

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

**Φυτοχημική μελέτη του αιθερίου ελαίου και εκχυλίσματος
μέσης πολικότητας του φυτού: *Stachys iva* Griseb. –
Lamiaceae**



Μαρία Αναγνώστου
Φαρμακοποιός

Διπλωματική Εργασία για το Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης:
Απομόνωση, Ανάπτυξη, Παραγωγή & Έλεγχος Βιοδραστικών
Φυσικών Προϊόντων.

Επιβλέπουσα:
Δρ. Ελένη Σκαλτσά, Καθηγήτρια

Αθήνα 2022

Μέλη τριμελούς εξεταστικής επιτροπής

Δρ. Ελένη Σκαλτσά, Καθηγήτρια

Δρ. Νεκτάριος Αληγιάννης, Αναπληρωτής Καθηγητής

Δρ. Προκόπης Μαγιάτης, Αναπληρωτής Καθηγητής

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

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

Ευχαριστώ την τριμελή εξεταστική επιτροπή, την Καθηγήτρια κ. Ελένη Σκαλτσά, τον Αν. Καθηγητή κ. Νεκτάριο Αληγιάννη και τον Αν. Καθηγητή κ. Προκόπη Μαγιάτη (Τμήμα Φαρμακευτικής-ΕΚΠΑ).

Ευχαριστώ την Δρ. Αικατερίνα-Μιχαέλα Τόμου για τη βοήθειά της.

Ευχαριστώ θερμώς την Δρ. Πασχαλίνα Χατζοπούλου από τον Ελληνικό Γεωργικό Οργανισμό «ΕΛΓΟ-ΔΗΜΗΤΡΑ» για τη διάθεση του φυτικού υλικού.

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

Ευχαριστώ πολύ το Ίδρυμα «Λίλιαν Βουδούρη» για την χορήγηση υποτροφίας, η οποία μου επέτρεψε την ολοκλήρωση των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου για την στήριξή της.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

A. Εισαγωγή.....	7
A.1. Δρογοβοτανική.....	7
A.2. Δρογοετυμολογία-Δρογοϊστορία	10
A.3. Δρογοφαρμακολογία.....	11
A.4. Δρογοχημεία	19
B. Πειραματικό Μέρος	82
B.1. Τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν	83
B.2. Εκχύλιση δρόγης	85
B.3. Χρωματογραφικός διαχωρισμός εκχυλισμάτων	86
B.4. Παραλαβή πτητικών συστατικών.....	111
B.5. Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των πτητικών & άπολων συστατικών	111
Γ. Αποτελέσματα	113
Γ1. Ιριδοειδή	114
Ουσία 1: 8-ακετυλο-αρπαγίδης [(1S)-7α-ακετοξυ-4αα,5α-διυδροξυ-7-μεθυλο-1,4α,5,6,7,7αα-εξαϋδροκυκλοπεντα[c]πυρανο-1α-υλο β-D-γλυκοπυρανοσίδης].....	115
Ουσία 2: Αρπαγίδης [(1S,4aS,5R,7S,7aR)-7-μεθυλο-1-[(2R,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-τριυδροξυ-6-(υδροξυμεθυλο)τετραϋδρο-2H-πυρανο-2-υλο]οξυ]-5,6,7,7α-τετραϋδροκυκλοπεντα[c]πυρανο-4α,5,7(1H)-τριόλη]	118
Γ2. Φλαβονοειδή.....	121
Ουσία 3: Απιγενίνη	122
Ουσία 4: Σιρσιμαριτίνη [4',5-Διυδροξυ-6,7-διμεθοξυφλαβόνη]	124
Ουσία 5: Πεντουλετίνη [5,4'-Διυδροξυ-3,6,7-τριμεθοξυφλαβόνη]	124
Ουσία 6: Απιγενινο-7-O-β-D-γλυκοπυρανοσίδης (κοσμοσίδης)	132
Ουσία 7: Απιγενινο-7-O-[6"-O-(Ε-π-κουμαροϋλο)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης	135
Ουσία 8: Απιγενινο-7-O-[6"-O-(Ζ-π-κουμαροϋλο)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης	139
Ουσία 9 : Ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης	143
Ουσία 10: Ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο]-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης	146
Ουσία 11: Ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)]-6"-O-ακετυλο-β-D-γλυκοπυρανοσίδης.....	151

Ουσία 12: 4'-Ο-μεθυλο-ισοσκουτελλαρεΐνο-7-Ο-[6'''-Ο-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης].....	154
Ουσία 13: Υπολαετινο-7-Ο-[6'''-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης.....	157
Ουσία 14: 4'-Ο-μεθυλο-υπολαετινο-7-Ο-[6'''-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης.....	161
Ουσία 15: Σταχυσετίνη [δισ[[(2R,3S,4S,5R,6S)-3,4,5-τριυδροξυ-6-[5-υδροξυ-2-(4-υδροξυφαινυλ)-4-οξοχρωμεν-7-υλ]οξυοξαν-2- υλ]μεθυλ] (1R,2R,3R,4R)-3,4-δισ(4-υδροξυφαινυλ)κυκλοβουτανο-1,2-δικαρβοξυλικό].....	164
Γ3. Φαινυλαιθανοειδείς γλυκοσίδες.....	170
Ουσία 16: Λευκοσεπτοσίδης Α [2-(3, 4-διυδροξυφαινυλο) αιθυλο-Ο-α-L-ραμνοπυρανοσυλο-(1→3')-(4'-Ο-Ε-φερουλοϋλο)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης].....	171
Ουσία 17: Μαρτυνοσίδης [2-(4-μεθοξυ, 3-υδροξυφαινυλο) αιθυλο-Ο-α-L-ραμνοπυρανοσυλο-(1→3')-(4'-Ο-Ε-φερουλοϋλο)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης].....	175
Γ4. Απλά φαινολικά παράγωγα.....	179
Ουσία 18: 4-Υδροξυ-βενζοϊκό οξύ.....	180
Γ5. Πολύ-υδροξυ παράγωγα.....	181
Ουσία 19: Πολυμποτρίνη.....	182
Γ6. Αλειφατικές ενώσεις.....	184
Γ7. Αιθέριο έλαιο.....	189
Δ. Συμπεράσματα.....	194
Ε. Βιβλιογραφία.....	206

ABSTRACT

Genus *Stachys* L. consists approximately of 300 species as annual or perennial herbs or small shrubs, which are developed in temperate regions of Mediterranean Sea, Asia, America and southern Africa. In terms of phytochemistry, the plants of the genus are rich in constituents with therapeutic and economic applications, such as terpenes (e.g., triterpenes, diterpenes, iridoids), polyphenols (e.g., flavone derivatives, phenylethanoid glycosides, lignans), phenolic acids and essential oils. Traditionally, plants of this genus have long been used in treatment of genital tumors, sclerosis of the spleen, inflammatory tumors, and cancerous ulcers. In North Greece, *Stachys iva* Griseb. has been applied against common cold and gastrointestinal disorders.

Cultivated populations of *Stachys iva* Griseb. were provided by the Institute of Breeding and Plant Genetic Resources (Department of Medicinal and Aromatic Plants, Themi, Thessaloniki). The plant material has been extracted with cyclohexane, dichloromethane:methanol 2:1 and methanol, successively. The dichloromethane:methanol extract has been chosen for phytochemical analyses performed by means of various analytical techniques and NMR spectroscopy. In total, nineteen compounds were isolated and identified, belonging to different phytochemical groups: (i) iridoids, harpagide and 8-acetyl-harpagide; (ii) flavonoids, apigenin, cirsimaritin, penduletin, apigenin 7-O- β -D-glucoside, apigenin 7-(6''-p-coumaroyl)- β -D-glucoside, isoscutellarein 7-O- β -D-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucoside, isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]- β -D-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucoside, isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]- β -D-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-[6''-O-acetyl]- β -D-glucoside, 4'-methyl-isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-glucoside, hypolaetin-7-O-[6'''-O-acetyl]- β -D-allopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranoside, 4'-methyl-hypolaetin-7-O-[6'''-O-acetyl]- β -D-allopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranoside, (iii) phenylethanoid glucosides, leucoseptoside A, martynoside, (iv) phenolic acid, 4-hydroxy benzoic acid and (v) polyhydroxy derivative, polypotrine.

Moreover, the essential oil of *S. iva* Griseb. has been studied. GC-MS analysis showed that the major chemical classes were diterpenes (27.5%), sesquiterpene hydrocarbons (24.9%) and oxygenated sesquiterpenes (21.5%), while the main constituents were geranyl- α -terpinene (27.5%), caryophyllene oxide (8.6%), α -bisabolol (6.5%), 2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl- (5.8%) and germacrene D (5.3%).

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, πραγματοποιήθηκε η φυτοχημική ανάλυση του φυτού *Stachys iva* Griseb. από καλλιεργημένο πληθυσμό. Συνολικά απομονώθηκαν μέσω διαφόρων αναλυτικών τεχνικών και ταυτοποιήθηκαν φασματοσκοπικώς 19 ουσίες. Αναλυτικότερα, από το μέσης πολικότητας εκχύλισμα διχλωρομεθάνιο:μεθανόλη (2:1) της δρόγης απομονώθηκαν και ταυτοποιήθηκαν τα εξής: ο 8-ακετυλο-αρπαγίδης και ο αρπαγίδης που ανήκουν στην κατηγορία των ιριδοειδών, η απιγενίνη, η σιρσιμαριτίνη, η πεντουλετίνη, η απιγενινο-7-O-β-D-γλυκοπυρανοσίδης (κοσμοσίδης), η απιγενινο-7-O-[6''-O-(E-π-κουμαροϋλο)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης, η απιγενινο-7-O-[6''-O-(Z-π-κουμαροϋλο)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης η ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης, η ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο]-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης, ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)]-6''-O-ακετυλο-β-D-γλυκοπυρανοσίδης, η 4'-O-μεθυλο-ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης, η υπολαετινο-7-O-[6'''-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης, η 4'-O-μεθυλο-υπολαετινο-7-O-[6'''-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης, και η σταχυσετίνη που ανήκουν στην κατηγορία των φλαβονοειδών, ο λευκοσεπτοσίδης Α και ο μαρτυνοσίδης που ανήκουν στην κατηγορία των φαινυλαιθανοειδών γλυκοσιδών, το 4-υδροξυ-βενζοϊκό οξύ, που ανήκει στην κατηγορία των φαινολικών οξέων και τέλος η πολυμποτρίνη, που ανήκει στην κατηγορία των πολυ-υδροξυ παραγώγων.

Παράλληλα πραγματοποιήθηκε ανάλυση του αιθερίου ελαίου του *S. iva* μέσω GC-MS. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης έδειξαν ότι οι κύριες χημικές ομάδες ήταν τα διτερπένια (27.5%), οι σεσκιτερπενικοί υδρογονάνθρακες (24.9%) και τα οξυγονωμένα σεσκιτερπένια (21.5%), ενώ οι κύριες ενώσεις ήταν geranyl-α-terpinene (27.5%), caryophyllene oxide (8.6%), α-bisabolol (6.5%), 2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl (5.8%) και germacrene D (5.3%).

Α. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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

Η επιλογή του φυτού έγινε με βάση τη γνώση ότι ορισμένα είδη του γένους *Stachys* χρησιμοποιούνται στη λαϊκή θεραπευτική και ως συμβολή στη χημειοταξινόμια του γένους αυτού.

Α.1. ΔΡΟΓΟΒΟΤΑΝΙΚΗ

Το γένος *Stachys* L. ανήκει στην οικογένεια των Λαμίδων ή Χειλανθών (Lamiaceae ή Labiatae) της τάξης των Λαμιωδών (Lamiales), υποοικογένεια Lamioideae. Περιλαμβάνει περίπου 300 είδη ποωδών φυτών και θάμνων τα οποία απαντώνται σε εύκρατες και τροπικές περιοχές, κυρίως στην περιοχή της Μεσογείου, στην Νοτιοδυτική Ασία και δευτερευόντως στην Βόρεια και Νότια Αμερική, Νότια Αφρική, ενώ απουσιάζουν από τις περιοχές της Αυστραλίας και Νέας Ζηλανδίας (Bhattacharjee, 1980). Συγκεκριμένα στην Ελλάδα εντοπίζονται περισσότερα από 50 είδη και υποείδη (taxa), τα οποία διανέμονται τόσο στην ηπειρωτική όσο και στην νησιωτική χώρα, 16 από τα οποία θεωρούνται ενδημικά (Skaltsa et al., 2007; Constantinidis et al., 2015; Dimopoulos et al., 2013; Πριτσάς, 2019; Pritsas et al., 2021).

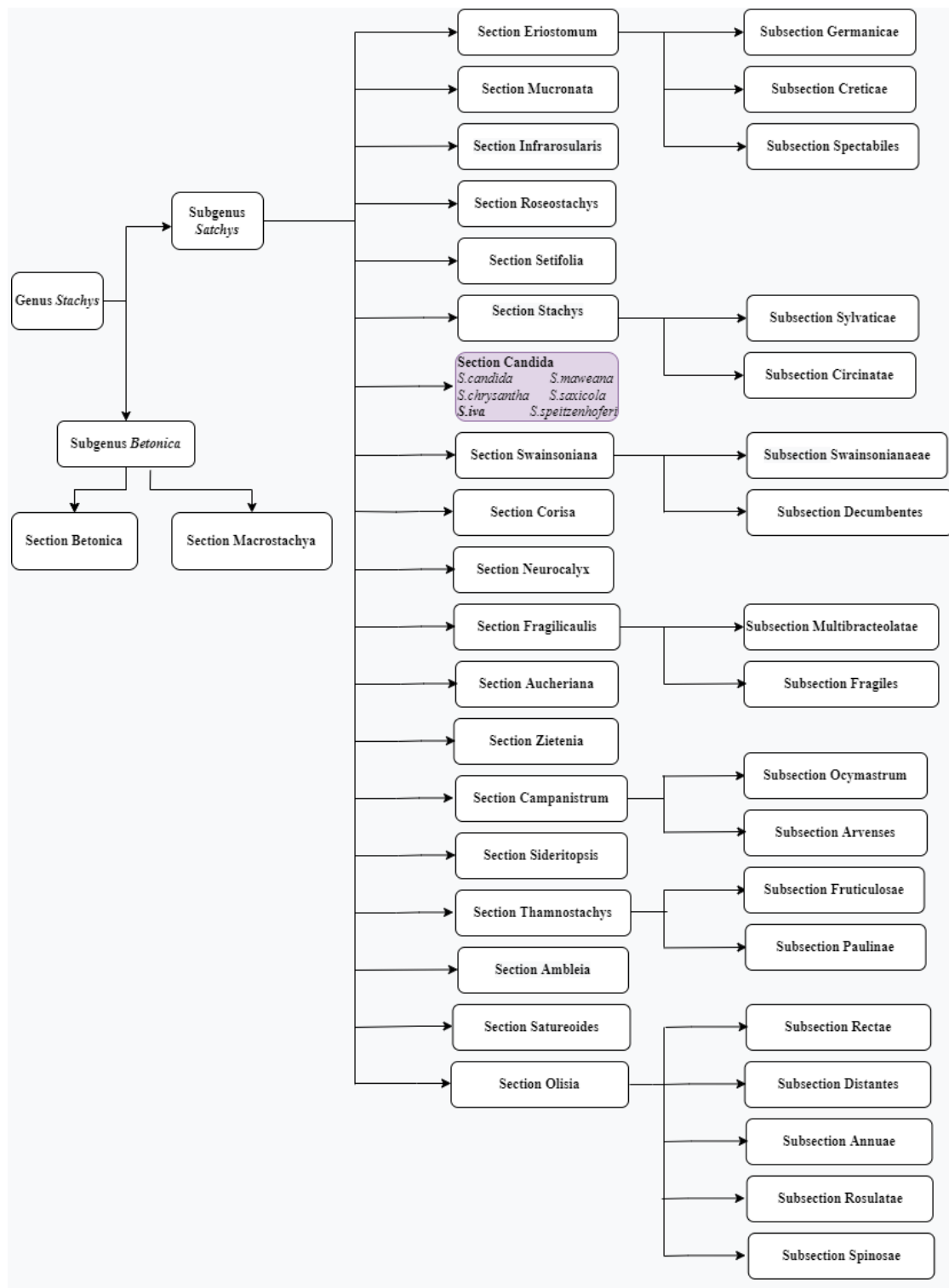
Όσον αφορά την συστηματική ταξινόμηση του γένους *Stachys* (Εικ. 1) σύμφωνα με την Bhattacharjee (1980), κατηγοριοποιείται σε δύο υπογένη, το *Betonica* L. και το *Stachys* L., βάσει βοτανικών και φυτοχημικών διαφορών. Ακολούθως, το υπογένος *Stachys* αποτελείται από 19 sections, ενώ το υπογένος *Betonica* περιλαμβάνει 2 sections (Tomou et al., 2020).

Τα είδη του γένους *Stachys* αποτελούν μονοετείς διάχυτες ή πολυετείς όρθιες πόες, σπανίως φρυγανώδεις, ή θαμνώδεις, οι οποίες σχεδόν πάντα φέρουν χνούδι. Τα φύλλα τους είναι οδοντωτά, πριονωτά, ή ακέραια. Τα άνθη τους εμφανίζονται πορφυρίζοντα, ιώδη, ωχροκίτρινα, ή λευκωπά, κατά σπονδύλους, σχηματίζοντας διακοπτόμενο στάχυ. Σπανίως εμφανίζονται μονήρη ή ανά δύο μασχαλιαία, με κάλυκα σωληνοειδή ή κωδωνοειδή, με 5 έως 10 νευρώσεις και 5 οδόντες, ισομήκεις ή λίγο άνισους

ακιδωτούς. Η στεφάνη είναι δίχειλος, με σωλήνα συνεσφιγμένο πάνω από τη βάση, ενώ διαθέτει τρίχες στον εσωτερικό δακτύλιο της συσφίξεως. Τα άνω χείλος της στεφάνης είναι συνήθως θολωτό, το κάτω τρίλοβο, με το μεσαίο λοβό μεγαλύτερο και ακτινοειδή. Το κάθε άνθος φέρει τέσσερις παράλληλους στήμονες, από τους οποίους, οι εξωτερικοί (κατώτεροι) είναι μακρύτεροι και κατά την ωρίμανση κυρτώνουν προς τα έξω. Οι ανθήρες είναι συνεστώτες ανά δύο, με γυρεόκοκκους αντιθέτως διεστώτες, οι οποίοι ανοίγουν μέσω κοινής κατά μήκος σχισμής. Τέλος, τα καρπίδια παρουσιάζονται αποστρογγυλεμένα στην κορυφή.

Κάποια από τα φυτά του γένους είναι φαρμακευτικά, ωστόσο τα περισσότερα είναι καλλωπιστικά. Κύριο χαρακτηριστικό γνώρισμα όλων των φυτών είναι η πικρή τους γεύση και η έντονη, διαπεραστική τους οσμή (Καββάδας, 1956; Bhattacharjee, 1980; Persson, 1981; Mabberley, 1997).

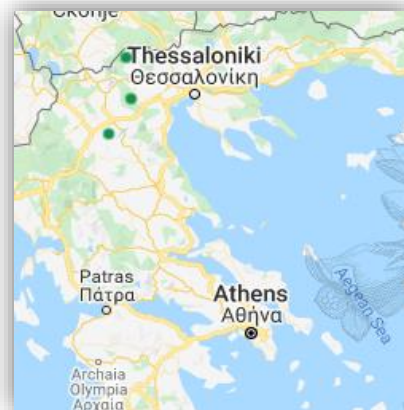
Συγκεκριμένα το είδος *Stachys iva* Griseb. είναι ένας πολυετής θάμνος χνοώδης με ύψος 15-40 cm και ξυλώδης στη βάση (Εικ. 2). Τα φύλλα του εμφανίζονται επίπεδα λογχοειδή έως ωοειδή-ελλειπτικά, αμβλέα, σφηνοειδή στη βάση και οδοντωτά. Διαθέτει λευκό-χνοώδη κάλυκα 8-12 mm, στεφάνη 15-20 mm, κίτρινη, με άνω χείλος 4-6 mm. και κάτω χείλος 7-10 mm. Φύεται σε βραχώδεις πλαγιές, βράχια και γκρεμούς στη Βόρεια Ελλάδα και συγκεκριμένα στις περιοχές Βέρμιο, Βούρινος, Πίνοβο και Τζένα (Εικ. 3) και στη Δημοκρατία της Βόρειας Μακεδονίας (Ball, 1972).



Εικ. 1: Συστηματική ταξινόμηση του γένους *Stachys* σύμφωνα με την Bhattacharjee (1980).



Εικ. 2: *S. iva* Griseb.



Εικ. 3: Γεωγραφική εξάπλωση του *S. iva* Griseb.

Α.2. ΔΡΟΓΟΕΤΥΜΟΛΟΓΙΑ-ΔΡΟΓΟΪΣΤΟΡΙΑ

Η προέλευση του ονόματος του γένους *Stachys* αποδίδεται στο είδος της ταξιανθίας, η οποία χαρακτηρίζεται ως "στάχυς", καθώς εμφανίζει ομοιότητες με τις ταξιανθίες, που παρατηρούνται στα σιτηρά και κυρίως στο γένος *Triticum* L. της οικογένειας Gramineae. Στην αρχαιότητα το όνομα "στάχυς" αποδίδονταν κυρίως στο φυτό *Stachys germanica* L., η ταξιανθία του οποίου έχει τη μορφή στάχυος και είναι καλυμμένη από χνούδι υπόλευκου χρώματος (Carnoy, 1959).

Όσον αφορά την ιστορία του γένους, ο Διοσκουρίδης (1^{ος} αιώνας μ.Χ.), γνωστός για το έργο του «De Materia Medica» αναφερόμενος στο όνομα "στάχυς" χαρακτηρίζει το είδος *S. germanica* L. (Γεννάδιος, 1914). Κατά την-Βυζαντινή περίοδο, ο Νικόλαος Μυρεψός (13^{ος} αιώνας μ.Χ.) κάνει αναφορά στο έργο του «Δυναμερόν» σε κάποια είδη του γένους *Stachys*, που μάλλον αποδίδονται στα είδη *S. germanica* L., *S. officinalis* (L.) Travis και *S. alopecuros* (L.) Benth. (Valiakos et al., 2015). Ειδικότερα στο κεφάλαιο "περί Αντιδότων" εμφανίζονται 11 αναφορές πιθανότατα των ειδών *S. officinalis* (L.) Trevis. και του *S. alopecuros* (L.) Benth. με τις ονομασίες *βεττονίκη*, *δροσιοβότανον*, *λαουριόλε*, *κακάμπρι*, πχ.

"κζ' Αντίδοτος ή διὰ καστορίου ώφελεῖ, πρὸς τε σκοτωματικοῖς, ἐπιληπτικοῖς, ἀποπληκτικοῖς, παραλυτικοῖς, τρομικοῖς καὶ παραπληκτικοῖς. Ἡ δόσις καρύου ποντικοῦ τὸ μέγεθος, μετὰ ἀποξέματος ἀψίνθου, ἐλελίσφακου, ἀδιάντου, μακεδονησίου καὶ γρανασόλης. Ἔχει δὲ οὗτος, Καστόριν μυροβάλανον,(...), ἐπίθυμον, πολυπόδιν κεκαθαρμένον ὀποβάλαμον ἀνὰ σιταρόκοκκα, γ', *λαουριόλε ἦτοι κάκαμπρι ἦτοι*

δροσιοβότανον ἀνὰ σιταρόκοκκα ια΄, ἀνακάρδιον, σαβίνα, ζεντζιάνε, μανδραγόρας, φύλλα ἀνὰ ξυλοκόκκων β΄, μετὰξιν κεκαυμένον σιταρόκοκκα, ιβ΄, πευκέδανον, ἀψίνθιον ἀνὰ σιταρόκοκκα ζ΄, ἴρεως, σιταρόκοκκα γ΄, μέλιτος ἄττικοῦ ἢ σάχαρ τὸ ἄρκοῦν, σκευάσας δίδου".

Επίσης υπάρχει και μια αναφορά του είδους *S. germanica* L. με την ονομασία στάχυς (Valiakos et al., 2015).

Ακόμη, μέχρι και το στοιχείο "Δέλτα" εμφανίζονται αναφορές για τα είδη *S. officinalis* (L.) Travis και *S. alopecuroides* (L.) Benth. για τη χρήση τους σε αλοιφές και ως συστατικά σε αφέψημα (Valiakos et al., 2017).

A.3. ΔΡΟΓΟΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΑ

Όσον αφορά τις φαρμακολογικές ιδιότητες, τα είδη του γένους *Stachys* διαθέτουν αντιφλεγμονώδεις, αναλγητικές, αγχολυτικές και αντικαταθλιπτικές ιδιότητες. Παραδοσιακά τα φυτικά παρασκευάσματα των ειδών του γένους *Stachys*, κυρίως με την μορφή αφεψήματος, χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση μεγάλου εύρους ασθενειών και διαταραχών, όπως άγχος, δερματικές φλεγμονές, διαταραχές του γαστρεντερικού και σε όγκους γεννητικών οργάνων (Tomou et al., 2020).

Στην Ιταλία, το είδος *S. recta* είναι γνωστό με το όνομα «erba della paura» (= «το βότανο που κρατάει μακριά τον φόβο»), καθώς το αφέψημα εμφανίζει αγχολυτικές ιδιότητες. Επίσης, εκπλύσεις με τα εγχύματα των φύλλων του *S. recta* και του *S. annua* χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση του πονοκεφάλου, ενώ τα υπέργεια τμήματα του υποείδους *S. annua* subsp. *annua*, καταναλώνονται ως αντιδιαρροϊκό, αντιπυρετικό και ως τονωτικό.

Επιπλέον, το ελαιώδες εκχύλισμα του είδους *S. officinalis* χρησιμοποιείται για την επούλωση των πληγών στην κεντρική Ιταλία (Lee et al., 2018). Αξίζει να σημειωθεί ότι το είδος *S. recta* περιλαμβάνεται στην Ευρωπαϊκή Φαρμακοποιία, καθώς επίσης και το είδος *S. officinalis* αναφέρεται στο Anthroposophic Pharmaceutical Codex (APC) (Gören et al., 2014). Ωστόσο, ο Gören (2011) αναφέρει ότι ορισμένα είδη (π.χ., *S. annua*, *S. recta* και *S. sylvatica*) είναι δηλητηριώδη.

