H-3 εμφανίζεται ως πολλαπλή κορυφή σε δ_{H} 3.50.
- Τα μεθυλικά πρωτόνια CH_3 -18 και CH_3 -19 εμφανίζονται ως απλές κορυφές σε δ_{H} 0.65 και δ_{H} 0.98 αντίστοιχα.
- Τα μεθυλικά πρωτόνια CH_3 -21 εμφανίζονται ως διπλή κορυφή σε δ_{H} 0.89 ($J=6.5$ Hz).
- Τα μεθυλικά πρωτόνια CH_3 -26 και CH_3 -27 εμφανίζονται διπλές κορυφές σε δ_{H} 0.81 ($J=7.2$ Hz) και σε δ_{H} 0.79 ($J=7.1$ Hz).
- Τα μεθυλικά πρωτόνια CH_3 -29 εμφανίζονται ως τριπλή κορυφή σε δ_{H} 0.80 ($J=8.0$ Hz).

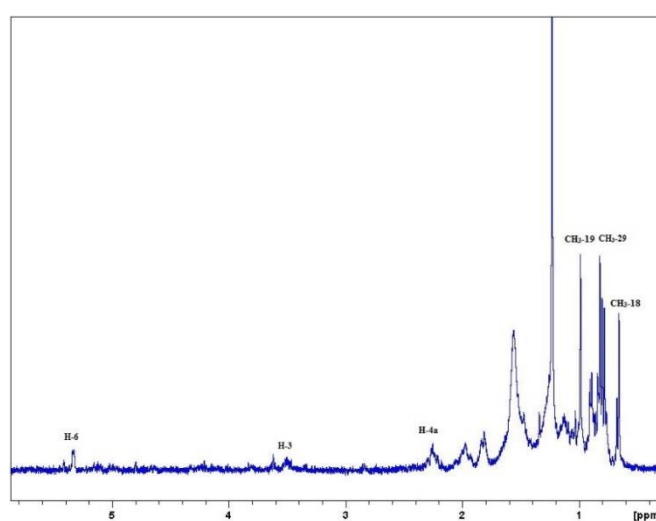
Από το φάσμα COSY παρατηρούμε :

- Το πρωτόνιο H-6 (δ_{H} 5,32) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-7b (δ_{H} 1.98).
- Το πρωτόνιο H-3 (δ_{H} 3.50) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-4a (δ_{H} 2.25).

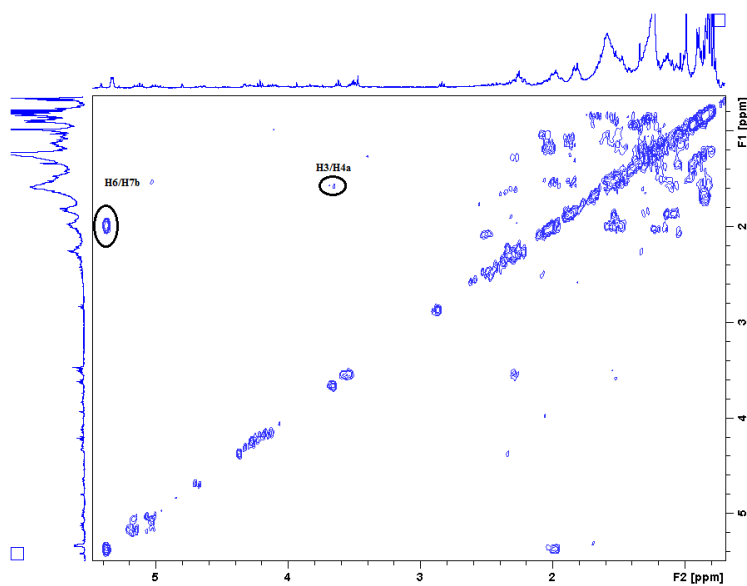
Πίνακας H-10: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας **10** (CDCl_3 , 400 MHz)

Θέση	H	δ_H (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
3	1	3.50	m
4a	1	2.25	m
4b	1	-	-
6	1	5.32	d (5.4)
7a	1	-	-
7b	1	1.98	*
CH ₃ -21	3	0.89	d (6.5)
CH ₃ -18	3	0.65	s
CH ₃ -19	3	0.98	s
CH ₃ -26	3	0.81	d (7.2)
CH ₃ -27	3	0.79	d (7.1)
CH ₃ -29	3	0.80	t (8.0)

*Επικαλυπτόμενα σήματα



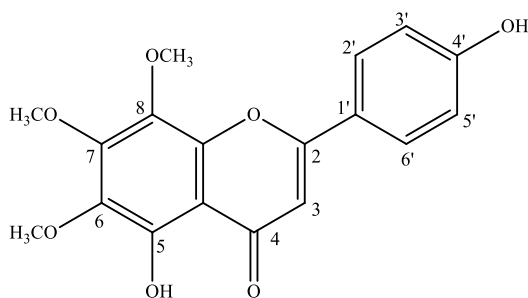
Φάσμα ¹H-NMR της ουσίας **10** (CDCl₃, 400MHz)



Φάσμα COSY της ουσίας **10** (CDCl₃, 400 MHz)

Γ.2. ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΗ

Ουσία 11: 4', 5-διδροξυ-6,7,8-τριμεθοξυφλαβόνη (ξανθομικρόλη)



Η ουσία **11** απομονώθηκε ως άμορφη κίτρινη σκόνη και ταυτοποιήθηκε έπειτα από φασματοσκοπική μελέτη και σύγκριση με τα βιβλιογραφικά δεδομένα (Şahin et al., 2005; Jahaniani et al., 2005; Sujatha et al., 2013). Ανήκει στην κατηγορία των φλαβονών.

Στο γένος *Sideritis* L. έχει βρεθεί στα είδη *S. glauca*, *S. arborencens*, *S. spinulosa*, *S. germanicopolitana*, *S. augustifolia*, *S. montana*, *S. stricta* και *S. leucantha* (Bardera et al., 1985; Şahin et al., 2005; Burgos et al., 2011; Kirmizibekmez et al., 2012). Έχει μελετηθεί για αντιφλεγμονώδη, αντικαταθλιπτική, αγχολυτική και κυτταροτοξική δράση (Jahaniani et al., 2005; Turkmenoglu et al., 2015; Guo et al., 2018). Είναι η πρώτη φορά που απομονώνεται από *S. syriaca* L.

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ λάβαμε τις παρακάτω πληροφορίες :

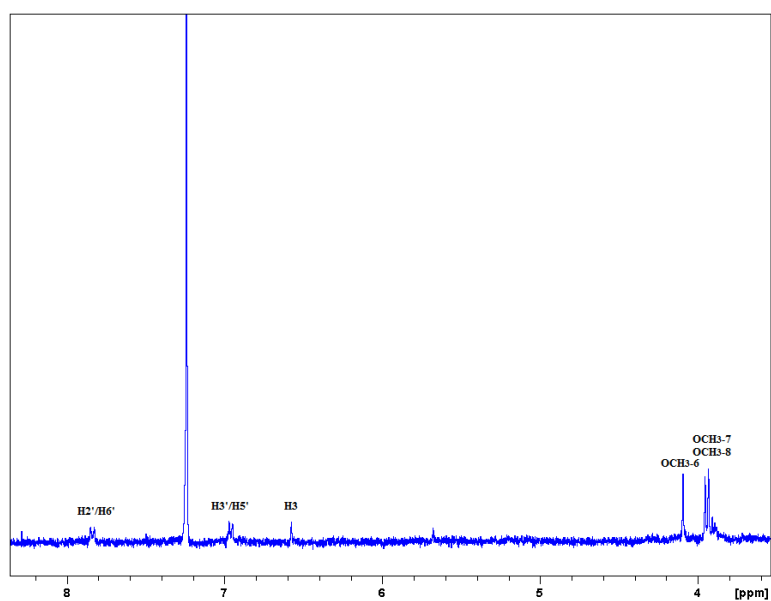
- Εντοπίζεται ένα AA' BB' σύστημα του δακτυλίου B του φλαβονοειδούς: Τα πρωτόνια H-2' και H-6' συμπίπτουν σε δ_{H} 7.83 (d, $J=8.7$ Hz) και τα πρωτόνια H-3' και H-5' συμπίπτουν σε δ_{H} 6.95 (d, $J=8.7$ Hz). Σε δ_{H} 6.57 εμφανίζεται μια απλή κορυφή η οποία αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H-3 του δακτυλίου C. Τέλος στην οξυγονομένη περιοχή του φάσματος εμφανίζονται τρεις απλές κορυφές που ολοκληρώνουν για 3 πρωτόνια η κάθεμία και αντιστοιχούν στις μεθόξυ ομάδες του δακτυλίου A, πιο συγκεκριμένα έχουμε τα OCH_3 -6 σε δ_{H} 4.09, τα OCH_3 -7 σε δ_{H} 3.95 και τα OCH_3 -8 σε δ_{H} 3.93.

Από το φάσμα COSY παρατηρούνται τα παρακάτω σήματα:

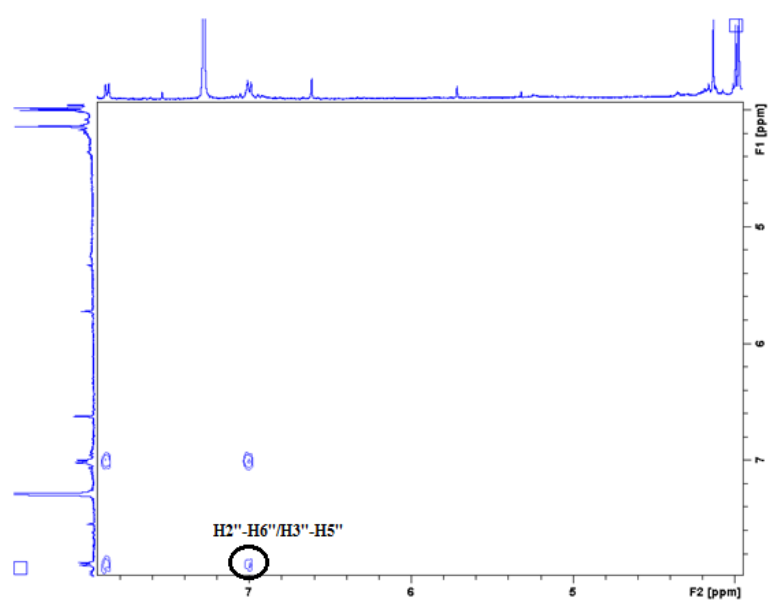
- Τα πρωτόνια H-2' και H-6' σε δ_{H} 7.83 συζεύγγονται με τα πρωτόνια H-3' και H-5' σε δ_{H} 6.95.

Πίνακας H-11: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας **11** (CDCl₃, 400 MHz)

Θέση	H	δ _H (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
2', 6'	2	7.83	d (8.7)
3', 5'	2	6.95	d (8.7)
3	1	6.57	s
OCH ₃ -6	3	4.09	s
OCH ₃ -7	3	3.95	s
OCH ₃ -8	3	3.93	s



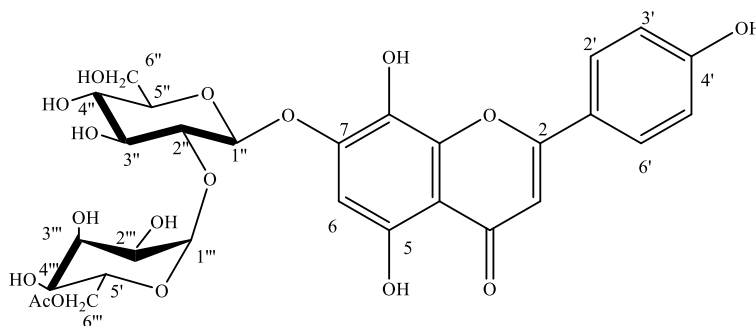
Φάσμα ¹H-NMR της ουσίας **11** (CDCl₃, 400 MHz)



Φάσμα COSY της ουσίας **11** (CDCl₃, 400 MHz)

Ουσία 12: Ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης

Η ουσία **12** απομονώθηκε ως κίτρινη κόνις και η ταυτοποίησή της έγινε με την λήψη των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ και COSY, καθώς και με τη σύγκριση βιβλιογραφικών δεδομένων (Albach et al., 2003; Sattar et al., 2012). Ανήκει στην κατηγορία των φλαβονών.



Η ουσία αυτή έχει βρεθεί σε διάφορα είδη του *Sideritis* L. όπως *S. clandestina*, *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata*, *S. lanata*, *S. montana*, *S. raeseri*, *S. scardica*, *S. syriaca* (βλ. Δρογοχημεία) και τα *S. brevibracteata*, *S. caesarea*, *S. italica* και *S. trojana* (Güvenç et al., 2010; Charami et al., 2008; Kirmizibekmez et al., 2012; Halfon et al., 2013; Venditti et al., 2013a). Η ουσία έχει μελετηθεί για αντιοξειδωτική και αντιφλεγμονώδη δράση (Rios et al., 1991; Güvenç et al., 2010).

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ λάβαμε τις εξής πληροφορίες:

- Στην αρωματική περιοχή εντοπίζεται ένα σύστημα υποκατάστασης AA'BB', που υποδηλώνει την ύπαρξη υποκαταστάτη στη θέση 4' του B δακτυλίου: σε δ_{H} 7.94 εμφανίζεται μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης ($J=8.8$ Hz, *ortho*-σύζευξη) όπου αντιστοιχεί στα πρωτόνια H-2'/ H-6' και σε δ_{H} 6.95 εμφανίζεται μια διπλή κορυφή ομοίως με μεγάλη σταθερά σύζευξης ($J=8.8$ Hz, *ortho*-σύζευξη) όπου αντιστοιχεί στα πρωτόνια H-3'/ H-5'. Τα αρωματικά πρωτόνια H-6 και H-3 εμφανίζονται σαν απλές κορυφές σε δ_{H} 6.79 και δ_{H} 6.66 αντίστοιχα.
- Οι πολλαπλές κορυφές σε δ_{H} 4.40-3.40 υποδηλώνουν την παρουσία σακχάρου. Μάλιστα, οι δύο κορυφές σε δ_{H} 5.08 ($J=7.9$ Hz) και σε δ_{H} 4.95 ($J=7.8$ Hz) παραπέμπουν στην ύπαρξη δύο ανωμερικών πρωτονίων άρα σε κάποιον δισακχαρίτη. Συγκεκριμένα έχουμε ένα μόριο αλλόσης και ένα μόριο γλυκόσης.
- Μία απλή κορυφή σε δ_{H} 1.98, που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια και αντιστοιχεί στην ακετυλο-ομάδα.

Από το φάσμα COSY παρατηρείται:

Τα αρωματικά πρωτόνια H-2', H-6' συζεύγγονται με τα γειτονικά πρωτόνια H-3', H-5', γεγονός που μας επιβεβαιώνει την π-υποκατάσταση του Β δακτυλίου.

Οι σταθερές σύζευξης μεταξύ των διαδοχικών πρωτονίων των δύο σακχάρων οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το αρχικό σάκχαρο είναι γλυκόση και το τελικό είναι αλλόση. Πιο συγκεκριμένα, για την αλλόση, το H-2''' εμφανίζεται ως μία διπλώς διπλή κορυφή με μια μεγάλη σταθερά σύζευξης ($J=7.9$ Hz) με το ανωμερικό πρωτόνιο και με μια μικρή σταθερά σύζευξης ($J=2.7$ Hz) με το πρωτόνιο H-3'''. Το πρωτόνιο H-3''' εμφανίζεται ως τριπλή κορυφή με μια μικρή σταθερά σύζευξης ($J=2.7$ Hz), γεγονός που διαφοροποιεί ευκρινώς το μόριο της αλλόσης από την γλυκόση καθώς υποδηλώνει ότι το πρωτόνιο αυτό βρίσκεται σε ισημερινή θέση σε αντίθεση με τα γειτονικά του, που βρίσκονται σε αξονική θέση.

Για την αλλόση έχουμε τις εξής συζεύξεις:

- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1''' (δ_H 5.08) συζεύγγεται με το γειτονικό του H-2''' (δ_H 3.46).
- Το πρωτόνιο H-2''' (δ_H 3.46) συζεύγγεται με το πρωτόνιο H-3''' (δ_H 4.12).
- Το πρωτόνιο H-4''' (δ_H 3.64) συζεύγγεται με το πρωτόνιο H-5''' (δ_H 4.04).
- Το πρωτόνιο H-5''' (δ_H 4.04) συζεύγγεται με το πρωτόνιο H-6'''b (δ_H 4.25).
- Το πρωτόνιο H-6'''a (δ_H 4.33) συζεύγγεται με το πρωτόνιο H-6'''b (δ_H 4.25). Η θέση του ακετυλίου στο μόριο της αλλόσης είναι εμφανής από την αποθωράκιση των πρωτονίων H-6'''a και H-6'''b σε $\delta_H > 4.0$ ppm.

Για τη γλυκόση έχουμε τα παρακάτω σήματα:

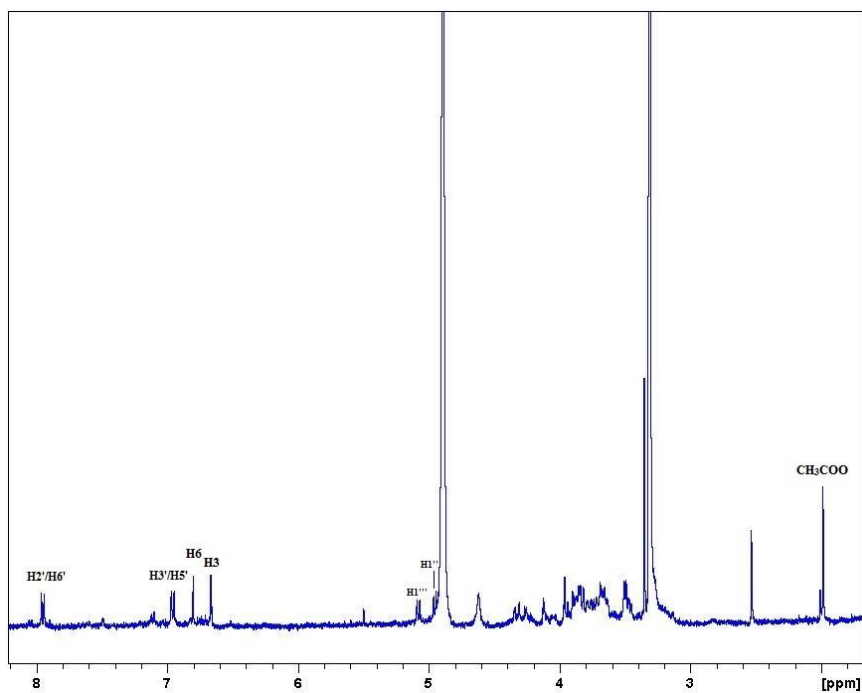
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' (δ_H 4.95) συζεύγγεται με το πρωτόνιο H-2'' (δ_H 3.75).
- Το πρωτόνιο H-2'' (δ_H 3.75) συζεύγγεται με το πρωτόνιο H-3'' (δ_H 3.68). Η έντονη αποθωράκιση του H-3'' αποδεικνύει την θέση σύνδεσης της αλλόσης με την γλυκόση.
- Το πρωτόνιο H-6''a (δ_H 3.94) αλληλεπιδρά με το πρωτόνιο H-6''b (δ_H 3.77).

Πίνακας H-12: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας **12** (CD₃OD, 400 MHz)

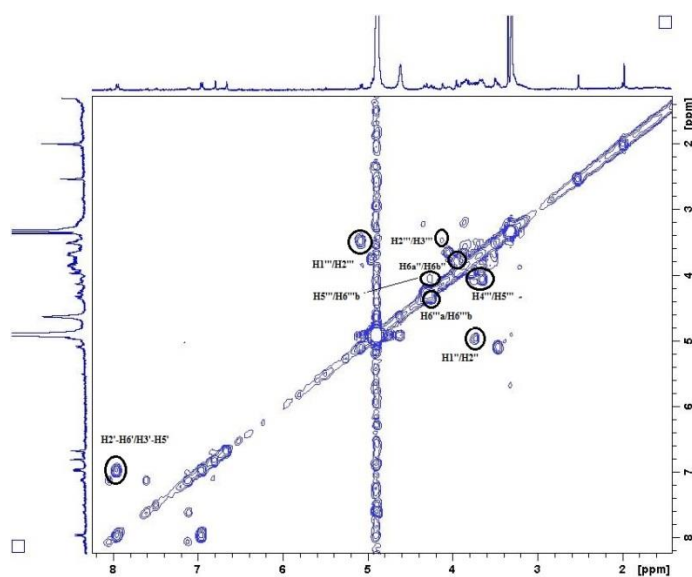
Θέση	H	δ_H (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
Αγλυκο			
3	1	6.66	s
6	1	6.79	s
2', 6'	2	7.94	d (8.8)
3', 5'	2	6.95	d (8.8)
Γλυκόση			
1''	1	4.95	d (7.8)
2''	1	3.75	*
3''	1	3.68	*
4''	1	*	*
5''	1	*	*
6''a	1	3.94	dd (10.9, 3.0)

6''b	1	3.76	dd (10.9, 5.2)
Αλλόση			
1'''	1	5.08	d (7.9)
2'''	1	3.46	dd (7.9, 2.7)
3'''	1	4.12	t (2.7)
4'''	1	3.64	m
5'''	1	4.04	m
6'''a	1	4.33	dd (11.7, 2.6)
6'''b	1	4.25	dd (*, 4.8)
CH ₃ COO	3	1.98	s

*Επικαλυπτόμενα σήματα

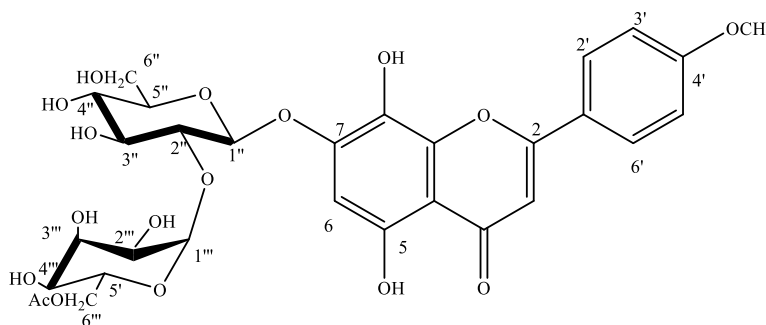


Φάσμα ¹H-NMR της ουσίας **12** (CD₃OD, 400 MHz)



Φάσμα COSY της ουσίας **12** (CD₃OD, 400 MHz)

Ουσία 13: 4'-Ο-μεθυλο-ισοσκουτελλαρεινό-7-Ο-[6'''-Ο-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης



Η ουσία **13** απομονώθηκε ως άμορφη κίτρινη σκόνη και η ταυτοποίησή της πραγματοποιήθηκε μέσω των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ και COSY, καθώς και με σύγκριση βιβλιογραφικών δεδομένων (Lenherr et al., 1986; Rodríguez et al., 2005). Ανήκει στην κατηγορία των φλαβονών.

Η ουσία αυτή έχει βρεθεί σε διάφορα είδη του γένους *Sideritis* L. όπως *S. euboea*, *S. lanata*, *S. perfoliata* subsp. *perfoliata*, *S. montana*, *S. scardica*, *S. raeseri*, *S. syriaca* (βλ. Δρογοχημεία) και *S. leucantha* και *S. hyssopifolia* (Barberan et al., 1985; Rodríguez et al., 2000; Charami et al., 2008). Διάφορες φαρμακολογικές μελέτες αναφέρουν την αντιοξειδωτική της δράση και τα ευεργετικά της αποτελέσματα για την αντιμετώπιση της οστεοπόρωσης (Gabrieli et al., 2005; Dontas et al., 2011).

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ λάβαμε τις επόμενες πληροφορίες:

- Στην αρωματική περιοχή εντοπίζεται ένα σύστημα υποκατάστασης AA'BB', που υποδηλώνει την ύπαρξη υποκαταστάτη στη θέση 4' του Β δακτυλίου: σε δ_{H} 8.03 εμφανίζεται μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης ($J=8.8$ Hz, *ortho*-σύζευξη) όπου αντιστοιχεί στα πρωτόνια H-2', H-6' και σε δ_{H} 7.11 εμφανίζεται μια διπλή κορυφή ομοίως με μεγάλη σταθερά σύζευξης ($J=8.8$ Hz, *ortho*-σύζευξη) όπου αντιστοιχεί στα πρωτόνια H-3', H-5'. Τα αρωματικά πρωτόνια H-6 και H-3 εμφανίζονται σαν απλές κορυφές σε δ_{H} 6.80 και δ_{H} 6.69 αντίστοιχα.
- Στην μεσαία περιοχή του φάσματος εμφανίζονται δύο διπλές κορυφές σε δ_{H} 5.07 ($J=8.0$ Hz) και σε δ_{H} 4.96 ($J=7.4$ Hz) οι οποίες αντιστοιχούν στα ανωμερικά πρωτόνια των δύο σακχάρων, της αλλόσης και της γλυκόσης που υπάρχουν στο μόριο όπως ακριβώς προαναφέρεται στην ουσία **12**.
- Τα πρωτόνια της μεθόξυ ομάδας OCH_3 της θέσης 4' του δακτυλίου Β εμφανίζονται ως μια απλή κορυφή σε δ_{H} 3.90.
- Τα πρωτόνια του ακετυλίου CH_3COO της αλλόσης εμφανίζονται ως μια απλή κορυφή σε δ_{H} 1.98.

Από το φάσμα COSY επιβεβαιώνεται η σύζευξη μεταξύ των αρωματικών πρωτονίων H-2',H-6' με τα γειτονικά αρωματικά πρωτόνια H-3',H-5'.

Για την αλλόση έχουμε τις εξής συζεύξεις:

- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1''' (δ_H 5.07) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-2''' (δ_H 3.46).
- Το πρωτόνιο H-2''' (δ_H 3.46) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-3''' (δ_H 3.12).
- Το πρωτόνιο H-4''' (δ_H 3.64) συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-5''' (δ_H 4.04).
- Το πρωτόνιο H-5''' (δ_H 4.04) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-6'''b (δ_H 4.25).
- Το πρωτόνιο H-6'''a (δ_H 4.33) συζεύγνυται με το H-6'''b (δ_H 4.25). Η θέση του ακετυλίου στο μόριο της αλλόσης είναι εμφανής από την αποθωράκιση των πρωτονίων H-6'''a και H6'''b σε δ_H > 4.0 ppm.

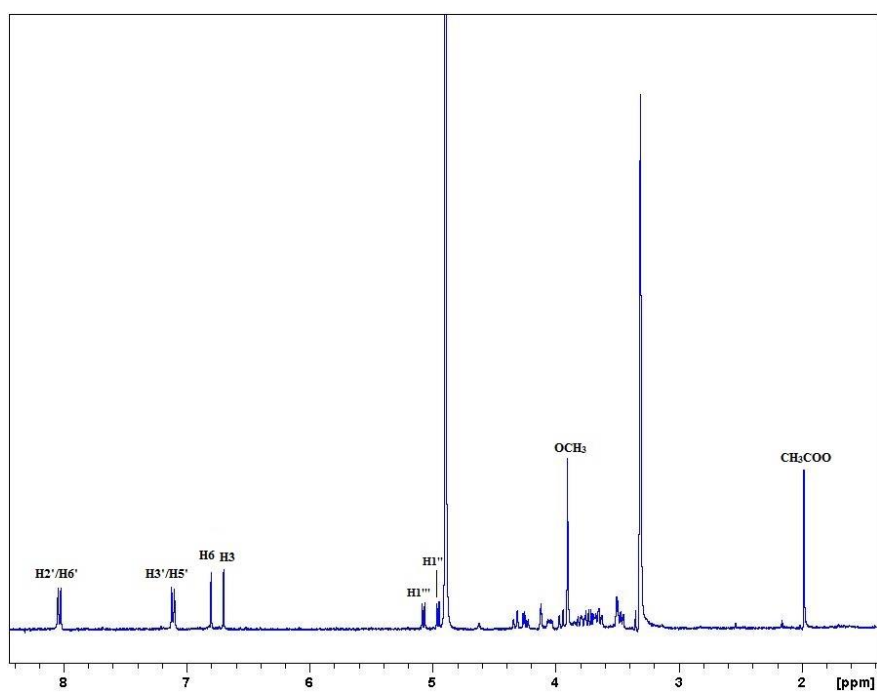
Για τη γλυκόση έχουμε τις συζεύξεις:

- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-2'' (δ_H 3.75).
- Το πρωτόνιο H-2'' (δ_H 3.75) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-3'' (δ_H 3.68). Η έντονη αποθωράκιση του H-3'' αποδεικνύει την θέση σύνδεσης της αλλόσης με την γλυκόση.
- Τα πρωτόνια H-6''a (δ_H 3.95) και H-6''b (δ_H 3.76) συζεύγνυνται μεταξύ τους.