Το είδος *S. affinis* εμφανίζει ευρεία χρήση στην Κινεζική λαϊκή θεραπευτική για την αντιμετώπιση διαφόρων διαταραχών, όπως το κοινό κρυολόγημα, καρδιακές διαταραχές, ως αναλγητικό, άνοια και ασθένειες του γαστρεντερικού. Επιπλέον ένα ακόμη είδος που χρησιμοποιείται τόσο στην Κινεζική λαϊκή θεραπευτική, αλλά και

στην Ιαπωνία και την Ευρώπη είναι το *S. geobombycis*, το οποίο διαθέτει τονωτικές ιδιότητες (Venditti et al., 2017; Huang et al., 2020; Gören et al., 2014; Tomou et al., 2020).

Στην λαϊκή θεραπευτική του Ιράν απαντώνται τα είδη *S. acerosa*, *S. fruticulosa*, *S. byzantina*, *S. inflata*, *S. lavandulifolia*, *S. pilifera*, *S. schtschegleevii*, *S. sylvatica* και *S. turcomanica*. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζει το είδος *S. sylvatica*, το οποίο συνίσταται για την αντιμετώπιση του συνδρόμου των πολυκυστικών ωοθηκών (PCOS) (Asghari et al., 2017; Lotfipour et al., 2008; Asnaashari et al., 2010; Naghibi et al., 2005; Tomou et al., 2020).

Στο Περού το έγχυμα των υπέργειων τμημάτων των ειδών του γένους *Stachys* αποτελεί παραδοσιακό φάρμακο για την θεραπεία των κολικών και του τυμπανισμού του στομάχου (Gören et al., 2014; Monigatti et al., 2013; Tomou et al., 2020).

Ο Fazio et al. (1994) αναφέρει ότι το αφέψημα του ελληνικού είδους *S. mucronata* στην ελληνική λαϊκή θεραπευτική καταναλώνεται ως αντιρρευματικός και αναλγητικός παράγοντας, ενώ ο χυμός των φρέσκων φύλλων εφαρμόζεται σε πληγές και σε έλκη. Επίσης, το έγχυμα των φρέσκων φύλλων διαθέτει αντιδιαρροϊκές ιδιότητες, ενώ αντίστοιχα το έγχυμα των ριζών υπακτικές (Tomou et al., 2020).

Όσον αφορά το *Stachys iva*, στην Βόρειο Ελλάδα χρησιμοποιείται παραδοσιακά με την μορφή εγχύματος και αφεψήματος για την αντιμετώπιση του κοινού κρυολογήματος και τον γαστρεντερικών διαταραχών. Επιπλέον πρόσφατη *in silico* μελέτη έδειξε ότι η σταχυσετίνη, η οποία απομονώθηκε από καλλιεργούμενο *S. iva*, θα μπορούσε να λειτουργήσει ως αντιδιαβητικός παράγοντας (Πριτσάς, 2019; Pritsas et al., 2021).

Στο πίνακα που ακολουθεί αναφέρονται ορισμένα από τα είδη του γένους *Stachys* και η χρήση τους στη λαϊκή θεραπευτική.

Φυτικά είδη	Λαϊκή Θεραπευτική
<i>S. acerosa</i> Boiss.	Κατά του κοινού κρυολογήματος με τη μορφή με την μορφή αφεψήματος (Asghari et al., 2017).
<i>S. affinis</i> Bunge (= <i>S. sieboldii</i> Miq.)	Για την αντιμετώπιση των μολύνσεων, του κοινού κρυολογήματος, καρδιακών προβλημάτων, φυματίωσης και πνευμονίας (Venditti et al., 2017; Guo et al., 2018).

	Οι κόνδυλοι χρησιμοποιούνται ως τουρσί στην Ιαπωνία, ιδιαιτέρως την Πρωτοχρονιά. Ονομάζονται chorogi, αφού βαφούν κόκκινοι με φύλλα από <i>Perilla</i> (red shiso).
<i>S. alopecuros</i> (L.) Benth. (= <i>Betonica alopecuros</i> L.) κν. Kestron, ή Psychotrophon, ή Roman betony	Κατά των όγκων των γεννητικών οργάνων, κατά της σκλήρυνσης του σπλήνα, του ήπατος και κατά των σαρκωμάτων (Hartwell, 1982).
<i>S. annua</i> L.	Έγχυμα των φύλλων για ανακούφιση από τον πονοκέφαλο (Lucchetti et al., 2019).
<i>S. annua</i> L. subsp. <i>annua</i>	Αντιπυρετικό, τονωτικό, επουλωτικό και σε περιπτώσεις ρινικής καταρροής, υπέργεια τμήματα (Venditti et al., 2015).
<i>S. balansae</i> Boiss & Kotschy	Κατά της υπότασης και των καρδιακών νευρώσεων, με την μορφή υδατικών και αλκοολικών εκχυλισμάτων (Kartsev et al., 1994).
<i>S. betoniciflora</i> Rupr.	Ενίσχυση της συστολής της μήτρας και αιμοστατική δράση (Kartsev et al., 1994).
<i>S. bogotensis</i> H.B.K., κν. Asnac-ccora, ή cancer-ccora	Σε περιπτώσεις καρκίνου (Hartwell, 1982).
<i>S. byzantina</i> K. Koch.	Χρήση του εκχυλίσματος ως αντιφλεγμονώδες. Επίσης χρησιμοποιείται ως αντικαρκινικό, αντισπασμωδικό, ηρεμιστικό και διουρητικό, στη θεραπεία πεπτικών διαταραχών, επούλωση πληγών (αφέψημα των φύλλων), λοιμώξεις, άσθμα, ρευματικές και φλεγμονώδεις διαταραχές, δυσεντερία, επιληψία, κοινό κρυολόγημα και νευροπάθεια (Asnaashari et al., 2010).
<i>S. cretica</i> subsp. <i>anatolica</i> Rech. f / <i>S. cretica</i> L. subsp. <i>mersinaea</i> (Boiss.) Rech. f.	Κατά της δυσπεψίας και του κοινού κρυολογήματος (Sarac et al., 2007).
<i>S. fruticulosa</i> M. Bieb.	Αντιφλεγμονώδης δράση, υπέργεια τμήματα (Lotfipour et al., 2008).

<i>S. geobombycis</i> C.Y.Wu	Τονωτικό (Gören et al., 2014; Tomou et al., 2020).
<i>S. germanica</i> L.	Για την αντιμετώπιση γαστρεντερικών διαταραχών, επώδυνης εμμηνόρροιας και δερματικών διαταραχών με την μορφή εγχύματος των άνθεων (Naghibi et al., 2005; Mulas, 2006). Στην κτηνιατρική για δερματικές διαταραχές (Mulas, 2006).
<i>S. glutinosa</i> L.	Κατά των όγκων, υπό μορφή καταπλάσματος (Hartwell, 1982) και αντισπασμωδικό (Mulas, 2006)
<i>S. heraclea</i> All.	Κατά των φλεγμονωδών όγκων (Hartwell 1982).
<i>S. iberica</i> subsp. <i>georgica</i> Rech. F.	Δράση κατά του κρυολογήματος, αντιπυρετικό (Altundag and Öztürk, 2011).
<i>S. iberica</i> subsp. <i>stenostachya</i> (Boiss.) Rech. f.	Δράση κατά του κρυολογήματος, αντιπυρετικό, στομαχόπονος (Altundag and Öztürk, 2011).
<i>S. inflata</i> Benth.	Στο Ιράν χρησιμοποιούνται τα υπέργεια τμήματα για την θεραπεία μολύνσεων, άσθματος, ρευματισμών, άλλων φλεγμονωδών νοσημάτων και γρίπης (Maleki et al., 2001; Lazarevic et al., 2010; Naghibi et al., 2005). Χρησιμοποιείται επίσης ως αναλγητικό και για την υψηλή αρτηριακή πίεση (Asghari et al., 2017).
<i>S. iva</i> Griseb.	Κοινό κρυολόγημα και γαστρεντερικές διαταραχές (Πριτσάς, 2019; Pritsas et al., 2021).
<i>S. kurdica</i> Boiss & Hohen var. <i>kurdica</i>	Για κρύωμα και πόνους στομάχου (Mükemre et al., 2015).
<i>S. lavandulifolia</i> Vahl.	Αγχολυτικό και κατευναστικό (Amin 1991 ; Rabbani et al., 2003). Αντιφλεγμονώδες (Hajhashemi et al., 2006). Σε γαστρεντερικές και αναπνευστικές διαταραχές (Fooladvand et al., 2014).

	Κατά των όγκων των γεννητικών οργάνων (Taghikhani et al., 2014). Αντιπυρετικό, αντισπασμωδικό, κατά της δυσπεψίας και του τυμπανισμού (Naghbi et al., 2005). Για την αντιμετώπιση του πονοκεφάλου, του κοινού κρυολογήματος, της νεφρολιθίας και του κοιλιακού άλγους (Asghari et al., 2017).
<i>S. mucronata</i> Sieb.	Αντιρευματικό, αντινευραλγικό, επούλωση πληγών και ελκών, αντιδιαρροϊκό (έγχυμα των φρέσκων φύλλων) και αντιφλεγμονώδης δράση (έγχυμα των ριζών) (Fazio et al., 1994).
<i>S. obliqua</i> Waldest. & Kit.	Κοινό κρυολόγημα, στομαχικές παθήσεις, πυρετός και βήχας με τη μορφή αφεψήματος, εγχύματος (Gören, et al., 2014).
<i>S. officinalis</i> (L.) Trevisan (= <i>S. betonica</i> Benth.), κν. Betony	Ως υποκατάστατο του τσαί, για γαργάρες ή για στοματικές πλύσεις και για τα ούλα. Κατά της διάρροιας και άλλων πολλαπλών ερεθισμών των βλεννογόνων (Duke, 1986; Tomou et al., 2020). Επίσης, σε όγκους των γεννητικών οργάνων, σκλήρυνση του σπλήνα και του ήπατος, τη θέρμη, τους λίθους της ουροδόχου κύστεως, τον καταρράχτη, τα κρυολογήματα, τους σπασμούς, το βήχα, την υδρωπικία, τη δυσπεψία, την επιληψία, την επίσταξη, την αρθρίτιδα, την κεφαλαλγία, το οισοφαγικό καύσος, την αιμόπτυση, την υστερία, τη νεφρολιθίαση, το νεφροσικό σύνδρομο, τη νευραλγία, τη νεύρωση, την ταχυπαλμία, την παράλυση, τους ερεθισμούς, τα κοιλιακά άλγη και τα οδοντικά άλγη (Hartwell, 1982). Στη Δανία χρησιμοποιείται ως τονωτικό των νεύρων (Duke, 1986).

	Στην ομοιοπαθητική χρησιμοποιείται για τη θεραπεία του άσθματος και της ατονίας (Duke, 1986).
<i>S. palustris</i> L.	Αντισπασμωδικό, για την περιποίηση τραυμάτων, επούλωση πληγών, αντισηπτικό, για την ανακούφιση της ουρικής αρθρίτιδας και για τη διακοπή της αιμορραγίας (Khanavi et al., 2005; Łuczaj et al., 2011; Gruenwald et al., 2000; Rustaiyan et al., 2006).
<i>S. parviflora</i> Benth. [= <i>Phlomidostema parviflorum</i> (Benth.) Vved.]	Κράμπες, αρθραλγία, επιληψία, ναυτία και δραστικότητα (Ahmad et al., 2008; Shakeri et al., 2019).
<i>S. pilifera</i> Benth.	Τονωτικό, αναλγητικό, αποχρεμπτικό, κατά του οιδήματος και του πονόδοντου (αφένχημα των υπέργειων τμημάτων) (Asghari et al., 2017). Άσθμα, ρευματοειδής αρθρίτιδα και αντιμετώπιση των μολύνσεων (Kokhdan et al., 2018)
<i>S. pumila</i> Banks & Sol.	Σε γαστρεντερικές διαταραχές (Kepekci et al., 2016). Αντιμικροβιακή και επουλωτική δράση με την μορφή αφεψήματος ολόκληρου του φυτού (Piozzi and Bruno, 2011). Ηρεμιστικές, αντισπασμωδικές, διουρητικές και εμμηναγωγές ιδιότητες με την μορφή αφεψήματος των φύλλων (Piozzi and Bruno, 2011). Βρογχίτιδα, άσθμα, πόνος στο στομάχι και διαταραχές της χοληδόχου κύστεως και του ήπατος (Kepekci et al., 2016).
<i>S. recta</i> L.	Αγχολυτικό, αντιοξειδωτική δράση (Camangi and Stefani, 2003; Lucchetti et al., 2019).
<i>S. recta</i> L. subsp. <i>recta</i>	Πονόδοντος, αναλγητικό, αγχολυτικό με τη μορφή αφεψήματος των ανθισμένων κορυφών για μπάνιο ή για πλύσιμο προσώπου, χεριών και

	καρπών για 3 ημέρες (Cornara et al., 2009).
<i>S. schtschegleevii</i> Sosn. ex Grossh.	Για τη θεραπεία άσθματος, μολυσματικών, ρευματικών και άλλων φλεγμονωδών διαταραχών (Ferhat et al., 2016).
<i>S. sieboldii</i> Miq. (= <i>S. affinis</i> Bunge)	Αποτελεσματικό κατά του κοινού κρυολογήματος και των καρδιακών παθήσεων, αναλγητικό, βελτίωση της αιματικής κυκλοφορίας (Harada et al., 2015; Huang et al., 2020).
<i>S. sylvatica</i> L., κν. woundwort	Κατά των αδενωμάτων (υπό μορφή καταπλάσματος) (Hartwell, 1982). Απολυμαντικό, επουλωτικό (Gruenwald et al., 2000). Αντιπυρετικό (Khanavi et al., 2009). Σε γυναίκες που πάσχουν από σύνδρομο πολυκυστικών ωοθηκών (Kartsev et al., 1994). Καρδιακές διαταραχές υπό την μορφή εγχύματος (Kumar and Bhat, 2014)
<i>S. tibetica</i> Vatke	Ως αφέψημα για αντιμετώπιση πυρετού, βήχα, φοβιών και διάφορων ψυχικών διαταραχών (Kumar and Bhat, 2014).
<i>S. turcamanica</i> Trautv.	Για μολύνσεις των ποδιών, πονόδοντο, βρογχίτιδα και γρίπη (Naghbi et al., 2005).

Οι φαρμακολογικές δράσεις των φυτών του γένους *Stachys* έχουν επιβεβαιωθεί από διάφορες μελέτες. Επιπλέον των παραδοσιακών χρήσεων, ορισμένα είδη έχουν μελετηθεί και για αντικαταθλιπτικές, νεφροπροστατευτικές, αναλγητικές, αντιδιαβητικές και αντιλιπιδαιμικές ιδιότητες.

Στο πίνακα που ακολουθεί αναφέρονται ορισμένα από τα είδη του γένους *Stachys* και οι φαρμακολογικές τους δράσεις, που επέδειξαν δράση σε *in vitro* / *in vivo* / Κλινικές μελέτες.

Φυτικά είδη	<i>In vitro</i> / <i>In vivo</i> / Κλινικές μελέτες
-------------	---

<i>S. annua</i> L. subsp. <i>annua</i>	Αντικαταθλιπτική και αγχολυτική δράση (<i>in vivo</i>) (Motavallian et al., 2021).
<i>S. balansae</i> Boiss & Kotschy	Αντιφλεγμονώδη και αναλγητική δράση του μεθανολικού εκχυλίσματος (<i>in vivo</i> μελέτη) (Rezazadeh et al., 2005; Mirtaheri et al., 2022).
<i>S. circinata</i> L'Hér.	Το διγλωρομεθανικό εκχύλισμα των υπέργειων τμημάτων δρα ως ανοσοτροποποιητικός και αντιρρευματικός παράγοντας (<i>in vivo</i> μελέτες) (Babu et al., 2017; Slobodianiuk et al., 2021).
<i>S. lavandulifolia</i> Vahl.	Αντισπασμωδική δράση (<i>in vivo</i>) (Behzadnia et al., 2022). Νευροπροστατευτική δράση, προστασία έναντι των ελευθέρων ριζών κατά την διάρκεια επιληπτικών κρίσεων (εκχύλισμα των ξηρών φύλλων) (<i>in vivo</i>) (Hosseini et al., 2022). Αντιμικροβιακή δράση έναντι κοινών παθογόνων (<i>in vitro</i>) (Ghaneialvar et al., 2021). Αναλγητική δράση σε ασθενείς με ημικρανία (κλινική μελέτη) (Ashtiani et al., 2019).
<i>S. mialhesi</i> de Noé	Αντιοξειδωτική και αντιφλεγμονώδης δράση, βοηθά στην μείωση της υπερομοκυστεϊναιμίας προστατεύοντας έτσι από διάφορες καρδιαγγειακές παθήσεις (<i>in vivo</i> και κλινική μελέτη) (Benmebarek et al., 2013; Mirtaheri et al., 2022).
<i>S. pilifera</i> Benth.	Νεφροπροστατευτική δράση του υδραλκοολικού εκχυλίσματος των υπέργειων τμημάτων έναντι νεφροτοξικότητας επαγόμενη από παρακεταμόλη (<i>in vivo</i> μελέτη) (Rabani et al., 2021). Νεφροπροστατευτική και αντιοξειδωτική δράση του υδραλκοολικού εκχυλίσματος των υπέργειων τμημάτων έναντι νεφροτοξικότητας επαγόμενη από cisplatin (<i>in vivo</i> μελέτη) (Sadeghi et al., 2020).

	Αντιφλεγμονώδης δράση του υδραλκοολικού εκχυλίσματος των υπέργειων τμημάτων (<i>in vivo</i> μελέτη) (Sadeghi et al., 2014; Mirtaheri et al., 2022). Υδροαλκοολικό εκχύλισμα σε μορφή λιποσωμάτων βοηθά την επούλωση του ήπατος μετά από χολόσταση (<i>in vivo</i> μελέτη) (Moslemi et al., 2021).
<i>S. riederi</i> var. <i>japonica</i> Miq.	Αντιοξειδωτική και αντιδιαβητική δράση (<i>in vitro</i> , <i>in vivo</i>) (Saravanakumar et al., 2021).
<i>S. schtschegleevii</i> Sosn. ex Grossh.	Βελτίωση της κλινικής εικόνας σε γυναίκες ασθενείς με ρευματοειδή αρθρίτιδα, με την μορφή αφεψήματος των υπέργειων τμημάτων (κλινική μελέτη) (Mirtaheri et al., 2022). Αντιφλεγμονώδη και αναλγητική δράση του μεθανολικού εκχυλίσματος (<i>in vivo</i> μελέτη) (Rezazadeh et al., 2005).
<i>S. sieboldii</i> Miq. (= <i>S. affinis</i> Bunge)	Αντιλιπιδαιμική δράση μέσω αύξησης του μεταβολισμού των λιπιδίων (κόνη των ριζών, <i>in vivo</i> μελέτη) (Lee et al., 2020). Αντιμικροβιακή δράση (<i>in vitro</i>) (Slobodianiuk et al., 2021). Ρύθμιση της μικροχλωρίδας του εντέρου (<i>in vivo</i>) (Na et al., 2021). Βελτίωση της μνήμης (<i>in vivo</i>) (Vijaya Abinaya et al., 2017).

A.4. ΔΡΟΓΟΧΗΜΕΙΑ

Την εθνοφαρμακολογική χρήση των διαφόρων ειδών του γένους *Stachys* δικαιολογεί η μεγάλη ποικιλία φυσικών προϊόντων που περιλαμβάνουν. Γενικά, περισσότερες από 200 ενώσεις έχουν απομονωθεί από αυτό το γένος, στις οποίες περιλαμβάνονται

τερπένια (π.χ. τριτερπένια, διτερπένια, ιριδοειδή), πολυφαινόλες (π.χ. παράγωγα φλαβονών, φαινυλαιθανοειδείς γλυκοσίδες, λιγνάνια), φαινολικά οξέα και αιθέριο έλαιο (Tomou et al., 2020).

Στην παρούσα εργασία θα επικεντρώσουμε τη βιβλιογραφική μας ανασκόπηση στα:

α. φαινολικά παράγωγα - φλαβονοειδή, λιγνάνια και φαινυλαιθανοειδείς γλυκοσίδες

β. τερπένια - ιριδοειδή, διτερπένια και τριτερπένια.

γ. αιθέριο έλαιο (για το *S. iva* Griseb.)

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

Η ταξινόμηση σε sections βασίστηκε στη βιβλιογραφία: Bhattacharjee, 1980.

Πίνακας Α.4.1.: Φλαβόνες στο γένος <i>Stachys</i> L.		
Φυτικό είδος/ Μέρος του φυτού	Συστατικά	Βιβλιογραφία
Subgenus <i>Stachys</i>		
Section <i>Ambleia</i>		
<i>S. aegyptiaca</i> Pers. Υπέργεια τμήματα	Apigenin (1), Apigenin 7-O-β -D-glucoside (cosmoside) (2), Apigenin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-β-D-glucoside (3), Apigenin 6,8-di-C-glucoside (Vicenin-2) (10), Isoscutellarein 7-O-allosyl-(1→2)-β-D-glucoside (13), Isoscutellarein-7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucoside (15), Luteolin (34), Luteolin-7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-β-D-glucoside (39), 6,8 di-C-β-D-glucopyranosyl luteolin (Lucenin-2) (40), Chrysoeriol (42) Chrysoeriol 7-O-β-D-glucoside (43), Hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[3''-O-acetyl]- β-D-glucoside (54),	El-Ansari et al., 1991

	Apigenin 7-O-diglucoside (δεν προσδιορίζεται), Luteolin 7-O-diglucoside (δεν προσδιορίζεται)	
<i>S. aegyptiaca</i> Pers. Υπέργεια τμήματα	Apigenin-7-(3''-E- <i>p</i> -coumaroyl)-β-D-glucoside (4), Apigenin 7-(6''- <i>p</i> -coumaroyl)-β-D-glucoside (6)	El-Ansari et al., 1995
<i>S. aegyptiaca</i> Pers. Υπέργεια τμήματα	Isoscutellarein (7) 3',4'-Dimethyl-luteolin-7-O- β-D-glucoside (41)	El Desoky et al., 2007
<i>S. aegyptiaca</i> Pers.	Isoscutellarein 8-O-(6''-trans- <i>p</i> -coumaroyl)-β-D-glucoside (18)	Sharaf, 1998
<i>S. inflata</i> Beth.	Scutellarein 7-O-β-D-mannopyranosyl-(1→2)-β-D-glucoside (stachyflaside) (31)	Komissarenko et al., 1976
	Isoscutellarein (11), 4'-Methyl-isoscutellarein (12), Scutellarein (29)	Komissarenko et al., 1978
<i>S. schtschegleevii</i> Sosn. ex Grossh. Μίσχοι	Apigenin 7-O-β-D-glucoside (2), Apigenin 7-(6''-E- <i>p</i> -coumaroyl)-β-D-glucopyranoside (6), 3'-Hydroxy-isoscutellarein-7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-glucopyranoside (14), Chrysoeriol 7-(6''-E- <i>p</i> -coumaroyl)-β-D-glucopyranoside (47)	Nazemiyeh et al., 2006
Section Campanistrum		
<i>S. arvensis</i> (L.) L. Υπέργεια τμήματα	8-Hydroxyflavone-allosylglucosides (δεν προσδιορίζονται)	Tomás-Barberán et al., 1992
<i>S. ocymastrum</i> (L.) Briq. (= <i>S. hirta</i> L.) Υπέργεια τμήματα	8-Hydroxyflavone-allosylglucosides (δεν προσδιορίζονται)	Tomás-Barberán et al., 1992
<i>S. ocymastrum</i> (L.) Briq. (= <i>S. hirta</i> L.) Υπέργεια τμήματα	Apigenin (1), Apigenin 7-(6''-E- <i>p</i> -coumaroyl)-β-D-glucopyranoside (6), Isoscutellarein 7-O-allosyl-(1→2)-glucopyranoside (13), Luteolin (34)	Lakhal et al., 2011
Section Aucheriana		
<i>Stachys pilifera</i> Benth.	Isoscutellarein 7-O-β-D-allopyranosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-β-D-glucopyranoside (16), Chrysoeriol (42)	Khademian et al., 2021

Section Candida		
<i>S. candida</i> Bory & Chaubard Υπέργεια τμήματα	Chrysoeriol (42), Chrysoeriol 7-(3''-E- <i>p</i> -coumaroyl)-β-D-glucopyranoside (46)	Skaltsa et al., 2000
<i>S. candida</i> Bory & Chaubard Υπέργεια τμήματα	Apigenin 7-O-β-D- glucopyranoside (2), Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (15), Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]- glucopyranoside (17), 4'-Methyl-isoscutellarein 7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (21), Chrysoeriol 7-O-β-D- glucopyranoside (43), Chrysoeriol 7-(3''-E- <i>p</i> -coumaroyl)-β-D-glucopyranoside (46), 4'-Methyl-hypolaetin-7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (56)	Michailidou et al., 2021
<i>S. chrysanth</i> Boiss. and Heldr. Υπέργεια τμήματα	Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (17), Luteolin 7-O-β-D-glucoside (37), Chrysoeriol (42), Chrysoeriol 7-O-β-D-glucopyranoside (43), Chrysoeriol 7-(3''-E- <i>p</i> -coumaroyl)-β-D-glucopyranoside (46)	Skaltsa et al., 2000
<i>S. iva</i> Griseb. Υπέργεια τμήματα σε ανθοφορία	Apigenin (1), Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (15), Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allopyranosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-β-D-glucopyranoside (17), 4'-Methyl-isoscutellarein 7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (21), 4'-Methyl-hypolaetin-7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (56)	Πριτσάς, 2019; Pritsas et al., 2021
Section Corsica		
<i>S. corsica</i> Pers.	Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (15), 4'-Methyl-isoscutellarein 7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (21)	Tundis et al., 2014

Section Eriostomum		
<i>S. alpina</i> L. Υπέργεια τμήματα	8-Hydroxyflavone-allosylglucosides (δεν προσδιορίζεται)	Tomás-Barberán et al., 1992
<i>S. alpina</i> L. Φύλλα	Hypolaetin 7-O-acetyl-allosyl-(1→2)-glucoside (δεν προσδιορίζεται), Isoscutellarein-7-O-acetyl-allosyl-glucoside (δεν προσδιορίζεται), Hypolaetin-4'-methyl- 7-O-acetyl-allosyl-glucoside (δεν προσδιορίζεται)	Marin et al., 2004
<i>S. byzantina</i> K. Koch. Υπέργεια τμήματα	Apigenin (1), Apigenin 7-O-β-glucoside (2), Apigenin 7-(6''-E-p-coumaroyl)-β-D-glucopyranoside (6)	Asnaashari et al., 2010
<i>S. byzantina</i> K. Koch. Υπέργεια τμήματα	Apigenin 7-(6''-E-p-coumaroyl)-β-D-glucopyranoside (6), Isoscutellarein 7-O-β-D-allopyranosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-β-D-glucopyranoside (16), 4'-Methyl-isoscutellarein-7-O-β-D-allopyranosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-β-D-glucopyranoside (21)	Demirtas et al., 2013
<i>S. cretica</i> subsp. <i>smyrnaea</i> Rech. f. Υπέργεια τμήματα	Apigenin (1)	Bahadori et al., 2019
<i>S. heraclea</i> All. Υπέργεια τμήματα	8-Hydroxyflavone-allosylglucosides (δεν προσδιορίζονται)	Tomás-Barberán et al., 1992
<i>S. germanica</i> L. Υπέργεια τμήματα	Hypolaetin 7-allosyl-(1→2)-glucoside monoacetyl, Isoscutellarein 7-allosyl-(1→2)-glucoside monoacetyl, Hypolaetin 7-allosyl-(1→2)-glucoside diacetyl, Isoscutellarein-7-allosyl-(1→2)-glucoside diacetyl (δεν προσδιορίζεται)	Tomás-Barberán et al., 1992
<i>S. germanica</i> L. Φύλλα	Apigenin 7-O-glucoside (2), Chrysoeriol 7-O-acetyl-allosyl-glucoside (δεν προσδιορίζεται), 4'-Methyl-hypolaetin 7-O-acetyl-allosyl-(1→2)-	Marin et al., 2004

	glucoside (δεν προσδιορίζεται), Apigenin 7-O- <i>p</i> -coumaroyl-glucoside (δεν προσδιορίζεται)	
<i>S. germanica</i> subsp. <i>heldreichii</i> (Boiss.) Hayek Υπέργεια τμήματα	Apigenin (1), Apigenin 7-O-glucoside (2), Luteolin (34), Luteolin 7-glucoside (37) [LC-MS]	Sarikurkcü et al., 2021
<i>S. lanata</i> Crantz. (= <i>S. germanica</i> L. subsp. <i>germanica</i>) Υπέργεια τμήματα	Apigenin 7-O-β-D-glucopyranoside (2), Apigenin 7- (3''-Z- <i>p</i> -coumaroyl)-β-D-glucopyranoside (5), Apigenin 7-(6''-Z- <i>p</i> -coumaroyl)-β-D-glucopyranoside (7), Apigenin 7-O-(3'',6''-di-O-E- <i>p</i> -coumaroyl)-β-D- glucopyranoside (Anisofolin A) (8), Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allopyranosyl- (1→2)-β-D-glucopyranoside (15), Isoscutellarein 4'-methyl ether 7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]- allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (21), 4'-Methyl-hypolaetin-7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D- allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (56)	Murata et al., 2008
<i>S. spectabilis</i> Choisy ex DC. Υπέργεια τμήματα	Isostachyflaside (25), Spectabiflaside (28), Scutellarein 7-O-β-D- mannopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (stachyflaside) (31)	Derkach et al., 1980
<i>S. thirkei</i> K. Koch Ολόκληρο το φυτό	Apigenin (1)	Ertas and Yener, 2020
<i>S. tolea</i> Boiss. Υπέργεια τμήματα	Apigenin (1), Apigenin-7-O-glucoside (2)	Elfalleh et al., 2019
<i>S. tymphaea</i> Hausskn. (= <i>S.</i> <i>germanica</i> subsp. <i>tymphaea</i> (Hausskn.) R. Bhattacharjee) Υπέργεια τμήματα σε ανθοφορία	Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allopyranosyl- (1→2)-β-D-glucopyranoside (15), 4'-Methyl-isoscutellarein 7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]- allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (21), 4'-Methyl-hypolaetin-7-O-[6'''-O-acetyl]- allopyranosyl -(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucopyranoside (58)	Venditti et al., 2014

Section Fragilicaulis		
<i>S. subnuda</i> Montbret & Aucher ex Benth. Υπέργεια τμήματα	Isoscutellarein 7-O-allosyl-(1→2)-glucoside (13), Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)- glucoside (15), 4'-Methyl-isoscutellarein-7-O-β-D-allopyranosyl- (1→2)-β-D-glucoside (19), 4'-Methyl-isoscutellarein 7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]- allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucoside (21), 4'-Methyl-isoscutellarein-7-O-[6'''-O-acetyl]- allosyl(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (24)	Sen et al., 2019
Section Olisia		
<i>S. atherocalyx</i> C. Koch	Stachyflaside (31)	Komissarenko et al., 1976
<i>S. atherocalyx</i> C. Koch	Diacetylstachyflaside (δεν προσδιορίζεται), Diacetylspectabiflaside (δεν προσδιορίζεται), Spectabiflaside (28)	Kostyuchenko et al., 1981
	5,8,4'-Trihydroxy-3'-methoxy-7-O-(β-D- glucopyranosyl-2''-O-β-D-mannopyranosyl)-flavone (Spectabiflaside) (28), Acetyl-spectabiflaside (δεν προσδιορίζεται),	Kostyuchenko et al., 1982a
<i>S. atherocalyx</i> C. Koch	Acetyl-isostachyflaside (26), di-acetyl- isostachyflaside (27), Spectabiflaside (28)	Kostyuchenko et al., 1982b
<i>S. atherocalyx</i> C. Koch Φύλλα	Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allopyranosyl- (1→2)-β-D-glucopyranoside (15), 4'-Methyl-isoscutellarein-7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]- allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (21), 4'-Methyl-hypolaetin-7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D- allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (56)	Lenherr et al., 1984b
<i>S. angustifolia</i> M. Bieb. Φύλλα	Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]- β-D-allopyranosyl- (1→2)-β-D-glucopyranoside (15), 4'-Methyl- isoscutellarein 7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]- allopyranosyl- (1→2)-β-D-glucopyranoside (21)	Lenherr et al., 1984a

<i>S. annua</i> (L.) L. Υπέργεια τμήματα	4'-Methyl-isoscutellarein (12), 7-O-β-D-glucopyranosyl-5,6-dihydroxy-4'-methoxyflavone (Stachannin A) (32), 4'-Methoxy-scutellarein-7-[O-β-D-mannopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside] (Stachannoside B) (33)	Sheremet and Komissarenko 1971
<i>S. annua</i> (L.) L. Φύλλα	Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (15), 4'-Methyl-isoscutellarein-7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (21), 4'-Methyl-hypolaetin-7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (56)	Lenherr et al., 1984a
<i>S. annua</i> (L.) L. Υπέργεια τμήματα	4'-Methyl-isoscutellarein 7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (21)	Movsumov et al., 2016
<i>S. annua</i> (L.) L. Υπέργεια τμήματα	4'-O-Methyl-isoscutellarein-7-O-[4'''-O-acetyl]allopyranosyl-(1→2)-glucopyranoside (Annuoside) (23)	Movsumov et al., 2018
<i>S. annua</i> (L.) L. Υπόγεια όργανα	4'-O-Methyl-isoscutellarein (12), 4'-O-Methyl-isoscutellarein 7-O-(6'''-O-acetyl)allopyranosyl-(1→2)-glucopyranoside (21)	Movsumov et al., 2018
<i>S. annua</i> (L.) L. subsp. <i>annua</i> Υπέργεια τμήματα σε ανθοφορία	4'-Methyl-isoscutellarein 7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (21), Hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucopyranoside (53), 4'-Methyl-hypolaetin-7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (56)	Venditti et al., 2015
<i>S. beckeana</i> Dörfle & Hayek Φύλλα	Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (15), 4'-Methyl-hypolaetin-7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (56)	Lenherr et al., 1984b
<i>S. bombycina</i> Boiss. Υπέργεια τμήματα	Apigenin 7-(6''-E- <i>p</i> -coumaroyl)-β-D-glucopyranoside (6), Stachyspinoside (44)	Delazar et al., 2005

<i>S. parolinii</i> Vis. Φύλλα	Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (15), 4'-Methyl-hypolaetin-7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (56)	Lenherr et al., 1984b
<i>S. leucoglossa</i> Griseb. Φύλλα	Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (17), 4'-Methyl-isoscutellarein 7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (21), 4'-Methyl-hypolaetin-7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (56)	Lenherr et al., 1984b
<i>S. neglecta</i> Klok. ex Kossko (= <i>S. annua</i> (L.) L.)	Apigenin (1), Apigenin 7-O-β-D-glucoside (2), Luteolin (34), Luteolin 7-O-β-D-glucoside (37)	Zinchenko, 1969
<i>S. recta</i> L. Φύλλα	Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (17), 4'-Methyl-isoscutellarein 7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]-allosyl(1→2)-β-D-glucoside (21), 4'-Methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allosyl(1→2)-β-D-glucoside (56)	Lenherr et al., 1984a; Lenherr et al., 1984b
<i>S. recta</i> L. Υπέργεια τμήματα	Apigenin 7-(3''-E- <i>p</i> -coumaroyl)-β-D-glucopyranoside (4), Apigenin 7-(6''-E- <i>p</i> -coumaroyl)-β-D-glucopyranoside (6), Isoscutellarein 7-O-[allosyl(1→2)]-glucopyranoside (13), Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (15), Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucopyranoside (17), 4'-Methylisocutellarein 7-O-[allosyl(1→2)]-glucopyranoside (19), 4'-Methyl-isoscutellarein 7-O-β-D-[6''-O-acetyl]-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (20), 4'-Methyl-isoscutellarein 7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (21), 4'-Methyl-isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (24), Hypolaetin	Karioti et al., 2010

	7-O-allosyl-(1→2)-glucopyranoside (50), 4'-Methyl-hypolaetin 7-O-allosyl(1→2)-glucoside (55), 4'-Methyl-hypolaetin-7-O-[6''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)- glucopyranoside (57), 4'-Methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]- glucopyranoside (58)	
<i>S. labiosa</i> Bertol. (= <i>S. recta</i> subsp. <i>labiosa</i> (Bertol.) Briq.) Φύλλα	Isoscutellarein 7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (15), 4'-Methyl-isoscutellarein-7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (21), 4'-Methyl-hypolaetin-7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (56)	Lenherr et al., 1984b
<i>S. subcrenata</i> Vis.(= <i>S. recta</i> L. subsp. <i>subcrenata</i> (Vis.) Briq.) Φύλλα	Isoscutellarein 7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (15), 4'-Methyl-isoscutellarein-7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (21), 4'-Methyl-hypolaetin-7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (56)	Lenherr et al., 1984b
<i>S. baldaccii</i> (Maly) Hand.—Mazz. (= <i>S. recta</i> L. subsp. <i>baldaccii</i> (K. Maly) Hayek) Φύλλα	Isoscutellarein 7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (15), 4'-Methyl-isoscutellarein-7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (21)	Lenherr et al., 1984b
<i>S. spinosa</i> L. Υπέργεια τμήματα	Chrysoeriol 7-O-[6'''-O-acetyl-allosyl]-(1→2)-glucoside (Stachyspinoside) (44)	Kotsos et al., 2001
<i>S. spinosa</i> L. Υπέργεια τμήματα	Chrysoeriol 7-O-[6''-O-acetyl-allosyl]-(1→2)-glucoside (Isostachyspinoside) (45)	Kotsos et al., 2007
<i>S. tetragona</i> Boiss. & Hayek Φύλλα	Isoscutellarein 7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (15), 4'-Methyl-isoscutellarein-7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (21)	Lenherr et al., 1984b
<i>S. tetragona</i> Boiss. & Hayek Υπέργεια τμήματα	Isoscutellarein 7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (15), Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]- β-D-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-β-D glucopyranoside (17)	Afouxenidi et al., 2018

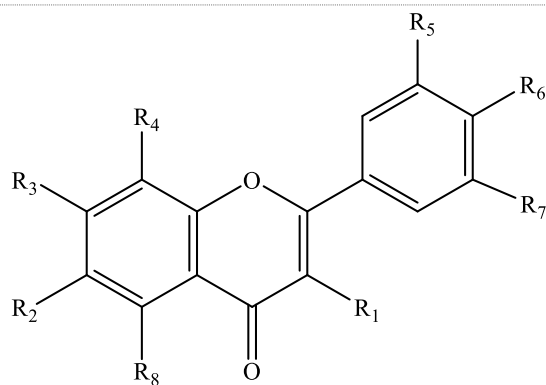
Section Swainsoniana		
<i>S. anisochila</i> Vis. & Pancic Φύλλα	Isoscutellarein 7-O-β-D- allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (13), Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (15), Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]- β-D-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-β-D-glucopyranoside (17), 4'-Methyl-isoscutellarein-7-O-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (19), Hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (51), Hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]- β-D-allopyranosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-β-D glucopyranoside (53), 4'-Methyl-hypolaetin-7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (56), 4'-Methyl-hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-β-D glucopyranoside (58)	Lenherr and Mabry, 1987
<i>S. anisochila</i> Vis. & Pancic Φύλλα	Apigenin 7-O-(<i>p</i> -coumaroyl)-β-D-glucopyranoside (δεν προσδιορίζεται)	Marin et al., 2004
<i>S. decumbens</i> Pers. (= <i>S. mollissima</i> Willd.) Υπέργεια τμήματα	8-Hydroxyflavone-allosylglucosides (δεν προσδιορίζονται)	Tomás-Barberán et al., 1992
<i>S. menthifolia</i> Vis. (= <i>S. grandiflora</i> Host.) Φύλλα	Isoscutellarein 7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (15), 4'-Methyl-isoscutellarein-7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (21)	Lenherr et al., 1984b
<i>S. swainsonii</i> Benth. subsp. <i>swainsonii</i> Υπέργεια τμήματα	Apigenin (1), Apigenin 7-O-β-D-glucopyranoside (2), Apigenin 7-O-β-D-glucoside (2), Luteolin 7-O-β-D-glucopyranoside (37), Chrysoeriol (42), Chrysoeriol 7-O-β-D-glucopyranoside (43), Stachyspinoside (44)	Skaltsa et al., 2007

<i>S. swainsonii</i> subsp. <i>argolica</i> (Boiss.) Phitos and Damboldt Υπέργεια τμήματα	Apigenin (1), Chrysoeriol (42), Luteolin -7-O- β-D-glucopyranoside (37), Chrysoeriol 7-O- β-D-glucopyranoside (43), Chrysoeriol 7-(3 ''-E- <i>p</i> -coumaroyl)-β-D-glucopyranoside (46)	Skaltsa et al., 2007
<i>S. swainsonii</i> subsp. <i>melangavica</i> D. Persson Υπέργεια τμήματα	Apigenin (1), Apigenin 7-O-β-D-glucoside (2), Luteolin -7-O- β-D-glucopyranoside (37), Chrysoeriol 7-O- β-D-glucopyranoside (43), Stachyspinoside (44)	Skaltsa et al., 2007
<i>S. swainsonii</i> subsp. <i>scyronica</i> (Boiss.) Phitos and Damboldt Υπέργεια τμήματα	Apigenin (1), Apigenin 7-O-β-D-glucoside (2), Luteolin -7-O- β-D-glucopyranoside (37), Chrysoeriol 7-O- β-D-glucopyranoside (43), Stachyspinoside (44)	Skaltsa et al., 2007
<i>S. ionica</i> Halácsy Υπέργεια τμήματα	Apigenin (1), Apigenin 7-(6''-E- <i>p</i> -coumaroyl)-β-D-glucopyranoside (6), Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (15), 4'-Methyl-isoscutellarein 7-O-β-D-[6'''-O-acetyl]-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (21)	Meremeti et al., 2004
Section Stachys		
<i>S. sieboldii</i> Miq. (= <i>S. affinis</i> Bunge) Υπέργεια τμήματα	Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allosyl-(1→2)-β-D-glucoside (15), 4'-Methyl-isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucoside (21)	Venditti et al., 2017
<i>S. mialhesii</i> Noé Υπέργεια τμήματα	Apigenin 7-(6''-E- <i>p</i> -coumaroyl)-β-D-glucopyranoside (6), Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (15)	Laggoune et al., 2016
<i>S. palustris</i> L.	5-(glycuroglucosyl)-7-methoxybaicalein (Palustrin) (63), 5-(glucuronosyl)-7-methoxybaicalein (Palustrinoside) (64)	Zinchenko, 1973
<i>S. palustris</i> L. Φύλλα	Vicenin-2 (10), Apigenin 7-O- <i>p</i> -coumaroyl-β-D-glucopyranoside (δεν προσδιορίζεται)	Marin et al., 2004

<i>S. sylvatica</i> L. Υπέργεια τμήματα	8-Hydroxyflavone-allosyl-glucosides (δεν προσδιορίζεται)	Tomás-Barberán et al., 1992
<i>S. sylvatica</i> L. Φύλλα	Chrysoeriol 7-O-acetylallosylglucoside (δεν προσδιορίζεται), Apigenin 7-O- <i>p</i> -coumaroyl-β-D-glucopyranoside (δεν προσδιορίζεται)	Marin et al., 2004
<i>S. plumosa</i> Griseb. Φύλλα	Apigenin-7-O-β-D-glucoside (2), Luteolin 7-O-β-D-glucoside (37), Chrysoeriol 7-O-acetyl-allosyl-glucoside (δεν προσδιορίζεται), Isoscutellarein 7-O-acetyl-allosyl-glucoside (δεν προσδιορίζεται), Apigenin 7-O- <i>p</i> -coumaroyl-β-D-glucopyranoside (δεν προσδιορίζεται)	Marin et al., 2004
Section Zietenia		
<i>S. lavandulifolia</i> Vahl. Υπέργεια τμήματα	Apigenin (1), Hydroxygenkwanin (Luteolin 7-Methyl ether) (35), Chrysoeriol (42) Chrysoeriol-7-O-β-D-glucopyranoside (43), Apigenin-7-O-(6"-O-acetyl)-β-D-glucopyranoside (3), Luteolin-7-O-β-D-glucopyranoside (37), Apigenin-7-O-β-D-glucopyranoside (2),	Delnavazi et al., 2018; Akbari-Ahangar and Delnavazi 2020
<i>S. tibetica</i> Vatke Ρίζες	Apigenin 7-O-β-D-glucoside (2)	Kumar and Bhat, 2014
Subgenus Betonica		
Section Betonica		
<i>S. alopecuros</i> (L.) Benth. Υπέργεια τμήματα	<i>p</i> -coumaroyl-glucosides (δεν προσδιορίζονται)	Tomás-Barberán et al., 1992
<i>S. alopecuros</i> (L.) Benth. Φύλλα	Isoscutellarein 7-O-glucoside (11a), Luteolin 7-O-glucuronide (36), Luteolin 7-O-glucoside (37), Chrysoeriol 7-O-glucoside (43), Hypolaetin 7-O-glucoside (49), Hypolaetin 7-O-glucuronide (49a), Selgin 7-O-glucoside (59), Tricin 7-O-glucuronide (60),	Marin et al., 2004

	Tricin 7-O-glucoside (61), Apigenin 7-O- <i>p</i> -coumaroyl glucopyranoside (δεν προσδιορίζεται)	
<i>S. foliosa</i> Regel. (= <i>S. betoniciflora</i> Rupr.; <i>Betonica foliosa</i> Rupr.)	Τέσσερα φλαβονοειδή (δεν προσδιορίζονται)	Litvinenko and Aronova, 1968
<i>S. monieri</i> (Gouan) P.W. Ball. (= <i>S. officinalis</i> (L.) Trevis subsp. <i>officinalis</i>) Υπέργεια τμήματα	<i>p</i> -coumaroyl-glucosides (δεν προσδιορίζονται)	Tomás- Barberán et al., 1992
<i>S. officinalis</i> (L.) Trevis (= <i>Betonica</i> <i>officinalis</i> L.) Φύλλα	Apigenin (1), 5, 6, 4'-trihydroxyflavone-7-O-β-D-glucoside (30)	Meremeti et al., 2004
<i>S. officinalis</i> (L.) Trevis (= <i>Betonica</i> <i>officinalis</i> L.)	Apigenin 8-C-glucoside (Vitexin) (9), Luteolin 7-O-glucuronide (36), Luteolin 6-C-glucoside (isoorientin) (38), Tricin 7-O-glucuronide (60), Tricin 7-O-glucoside (61), Tricetin 3',4',5'-trimethyl-7-O-glucoside (62), Apigenin 7-O- <i>p</i> -coumaroyl glucopyranoside (δεν προσδιορίζεται)	Marin et al., 2004
<i>S. officinalis</i> (L.) Trevis (= <i>Betonica</i> <i>officinalis</i> L.) Υπέργεια τμήματα	<i>p</i> -coumaroyl-glucosides (δεν προσδιορίζονται)	Tomás- Barberán et al., 1992
Section Macrostachya		
<i>S. scardica</i> Griseb. (= <i>Betonica</i> <i>scardica</i> Griseb.)	Apigenin 8-C-glucoside (9), Luteolin 7-O-glucoside (37), Luteolin 6-C-glucoside (38),	Marin et al., 2004

Φύλλα	Hypolaetin 7-O-glucoside (49), Selgin 7-O-glucoside (59), Tricin 7-O-glucuronide (60), Tricin 7-O-glucoside (61), Tricetin 3',4',5'-trimethyl-7-O-glucoside (62), Apigenin 7-O- <i>p</i> -coumaroyl-glucopyranoside (δεν προσδιορίζεται)	
-------	---	--



Πίνακας Α.4.2: Δομές φλαβονών

R₇=H, R₈=OH

Όνομα	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
Apigenin (1)	H	H	OH	H	H	OH
Apigenin 7-O-β-D-glucoside (cosmoside) (2)	H	H	O-glc	H	H	OH
Apigenin 7-O-[6'''-O-acetyl]-β-D-allosyl-(1→2)-β-D-glucoside (3)	H	H	O-[6'''-acetyl-allosyl]-(1→2)-glc	H	H	OH
Apigenin 7-(3''-E- <i>p</i> -coumaroyl) β-D-glucoside (4)	H	H	O-(3''-E- <i>p</i> -coumaroyl)-glc	H	H	OH
Apigenin 7-(3''-Z- <i>p</i> -coumaroyl) β-D-glucoside (5)	H	H	O-(3''-Z- <i>p</i> -coumaroyl)-glc	H	H	OH

Apigenin 7-(6''-E- <i>p</i> -coumaroyl) β -D-glucoside (6)	H	H	O-(6''-E- <i>p</i> -coumaroyl)-glc	H	H	OH
Apigenin 7-(6''-Z- <i>p</i> -coumaroyl) β -D-glucoside (7)	H	H	O-(6''-Z- <i>p</i> -coumaroyl)-glc	H	H	OH
Apigenin 7-(3'',6''- <i>p</i> -dicoumaroyl)- β -D-glucoside (Anisofolin A) (8)	H	H	O-(3'',6''- <i>p</i> -dicoumaroyl)-glc	H	H	OH
Apigenin 8-C-glucoside (9)	H	H	OH	C-glc	H	OH
Apigenin 6,8-di-C-glucoside (Vicenin-2) (10)	H	C-glc	OH	C-glc	H	OH
Isoscutellarein (11)	H	H	OH	OH	H	OH
Isoscutellarein 7-O-glucoside (11a)	H	H	O-glc	OH	H	OH
4'-Methyl-isoscutellarein (12)	H	H	OH	H	OMe	OH
Isoscutellarein 7-O-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-glucoside (13)	H	H	O-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- glc	H	OH	OH
3'-Hydroxy-isoscutellarein-7-O-[6'''-O-acetyl]- β -D-glucoside (14)	H	H	O-[6'''-O-acetyl]- glc	OH	OH	OH
Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]- β -D-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucoside (15)	H	H	O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-glc	OH	H	OH
Isoscutellarein 7-O- β -D-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-[6''-	H	H	O-[6''-O-acetyl]-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-glc	OH	H	OH

O-acetyl]- β -D-glucoside (16)						
Isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl]- β -D-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-[6''-O-acetyl]- β -D-glucoside (17)	H	H	O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-[6''-O-acetyl]-glc	OH	H	OH
Isoscutellarein 8-O-(6''-trans- <i>p</i> -coumaroyl)- β -D-glucoside (18)	H	H	OH	O-(6''-trans- <i>p</i> -coumaroyl)-glc	H	OH
4'-Methyl-isoscutellarein 7-O- β -D-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucoside (19)	H	H	O-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-glc	OH	H	OCH ₃
4'-Methyl-isoscutellarein 7-O- β -D-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-[6''-O-acetyl]- β -D-glucoside (20)	H	H	O-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-[6''-O-acetyl]-glc	OH	H	OCH ₃
4'-Methyl-isoscutellarein 7-O- β -D-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucoside (21)	H	H	O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-glc	OH	H	OCH ₃
4'-Methyl-isoscutellarein 7-O-[2''-O-acetyl]- β -D-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucoside (22)	H	H	O-[2''-O-acetyl]-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-glc	OH	H	OCH ₃
4'-Methyl-isoscutellarein 7-O- β -D-[4'''-O-acetyl]-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucoside (annuoside) (23)	H	H	O-[4'''-O-acetyl]-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-glc	OH	H	OCH ₃