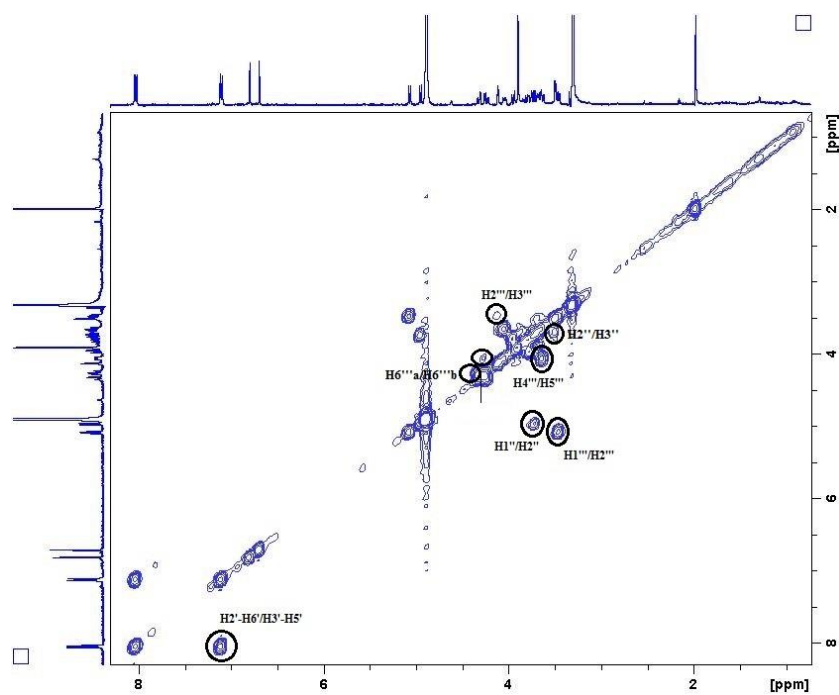
Πίνακας H-13: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας **13** (CD₃OD, 400 MHz)

Θέση	H	δ _H (ppm)	Πολλαπλότητα (J,Hz)
Αγλυκο			
3	1	6.69	s
6	1	6.80	s
2', 6'	2	8.03	d (8.8)
3', 5'	2	7.11	d (8.8)
OCH ₃	3	3.90	s
Γλυκόση			
1''	1	4.95	d (7.4)
2''	1	3.75	t (7.4)
3''	1	3.68	*
4''	1	*	*
5''	1	*	*
6''a	1	3.95	brd (11.4)
6''b	1	3.76	dd (11.4, 4.7)
Αλλόση			
1'''	1	5.07	d (8.0)
2'''	1	3.46	dd (8.0, 2.7)
3'''	1	4.12	t (2.7)
4'''	1	3.64	dd (*, 2.7)
5'''	1	4.03	m
6'''a	1	4.33	dd (12.1, 1.6)
6'''b	1	4.25	dd (12.1, 5.2)
CH ₃ COO	3	1.98	s

*Επικαλυπτόμενα σήματα

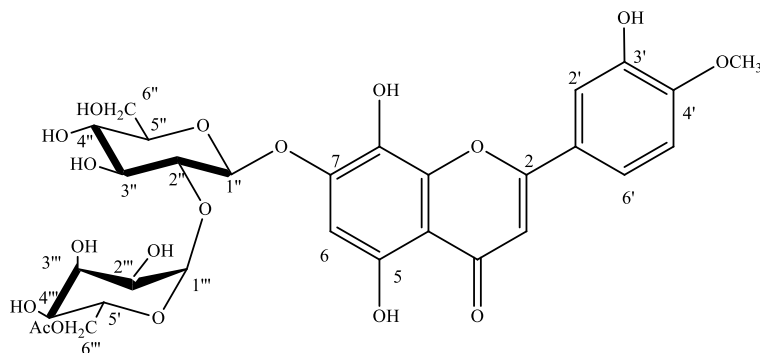


Φάσμα ^1H -NMR της ουσίας **13** (CD_3OD , 400 MHz)



Φάσμα COSY της ουσίας **13** (CD_3OD , 400 MHz)

Ουσία 14: 4'-O-μεθυλο-υπολαετινο-7-O-[6'''-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης



Η ουσία **14** απομονώθηκε ως κόνις κίτρινου χρώματος και η ταυτοποίησή της πραγματοποιήθηκε μέσω των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ και COSY, καθώς και με τη σύγκριση βιβλιογραφικών δεδομένων (Gabrielli et al., 2005; Venditti et al., 2013a; Mencovic et al., 2013). Ανήκει στην κατηγορία των φλαβονών. Η ουσία έχει απομονωθεί από πολλά είδη του γένους *Sideritis* L. Ορισμένα από αυτά είναι τα *S. euboea*, *S. lanata*, *S. montana*, *S. scardica*, *S. syriaca*, *S. raeseri*, *S. perfoliata* subsp. *perfoliata* (βλ. Δρογοχημεία) και στα *S. italica*, *S. caesarea* (Halfon et al., 2013; Venditti et al., 2013a). Έχει μελετηθεί για την αντιοξειδωτική της δράση και για δράση έναντι της οστεοπόρωσης (Gabrielli et al., 2005; Dontas et al., 2011; Mencovic et al., 2013).

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ έχουμε τις κάτωθι πληροφορίες :

- Εντοπίζεται ένα ABX σύστημα του δακτυλίου B του φλαβονοειδούς που υποδηλώνει την ύπαρξη υποκαταστατών στις θέσεις 3' και 4'. Στην αρωματική περιοχή του φάσματος έχουμε το πρωτόνιο H-6' που εμφανίζεται ως μια διπλώς διπλή κορυφή σε δ_{H} 7.58 ($J=8.5, 1.6$ Hz, *ορθο-μετα* σύζευξη), το πρωτόνιο H-2' που εμφανίζεται ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης σε δ_{H} 7.47 ($J=1.6$ Hz, *μετα* σύζευξη), το πρωτόνιο H-5' ως μια διπλώς διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης σε δ_{H} 7.09 ($J=8.5$ Hz, *ορθο-* σύζευξη).
- Το πρωτόνιο H-6 εμφανίζεται σαν μια απλή κορυφή σε δ_{H} 6.78.
- Το πρωτόνιο H-3 εντοπίστηκε σε δ_{H} 6.63 ως μια απλή κορυφή.
- Στην μεσαία περιοχή του φάσματος βλέπουμε το ανωμερικό πρωτόνιο H-1''' της αλλόσης ως μια διπλή κορυφή σε δ_{H} 5.07 ($J=8.2$ Hz) και το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' της γλυκόσης ως μια διπλή κορυφή σε δ_{H} 4.94 ($J=7.5$ Hz).
- Τα πρωτόνια H-6'''a και H-6'''b της αλλόσης εμφανίζονται ως διπλώς διπλές κορυφές το καθένα σε δ_{H} 4.33 ($J=11.9, 1.5$ Hz) και σε δ_{H} 4.25 ($J=11.9, 5.1$ Hz) αντίστοιχα.
- Τα πρωτόνια της μεθόξυ ομάδας OCH_3 εμφανίζονται ως μια απλή κορυφή σε δ_{H} 3.95.
- Το ακετύλιο CH_3COO της αλλόσης εμφανίζεται ως μια απλή κορυφή σε δ_{H} 2.00.

Από το φάσμα COSY παρατηρούνται τα παρακάτω:

- Το αρωματικό πρωτόνιο H-6' (δ_H 7.58) συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-5' (δ_H 7.09).

Για την αλλόση:

- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1''' (δ_H 5.07) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-2''' (δ_H 3.47).
- Το πρωτόνιο H-2''' (δ_H 3.47) συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-3''' (δ_H 4.12).
- Το πρωτόνιο H-3''' (δ_H 4.12) συζεύγνυται με το H-4''' (δ_H 3.65).
- Το πρωτόνιο H-4''' (δ_H 3.65) συζεύγνυται με το H-5''' (δ_H 4.03)
- Το πρωτόνιο H-5''' (δ_H 4.03) συζεύγνυται με το H-6b''' (δ_H 4.25).

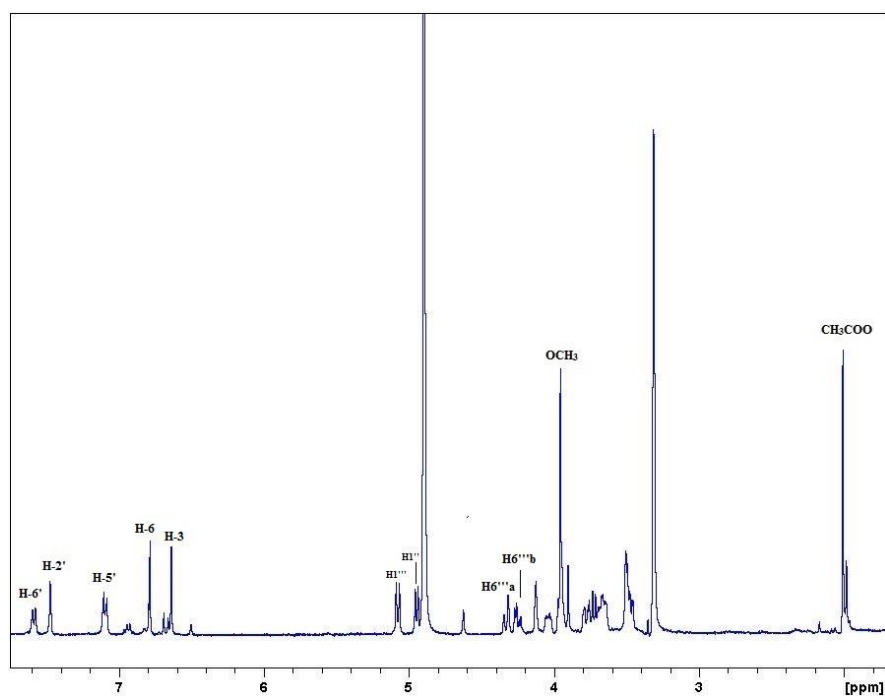
Για τη γλυκόση:

- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' (δ_H 4.94) συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-2'' (δ_H 3.74).
- Το πρωτόνιο H-3'' (δ_H 3.70) συζεύγνυται με το H-4'' (δ_H 3.49).
- Το H-5'' (δ_H 3.49) συζεύγνυται με το H-6''b (δ_H 3.77).
- Τα πρωτόνια H-6''a (3.96) και H-6''b (δ_H 3.77) συζεύγνυνται μεταξύ τους.

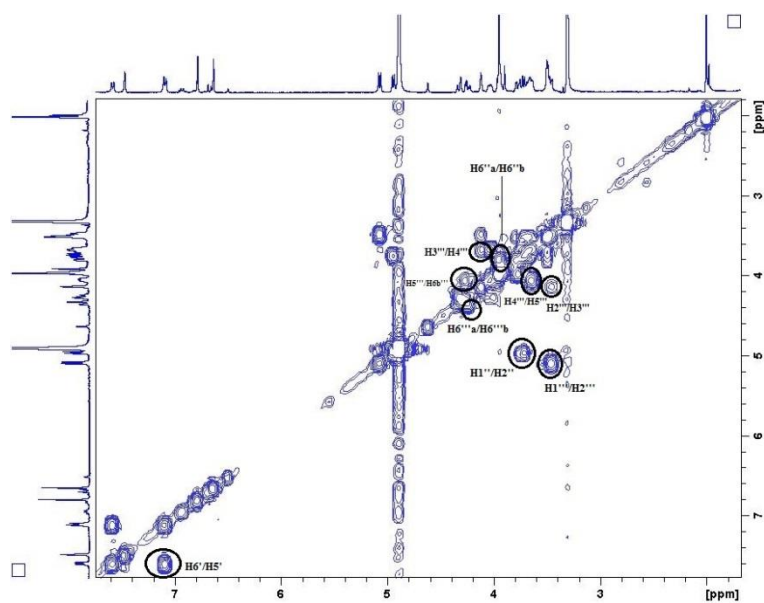
Πίνακας H-14: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας **14** (CD₃OD, 400 MHz)

Θέση	H	δ_H (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
Αγλυκο			
3	1	6.63	s
6	1	6.78	s
2'	1	7.47	d (1.6)
5'	1	7.09	d (8.5)
6'	1	7.58	dd (8.5, 1.6)
OCH ₃	3	3.95	s
Γλυκόση			
1''	1	4.94	d (7.5)
2''	1	3.73	t (7.5)
3''	1	3.70	*
4''	1	3.49	*
5''	1	3.46	dd (8.0, 2.6)
6''a	1	3.96	*
6''b	1	3.77	dd (11.6, *)
Αλλόση			
1'''	1	5.07	d (8.2)
2'''	1	3.47	dd (8.2, 2.7)
3'''	1	4.12	t (2.7)
4'''	1	3.65	*
5'''	1	4.03	m
6'''a	1	4.33	dd (11.9, 1.5)
6'''b	1	4.25	dd (11.9, 5.1)
CH ₃ COO	3	2.00	s

*Επικαλυπτόμενα σήματα



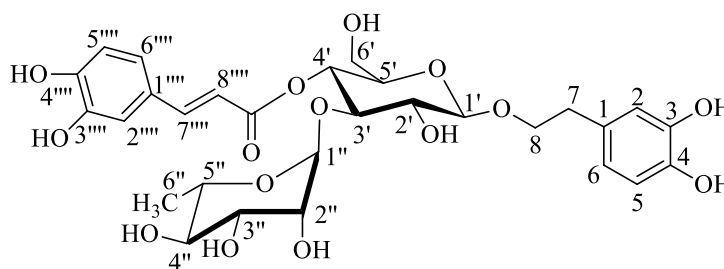
Φάσμα ^1H -NMR της ουσίας **14** (CD_3OD , 400 MHz)



Φάσμα COSY της ουσίας **14** (CD_3OD , 400 MHz)

Γ.3. ΦΑΙΝΥΛΟΑΙΘΑΝΟΕΙΔΕΙΣ ΓΛΥΚΟΣΙΔΕΣ

Ουσία 15:8-(3,4-διυδροξυ-φαινυλαιθυλο)-O-[α-L-ραμνοπυρανοσυλο-(1"→3')]- (4'-O-E-καφεοϋλο)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης [ακτεοσίδης, βερμπασκοσίδης]



Η ουσία **15** απομονώθηκε ως κίτρινου χρώματος κόνις και η ταυτοποίησή της πραγματοποιήθηκε μέσω των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ και COSY, καθώς και με τη σύγκριση βιβλιογραφικών δεδομένων (Schlauer et al., 2004; Li et al., 2005).

Ο ακτεοσίδης απομονώθηκε πρώτη φορά από το *Verbascum sinuatum* της οικογένειας Scrophulariaceae και ονομαζόταν βερμπασκοσίδης, έπειτα απομονώθηκε από τα άνθη του *Syringa vulgaris* της οικογένειας Oleaceae με το όνομα ακτεοσίδης (Birkofer et al., 1968; Kawada et al., 1999; Chen et al., 2012). Πρόκειται για τον πιο διαδεδομένο φαινυλοαιθανοειδή γλυκοσίδη. Έχει απομονωθεί από αρκετά είδη του γένους *Sideritis* όπως τα *S. euboea*, *S. montana*, *S. lanata*, *S. perfoliata*, *S. perfoliata* subsp. *perfoliata*, *S. raeseri*, *S. scardica* (βλ. Δρογοχημεία) όπως και από τα *S. italica*, *S. lycia* και *S. stricta* (Akcós et al., 1999; Venditti et al., 2013a; Sahin et al., 2006). Έχει μελετηθεί για διάφορες φαρμακολογικές δράσεις όπως αντιοξειδωτική, αντιυπερτασική και αντιφλεγμονώδη δράση, καθώς και για την αντιμετώπιση νευροεκφυλιστικών ασθενειών (Chen et al., 2012; Tatli et al., 2015).

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ διαπιστώνεται η παρουσία δύο αρωματικών συστημάτων ABX στο μόριο, ενός καφεϊκού οξέος και ενός 3,4-διυδροξυφαινυλοαιθυλο-τμήματος (άγλυκο). Καφεϊκό οξύ: τα πρωτόνια του εμφανίζονται σε χαμηλά πεδία.

- τα ολεφινικά πρωτόνια H-7''' και H-8''' εμφανίζονται ως δύο διπλές κορυφές σε δ_{H} 7.59 ($J=15.8$ Hz) και σε δ_{H} 6.27 ($J=15.8$ Hz), αντίστοιχα. Χαρακτηριστικά της δομής ενός *trans* διπλού δεσμού.

- μια διπλή κορυφή σε δ_{H} 7.05 ($J=2.0$ Hz), αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H-2''',

- μια διπλώς διπλή κορυφή σε δ_{H} 6.95 ($J=8.0, 2.0$ Hz), αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H-6''',

- μια διπλή κορυφή σε δ_{H} 6.77 ($J=8.0$ Hz), αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H-5'''.

Από το φάσμα COSY επιβεβαιώθηκαν οι συζεύξεις του πρωτονίου H-7''' (δ_{H} 7.59) με το γειτονικό πρωτόνιο H-8''' (δ_{H} 6.27), καθώς και του πρωτονίου H-5''' (δ_{H} 6.77) με το γειτονικό του πρωτόνιο H-6''' (δ_{H} 6.95).

- Φαινυλοαιθυλο ομάδα: τα σήματα εμφανίζονται σε πιο υψηλά πεδία.
- σε δ_H 6.69 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-2 ως διπλή κορυφή ($J=2.0$ Hz).
- σε δ_H 6.67 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-5 ως διπλή κορυφή ($J=8.1$ Hz).
- σε δ_H 6.56 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-6 ως μια διπλώς διπλή κορυφή ($J=8.1, 2.0$ Hz).
- σε δ_H 4.04 και σε δ_H 3.72 εμφανίζονται τα δίδυμα πρωτόνια H-8a και H-8b ως πολλαπλές κορυφές το καθένα.
- σε δ_H 2.79 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-7a/H-7b ως μια διπλώς διπλή κορυφή ($J= 6.7, 5.7$ Hz).

Από το φάσμα COSY επιβεβαιώθηκαν οι συζεύξεις μεταξύ του πρωτονίου H-5 (δ_H 6.67) με το γειτονικό πρωτόνιο H-6 (δ_H 6.56) και των μεθυλενικών πρωτονίων CH₂-7 (δ_H 2.79) με τα γειτονικά μεθυλενικά πρωτόνια H-8a (δ_H 4.04) και H-8b (δ_H 3.72).

Επίσης, στην μεσαία περιοχή του φάσματος παρατηρούνται σήματα πρωτονίων που αντιστοιχούν στην παρουσία δύο σακχάρων, μίας γλυκόσης στη θέση του κεντρικού σακχάρου και μιας ραμνόσης συνδεδεμένης πάνω στη γλυκόση.

- Γλυκόση:
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1' της γλυκόσης εμφανίζεται ως μια διπλή κορυφή σε δ_H 4.38 ($J=7.9$ Hz).

Από το φάσμα COSY παρατηρούμε τις συζεύξεις μεταξύ του ανωμερικού πρωτονίου H-1' (δ_H 4.38) με το γειτονικό πρωτόνιο H-2' (δ_H 3.37), του πρωτονίου H-2' με το γειτονικό πρωτόνιο H-3' (δ_H 3.81), καθώς και του πρωτονίου H-3' (δ_H 3.81) με το γειτονικό πρωτόνιο H-4' (δ_H 4.93), το οποίο παρουσιάζει έντονη αποθωράκιση λόγω της παρουσίας του καφεϊκού οξέος στην θέση 4 της γλυκόσης. Τέλος, το πρωτόνιο H-4' (δ_H 4.93) συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-5' (δ_H 3.52) και τα μεθυλενικά πρωτόνια H-6'a (δ_H 3.63) και H-6'b (δ_H 3.53) συζεύγνυνται μεταξύ τους. Αξίζει να σημειωθεί ότι το μεθυλένιο της θέσεως 6' της γλυκόσης είναι διαγνωστικής σημασίας για τους φαινυλαιθανοειδείς γλυκοσίδες. Όταν τα πρωτόνια εμφανίζονται σε $\delta_H < 4.00$, τότε συμπεραίνουμε ότι η θέση 6 της γλυκόσης είναι ελεύθερη, όπως συμβαίνει στη συγκεκριμένη περίπτωση.

- Ραμνόση:
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' εμφανίζεται ως μια διπλή κορυφή σε δ_H 5.18 με μικρή σταθερά σύζευξης ($J=1.3$ Hz). Το πρωτόνιο H-2'' της ραμνόσης σε δ_H 3.91 (φάσμα COSY) εμφανίζεται ως μία διπλώς διπλή κορυφή ($J=2.8, 1.3$ Hz), λόγω των μικρών συζεύξεων που παρουσιάζει, τόσο με το ανωμερικό πρωτόνιο όσο και με το πρωτόνιο H-3''. Η αποθωράκιση του ανωμερικού πρωτονίου H-1'' σε δ_H 5.18 επιβεβαιώνει ότι η

σύνδεση των δύο σακχάρων είναι 1"→3'. Η μεθυλική ομάδα της ραμνόσης διακρίνεται με ευκολία σαν διπλή κορυφή, που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια σε δ_H 1.09.

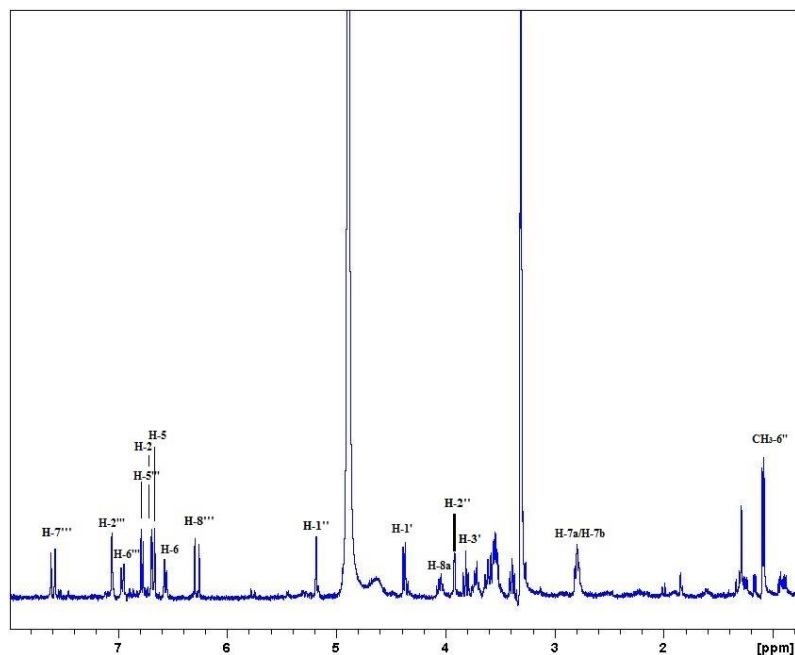
Από το φάσμα COSY διαπιστώθηκε ότι:

- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1" της ραμνόσης (δ_H 5.18) συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-2" (δ_H 3.91).
- Το πρωτόνιο H-2" (δ_H 3.91) συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-3" (δ_H 3.57)
- Το πρωτόνιο H-3" (δ_H 3.57) συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-4" (δ_H 3.29)
- Το πρωτόνιο H-4" (δ_H 3.29) συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-5" (δ_H 3.58) και
- Τα μεθυλενικά πρωτόνια CH₂-6" (δ_H 1.09) συζεύγνυνται με το πρωτόνιο H-5" (δ_H 3.58).

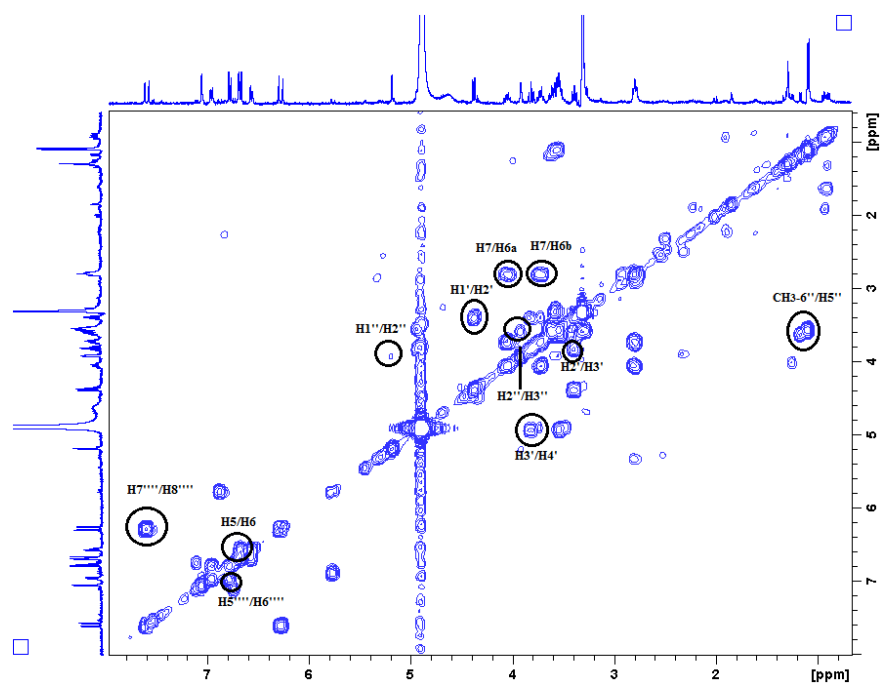
Πίνακας H-15: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας **15** (CD₃OD, 400 MHz)

Θέση	H	δ _H (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
φαινυλοαιθυλο-ομάδα			
2	1	6.69	d (2.0)
5	1	6.67	d (8.1)
6	1	6.56	dd (8.1, 2.0)
7a/7b	2	2.79	dd (6.7, 5.7)
8a	1	4.04	m
8b	1	3.72	m
γλυκόση			
1'	1	4.38	d (7.9)
2'	1	3.37	t (8.2)
3'	1	3.81	t (8.2)
4'	1	4.93	*
5'	1	3.52	m
6'a	1	3.63	*
6'b	1	3.53	*
ραμνόση			
1''	1	5.18	d (1.3)
2''	1	3.91	dd (2.8, 1.3)
3''	1	3.57	*
4''	1	3.29	*
5''	1	3.58	*
6''	3	1.09	d (6.2)
καφεοϋλο-ομάδα			
2'''	1	7.05	d (2.0)
5'''	1	6.77	d (8.0)
6'''	1	6.95	dd (8.0, 2.0)
7'''	1	7.59	d (15.8)
8'''	1	6.27	d (15.8)

*Επικαλυπτόμενα σήματα

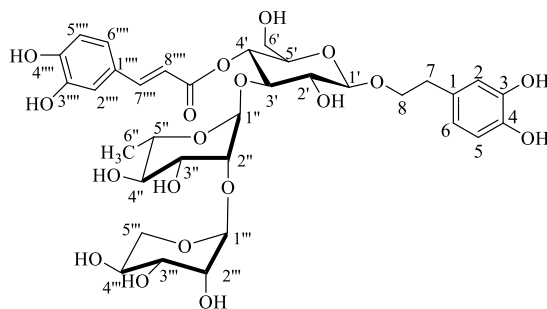


Φάσμα ^1H -NMR της ουσίας **15** (CD_3OD , 400 MHz)



Φάσμα COSY της ουσίας **15** (CD_3OD , 400 MHz)

Ουσία 16: 3,4-διϋδροξυ, β-φαινυλοαιθυλο-O-α-L-αραβινοπυρανοσυλο-(1'''→2'')-α-L-ραμνοπυρανοσυλο-(1''→3')-4-O-β-καφεοϋλο-β-D-γλυκοπυρανοσίδης (Λαβαντουλιφολιοσίδης)



Η ουσία **16** απομονώθηκε ως μίγμα με το χλωρογενικό οξύ (ουσία **17**) και η ταυτοποίησή της πραγματοποιήθηκε μέσω των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ και COSY, καθώς και με τη σύγκριση βιβλιογραφικών δεδομένων (Başaran et al., 1988).

Η ουσία έχει απομονωθεί από τα είδη *S. perfoliata*, *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata*, *S. raeseri*, *S. scardica*, *S. syriaca* subsp. *syriaca* (βλ. Δρογοχημεία) και το *S. lycia* (Akcós et al., 1999; Gonzalez-Burgos et al., 2011). Έχει μελετηθεί για αντιφλεγμονώδη και αντιδιαβητική δράση (Akcós et al., 1999; Pitschmann et al., 2015).

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ διαπιστώνεται η παρουσία δύο αρωματικών συστημάτων ABX στο μόριο, ενός καφεϊκού οξέος και ενός 3,4-διϋδροξυφαινυλοαιθυλο-τμήματος (άγλυκο).

- Καφεϊκό οξύ: τα σήματα των πρωτονίων του εμφανίζονται σε χαμηλά πεδία στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$.
 - τα ολεφινικά πρωτόνια H-7''' και H-8''' εμφανίζονται ως δύο διπλές κορυφές σε δ_{H} 7.59 ($J=15.8$ Hz) και σε δ_{H} 6.27 ($J=15.8$ Hz), αντίστοιχα. Χαρακτηριστικά της δομής ενός *trans* διπλού δεσμού.
 - Σε δ_{H} 7.04 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-2''' ως μια διπλή κορυφή ($J=1.5$ Hz).
 - Σε δ_{H} 6.95 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-6''' ως μια διπλώς διπλή κορυφή ($J=8.4, 1.5$ Hz).
 - Σε δ_{H} 6.78 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-5''' ως μια διπλή κορυφή ($J=8.4$ Hz).

Στο φάσμα COSY εντοπίζονται οι συζεύξεις μεταξύ των γειτονικών πρωτονίων H-5'''/H-6''' του αρωματικού δακτυλίου, όπως και των ολεφινικών πρωτονίων του *trans* δεσμού H-7'''/H-8'''.

- Φαινυλοαιθυλο-τμήμα: τα πρωτόνιά του εμφανίζονται σε υψηλότερα πεδία στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$.

- Σε δ_H 6.69 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-2 ως μια διπλή κορυφή ($J=1.9$ Hz).
- Σε δ_H 6.67 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-5 ως μια διπλή κορυφή ($J=8.2$ Hz).
- Σε δ_H 6.56 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-6 ως μια διπλώς διπλή κορυφή ($J=8.2, 1.9$ Hz).
- Σε δ_H 4.04 και σε δ_H 3.73 εμφανίζονται τα δίδυμα πρωτόνια H-8a και H-8b ως πολλαπλές κορυφές το καθένα.
- Σε δ_H 2.80 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-7a/H-7b ως μια διπλώς διπλή κορυφή ($J=7.1, 5.7$ Hz).

Στην κεντρική περιοχή του φάσματος 1H -NMR εντοπίζονται χαρακτηριστικά σήματα τριών ανωμερικών πρωτονίων που υποδηλώνουν την ύπαρξη τριών σακχάρων.

- Γλυκόση:

- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1' της γλυκόσης εμφανίζεται σε δ_H 4.38 ως μια διπλή κορυφή ($J=7.8$ Hz).