4'-Methyl- isoscuteallarein 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	OCH ₃
Isostachyflaside (25)	H	H	OH	OH	H	O- mannosyl- (1→2)-glc
Acetyl- isostachyflaside (26)	H	H	OH	OH	H	O-[acetyl]- mannosyl- (1→2)-glc
di-acetyl- isostachyflaside (27)	H	H	OH	OH	H	O- [diacetyl- mannosyl]- (1→2)-glc
Spectabiflaside (28)	H	H	O-mannosyl- (1→2)- glc	OH	OCH ₃	OH
Scuteallarein (29)	H	OH	OH	H	H	OH
Scuteallarein 7-O-β-D- glucoside[5,6,4'- trihydroxyflavone-7- O-β-D-glucoside] (30)	H	OH	O-glc	H	H	OH
Scuteallarein 7-O-β-D- mannosyl- (1→2)-β- D-glucoside (stachyflaside) (31)	H	OH	O-mannosyl- (1→2)- glc	H	H	OH
7-O-β-D- glucopyranosyl-5,6- dihydroxy-4'- methoxyflavone (Stachannin A) (32)	H	OH	O-glc	H	H	OCH ₃
4'-Methoxy- scuteallarein 7-[O-β-D- mannosyl- (1→2)-β- D-glucoside	H	OH	O-mannosyl- (1→2)- glc	H	H	OCH ₃

(Stachannoside B) (33)						
Luteolin (34)	H	H	OH	H	OH	OH
Luteolin 7-methyl ether (35)	H	H	OCH ₃	H	OH	OH
Luteolin 7-O-β-D- glucuronide (36)	H	H	O-glcA	H	OH	OH
Luteolin 7-O-β-D- glucoside (37)	H	H	O-glc	H	OH	OH
Luteolin 6-C- glucoside (isoorientin) (38)	H	-C- glc	OH	H	OH	OH
Luteolin 7-O-[6'''-O- acetyl]-allosyl-(1→2)- glucoside (39)	H	H	O-[6'''-O-acetyl]- allosyl-(1→2)-glc	H	OH	OH
6,8 di-C-β-D- glucopyranosyl luteolin (Lucenin-2) (40)	H	C- glc	OH	C-glc	OH	OH
3',4'-Dimethyl- luteolin-7-O-β-D- glucoside (41)	H	H	O-glc	H	OCH ₃	OCH ₃
Chrysoeriol (42)	H	H	OH	H	OCH ₃	OH
Chrysoeriol 7-O-β-D- glucoside (43)	H	H	O-glc	H	OCH ₃	OH
Chrysoeriol 7-O-[6'''- O-acetyl]-β-D-allosyl- (1→2)-glucoside (Stachyspinoside) (44)	H	H	O-[6'''-O-acetyl]- allosyl-(1→2)-glc	H	OCH ₃	OH
Chrysoeriol 7-O-[6''- O-acetyl]-β-D-allosyl- (1→2)-glucoside (Isostachyspinoside) (45)	H	H	O-[6''-O-acetyl]- allosyl-(1→2)-glc	H	OCH ₃	OH

Chrysoeriol 7-(3''-E- <i>p</i> -coumaroyl)- β -D-glucoside (46)	H	H	O-(3''-E- <i>p</i> -coumaroyl)-glc	H	OCH ₃	OH
Chrysoeriol 7-(6''-E- <i>p</i> -coumaroyl)- β -D-glucoside (47)	H	H	O-(6''-E- <i>p</i> -coumaroyl)-glc	H	OCH ₃	OH
Hypolaetin (48)	H	H	OH	OH	OH	OH
Hypolaetin-7-O-glucoside (49)	H	H	O-glc	OH	OH	OH
Hypolaetin-7-O-glucuronide (49a)	H	H	O-glcA	OH	OH	OH
Hypolaetin 7-O-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-glucoside (50)	H	H	O-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-glc	OH	OH	OH
Hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]- β -D-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucoside (51)	H	H	O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- glc	OH	OH	OH
Hypolaetin 7-O-[6''-O-acetyl]-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)glucoside (52)	H	H	O-[6''-O-acetyl]-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- glc	OH	OH	OH
Hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (53)	H	H	O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-[6''-O-acetyl]-glc	OH	OH	OH
Hypolaetin 7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-[3''-O-acetyl]-glucoside (54)	H	H	O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-[3''-O-acetyl]-glc	OH	OH	OH
4'-Methyl-hypolaetin-7-O-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-glucoside (55)	H	H	O-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-glc	OH	OH	OCH ₃
4'-Methyl-hypolaetin-7-O-[6'''-O-acetyl]- β -D-allopyranosyl-	H	H	O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- glc	OH	OH	OCH ₃

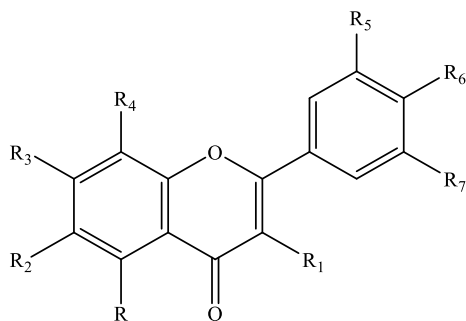
(1→2)-β-D-glucopyranoside (56)						
4'-Methyl-hypolaetin-7-O-[6''-O-acetyl]-β-D-allopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (57)	H	H	O-[6''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)- glc	OH	OH	OCH ₃
4'-Methyl-hypolaetin-7-O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)-[6''-O-acetyl]-glucoside (58)	H	H	O-[6'''-O-acetyl]-allosyl-(1→2)- [6''-O-acetyl]-glc	OH	OH	OCH ₃
R₇=OH						
Selgin 7-O-glucoside (59)	H	H	O-glc	H	OCH ₃	OH
R₇=OCH₃						
Tricin 7-O-glucuronide (60)	H	H	O-glcA	H	OCH ₃	OH
Tricin 7-O-glucoside (61)	H	H	O-glc	H	OCH ₃	OH
Tricetin 3',4',5'-trimethyl-7-O-glucoside (62)	H	H	O-glc	H	OCH ₃	OCH ₃
R₇=H, R₈=O-glcA-glc (2→1)						
Palustrin (63)	H	OH	OCH ₃	H	H	H
R₇=H, R₈=O-glcA						
Palustrinoside (64)	H	OH	OCH ₃	H	H	H
glc: γλυκόζη, glcA: γλυκουρονίδιο.						

Πίνακας Α.4.3: Πολυμεθυλιωμένα Φλαβονοειδή στο γένος <i>Stachys</i> L.		
Φυτικό είδος/ Μέρος του φυτού	Συστατικά	Βιβλιογραφία
Subgenus Stachys		
Section Ambleia		
<i>S. aegyptiaca</i> Pers. Υπέργεια τμήματα	Xanthomicrol (69), Sideritiflavone (70), 5-Hydroxy-6,7,8,3',4'-pentamethoxyflavone (75),	El-Ansari et al., 1991

	5,4'-Dihydroxy - 6,7,8,3'-tetramethoxyflavone (76), 5,3',4'-Trihydroxy-3,6,7,8-tetramethoxyflavone (82), Calycopterin (83), Chrysosplenetin (84), 5-Hydroxy-3,6,7,8,4'- pentamethoxyflavone (88), 5,4'-Dihydroxy -3,6,7,8,3'-pentamethoxyflavone (89)	
	5,7,3'-Trihydroxy-6,4'-dimethoxyflavone (67), 5,7,3'-Trihydroxy-6,8,4'-trimethoxyflavone (68)	El-Desoky et al., 2007
	Xanthomicrol (69), Eupatilin-7-methyl ether (73), Calycopterin (83), 5-Hydroxy-3,6,7,4'-tetramethoxy flavone (85), 5,8-Dihydroxy-3,6,7,4'-tetramethoxy flavone (86), 5-Hydroxy-auranetin (88), 4'-Hydroxy-3,5,7,3'-tetramethoxy flavone (90)	Hegazy et al., 2017
<i>S. schtschegleevii</i> Sosn. ex Grossh. Μίσχοι	Cirsimaritin (66), Xanthomicrol (69)	Nazemiyeh et al., 2006
Section Aucheriana		
<i>S. glutinosa</i> L.	Xanthomicrol (69), Sideritiflavone (70), 8-Methoxycirsilineol (71), Eupatilin (72a)	Ruii et al., 2015

<i>Stachys pilifera</i> Benth. Υπέργεια τμήματα	Velutin (Luteolin 7,3'-dimethyl ether) (65), Penduletin (81), Cirsimaritin (66), 7,3',4'- tri-O-methyluteolin ή 5-Hydroxy-3',4',7- trimethoxyflavone (δεν προσδιορίζεται) Pachypodol (80), 5-Hydroxy-3',4',6,7-tetramethoxyflavone (δεν προσδιορίζεται)	Khademian et al., 2021
Section Candida		
<i>S. candida</i> Bory & Chaubard Υπέργεια τμήματα	Xanthomicrol (69), Calycopterin (83)	Skaltsa et al., 2000; Michailidou et al., 2021
<i>S. chrysanth</i> Boiss. and Heldr Υπέργεια τμήματα	Xanthomicrol (69), Calycopterin (83)	Skaltsa et al., 2000
Section Swainsoniana		
<i>S. swainsonii</i> Benth. subsp. <i>swainsonii</i> Υπέργεια τμήματα	Eupatorin (72), Penduletin (81), 5- Hydroxyauranetin (88)	Skaltsa et al., 2007
<i>S. swainsonii</i> subsp. <i>argolica</i> (Boiss.) Phitos and Damboldt Υπέργεια τμήματα	Xanthomicrol (69), Eupatorin (72), Salvigenin (74)	Skaltsa et al., 2007
<i>S. swainsonii</i> subsp. <i>melangavica</i> D. Persson Υπέργεια τμήματα	Eupatorin (72), 5-Hydroxyauranetin (88)	Skaltsa et al., 2007
<i>S. swainsonii</i> subsp. <i>scyronica</i> (Boiss.)	Eupatorin (72), Penduletin (81), 5- Hydroxyauranetin (88)	Skaltsa et al., 2007

Phitos and Damboldt Υπέργεια τμήματα		
<i>S. ionica</i> Halácsy Υπέργεια τμήματα	Xanthomicrol (69), Salvigenin (74), Chrysosplenetin (84), 5-Hydroxy-3,6,7,4'-tetramethoxyflavone (85), Casticin (87)	Meremeti et al., 2004
<i>S. lavandulifolia</i> Vahl. Υπέργεια τμήματα	Velutin (Luteolin 7,3'-dimethyl ether) (65), Viscosine (5,7,4'-trihydroxy-3,6-dimethoxyflavone (78), Kumatakenin (Kaempferol 3,7-dimethyl ether) (79), Pachypodol (Quercetin 3,7,3'-trimethyl ether) (80), Penduletin (81), Chrysosplenetin (84),	Delnavazi et al., 2018
Subgenus <i>Betonica</i>		
Section <i>Betonica</i>		
<i>S. officinalis</i> (L.) Trevis = (<i>Betonica officinalis</i> L.)	5,4'-Dihydroxy-7,3',5'-trimethoxyflavone (77)	Meremeti et al., 2004



Πίνακας Α.4.4: Δομές πολυμεθυλιωμένων φλαβονοειδών

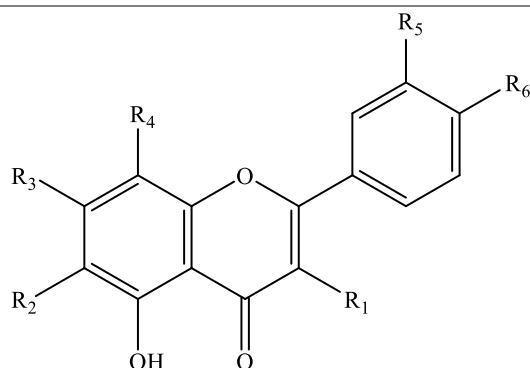
R=OH							
Όνομα	R₁	R₂	R₃	R₄	R₅	R₆	R₇
Velutin (luteolin 7,3'-dimethyl ether) (65)	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	OH	H
Cirsimaritin (66)	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	OH	H
5,7,3'-Trihydroxy-6,4'-dimethoxyflavone (67)	H	OCH ₃	OH	H	OH	OCH ₃	H
5,7,3'-Trihydroxy-6,8,4'-trimethoxyflavone (68)	H	H	OH	OCH ₃	OH	OCH ₃	H
Xanthomicrol (69)	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	OH	H
Sideritiflavone (70)	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OH	OH	H
8-Methoxycirsilineol (71)	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OH	H
Eupatorin (72)	H	OCH ₃	OCH ₃	H	OH	OCH ₃	H
Eupatilin (72a)	H	OCH ₃	OH	H	OCH ₃	OCH ₃	H
Eupatilin-7-methyl ether (73)	H	OCH ₃	OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	H
Salvigenin (74)	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	OCH ₃	H
5-Hydroxy-6,7,8,3',4'-pentamethoxyflavone (75)	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H
5, 4'-Dihydroxy - 6,7,8,3'-tetramethoxyflavone (76)	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OH	H
5, 4'-Dihydroxy-7,3',5'-trimethoxyflavone (77)	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	OH	OCH ₃
Viscosine (5,7,4'-trihydroxy-3,6-dimethoxyflavone) (78)	OCH ₃	OCH ₃	OH	H	H	OH	H
Kumatakenin (kaempferol 3,7-dimethyl ether) (79)	OCH ₃	H	OCH ₃	H	H	OH	H

Pachypodol (quercetin 3,7,3'-trimethyl ether) (80)	OCH ₃	H	OCH ₃	H	OCH ₃	OH	H
Penduletin (81)	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	H	OH	H
5,3',4'-Trihydroxy- 3,6,7,8- tetramethoxyflavone (82)	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OH	OH	H
Calycopterin (83)	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	OH	H
Chrysosplenetin (84)	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	OCH ₃	OH	H
5-Hydroxy-3,6,7,4'- tetramethoxyflavone (85)	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	H	OCH ₃	H
5,8-Dihydroxy-3,6,7,4'- tetramethoxyflavone (86)	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OH	H	OCH ₃	H
Casticin (87)	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	OH	OCH ₃	H
5-Hydroxy-3,6,7,8,4'- pentamethoxyflavone (5- hydroxyauranetin) (88)	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	OCH ₃	H
5,4'-Dihydroxy - 3,6,7,8,3'- pentamethoxyflavone (89)	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OH	H
R=OCH ₃							
4'-Hydroxy- 3,5,7,3'- tetramethoxyflavone (90)	OCH ₃	H	OCH ₃	H	OCH ₃	OH	H

Πίνακας Α.4.5: Φλαβονόλες στο γένος *Stachys*

Φυτικό είδος/ Μέρος του φυτού	Συστατικά	Μέρος του φυτού Βιβλιογραφία
Subgenus <i>Stachys</i>		
Section <i>Eriostomum</i>		
<i>S. cretica</i> subsp. <i>smyrnaea</i> Rech. f. Υπέργεια τμήματα	Kaempferol (91)	Bahadori et al., 2019
<i>S. germanica</i> subsp. <i>heldreichii</i> (Boiss.) Hayek Υπέργεια τμήματα	Kaempferol (91), Quercetin (δεν προσδιορίζεται) Hyperoside (3-O-galactoside of quercetin) (δεν προσδιορίζεται)	Sarikurkcu et al., 2021

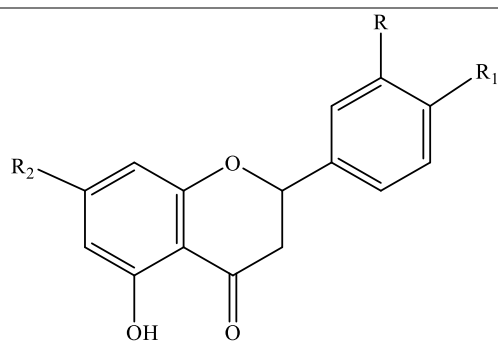
Section Olisia		
<i>S. tetragona</i> Boiss. & Hayek Υπέργεια τμήματα	Kaempferol (91)	Afouxenidi et al., 2018
Section Swainsoniana		
<i>S. swainsonii</i> Benth. subsp. <i>swainsonii</i> Υπέργεια τμήματα	Isorhamnetin (92)	Kotsos et al., 2007
<i>S. swainsonii</i> subsp. <i>argolica</i> (Boiss.) Phitos and Damboldt Υπέργεια τμήματα	Isorhamnetin (92)	Kotsos et al., 2007
Section Stachys		
<i>S. palustris</i> L. Φύλλα	Quercetin-3-O-rutinoside (93), Isorhamnetin-3-O-rutinoside (94)	Marin et al., 2004



Πίνακας Α.4.6: Δομές φλαβονολών

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
Όνομα						
Kaempferol (91)	OH	H	OH	H	H	OH
Isorhamnetin (92)	OH	H	OH	H	OCH ₃	OH
Quercetin 3-O-rutinoside (93)	O-rut	H	OH	H	OH	OH
Isorhamnetin 3-O-rutinoside (94)	O-rut	H	OH	H	OCH ₃	OH
rut= ρουτινισίδης						

Πίνακας Α.4.7: Διυδροφλαβανόνες στο γένος <i>Stachys</i> L.		
Φυτικό είδος/ Μέρος του φυτού	Συστατικά	Βιβλιογραφία
Subgenus <i>Stachys</i>		
Section <i>Ambleia</i>		
<i>S. aegyptiaca</i> Pers. Υπέργεια τμήματα	Naringenin (96)	El-Ansari et al., 1995
Section <i>Eriostomum</i>		
<i>S. cretica</i> subsp. <i>smyrnaea</i> Rech. f. Υπέργεια τμήματα	Hesperidin (97)	Bahadori et al., 2019
<i>S. germanica</i> subsp. <i>heldreichii</i> (Boiss.) Hayek Υπέργεια τμήματα	Hesperidin (97), Eriodictyol (95)	Sarikurkcü et al., 2021
Section <i>Swainsoniana</i>		
<i>S. swainsonii</i> Benth. subsp. <i>swainsonii</i> Υπέργεια τμήματα	Eriodictyol (95)	Skaltsa et al., 2007
<i>S. swainsonii</i> subsp. <i>argolica</i> (Boiss.) Phitos and Damboldt Υπέργεια τμήματα	Eriodictyol (95)	Skaltsa et al., 2007
<i>S. swainsonii</i> subsp. <i>melangavica</i> D. Persson Υπέργεια τμήματα	Eriodictyol (95)	Skaltsa et al., 2007
<i>S. swainsonii</i> subsp. <i>scyronica</i> (Boiss.) Phitos and Damboldt Υπέργεια τμήματα	Eriodictyol (95)	Skaltsa et al., 2007

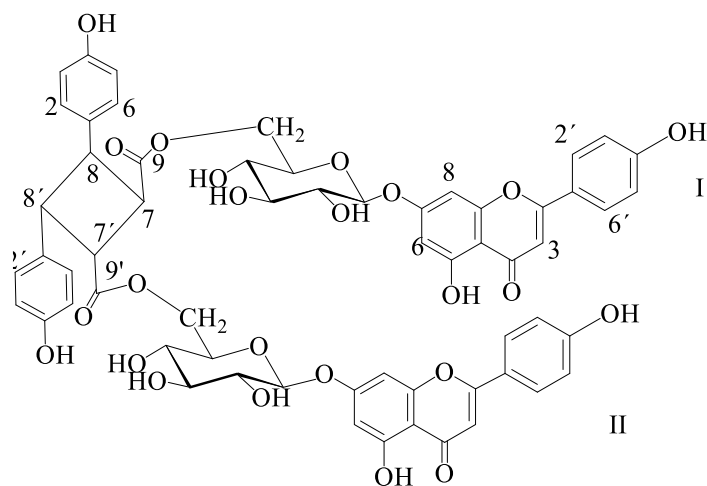


Πίνακας Α.4.8: Δομές Διυδροφλαβανονών

	R	R ₁	R ₂
Όνομα			
Eriodictyol (95)	OH	OH	OH
Naringenin (96)	H	OH	OH
Hesperidin (97)	OH	OCH ₃	O-rut
rut= ρουτινοσίδης			

Πίνακας Α.4.9: Διφλαβονοειδή στο γένος *Stachys* L.

Φυτικό είδος/ Μέρος του φυτού	Συστατικά	Βιβλιογραφία
Subgenus <i>Stachys</i>		
Section <i>Ambleia</i>		
<i>S. aegyptiaca</i> Pers. Υπέργεια τμήματα	Diapigenin-7-O-(6''-trans,6''-cis- <i>p,p'</i> -dihydroxy- μ-truxinyl) glucoside (stachysetin) (98)	El-Ansari et al., 1995
Section <i>Eriostomum</i>		
<i>S. lanata</i> Crantz. (= <i>S. germanica</i> L. subsp. <i>germanica</i>) Υπέργεια τμήματα	Stachysetin (98)	Murata et al., 2008
Section <i>Candida</i>		
<i>S. iva</i> Griseb. Υπέργεια τμήματα σε ανθοφορία	Stachysetin (98)	Πριτσάς, 2019; Pritsas et al., 2021



Πίνακας Α.4.10: Δομή Stachysetin

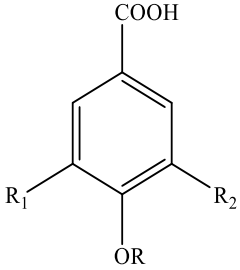
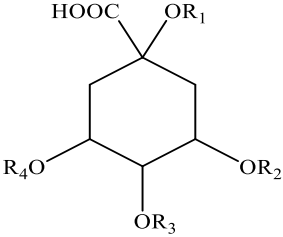
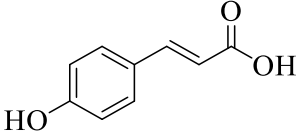
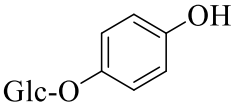
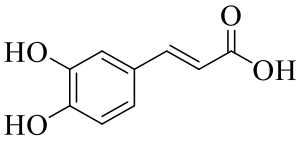
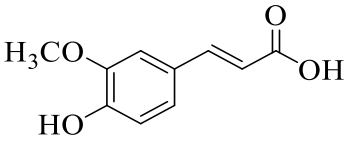
Πίνακας Α.4.11.: Φαινολικά παράγωγα στο γένος *Stachys* L.

Φυτικό είδος/ Μέρος του φυτού	Συστατικά	Βιβλιογραφία
Subgenus <i>Stachys</i>		
Section <i>Candida</i>		
<i>S. candida</i> Bory & Chaubard. Υπέργεια τμήματα	Chlorogenic acid (104)	Michailidou et al., 2021
<i>S. iva</i> Griseb. Ανθοφόρα υπέργεια τμήματα	Chlorogenic acid (104)	Πριτσάς, 2019; Pritsas et al., 2021
Section <i>Eriostomum</i>		
<i>S. cretica</i> subsp. <i>smyrnaea</i> Rech. f. Υπέργεια τμήματα	Chlorogenic acid (104)	Bahadori et al., 2019
<i>S. cretica</i> subsp. <i>vacillans</i> Rech. f. Υπέργεια τμήματα	Vanillic acid (100), Syringic acid (101), Chlorogenic acid (104)	Litvinenko and Aronova, 1968
<i>S. cretica</i> subsp. <i>mersinaea</i> (Boiss.) Rech. f. Υπέργεια τμήματα	Chlorogenic acid (104)	Bahadori et al., 2019

<i>S. lanata</i> Crantz. (= <i>S. germanica</i> L. subsp. <i>germanica</i>) Πίζες	Chlorogenic acid (104)	Murata et al., 2008
<i>S. tmolea</i> Boiss Υπέργεια τμήματα	4-Hydroxybenzoic acid (99), Chlorogenic acid (104)	Elfalleh et al., 2019
<i>S. thirkei</i> K. Koch Υπέργεια τμήματα	Chlorogenic acid (104)	Ertas and Yener, 2020
<i>S. germanica</i> L. subsp. <i>salviifolia</i> (Ten.) Gams. Υπέργεια τμήματα	Arbutin (108)	Venditti et al., 2013b
<i>S. germanica</i> subsp. <i>heldreichii</i> (Boiss.) Hayek Υπέργεια τμήματα	Chlorogenic acid (104), Vanillic acid (100), Syringic acid (101), Caffeic acid (109), Gallic acid (102), Ferulic acid (110), 4- Hydroxybenzoic acid (99), <i>p</i> -Coumaric acid (107) [LC-MS]	Sarikurkcü et al., 2021
Section Olisia		
<i>S. atherocalyx</i> C. Koch.	Neochlorogenic acid (106), <i>p</i> -Coumaric acid (107), Caffeic acid (109)	Litvinenko, 1973
<i>S. recta</i> L. Υπέργεια τμήματα	1-Caffeoylquinic acid (103), Chlorogenic acid (104), 4-Caffeoylquinic acid (105)	Karioti et al., 2010
Section Stachys		
<i>S. palustris</i> L.	1-Caffeoylquinic acid (103), Chlorogenic acid (104), 4-Caffeoylquinic acid (105), Caffeic acid (109)	Zinchenko, 1973
	Cryptochlorogenic acid (105), Neochlorogenic acid (106)	Kartsev et al., 1994
Section Zietenia		

S. lavandulifolia Vahl. Υπέργεια τμήματα	Chlorogenic acid (104)	Akbari-Ahangar and Delnavazi, 2020
Subgenus <i>Betonica</i>		
Section <i>Betonica</i>		
S. officinalis L. (= <i>Betonica</i> <i>officinalis</i> L.) Φύλλα	Chlorogenic acid (104)	Šliumpaite et al., 2013

Πίνακας Α.4.12: Δομές φαινολικών παραγώγων

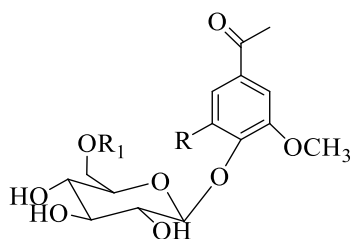
	4-Hydroxybenzoic acid R=H, R ₁ =H, R ₂ =H (99)
	Vanillic acid R=H, R ₁ =H, R ₂ =OCH ₃ (100)
	Syringic acid R=H, R ₁ =OCH ₃ , R ₂ =OCH ₃ (101)
	Gallic acid R=OH, R ₁ =OH, R ₂ =OH (102)
	1-Caffeoylquinic acid R ₁ =caffeoyl-, R ₂ =R ₃ =R ₄ =H (103)
	3-Caffeoylquinic acid (Chlorogenic acid) R ₁ =H, R ₂ =caffeoyl-, R ₃ =R ₄ =H (104)
	4-Caffeoylquinic acid (cryptochlorogenic acid) R ₁ =R ₂ =H, R ₃ =caffeoyl-, R ₄ =H (105)
	5-Caffeoylquinic acid (neochlorogenic acid) R ₁ =R ₂ =R ₃ =H, R ₄ =caffeoyl-, (106)
	<i>p</i> -Coumaric acid (107)
	
	Arbutin (108)
	Caffeic acid (109)
	Ferulic acid (110)

Πίνακας Α.4.13: Ακετοφαινόνες στο γένος *Stachys* L.

Φυτικό είδος/ Μέρος του φυτού	Συστατικά	Βιβλιογραφία
Subgenus <i>Stachys</i>		

Section Eriostomum		
<i>S. lanata</i> Crantz. (= <i>S. germanica</i> L. subsp. <i>germanica</i>) Πίζες	Androsin (111), Glucoacetosyringone (113), Neolloydosin (112)	Murata et al., 2008

Πίνακας A.4.14: Δομές Ακετοφαινονών



Androsin R=R₁=H (**111**)

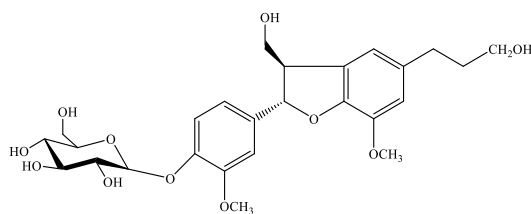
Neolloydosin R=H, R₁=Xyl (**112**)

Glucoacetosyringone R=OCH₃, R₁= H (**113**)

Πίνακας A.4.15: Λιγνάνια στο γένος *Stachys* L.

Φυτικό είδος/ Μέρος του φυτού	Συστατικά	Βιβλιογραφία
Subgenus <i>Stachys</i>		
Section <i>Olisia</i>		
<i>S. tetragona</i> Boiss. & Heldr. Υπέργεια τμήματα	(7S-8R)-Urolignoside (114)	Afouxenidi et al., 2018

Πίνακας A.4.16: Δομή Λιγνανίων (7S-8R)-Urolignoside (**114**)

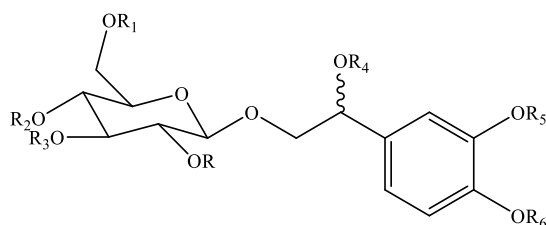


Πίνακας Α.4.17: Φαινυλαιθανοειδείς γλυκοσίδες στο γένος *Stachys* L.

Φυτικό είδος/ Μέρος του φυτού	Συστατικά	Βιβλιογραφία
Subgenus Stachys		
Section Ambleia		
<i>S. schtschegleevii</i> Sosn. ex Grossh. Μίσχοι	Acteoside (118), Betunyoside F (128)	Nazemiyeh et al., 2006
Section Candida		
<i>S. candida</i> Bory & Chaubard Υπέργεια τμήματα	Acteoside (118)	Michailidou et al., 2021
<i>S. iva</i> Griseb. Ανθοφόρα υπέργεια τμήματα	Acteoside (118), Leucosceptoside A (131), Lavandulifolioside (129)	Πριτσάς, 2019; Pritsas et al., 2021
Section Eriostomum		
<i>S. byzantina</i> K. Koch Υπέργεια τμήματα	Verbascoside (118), 2'-O-Arabinosyl verbascoside (122), Aeschynanthoside C (133)	Asnaashari et al., 2010
<i>S. cretica</i> L. subsp. <i>vacillans</i> Rech. f. Υπέργεια τμήματα	Verbascoside (118)	Kirkan, 2019
<i>S. germanica</i> L. subsp. <i>salviifolia</i> (Zen.) Gams Υπέργεια τμήματα	Verbascoside (118)	Venditti et al., 2013b
<i>S. lanata</i> Crantz (= <i>S. germanica</i> L. subsp. <i>germanica</i>) Υπέργεια τμήματα/ Ρίζες	Leonoside B (134), Martynoside (135)	Murata et al., 2008
	Rhodioloside (115), Verbascoside (116), Verbascoside (118), Isoacteoside (119), Darendoside B (120), Campneoside II (121), 2-Phenylethyl-D-xylopyranosyl-(1→6)-D-glucopyranoside (117), Campneoside I (136)	Murata et al., 2008
Section Olisia		
<i>S. recta</i> L. Υπέργεια τμήματα	Acteoside (118), Isoacteoside (119), β-OH-Acteoside (121), Betunyoside E (127), Campneoside I (136),	Karioti et al., 2010

	Forsythoside B (137), β-OH-Forsythoside B methyl ether (138)	
<i>S. tetragona</i> Boiss. & Heldr. Υπέργεια τμήματα	Acteoside (118), Betonioside F (128), Leucosceptoside A (131), Stachysoside D (134), Forsythoside B (137), Lamiophloside A (141)	Afouxenidi et al., 2018
Section Stachys		
<i>S. affinis</i> Bunge (= <i>S. sieboldii</i> Miq.) Κόνδυλοι/ Υπέργεια τμήματα	Acteoside (118), Leucosceptoside A (131), Martynoside (135)	Venditti et al., 2017
	Acteoside (118)	Gao et al., 2021
	Stachysosides A (129), B (139), C (140)	Nishimura et al., 1991
<i>S. riederi</i> Cham. Ολόκληρο το φυτό	Acteoside (118), Campneoside II (121), Lavandulifolioside (129), Leonoside A (139)	Ikedo et al., 1994
Section Zietenia		
<i>S. lavandulifolia</i> Vahl Υπέργεια τμήματα	Acteoside (118), Lavandulifolioside (129)	Başaran and Çalış, 1988
	Verbascoside (118), Lavandulifolioside A (129), Lavandulifolioside B (130), Leucosceptoside A (131)	Delazar et al., 2011
	Acteoside (118)	Tundis et al., 2015
Subgenus <i>Betonica</i>		
Section <i>Betonica</i>		
<i>S. macrantha</i> (C. Koch.) Stearn (= <i>Betonica grandiflora</i> Willd.) Υπέργεια τμήματα	Verbascoside (118), Leucosceptoside A (131), Martynoside (135), Lavandulifolioside (129)	Çalis et al., 1992
<i>S. officinalis</i> (L.) Trevis = (<i>Betonica officinalis</i> L.) Υπέργεια τμήματα	Acteoside (118), Acteoside isomer (isoacteoside) (119), Campneoside II (121), Betonyosides A-F (123–128), Leucosceptoside B (132), Forsythoside B (137)	Miyase et al., 1996
<i>S. alopecuroides</i> (L.) Benth subsp. <i>divulsa</i> (Ten.) Grande	Verbascoside (118)	Venditti et al., 2013a

Ανθοφόρα υπέργεια τμήματα		
Former <i>Stachys</i> species		
<i>S. parviflora</i> Benth. (= <i>Phlomidoschema</i> <i>parviflorum</i> (Benth.) Vved.) Ολόκληρο το φυτό	Parvifloroside A (142), Parvifloroside B (143)	Ahmad et al., 2006



Πίνακας Α.4.18: Δομές φαινυλαιθανοειδών γλυκοσιδών

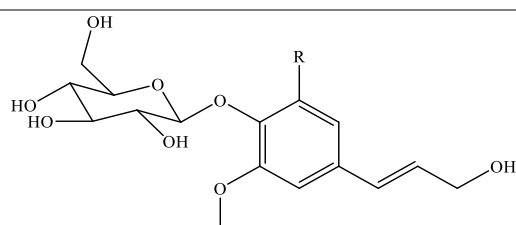
Όνομα	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R
Rhodiolide (Salidroside) (115)	H	H	H	H	H	OH	H
Verbaside (decaffeoyl-acteoside) (116)	H	H	Rha	H	OH	OH	H
2-Phenylethyl-D-xylopyranosyl-(1→6)-D-glucopyranoside (117)	Xyl	H	H	H	H	H	H
Acteoside (Verbascoside) (118)	H	Caf	Rha	H	OH	OH	H
Isoacteoside (119)	Caf	H	Rha	H	OH	OH	H
Darendoside B (deacyl-martynoside) (120)	H	H	Rha	H	OH	OCH ₃	H
β-OH-Acteoside (Campneoside II) (121)	H	Caf	Rha	OH	OH	OH	H
2'-O-Arabinosyl verbascoside (122)	H	Caf	Rha	H	OH	OH	Ara
Betonyoside A (123)	H	Fer	Rha	OH	OH	OH	H
Betonyoside B/C (isomers) (124/125)	Fer	H	Rha	OH	OH	OH	H
Betonyoside D (126)	Api	Cis-fer	Rha	H	OH	OCH ₃	H
Betonyoside E (127)	Api	Fer	Rha	OH	OH	OH	H
Betonyoside F (128)	H	Caf	Rha-Api	H	OH	OH	H
Lavandulifolioside A (Stachyoside A) (129)	H	Caf	Rha-Ara	H	OH	OH	H
Lavandulifolioside B (130)	H	4'-methyl-Fer	Rha-Ara	H	OCH ₃	OH	H
Leucosceptoside A (131)	H	Fer	Rha	H	OH	OH	H
Leucosceptoside B (132)	Api	Fer	Rha	H	OH	OCH ₃	H
Aeschynanthoside C (133)	H	Fer	Xyl	H	OH	OCH ₃	H
Leonoside B (Stachyoside D) (134)	H	Fer	Rha-Ara	H	OH	OCH ₃	H
Martynoside (135)	H	Fer	Rha	H	OH	OCH ₃	H
Campneoside I (136)	H	Caf	Rha	OCH ₃	OH	OH	H

Forsythoside B (137)	Api	Caf	Rha	H	OH	OH	H
β-OH-Forsythoside B methyl ether (138)	Api	Caf	Rha	OCH ₃	OH	OH	H
Leonoside A (Stachysoside B) (139)	H	Fer	Rha-Ara	H	OH	OH	H
* Stachysoside C (140)	H	Fer	Rha-Ara	H	OH	OH	H
Lamiophloside A (141)	Api	Fer	Rha	H	OCH ₃	OH	H
Parvifloroside A (142)	H	Caf	H	H	OH	OH	Rha
Parvifloroside B (143)	Caf	H	H	H	OH	OH	Rha

Caf: Καφεϊκό οξύ, Fer: Φερουλικό οξύ, Api: Απιοςίδης, Rha: Ραμνοσίδης, Ara: Αραβινοσίτης, Xyl: Ξυλοζίτης,
*: ίσως συνώνυμο με Leonoside B.

Πίνακας A.4.19: Φαινυλοπροπανοειδείς γλυκοσίδες στο γένος <i>Stachys</i> L.		
Φυτικό είδος/ Μέρος του φυτού	Συστατικά	Βιβλιογραφία
Subgenus Stachys		
Section Eriostomum		
<i>S. lanata</i> Crantz. (= <i>S. germanica</i> L. subsp. <i>germanica</i>) Ρίζες	Coniferin (144), Syringin (145)	Murata et al., 2008

Πίνακας A.4.20: Δομές φαινυλοπροπανοειδών γλυκοσίδων



Coniferin R=H (**144**)

Syringin R= OCH₃ (**145**)

Πίνακας Α.4.21: Ιριδοειδή στο γένος *Stachys* L.

Φυτικό είδος/ Μέρος του φυτού	Συστατικά	Βιβλιογραφία
Subgenus <i>Stachys</i>		
Section <i>Ambleia</i>		
<i>S. inflata</i> Beth.	Ajugol (146), Ajugoside (147)	Komissarenko et al., 1979
Section <i>Aucheriana</i>		
<i>S. glutinosa</i> L. Υπέργεια τμήματα	Harpagide (148), Acetylharpagide (150), Monomelittoside (165), Melittoside (166), Allobetonicoside (161), 5-Allosyloxy-aucubin (167)	Serrilli et al., 2006
Section <i>Campanistrum</i>		
<i>S. ocymastrum</i> (L.) Briq. (= <i>S. hirta</i> L.) Φύλλα	6β-Acetoxyipolamiide (172), 6β-Hydroxyipolamiide (173), Ipolamiide (174), Ipolamiidoside (175), Lamiide (176)	Iannuzzi et al., 2019
Section <i>Candida</i>		
<i>S. iva</i> Griseb. Ανθοφόρα υπέργεια τμήματα	Harpagide (148), 8-Acetylharpagide (150), 8-Epi-loganic acid (157), Gardoside (160), 8-Epi-loganin (159), Monomelittoside (165), Melittoside (166)	Πριτσάς, 2019; Pritsas et al., 2021
Section <i>Corsica</i>		
<i>S. corsica</i> Pers.	Harpagide (148), Acetylharpagide (150)	Serrilli et al., 2005
Section <i>Eriostomum</i>		
<i>S. alpina</i> L. Μίσχοι, Φύλλα	Ajugoside (147), Harpagide (148), Acetylharpagide (150),	Háznagy-Radnai et al., 2006

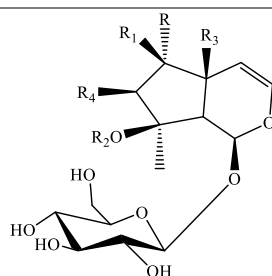
	Harpagoside (154), Aucubin (164), Catalpol (163)	
<i>S. balansae</i> Boiss. & Kotschy	Ajugol (146), Ajugoside (147)	Derkach et al., 1987
<i>S. byzantina</i> K. Koch. Υπέργεια τμήματα	Ajugoside (147), Harpagide (148), Acetylharpagide (150), Harpagoside (154), Catalpol (163), Aucubin (164)	Háznagy-Radnai et al., 2006
<i>S. germanica</i> L. Φύλλα	Harpagide (148)	Derkach et al., 1987
	Ajugoside (147), Harpagide (148), Acetylharpagide (150), Harpagoside (154), Aucubin (164), Catalpol (163)	Háznagy-Radnai et al., 2006
<i>S. germanica</i> L. subsp. <i>salviifolia</i> (Zen.) Gams Ανθοφόρα υπέργεια τμήματα/ Υπέργεια τμήματα	Harpagide (148)	Venditti et al., 2014
	Ajugol (146), Harpagide (148), 7-Hydroxyharpagide (149), 5-Allosyloxy-aucubin (167)	Venditti et al., 2013b
<i>S. lanata</i> Crantz. (= <i>S. germanica</i> L. subsp. <i>germanica</i>) Ρίζες/ Υπέργεια τμήματα	Stachysosides E (168), G (170), H (171)	Murata et al., 2008
	Stachysosides E (168), F (169)	Murata et al., 2008
<i>S. spectabilis</i> Choisy ex DC.	Ajugol (146), Ajugoside (147), Harpagide (148)	Derkach et al., 1987
<i>S. tymphaea</i> Hausskn. (= <i>S.</i> <i>germanica</i> subsp. <i>tymphaea</i> (Hausskn.) R. Bhattacharjee) Υπέργεια τμήματα	Harpagide (148)	Venditti et al., 2014

Section Olisia		
<i>S. angustifolia</i> M. Bieb.	Ajugoside (147), Acetylharpagide (150), Harpagide (148), Melittoside (166)	Lenherr et al., 1984b
<i>S. annua</i> (L.) L.	Ajugoside (147), Acetylharpagide (150), Melittoside (166)	Lenherr et al., 1984b
<i>S. atherocalyx</i> C. Koch	Ajugol (146), Harpagide (148), Acetylharpagide (150), Melittoside (166)	Lenherr et al., 1984b; Derkach et al., 1987
<i>S. beckeana</i> Dörfner & Hayek	Harpagide (148), Ajugol (146), Acetylharpagide (150), Melittoside (166)	Lenherr et al., 1984b
<i>S. iberica</i> M. Bieb.	Ajugol (146), Ajugoside (147), Harpagide (148), Acetylharpagide (150)	Komissarenko et al., 1979
<i>S. recta</i> L. Φύλλα/ Υπέργεια τμήματα	Ajugol (146), Harpagide (148), Acetylharpagide (150), Melittoside(166)	Lenherr et al., 1984b
	8-Acetylharpagide (150), Melittoside	Karioti et al., 2010
	Ajugoside (147), Harpagide (148), Acetylharpagide (150), Harpagoside (154), Catalpol (163), Aucubin (164)	Háznagy-Radnai et al., 2006
<i>S. baldaccii</i> (Maly) Hand-Mazz (= <i>S. recta</i> L. subsp. <i>baldaccii</i> (K. Maly) Hayek)	Ajugol (146), Ajugoside (147), Harpagide (148), Acetylharpagide (150), Melittoside (166)	Lenherr et al., 1984b
<i>S. subcrenata</i> Vis. (= <i>S. recta</i> subsp. <i>subcrenata</i>)	Ajugol (146), Harpagide (148), Acetylharpagide (150), Melittoside (166)	Lenherr et al., 1984b

<i>S. labiosa</i> Bertol. (= <i>S. recta</i> subsp. <i>labiosa</i> (Bertol.) Briq.) Φύλλα	Ajugol (146), Harpagide (148), Acetylharpagide (150), Melittoside (166)	Lenherr et al., 1984b
<i>S. leucoglossa</i> Griseb.	Ajugol (146), Harpagide (148), Acetylharpagide (150), Melittoside (166)	Lenherr et al., 1984b
<i>S. spinosa</i> L. Υπέργεια τμήματα	Ajugol (146), Harpagide (148), 7-O-Acetyl-8- <i>epi</i> -loganic acid (158)	Kotsos et al., 2001
<i>S. tetragona</i> Boiss. & Hayek Υπέργεια τμήματα	Ajugol (146), Ajugoside (147), Harpagide (148), Acetylharpagide (150), Melittoside (166)	Lenherr et al., 1984b
	8-Acetyl-harpagide (150), 5-O-Allopyranosyl-monomelittoside (167)	Afouxenidi et al., 2018
Section Swainsoniana		
<i>S. anisochila</i> Vis. & Pancic Φύλλα	Acetylharpagide (150), Melittoside (166)	Lenherr et al., 1984b
<i>S. mentifolia</i> Vis. (= <i>S. grandiflora</i> Host.) Υπέργεια τμήματα	Ajugol (146), Harpagide (148), Acetylharpagide (150), Melittoside (166)	Lenherr et al., 1984b
	Ajugoside (147) Harpagide (148), Acetylharpagide (150), Harpagoside (154), Catalpol (163), Aucubin (164)	Háznagy-Radnai et al., 2006
<i>S. ionica</i> Halácsy	8- <i>epi</i> -loganic acid (157), Gardoside (160)	Meremeti et al., 2004
Section Stachys		
<i>S. affinis</i> Bunge (= <i>S. sieboldii</i> Miq.) Κόνδυλοι/	Ajugoside (147) Harpagide (148), Acetylharpagide (150), Harpagoside (154), Catalpol (163), Aucubin (164)	Venditti et al., 2017

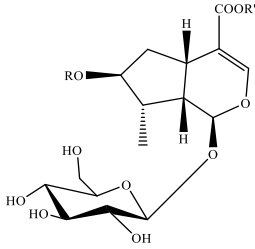
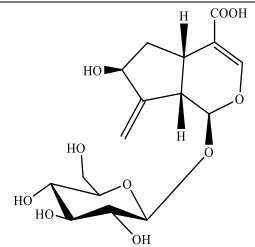
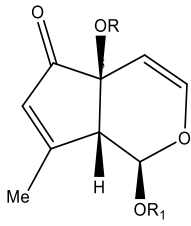
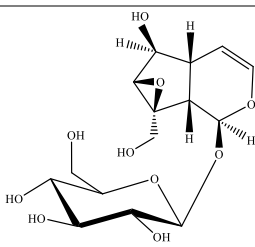
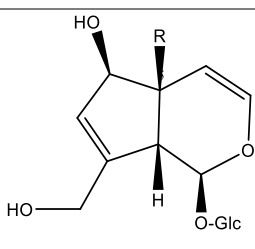
Υπέργεια τμήματα	Harpagide (148), Acetylharpagide (150)	Gao et al., 2021
<i>S. palustris</i> L. Υπέργεια τμήματα	Ajugoside (147), Harpagide (148), Acetylharpagide (150), Harpagoside (154), Catalpol (163), Aucubin (164)	Háznagy-Radnai et al., 2006
<i>S. sylvatica</i> L. Υπέργεια τμήματα	Ajugoside (147), Harpagide (148), Acetylharpagide (150), Harpagoside (154), Catalpol (163), Aucubin (164)	Háznagy-Radnai et al., 2006
Section Zietenia		
<i>S. lavandulifolia</i> Vahl.	Ajugol (146), Ajugoside (147)	Derkach et al., 1987
Υπέργεια τμήματα	Melittoside (166), Monomelittoside (165), 5-O-Allopyranosyl-monomelittoside (167)	Delazar et al., 2011
Subgenus Betonica		
Section Betonica		
<i>S. alopecuros</i> (L.) Benth. Ανθοφόρα υπέργεια τμήματα	Harpagide (148), Acetylharpagide (150), 40-O-β-D-galactopyranosyl-teuhircoside (162)	Venditti et al., 2013a
<i>S. foliosa</i> Regel. (= <i>S. betoniciflora</i> Rupr.; <i>Betonica foliosa</i> Rupr.)	Harpagide (148), Acetylharpagide (150)	Litvinenko and Aronova, 1968
<i>S. betonicaeflora</i> Rupr.	Harpagide (148), Acetylharpagide (150)	Litvinenko and Aronova, 1968
<i>S. macrantha</i> (C. Koch.) Stearn (= <i>Betonica grandiflora</i> Steph. ex Willd.) Υπέργεια τμήματα	Ajugol (146), Ajugoside (147), Harpagide (148), 8-O-Acetyl-harpagide (150), Reptoside (153), Macranthoside [=8-O-(3,4-dimethoxy-cinnamoyl-	Çalis et al., 1992

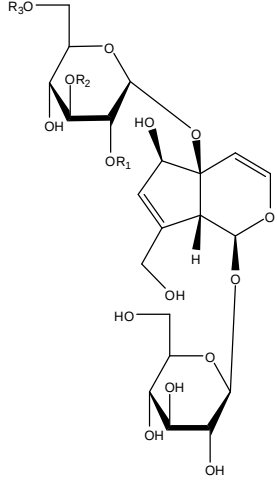
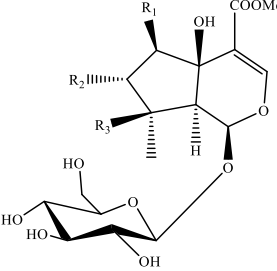
	harpagide)] (156), Allobetonicoside (161)	
<i>S. officinalis</i> (L.) Trevis (= <i>Betonica</i> <i>officinalis</i> L.)	Acetylharpagide (150), Reptoside (153), 6-O-Acetylmiosporoside (155), Allobetonicoside (161)	Jeker et al., 1989
Υπέργεια τμήματα/ Φύλλα	Harpagide (148), Acetylharpagide (150)	Zinchenko, 1972
	Ajugoside (147), Harpagide (148), Acetylharpagide (150), Harpagoside (154), Catalpol (163), Aucubin (164)	Háznagy-Radnai et al., 2006
Unknown Section		
<i>S. grandidentata</i> Lindl. Υπέργεια τμήματα	Ajugol (146), Harpagide (148), Acetylharpagide (150), 5-Desoxy- harpagide (151), 5-Desoxy-8-acetyl-harpagide (152), Monomelittoside (165), Melittoside (166)	Muñoz et al., 2001



Πίνακας Α.4.22: Δομές ιριδοειδών

Όνομα	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Ajugol (146)	H	OH	H	H	H
Ajugoside (147)	H	OH	Ac	H	H
Harpagide (148)	H	OH	H	OH	H
7-Hydroxyharpagide (149)	H	OH	H	OH	OH

8-Acetylharpagide (Acetylharpagide) (150)	H	OH	Ac	OH	H
5-Desoxyharpagide (151)	OH	OH	H	H	H
5-Desoxy-8-acetylharpagide (152)	H	OH	Ac	H	H
Reptoside (153)	H	H	Ac	OH	H
Harpagoside (154)	H	OH	Cinnamoyl-	OH	H
6-O-Acetylmiporoside (155)	AcO	H	H	H	H
Macranthoside (156)	H	OH	3,4 dimethoxy cinnamoyl-	OH	H
	8- <i>epi</i> -loganic acid R=R'=H (157)				
	7-O-Acetyl-8- <i>epi</i> -loganic acid R=Ac, R'=H (158)				
	8- <i>epi</i> -loganin R=H, R'=CH ₃ (159)				
	Gardoside (160)				
	Allobetonoside R=Allose, R ₁ =Glc (161)				
	4'-O-β-D-galactopyranosyl-teuhircoside R=H, R ₁ =Glc-Gal (162)				
	Catalpol (163)				
	Aucubin R=H (164)				
	Monomelittoside R=OH (165)				
	Melittoside R=O-Glc (166)				
	5-O-Allopyranosyl-monomelittoside; 5-Allosyloxy-aucubin R=O-Alo (167)				

	Όνομα	R₁	R₂	R₃
	Stachysoside E (168)	H	p-(E)- coumaroyl-	H
	Stachysoside F (169)	H	p-(Z)- coumaroyl-	H
	Stachysoside G (170)	H	H	p-(E)-coumaroyl-
	Stachysoside H (171)	p-(E)- coumaroyl-	H	H
	6β- Acetoxyipola miide (172)	OAc	H	OH
	6β- Hydroxyipola miide (173)	OH	H	OH
	Ipolamiide (174)	OH	H	OH
	Ipolamiidoside (175)	H	H	OH
	Lamiide (176)	H	OH	OH
Glc: Γλυκόση, Gal: Γαλακτόση, Alo: Αλλόζη.				

Πίνακας Α.4.23: Διτερπένια στο γένος *Stachys* L.