Από το φάσμα COSY διαπιστώθηκε ότι:

- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1' της γλυκόσης συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-2' σε δ_H 3.38. Το πρωτόνιο H-2' συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-3' σε δ_H 3.77. Από την αποθωράκιση του πρωτονίου H-3' γίνεται αντιληπτό ότι στη θέση αυτή γίνεται η σύνδεση με το δεύτερο σάκχαρο- ραμνόση.
- Το πρωτόνιο H-4' σε δ_H 4.93 συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-5' σε δ_H 3.55. Επίσης, το πρωτόνιο H-4' εμφανίζεται σε δ 4.93 λόγω της παρουσίας στη θέση αυτή της καφεοϋλο-ομάδας.
- Τα πρωτόνια H-6'a και H-6'b συζεύγνυνται μεταξύ τους και εμφανίζονται σε δ_H 3.69 και δ_H 3.53 αντίστοιχα, επιβεβαιώνοντας ότι η υδροξυμεθυλο-ομάδα της θέσεως 6' της γλυκόσης είναι ελεύθερη.

- Ραμνόση:

- Σε δ_H 5.49 εμφανίζεται ως μια ευρεία απλή κορυφή το ανωμερικό πρωτόνιο H-1".

Από το φάσμα COSY διαπιστώθηκε ότι το πρωτόνιο H-2" εμφανίζεται ως μια διπλώς διπλή κορυφή σε δ_H 3.94 ($J=2.8, 1.6$ Hz), τα μεθυλικά πρωτόνια CH_3 -6" εμφανίζονται ως μια διπλή κορυφή σε δ_H 1.05 ($J=6.2$ Hz). Επίσης, τα μεθυλικά πρωτόνια CH_3 -6" συζεύγνυνται με το πρωτόνιο H-5" (δ_H 3.54). Παρατηρούνται κάποιες διαφορές στις χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων της ραμνόσης (ανωμερικό πρωτόνιο H-1" και πρωτόνιο H-2") σε σχέση με την προηγούμενη ουσία που περιγράφηκε (ουσία 15). Με αποτέλεσμα να συμπεραίνεται ότι το τρίτο σάκχαρο συνδέεται στη θέση 2" της ραμνόσης.

- Αραβινόση:

- Σε δ_H 4.31 εμφανίζεται ως μια διπλή κορυφή το ανωμερικό πρωτόνιο H-1''' ($J=7.1$ Hz).

Από το φάσμα COSY διαπιστώνεται ότι :

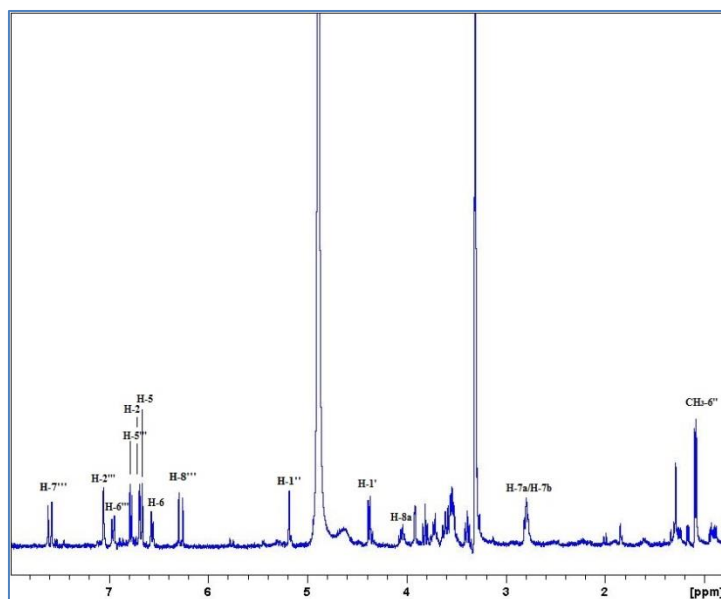
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'''(δ_H 4.31) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-2''' (δ_H 3.62). Το πρωτόνιο H-2'''(δ_H 3.62) συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-3''' (δ_H 3.50). Το πρωτόνιο H-3'''(δ_H 3.50) συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-4''' (δ_H 3.77). Το πρωτόνιο H-4'''(δ_H 3.77) συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-5'''a (δ_H 3.85).
- Από τη μορφή του σήματος του H-4''' συμπεραίνεται ότι βρίσκεται σε ισημερινή διάταξη μιας και εμφανίζει μικρές συζεύξεις με τα γειτονικά του αξονικά πρωτόνια. Η παραπάνω περιγραφή ανήκει σε μία πεντόση την α-αραβινόση, της οποίας τα σήματα των πρωτονίων παρατηρούνται στις αναμενόμενες χημικές μετατοπίσεις και άρα είναι το τελικό σάκχαρο του μορίου.

Πίνακας H-16: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας **16** (CD₃OD, 400 MHz)

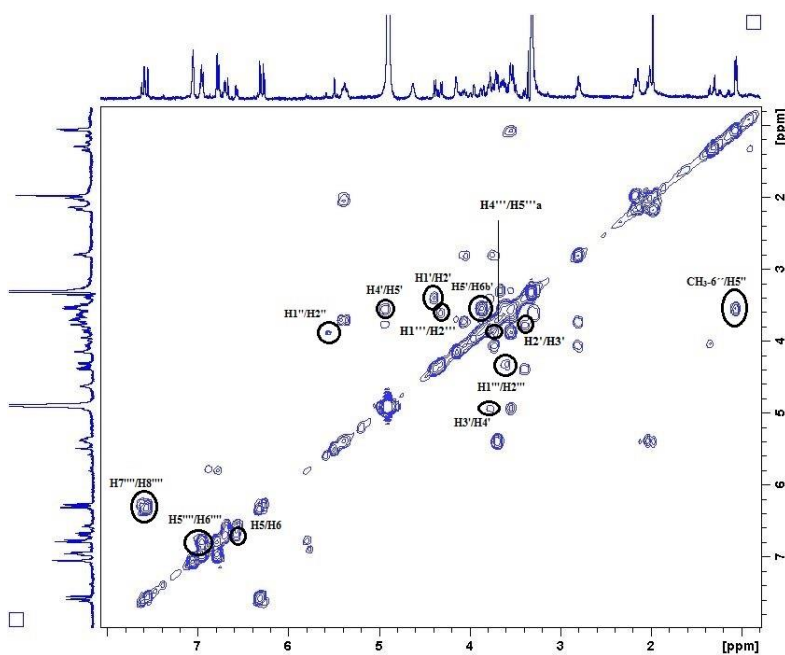
Θέση	H	δ _H (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
Φαινυλοαιθυλο-ομάδα			
2	1	6.69	d (1.9)
5	1	6.67	d (8.2)
6	1	6.56	dd (8.2, 1.9)
7a/ 7b	2	2.80	dd (7.1, 5.7)
8a	1	4.04	m
8b	1	3.73	m
γλυκόση			
1'	1	4.37	d (7.8)
2'	1	3.38	t (8.4)
3'	1	3.77	t (8.4)
4'	1	4.93	*
5'	1	3.55	m
6'a	1	3.69	dd (12.4,*)
6'b	1	3.53	dd (12.4, 2.5)
ραμνόση			
1''	1	5.49	brs
2''	1	3.94	dd (2.8, 1.6)
3''	1	*	*
4''	1	*	*
5''	1	3.54	*
CH ₃ -6''	3	1.05	d (6.2)
αραβινόση			
1'''	1	4.31	d (7.1)
2'''	1	3.62	*
3'''	1	3.50	dd (9.2, 3.5)
4'''	1	3.77	brs
5'''a	1	3.85	dd (10.9, 4.6)
5'''b	1	*	*
καφεοϋλο-ομάδα			
2'''	1	7.04	d (1.5)
5'''	1	6.78	d (8.4)

6'''	1	6.94	dd (8.4, 1.5)
7'''	1	7.59	d (15.8)
8'''	1	6.28	d (15.8)

*Επικαλυπτόμενα σήματα



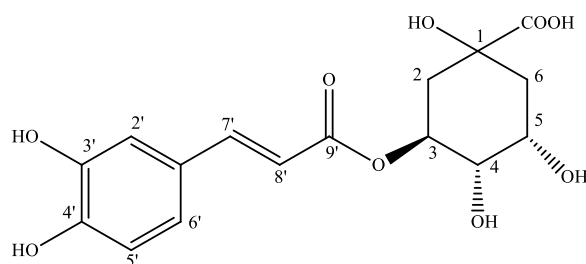
Φάσμα ^1H -NMR της ουσίας **16** (CD_3OD , 400 MHz)



Φάσμα COSY της ουσίας **16** (CD_3OD , 400 MHz)

Γ.4. ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΟΞΕΑ

Ουσία 17: Χλωρογενικό οξύ (3-O-καφεοϋλοκινικό οξύ)



Η ουσία **17** απομονώθηκε ως μίγμα με τον λαβαντουλιφολιοσίδη (ουσία **16**) και ταυτοποιήθηκε ως το 3-O-καφεοϋλοκινικό οξύ, κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης και σύγκρισης με βιβλιογραφικά δεδομένα (Jung et al., 1999; Fan et al., 2018).

Το χλωρογενικό οξύ είναι εστέρας του κινικού οξέος με το καφεϊκό οξύ. Έχει απομονωθεί από αρκετά είδη του γένους *Sideritis* L. όπως *S. raeseri*, *S. scardica*, *S. syriaca* subsp. *syriaca*, *S. euboea*, *S. montana* subsp. *montana* (βλ. Δρογοχημεία), *S. lycia*, *S. libanotica* subsp. *linearis*, *S. congesta*, *S. arguta* και *S. brevibracteata* (Erkan et al., 2011; Dincer et al., 2017; Sagir et al., 2017). Έχει ευρέως μελετηθεί για τις βιολογικές του δράσεις. Ορισμένες από αυτές είναι η αντιμικροβιακή, αντιυπερτασική, αντιοξειδωτική, αντιφλεγμονώδη, αντιδιαβητική δράση και για την αντιμετώπιση της παχυσαρκίας (Naveed et al., 2018).

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ εντοπίζεται η παρουσία ενός αρωματικού συστήματος, το οποίο εμφανίζει υποκατάσταση τύπου ABX και αντιστοιχεί σε καφεοϋλο ομάδα. Το H-2' εμφανίζεται σε δ_{H} 7.04 ως μια διπλή κορυφή ($J=1.3$ Hz), το H-6' σε δ_{H} 6.94 ως μια διπλώς διπλή κορυφή ($J=8.2, 1.3$ Hz) και το H-5' σε δ_{H} 6.77 ως μια διπλή κορυφή ($J=8.2$ Hz). Επίσης, στην αρωματική περιοχή εντοπίζουμε και ακόμα δύο σήματα σε δ_{H} 7.56 και δ_{H} 6.29 τα οποία αντιστοιχούν στα πρωτόνια H-7' και H-8', τα οποία ανήκουν σε *trans* δεσμό, καθώς δίνουν δύο διπλές κορυφές με $J=16.0$ Hz η καθεμία.

Για την ομάδα του κινικού οξέος παίρνουμε τις εξής πληροφορίες από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$:

- Το πρωτόνιο H-3 εμφανίζεται ως πολλαπλή κορυφή σε δ_{H} 5.38.
- Τα αλειφατικά μεθυλενικά πρωτόνια H-2a και H-2b εμφανίζονται ως πολλαπλές κορυφές σε δ_{H} 2.06 και δ_{H} 2.01 αντίστοιχα.
- Τα αλειφατικά μεθυλενικά πρωτόνια H-6a και H-6b εμφανίζονται ως πολλαπλές κορυφές σε δ_{H} 2.12 και δ_{H} 1.95.

Από το φάσμα COSY διαπιστώθηκε ότι:

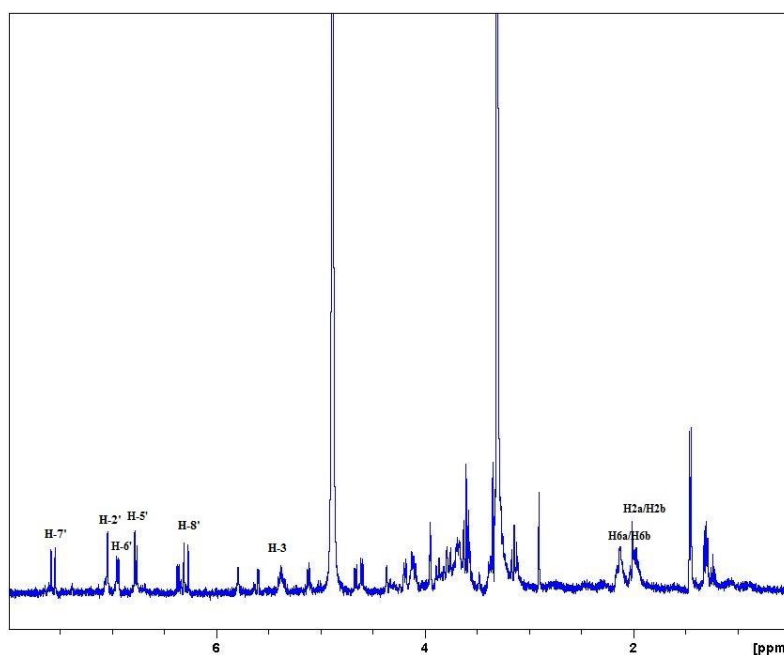
- Το πρωτόνιο H-7' (δ_{H} 7.56) συζεύγνυται με το H-8' (δ_{H} 6.29).

- Το πρωτόνιο H-5' (δ_H 6.77) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-6' (δ_H 6.94).
- Το πρωτόνιο H-3 (δ_H 5.38) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-2a (δ_H 2.06).
- Το πρωτόνιο H-3 (δ_H 5.38) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-4 (δ_H 3.67).
- Το πρωτόνιο H-4 (δ_H 3.67) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-5 (δ_H 4.10).
- Το πρωτόνιο H-5 (δ_H 4.10) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-6b (δ_H 1.95).
- Τα αλειφατικά μεθυλενικά πρωτόνια H-2a, H-2b συζεύγνυνται μεταξύ τους.
- Τα αλειφατικά μεθυλενικά πρωτόνια H-6a, H-6b συζεύγνυνται μεταξύ τους.

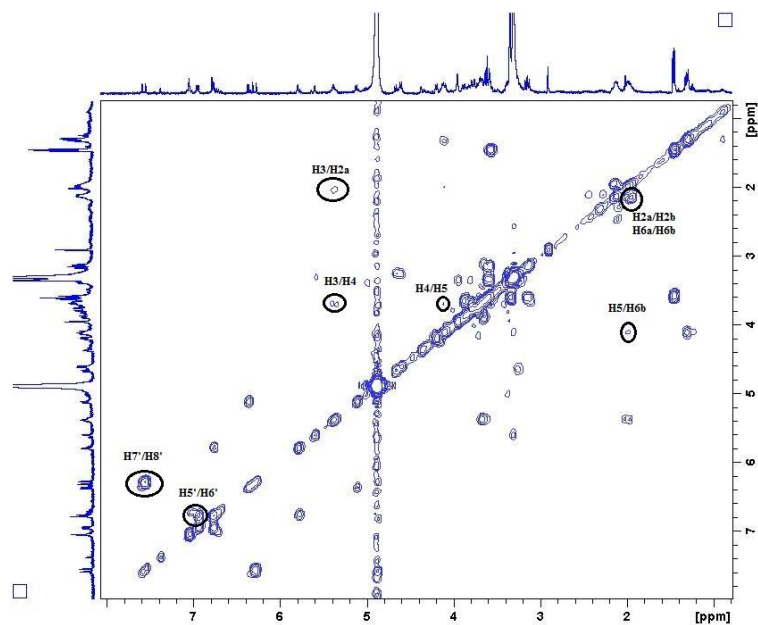
Πίνακας H-17: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας **17** (CD₃OD, 400 MHz)

Θέση	H	δ_H (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
Ομάδα κινικού			
2a, 2b	2	2.06, 2.01	m
3	1	5.38	m
4	1	3.67	*
5	1	4.10	*
6a, 6b	2	2.12, 1.95	m
Καφεοϋλο-ομάδα			
2'	1	7.04	d (1.3)
5'	1	6.77	d (8.2)
6'	1	6.94	dd (8.2, 1.3)
7'	1	7.56	d (16.0)
8'	1	6.29	d (16.0)

*Επικαλυπτόμενα σήματα



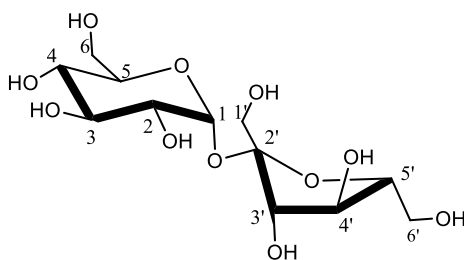
Φάσμα ¹H-NMR της ουσίας **17** (CD₃OD, 400 MHz)



Φάσμα COSY της ουσίας **17** (CD₃OD, 400 MHz)

Γ.5. ΕΛΕΥΘΕΡΑ ΣΑΚΧΑΡΑ

Ουσία 18 : Σακχαρόση (β-D-φρουκτοφουρανοσυλο-α-D-γλυκοπυρανοσίδης)



Η ουσία **18** απομονώθηκε ως άχρωμο κολλώδες υπόλειμμα και η ταυτοποίησή της έγινε με την λήψη φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ και COSY, καθώς και με σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα (Fu et al., 2010; Matulová et al., 2011).

Η σακχαρόση (κν. ζάχαρη) είναι από τα πιο άφθονα προϊόντα στη φύση παραγόμενο μέσω της φωτοσύνθεσης και χρησιμοποιείται ως πηγή άνθρακα και ενέργειας. Η σακχαρόση είναι πρωτογενής μεταβολίτης (Toledo et al., 2019).

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ λάβαμε τα παρακάτω σήματα:

- Για το μόριο της γλυκόσης έχουμε ότι: το ανωμερικό πρωτόνιο H-1 εμφανίζεται σε δ_{H} 5.39 ως μία διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης ($J=3.8$ Hz) που παραπέμπει στη δομή α-γλυκόσης (Markham, 1989), το πρωτόνιο H-2 εμφανίζεται σε δ_{H} 3.42 ως μια διπλώς διπλή κορυφή ($J=9.7, 3.8$ Hz), το πρωτόνιο H-4 εμφανίζεται σε δ_{H} 3.35 ως μια τριπλή κορυφή ($J=9.7$ Hz).
- Για το σάκχαρο της φρουκτόσης έχουμε ότι: τα πρωτόνια H-1' εμφανίζονται ως μια πολλαπλή κορυφή σε δ_{H} 3.62, το πρωτόνιο H-3' εμφανίζεται ως μια διπλή κορυφή σε δ_{H} 4.10, το πρωτόνιο H-4' εμφανίζεται ως μια τριπλή κορυφή σε δ_{H} 4.02.

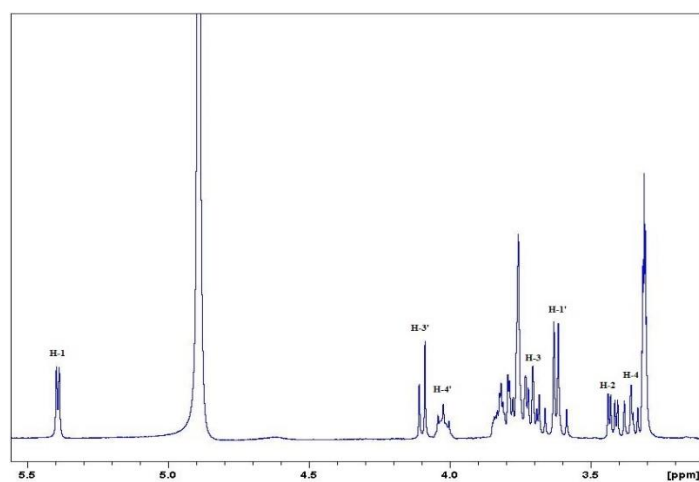
Από το φάσμα COSY πήραμε τις εξής πληροφορίες :

- Για το σάκχαρο της γλυκόσης: Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1 (δ_{H} 5.39) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-2 (δ_{H} 3.42) το πρωτόνιο H-2 επίσης συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-3 (δ_{H} 3.70) και το πρωτόνιο H-4 (δ_{H} 3.35) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-5 (δ_{H} 3.82).
- Για το σάκχαρο της φρουκτόσης: Το πρωτόνιο H-4' (δ_{H} 4.02) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-5' (δ_{H} 3.77).

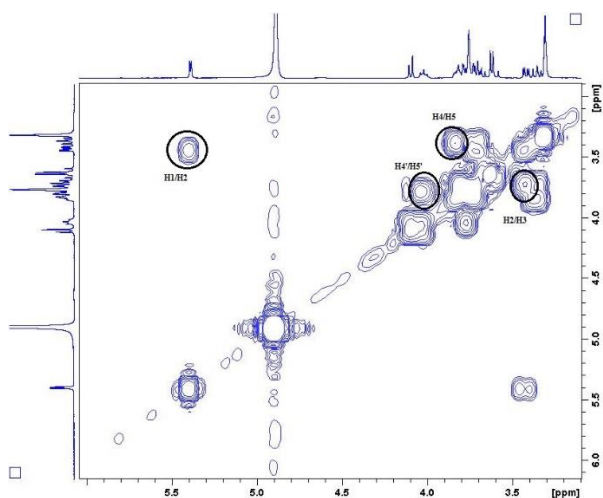
Πίνακας H-18: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας **18** (CD₃OD, 400 MHz)

Θέση	H	δ _H (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
α-Γλυκόση			
1	1	5.39	d (3.8)
2	1	3.42	dd (9.7, 3.8)
3	1	3.70	t (9.7)
4	1	3.35	t (9.7)
5	1	3.82	m
6	2	*	*
Φρουκτόση			
1'	2	3.62	m
2'	-	-	-
3'	1	4.10	d (8.1)
4'	1	4.02	t (8.1)
5'	1	3.77	m
6'	2	*	*

*Επικαλυπτόμενα σήματα



Φάσμα ¹H-NMR της ουσίας **18** (CD₃OD, 400MHz)



Φάσμα COSY της ουσίας **18** (CD₃OD, 400 MHz)

Γ.6. Αιθέρια έλαια

Τα αποτελέσματα από την μελέτη των αιθερίων ελαίων των έξι διαφορετικών ειδών *Sideritis* L. της οικογένειας *Lamiaceae* από καλλιεργημένους πληθυσμούς αναφέρονται παρακάτω. Για κάθε είδος περιγράφεται ξεχωριστά η χημική σύσταση του αιθερίου ελαίου, δίνεται ο πίνακας των ομαδοποιημένων συστατικών σύμφωνα με τις χημικές κατηγορίες στις οποίες ανήκουν, καθώς και τα γραφήματα που παρουσιάζουν την κατανομή των ομαδοποιημένων πτητικών συστατικών των αιθερίων ελαίων.

Πίνακας **1α** Χημική σύσταση του αιθερίου ελαίου *S. scardica* Griseb. από την περιοχή Χρώμιο της Κοζάνης.

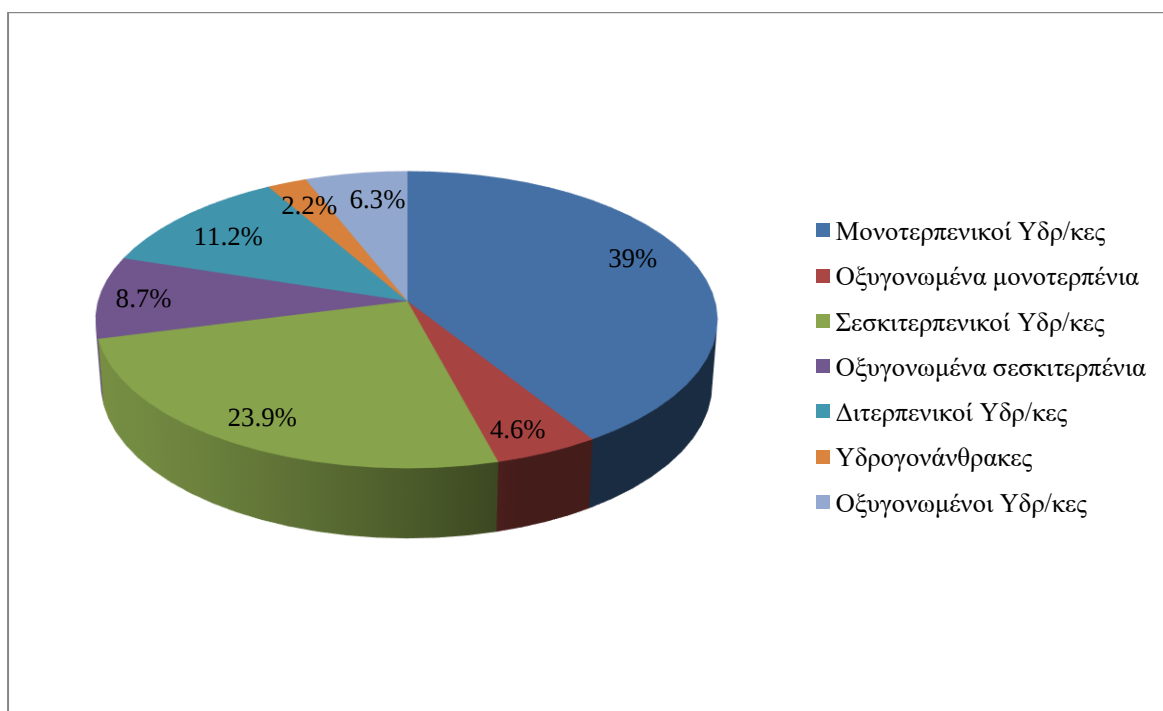
	RT	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	AREA %	Exp.K.I	Adams index
1	4.43	α -thujene	0.2	920	924
2	4.60	α-pinene	17.8	930	932
3	5.05	verbenene	0.2	960	961
4	5.59	β-pinene	13.1	972	974
5	5.93	myrcene	0.7	986	988
6	6.90	p-cymene	0.1	1016	1020
7	7.03	limonene	2.7	1020	1024
8	7.30	trans- β -ocimene	2.3	1028	1032
9	7.64	cis- β -ocimene	0.4	1038	1044
10	8.51	γ -terpinene	1.2	1054	1054
11	9.00	α -terpinolene	0.3	1079	1086
12	9.41	linalool	0.3	1091	1095
13	9.57	nonanal	0.7	1096	1100
14	10.35	α -campholenal	0.7	1116	1122
15	10.82	trans-pinocarveol	0.3	1127	1135
16	11.06	trans-verbenol	0.4	1133	1140
17	11.74	pinocarvone	0.7	1158	1160
18	13.10	myrtenal	1.0	1189	1195
19	16.88	bornyl acetate	0.2	1278	1284
20	19.04	δ -elemene	0.2	1333	1335
21	19.91	eugenol	0.3	1353	1356
22	20.66	α -copaene	1.1	1370	1374
23	21.03	β -bourbonene	0.4	1384	1387
24	22.46	cis-β-caryophyllene	7.6	1402	1408
25	23.83	α -humulene	0.3	1448	1452
26	23.95	geranyl acetone	0.2	1450	1453
27	24.13	trans- β -farnesene	1.6	1456	1456
28	24.99	germacrene D	2.9	1480	1484
29	25.24	β -ionone	0.5	1486	1487
30	25.65	bicyclogermacrene	7.1	1497	1500
31	26.20	β -bisabolene	0.8	1503	1505
32	26.75	δ -cadinene	1.9	1524	1522
33	28.82	spathulenol	2.7	1578	1577
34	29.02	caryophyllene oxide	3.8	1580	1582
35	29.35	viridiflorol	0.4	1567	1592
36	29.84	hexadecane	1.0	1600	1600
37	31.32	t-cadinol	0.6	1650	1652

38	32.48	tetradecanol	1.9	1668	1671
39	32.94	α -bisabolol	0.5	1678	1685
40	33.63	heptadecane	0.4	1700	1700
41	34.14	pendadecanal	1.2	1714	1714
42	35.80	benzyl benzoate	2.3	1756	1759
43	37.27	octadecane	0.3	1800	1800
44	38.82	6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone	0.6	1842	1845
45	41.93	ent-pimara-8(14),15-diene	0.4	1943	1948
46	42.46	m-camphorene	10.3	1949	1944
47	43.47	kaur-15-ene	0.5	1997	1997
48	44.05	eicosane	0.5	2000	2000
49	46.00	9-octadecen-1-ol	0.3	2057	2060
			95.9		

Πίνακας 1β. Ομαδοποιημένα συστατικά του αιθερίου ελαίου *S. scardica* Griseb. από την περιοχή του Χρωμίου στην Κοζάνη

Μονοτερπενικοί Υδρ/κες	39%
α -thujene	0.2
α -pinene	17.8
verbenene	0.2
β -pinene	13.1
myrcene	0.7
p-cymene	0.1
limonene	2.7
trans- β -ocimene	2.3
cis- β -ocimene	0.4
γ -terpinene	1.2
α -terpinolene	0.3
Οξυγονωμένα μονοτερπένια	4.6
linalool	0.3
nonanal	0.7
α -campholenal	0.7
trans-pinocarveol	0.3
trans-verbenol	0.4
pinocarvone	0.7
myrtenal	1.0
bornyl acetate	0.2
eugenol	0.3
Σεσκιτερπενικοί Υδρ/κες	23.9
δ -elemene	0.2
α -copaene	1.1
β -bourbonene	0.4
trans- β -caryophyllene	7.6
α -humulene	0.3
trans- β -farnesene	1.6
d germacrene	2.9
bicyclogermacrene	7.1
β -bisabolene	0.8
δ -cadinene	1.9
Οξυγονωμένα σεσκιτερπένια	8.7

β -ionone	0.5
spathulenol	2.7
caryophyllene oxide	3.8
viridiflorol	0.4
t-cadinol	0.6
α -bisabolol	0.5
geranyl acetone	0.2
Διτερπενικοί Υδρ/κες	11.2
ent-pimara-8(14),15-diene	0.4
m-camphorene	10.3
kaur-15-ene	0.5
Υδρογονάνθρακες	2.2
hexadecane	1.0
heptadecane	0.4
octadecane	0.3
eicosane	0.5
Οξυγονωμένοι Υδρ/κες	6.3
tetradecanol	1.9
pentadecanal	1.2
benzyl benzoate	2.3
9-octadecen-1-ol	0.3
6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone	0.6



Γράφημα 1: Σχηματική απεικόνιση των ομαδοποιημένων πτητικών συστατικών του αιθερίου ελαίου *S. scardica* Griseb. της περιοχής του Χρωμίου.