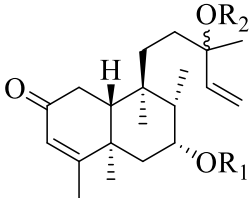
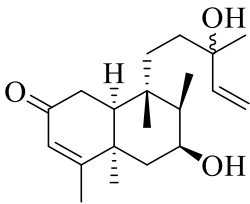
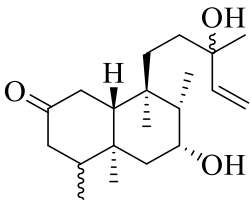
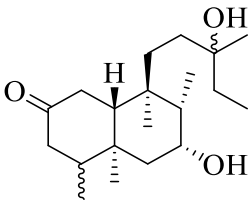
Φυτικό είδος/ Μέρος του φυτού	Συστατικά	Βιβλιογραφία
Subgenus <i>Stachys</i>		
Section <i>Ambleia</i>		
<i>S. aegyptiaca</i> Pers. Υπέργεια τμήματα	Stachysolone (177), 11a,18-Dihydroxy- <i>ent</i> -kaur-16-ene (210)	Melek et al., 1992
	Stachysperoxide (189), Stachysolone (177), 7,13-Diacetyl-stachysolone (180)	Mohamed and Mohamed, 2013
	Stachaegyptin A-C (190–192), Roseostachenone (184),	Hegazy et al., 2017

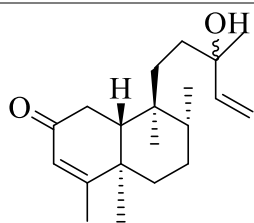
	Stachysolone (177), 7,13-Diacetyl-stachysolone (180)	
	Stachaegyptins D, E (193, 194)	Mohamed et al., 2018
	Stachaegyptins A (190), F-H (195–197), Stachysperoxide (189)	Hussien et al., 2020
<i>S. inflata</i> Beth.	Annuanone (181), Stachylone (182), Stachone (183)	Derkach, 1998
Section Aucheriana		
<i>S. glutinosa</i> L. Υπέργεια τμήματα	Roseostachenone (184), 3 α ,4 α - Epoxystachysolone (188)	Ruiu et al., 2015
Section Eriostomum		
<i>S. balansae</i> Boiss. & Kotschy	Annuanone (181), Stachylone (182)	Derkach, 1998
<i>S. lanata</i> Crantz. (= <i>S. germanica</i> L. subsp. <i>germanica</i>)	<i>Ent</i> -3 α -acetoxy-kaur-16-en-19-oic acid (207), <i>Ent</i> -3 α ,19-dihydroxy-kaur-16-ene (208), <i>Ent</i> -3 α -hydroxy-kaur-16-en-19-oic acid (209)	Piozzi et al., 1980
Section Mucronata		
<i>S. mucronata</i> Sieb. Υπέργεια τμήματα	Ribenone [=3 β -hydroxy-13- <i>epi-ent</i> -manoyl oxide] (198), Ribenol [=3-keto-13- <i>epi-ent</i> -manoyl oxide] (199)	Fazio et al., 1994
Section Olisia		
<i>S. annua</i> (L.) L.	Stachysolone (177)	Orgiyan and Popa 1969; Popa and Orgiyan, 1972
	Annuanone (181), Stachylone (182), Stachone (183)	Popa and Orgiyan, 1974
<i>S. atherocalyx</i> C. Koch	Annuanone (181), Stachylone (182), Stachone (183)	Derkach, 1998
<i>S. distans</i> Benth Υπέργεια τμήματα	(+)-6-Deoxyandalusol (201)	Piozzi et al., 2002

<i>S. iberica</i> M. Bieb.	Annuanone (181), Stachylone (182), Stachone (183)	Derkach, 1998
<i>S. recta</i> L. Υπέργεια τμήματα	7,13-Diacetate stachysolone (180), 7-Acetate stachysolone (178), 13-Acetate stachysolone (179)	Adinolfi et al., 1984
Section Roseostachys		
<i>S. rosea</i> Boiss. Υπέργεια τμήματα	Roseostachenone (184), Roseostachone (185), 13- <i>epi</i> -sclareol (200), Roseostachenol (186), Roseotetrol (187)	Fazio et al., 1994
Section Swainsoniana		
<i>S. ionica</i> Halácsy Υπέργεια τμήματα	(+)-6-Deoxyandalusol (201)	Piozzi et al., 2002
<i>S. plumosa</i> Griseb. Υπέργεια τμήματα	(+)-6-Deoxyandalusol (201), 13- <i>Epi</i> -jabugodiol (202), (+)-Plumosol (203)	Paternostro et al., 2000
Section Stachys		
<i>S. mialhesii</i> Noé Υπέργεια τμήματα	Horminone (211)	Laggoune et al., 2016
<i>S. palustris</i> L.	Annuanone (181)	Derkach, 1998
<i>S. sylvatica</i> L.	Stachysic acid (204)	Popa and Pasechnik, 1974
	Annuanone (181), Stachylone (182), Stachone (183)	Derkach, 1998
	Stachysic acid (204), 6 β -Hydroxy- <i>ent</i> -kaur-16-ene (205), 6 β ,18-Dihydroxy- <i>ent</i> -kaur-16-ene (206)	Popa and Pasechnik, 1974
Subgenus Betonica		
Section Betonica		
<i>S. officinalis</i> (L.) Trevis	Betolide (214)	Miyase et al., 1996
(= <i>Betonica</i> <i>officinalis</i> L.)	Betonicolide (215), Betonicosides A-D (216–219)	Miyase et al., 1996

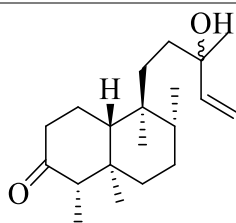
Πίζεζ	Betolide (214)	Bankova et al., 1999
<i>S. scardica</i> (Griseb.) Hayek (= <i>Betonica scardica</i> Griseb.) Πίζεζ	Betolide (214)	Bankova et al., 1999
Former Stachys species		
<i>S. parviflora</i> Benth. (= <i>Phlomidioschema</i> <i>parviflorum</i> (Benth.) Vved.) Ολόκληρο το φυτό	Stachyrosane 1 (212) Stachyrosane 2 (213)	Hussien et al., 2020

Πίνακας Α.4.24: Δομές διτερπενίων τύπου νέο-κλεροδανίου

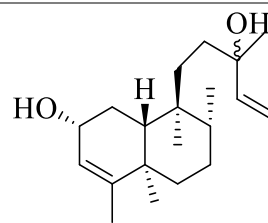
		
Όνομα	R ₁	R ₂
Stachysolone (177)	H	H
7-Monoacetyl-stachysolone (178)	Ac	H
13-Monoacetyl-stachysolone (179)	H	Ac
7,13-Diacetyl-stachysolone (180)	Ac	Ac
 Annuanone (181)  Stachylone (182)  Stachone (183)		



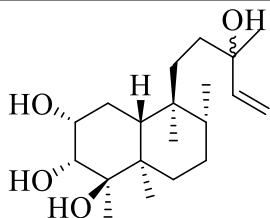
Roseostachenone (**184**)



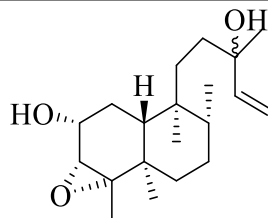
Roseostachone (**185**)



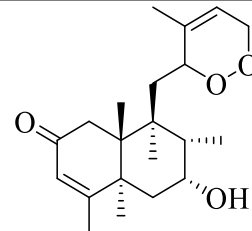
Roseostachenol (**186**)



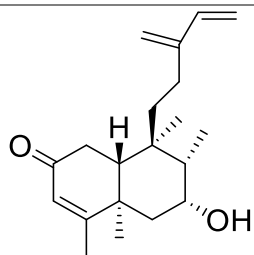
Roseotetrol (**187**)



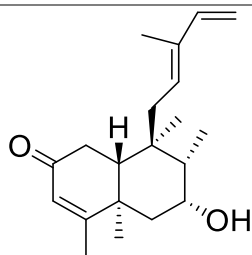
3 α ,4 α -Epoxyroseostachenol
(**188**)



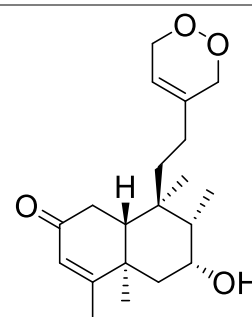
Stachysperoxide (**189**)



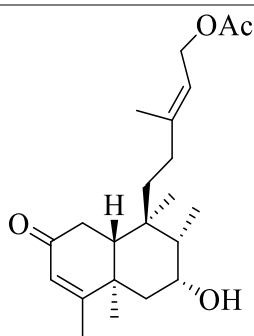
Stachaegyptin A (**190**)



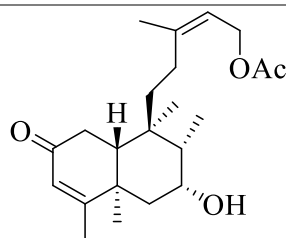
Stachaegyptin B (**191**)



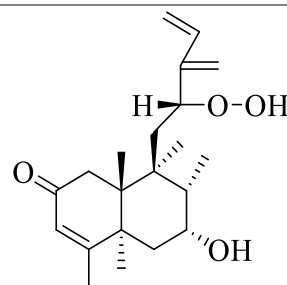
Stachaegyptin C (**192**)



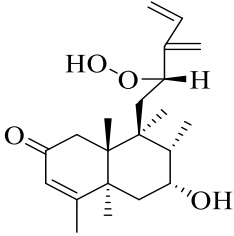
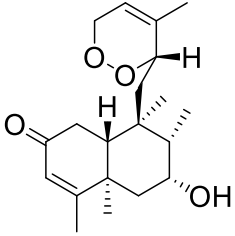
Stachaegyptin D (**193**)



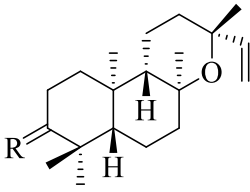
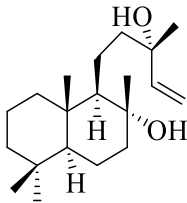
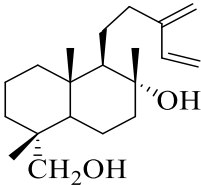
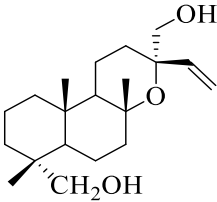
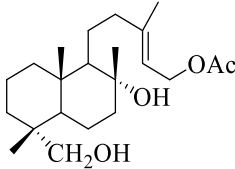
Stachaegyptin E (**194**)



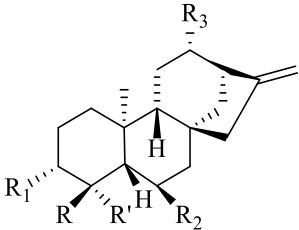
Stachaegyptin F (**195**)

	
Stachaegyptin G (196)	Stachaegyptin H (197)

Πίνακας A.4.25: Δομές λαβδανικών διτερπενίων

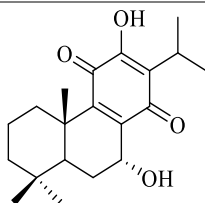
		
Ribenone R=O (198) Ribenol R= α OH, β H (199)	13- <i>epi</i> -sclareol (200)	(+)-6-Deoxyandalusol (201)
		
13- <i>epi</i> -jabugodiol (202)	(+)-Plumosol (203)	

Πίνακας A.4.26: Δομές διτερπενίων τύπου *ent*-καουρενίου

					
Όνομα	R	R'	R ₁	R ₂	R ₃
Stachysic acid (204)	COOH	CH ₃	H	OAc	H

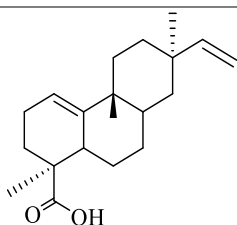
6-hydroxy-ent-kaur-16-ene (205)	CH ₃	CH ₃	H	OH	H
6-dihydroxy-ent-kaur-16-ene (206)	CH ₂ OH	CH ₃	H	OH	H
Ent-3α-acetoxy-kaur-16-en-19-oic acid (207)	CH ₃	COOH	OAc	H	H
3α,19-Dihydroxy-ent-kaur-16-ene (208)	CH ₃	CH ₂ OH	OH	H	H
Ent-3α-hydroxy-kaur-16-en-19-oic acid (209)	CH ₃	COOH	OH	H	H
11a,18-Dihydroxy-ent-kaur-16-ene (210)	CH ₂ OH	CH ₃	H	H	OH

Πίνακας A.4.27: Δομές διτερπενίων τύπου αβιετανίου

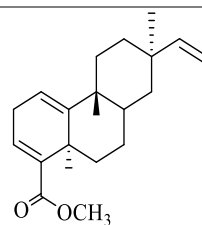


Horminone (211)

Πίνακας A.4.28: Δομές διτερπενίων τύπου ροζανίου

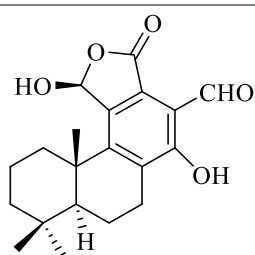


Stachyrosane 1 (212)

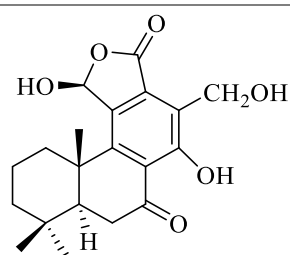


Stachyrosane 2 (213)

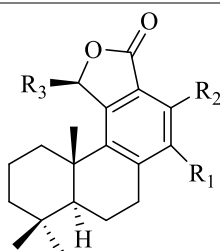
Πίνακας Α.4.29: Δομές λακτονικών διτερπενίων



Betolide (214)



Betonicolide (215)



Όνομα	R ₁	R ₂	R ₃
Betonicoside A (216)	O-Glc	CH ₂ OH	O-Glc
Betonicoside B (217)	O-Glc	CH ₂ OH	OH
Betonicoside C (218)	OH	CH ₂ OH	O-Glc
Betonicoside D (219)	OH	CH ₂ O-Glc	OH
Glc: Γλυκόζη			

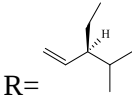
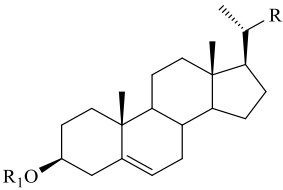
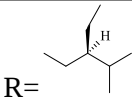
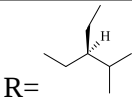
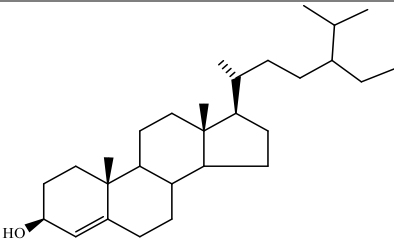
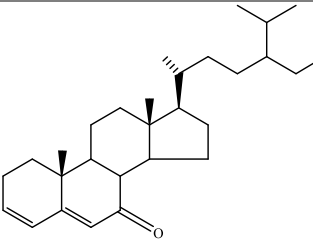
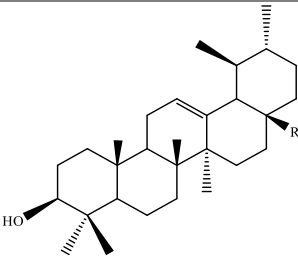
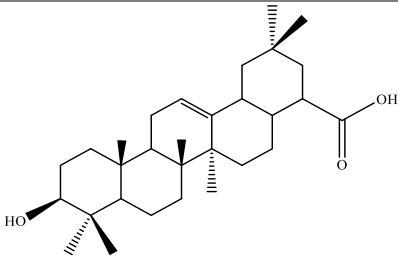
Πίνακας Α.4.30: Τριτερπενικά παράγωγα, Φυτοστερόλες και Φυτοεκδυστεροειδή στο γένος *Stachys* L.

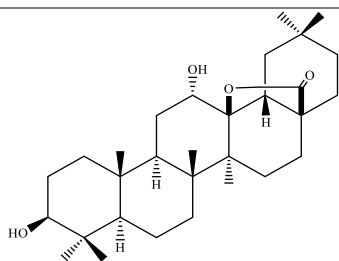
Φυτικό είδος/ Μέρος του φυτού	Συστατικά	Βιβλιογραφία
Subgenus <i>Stachys</i>		
Section <i>Aucheriana</i>		
<i>Stachys pilifera</i> Benth.	Daucosterol (δεν προσδιορίζεται), β-Sitosterol (221)	Khademian et al., 2021

Section Eriostomum		
<i>S. byzantina</i> K. Koch	Stigmasterol (220)	Khanavi et al., 2005
Υπέργεια τμήματα	β-Sitosterol (221), Lawsaritol (223), Stigmastan-3,5-dien-7-one (224)	Aminfar et al., 2019
<i>S. hissarica</i> Regel	20-Hydroxyecdysone (239), Polipodin B (240), Integristeron A (241), 2-Desoxy-20-hydroxyecdysone (242), 2-Desoxyecdysone (243)	Ramazanov et al., 2016
Section Olisia		
<i>S. annua</i> (L.) L.	β-Sitosterol (221), Ursolic acid (226)	Movsumov et al., 2018
Υπέργεια τμήματα		
<i>S. spinosa</i> L.	Stigmasterol (220), β-Sitosterol (221), Oleanolic acid (227), 12α-Hydroxy-oleanolic lactone (228)	Kotsos et al., 2007
<i>S. tetragona</i> Boiss. & Heldr.	Stigmasterol (220), β-Sitosterol (221), Oleanolic acid (227),	Afouxenidi et al., 2018
Υπέργεια τμήματα		
Section Stachys		
<i>S. palustris</i> L.	β-Sitosterol (221), α-amyrin (225)	Ross and Zinchenko 1975
<i>S. riederi</i> Cham. Ολόκληρο το φυτό	Stachysaponins I-VIII (231–238)	Yamamoto et al., 1994
Subgenus Betonica		
Section Betonica		
<i>S. alopecuros</i> (L.) Benth subsp. <i>divulsa</i> (Ten.) Grande Ανθοφόρα υπέργεια τμήματα	3-O-β-Sitosterol-glucoside (222)	Venditti et al., 2013a
Former <i>Stachys</i> species		
<i>Phlomidioschema</i> <i>parviflorum</i> (Benth.) Vved	Stachysaponin A (229), Stachysaponin B (230)	Ahmad et al., 2008

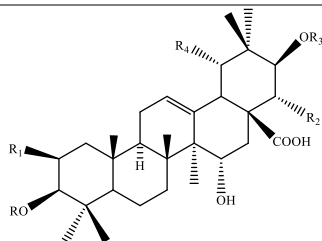
(= <i>S. parviflora</i> Benth.) Υπέργεια τμήματα
--

Πίνακας Α.4.31: Δομές Τριτερπενίων και φυτοστερολών

	Stigmasterol (220)		R ₁ = H
	β-Sitosterol (221)		R ₁ = H
	3-O-β-Sitosterol-glucoside (222)		R ₁ = Glc
	Lawsaritol (223)		Stigmastan-3,5-dien-7-one (224)
	α-Amyrin R=CH ₃ (225)		Oleanolic acid (227)
	Ursolic acid R=COOH (226)		



12 α -hydroxy-oleanolic lactone (228)



Stachyssaponin A (229)

R=Glc-Rha, R₁=H, R₂=Glc-Ara,
R₃=H, R₄=OH

Stachyssaponin B (230)

R=Glc, R₁=Ara, R₂=H, R₃=Glc, R₄=H

Stachyssaponin I
(231)

R=OGlc-Ara

R₁=Ara

Stachyssaponin II
(232)

R=OGlc-Ara

R₁=Ara-Rha

Stachyssaponin III
(233)

R=OGlc-Xyl

R₁=Ara-Rha

Stachyssaponin IV
(234)

R=OGlc-Ara

R₁=Ara-Rha-Xyl

Stachyssaponin V
(235)

R=OGlc-Ara

R₁=Ara-Rha-Xyl-
3Ac

Stachyssaponin VI
(236)

R=OGlc-Ara

R₁=Ara-Rha-Xyl-
4Ac

Stachyssaponin VII
(237)

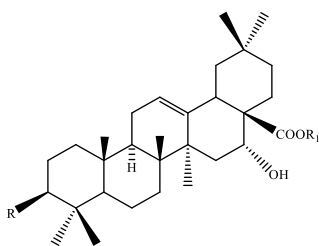
R=OGlc-Ara

R₁=Ara-Rha-
(3Glc)-Xyl

Stachyssaponin VIII
(238)

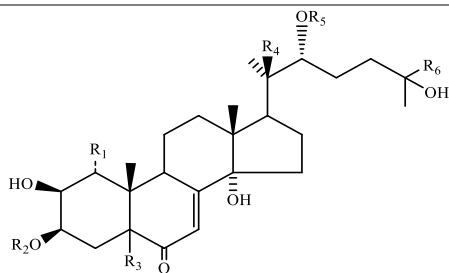
R=OGlc-Xyl

R₁=Ara-Rha-Xyl



Glc: Γλυκόζη, Xyl: Ξυλόζη, Rha: Ραμνόζη, Ara: Αραβινόζη

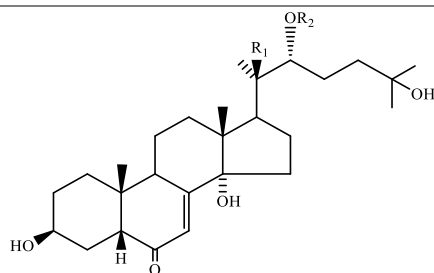
Πίνακας Α.4.32: Δομές Phytoecdysteroids



20-Hydroxyecdysone (**239**) $R_1=R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=OH$, $R_6=CH_3$

Polipodin B (**240**) $R_1=R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=OH$, $R_6=CH_3$

Integristeron A (**241**) $R_2=R_3=R_5=H$, $R_1=R_4=OH$, $R_6=CH_3$



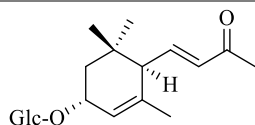
2-Desoxy-20-hydroxyecdysone (**242**) $R_1=OH$, $R_2=H$

2-Desoxyecdysone (**243**) $R_1=R_2=H$

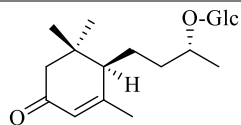
Πίνακας Α.4.33: Μεγαστιγμάνια στο γένος *Stachys* L.

Φυτικό είδος/ Μέρος του φυτού	Συστατικά	Βιβλιογραφία
Subgenus <i>Stachys</i>		
Section <i>Eriostomum</i>		
<i>S. byzantina</i> K. Koch	Byzantionoside A (244),	Takeda et al., 1997
Υπέργεια τμήματα	Byzantionoside B (245), Icariside B2 (246), (6R, 9R)- and (6R, 9S)-3-oxo- α -ionol glucosides (247), Blumeol C glucoside (248)	
<i>S. lanata</i> Crantz (=S.	Vomifoliol (249), Dehydrovomifoliol (250)	Murata et al., 2008
<i>germanica</i>	Citroside A (251)	Murata et al., 2008
<i>L. subsp. germanica</i>)		
Υπέργεια τμήματα/ Ρίζες		

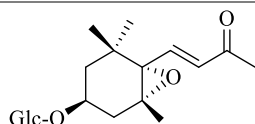
Πίνακας Α.4.34: Δομές Μεγαστιγμανίων



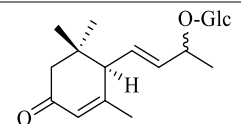
Byzantionoside A (244)



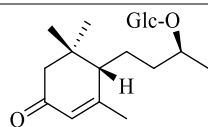
Byzantionoside B (245)



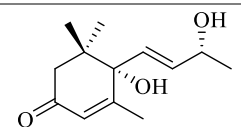
Icariside B2 (246)



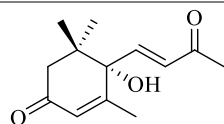
(6R, 9R)- and (6R, 9S)-3-oxo- α -ionol
glucosides (247)



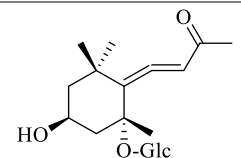
Blumeol C glucoside (248)



Vomifoliol (248)



Dehydrovomifoliol (250)



Citroside A (251)

Glc: Γλυκόζη

Πίνακας A.4.35: Συστατικά αιθερίου ελαίου *S. iva* Griseb. (Ristic et al., 2008)

	Συστατικά	%	RI
1	α -Pinene	0.5	936
2	β -Pinene	2.3	978
3	Limonene	1.2	1027
4	1,8-Cineole	1.6	1031
5	Myrtenal	0.1	1193
6	Bicycloelemene	4.2	1336
7	α -Cubebene	0.1	1348
8	α -Copaene	8.4	1375
9	β -Cubebene	1.2	1391
10	1,5-di- <i>epi</i> - β -Bourbonene	0.4	1392
11	α -Gurjunene	0.6	1409
12	(E)- β -Damascone	0.6	1412
13	β -Caryophyllene	9.3	1418
14	Aromadendrene	0.2	1438
15	Isogermacrene D	0.8	1439
16	α -Humulene	1.2	1452
17	(E)- β -Farnesene	1.6	1457
18	Germacrene D	1.3	1480
19	Bicyclogermacrene	7.4	1494
20	δ -Cadinene	10.0	1524
21	(E)-Nerolidol	0.1	1564
22	Spathulenol	8.1	1577
23	β -Copaen-4 α -ol	4.1	1579
24	Caryophyllene oxide	5.4	1581
25	τ -Cadinol	3.4	1635
26	τ -Muurolol	2.0	1641
27	Valeranone	8.7	1672
28	α -Bisabolol	0.1	1682
29	(Z)-Nuciferyl isobutyrate	14.0	1935
	Total	99.6	
	Yield (% , w/w)	0.035	
Grouped components			

Monoterpene hydrocarbons	2.8
Oxygenated monoterpenes	2.9
Sesquiterpene hydrocarbons	48.0
Oxygenated sesquiterpenes	31.9
Diterpenoids	-
Terpene esters	14.0
Others	0.6

Πίνακας Α.4.36: Συστατικά αιθερίου ελαίου *S. iva* Griseb. (Kremer et al., 2015)

	Συστατικά	%	RI
1	α -Pinene	0.1	938
2	β -Pinene	0.3	982
3	β -Phellandrene	0.5	1025
4	Limonene	0.7	1032
5	γ -Terpinene	1.1	1057
6	trans -Linalool oxide (furanoid)	0.1	1088
7	Linalool	0.3	1099
8	Camphor	4.9	1151
9	Borneol	0.9	1176
10	α -Terpineol	0.1	1186
11	trans-Carveol	0.6	1215
12	Linalyl acetate	0.2	1252
13	Bornyl acetate	0.2	1285
14	α -Terpenyl acetate	1.1	1349
15	δ -Elemene	0.1	1336
16	α -Cubebene	0.1	1345
17	α -Copaene	0.1	1377
18	β -Bourbonene	0.3	1383
19	β -Cubebene	0.3	1387
20	α -Gurjunene	0.9	1407
21	E-Caryophyllene	9.2	1424
22	β -Copaene	1.1	1429
23	trans- α -Bergamotene	0.2	1433
24	(Z)- β -Farnesene	0.3	1454
25	allo-Aromadendrene	1.9	1465

26	β -Chamigrene	0.3	1477
27	Germacrene D	2.1	1481
28	Viridiflorene	0.1	1496
29	β -Bisabolene	0.2	1494
30	γ -Cadinene	0.4	1513
31	Bicyclogermacrene	0.9	1500
32	δ -Cadinene	6.2	1521
33	Spathulenol	8.3	1577
34	Caryophyllene oxide	34.2	1581
35	γ -Eudesmol	0.3	1632
36	α -Cadinol	0.4	1655
37	α -Bisabolol	0.5	1688
38	α -Bisabolol oxide	0.1	1748
39	Butyl n-hexanoate	0.1	1193
40	Heneicosane	0.8	2100
41	Docosane	0.9	2200
42	Hexacosane	0.8	2600
43	Octacosane	0.1	2800
Total identified (%)		82.3	
Grouped components			
	Monoterpene hydrocarbons	2.7	
	Oxygenated monoterpenes	8.4	
	Sesquiterpene hydrocarbons	24.7	
	Oxygenated sesquiterpenes	43.8	
	Carbonylic compounds	0.1	
	Hydrocarbons	2.6	

Πίνακας Α.4.37: Συστατικά αιθερίου ελαίου *S. iva* Griseb. (Radulovic et al., 2007)

	Συστατικά	%	RI
1	α -Pinene	0.5	936
2	β -Pinene	2.3	978
3	Limonene	1.2	1027
4	1,8-Cineole	1.6	1031
5	Myrtenal	0.1	1193
6	Bicycloelemene	4.2	1336

7	α -Cubebene	0.1	1348
8	α -Copaene	8.4	1375
9	β -Cubebene	1.2	1391
10	1,5-di- <i>epi</i> - β -Bourbonene	0.4	1392
11	α -Gurjunene	0.6	1409
12	(E)- β -Damascone	0.6	1412
13	β -Caryophyllene	9.3	1418
14	Aromadendrene	0.2	1438
15	Isogermacrene D	0.8	1439
16	α -Humulene	1.9	1452
17	(E)- β -Farnesene	1.6	1457
18	Germacrene D	1.3	1480
19	Bicyclogermacrene	7.4	1494
20	δ -Cadinene	10.0	1524
21	(E)-Nerolidol	0.1	1564
22	Spathulenol	8.1	1577
23	β -Copaen-4- α -ol	4.1	1579
24	Caryophyllene oxide	5.4	1581
25	τ -Cadinol	3.4	1635
26	τ -Muurolol	2.0	1641
27	Valeranone	8.7	1672
28	α -Bisabolol	0.1	1682
29	(Z)-Nuciferyl isobutyrate	14.0	1935
Total		99.6	
Yield (% w/w)		0.035	
Grouped components			
Monoterpene hydrocarbons		4.0	
Oxygenated monoterpenes		1.7	
Sesquiterpene hydrocarbons		47.4	
Oxygenated sesquiterpenes		31.9	
Diterpenoids		–	
Terpene esters		14.0	

%=Area, RI=Retention Index

Β.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

B.1. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ

B.1.1. ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

α. Χρωματογραφία επί λεπτής στιβάδας

Αναλυτική χρωματογραφία

- Γέλη οξειδίου του πυριτίου με δείκτη φθορισμού σε φύλλα αλουμινίου 20x20 cm. Πάχος στιβάδας 0.1 mm (Kieselgel F254, Merck, Art. 5554).
- Μικροκρυσταλλική κυτταρίνη χωρίς δείκτη φθορισμού σε φύλλα αλουμινίου 20x20 cm. Πάχος στιβάδος 0.1mm (Merck, Art. 5552).