Από το παραπάνω γράφημα παρατηρούμε ότι το αιθέριο έλαιο περιέχει σε μεγαλύτερο ποσοστό (39%) μονοτερπενικούς υδρογονάνθρακες. Έπειτα ακολουθούν οι σεσκιτερπενικοί υδρογονάνθρακες με ποσοστό 23.9% και οι διτερπενικοί υδρογονάνθρακες με ποσοστό 11.2%.

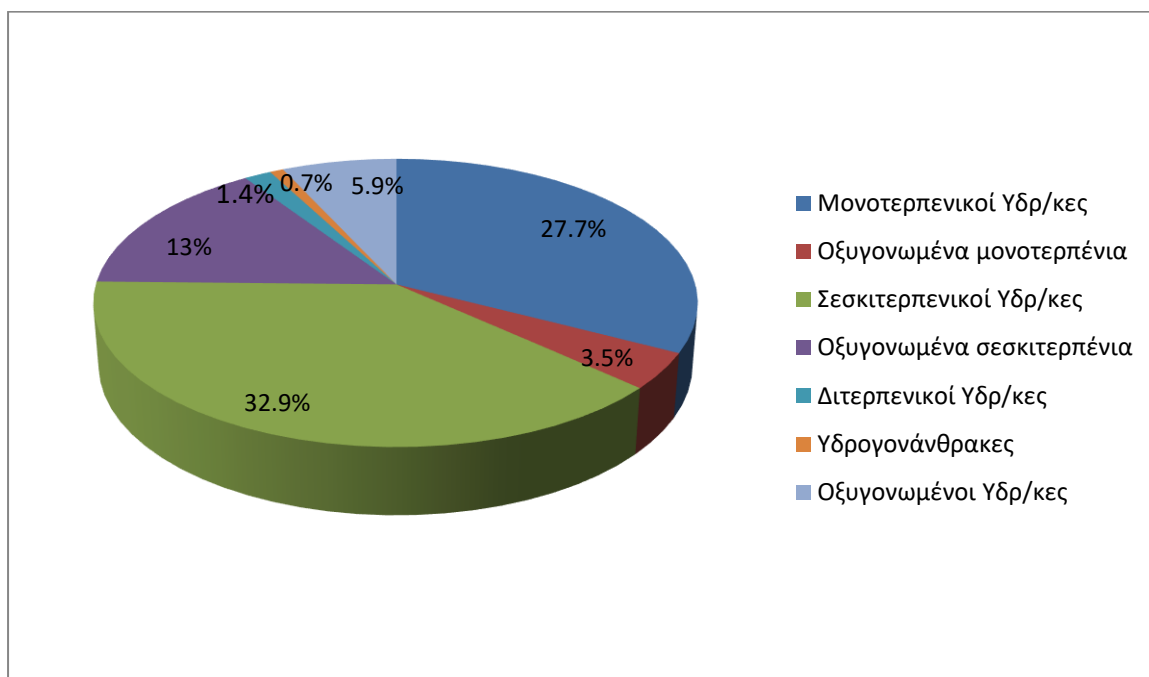
Πίνακας 2α. Χημική σύσταση του αιθερίου ελαίου *S. scardica* Griseb. από την περιοχή της Μεταμόρφωσης της Κοζάνης.

	RT	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	AREA %	Exp.K.I	Adams index
1	4.42	α -thujene	0.4	924	924
2	4.58	α-pinene	8.2	930	932
3	5.57	β-pinene	12.8	970	972
4	5.91	myrcene	0.6	982	988
5	6.29	α -phellandrene	0.5	997	1002
6	6.46	δ -3-carene	0.5	1003	1002
7	6.88	p-cumene	0.4	1016	1020
8	7.00	limonene	3.4	1019	1024
9	7.29	cis-ocimene	0.4	1028	1032
10	7.96	γ -terpinene	0.2	1048	1052
11	8.97	α -terpinolene	0.3	1082	1086
12	9.37	linalool	0.4	1090	1095
13	9.54	nonanal	0.8	1095	1100
14	10.33	α -campholenal	0.2	1115	1122
15	10.79	trans-pinocarveol	0.5	1132	1135
16	11.03	trans verbenol	0.3	1138	1140
17	11.72	pinocarvone	0.5	1160	1160
18	13.07	myrtenal	0.6	1189	1195
19	16.85	bornyl acetate	0.2	1284	1284
20	20.63	α -copaene	2.2	1368	1374
21	20.99	β -bourbonene	0.6	1384	1387
22	21.34	β -elemene	0.4	1385	1389
23	22.42	cis-β-caryophyllene	7.9	1401	1408
24	23.81	α -humulene	0.2	1448	1452
25	24.11	cis- β -farnesene	1.5	1440	1440
26	24.98	germacrene D	7.7	1480	1484
27	25.22	β -ionone	0.3	1485	1487
28	25.61	bicyclogermacrene	6.6	1499	1500
29	26.18	β -bisabolene	1.1	1501	1505
30	26.35	γ -cadinene	0.7	1513	1513
31	26.73	δ -cadinene	4.0	1524	1522
32	28.79	spathulenol	2.1	1575	1577
33	28.98	caryophyllene oxide	2.4	1580	1582
34	29.33	viridiflorol	1.4	1590	1592
35	31.31	t-muurolol	4.2	1644	1644
36	32.40	valeranone	0.9	1674	1674
37	32.92	α -bisabolol	1.7	1685	1685
38	34.13	pentadecanal	0.5	1709	1707
39	35.81	benzyl benzoate	1.5	1756	1759
40	38.81	6,10,14-trimethyl- pentan-2-one	0.9	1842	1847
41	41.92	ent-pimara-8(14),15- diene	0.4	1942	1948
42	43.47	kaur-15-ene	0.8	1995	1997
43	44.23	13-epi-manoyl oxide	0.2	2001	2009
44	45.85	9-octadecen-1-ol	3.0	2077	2077
45	47.21	heneicosane	0.3	2100	2100
46	53.21	tricosane	0.4	2299	2300

Πίνακας 2β. Ομαδοποιημένα συστατικά του αιθερίου ελαίου *S.scardica* Griseb. από την περιοχή της Μεταμόρφωσης της Κοζάνης.

Μονοτερπενικοί Υδρ/κες	27.7
α-thujene	0.4
α-pinene	8.2
β-pinene	12.8
myrcene	0.6
α-phellandrene	0.5
δ-3-carene	0.5
p-cumene	0.4
limonene	3.4
cis-ocimene	0.4
γ-terpinene	0.2
α-terpinolene	0.3
Οξυγονωμένα Μονοτερπένια	3.5
linalool	0.4
nonanal	0.8
α-campholenal	0.2
trans-pinocarveol	0.5
trans verbenol	0.3
pinocarvone	0.5
myrtenal	0.6
bornyl acetate	0.2
Σεσκιτερπενικοί Υδρ/κες	32.9
α-copaene	2.2
β-bourbonene	0.6
β-elemene	0.4
cis-β-caryophyllene	7.9
α-humulene	0.2
cis-β-farnesene	1.5
germacrene D	7.7
bicyclogermacrene	6.6
β-bisabolene	1.1
γ-cadinene	0.7
δ-cadinene	4.0
Οξυγονωμένα Σεσκιτερπένια	13
spathulenol	2.1
caryophyllene oxide	2.4
viridiflorol	1.4
t-murolol	4.2
valeranone	0.9
α-bisabolol	1.7
β-ionone	0.3
Διτερπενικοί Υδρ/κες	1.4
ent-pimara-8(14),15-diene	0.4
kaur-15-ene	0.8
<13-epi>manoyl oxide	0.2
Υδρογονάνθρακες	0.7
heneicosane	0.3
tricosane	0.4
Οξυγονωμένοι Υδρ/κες	5.9
pentadecanal	0.5

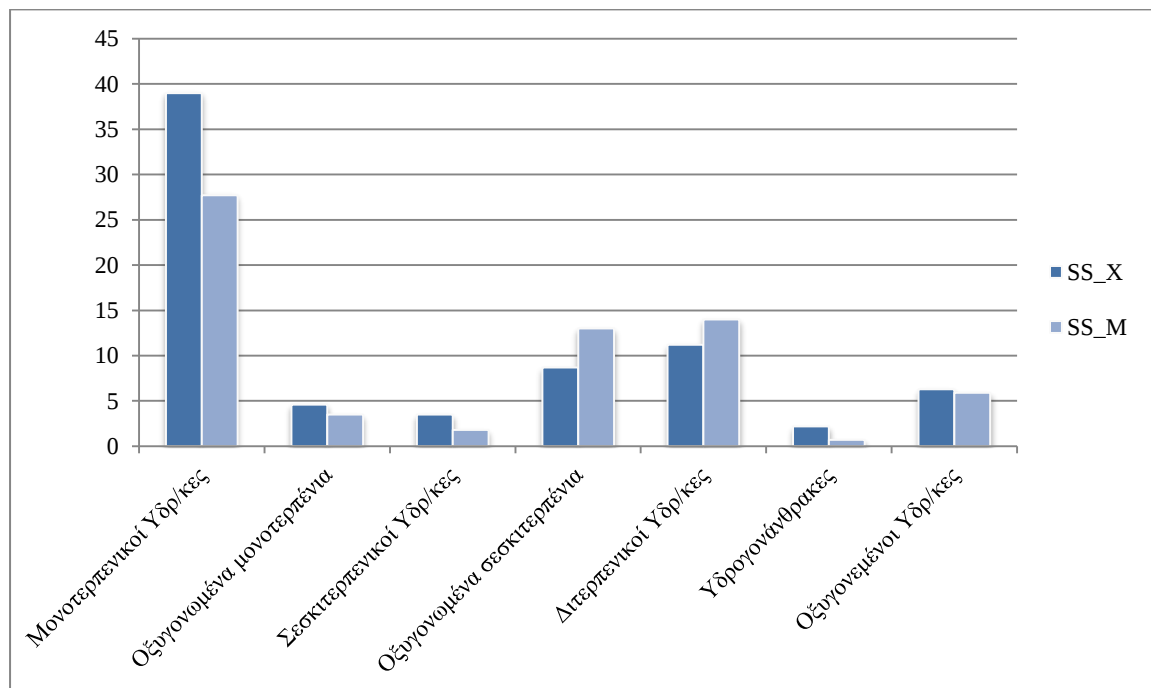
6,10,14-trimethyl-pentan-2-one	0.9
9-octadecen-1-ol	3.0
benzyl benzoate	1.5



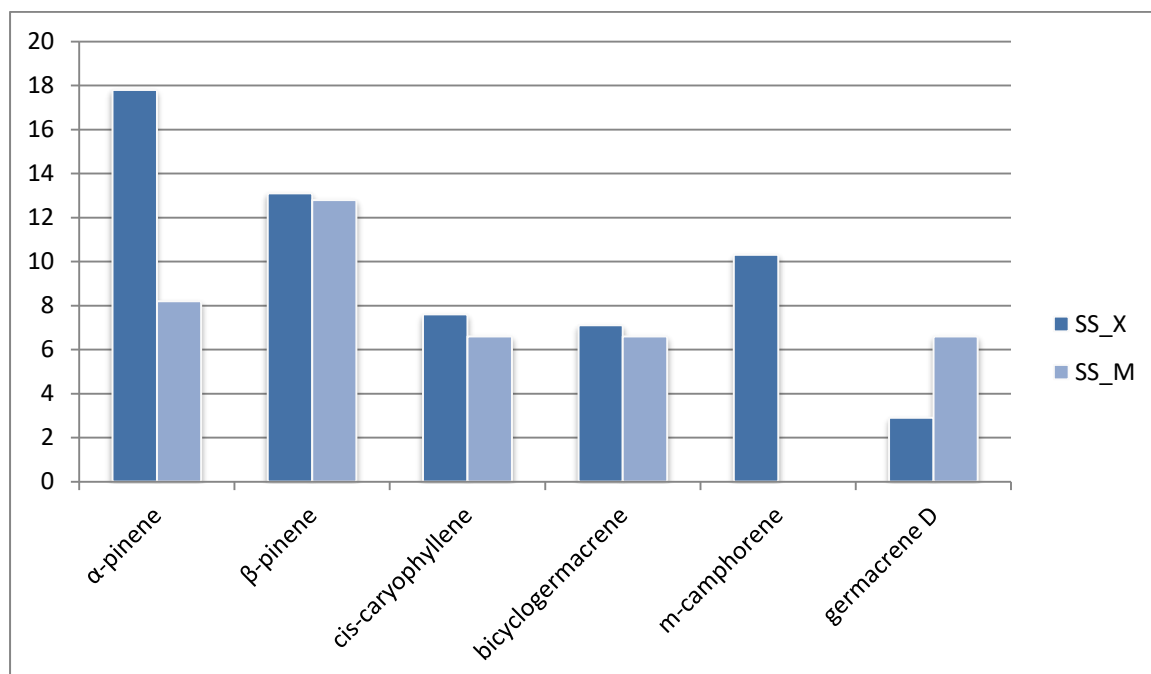
Γράφημα 2: Σχηματική απεικόνιση των ομαδοποιημένων πτητικών συστατικών του αιθερίου ελαίου *S. scardica* Griseb. της περιοχής της Μεταμόρφωσης.

Από το παραπάνω γράφημα βλέπουμε ότι το αιθέριο έλαιο περιέχει στο μεγαλύτερο ποσοστό του (32.9%), σεσκιτερπενικούς υδρογονάνθρακες. Ακολουθούν οι μονοτερπενικοί υδρογονάνθρακες με 27.7% και έπειτα τα οξυγονωμένα σεσκιτερπένια με 13%.

ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΣΥΓΚΡΙΣΗΣ ΤΩΝ ΑΙΘΕΡΙΩΝ ΕΛΑΙΩΝ ΤΟΥ *S.scardica* ΑΠΟ ΤΙΣ ΔΥΟ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΗΣ ΚΟΖΑΝΗΣ



Γράφημα 3



Γράφημα 4

Στο **Γράφημα 3** δίνονται τα ομαδοποιημένα πτητικά συστατικά του αιθερίου ελαίου του *S. scardica* Griseb. από την περιοχή του Χρωμίου της Κοζάνης (SS_X) και από την περιοχή της Μεταμόρφωσης της Κοζάνης (SS_M). Οι μονοτερπενικοί υδρογονάνθρακες αποτελούν κυρίαρχη κατηγορία συστατικών και των δύο αιθερίων ελαίων του *S. scardica* που μελετήθηκαν με ποσοστό 39.0% στο SS_X και με ποσοστό 27.7% στο SS_M. Ακολουθούν οι διτερπενικοί υδρογονάνθρακες με ποσοστό 11.2% για το SS_X και 14.0% για το SS_M καθώς και τα οξυγονωμένα σεσκιτερπένια με 8.5% στο SS_X και με 14.0% στο SS_M. Οι οξυγονωμένοι υδρογονάνθρακες συνιστούν ποσοστό της τάξης του 5.5% και στα δύο αιθέρια έλαια. Τα οξυγονωμένα μονοτερπένια και οι σεσκιτερπενικοί υδρογονάνθρακες βρίσκονται σε μικρά ποσοστά και στα δύο αιθέρια έλαια. Τέλος, η παρουσία των υδρογονανθράκων είναι ελάχιστη και στα δύο δείγματα.

Στο **Γράφημα 4** παρουσιάζονται τα συστατικά των αιθερίων ελαίων με το μεγαλύτερο ποσοστό. Στο αιθέριο έλαιο από την περιοχή του Χρωμίου παρατηρείται παρουσία των μονοτερπενίων α -pinene με ποσοστό 17.8% και β -pinene με 13.1%, των σεσκιτερπενίων *cis*-caryophyllene με ποσοστό 7.6%, του bicyclogermacrene με ποσοστό 7.1% και του germacrene D με ποσοστό 2.9%. Τέλος, το διτερπένιο *m*-camphorene εμφανίζεται με ποσοστό 10.3% στο SS_X ενώ απουσιάζει τελείως από το SS_M. Στο αιθέριο έλαιο από την περιοχή της Μεταμόρφωσης υπάρχουν τα ίδια μονοτερπένια και τα σεσκιτερπένια με το αιθέριο έλαιο από την περιοχή του Χρωμίου, σε αντίστοιχα ποσοστά, εκτός του α -pinene και germacrene D, τα οποία βρίσκονται σε μικρότερες ποσότητες. Συγκεκριμένα, έχουμε το α -pinene με 8.2%, το β -pinene με 12.8%, το *cis*-caryophyllene με 7.9%, το bicyclogermacrene με 6.6% και το germacrene D με 6.6%.

Το αιθέριο έλαιο του *S. scardica* Griseb. έχει αναλυθεί σε προηγούμενες μελέτες (Baser & Kirimer, 1997; Todorova et al., 2000; Konstadinova et al., 2007 και Tredafilova et al., 2013). Το β -caryophyllene (18.8%) και η nerolidol (12.1%) παρουσιάζονται ως κύρια συστατικά του αιθερίου ελαίου *S. scardica* Griseb. από την Βουλγαρία (Todorova et al., 2000). Η nerolidol δεν βρέθηκε στα δείγματα που μελετήσαμε, ενώ το β -caryophyllene υπάρχει σε μικρότερο ποσοστό της τάξης του 8%. Τα α -pinene και β -pinene που αποτελούν κυρίαρχα συστατικά των αιθερίων ελαίων του *S. scardica* Griseb. που αναλύθηκαν, έχουν βρεθεί ξανά ως βασικά συστατικά του αιθερίου ελαίου *S. scardica* Griseb (Kokkalou., 1987; Baser & Kirimer, 1997; Tredafilova et al., 2013). Το *m*-camphorene έχει ξανά βρεθεί σε ποσοστό 12.4% σε αιθέριο έλαιο *S. scardica* Griseb. από την Βουλγαρία (Tredafilova et al., 2013). Τέλος, η α -cadinol και η octadecenol, ενώ αναφέρονται ως κύρια συστατικά των αιθερίων ελαίων του *S. scardica* Griseb. από την Νότια Βουλγαρία και την Βόρεια Μακεδονία σε προηγούμενη μελέτη (Konstadinova et al., 2007), δεν βρέθηκαν στα δείγματα που μελετήθηκαν.

Πίνακας 3α. Χημική σύσταση του αιθερίου ελαίου *S. raeseri* Boiss. & Heldr. από την περιοχή Πολυρράχου της Κοζάνης.

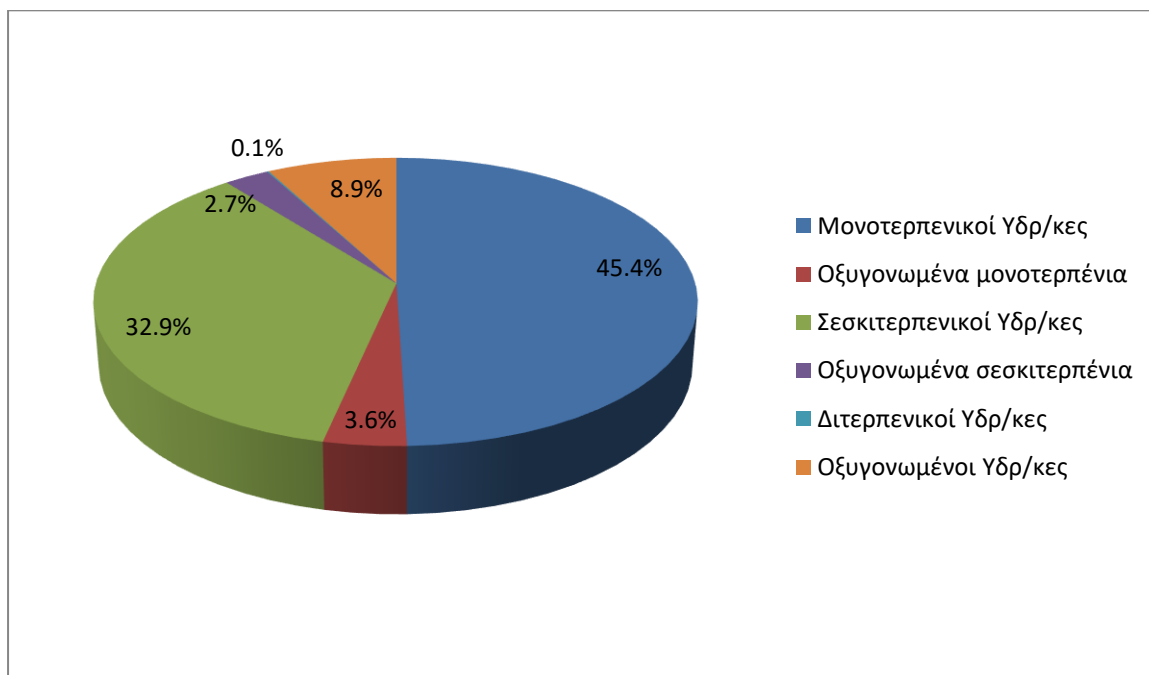
	RT	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	AREA %	Exp.K.I	Adams index
1	4.43	α -thujene	1.1	924	924
2	4.60	α-pinene	12.9	930	932
3	4.84	allylbenzene	0.3	932	934
4	4.91	camphene	0.2	945	946
5	5.64	β-pinene	19.1	970	974
6	5.93	myrcene	1.2	982	988
7	6.31	α -phellandrene	0.4	998	1002
8	6.66	α -terpinene	0.1	1009	1014
9	6.90	p-cymene	0.1	1016	1020
10	7.05	limonene	8.5	1021	1024
11	7.30	cis-ocimene	0.4	1028	1032
12	7.98	γ -terpinene	0.2	1048	1054
13	8.51	octanol	0.3	1064	1063
14	8.99	terpinolene	0.9	1078	1086
15	9.40	linalool	0.2	1091	1095
16	9.56	nonanal	0.6	1095	1100
17	10.35	α -campholenal	0.2	1116	1122
18	10.81	trans-pinocarveol	0.2	1127	1135
19	11.05	trans-verbenol	0.2	1133	1140
20	11.74	pinocarvone	0.4	1150	1160
21	12.35	terpinen-4-ol	0.2	1165	1162
22	12.69	α -terpineol	0.1	1180	1186
23	13.09	myrtenal	0.7	1193	1195
24	16.87	bornyl acetate	0.5	1282	1284
25	19.04	δ -elemene	0.1	1335	1335
26	19.91	eugenol	0.1	1354	1356
27	20.66	α -copaene	1.3	1369	1374
28	21.01	β -bourbonene	0.5	1382	1387
29	21.27	β -cubebene	0.1	1385	1387
30	21.36	β -elemene	0.5	1386	1389
31	21.48	benzyl isovalerate	0.2	1390	1396
32	22.46	trans- β -caryophyllene	3.8	1412	1417
33	22.85	β -copaene	0.1	1428	1428
34	23.22	1-butanol,3-methylbenzoate	0.3	1427	1430
35	23.83	β -humulene	0.2	1433	1433
36	24.17	trans- β -farnesene	2.4	1441	1440
37	25.10	germacrene D	15.9	1482	1484
38	25.24	β -ionone	0.2	1485	1487
39	25.66	bicyclogermacrene	4.6	1499	1500
40	26.20	β -bisabolene	0.9	1505	1505
41	25.96	germacrene A	0.2	1506	1508
42	26.37	phenol,2,5-bis(1,1-dimethylethyl)	0.3	1515	1517
43	26.76	δ -cadinene	2.3	1520	1522
44	28.81	spathulenol	1.0	1576	1577
45	28.92	hexyl benzoate	0.2	1579	1579
46	29.00	caryophyllene oxide	0.8	1580	1582
47	29.35	viridiflorol	0.1	1590	1592
48	31.32	t-cadinol	0.2	1629	1632

49	31.77	α -cadinol	0.2	1636	1638
50	32.40	valeranone	0.2	1656	1656
51	34.13	pentadecanal	0.2	1709	1713
52	35.85	benzyl benzoate	5.6	1757	1759
53	38.82	6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone	0.1	1842	1848
54	41.32	heptadecanal	0.2	1915	1920
55	42.44	(3Z)-cembrene A	2.6	1958	1965
56	43.47	kaur-15-ene	0.1	1990	1997
57	45.86	9-octadecen-1-ol	1.5	2057	2060
			96.0		

Πίνακας 3β. Ομαδοποιημένα συστατικά του αιθερίου ελαίου *S. raeseri* Boiss.& Heldr. από την περιοχή Πολυρράχου της Κοζάνης.

Μονοτερπενικοί Υδρ/κες	45.4
α -thujene	1.1
α -pinene	12.9
allylbenzene	0.3
camphene	0.2
β -pinene	19.1
myrcene	1.2
α -phellandrene	0.4
α -terpinene	0.1
p-cymene	0.1
limonene	8.5
cis-ocimene	0.4
γ -terpinene	0.2
terpinolene	0.9
Οξυγονωμένα μονοτερπένια	3.6
linalool	0.2
nonanal	0.6
α -campholenal	0.2
trans-pinocarveol	0.2
trans-verbenol	0.2
pinocarvone	0.4
terpinen-4-ol	0.2
α -terpineol	0.1
myrtenal	0.7
bornyl acetate	0.5
eugenol	0.1
Σεσκιτερπενικοί Υδρ/κες	32.9
α -copaene	1.3
δ -elemene	0.1
β -bourbonene	0.5
β -cubebene	0.1
β -elemene	0.5
trans- β -caryophyllene	3.8
β -copaene	0.1
β -humulene	0.2
trans- β -farnesene	2.4
germacrene D	15.9
bicyclogermacrene	4.6

germacrene A	0.2
β-bisabolene	0.9
δ-cadinene	2.3
Οξυγονωμένα σεσκιτερπένια	2.7
β-ionone	0.2
spathulenol	1.0
caryophyllene oxide	0.8
viridiflorol	0.1
t-cadinol	0.2
α-cadinol	0.2
valeranone	0.2
Διτερπενικοί Υδρ/κες	2.7
kaur-15-ene	0.1
(3Z)-a-cembrene	2.6
Οξυγονωμένοι Υδρ/κες	8.9
octanol	0.3
benzyl isovalerate	0.2
1-butanol,3-methyl-benzoate	0.3
2,5-bis(1,1-dimethylethyl) phenol	0.3
hexyl benzoate	0.2
benzyl benzoate	5.6
2-pentadecanone,6,10,14-trimethyl	0.1
9-octadecen-1-ol	1.5
pentadecanal	0.2
heptadecanal	0.2



Γράφημα 5: Σχηματική απεικόνιση των ομαδοποιημένων πτητικών συστατικών του αιθερίου ελαίου *S. raeseri* Boiss. & Heldr. της περιοχής του Πολυρράχου Κοζάνης.

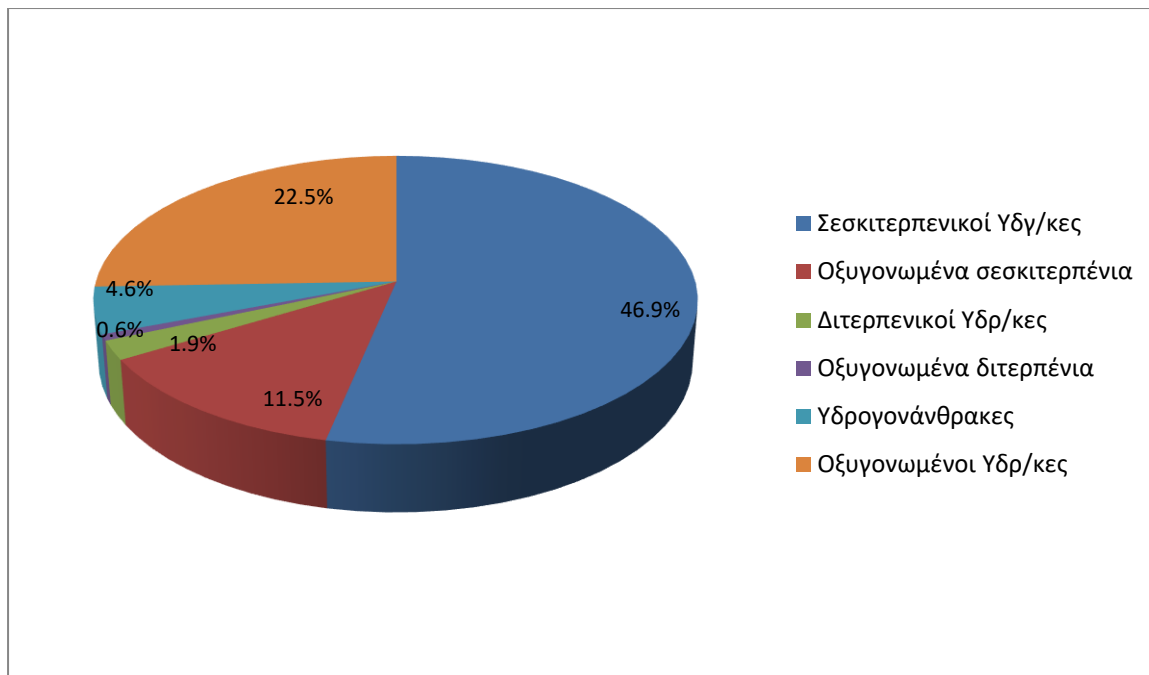
Από το παραπάνω γράφημα παρατηρούμε ότι το αιθέριο έλαιο περιέχει σε μεγαλύτερο ποσοστό μονοτερπενικούς υδρογονάνθρακες (45.4%), ακολουθούν οι σεσκιτερπενικοί υδρογονάνθρακες (32.9 %) και έπειτα οι οξυγονωμένοι υδρογονάνθρακες (7.2 %).

Πίνακας 4α. Χημική σύσταση του αιθερίου ελαίου *S. raeseri* Boiss. & Heldr. από την περιοχή Μεταμόρφωση της Κοζάνης.