Παρασκευαστική χρωματογραφία

- Γέλη οξειδίου του πυριτίου με δείκτη φθορισμού σε γυάλινες πλάκες 20x20 cm (Merck, Art. 5721).

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 τη χρήση αφήνεται επί 24 ώρες με το διαλύτη έκλυσης ώστε να διογκωθεί.

γ. Χρωματογραφικά αντιδραστήρια

Σε πρώτο στάδιο πραγματοποιείται παρατήρηση των χρωματογραφημάτων στο υπεριώδες φως σε μήκη κύματος 254 nm και 366 nm. Έπειτα, γίνεται εμφάνισή τους με τα εξής αντιδραστήρια ψεκασμού:

- Αντιδραστήριο βανιλίνης:

Διάλυμα Α: βανιλίνη (Merck, Art. No. S26047 841) 5% σε MeOH

Διάλυμα Β: π. H₂SO₄ 5% σε MeOH.

Το αντιδραστήριο προκύπτει έπειτα από ανάμιξη ίσων όγκων των διαλυμάτων Α και Β και το χρωματογράφημα θερμαίνεται για 5min στου 105°C.

- β-αμινο-αιθυλεστέρας του δι-φαινυλο-βορικού οξέος, διάλυμα 1% σε MeOH (αντιδραστήριο Neu).

B.1.2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Τα φάσματα Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού ελήφθησαν με τη χρήση φασματογράφου Bruker DRX 400 (399.95 MHz για ^1H -NMR και για ^{13}C -NMR).

Για τη λήψη των φασμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι εξής διαλύτες: CDCl_3 χωρίς εσωτερικό πρότυπο με σήμα αναφοράς το σήμα του διαλύτη (7.24 ppm για ^1H -NMR και 77.0 ppm για ^{13}C -NMR) και CD_3OD (3.31 ppm για ^1H -NMR και 49.0 ppm για ^{13}C -NMR).

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

Χρησιμοποιήθηκαν, επίσης, φάσματα δύο διαστάσεων:

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

B.1.3. ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Όλοι οι διαλύτες, με εξαίρεση τη μεθανόλη (MeOH , Panreac ref. 131091.0716), χρησιμοποιήθηκαν κατόπιν αποστάξεως.

Κατά τη 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 (P_2O_5 , Merck, Art 540).

Β.2. ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΔΡΟΓΗΣ

Το φυτό προέρχεται από καλλιέργειες από τον Ελληνικό Γεωργικό Οργανισμό «ΕΛΓΟ-ΔΗΜΗΤΡΑ». Κωδικός φυτικής συλλογής: 99/2015

Χρησιμοποιήθηκαν 326,8 g υπέργειων τμημάτων ξηρού φυτού, τα οποία κονιοποιήθηκαν σε αυτόματο κονιοποιητή και το τελικό βάρος της κονιοποιημένης δρόγης υπολογίστηκε σε 285,9 g. Ακολούθησε εκχύλιση διαδοχικά με κυκλοεξάνιο, διχλωρομεθάνιο : μεθανόλη 2:1 και μεθανόλη. Πραγματοποιήθηκαν δύο διαδοχικές εκχυλίσσεις με κυκλοεξάνιο, τρεις διαδοχικές εκχυλίσσεις με μίγμα διχλωρομεθάνιο: μεθανόλη 2:1 και δύο διαδοχικές εκχυλίσσεις με μεθανόλη. Κάθε εκχύλιση διήρκησε 24 ώρες. Τα εκχυλίσματα που προέκυψαν ήταν τα εξής:

IMC (κυκλοεξανικό εκχύλισμα): 0,9736 g

IMD (διχλωρομεθάνιο:μεθανόλη 2:1 εκχύλισμα): 21,3181 g

IMM (μεθανολικό εκχύλισμα): 26,1355 g

Επιλέχθηκε για περαιτέρω μελέτη το εκχύλισμα διχλωρομεθάνιο : μεθανόλη 2:1 (21,3181 g) λόγω του πλούσιου χημικού φορτίου στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$.



Εικ. 4: Κονιοποίηση της δρόγης.



Εικ. 5: Κονιοποιημένη δρόγη,



Εικ. 6: Εκχύλιση της δρόγης



Εικ. 7: DCM:MeOH 2:1 εκχύλισμα

Β.3. ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ

Μέρος του εκχυλίσματος διχλωρομεθάνιο:μεθανόλη 2:1 (4,26 g) υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης υπό κενό (VLC, 10.0 cm x 3.0 cm) επί γέλης πυριτίου, με υγρό έκλουσης μίγματα διαλυτών αυξανόμενης πολικότητας. Ελήφθησαν 11 κλάσματα μέσου όγκου 500 ml.

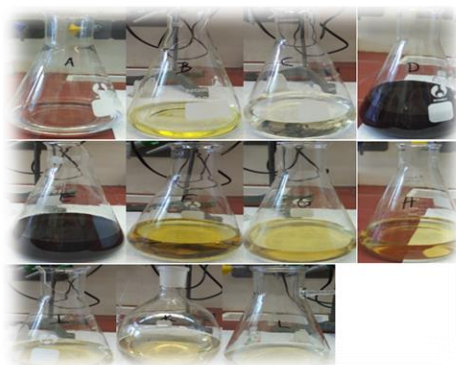
Πίνακας Β.3.1: Κλάσματα, τα οποία προέκυψαν από την VLC και το βάρος των ξηρών κλασμάτων

Κλάσματα	CyHex (ml)	DCM (ml)	MeOH (ml)	H ₂ O (ml)	Βάρη (mg)
IMD_A	100	-	-	-	123,9
IMD_B	50	50	-	-	54,0
IMD_C	-	100	-	-	34,3
IMD_D	-	90	10	-	573,9
IMD_E	-	80	20	-	834,2
IMD_F	-	70	30	-	634,0
IMD_G	-	60	40	-	342,8
IMD_H	-	50	50	-	180,2
IMD_I	-	40	60	-	81,2
IMD_K	-	-	100	-	70,1
IMD_L	-	-	-	100	320,7

CyHex: κυκλοεξάνιο, DCM: διχλωρομεθάνιο, MeOH: μεθανόλη, H₂O: νερό

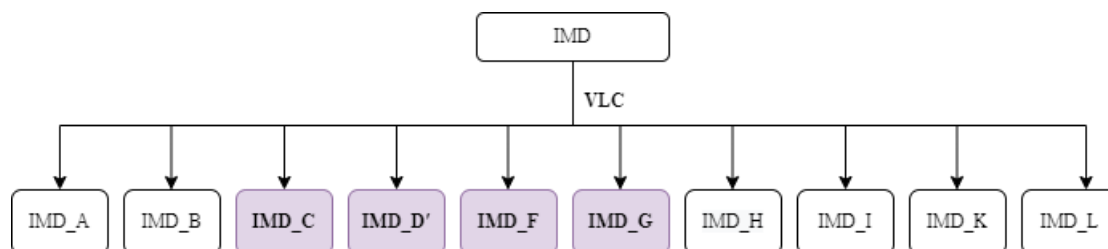


Εικ. 8: Διαδικασία VLC



Εικ. 9: Τα κλάσματα όπως προέκυψαν από την VLC.

Κατόπιν συμπύκνωσης και ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου του πυριτίου και μίγμα διαλυτών ανάπτυξης DCM : MeOH (7:3) τα κλάσματα **IMD_C**, **IMD_D'**, **IMD_F** και **IMD_G** αποτέλεσαν αντικείμενο περαιτέρω μελέτης.



ΚΛΑΣΜΑ **IMD_C** (33.3mg)

Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (9.5 cm x 2 cm) επί γέλης πυριτίου με υγρό έκλουσης μίγματα διαλυτών: α) CyHex, β) CyHex : DCM : EtOAc, γ) DCM : EtOAc, δ) MeOH αυξανόμενης πολικότητας (όπου EtOAc: οξικός αιθυλεστέρας). Ελήφθησαν 60 κλάσματα μέσου όγκου 8 ml.

Πίνακας B.3.2: Συστήματα διαλυτών και κλάσματα που ελήφθησαν

Κλάσματα	Σύστημα διαλυτών
	CyHex
1-3	100
	CyHex:DCM:EtOAc
4-7	99:1:0.1
8-10	97:3:0.3
11-12	93:7:0.7
13-21	90:10:1
22-30	87:13:1.3
31-35	83:17:1.7
36-40	80:20:2
41-43	77:23:2.3
44-48	73:23:2.3
49-53	70:30:3
	DCM:EtOAc

54-56	80:20
	MeOH
57-60	100

Τα κλάσματα αναπτύχθηκαν σε αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου του πυριτίου με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης:

- CyHex : DCM (7:3) για τα κλάσματα 1-21
- CyHex : DCM (5:5) για τα κλάσματα 21-28
- CyHex : DCM (3:7) για τα κλάσματα 26-34
- DCM : EtOAc (9.9:0.1) για τα κλάσματα 34-37
- DCM : EtOAc (9.5:5) για τα κλάσματα 37-60

Πίνακας Β.3.3: Συνενώσεις κλασμάτων κατόπιν ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας

Ομάδες	Κωδικός	Βάρος (mg)
1→8	IMD_CA	1
9→12	IMD_CB	0.4
13	IMD_CC	0.3
14→15	IMD_CD	2.6
16	IMD_CE	2.4
17	IMD_CF	2.9
18	IMD_CG	4.3
19→20	IMD_CH	3
21→22	IMD_CI	0.5
23→29	IMD_CJ	1.2
30-60	IMD_CK	2.2

Με τη βοήθεια χρωματογραφικού (GC-MS) και φασματοσκοπικού ελέγχου ταυτοποιήθηκαν οι παρακάτω ουσίες:

- IMD_CH - IMD_CI ως μίγματα ουσιών, 2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-, methyl palmitate, 14-methyl, palmitic acid methyl ester, methyl linoleate, methyl oleate, methyl stearate, methyl arachidate.

ΚΛΑΣΜΑ IMD _F (440.5mg)

Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (16,5 cm x 2,5 cm) επί γέλης πυριτίου με υγρό έκλουσης μίγματα διαλυτών DCM:MeOH αυξανόμενης πολικότητας. Ελήφθησαν 82 κλάσματα μέσου όγκου 20 ml.

Πίνακας B.3.4: Κλάσματα, τα οποία προέκυψαν από την VLC και το βάρος των ξηρών κλασμάτων

Κλάσματα	Σύστημα διαλυτών
	DCM:MeOH
1-5	96:4
5-14	94:6
15-22	92:8
23-26	90:10
27-31	88:12
32-42	86:14
43-49	84:16
50-61	82:18
62-73	80:20
74-80	78:22
81-82	75:25

Τα κλάσματα αναπτύχθηκαν σε αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου του πυριτίου με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης:

- DCM : MeOH (9.5:0.5) για τα κλάσματα 1-14
- DCM : MeOH (9:1) για τα κλάσματα 15-25
- DCM : MeOH (8.5:1.5) για τα κλάσματα 25-42
- DCM : MeOH (8.2:1.8) για τα κλάσματα 43-53
- DCM : MeOH (8:2) για τα κλάσματα 54-57
- DCM : MeOH (7:3) για τα κλάσματα 69-82

Πίνακας Β.3.5: Συνενώσεις κλασμάτων κατόπιν ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας

Ομάδες	Κωδικός	Βάρος (mg)
1→4	IMD_FA	2.1
5→7	IMD_FB	2.0
8→13	IMD_FC	3.2
14→21	IMD_FD	1.7
22→24	IMD_FE'	5.7
25	IMD_FH	2.5
26→27	IMD_FI'	4.7
28→31	IMD_FK'	15.8
32→35	IMD_FM'	41.1
36→39	IMD_FO'	36.3
40→43	IMD_FQ	50.6
44→50	IMD_FR'	93.0
51→56	IMD_FT'	40.7
57→74	IMD_FV'	232.4
75→82	IMD_FZ	24.3

Έπειτα από φασματοσκοπικό έλεγχο ταυτοποιήθηκαν οι παρακάτω ουσίες:

- IMD_FE' ως μίγμα *cis-/trans*-ισομερών **απιγενινο-7-O-[6''-O-(π-κουμαροϋλο)]-β-D-γλυκοκυρανοσίδη** (ουσία 7 και ουσία 8).
- IMD_FO' ως μίγμα **4'-O-μεθυλο-υπολαετινο-7-O-[6'''-ακετυλο-β-D-αλλοκυρανοσυλο-(1→2)]-β-D-γλυκοκυρανοσίδη και 8-ακετυλο-αρπαγίδη** (ουσία 14 και ουσία 1).

ΚΛΑΣΜΑ IMD_FK' (6.0 mg)

Πραγματοποιήθηκε παρασκευαστική χρωματογραφία επί λεπτής στιβάδας οξειδίου του πυριτίου με σύστημα ανάπτυξης το μίγμα διαλυτών EtOAc: MeOH: H₂O (9:1.5:1), οπότε προέκυψαν 2 ζώνες.

Πίνακας Β.3.6: Ζώνες που προέκυψαν από την χρωματογραφία λεπτής στιβάδας, βάρος υπολειμμάτων και το R_f

Ζώνες	Βάρος (mg)	R_f
IMD_FK'1	1.0	0.58
IMD_FK'2	1.0	0.72



Εικ. 10: Παρασκευαστική χρωματογραφία επί λεπτής στιβάδας IMD_FK.

Έπειτα από φασματοσκοπικό έλεγχο, οι παραπάνω ζώνες ταυτοποιήθηκαν ως:

- IMD_FK'1 ως **μαρτυνοσίδης** (ουσία 17).
- IMD_FK'2 ως **απιγενινο-7-O-[6''-O-(E-π-κουμαροϋλο)]-β-D-γλυκοκυρανοσίδης** (ουσία 7).

ΚΛΑΣΜΑ IMD_FV' (232.4mg)

Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (21 cm x 2.5 cm) με υλικό πληρώσεως Sephadex LH 20 και ισοκρατική έκλουση με διαλύτη 100% MeOH. Ελήφθησαν συνολικά 42 κλάσματα μέσου όγκου 8 ml. Τα κλάσματα αναπτύχθηκαν σε αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου του πυριτίου με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης EtOAc: MeOH: H₂O (6:1.5:1).

Πίνακας Β.3.7: Συνενώσεις κλασμάτων κατόπιν ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας

Ομάδες	Κωδικός	Βάρος (mg)
1→8	IMD_FV'A	14.1
9→12	IMD_FV'B	8.4
13→14	IMD_FV'C'	6.4
15→16	IMD_FV'E'	5.1
17→18	IMD_FV'G'	5.9

19→20	IMD_FV'I'	3.6
21→24	IMD_FV'K'	27.7
25→26	IMD_FV'M'	6.5
27→34	IMD_FV'O'	10.1
35	IMD_FV'Z1	0.7
36	IMD_FV'Z2	1.6
37	IMD_FV'Z3	1.2
38	IMD_FV'Z4	0.8
39	IMD_FV'Z5	0.7
40→42	IMD_FV'Z6'	2.7

Έπειτα από φασματοσκοπικό έλεγχο ταυτοποιήθηκαν οι παρακάτω ουσίες:

- IMD_FV'B ως μίγμα **8-ακετυλο-αρπαγίδης και αρπαγίδης** (ουσία 1 και ουσία 2).
- IMD_FV'K ως μίγμα **4'-Ο-μεθυλο-υπολαετινο-7-Ο-[6'''-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης και ισοσκουτελλαρεΐνο-7-Ο-[6'''-Ο-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης** (ουσία 13 και ουσία 10).
- IMD_FV'O' - IMD_FV'Z5 ως **σταχυσεΐνη** (ουσία 15).

ΚΛΑΣΜΑ IMD_FV'B (8.1mg)

Πραγματοποιήθηκε παρασκευαστική χρωματογραφία επί λεπτής στιβάδας οξειδίου του πυριτίου με σύστημα ανάπτυξης το μίγμα διαλυτών EtoAc: MeOH: H₂O (6:1.5:1), οπότε προέκυψαν 2 ζώνες.

Πίνακας Β.3.8: Ζώνες που προέκυψαν από την χρωματογραφία λεπτής στιβάδας, ποσότητα των κλασμάτων και το R_f

Ζώνες	Ποσότητα (mg)	R _f
IMD_FV'B1	1.6	0.30
IMD_FV'B2	1.0	0.44

Έπειτα από φασματοσκοπικό έλεγχο, οι παραπάνω ζώνες ταυτοποιήθηκαν ως:

- IMD_FV'B1 ως **αρπαγίδης** (ουσία 2).
- IMD_FV'B2 ως **8-ακετυλο-αρπαγίδης** (ουσία 1).



Εικ. 11: Παρασκευαστική χρωματογραφία επί λεπτής στιβάδας IMD _ FV'B.

ΚΛΑΣΜΑ IMD _FR' (85.1mg)

Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (19 cm x 2cm) επί γέλης πυριτίου με υγρό έκλουσης μίγματα διαλυτών DCM:MeOH:H₂O αυξανόμενης πολικότητας. Ελήφθησαν 60 κλάσματα μέσου όγκου 15 ml.

Πίνακας B.3.9: Συστήματα διαλυτών και κλάσματα που ελήφθησαν

Κλάσματα	Σύστημα διαλυτών
	DCM:MeOH:H ₂ O
1	99:1:0.1
1-5	95:5:0.5
6-13	93:7:0.7
14-15	90:10:1
16-19	88:12:1.2
20-27	86:14:1.4
28-41	84:16:1.6
42-58	82:18:1.8
59-60	92:8:0.8

Τα κλάσματα αναπτύχθηκαν σε αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου του πυριτίου με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης:

- DCM: MeOH: H₂O (9.5:0.5:0.05) για τα κλάσματα 1-7
- DCM: MeOH: H₂O (9.2:0.8:0.08) για τα κλάσματα 7-14
- DCM: MeOH: H₂O (8.8:1.2:0.12) για τα κλάσματα 15-19
- DCM: MeOH: H₂O (8.6:1.4:0.14) για τα κλάσματα 19-23

→ DCM: MeOH: H₂O (8.4:1.6:0.16) για τα κλάσματα 23-31

Πίνακας Β.3.8: Συνενώσεις κλασμάτων κατόπιν ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας

Ομάδες	Κωδικός	Βάρος (mg)
1→6	IMD_FR'A	0.6
7→23	IMD_FR'B	1.9
24→33	IMD_FR'C	2.3
34	IMD_FR'D	0.2
35	IMD_FR'E	0.5
36→37	IMD_FR'F	3.6
38→44	IMD_FR'G	26
45→47	IMD_FR'H	3.1
48→50	IMD_FR'I	5.3
51→52	IMD_FR'J	8.9
53	IMD_FR'K	3.4
54→56	IMD_FR'L	13.7
57→60	IMD_FR'M	5.7

Έπειτα από φασματοσκοπικό έλεγχο ταυτοποιήθηκαν οι παρακάτω ουσίες:

- IMD_FRG ως μίγμα **8-ακετυλο-αρπαγίδη** και **4'-Ο-μεθυλο-υπολαετινο-7-Ο-[6'''-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδη** (ουσία **1** και ουσία **14**).
- IMD_FRJ - IMD_FRK ως **ισοσκουτελλαρεΐνο-7-Ο-[6'''-Ο-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης** (ουσία **10**).

ΚΛΑΣΜΑ IMD_FRG (26mg)

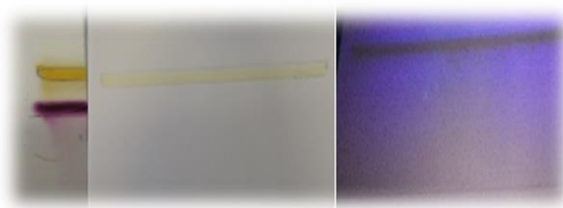
Πραγματοποιήθηκε παρασκευαστική χρωματογραφία επί λεπτής στιβάδας οξειδίου του πυριτίου με σύστημα ανάπτυξης το μίγμα διαλυτών EtOAc: MeOH: H₂O (6:1.5:1), οπότε προέκυψαν 2 ζώνες.

Πίνακας Β.3.10: Ζώνες που προέκυψαν από την χρωματογραφία λεπτής στιβάδας, ποσότητα των κλάσμάτων και το R_f

Ζώνες	Ποσότητα (mg)	R_f
IMD_FRG1	1.2	0.39
IMD_FRG2	2.0	0.56

Έπειτα από φασματοσκοπικό έλεγχο, οι παραπάνω ζώνες ταυτοποιήθηκαν ως:

- IMD_FRG1 ως **8-ακετυλο-αρπαγίδης** (ουσία 1).
- IMD_FRG2 ως **4'-Ο-μεθυλο-υπολαετινο-7-Ο-[6'''-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης** (ουσία 14).



Εικ. 12: Παρασκευαστική χρωματογραφία επί λεπτής στιβάδας IMD _ FRG.

ΚΛΑΣΜΑ IMD_FT (41.3mg)

Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (19 cm x 2cm) επί γέλης πυριτίου με υγρό έκλουσης μίγματα διαλυτών DCM:MeOH:H₂O αυξανόμενης πολικότητας. Ελήφθησαν 28 κλάσματα μέσου όγκου 5 ml.

Πίνακας Β.3.11: Συστήματα διαλυτών και κλάσματα που ελήφθησαν

Κλάσματα	Σύστημα διαλυτών
	EtOAc:MeOH:H₂O
1-15	9:1.5:1
16-24	8.5:1.5:1
25-28	7:1.5:1

Τα κλάσματα αναπτύχθηκαν σε αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου του πυριτίου με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης:

- EtOAc: MeOH: H₂O (9:1.5:1) για τα κλάσματα 1-17
- EtOAc: MeOH: H₂O (8.5:1.5:1) για τα κλάσματα 17-24
- EtOAc: MeOH: H₂O (7:1.5:1) για τα κλάσματα 24-28

Πίνακας Β.3.12: Συνενώσεις κλασμάτων κατόπιν ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας

Ομάδες	Κωδικός	Βάρος (mg)
1→4	IMD_FTA	0.6
5	IMD_FTB	1.1
6	IMD_FTC	2.6
7	IMD_FTD	5.4
8→9	IMD_FTE	10.9
10→13	IMD_FTF	6.7
14	IMD_FTG	1.8
15	IMD_FTH	3.1
16	IMD_FTI	1.2
17→18	IMD_FTJ	2.6
19	IMD_FTK	1
20→28	IMD_FTL	1.6

Έπειτα από φασματοσκοπικό έλεγχο ταυτοποιήθηκαν οι παρακάτω ουσίες:

- IMD_FTB ως **απιγενινο-7-O-[6''-O-(Ε-π-κουμαροϋλο)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης** (ουσία 7).
- IMD_FTD ως **ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)] -β-D-γλυκοπυρανοσίδης** (ουσία 10).
- IMD_FTH ως **μίγμα ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)] -β-D-γλυκοπυρανοσίδη και 8-ακετυλο-αρπαγίδη** (ουσία 10 και ουσία 1).
- IMD_FTI ως **8-ακετυλο-αρπαγίδης** (ουσία 1).