	RT	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	AREA %	Exp.K.I	Adams index
1	19.00	bicycloelemene	0.2	1335	1336
2	20.62	α -copaene	0.4	1372	1374
3	20.99	β -bourbonene	0.3	1385	1387
4	21.32	β -elemene	0.5	1382	1389
5	22.41	cis-caryophyllene	10.0	1401	1408
6	23.79	α -humulene	0.3	1450	1452
7	23.91	Neryl acetone	0.3	1451	1453
8	24.10	trans- β -farnesene	6.0	1454	1454
9	24.34	dodecanal	0.3	1463	1465
10	24.98	germacrene D	14.8	1484	1484
11	25.20	β -ionone	0.6	1486	1487
12	25.61	bicyclogermacrene	11.2	1499	1500
13	26.16	β -bisabolene	1.5	1500	1505
14	26.33	2,4-bis (1,1-dimethylethyl)phenol	1.4	1512	1513
15	26.71	δ -cadinene	1.7	1520	1522
16	28.78	spathulenol	4.1	1575	1577
17	28.97	caryophyllene oxide	4.5	1580	1582
18	29.33	Viridiflorol	0.2	1591	1592
19	29.82	hexadecane	0.4	1500	1600
20	31.13	isospathulenol	0.2	1635	1639
21	32.44	6(Z), 9(E)-heptadecadiene	0.3	1666	1668
22	32.91	A-bisabolol	1.6	1680	1685
23	34.10	pentadecanal	1.7	1708	1711
24	35.77	benzyl benzoate	2.3	1755	1759
25	36.27	4-methyl phenyl ester octanoic acid	0.8	1769	1777
26	37.23	octadecane	0.3	1796	1800
27	37.78	hexadecanal	0.3	1819	1822
28	38.79	6,10,14-trimethyl-pentadecan-2-one	1.7	1834	1836
29	41.89	ent-pimara-8(14),15-diene	0.7	1932	1939
30	43.44	kaur-15-ene	0.8	1990	1997
31	44.02	n-eicosane	0.4	1995	2000
32	44.21	13-epi-manoyl oxide	0.4	2001	2009
33	45.86	9-octadecen-1-ol	12.4	2074	2077
34	47.21	heneicosane	0.6	2095	2100
35	47.59	phytol	0.6	2108	2111
36	48.24	linoleic acid	0.2	2129	2132
37	49.47	iso-dextro-pimaraldehyde	1.4	2181	2184
38	50.26	docosane	0.3	2197	2200
39	53.19	tricosane	1.1	2298	2300
40	56.01	tetracosane	0.3	2398	2400
41	58.71	pentacosane	0.9	2499	2500
			88.0		

Πίνακας 4β. Ομαδοποιημένα συστατικά του αιθερίου ελαίου *S. raeseri* Boiss. & Heldr. από την περιοχή Μεταμόρφωση της Κοζάνης.

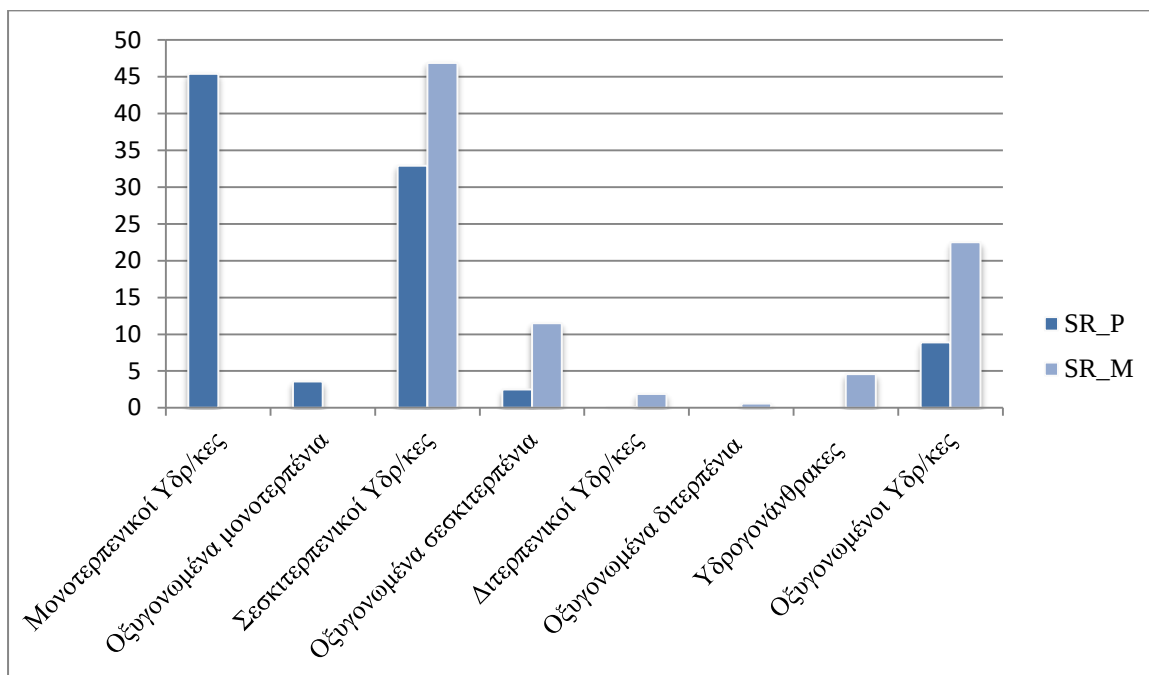
Σεσκιτερπενικοί Υδρ/κες	46.9
bicycloelemene	0.2
α -copaene	0.4
β -bourbonene	0.3
β -elemene	0.5
cis-caryophyllene	10.0
α -humulene	0.3
trans- β -farnesene	6.0
germacrene D	14.8
bicyclogermacrene	11.2
β -bisabolene	1.5
δ -cadinene	1.7
Οξυγονωμένα σεσκιτερπένια	11.5
β -ionone	0.6
spathulenol	4.1
caryophyllene oxide	4.5
viridiflorol	0.2
isospathulenol	0.2
A-bisabolol	1.6
neryl acetone	0.3
Διτερπενικοί Υδρ/κες	1.9
ent-pimara-8(14),15-diene	0.7
kaur-15-ene	0.8
13-epi-manoyl oxide	0.4
Οξυγονωμένα διτερπένια	0.6
phytol	0.6
Υδρογονάνθρακες	4.6
hexadecane	0.4
6(Z),9(E)-heptadecadiene	0.3
octadecane	0.3
n-eicosane	0.4
heneicosane	0.6
docosane	0.3
tricosane	1.1
tetracosane	0.3
pentacosane	0.9
Οξυγονωμένοι Υδρ/κες	22.5
dodecanal	0.3
2,4-bis(1,1-dimethylethyl)phenol	1.4
pentadecanal	1.7
benzyl benzoate	2.3
4-methyl phenyl ester octanoic acid	0.8
hexadecanal	0.3
6,10,14-trimethyl-pentadecan-2-one	1.7
9-octadecen-1-ol	12.4
iso-dextropimaraldehyde	1.4
linoleic acid	0.2



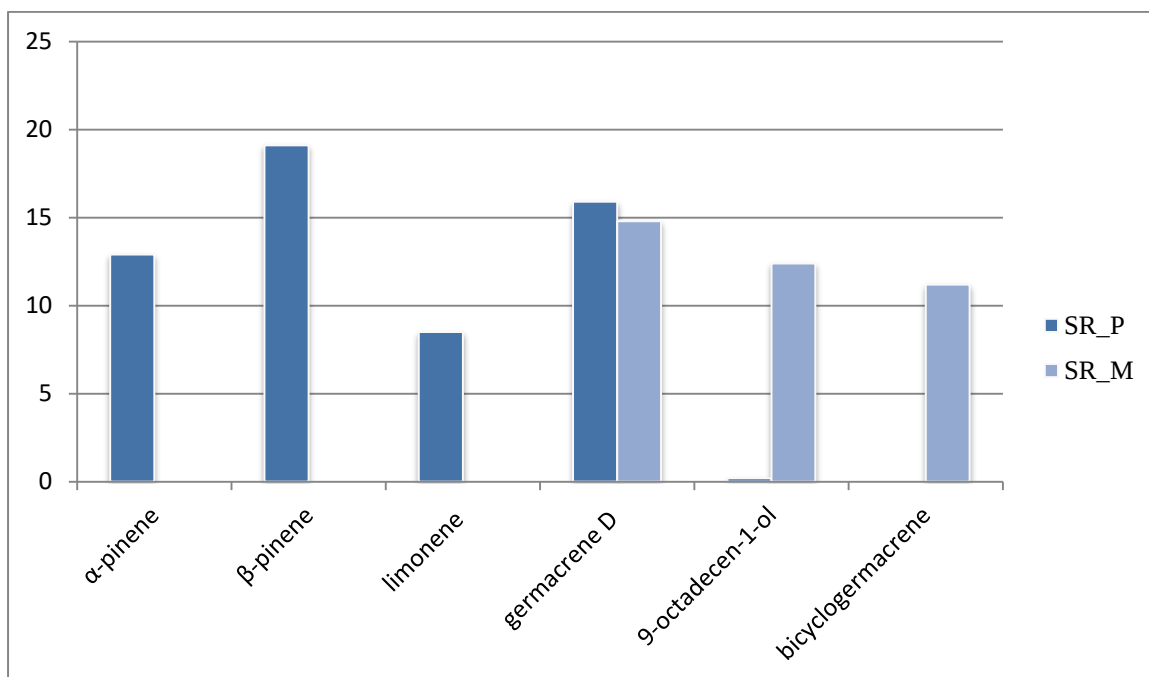
Γράφημα 6: Σχηματική απεικόνιση των ομαδοποιημένων πτητικών συστατικών του αιθερίου ελαίου *S. raeseri* Boiss. & Heldr. της περιοχής της Μεταμόρφωσης.

Από το παραπάνω γράφημα βλέπουμε ότι οι σεσκιτερπενικοί υδρογονάνθρακες αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό του αιθερίου ελαίου (46.9%). Στη συνέχεια ακολουθούν οι οξυγονωμένοι υδρογονάνθρακες με ποσοστό 22.5% και έπειτα τα οξυγονωμένα σεσκιτερπένια με ποσοστό 11.5%.

ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΣΥΓΚΡΙΣΗΣ ΤΩΝ ΑΙΘΕΡΙΩΝ ΕΛΑΙΩΝ ΤΟΥ *S.RAESERI* ΑΠΟ ΤΙΣ ΔΥΟ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΗΣ ΚΟΖΑΝΗΣ



Γράφημα 7



Γράφημα 8

Στο **Γράφημα 7** παρουσιάζονται τα ομαδοποιημένα πτητικά συστατικά στο αιθέριο έλαιο SRM υπάρχει απουσία μονοτερπενικών υδρογονανθράκων καθώς και οξυγονωμένων μονοτερπενίων εν αντιθέση με το αιθέριο έλαιο SR_P όπου περιέχει μεγάλο ποσοστό μονοτερπενικών υδρογονανθράκων (45.4%) αλλά μικρό ποσοστό οξυγονωμένων μονοτερπενίων (3.6%). Οι σεσκιτερπενικοί υδρογονάνθρακες αποτελούν μεγάλο ποσοστό του συνόλου των ομαδοποιημένων συστατικών και για τα δύο αιθέρια έλαια, ενώ τα οξυγονωμένα σεσκιτερπένια συνιστούν ικανοποιητικό ποσοστό (11.5%) του αιθερίου ελαίου SR_M. Οι διτερπενικοί υδρογονάνθρακες, τα οξυγονωμένα διτερπένια και οι υδρογονάνθρακες περιέχονται σε μικρό ποσοστό στο αιθέριο έλαιο SR_M, ενώ απουσιάζουν από το αιθέριο έλαιο SR_P. Οξυγονωμένοι υδρογονάνθρακες υπάρχουν και στα δύο αιθέρια έλαια με πιο μεγάλο ποσοστό (22.5) στο SR_M, ενώ στο SR_P βρίσκονται σε ποσοστό 7.2%.

Στο **Γράφημα 8** παρουσιάζονται τα συστατικά των αιθερίων ελαίων με το μεγαλύτερο ποσοστό. Στο αιθέριο έλαιο από την περιοχή του Πολυρράχου παρατηρείται παρουσία των μονοτερπενίων α -pinene με ποσοστό 12.9%, β -pinene με 19.1%, limonene με 8.5%, του σεσκιτερπενίου germacrene D με ποσοστό 15.9% και της 9-octadecen-1-ol με ποσοστό μόλις 0.2%. Αντιθέτως στο αιθέριο έλαιο από την περιοχή της Μεταμόρφωσης δεν περιέχονται μονοτερπένια, ενώ τα σεσκιτερπένια germacrene D και bicyclogermacrene υπάρχουν σε ποσοστό, 14.8% και 11.2%, αντίστοιχα. Τέλος, η 9octadecen-1-ol βρίσκεται σε μεγάλο ποσοστό 12.4%.

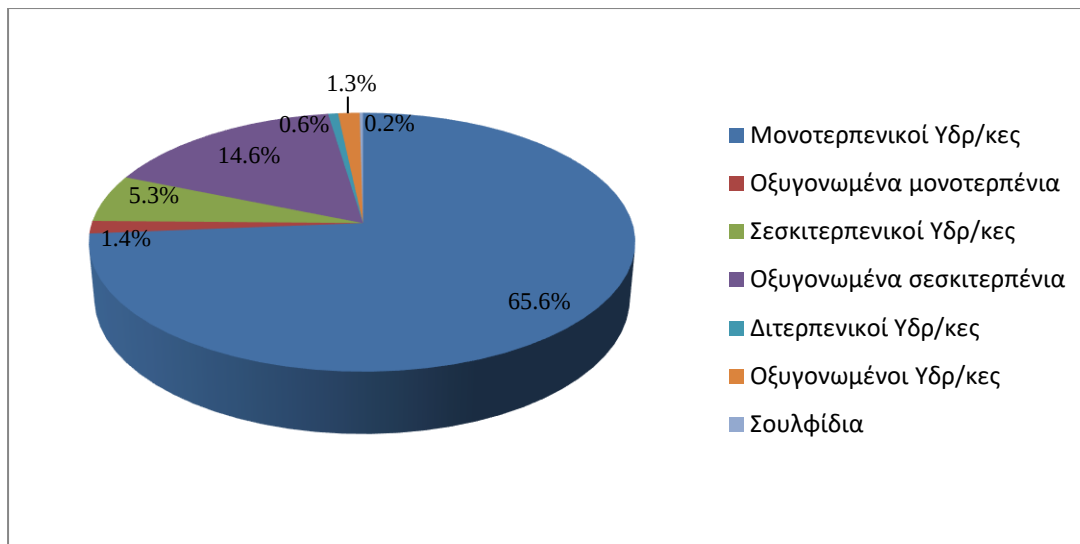
Το αιθέριο έλαιο του *S. raeseri* Boiss. & Heldr. έχει μελετηθεί ξανά από τους Papageorgiou et al., 1982; Koedam., 1985; Aligiannis et al., 2001 και Kostantinova et al., 2007. Σύμφωνα με τον Koedam το δείγμα του αιθερίου ελαίου που μελετήθηκε περιείχε ως κύρια συστατικά τα μονοτερπένια α -pinene (16.5%), β -pinene (20.61%), limonene (6.73%) κάτι που ισχύει και για το δείγμα SR_P που μελετήθηκε. Το SR_M συνίσταται κυρίως από σεσκιτερπενικούς υδρογονάνθρακες, κάτι που έχει εμφανιστεί και στην μελέτη του *S. raeseri* από την Konstadinova, όπου τα σεσκιτερπένια αποτελούν το 59% του αιθερίου ελαίου, με κύρια συστατικά : elamol acetate (15.9%), germacrone (25.0%) και α -cadinol (8.2%), τα οποία όμως δεν αντιστοιχούν στα σεσκιτερπένια που ταυτοποιήθηκαν στο δείγμα SR_M που μελετήθηκε. Επίσης, από την μελέτη των Aligiannis et al. (2001), ως κύριο συστατικό χαρακτηρίζεται το β -pinene με ποσοστό 9.06%, ενώ τα μονοτερπένια α -pinene και α -copaene βρίσκονται σε ποσοστά μικρότερα από 4%. Τέλος, οι Papageorgiou et al. (1982), παρουσιάζουν ως βασικό συστατικό του αιθερίου ελαίου το σεσκιτερπένιο naphthalene σε ποσοστό 22.0%, το οποίο δεν βρέθηκε στα αιθέρια έλαια SR_M και SR_P.

Πίνακας 5α. Χημική σύσταση του αιθερίου ελαίου καλλιεργημένου (συμβατική καλλιέργεια με ελλειμματική άρδευση) *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata* από την Κύπρο.

	RT	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	AREA %	Exp.K.I	Adams index
1	4.75	α-pinene	22.1	929	932
2	4.92	camphene	0.1	946	946
3	5.56	sabinene	5.6	969	969
4	5.66	β-pinene	5.8	971	974
5	5.94	myrcene	1.8	986	988
6	6.00	3-octanol	0.1	988	988
7	6.30	α -phellandrene	0.7	997	1002
8	6.49	δ -3-carene	2.2	1004	1008
9	6.65	α -terpinene	0.2	1009	1014
10	7.17	limonene	24.2	1024	1024
11	7.32	cis-ocimene	0.1	1029	1032
12	7.44	benzen-eacetaldehyde	0.1	1032	1036
13	7.60	trans- β -ocimene	0.1	1037	1044
14	7.95	γ -terpinene	0.4	1047	1054
15	8.19	cis sabinene hydrate	0.1	1059	1065
16	9.00	terpinolene	2.3	1079	1086
17	9.35	linalool	0.3	1089	1095
18	9.48	nonanal	0.1	1093	1100
19	10.26	α -campholenal	0.1	1118	1122
20	10.73	trans-pinocarveol	0.1	1129	1135
21	11.65	3-thujen-2-one	0.1	1160	1167
22	12.26	terpine-4-ol	0.2	1172	1174
23	12.57	cryptone	0.1	1182	1183
24	12.80	α -terpineol	0.1	1186	1186
25	12.99	myrtenal	0.1	1190	1195
26	13.45	decanal	1.0	1199	1201
27	15.04	carvone	0.1	1230	1239
28	16.23	1-decanol	0.1	1262	1266
29	21.26	β -elemene	0.1	1386	1389
30	21.95	α -gurjunene	0.1	1399	1409
31	22.43	trans-caryophyllene	2.2	1415	1417
32	23.73	α -humulene	0.1	1450	1452
33	24.37	e- β -farnesene	0.8	1452	1454
34	24.97	germacrene-D	1.8	1484	1484
35	26.29	α -amorphene	0.1	1483	1483
36	26.64	δ -amorphene	0.1	1498	1511
37	32.66	valerarone	14.6	1664	1674
38	34.69	mintsulfide	0.2	1725	1740
39	43.42	kaur-15-ene	0.6	1977	1997
			89.0		

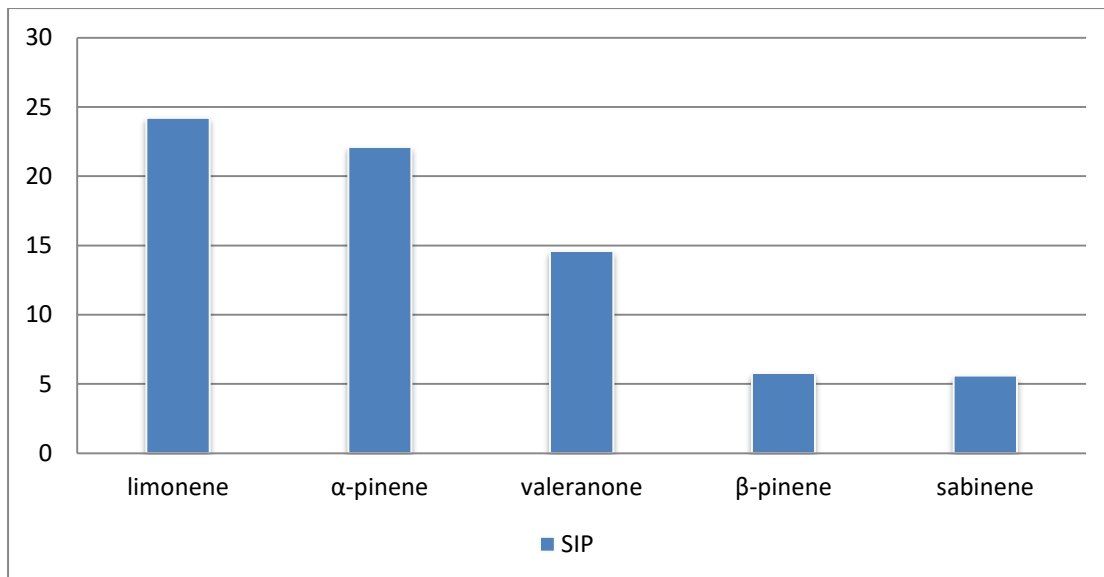
Πίνακας 5β. Ομαδοποιημένα συστατικά του αιθερίου ελαίου καλλιεργημένου (συμβατική καλλιέργεια με ελεμματική άρδευση) *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata* από την Κύπρο.

Μονοτερπενικοί Υδρ/κες	65.6
α-pinene	22.1
camphene	0.1
sabinene	5.6
β-pinene	5.8
myrcene	1.8
α-phellandrene	0.7
δ-3-carene	2.2
α-terpinene	0.2
limonene	24.2
cis-ocimene	0.1
trans-β-ocimene	0.1
γ-terpinene	0.4
terpinolene	2.3
Οξυγονωμένα μονοτερπένια	1.4
cis sabinene hydrate	0.1
linalool	0.3
nonanal	0.1
α-campholenal	0.1
trans-pinocarveol	0.1
3-thujen-2-one	0.1
terpine-4-ol	0.2
cryptone	0.1
α-terpineol	0.1
myrtenal	0.1
carvone	0.1
Σεσκιτερπενικοί Υδρ/κες	5.3
β-elemene	0.1
α-gurjunene	0.1
trans-caryophyllene	2.2
α-humulene	0.1
(E)-β-farnesene	0.8
germacrene-D	1.8
α-amorphene	0.1
δ-amorphene	0.1
Οξυγονωμένα σεσκιτερπένια	14.6
valerarone	14.6
Διτερπενικοί Υδρ/κες	0.6
kaur-15-ene	0.6
Οξυγονωμένοι Υδρ/κες	1.3
3-octanol	0.1
benzenacetaldehyde	0.1
1-decanol	0.1
decanal	1.0
Σουλφίδια	0.2
mintsulfide	0.2



Γράφημα 9: Σχηματική απεικόνιση των ομαδοποιημένων πτητικών συστατικών του αιθερίου ελαίου καλλιεργημένου (συμβατική καλλιέργεια με ελειμματική άρδευση) *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata* από την Κύπρο.

Από το παραπάνω γράφημα βλέπουμε ότι οι μονοτερπενικοί υδρογονάνθρακες αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό (65.6%) του αιθερίου ελαίου. Στη συνέχεια ακολουθούν τα οξυγονωμένα σεσκιτερπένια με ποσοστό 14.6% και έπειτα οι σεσκιτερπενικοί υδρογονάνθρακες με ποσοστό 5.3%.



Γράφημα 10

Στο παραπάνω γράφημα παρουσιάζονται τα πτητικά συστατικά με το μεγαλύτερο ποσοστό στο αιθέριο έλαιο του καλλιεργημένου (συμβατική καλλιέργεια με ελλειμματική άρδευση) *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata* (SIP). Το limonene καταλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό του αιθερίου ελαίου με 24.2%. Ακολουθούν το α-pinene με 22.1% και η valeranone με 14.6%. Τέλος με ποσοστά μικρότερα του 10%, περιέχονται τα β-pinene με 5.8% και sabinene με 5.6%.

Μελέτες του αιθερίου ελαίου του *S. perfoliata* L. έχουν γίνει από τους Ezer et al. (1995) και Kirimer et al. (2008) στην Τουρκία. Σύμφωνα με τον Ezer et al., το αιθέριο έλαιο του *S. perfoliata* L. περιέχει μονοτερπενικούς υδρογονάνθρακες σε ποσοστό 81%, σε αντίστοιχα μεγάλο ποσοστό υπάρχουν και στο SIP που μελετήσαμε. Τα κύρια συστατικά του αιθερίου ελαίου του *S. perfoliata* L. σύμφωνα με τον Ezer et al. (1995) είναι limonene (22.4%), cis-ocimene (12.3%), α-pinene (12.1%), β-pinene (8.7%) και sabinene (6.6%). Στο SIP το cis-ocimene υπάρχει μόνο σε ποσοστό 0.1%, ενώ το limonene αποτελεί και εδώ το βασικό συστατικό του αιθερίου ελαίου με 24.2%. Σύμφωνα με τον Kirimer et al. (2008) ουσίες του αιθερίου ελαίου με υψηλό ποσοστό είναι limonene (37.7%), sabinene (18.5%) και manoyl oxide (12.6%). Το manoyl oxide δεν βρέθηκε στο αιθέριο έλαιο που μελετήσαμε.

Πίνακας 6α. Χημική σύσταση του αιθερίου ελαίου καλλιεργημένου *S. syriaca* L. από τον Βοτανικό Κήπο Κρουσσίων.

	RT	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	AREA %	Exp.K.I	Adams index
1	4.66	thujene	0.5	921	924
2	4.83	α-pinene	4.6	928	932
3	5.76	sabinene	2.9	966	969
4	5.85	β -pinene	3.5	969	974
5	6.19	myrcene	0.6	983	988
6	6.58	α -phellandrene	2.5	999	1002
7	6.94	α -terpinene	0.1	1010	1014
8	7.18	p-cymene	0.5	1017	1022
9	7.38	β-phellandrene	18.5	1023	1025
10	7.58	cis-ocimene	0.2	1029	1032
11	8.26	γ -terpinene	0.2	1050	1054
12	9.27	α -terpinolene	0.1	1080	1086
13	9.82	nonanal	0.1	1096	1100
14	12.91	cryptone	0.2	1175	1183
15	13.11	α -terpineol	0.1	1180	1186
16	15.07	cuminal	0.3	1232	1238
17	16.50	p-menth-1-en-7-al	0.1	1262	1273
18	17.69	carvacrol	0.2	1291	1298
19	19.11	bicycloelemene	0.2	1325	1324
20	20.68	α -copaene	0.6	1373	1374
21	21.04	β -bourbonene	0.1	1381	1387
22	21.25	β -cubebene	0.1	1387	1387
23	21.37	β -elemene	0.1	1389	1389
24	22.05	cis-caryophyllene	0.1	1395	1408
25	22.45	β -funebrene	0.1	1413	1413
26	23.43	trans-caryophyllene	0.8	1416	1418
27	24.88	germacrene-D	2.0	1484	1484
28	25.49	bicyclogermacrene	0.4	1499	1500
29	26.05	β -bisabolene	0.8	1501	1505
30	26.58	δ -cadinene	1.4	1520	1522
31	27.37	cis- α -bisabolene	0.2	1526	1526
32	28.38	cis-3-hexenyl benzoate	0.3	1585	1587
33	28.57	spathulenol	0.5	1575	1577
34	28.76	caryophyllene oxide	0.6	1582	1582
35	29.56	viridiflorol	0.3	1590	1591
36	29.88	α -copaene-8-ol	0.2	1592	1592
37	30.38	muurola-4,10-dien-ol	0.2	1638	1630
38	30.99	t-muurolol	0.2	1641	1644
39	32.60	α-bisabolol	4.8	1676	1685
40	41.17	ent-pimara-8 (14),15-diene	0.3	1948	1948
41	41.80	hexadecanoic acid	5.9	1952	1959
42	42.73	(E, Z)-geranyl linalool	2.4	1981	1987

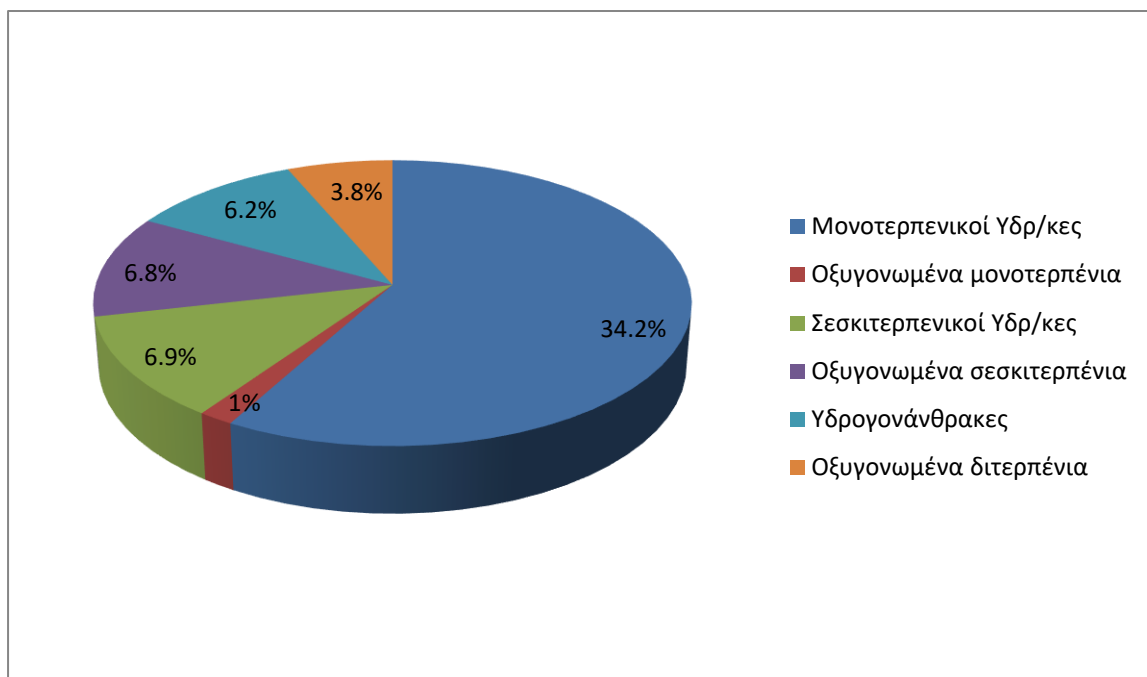
43	44.89	(E, E) -geranyl linalool	1.4	2025	2026
			59.6		

Επισημαίνεται ότι τα καθαρά διτερπένια, **σιδερόλη** (Rt 58.79) και **εουμποτριόλη** (Rt 62.45), που απομονώθηκαν από το ίδιο φυτικό υλικό, χρωματογραφήθηκαν με τις ίδιες ακριβώς συνθήκες στο ίδιο όργανο, όπως και το ανωτέρω δείγμα, όμως δεν κατέστη δυνατόν να ανιχνευθούν στο αιθέριο έλαιο.

Πίνακας **6β**. Ομαδοποιημένα πτητικά συστατικά του αιθερίου ελαίου του καλλιεργημένου *S. syriaca* L. από τον Βοτανικό Κήπο Κρουσσίων.

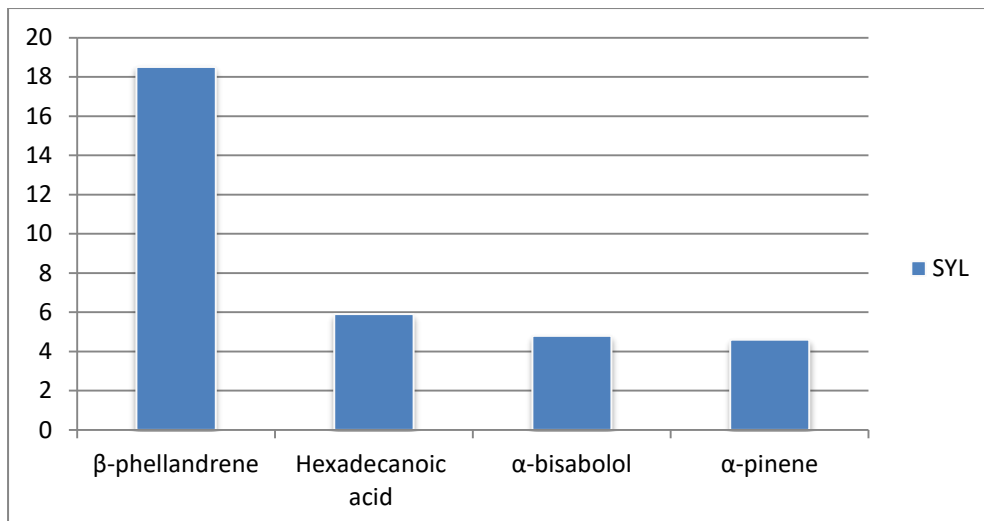
Μονοτερπενικοί Υδρ/κες	34.2
thujene	0.5
α -pinene	4.6
sabinene	2.9
β -pinene	3.5
myrcene	0.6
α -phellandrene	2.5
α -terpinene	0.1
p-cymene	0.5
β -phellandrene	18.5
cis-ocimene	0.2
γ -terpinene	0.2
α -terpinolene	0.1
Οξυγονομένα μονοτερπένια	1
nonanal	0.1
cryptone	0.2
α -terpineol	0.1
cuminal	0.3
p-menth-1-en-7-al	0.1
carvacrol	0.2
Σεσκιτερπενικοί Υδρ/κες	6.9
bicycloelemene	0.2
α -copaene	0.6
β -bourbonene	0.1
β -elemene	0.1
cis-caryophyllene	0.1
trans-caryophyllene	0.8
β -cubebene	0.1
β -funebrene	0.1
germacrene-D	2.0
bicyclogermacrene	0.4
β -bisabolene	0.8
δ -cadinene	1.4
cis- α -bisabolene	0.2
Οξυγονομένα σεσκιτερπένια	6.8
spathulenol	0.5
caryophyllene oxide	0.6
viridiflorol	0.3
α -copaene-8-ol	0.2
t-muurolol	0.2

muurola-4,10-dien-ol	0.2
α -bisabolol	4.8
Υδρογονάνθρακες	6.2
cis-3-hexenyl benzoate	0.3
hexadecanoic acid	5.9
Οξυγονωμένα Διτερπένια	3.8
(E, Z) geranyl linalool	2.4
(E, E) geranyl linalool	1.4



Γράφημα 11: Σχηματική απεικόνιση των ομαδοποιημένων συστατικών του αιθερίου ελαίου καλλιεργημένου *S. syriaca* L. από τον Βοτανικό Κήπο Κρουσσίων.

Από το παραπάνω γράφημα παρατηρούμε ότι οι μονοτερπενικοί υδρογονάνθρακες συνιστούν το μεγαλύτερο ποσοστό (34.2%) του αιθερίου ελαίου, ενώ οι υπόλοιπες κατηγορίες πτητικών συστατικών βρίσκονται σε μικρότερα ποσοστά κάτω του 7%.



Γράφημα 12 : Στο παραπάνω γράφημα παρουσιάζονται τα κύρια συστατικά του αιθερίου ελαίου του καλλιεργημένου *S. syriaca* L. από τον Βοτανικό Κήπο Κρουσσίων. Το β-phellandrene καταλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό με 18.5% και έπειτα ακολουθούν τα hexadecanoic acid, α-bisabolol και α-pinene με ποσοστά της τάξεως του 5%.

Το αιθέριο έλαιο του καλλιεργημένου *S. syriaca* L. από τον Βοτανικό Κήπο Κρουσσίων πρώτομελετήθηκε από τον Komaitis et al το 1985 με την ταυτοποίηση 33 ουσιών, με κύρια συστατικά την carvacrol (6.2%) και το β-caryophyllene (4.6%) τα οποία στην δική μας μελέτη βρίσκονται σε πολύ μικρά ποσοστά κάτω από 1.0%. Η carvacrol έχει ξανα βρεθεί στα κυρίαρχα συστατικά του αιθερίου ελαίου του *S. syriaca* L. σε ποσοστά 33.7% (Aligiannis et al., 2001) και 11.9% (Laer et al., 1989). Στην Ιταλία, η ανάλυση των φύλλων και των ταξιανθιών του αιθερίου ελαίου του *S. syriaca* L. έδωσε ως κύρια συστατικά των φύλλων τα: hexadecanoic acid (31.1%, *epi*-α-bisabolol (25.7%), benzyl benzoate (17.7%), β-caryophyllene (7.3%), ενώ ως κύρια συστατικά των ταξιανθιών τα: α-bisabolol (14.5%) και β-caryophyllene (6.4%) (Tirillini et al., 2001). Η α-bisabolol (4.8%) και το hexadecanoic acid (5.9%) ταυτοποιήθηκαν στο SYL αλλά σε πολύ μικρότερα ποσοστά. Τέλος, σε μελέτη του αιθερίου ελαίου *S. syriaca* L. στην Βουλγαρία ταυτοποιήθηκαν τα α-pinene (19.5%) και myrcene (50.5%) σαν βασικά συστατικά του, από τα οποία μόνο το α-pinene βρέθηκε και στο SYL σε μικρό ποσοστό 4.6% (Todorova et al., 2008).

Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκαν οι δευτερογενείς μεταβολίτες καλλιεργημένων φυτών του γένους *Sideritis* L. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν το διγλωρομεθανικό εκχύλισμα του καλλιεργημένου *S. syriaca* L., δεδομένου ότι είναι περιορισμένα τα βιβλιογραφικά δεδομένα για τα άπολα συστατικά του φυτού, καθώς και τα πολικά συστατικά του εγχύματος του καλλιεργημένου *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata*. Το συγκεκριμένο φυτικό υλικό προέρχεται από συμβατική καλλιέργεια με ελλεμματική άρδευση. Επιλέχθηκε μεταξύ οκτώ διαφορετικών καλλιεργειών του ίδιου μητρικού φυτικού υλικού, καθώς ο χρωματογραφικός και φασματοσκοπικός έλεγχος των αντίστοιχων εγχυμάτων έδειξε ότι ήταν πιο πλούσιο σε ιριδοειδή.

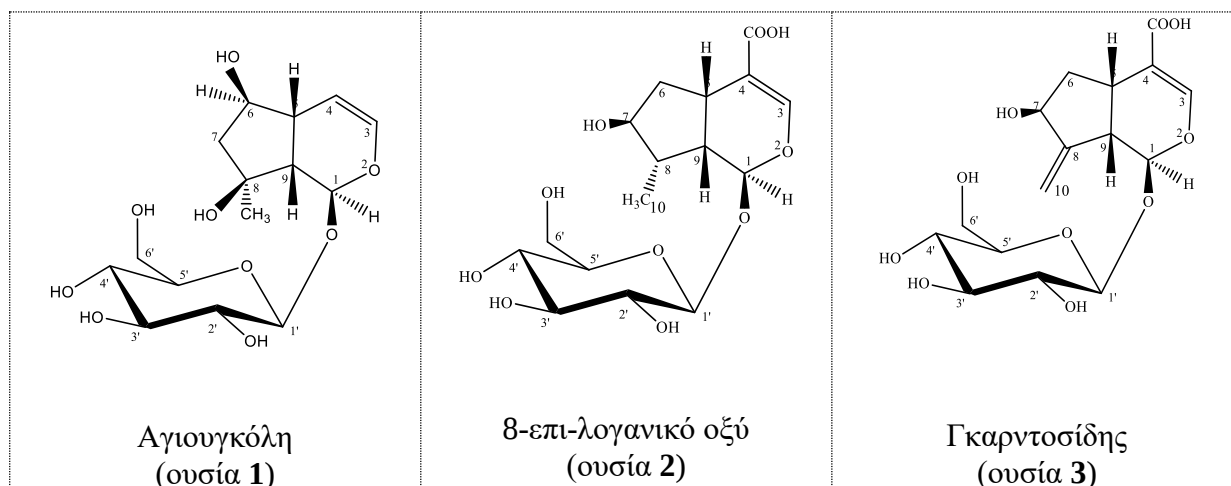
Επιπλέον, μελετήθηκαν τα αιθέρια έλαια των καλλιεργημένων ειδών:

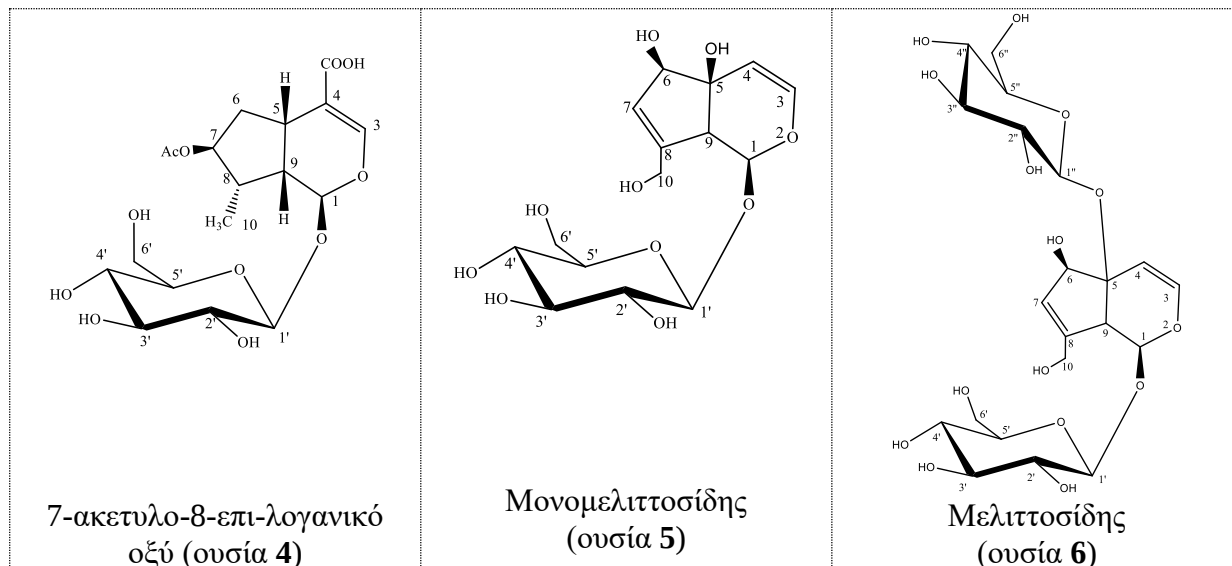
- *S. scardica* Griseb. από την περιοχή του Χρωμίου Κοζάνης,
- *S. scardica* Griseb. από την περιοχή της Μεταμόρφωσης Κοζάνης,
- *S. raeseri* (Boiss. & Heldr.) από την περιοχή Μεταμόρφωσης Κοζάνης,
- *S. raeseri* από την περιοχή Πολυρράχου Κοζάνης,
- *S. syriaca* L. από τον Βοτανικό Κήπο Κρουσσίων και
- *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata* από την Κύπρο.

S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata

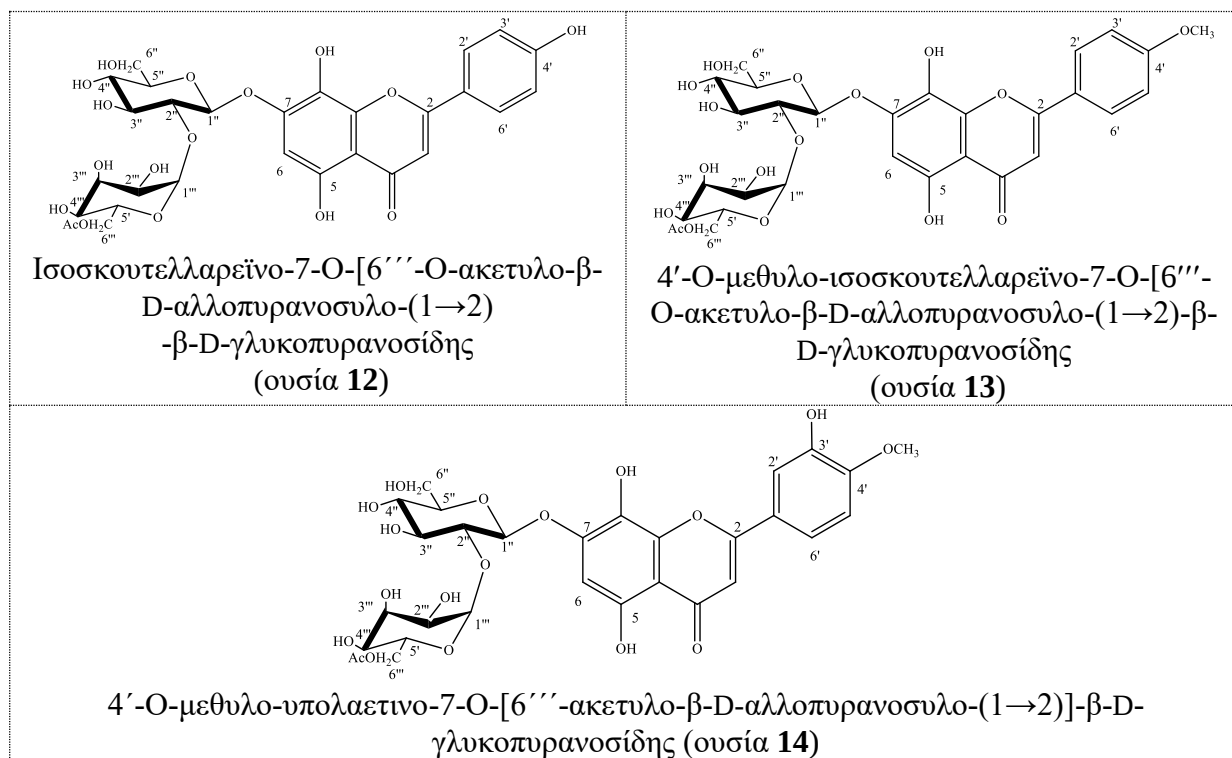
Συνολικά από το έγχυμα του καλλιεργημένου *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata* απομονώθηκαν **13** φυσικά προϊόντα.

ΙΡΙΔΟΕΙΔΗ

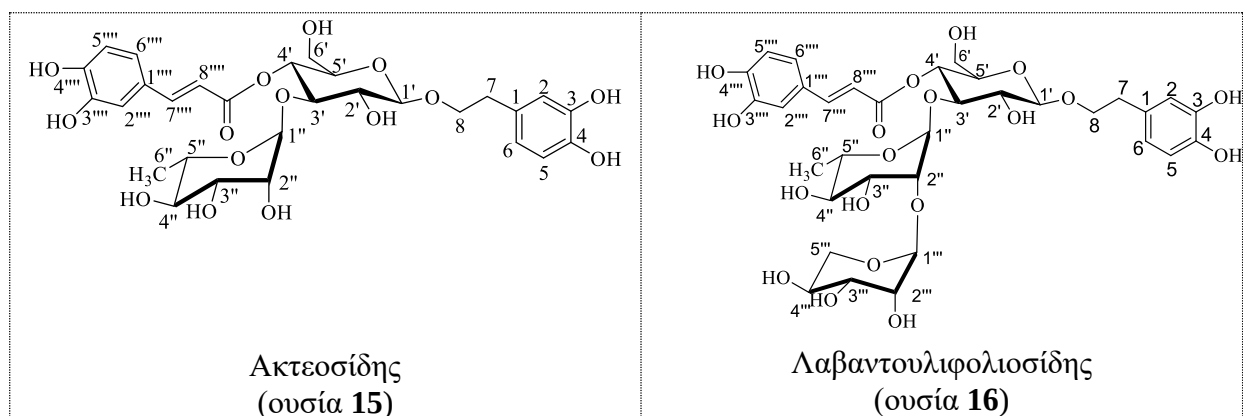




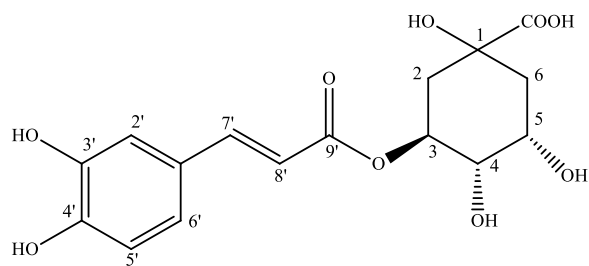
ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΗ



ΦΑΙΝΥΛΛΙΘΑΝΟΕΙΔΕΙΣ ΓΛΥΚΟΣΙΔΕΣ

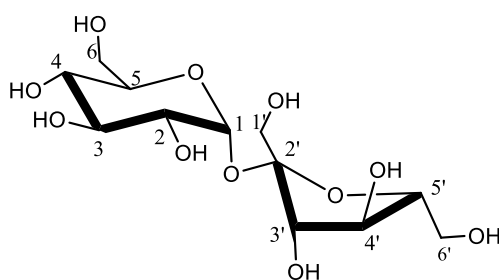


ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΟΞΕΑ



Χλωρογενικό οξύ (ουσία 17)

ΕΛΕΥΘΕΡΑ ΣΑΚΧΑΡΑ

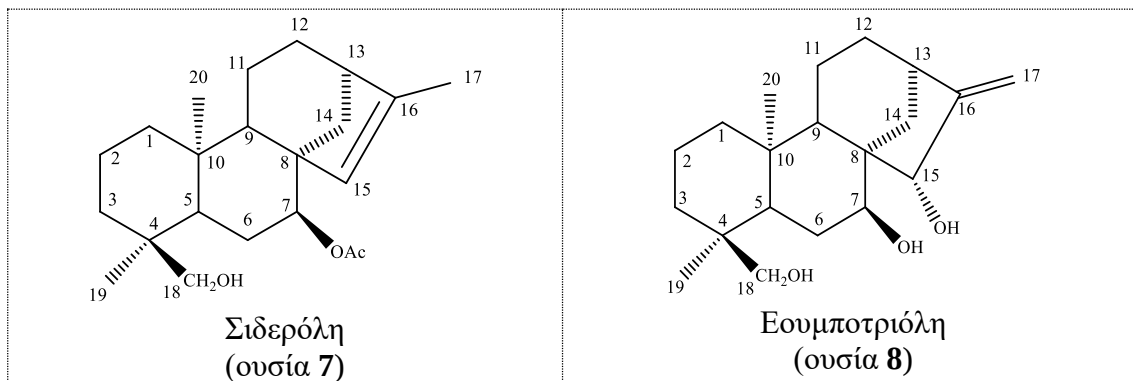


Σακχαρόση (ουσία 18)

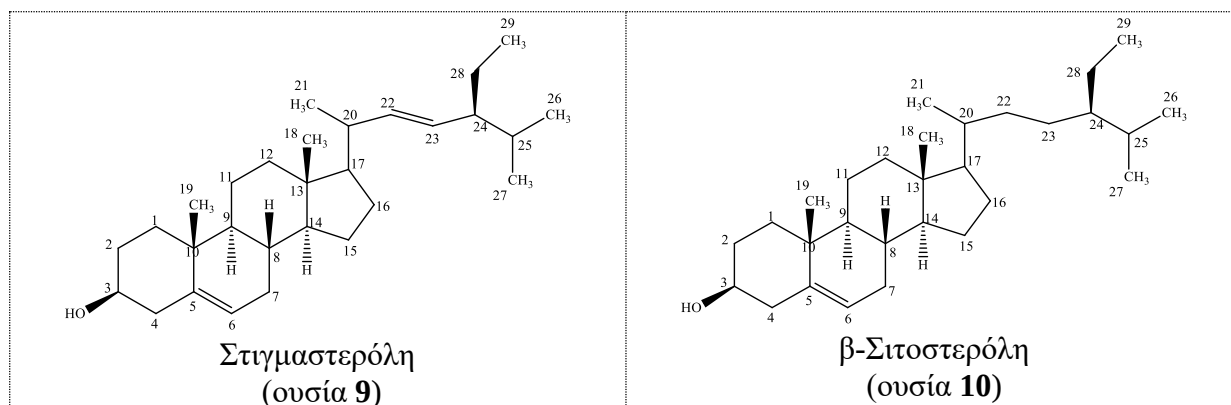
S. syriaca L.

Συνολικά από το διχλωρομεθανικό εγχύλισμα του καλλιεργημένου *S. syriaca* L. απομονώθηκαν 5 φυσικά προϊόντα.

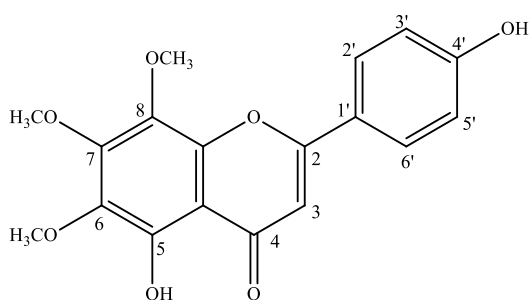
ΔΙΤΕΡΠΕΝΙΑ



ΣΤΕΡΟΛΕΣ



ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΗ



Ξανθομικρόλη (ουσία 11)

Οι ουσίες **1, 2 και 6** έχουν απομονωθεί στο γένος *Sideritis* L., αλλά είναι η πρώτη φορά που απομονώνονται στο *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata*.

Οι ουσίες **3, 4 και 5** έχουν απομονωθεί στα Χειλανθή, αλλά είναι η πρώτη φορά που απομονώνονται στο γένος *Sideritis* L. και συγκεκριμένα στο *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata*.

Οι ουσίες **7 και 8** έχουν απομονωθεί στο γένος *Sideritis* L.. Όμως, η ουσία **8** απομονώνεται πρώτη φορά στο *S. syriaca* L.

Οι ουσίες **9 και 10** έχουν απομονωθεί ξανά σε αρκετά είδη του γένους *Sideritis* L.

Η ουσία **11** έχει απομονωθεί στο γένος *Sideritis* L., αλλά είναι η πρώτη φορά που απομονώνεται στο *S. syriaca* L.

Οι ουσίες **12, 13, 14, 15 και 16** έχουν απομονωθεί ξανά από το *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata*. Η ουσία **16** παραλήφθηκε ως μίγμα με την ουσία **17**.

Η ουσία **17** έχει απομονωθεί στο γένος *Sideritis* L., αλλά απομονώνεται για πρώτη φορά στο *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata*.

Τέλος, η ουσία **18** είναι ο μόνος πρωτογενής μεταβολίτης που απομονώθηκε από το *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata*.

Τα φλαβονοειδή (ουσίες **12-14**) και οι φαινυλοαιθανοειδείς γλυκοσίδες (ουσίες **15-16**) έχουν απομονωθεί από τον *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata* σε προηγούμενη μελέτη (Charami et al., 2008). Τα αποτελέσματά μας διαφοροποιούνται σε σύγκριση με τη συγκεκριμένη μελέτη στον αριθμό των απομονωθέντων ιριδοειδών (ουσίες **1-6**). Οι Charami et al. (2008), αναφέρουν την απομόνωση ενός ιριδοειδούς, του αγιουγκοσίδη, τον οποίο εμείς δεν παρατηρήσαμε. Αυτή τη διαφοροποίηση μπορούμε να την αποδώσουμε στο γεγονός ότι στην παρούσα εργασία μελετήθηκε το έγχυμα του συγκεκριμένου φυτού, ενώ οι Charami et al. (2008), αναφέρονται στο μεθανολικό εκχύλισμα ενός αυτοφυούς φυτού. Καταλήγοντας, πιθανολογείται ότι η μεγάλη ποικιλία των ιριδοειδών που απομονώθηκαν μπορεί να οφείλεται και στο γεγονός ότι το υπό μελέτη φυτό προέρχεται από καλλιέργεια.

Αιθέρια έλαια

Τέλος, μελετήθηκαν τα αιθέρια έλαια 6 καλλιεργημένων ειδών *Sideritis* L., του *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata* από την Κύπρο, του *S. syriaca* L. από τον Βοτανικό Κήπο Κρουσσίων, 2 δείγματα του καλλιεργημένου *S. scardica* Griseb., ένα απο την περιοχή Μεταμόρφωση Κοζάνης και ένα από την περιοχή Χρώμιο Κοζάνης και τέλος, 2 δείγματα του *S. raeseri* Boiss. & Heldr., ένα από την περιοχή Μεταμόρφωση Κοζάνης καί ένα από την περιοχή Πολύρραχο Κοζάνης. Οι κύριες πτητικές ενώσεις του αιθερίου ελαίου του καλλιεργημένου *S. perfoliata* L. subsp. *perfoliata* ήταν λιμονένιο (24.2%), α-πινένιο (22.1%), βαλερανόνη (14.6%), β-πινένιο (5.8%) και σαβινένιο (5.6%). Οι κύριες πτητικές ενώσεις του αιθερίου ελαίου του καλλιεργημένου *S. syriaca* L. ήταν β-φελλανδρένιο (18.5%), εξαδεκανοϊκό οξύ (5.9%), α-μπισαμπολόλη (4.8%) και α-πινένιο (4.6%). Οι κύριες πτητικές ενώσεις του αιθερίου ελαίου του καλλιεργημένου *S. scardica* Griseb. από την περιοχή Χρώμιο της Κοζάνης ήταν α-πινένιο (17.8%), β-πινένιο (13.1%), cis-καρνοφυλλένιο (7.6%), δικυκλογερμακρένιο (7.1%), m-καμφορένιο (10.3%) και γερμακρένιο-D (2.2%). Οι κύριες πτητικές ενώσεις του αιθερίου ελαίου του καλλιεργημένου *S. scardica* Griseb. από την περιοχή Μεταμόρφωση Κοζάνης ήταν α-πινένιο (8.2%), β-πινένιο (12.8%), cis-καρνοφυλλένιο (6.6%), δικυκλογερμακρένιο (6.6%) και γερμακρένιο-D (6.6%). Οι κύριες πτητικές ενώσεις του αιθερίου ελαίου του καλλιεργημένου *S. raeseri* Boiss. & Heldr. από την περιοχή Πολύρραχο της Κοζάνης ήταν α-πινένιο (12.9%), β-πινένιο (19.1%), λιμονένιο (8.5%) και γερμακρένιο-D (15.9%). Οι κύριες πτητικές ενώσεις του αιθερίου ελαίου του καλλιεργημένου *S. raeseri* Boiss. & Heldr. από την περιοχή Μεταμόρφωση της Κοζάνης ήταν γερμακρένιο-D (14.8%), 9-οκταδεκεν-1-όλη (12.4%) και δικυκλογερμακρένιο (11.2%).

Επισημαίνεται ότι το αιθέριο έλαιο του *S. syriaca* εμφάνισε χαμηλό ποσοστό ταυτοποίησης συστατικών και απόκλιση από τα βιβλιογραφικά δεδομένα παλαιότερων ετών. Το συγκεκριμένο είδος εμφανίζει υψηλό υβριδισμό. Επίσης καλλιεργείται ευρύτατα κυρίως στην Κρήτη, γεγονός που επιτείνει τον υβριδισμό. Πιθανόν στον υβριδισμό να οφείλεται η διαφοροποίηση στα πτητικά συστατικά.

Ε. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Abdel-Sattar, E., El-Gayed, S.H., Shehata, I., Ashour, O.M., Nagy, A.A., Mohamadin, A.M., 2012. Antioxidant and cardioprotective activity of *Stachys schimperi* Vatke against doxorubicin-induced cardiotoxicity. Bulletin of Faculty of Pharmacy, Cairo University 50, 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.bfopcu.2012.01.002>

Aboutabl, E.A., Nassar, M.I., Elsakhawy, F.M., Maklad, Y.A., Osman, A.F., El-Khrisy, E.A.M., 2002. Phytochemical and pharmacological studies on *Sideritis taurica* Stephan ex Wild. Journal of Ethnopharmacology 82, 177–184. [https://doi.org/10.1016/S0378-8741\(02\)00172-1](https://doi.org/10.1016/S0378-8741(02)00172-1)

Akcos, Y., Ezer, N., Çalis, I., Demirdamar, R., Tel, B.C., 1999. Polyphenolic Compounds of *Sideritis lycia* and Their Anti-Inflammatory Activity. Pharmaceutical Biology 37, 118–122. <https://doi.org/10.1076/phbi.37.2.118.6081>

Albach, D.C., Grayer, R.J., Jensen, S.R., Özgökce, F., Veitch, N.C., 2003. Acylated flavone glycosides from *Veronica*. Phytochemistry 64, 1295–1301. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2003.08.012>

Aligiannis, N., Kalpoutzakis, E., Chinou, I.B., Mitakou, S., Gikas, E., Tsaibopoulos, A., 2001. Composition and Antimicrobial Activity of the Essential Oils of Five Taxa of *Sideritis* from Greece. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 49, 811–815. <https://doi.org/10.1021/jf001018w>

Alipieva, K.I., Kostadinova, E.P., Evstatieva, L.N., Stefova, M., Bankova, V.S., 2009. An iridoid and a flavonoid from *Sideritis lanata* L. Fitoterapia 80, 51–53. <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2008.09.011>

Armata, M., Gabrieli, C., Termentzi, A., Zervou, M., Kokkalou, E., 2008. Constituents of *Sideritis syriaca*. ssp. *syriaca* (Lamiaceae) and their antioxidant activity. Food Chemistry 111, 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.03.061>

Askun, T., Tumen, G., Satil, F., Ates, M., 2009. Characterization of the phenolic composition and antimicrobial activities of Turkish medicinal plants. Pharmaceutical Biology 47, 563–571. <https://doi.org/10.1080/13880200902878069>

Atoui, A., Mansouri, A., Boskou, G., Kefalas, P., 2005. Tea and herbal infusions: Their antioxidant activity and phenolic profile. Food Chemistry 89, 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.01.075>

Barberan, F.A.T., Tomas, F., Ferreres, F., 1985. Isoscutellarein-7-O-[allosyl (1→2) Glucoside] from *Sideritis leucantha*. Journal of Natural Products 48, 28–32. <https://doi.org/10.1021/np50037a005>

Barber, J.C., Francisco-Ortega, J., Santos-Guerra, A., Turner, K.G., Jansen, R.K., 2002. Origin of Macaronesian *Sideritis* L. (Lamiales: Lamiaceae) inferred from nuclear and chloroplast sequence datasets. Molecular Phylogenetics and Evolution 23, 293–306. [https://doi.org/10.1016/S1055-7903\(02\)00018-0](https://doi.org/10.1016/S1055-7903(02)00018-0)

Barber, J.C., Ortega, J.F., Santos-Guerra, A., Marrero, A., Jansen, R.K., 2000. Evolution of Endemic *Sideritis* (Lamiaceae) in Macaronesia: Insights from a Chloroplast DNA Restriction Site Analysis. Systematic Botany 25, 633. <https://doi.org/10.2307/2666725>

- Barberan, F., Nuñez, J.M., Tomas, F., 1985. An HPLC study of flavones from some Spanish *Sideritis* species. *Phytochemistry* 24, 1285–1288. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(00\)81116-4](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)81116-4)
- Başaran, A.A., Çalış, İ., Anklin, C., Nishibe, S., Sticher, O., 1988. Lavandulifolioside: A New Phenylpropanoid Glycoside from *Stachys lavandulifolia*. *HCA* 71, 1483–1490. <https://doi.org/10.1002/hlca.19880710612>
- Baser, K.H.C., Bondi, M.L., Bruno, M., Kirimer, N., Piozzi, F., Tumen, G., Vassallo, N., 1996. An ent-kaurane from *Sideritis huber-morathii*. *Phytochemistry* 43, 1293–1295. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(96\)00371-8](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(96)00371-8)
- Baser, K.H.C., Kirimer, N., Tümen, G., 1997. Essential Oil of *Sideritis scardica* Griseb. subsp. *scardica*. *Journal of Essential Oil Research* 9, 205–207. <https://doi.org/10.1080/10412905.1997.9699460>
- Baytop, T., 1999. Therapy with medicinal plants in Turkey past and present, 2nd ed. Nobel Tıp Kitabevi, Istanbul.
- Bianco, A., Passacantilli, P., Polidori, G., Nicoletti, M., 1983. ¹H and ¹³C-NMR data of C-6 epimeric iridoids. *Organic Magnetic Resonance* 21, 460–461. <https://doi.org/10.1002/omr.1270210712>
- Bruno, M., Piozzi, F., Arnold, N.-A., Başer, K.H.-C., Tabanca, N., Kirimer, N., 2005. Kaurane Diterpenoids from Three *Sideritis* Species. *Turkish Journal of Chemistry* 29, 61–64.
- Bilgin, M., Elhussein, E.A.A., Özyürek, M., Güçlü, K., Şahin, S., 2018. Optimizing the extraction of polyphenols from *Sideritis montana* L. using response surface methodology. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 158, 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2018.05.039>
- Brankovic, S., Kitic, D., Radenkovic, M., Veljkovic, S., Jankovic, T., Savikin, K., Zdunic, G., 2011. Spasmolytic Activity of the Ethanol Extract of *Sideritis raeseri* spp. *raeseri* Boiss. & Heldr. on the Isolated Rat Ileum Contractions. *Journal of Medicinal Food* 14, 495–498. <https://doi.org/10.1089/jmf.2010.0036>
- Cádiz-Gurrea, M. de la L., Olivares-Vicente, M., Herranz-López, M., Arraez-Roman, D., Fernández-Arroyo, S., Micol, V., Segura-Carretero, A., 2018. Bioassay-guided purification of *Lippia citriodora* polyphenols with AMPK modulatory activity. *Journal of Functional Foods* 46, 514–520. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2018.05.026>
- Caf, F., Kiliç, Ö., Algül, S., 2018. Evaluation of total antioxidant status, total oxidant status and oxidative stress index in some economically important plants from Turkey. *Progress in Nutrition* 20, 145–152. <https://doi.org/10.23751/pn.v20i1-S.6125>
- Çarıkçı, S., Çöl, Ç., Kiliç, T., Azizoğlu, A., 2007. Diterpenoids from *Sideritis tmolea* P. H. Davis. *Research of Natural Products* 1:4, 44–50.
- Çarıkçı, S., Kiliç, T., Azizo, A., Topçu, G., 2011. Chemical Constituents of Two Endemic *Sideritis* Species from Turkey with Antioxidant Activity. *Research of Natural Products* 6:2, 101–109.

Charami, M.-T., Lazari, D., Karioti, A., Skaltsa, H., Hadjipavlou-Litina, D., Souleles, C., 2008. Antioxidant and antiinflammatory activities of *Sideritis perfoliata* subsp.. *perfoliata* (Lamiaceae). *Phytotherapy Research* 22, 450–454.
<https://doi.org/10.1002/ptr.2333>

Chen, C.-H., Lin, Y.-S., Chien, M.-Y., Hou, W.-C., Hu, M.-L., 2012. Antioxidant and antihypertensive activities of acteoside and its analogs. *Botanical Studies* 53, 11.

Danesi, F., Saha, S., Kroon, P.A., Glibetić, M., Konić-Ristić, A., D'Antuono, L.F., Bordoni, A., 2013. Bioactive-rich *Sideritis scardica* tea (mountain tea) is as potent as *Camellia sinensis* tea at inducing cellular antioxidant defences and preventing oxidative stress: Antioxidant properties of herbal teas in HepG2 cells. *Journal of Science and Food Agriculture*. 93, 3558–3564. <https://doi.org/10.1002/jsfa.6214>

Dimaki, V.D., Iatrou, G., Lamari, F.N., 2017. Effect of acidic and enzymatic pretreatment on the analysis of mountain tea (*Sideritis* spp.) volatiles via distillation and ultrasound-assisted extraction. *Journal of Chromatography A* 1524, 290–297.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.10.011>

Dimopoulos, P., Raus, T., Bergmeier, E., Constantinidis, T., Iatrou, G., Kokkini, S., Strid, A., and Tzanoudakis, D. 2013. *Vascular Plants of Greece: An Annotated Checklist* Eds.: Botanischer Garten und Botanisches Museum Berlin-Dahlem (Berlin) and Hellenic Botanical Society (Athens).

Dincer, C., Torun, M., Tontul, I., Topuz, A., Sahin-Nadeem, H., Gokturk, R.S., Tugrul-Ay, S., Ozdemir, F., 2017. Phenolic composition and antioxidant activity of *Sideritis lycia* and *Sideritis libanotica* subsp.. *linearis*: Effects of cultivation, year and storage. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants* 5, 26–32.
<https://doi.org/10.1016/j.jarmap.2016.09.006>

Dontas, I.A., Lelovas, P.P., Kourkoulis, S.K., Aligiannis, N., Paliogianni, A., Mitakou, S., Galanos, A., Kassi, E., Mitousoudis, A., Xanthos, T.T., Papaioannou, N., Lyritis, G.P., 2011. Protective effect of *Sideritis euboea* extract on bone mineral density and strength of ovariectomized rats: Menopause 18, 915–922.
<https://doi.org/10.1097/gme.0b013e31820ce580>

Dulger, B., Ugurlu, E., 2005. Evaluation of Antimicrobial Activity of Some Endemic Scrophulariaceae. Members from Turkey. *Pharmaceutical Biology* 43, 275–279.
<https://doi.org/10.1080/13880200590928870>

EMA/HMPC/39455/2015. Assessment report on *Sideritis scardica* Griseb.; *Sideritis clandestina* (Bory & Chaub.) Hayek; *Sideritis raeseri* Boiss. & Heldr.; *Sideritis syriaca* L., herba.

Emre, İ., Kuşat, M., Kuşat, M., Yılmaz, Ö., Erecevit, P., 2011. Some Biological Compounds, Radical Scavenging Capacities and Antimicrobial Activities in the seeds of *Nepeta italica* L. and *Sideritis montana* L. subsp.. *montana* from Turkey. *Grasas y Aceites* 62, 68–75. <https://doi.org/10.3989/gya.033210>

- Erkan, N., Cetin, H., Ayranci, E., 2011. Antioxidant activities of *Sideritis congesta* Davis et Huber-Morath and *Sideritis arguta* Boiss et Heldr: Identification of free flavonoids and cinnamic acid derivatives. Food Research International 44, 297–303. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.10.016>
- Ertaş, A., Öztürk, M., Boğa, M., Topçu, G., 2009. Antioxidant and Anticholinesterase Activity Evaluation of *ent*-Kaurane Diterpenoids from *Sideritis arguta* L. J. Nat. Prod. 72, 500–502. <https://doi.org/10.1021/np800671p>
- Ezer, N., Sakar, M.K., Rodríguez, B., Torre, M.C. de, 1992. Flavonoid Glycosides and a Phenylpropanoid Glycoside from *Sideritis perfoliata*. International Journal of Pharmacognosy 30, 61–65. <https://doi.org/10.3109/13880209209054633>
- Ezer, N., Vila, R., Cañigüeral, S., Adzet, T., 1996. Essential oil composition of four turkish species of *Sideritis*. Phytochemistry 41, 203–205. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(95\)00601-X](https://doi.org/10.1016/0031-9422(95)00601-X)
- Fan, M., Jiang, L., Ruitao, Y., Zhao, J., Yuan, X., Wang, W., Mei, L., 2018. Chemical Constituents of the Leaves of *Lycium barbarum*. Chemistry of Natural Compounds 54, 1154–1156. <https://doi.org/10.1007/s10600-018-2579-5>
- Fiamegos, Y.C., Nanos, C.G., Vervoort, J., Stalikas, C.D., 2004. Analytical procedure for the in-vial derivatization—extraction of phenolic acids and flavonoids in methanolic and aqueous plant extracts followed by gas chromatography with mass-selective detection. Journal of Chromatography A 1041, 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.04.041>
- Font Quer, P., 1993. Plantas medicinales: el Dioscórides renovado. Plantas medicinales: el Dioscórides renovado 2.
- Font Quer, P., 2000. Plantas Medicinales. El Dioscórides renovado. Ediciones Peninsula, Barcelona.
- Forgo, P., Kövér, K.E., 2004. Gradient enhanced selective experiments in the ¹H NMR chemical shift assignment of the skeleton and side-chain resonances of stigmasterol, a phytosterol derivative. Steroids 69, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.steroids.2003.09.012>
- Fraga, B.M., 2012. Phytochemistry and chemotaxonomy of *Sideritis* species from the Mediterranean region. Phytochemistry 76, 7–24. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2012.01.018>
- Fraga, B.M., Hernández, M.G., Fernández, C., Santana, J.M.H., 2009. A chemotaxonomic study of nine Canarian *Sideritis* species. Phytochemistry 70, 1038–1048. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2009.05.011>
- Fu, Q., Liang, T., Zhang, X., Du, Y., Guo, Z., Liang, X., 2010. Carbohydrate separation by hydrophilic interaction liquid chromatography on a ‘click’ maltose column. Carbohydrate Research 345, 2690–2697. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2010.09.033>
- Gabrieli, C., Kokkalou, E., 1990. A glucosylated acylflavone from *Sideritis raeseri*. Phytochemistry 29, 681–683. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(90\)85149-A](https://doi.org/10.1016/0031-9422(90)85149-A)

- Gabrieli, C.N., Kefalas, P.G., Kokkalou, E.L., 2005. Antioxidant activity of flavonoids from *Sideritis raeseri*. Journal of Ethnopharmacology 96, 423–428. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2004.09.031>
- Garzoli, S., Božović, M., Baldisserotto, A., Andreotti, E., Pepi, F., Tadić, V., Manfredini, S., Ragno, R., 2018. *Sideritis romana* L. subsp. *purpurea* (Tal. ex Benth.) Heywood, a new chemotype from Montenegro. Natural Product Research 32, 1056–1061. <https://doi.org/10.1080/14786419.2017.1378212>
- Gergis, V., Spiliotis, V., Argyriadou, N., Poulos, C., 1991. Relation between the antimicrobial activity and the chemical composition of the essential oil of *Sideritis sipylea* Boiss. (Labiatae). Flavour and Fragrance Journal 6, 93–95. <https://doi.org/10.1002/ffj.2730060114>
- Georgieva, L., Mihaylova, D., 2015. Screening of total phenolic content and radical scavenging capacity of Bulgarian plant species. International Food Research Journal 22(1), 240–245.
- González-Burgos, E., Carretero, M.E., Gómez-Serranillos, M.P., 2011. *Sideritis* spp.: Uses, chemical composition and pharmacological activities—A review. Journal of Ethnopharmacology 135, 209–225. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2011.03.014>
- González-Tejero, M.R., Casares-Porcel, M., Sánchez-Rojas, C.P., Ramiro-Gutiérrez, J.M., Molero-Mesa, J., Pieroni, A., Giusti, M.E., Censori, E., de Pasquale, C., Della, A., Paraskeva-Hadjichambi, D., Hadjichambis, A., Houmani, Z., El-Demerdash, M., El-Zayat, M., Hmamouchi, M., ElJohrig, S., 2008. Medicinal plants in the Mediterranean area: Synthesis of the results of the project Rubia. Journal of Ethnopharmacology 116, 341–357. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2007.11.045>
- Goulas, V., Exarchou, V., Kanetis, L., Gerothanassis, I.P., 2014. Evaluation of the phytochemical content, antioxidant activity and antimicrobial properties of mountain tea (*Sideritis syriaca*) decoction. Journal of Functional Foods 6, 248–258. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2013.10.014>
- Gousiadou, C., Karioti, A., Heilmann, J., Skaltsa, H., 2007. Iridoids from *Scutellaria albida* ssp. *albida*. Phytochemistry 68, 1799–1804. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2007.04.014>
- Guo, S., Wu, X., Zheng, J., Charoensinphon, N., Dong, P., Qiu, P., Song, M., Tang, Z., Xiao, H., 2018. Anti-inflammatory effect of xanthomicrol, a major colonic metabolite of 5-demethyltangeretin. Food Funct. 9, 3104–3113. <https://doi.org/10.1039/C8FO00279G>
- Güvenç, A., Houghton, P.J., Duman, H., Coşkun, M., Şahin, P., 2005. Antioxidant Activity Studies on Selected *Sideritis* Species Native to Turkey. Pharmaceutical Biology 43, 173–177. <https://doi.org/10.1080/13880200590919528>
- Güvenç, A., Okada, Y., Akkol, E.K., Duman, H., Okuyama, T., Çalış, İ., 2010. Investigations of anti-inflammatory, antinociceptive, antioxidant and aldose reductase inhibitory activities of phenolic compounds from *Sideritis brevibracteata*. Food Chemistry 118, 686–692. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.05.034>

- Habib, M.R., Nikkon, F., Rahman, M., Haque, M.E., Karim, M.R., 2007. Isolation of Stigmasterol and β -Sitosterol from methanolic extract of root bark of *Calotropis gigantea* (Linn). *Pakistan Journal of Biological Sciences*. 10(22), 4174-4176.
- Halfon, B., Ceyhan Gören, A., Ertaş, A., Topçu, G., 2011. Complete ¹³C NMR assignments for ent-kaurane diterpenoids from *Sideritis* species. *Magnetic Resonance in Chemistry* 49, 291–294. <https://doi.org/10.1002/mrc.2747>
- Halfon, B., Çiftiçi, E., Topçu, G., 2013. Flavonoid constituents of *Sideritis caesarea*. *Turkish Journal of Chemistry* 37, 464-472.
- Heywood, V.H., 1972. *Sideritis* L. In: Heywood, V.H., Tutin, T.G., Burges, N.A., Moore, D.M., Valentine, D.H., Walters, S.M., Webb, D.A. (Eds.), 1972. *Flora Europaea*, vol. 3. Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp. 138–143.
- Helfrich, E., Rimpler, H., 2000. Iridoid glycosides from *Gmelina philippensis*. *Phytochemistry* 54, 191–199. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(00\)00060-1](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)00060-1)
- Hofrichter, J., Krohn, M., Schumacher, T., Lange, C., Feistel, B., Walbroel, B., Pahnke, J., 2016. *Sideritis* spp. Extracts Enhance Memory and Learning in Alzheimer's β -Amyloidosis Mouse Models and Aged C57Bl/6 Mice. *JAD* 53, 967–980. <https://doi.org/10.3233/JAD-160301>
- Hökelek, T., Kiliç, E., Ökteker, A., 2001. Crystal Structure of ent-7a, 18-Diacetoxykaur-16-ene (Epicandicandiol diacetate). *Cryst. Res. Technol.* 36(4-5), 493-498.
- Inouye, H., Takeda, Y., Nishimura, H., 1974. Two new iridoid glucosides from *Gardenia jasminoides* fruits. *Phytochemistry* 13, 2219–2224. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(74\)85031-4](https://doi.org/10.1016/0031-9422(74)85031-4)
- Ivanova, D., Geroval, D., Chervenkov, T., Yankova, T., 2005. Polyphenols and antioxidant capacity of Bulgarian medicinal plants. *Journal of Ethnopharmacology* 96, 145–150. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2004.08.033>
- Jahaniani, F., Ebrahimi, S.A., Rahbar-Roshandel, N., Mahmoudian, M., 2005. Xanthomicrol is the main cytotoxic component of *Dracocephalum kotschyii* and a potential anti-cancer agent. *Phytochemistry* 66, 1581–1592. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2005.04.035>
- Janeska, B., Stefova, M., Alipieva, K., 2007. Assay of flavonoid aglycones from the species of genus *Sideritis* (Lamiaceae) from Macedonia with HPLC-UV DAD. *Acta Pharmaceutica* 57. <https://doi.org/10.2478/v10007-007-0030-8>
- Jensen, S.R., Nielsen, B.J., Fledelius Rickelt, L., 1989. Iridoids in *Physostegia virginiana*. *Phytochemistry* 28, 3055–3057. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(89\)80279-1](https://doi.org/10.1016/0031-9422(89)80279-1)
- Jensen, S.R., Gotfredsen, C.H., Harput, U.S., Saracoglu, I., 2010. Chlorinated Iridoid Glucosides from *Veronica longifolia* and Their Antioxidant Activity. *Journal of Natural Products*. 73, 1593–1596. <https://doi.org/10.1021/np100366k>
- Jensen, S.R., Wieland Opitz, S.E., Gotfredsen, C.H., 2011. A new phenylethanoid triglycoside in *Veronica beccabunga* L. *Biochemical Systematics and Ecology* 39, 193–197. <https://doi.org/10.1016/j.bse.2011.02.008>

- Jung, H.A., Park, J.C., Chung, H.Y., Kim, J., Choi, J.S., 1999. Antioxidant flavonoids and chlorogenic acid from the leaves of *Eriobotrya japonica*. Archives of Pharmacal Research 22, 213–218. <https://doi.org/10.1007/BF02976549>
- Kahraman, Ç., Tatlı, İ.İ., Kart, D., Ekizoğlu, M., Akdemir, Z.Ş., 2018. Structure Elucidation and Antimicrobial Activities of Secondary Metabolites From The Flowery Parts of *Verbascum mucronatum* Lam. Turkish Journal of Pharmaceutical Science 15, 231-232. <https://doi.org/10.4274/tjps.50479>
- Kaliora, A.C., Andrikopoulos, N.K., 2005. Effect of *Alkanna albugam* root on LDL oxidation. A comparative study with species of the Lamiaceae family. Phytotherapy Research 19, 1077–1079. <https://doi.org/10.1002/ptr.1774>
- Kalivas, A., Ganopoulos, I., Xanthopoulou, A., Chatzopoulou, P., Tsaftaris, A., Madesis, P., 2014. DNA barcode ITS2 coupled with high resolution melting (HRM) analysis for taxonomic identification of *Sideritis* species growing in Greece. Molecular Biology Reports 41, 5147–5155. <https://doi.org/10.1007/s11033-014-3381-5>
- Kanchanapoom, T., Pawadee, N., Ruchiramat, S., Kasai, R., Otsuka, H., 2004. Phenylethanoid and Iridoid Glycosides from the Thai Medicinal Plant, *Barleria strigosa*. Chemical and Pharmaceutical Bulletin. 52(5), 612-614
- Karapandzova, M., Qazimi, B., Stefkov, G., Bačeva, K., Stafilov, T., Panovska, T.K., Kulevanova, S., 2013. Chemical Characterization, Mineral Content and Radical Scavenging Activity of *Sideritis scardica* and *S. raeseri* from R. Macedonia and R. Albania. Natural Product Communications 8, 1934578X1300800. <https://doi.org/10.1177/1934578X1300800525>
- Karousou, R., Deirmentzoglou, S., 2011. The herbal market of Cyprus: Traditional links and cultural exchanges. Journal of Ethnopharmacology 133, 191–203. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2010.09.034>
- Kassi, E., Dimas, C., Dalamaga, M., Panagiotou, A., Papoutsis, Z., Spilioti, E., Moutsatsou, P., 2013. *Sideritis euboica* extract lowers total cholesterol but not LDL cholesterol in humans: a randomized controlled trial. Clinical Lipidology 8, 627–634. <https://doi.org/10.2217/clp.13.64>
- Kassi, E., Papoutsis, Z., Fokialakis, N., Messari, I., Mitakou, S., Moutsatsou, P., 2004. Greek Plant Extracts Exhibit Selective Estrogen Receptor Modulator (SERM)-like Properties. Journal of Agricultural Food Chemistry. 52, 6956–6961. <https://doi.org/10.1021/jf0400765>
- Kaur, N., Chaudhary, J., Jain, A., Kishore, L., 2011. Stigmasterol: A comprehensive review 2, 2259-2265.
- Kawada, T., Asano, R., Hayashida, S., Sakuno, T., 1999. Total Synthesis of the Phenylpropanoid Glycoside, Acteoside. J. Org. Chem. 64, 9268–9271. <https://doi.org/10.1021/jo9906983>

- Kessler, A., Sahin-Nadeem, H., Lummis, S.C.R., Weigel, I., Pischetsrieder, M., Buettner, A., Villmann, C., 2014. GABA_A receptor modulation by terpenoids from *Sideritis* extracts. *Molecular Nutrition and Food Research*. 58, 851–862. <https://doi.org/10.1002/mnfr.201300420>
- Kilic, T., Yildiz, Ya.K., Goren, A.C., Tumen, G., Topcu, G., 2003. Phytochemical Analysis of Some *Sideritis* Species of Turkey. *Chemistry of Natural Compounds* 39, 453–456. <https://doi.org/10.1023/B:CONC.0000011119.53554.9c>
- Kirimer, N., Demirci, B., Iscan, G., Baser, K.H.C., Duman, H., 2008. Composition of the essential oils of two *Sideritis* species from Turkey and antimicrobial activity. *Chemistry of Natural Compounds* 44, 121–123. <https://doi.org/10.1007/s10600-008-0037-5>
- Kirmizibekmez, H., Ariburnu, E., Masullo, M., Festa, M., Capasso, A., Yesilada, E., Piacente, S., 2012. Iridoid, phenylethanoid and flavonoid glycosides from *Sideritis trojana*. *Fitoterapia* 83, 130-136.
- Kirmizibekmez, H., Erdoğan, M., Kúsz, N., Karaca, N., Erdem, U., Demirci, F., Hohmann, J., 2019. Secondary metabolites from the aerial parts of *Sideritis germanicopolitana* and their *in vitro* enzyme inhibitory activities. *Natural Product Research* 1–4. <https://doi.org/10.1080/14786419.2019.1586700>
- Koedam, A., 1986. Volatile oil composition of greek mountain tea (*Sideritis* spp.). *Journal of Science and Food Agriculture*. 37, 681–684. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740370712>
- Kokkalou, E., 1987. *Constituents Entrainables A la Vapeur D'eau de Sideritis scardica* Gris. ssp. *scardica*. *Plant. Med. Phytother.*, 21, 262-266.
- Koleva, I.I., Handjieva, NV., 1997. A study on the iridoid composition of *Sideritis*. *Sci Works HIFFI Plovdiv* 42, 75–79
- Koleva, I.I., Linssen, J.P., van Beek, T.A., Evstatieva, L.N., Kortenska, V., Handjieva, N., 2003. Antioxidant activity screening of extracts from *Sideritis* species (Labiatae) grown in Bulgaria. *Journal of Science and Food Agriculture*. 83, 809–819. <https://doi.org/10.1002/jsfa.1415>
- Komaitis, M.E., Falirea, A., Voudouris, E.C., 1985. Constituents of the essential oil of *Sideritis cretica* boiss. *Journal of Science and Food Agriculture* 36, 970–972. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740361011>
- Kooiman, P., 1972. The occurrence of iridoid glycosides in the Labiatae. *Acta Botanica Neerlandica* 21(4), 417-427.
- Kostadinova, E., Alipieva, K., Stefova, M., Antonova, D., Evstatieva, L., Stefkov, G., Tsvetkova, I., Naydenski, H., Bankova, V., 2008. Influence of cultivation on the chemical composition and antimicrobial activity of *Sideritis* spp. *Pharmacognosy Magazine* 4, 102-108.
- Kostadinova, E., Nikolova, D., Alipieva, K., Stefova, M., Stefkov, G., Evstatieva, L., V., Bankova, V., 2007. Chemical constituents of the essential oils of *Sideritis scardica* Griseb. and *Sideritis raeseri* Boiss and Heldr. from Bulgaria and Macedonia. *Natural Product Research* 21, 819–823. <https://doi.org/10.1080/14786410701394142>

- Kotsos, M., Aligiannis, N., Mitaku, S., Skaltsounis, A.-L., Charvala, C., 2001. Chemistry of Plants from Crete: Stachyspinoside, a New Flavonoid Glycoside And iridoids from *Stachys spinosa*. Natural Product Letters 15, 377–386. <https://doi.org/10.1080/10575630108041307>
- Koutsaviti, A., Bazos, I., Milenkovi, M., Pavlovi, M., 2013. Antimicrobial Activity and Essential Oil Composition of Five *Sideritis* taxa of *Empedoclia* and *Hesiodia* Sect. from Greece. Research of Natural Products. 9.
- Kursat, M., Erecevit, P., 2009. The Antimicrobial Activities of Methanolic Extracts of Some *Lamiaceae* Members Collected from Turkey. Turkish Journal of Science & Technology 4(1), 81-85.
- Kwak, J.H., Lee, D.-U., 2015. Structure–Antiamnesic Activity Relationship of Iridoid Glycosides from *Gardenia* Fruits. Chemistry Letters. 44, 837–839. <https://doi.org/10.1246/cl.150172>
- Läer, U., Glombitza, K.-W., Neugebauer, M., 1996. The Essential Oil of *Sideritis syriaca*. Planta Medica 62, 81–82. <https://doi.org/10.1055/s-2006-957813>
- Lazari, DM., Sylignaki, GI., Matta, MK., Panagiotidis, CA., 2006. Evaluation of the antiherpetical activities of *Sideritis perfoliata* L. subsp.. *perfoliata* (Lamiaceae). Planta Medica 72-p_090. DOI: 10.1055/s-2006-949890
- Lardos, A., 2006. The botanical materia medica of the Iatrosophikon—A collection of prescriptions from a monastery in Cyprus. Journal of Ethnopharmacology 104, 387–406. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2005.12.035>
- Lenherr, A., Mabry, T.J., 1987. Acetylated allose-containing flavonoid glucosides from *Stachys anisochila*. Phytochemistry 26, 1185–1188. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(00\)82375-4](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)82375-4)
- Li, L., Tsao, R., Liu, Z., Liu, S., Yang, R., Young, J.C., Zhu, H., Deng, Z., Xie, M., Fu, Z., 2005. Isolation and purification of acteoside and isoacteoside from *Plantago psyllium* L. by high-speed counter-current chromatography. Journal of Chromatography A 1063, 161–169. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.11.024>
- Li, M., Wang, X., Zhang, Z., Zhang, J., Zhao, X., Zheng, X., Feng, W., 2017. Three new alkaloids and a new iridoid glycoside from the roots of *Rehmannia glutinosa*. Phytochemistry Letters 21, 157–162. <https://doi.org/10.1016/j.phytol.2017.06.010>
- Lim, J.-C., Park, J.H., Budesinsky, M., Kasal, A., Han, Y.-H., Koo, B.-S., Lee, S.-I., Lee, D.-U., 2005. Antimutagenic Constituents from the Thorns of *Gleditsia sinensis*. Chemical and Pharmaceutical Bulletin 53, 561–564. <https://doi.org/10.1248/cpb.53.561>
- Linardaki, Z.I., Vasilopoulou, C.G., Constantinou, C., Iatrou, G., Lamari, F.N., Margarity, M., 2011. Differential Antioxidant Effects of Consuming Tea from *Sideritis clandestina* subsp.. *peloponnesiaca* on Cerebral Regions of Adult Mice. Journal of Medicinal Food 14, 1060–1064. <https://doi.org/10.1089/jmf.2010.0187>

- Liu, C., Ma, R., Wang, L., Zhu, R., Liu, H., Guo, Y., Zhao, B., Zhao, S., Tang, J., Li, Y., Niu, J., Fu, M., Zhang, D., Gao, S., 2017. *Rehmanniae* Radix in osteoporosis: A review of traditional Chinese medicinal uses, phytochemistry, pharmacokinetics and pharmacology. *Journal of Ethnopharmacology* 198, 351–362. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2017.01.021>
- Loğoğlu, E., Arslan, S., Öktemer, A., Şaköyan, I., 2006. Biological activities of some natural compounds from *Sideritis sipylea* Boiss. *Phytotherapy Research* 20, 294–297. <https://doi.org/10.1002/ptr.1855>
- Markham K.R., 1989. Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Dey P. M. & Harborne J.B. (Eds) *Methods in Plant Biochemistry*. Academic Press, pp.213-223.
- Matulová, M., Husárová, S., Capek, P., Sancelme, M., Delort, A.-M., 2011. NMR structural study of fructans produced by *Bacillus* sp. 3B6, bacterium isolated in cloud water. *Carbohydrate Research* 346, 501–507. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2010.12.012>
- Menghini, L., Massarelli, P., Bruni, G., Menghini, A., 2005. Preliminary Evaluation on Anti-Inflammatory and Analgesic Effects of *Sideritis syriaca* L. herba Extracts. *Journal of Medicinal Food* 8, 227–231. <https://doi.org/10.1089/jmf.2005.8.227>
- Menković, N.R., Savin, K., Kovacević, N.N, Ristić, M.S., 1993. Investigation of flavonoid complex of *Sideritis montana* L. from different localities of Serbia. *Acta Horticulturae* 344, 582-584. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.1993.344.69>
- Menković, N., Gođevac, D., Šavikin, K., Zdunić, G., Milosavljević, S., Bojadži, A., Avramoski, O., 2013. Bioactive Compounds of Endemic Species *Sideritis raeseri* subsp. *raeseri* Grown in National Park Galičica. *Rec. Nat. Prod.* 7:3, 161-168.
- Moon, E.-J., Lee, Y.M., Lee, O.-H., Lee, M.-J., Lee, S.-K., Chung, M.-H., Park, Y.-I., Sung, C.-K., Choi, J.-S., Kim, K.-W., 1999. A novel angiogenic factor derived from *Aloe vera* gel: β -sitosterol, a plant sterol. *Angiogenesis* 3, 117-123.
- Muñoz, O., Penã, R.-C., Montenegro, G., 2001. Iridoids from *Stachys grandidentata* (Labiatae). *Z.Naturforsch* 56c, 902-903.
- Nakamoto, K., Otsuka, H., Yamasaki, K., 1988. 7-O-acetyl loganic acid from *alangium platanifolium* var. *trilobum*. *Phytochemistry* 27(6), 1856-1858.
- Nakiboglu, M., Urek, R.O., Kayali, H.A., Tarhan, L., 2007. Antioxidant capacities of endemic *Sideritis sipylea* and *Origanum sipyleum* from Turkey. *Food Chemistry* 104, 630–635. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.12.012>
- Nan, Z.-D., Zhao, M.-B., Zeng, K.-W., Tian, S.-H., Wang, W.-N., Jiang, Y., Tu, P.-F., 2016. Anti-inflammatory iridoids from the stems of *Cistanche deserticola* cultured in Tarim Desert. *Chinese Journal of Natural Medicines* 14, 61-65.
- Nass, R., Rimpler, H., 1996. Distribution of iridoids in different populations of *Physostegia virginiana* and some remarks on iridoids from *Avicennia officinalis* and *Scrophularia ningpoensis*. *Phytochemistry* 41, 489–498. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(95\)00477-7](https://doi.org/10.1016/0031-9422(95)00477-7)

- Navarro, A., De Las Heras, B., Villar, A., 2001. Anti-Inflammatory and Immunomodulating Properties of a Sterol Fraction from *Sideritis foetens* Clem. Biol. Pharm. Bull. 24, 470–473. <https://doi.org/10.1248/bpb.24.470>
- Naveed, M., Hejazi, V., Abbas, M., Kamboh, A.A., Khan, G.J., Shumzaid, M., Ahmad, F., Babazadeh, D., FangFang, X., Modarresi-Ghazani, F., WenHua, L., XiaoHui, Z., 2018. Chlorogenic acid (CGA): A pharmacological review and call for further research. Biomedicine & Pharmacotherapy 97, 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2017.10.064>
- Nes, W.-D., Norton, R.-A., Benson, M., 1992. Carbon-13 NMR studies on sitosterol biosynthesized from [¹³C] mevalonates. Phytochemistry 31(3), 805-811.
- Nishimura, H., Sasaki, H., Morota, T., Chin (Chen Zhengxiong), M., Mitsuhashi, H., 1989. Six iridoid glycosides from *Rehmannia glutinosa*. Phytochemistry 28, 2705–2709. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(00\)98072-5](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)98072-5)
- Ntalli, N.G., Ferrari, F., Giannakou, I., Menkissoglu-Spirodi, U., 2010. Phytochemistry and Nematicidal Activity of the Essential Oils from 8 Greek Lamiaceae Aromatic Plants and 13 Terpene Components. Journal of Agricultural and Food Chemistry 58, 7856–7863. <https://doi.org/10.1021/jf100797m>
- Nykmukanova, M.M., Eskalieva, B.K., Burasheva, G.Sh., Iqbal Choudhary, M., Adhikari, A., Amadou, D., 2017. Iridoids from *Verbascum marschallianum*. Chemistry of Natural Compounds 53, 580–581. <https://doi.org/10.1007/s10600-017-2056-6>
- Obón de Castro, C., Rivera-Núñez, D.A., 1994. A Taxonomic Revision of the Section *Sideritis* (Genus *Sideritis*) (Labiatae). In: Cramer, J. (Ed.), *Phanerogamun Monographiae Tomus XXI*, Berlin.
- Özek, T., Baser, K.H.C., Tümen, G., 1993. The Essential Oil of *Sideritis athenica* Papanikolaou et Kokkini. Journal of Essential Oil Research 5, 669–670. <https://doi.org/10.1080/10412905.1993.9698303>
- Papageorgiou, V. P., Kokkini, S., Argyriadou, N., 1987. Chemotaxonomy of the Greek species of *Sideritis*. 1. Components of the volatile fraction of *Sideritis raeseri* ssp. *raeseri*. In: *Aromatic Plants Basic and Applied Aspects (World Crops: Production, Utilization, Description. Vol. 7)* (Margaris, N.; Koedam, A.; Vokou, D., Eds) Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1211-220.
- Pérez de Paz, P., Negrin Sosa, L., 1992. Revisión Taxonómica de *Sideritis* L. Subgénero, *Marrubiastrum* (Moench) Mend.-Heuer (Endemism Macaronésico). In: Cramer, J. (Ed.) *Phanerogamarum Monographiae* Berlin. pp327.
- Petreska, J., Stefkov, G., Kulevanova, S., Alipieva, K., Bankova, V., Stefova, M., 2011a. Phenolic Compounds of Mountain Tea from the Balkans: LC/DAD/ESI/MSⁿ Profile and Content. Natural Product Communications 6, 21-30. <https://doi.org/10.1177/1934578X1100600107>
- Petreska, J., Stefova, M., Ferreres, F., Moreno, D.A., Tomás-Barberán, F.A., Stefkov, G., Kulevanova, S., Gil-Izquierdo, A., 2011b. Potential bioactive phenolics of Macedonian *Sideritis* species used for medicinal “Mountain Tea.” Food Chemistry 125, 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.08.019>

- Petreska Stanoeva, J., Stefova, M., 2013. Assay of Urinary Excretion of Polyphenols after Ingestion of a Cup of Mountain Tea (*Sideritis scardica*) Measured by HPLC-DAD-ESI-MS/MS. Journal of Agricultural Food Chemistry 61, 10488–10497. <https://doi.org/10.1021/jf403052w>
- Pianaro, A., Pinto, J.P., Ferreira, D.T., Ishikawa, N.K., Braz-Filho, R., 2007. Iridóide glicosilado e derivados fenólicos antifúngicos isolados das raízes de *Spathodea campanulata*. Sem. Ci. Agr. 28, 251. <https://doi.org/10.5433/1679-0359.2007v28n2p251>
- Piozzi, F., Venturella, P., Bellino, A., 1968. Diterpenes from *Sideritis sicula ucra*. Tetraedron 24, 4073-4081.
- Piozzi, F., Bruno, M., Rosselli, S., Maggio, A., 2006. The Diterpenoids from the Genus *Sideritis*. Natural Products Chemistry, 33, 493–540. [https://doi.org/10.1016/S1572-5995\(06\)80033-5](https://doi.org/10.1016/S1572-5995(06)80033-5)
- Pitschmann, A., Zehl, M., Heiss, E., Purevsuren, S., Urban, E., Dirsch, V.M., Glasl, S., 2016. Quantitation of phenylpropanoids and iridoids in insulin-sensitising extracts of *Leonurus sibiricus* L. (Lamiaceae): Quantitation of main compounds in extracts of *Leonurus sibiricus* L. Phytochemistry Analysis. 27, 23–31. <https://doi.org/10.1002/pca.2583>
- Plioukas, M., Termentzi, A., Gabrieli, C., Zervou, M., Kefalas, P., Kokkalou, E., 2010. Novel acylflavones from *Sideritis syriaca* ssp. *syriaca*. Food Chemistry 123, 1136–1141. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.05.076>
- Pljevljakušić, D., Šavikin, K., Janković, T., Zdunić, G., Ristić, M., Godjevac, D., Konić-Ristić, A., 2011. Chemical properties of the cultivated *Sideritis raeseri* Boiss. & Heldr. subsp. *raeseri*. Food Chemistry 124, 226–233. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.06.023>
- Pradhan, M., Suri, C., Choudhary, S., Naik, P.K., Lopus, M., 2018. Elucidation of the anticancer potential and tubulin isotype-specific interactions of β -sitosterol. Journal of Biomolecular Structure and Dynamics 36, 195–208. <https://doi.org/10.1080/07391102.2016.1271749>
- Qazimi, B., Stefkov, G., Karapandzova, M., Cvetkovikj, I., Kulevanova, S., 2014. Aroma Compounds of Mountain Tea (*Sideritis scardica* and *S. raeseri*) from Western Balkan. Natural Product Communications 9, 1369-1372. <https://doi.org/10.1177/1934578X1400900937>
- Ramos, I.E.L.-S., Sosa, L.N., de Paz, P.L.P., 1994. A palynological study of the genus *Sideritis* subgenus *Marrubiastrum* (Lamiaceae): Macaronesian endemism. Grana 33, 21–37. <https://doi.org/10.1080/00173139409427453>
- Rios, J.-L., Mañez, S., Paya, M., Alcaraz, M.J., 1992. Antioxidant activity of flavonoids from *Sideritis javalambrensis*. Phytochemistry 31(6), 1947-1950.
- Rodriguez-Lyon, M.L., Díaz-Lanza, A.-M., Bernabé, M., Villascusa-Castillo, L., 2000. Flavone glycosides containing acetylated sugars from *Sideritis hyssopifolia*. Magnetic Resonance in Chemistry 38, 684-687.

- Romanucci, V., Di Fabio, G., D'Alonzo, D., Guaragna, A., Scapagnini, G., Zarrelli, A., 2017. Traditional uses, chemical composition and biological activities of *Sideritis raeseri* Boiss. & Heldr.: Uses, composition and activities of *S. raeseri*. Journal of Science and Food Agriculture 97, 373–383. <https://doi.org/10.1002/jsfa.7867>
- Şahin, F.P., Ezer, N., Çaliş, İ., 2006. Terpenic and phenolic compounds from *Sideritis stricta*. Turkish Journal of Chemistry 30, 495-504
- Sagir, Z.O., Carikci, S., Kilic, T., Goren, A.C., 2017. Metabolic profile and biological activity of *Sideritis brevibracteata* P. H. Davis endemic to Turkey. International Journal of Food Properties 20, 2994–3005. <https://doi.org/10.1080/10942912.2016.1265981>
- Sarac, N., Ugur, A., 2007. Antimicrobial activities and usage in folkloric medicine of some Lamiaceae species growing in Mugla, Turkey. EurAsia Journal of BioScience 4, 28-37.
- Schlauer, J., Budzianowski, J., Kuku, K., Ratajczak, L., 2004. Acteoside and related phenylethanoid glycosides in *byblis liniflora* Salisb. Plants propagated *in vitro* and its systematic significance. Acta Societatis Botanicorum Poloniae 73(1), 7-15.
- Serrilli, A.M., Ramunno, A., Piccioni, F., Serafini, M., Ballero, M., Bianco, A., 2006. Monoterpenoids from *Stachys glutinosa* L. Natural Product Research 20, 648–652. <https://doi.org/10.1080/14786410600636635>
- Sezik, E., Ezer, N., Hueso-Rodriguez, J.A., Rodriguez, B., 1985. Ent-2 α -hydroxy-13-epi-manoyl oxide from *Sideritis perfoliata*. Phytochemistry 24(11), 2739-2740.
- Singh, K.S., Sawant, S.G., Devi, P., Kaminsky, W., 2015. Stigmasterol from *Eichhornia crassipes* (Water Hyacinth): Isolation, Characterization and X-ray Structure. Asian Journal of Chemistry. 27, 3028–3030. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2015.18832>
- Stagos, D., Portesis, N., Spanou, C., Mossialos, D., Aligiannis, N., Chaita, E., Panagoulis, C., Reri, E., Skaltsounis, L., Tsatsakis, A.M., Kouretas, D., 2012. Correlation of total polyphenolic content with antioxidant and antibacterial activity of 24 extracts from Greek domestic Lamiaceae species. Food and Chemical Toxicology 50, 4115–4124. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2012.08.033>
- Stanoeva, J.P., Bagashovska, D., Stefova, M., 2012. Characterization of urinary bioactive metabolites excreted after consumption of a cup pf mountain tea (*Sideritis scardica*) using liquid chromatography–Tandem mass spectrometry. Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering 31(2), 229-243.
- Stanoeva, J.P., Stefova, M., Stefkov, G., Kulevanova, S., Alipieva, K., Bankova, V., Aneva, I., Evstatieva, L.N., 2015. Chemotaxonomic contribution to the *Sideritis* species dilemma on the Balkans. Biochemical Systematics and Ecology 61, 477–487. <https://doi.org/10.1016/j.bse.2015.07.008>
- Strid, A., Tan, K., 1991. Mountain Flora of Greece, Edinburgh University Press, Vol. II, 84-91.
- Suica-Bunghiez, I.-R., Teodoresca, S., Bucurica, I.-A., Somoghi, R., Ion, R.-M., 2017. Characterization of antioxidant activity and phytochemical compounds, metal nanoparticles obtained by *Sideritis scardica* extracts. Revue Roumaine de Chimie 62(6-7), 545-552.

Sujatha, P., Sreekanth, G., Khasim, S., Venkatrao Adavi Rao, B., Ravi Kumar, B., Venkata Narasimha Appa Rao, A., 2013. Flavonoids of Dikamali: A phytochemical reinvestigation. *Natural Product Research* 27, 1930–1932. <https://doi.org/10.1080/14786419.2013.782494>

Świątek, L., Lehmann, D., Chaudhuri, R.K., Sticher, O., 1981. Occurrence of melittoside in the seeds of *Plantago media*. *Phytochemistry* 20, 2023–2024. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(81\)84058-7](https://doi.org/10.1016/0031-9422(81)84058-7)

Tadić, V., Djordjević, S., Arsić, I., Nikolić, K., Gligorijevic, N., Radulović, S., Marković, G., 2008. Cytotoxic activity and antioxidative properties of *Sideritis scardica* extracts. *Planta Medica* 78, 415–427. <https://doi.org/10.1055/s-0028-1084204>

Tadic, V., Marković, G., Jeremic, I., Isakovic, A., Markovic, I., Bumbasirevic, V., Djordjević, S., Arsić, I., 2009. Antiglioma action of *Sideritis scardica* extracts. *Planta Media* 75(90). [doi.org: 10.1055/s-0029-1234628](https://doi.org/10.1055/s-0029-1234628)

Tadić, V., Bojović, D., Arsić, I., Đorđević, S., Aksentijevic, K., Stamenić, M., Janković, S., 2012. Chemical and Antimicrobial Evaluation of Supercritical and Conventional *Sideritis scardica* Griseb., Lamiaceae Extracts. *Molecules* 17, 2683–2703. <https://doi.org/10.3390/molecules17032683>

Tadić, V., Oliva, A., Božović, M., Cipolla, A., De Angelis, M., Vullo, V., Garzoli, S., Ragno, R., 2017. Chemical and Antimicrobial Analyses of *Sideritis romana* L. subsp. *purpurea* (Tal. ex Benth.) Heywood, an Endemic of the Western Balkan. *Molecules* 22, 1395. <https://doi.org/10.3390/molecules22091395>

Taskova, R., Mitova, M., Anceev, M., Peev, D., Handjieva, N., Bankova, V., Popov, S., 1997. Iridoids, flavonoids and terpenoids as taxonomic markers in Lamiaceae, Scrophulariaceae, and Rubiaceae. *Bocconea* 5, 631–636.

Tatli, I.I., Kahraman, C., Akdemir, Z.S., 2015. The Therapeutic Activities of Selected Scrophulariaceae and Buddlejaceae Species and Their Secondary Metabolites Against Neurodegenerative Diseases, in: *Bioactive Nutraceuticals and Dietary Supplements in Neurological and Brain Disease*. Elsevier, pp. 95–111. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-411462-3.00011-4>

Tirillini, B., Pellegrino, R., Menghini, L., Pagiotti, R., Menghini, A., 2001. Composition of the Oil of *Sideritis syriaca* L. from Italy. *Journal of Essential Oil Research* 13, 444–445. <https://doi.org/10.1080/10412905.2001.9699722>

Todorova, M., Trendafilova, A., 2014. *Sideritis scardica* Griseb., an endemic species of Balkan peninsula: Traditional uses, cultivation, chemical composition, biological activity. *Journal of Ethnopharmacology* 152, 256–265. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2014.01.022>

Todorova, M.N., Christov, R.C., Evstatieva, L.N., 2000. Essential Oil Composition of Three *Sideritis* Species from Bulgaria. *Journal of Essential Oil Research* 12, 418–420. <https://doi.org/10.1080/10412905.2000.9699553>

Topçu, G., Gören, A.C., Yildiz, Y.K., Tümen, G., 1999. *Ent*-Kaurene Diterpenes from *Sideritis Athoa*. *Natural Product Letters* 14, 123–129. <https://doi.org/10.1080/10575639908041219>

- Topçu, G., Gören, A.C., Kilic, T., Yildiz, Y.K., Tünen, G., 2002. Diterpenes from *Sideritis spylea* and *S. dichotoma*. Turkish Journal of Chemistry 26, 189-194.
- Topçu, G., Ertaş, A., Öztürk, M., Dinçel, D., Kılıç, T., Halfon, B., 2011. Ent-kaurane diterpenoids isolated from *Sideritis congesta*. Phytochemistry Letters 4, 436–439. <https://doi.org/10.1016/j.phytol.2011.05.001>
- Tóth, B., Kúsz, N., Forgo, P., Bózsity, N., Zupkó, I., Pinke, G., Hohmann, J., Vasas, A., 2017. Abietane diterpenoids from *Sideritis montana* L. and their antiproliferative activity. Fitoterapia 122, 90–94. <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2017.08.016>
- Trendafilova, A.B., Todorova, M.N., Evstatieva, L.N., Antonova, D.V., 2013. Variability in the Essential-Oil Composition of *Sideritis scardica* GRISEB . from Native Bulgarian Populations. Chemistry and Biodiversity 10, 484–492. <https://doi.org/10.1002/cbdv.201200282>
- Trujillo Toledo, L.E., Martinez García, D., Pérez Cruz, E., Rivera Intriago, L.M., Pérez, J.N., Pais Chanfrau, J.M., 2019. Fructosyltransferases and Invertases: Useful Enzymes in the Food and Feed Industries. Enzymes in Food Biotechnology 26, 451–469. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813280-7.00026-8>
- Tsaknis, J., Lalas, S., 2005. Extraction and Identification of Natural Antioxidant from *Sideritis euboea* (Mountain Tea). Journal of Agricultural and Food Chemistry 53, 6375–6381. <https://doi.org/10.1021/jf0479261>
- Tsibranska, I., Tylkowski, B., Kochanov, R., Alipieva, K., 2011. Extraction of biologically active compounds from *Sideritis* ssp. L. Food and Bioproducts Processing 89, 273–280. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2010.10.004>
- Tundis, R., Bonesi, M., Pugliese, A., Nadjafi, F., Menichini, F., R.Loizzo, M., 2015. Tyrosinase, acetyl- and butyryl-cholinesterase inhibitory activity of *Stachys lavandulifolia* Vahl (Lamiaceae) and its major constituents. Research of Natural Products. 9:1, 81-93.
- Turkmenoglu, F., Baysal, İ., Ciftci-Yabanoglu, S., Yelekci, K., Temel, H., Paşa, S., Ezer, N., Çalış, İ., Ucar, G., 2015. Flavonoids from *Sideritis* Species: Human Monoamine Oxidase (hMAO) Inhibitory Activities, Molecular Docking Studies and Crystal Structure of Xanthomicrol. Molecules 20, 7454–7473. <https://doi.org/10.3390/molecules20057454>
- Tzakou, O., 2002. The Essential Oil of *Sideritis raeseri* Boiss. et Heldr. ssp. *attica* (Heldr.) Pap. et Kok. Journal of Essential Oil Research 14, 376–377. <https://doi.org/10.1080/10412905.2002.9699891>
- Uğur, A., Varol, Ö., Ceylan, Ö., 2005. Antibacterial Activity of *Sideritis curvidens* . and *Sideritis lanata* . from Turkey. Pharmaceutical Biology 43, 47–52. <https://doi.org/10.1080/13880200590903354>
- Uritu, C.M., Mihai, C.T., Stanciu, G.-D., Dodi, G., Alexa-Stratulat, T., Luca, A., Leon-Constantin, M.-M., Stefanescu, R., Bild, V., Melnic, S., Tamba, B.I., 2018. Medicinal Plants of the Family Lamiaceae in Pain Therapy: A Review. Pain Research and Management 2018, 1–44. <https://doi.org/10.1155/2018/7801543>

- Valiakos E., Marselos M., Sakellaridis N., Constantinidis Th., Skaltsa H. 2015. Ethnopharmacological approach to the herbal medicines of the “Antidotes” in Nikolaos Myrepsos' Dynameron.. Journal of Ethnopharmacology, 163, 68-82.
- Vasilopoulou, C.G., Kontogianni, V.G., Linardaki, Z.I., Iatrou, G., Lamari, F.N., Nerantzaki, A.A., Gerothanassis, I.P., Tzakos, A.G., Margarity, M., 2013. Phytochemical composition of “mountain tea” from *Sideritis clandestina* subsp.. *clandestina* and evaluation of its behavioral and oxidant/antioxidant effects on adult mice. European Journal of Nutrition 52, 107–116. <https://doi.org/10.1007/s00394-011-0292-2>
- Venditti, A., Serrilli, A.M., Di Cecco, M., Ciaschetti, G., Andrisano, T., Bianco, A., 2012. Phytochemical analysis of *Plantago sempervirens* from Majella National Park. Natural Product Research 26, 2035–2039. <https://doi.org/10.1080/14786419.2011.633520>
- Venditti, A., Bianco, A., Maggi, F., Nicoletti, M., 2013a. Polar constituents composition of endemic *Sideritis italica* (MILL.) GREUTER et BURTER from Central Italy. Natural Product Research 27, 1408–1412. <https://doi.org/10.1080/14786419.2012.744991>
- Venditti, A., Serrilli, A.M., Di Cecco, M., Ciaschetti, G., Andrisano, T., Bianco, A., 2013b. Phytochemical composition of polar fraction of *Stachys germanica* L. subsp.. *salviifolia* (Ten.) Gams, a typical plant of Majella National Park. Natural Product Research 27, 190–193. <https://doi.org/10.1080/14786419.2012.661732>
- Venditti, A., Bianco, A., Frezza, C., Serafini, M., Giacomello, G., Giuliani, C., Bramucci, M., Quassinti, L., Lupidi, G., Lucarini, D., Papa, F., Maggi, F., 2016a. Secondary Metabolites, Glandular Trichomes and Biological Activity of *Sideritis montana* L. subsp.. *montana* from Central Italy. Chemistry Biodiversity 13, 1380–1390. <https://doi.org/10.1002/cbdv.201600082>
- Venditti, Alessandro, Frezza, C., Sciubba, F., Foddai, S., Serafini, M., Nicoletti, M., Bianco, A., 2016b. Secoiridoids and other chemotaxonomically relevant compounds in *Pedicularis*: phytochemical analysis and comparison of *Pedicularis rostratocapitata* Crantz and *Pedicularis verticillata* L. from Dolomites. Natural Product Research 30, 1698–1705. <https://doi.org/10.1080/14786419.2015.1136307>
- Venditti, A., Frezza, C., Guarcini, L., Maggi, F., Bianco, A., Serafini, M., 2016c. Reassessment of *Melittis melissophyllum* L. subsp.. *melissophyllum* iridoidic fraction. Natural Product Research 30, 218–222. <https://doi.org/10.1080/14786419.2015.1040792>
- Venditti, A., Frezza, C., Serafini, M., Bianco, A., 2016d. Iridoids and phenylethanoid from *Pedicularis kernerii* Dalla Torre growing in Dolomites, Italy. Natural Product Research 30, 327–331. <https://doi.org/10.1080/14786419.2015.1060230>
- Venditti, A., Frezza, C., Guarcini, L., Foddai, S., Serafini, M., Bianco, A., 2016e. Phytochemical Study of a Species with Ethnopharmacological Interest: *Sideritis romana* L. European Journal of Medical Physics, 12, 1–9. <https://doi.org/10.9734/EJMP/2016/23809>
- Venditti, A., Frezza, C., Celona, D., Bianco, A., Serafini, M., Cianfaglione, K., Fiorini, D., Ferraro, S., Maggi, F., Lizzi, A.R., Celenza, G., 2017. Polar constituents, protection against reactive oxygen species, and nutritional value of Chinese artichoke (*Stachys affinis* Bunge). Food Chemistry 221, 473–481. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.096>

- Venturella, P., Bellino, A., Piozzi, F., 1975. Diterpenes from *Sideritis theezans*. *Phytochemistry* 14, 1451-1452.
- Venturella, P., Bellino, A., 1977. Eubotriol and eubol, new diterpenes from *Sideritis euboea*. *Experientia* 33/10, 1270-1271.
- Venturella, P., Bellino, A., 1979. Isolation and partial synthesis of ent-18-acetoxykaur-16-ene-3 β -7 α ,15 β -triol from *Sideritis scardica*. *Phytochemistry* 18, 1571-1572.
- Venturella, P., Bellino, A., Marino, M.-L., 1983a. Ucriol, an epoxy-diterpene from *Sideritis syriaca*. *Phytochemistry* 22(2), 600-601.
- Venturella, P., Bellino, A., Marino, M.-L., 1983b. Siderone, a diterpene from *Sideritis syriaca*. *Phytochemistry* 22(11), 2537-2538
- Venturella, P., Bellino, A., Marino, M.L., 1995. Three acylated flavone glycosides from *sideritis syriaca*. *Phytochemistry* 38, 527–530. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(94\)00634-6](https://doi.org/10.1016/0031-9422(94)00634-6)
- Mello Andrade, J.-M., Fasolo, D., 2014. Polyphenol antioxidants from Natural sources and contribution to health promotion. *Polyphenols in Human Helth and Disease*, Vol 1, Chapter 20, 253-264.
- Xue, B., Ma, B., Zhang, Q., Li, X., Zhu, J., Liu, M., Wu, X., Wang, C., Wu, Z., 2015. Pharmacokinetics and tissue distribution of Aucubin, Ajugol and Catalpol in rats using a validated simultaneous LC–ESI-MS/MS assay. *Journal of Chromatography B* 1002, 245–253. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2015.08.026>
- Yeşlada, E., Ezer, N., 1989. The Antiinflammatory Activity of some *Sideritis* Species Growing in Turkey. *International Journal of Crude Drug Research* 27, 38–40. <https://doi.org/10.3109/13880208909053936>
- Yuan, C.-S., Zhang, Q., Xie, W.-D., Yang, X.-P., Jia, Z.-J., 2003. Iridoids from *Pedicularis kansuensis* forma *albiflora*. *Pharmazie* 58, 428-430 34. <https://doi.org/10.1002/chin.200340174>
- Zhang, H., Xiang, Z., Duan, X., Jiang, J. li, Xing, Y.M., Zhu, C., Song, Q., Yu, Q.R., 2019. Antitumor and anti-inflammatory effects of oligosaccharides from *Cistanche deserticola* extract on spinal cord injury. *International Journal of Biological Macromolecules* 124, 360–367. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.132>
- Zhou, X., Chen, C., Ye, X., Song, F., Fan, G., Wu, F., 2017. Study of Separation and Identification of the Active Ingredients in *Gardenia jasminoides* Ellis Based on a Two-Dimensional Liquid Chromatography by Coupling Reversed Phase Liquid Chromatography and Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography Science* 55, 75–81. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmw154>

Γεννάδιος, Π.Γ., 1914. Φυτολογικόν Λεξικόν, Αθήνα, Εκδ. Γιούρδας,σελ. 869-870.

Γκόλιαρης, Α., 1999. Καλλιέργεια, αυτοφυή είδη και βελτίωση στο ελληνικό τσάι του βουνού (*Sideritis* L.). ΕΘ.Ι.ΑΓ.Ε. Κέντρο Γεωργικής Έρευνας, Μακεδονίας – Θράκης .
http://www.iama.gr/ethno/sideritis/tsai_tou_vounou_files/Tsai_tou_vounou_Gkoliaris_Apostolos.pdf

Καββάδας, Δ., 1956. Εικονογραφημένον Βοτανικόν-Φυτολογικόν Λεξικόν. Τόμος Η', σελ. 3614-3618.

Πρόκου, Λ., Σκαλτσά, Ε., Τσάϊ του βουνού: ανασκόπηση της διεθνούς βιβλιογραφίας του γένους *Sideritis*.
http://www.iama.gr/ethno/sideritis/tsai_tou_vounou_files/Tsai_tou_vounou_Lora%20Prokou%20_%20Eleni_Skaltsa.pdf

Φοίτος, Δ., Κωνσταντινίδης, Θ., Καμάρη, Γ., 2009. Βιβλίο Ερυθρών δεδομένων των σπάνιων και απειλούμενων φυτών της Ελλάδας. Τόμος 2 Ε-Ζ, σελ. 305-306.

Ηλεκτρονικές Διευθύνσεις

<http://portal.cybertaxonomy.org/flora-greece/intro>