ΚΛΑΣΜΑ IMD_FM' (23.3mg)

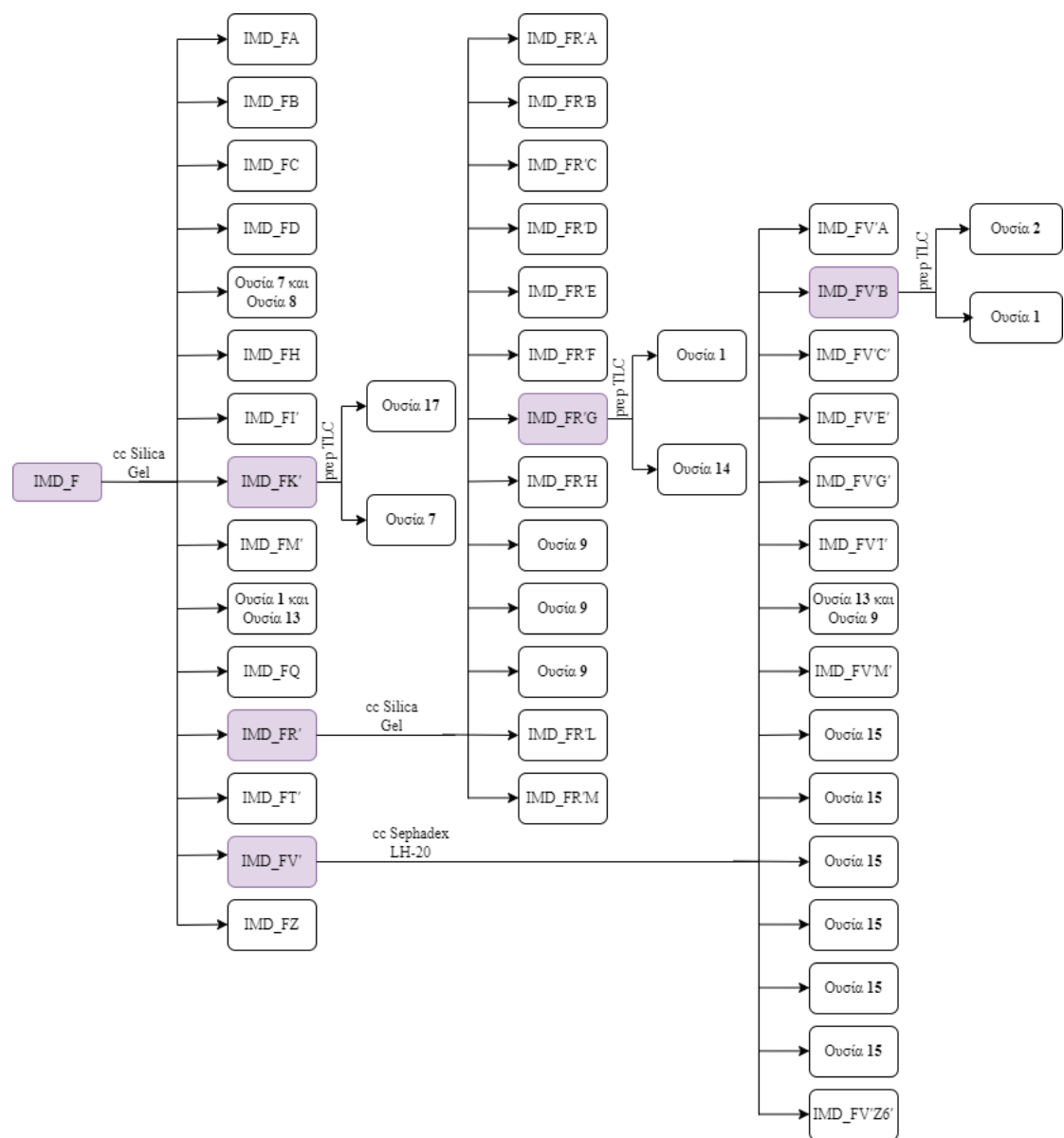
Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (9.5 cm x 2 cm) με υλικό πληρώσεως Sephadex LH 20 και ισοκρατική έκλουση με διαλύτη 100% MeOH. Ελήφθησαν συνολικά 20 κλάσματα μέσου όγκου 6 ml. Τα κλάσματα αναπτύχθηκαν σε αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου του πυριτίου με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης EtOAc: MeOH: H₂O (9:1.5:1).

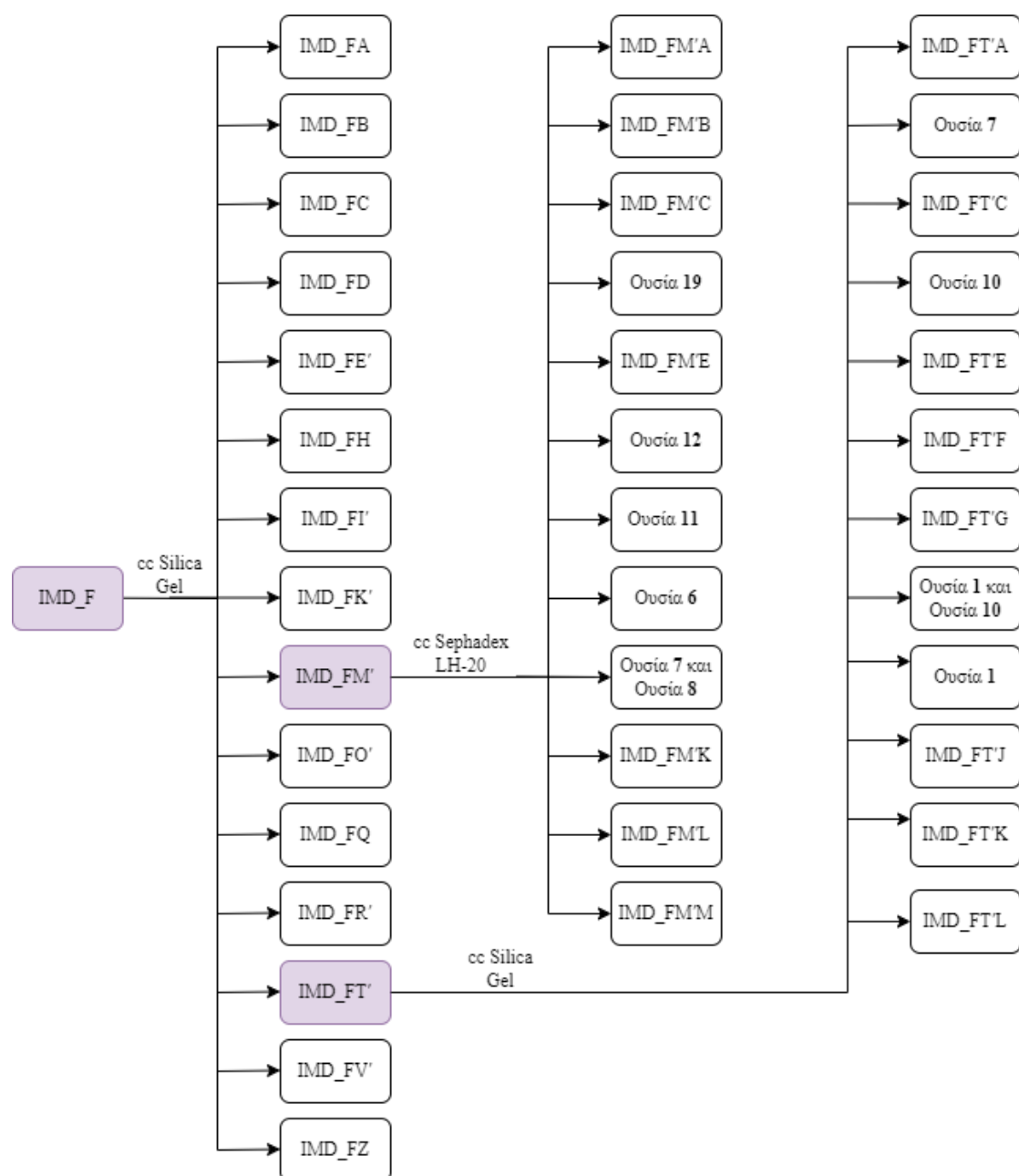
Πίνακας Β.3.13: Συνενώσεις κλασμάτων κατόπιν ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας

Ομάδες	Κωδικός	Βάρος (mg)
1→3	IMD_FM'A	1.5
4→5	IMD_FM'B	1.3
6	IMD_FM'C	3.3
7	IMD_FM'D	0.4
8	IMD_FM'E	0.4
9→10	IMD_FM'F	1
11→12	IMD_FM'G'	1
13	IMD_FM'I	0.7
14	IMD_FM'J	0.6
15	IMD_FM'K	0.4
16	IMD_FM'L	0.6
17	IMD_FM'M	0.7

Έπειτα από φασματοσκοπικό έλεγχο ταυτοποιήθηκαν οι παρακάτω ουσίες:

- IMD_FM'D ως **πολυμποτρίνη** (ουσία 19)
- IMD_FM'F ως **4'-Ο-μεθυλο-ισοσκουτελλαρεΐνο-7-Ο-[6'''-Ο-ακετυλο-β-D-αλλο-πυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης** (ουσία 12).
- IMD_FM'G' ως **ισοσκουτελλαρεΐνο-7-Ο-[6'''-Ο-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)]-6''-Ο-ακετυλο-β-D-γλυκοπυρανοσίδη** (ουσία 11).
- IMD_FM'I ως **απιγενινο-7-Ο-β-D-γλυκοπυρανοσίδης** (ουσία 6).
- IMD_FM'J ως **μίγμα ισομερών απιγενινο-7-Ο-[6''-Ο-(π-κουμαροϋλο)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδη** (ουσία 7 και ουσία 8).





ΚΛΑΣΜΑ IMD _G (318.4mg)

Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (16 cm x 2,5 cm) επί γέλης πυριτίου με υγρό έκλουσης μίγματα διαλυτών DCM:MeOH:H₂O αυξανόμενης πολικότητας. Ελήφθησαν 116 κλάσματα μέσου όγκου 8 ml.

Πίνακας B.3.14: Συστήματα διαλυτών και κλάσματα που ελήφθησαν

Κλάσματα	Σύστημα διαλυτών
	DCM:MeOH:H ₂ O
1-5	99:1:0.1
6-7	97:3:0.3
8-16	95:5:0.5
17-27	93:7:0.7
28-38	90:10:1
39-44	88:12:1.2
45-56	85:15:1.5
57-64	82:18:1.8
65-73	80:20:2
74-80	78:22:2.2
81-88	75:25:2.5
89-94	72:28:2.8
95-102	70:30:3
103-107	68:32:3.2
108-111	65:35:3.5
112-116	60:40:4

Τα κλάσματα αναπτύχθηκαν σε αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου του πυριτίου με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης:

- DCM: MeOH (9.9:0.1) για τα κλάσματα 1-14
- DCM: MeOH (9:1) για τα κλάσματα 1-7
- DCM: MeOH (9.5:0.5) για τα κλάσματα 7-17
- DCM: MeOH (9.2:0.8) για τα κλάσματα 17-24
- DCM: MeOH (9:1) για τα κλάσματα 24-40

- DCM: MeOH (8.8:1.2) για τα κλάσματα 40-46
- DCM: MeOH (8.5:1.5) για τα κλάσματα 46-57
- DCM: MeOH (8.2:1.8) για τα κλάσματα 57-63
- DCM: MeOH (8:2) για τα κλάσματα 63-67
- DCM: MeOH (7.5:2.5) για τα κλάσματα 67-81
- EtOAc: MeOH: H₂O (6:1.5:1) για τα κλάσματα 81-92
- EtOAc: MeOH: H₂O (5.5:2.5:1) για τα κλάσματα 92-116

Πίνακας Β.3.15: Συνενώσεις κλασμάτων κατόπιν ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας

Ομάδες	Κωδικός	Βάρος (mg)
1→9	IMD_GA'	2.3
10→15	IMD_GF'	1.2
16	IMD_GH	0.2
17→29	IMD_GI	1.0
30→36	IMD_GJ	0.5
37→42	IMD_GK	0.5
43→54	IMD_GL	2.1
55→56	IMD_GM	0.9
57→59	IMD_GN	4.1
60→62	IMD_GO'	3.5
63→65	IMD_GQ'	10.9
66→69	IMD_GT'	7.3
70→71	IMD_GW	5.6
72→75	IMD_GX	11.2
76→77	IMD_GY	7.0
78→86	IMD_GZ''	75.7
87→88	IMD_GZ5	19.9
89→90	IMD_GZ6	18.3
91→95	IMD_GZ7'	29.2
96→105	IMD_GZ11'	11.2
106→109	IMD_GZ13	0.9

110→116	IMD_GZ14	1.9
---------	----------	-----

Έπειτα από φασματοσκοπικό έλεγχο ταυτοποιήθηκαν οι παρακάτω ουσίες:

- IMD_GQ' ως **8-ακετυλο-αρπαγίδης** (ουσία 1).
- IMD_GT' ως **ισοσκοιντελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης** (ουσία 10).

ΚΛΑΣΜΑ IMD_GZ'' (75.7mg)

Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (18 cm x 2 cm) με υλικό πληρώσεως Sephadex LH 20 και ισοκρατική έκλουση με διαλύτη 100% MeOH. Ελήφθησαν συνολικά 30 κλάσματα μέσου όγκου 6 ml. Τα κλάσματα αναπτύχθηκαν σε αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου του πυριτίου με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης EtOAc: MeOH: H₂O (6:1.5:1).

Πίνακας B.3.16: Συνενώσεις κλασμάτων κατόπιν ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας

Ομάδες	Κωδικός	Βάρος (mg)
1→4	IMD_GZ''A	2.0
5→6	IMD_G Z''B	6.2
7	IMD_G Z''C	19.9
8→9	IMD_GZ''D	23.2
10	IMD_GZ''E	0.8
11→13	IMD_GZ''F	2.6
14	IMD_GZ''G	0.3
15	IMD_GZ''H	0.5
16	IMD_GZ''I	0.4
17	IMD_GZ''J	0.2
18	IMD_GZ''K	0.6
19	IMD_GZ''L	0.5
20	IMD_GZ''M	0.4
21→23	IMD_GZ''N	0.6
24→29	IMD_GZ''O	2.3
30	IMD_GZ''P	1.0

Έπειτα από φασματοσκοπικό έλεγχο ταυτοποιήθηκαν οι παρακάτω ουσίες:

- IMD_GZ"C ως **αρπαγίδης** (ουσία 2).
- IMD_GZ"E ως **λευκοσεπτοσίδης A** (ουσία 16).
- IMD_GZ"J ως **ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδη** (ουσία 9).
- IMD_GZ"O ως **μίγμα ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδη και σταχυσετίνης** (ουσία 9 και ουσία 15).

ΚΛΑΣΜΑ IMD _GZ'7 (29.2mg)

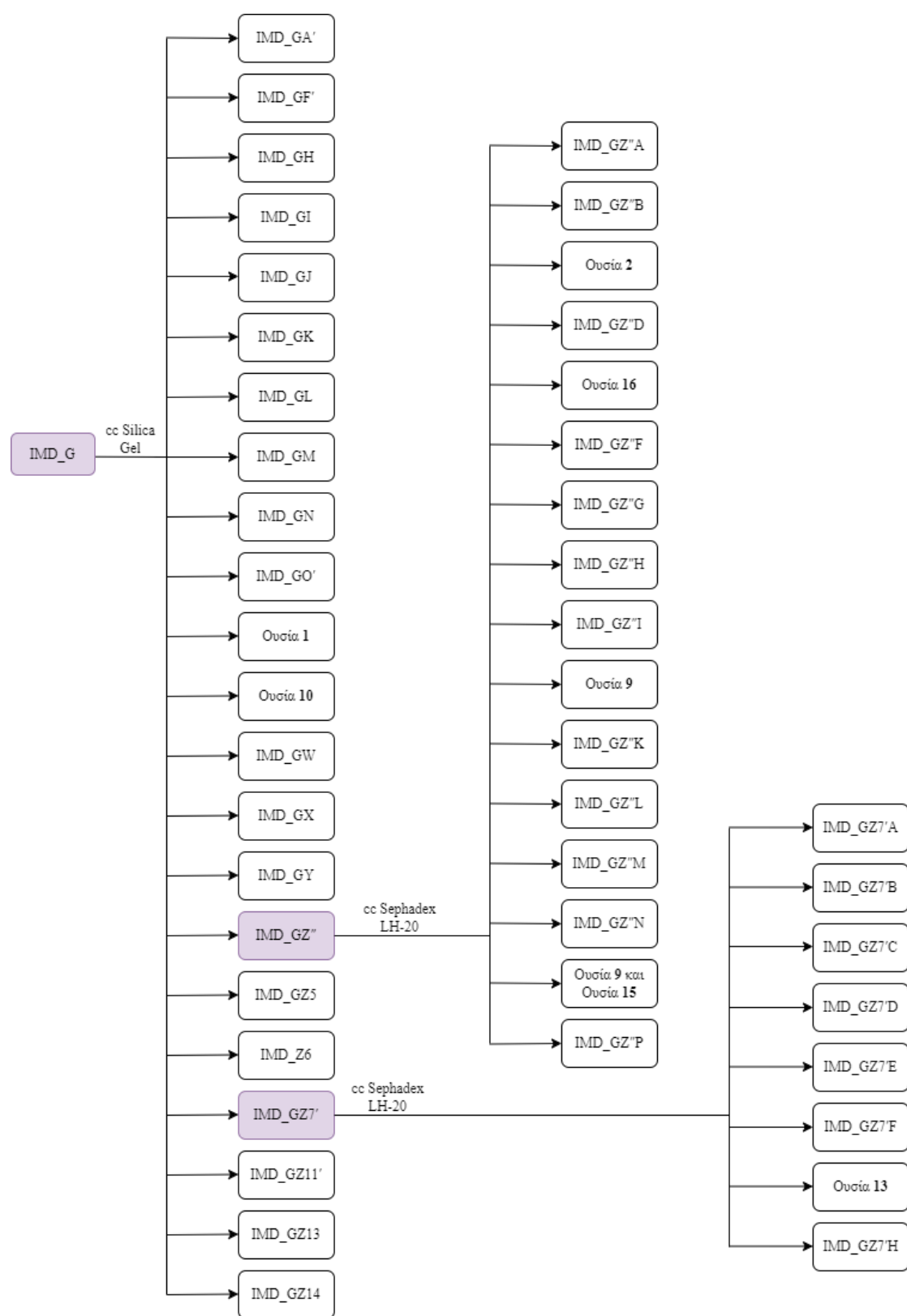
Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (11 cm x 2 cm) με υλικό πληρώσεως Sephadex LH 20 και ισοκρατική έκλουση με διαλύτη 95% MeOH. Ελήφθησαν συνολικά 23 κλάσματα μέσου όγκου 6 ml. Τα κλάσματα αναπτύχθηκαν σε αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου του πυριτίου με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης EtOAc: MeOH: H₂O (5.5:2.5:1).

Πίνακας B.3.17: Συνενώσεις κλασμάτων κατόπιν ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας

Ομάδες	Κωδικός	Βάρος (mg)
1→5	IMD_GZ'7A	0.9
6	IMD_G Z'7B	1.1
7	IMD_G Z'7C	6.4
8	IMD_GZ'7D	8.6
9	IMD_GZ'7E	2.5
10	IMD_GZ'7F	7.7
11→12	IMD_GZ'7G	1.3
‘	IMD_GZ'7H	0.6

Έπειτα από φασματοσκοπικό έλεγχο ταυτοποιήθηκε η παρακάτω ουσία:

- IMD_GZ'7G ως **υπολαετινο-7-O-[6'''-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης** (ουσία 13).



ΚΛΑΣΜΑ IMD _D' (1.3271g)

Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (17 cm x 3 cm) επί γέλης πυριτίου με υγρό έκλουσης μίγματα διαλυτών DCM:MeOH:H₂O αυξανόμενης πολικότητας. Στο τέλος χρησιμοποιήθηκε σύστημα διαλυτών EtOAc:MeOH:H₂O. Ελήφθησαν 147 κλάσματα μέσου όγκου 8 ml.

Πίνακας B.3.18: Συστήματα διαλυτών και κλάσματα που ελήφθησαν

Κλάσματα	Σύστημα διαλυτών
	DCM:MeOH:H ₂ O
1-5	99:1:0.1
6-17	97:3:0.3
18-35	95:5:0.5
36-56	93:7:0.7
57-86	90:10:1
87-102	88:12:1.2
103-111	86:14:1.4
112-123	83:17:1.7
124-133	80:20:2
134-141	70:30:3
	EtOAc:MeOH:H ₂ O
142-147	75:25:2.5

Τα κλάσματα αναπτύχθηκαν σε αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου του πυριτίου με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης:

- DCM: Acetone (9.8:0.2) για τα κλάσματα 1-35
- DCM: Acetone (7.5:2.5) για τα κλάσματα 35-50
- DCM: MeOH: H₂O (8.8:1.2:0.12) για τα κλάσματα 50-86
- DCM: MeOH: H₂O (8.6:1.4:0.14) για τα κλάσματα 86-99
- DCM: MeOH: H₂O (8.4:1.6:0.16) για τα κλάσματα 99-106
- EtOAc: MeOH: H₂O (6:1.5:1) για τα κλάσματα 106-147

Πίνακας Β.3.19: Συνενώσεις κλασμάτων κατόπιν ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας

Ομάδες	Κωδικός	Βάρος (mg)
1→3	IMD_D'A	1.6
4→10	IMD_D'B	28.7
11→19	IMD_D'C	24.2
20→28	IMD_D'D	64.4
29→34	IMD_D'E	332.6
35→36	IMD_D'F	77.9
37→39	IMD_D'G	62.8
40→49	IMD_D'H	93.7
50→61	IMD_D'I'	80.9
62→71	IMD_D'K	26.2
72→75	IMD_D'L	1.6
76→80	IMD_D'M	14.1
81→82	IMD_D'N	7.9
83→89	IMD_D'O	46.8
90→95	IMD_D'P	62.5
96→101	IMD_D'Q	34.3
102→104	IMD_D'R	17.8
105→110	IMD_D'S	64.2
111→117	IMD_D'T	102.1
118→123	IMD_D'U	83.5
124→127	IMD_D'V	18.3
128→138	IMD_D'W'	32.1
139→140	IMD_D'Y	2.3
141→144	IMD_D'Z	8.3
145→147	IMD_D'Z1	5.3

Έπειτα από φασματοσκοπικό έλεγχο το κλάσμα:

- IMD_D'V ταυτοποιήθηκε ως **απιγενινο-7-O-[6''-O-(E-π-κουμαροϋλο)]-β-D-γλυκοκυρανοσίδης (ουσία 7).**

ΚΛΑΣΜΑ IMD _D'G (57.9mg)

Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (15 cm x 2 cm) με υλικό πληρώσεως Sephadex LH 20 και ισοκρατική έκλουση με διαλύτη 100% MeOH. Ελήφθησαν συνολικά 28 κλάσματα μέσου όγκου 6 ml. Τα κλάσματα αναπτύχθηκαν σε αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου του πυριτίου με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης DCM: EtOAc: MeOH (7:2:1).

Πίνακας B.3.20: Συνενώσεις κλασμάτων κατόπιν ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας

Ομάδες	Κωδικός	Βάρος (mg)
1→7	IMD_D'GA	23.2
8	IMD_D'GB	1.0
9	IMD_D'GC	5.6
10→13	IMD_D'GD	9.3
14→16	IMD_D'GE	1.3
17	IMD_D'GF	0.6
18	IMD_D'GG	1.0
19	IMD_D'GH	0.7
20→21	IMD_D'GI	0.2
22→27	IMD_D'GJ	0.3

Έπειτα από φασματοσκοπικό έλεγχο ταυτοποιήθηκαν οι παρακάτω ουσίες:

- IMD_D'GE ως **πεντουλετίνη** (ουσία 5).
- IMD_D'GH ως **σιρσιμαριτίνη** (ουσία 4).

ΚΛΑΣΜΑ IMD _D'H (72.5mg)

Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (17 cm x 2 cm) με υλικό πληρώσεως Sephadex LH 20 και ισοκρατική έκλουση με διαλύτη 100% MeOH. Ελήφθησαν συνολικά 38 κλάσματα μέσου όγκου 6 ml. Τα κλάσματα αναπτύχθηκαν σε αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου του πυριτίου με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης DCM: EtOAc: MeOH (7:2:1).

Πίνακας Β.3.21: Συνενώσεις κλασμάτων κατόπιν ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας

Ομάδες	Κωδικός	Βάρος (mg)
1→4	IMD_D'HA	0.5
5→11	IMD_D'HB	16.7
12	IMD_D'HC	7.9
13	IMD_D'HD	4.2
14	IMD_D'HE	5.1
15	IMD_D'HF	3.1
16	IMD_D'HG	2.4
17→20	IMD_D'HH	3.5
21→22	IMD_D'HI	1.1
23	IMD_D'HJ	0.1
24→27	IMD_D'HK	0.3
28→29	IMD_D'HL	0.2
30	IMD_D'HM	0.2
31	IMD_D'HN	0.3
32→34	IMD_D'HO	1.1
35	IMD_D'HP	0.8
36	IMD_D'HQ	0.8
37→38	IMD_D'HR'	0.3

Έπειτα από φασματοσκοπικό έλεγχο ταυτοποιήθηκαν οι παρακάτω ουσίες:

- IMD_D'HM ως **σιρσιμαριτίνη** (ουσία 4).
- IMD_D'HP - IMD_D'HR' ως **απιγενίνη** (ουσία 3).

ΚΛΑΣΜΑ IMD_D'T' (85.5mg)

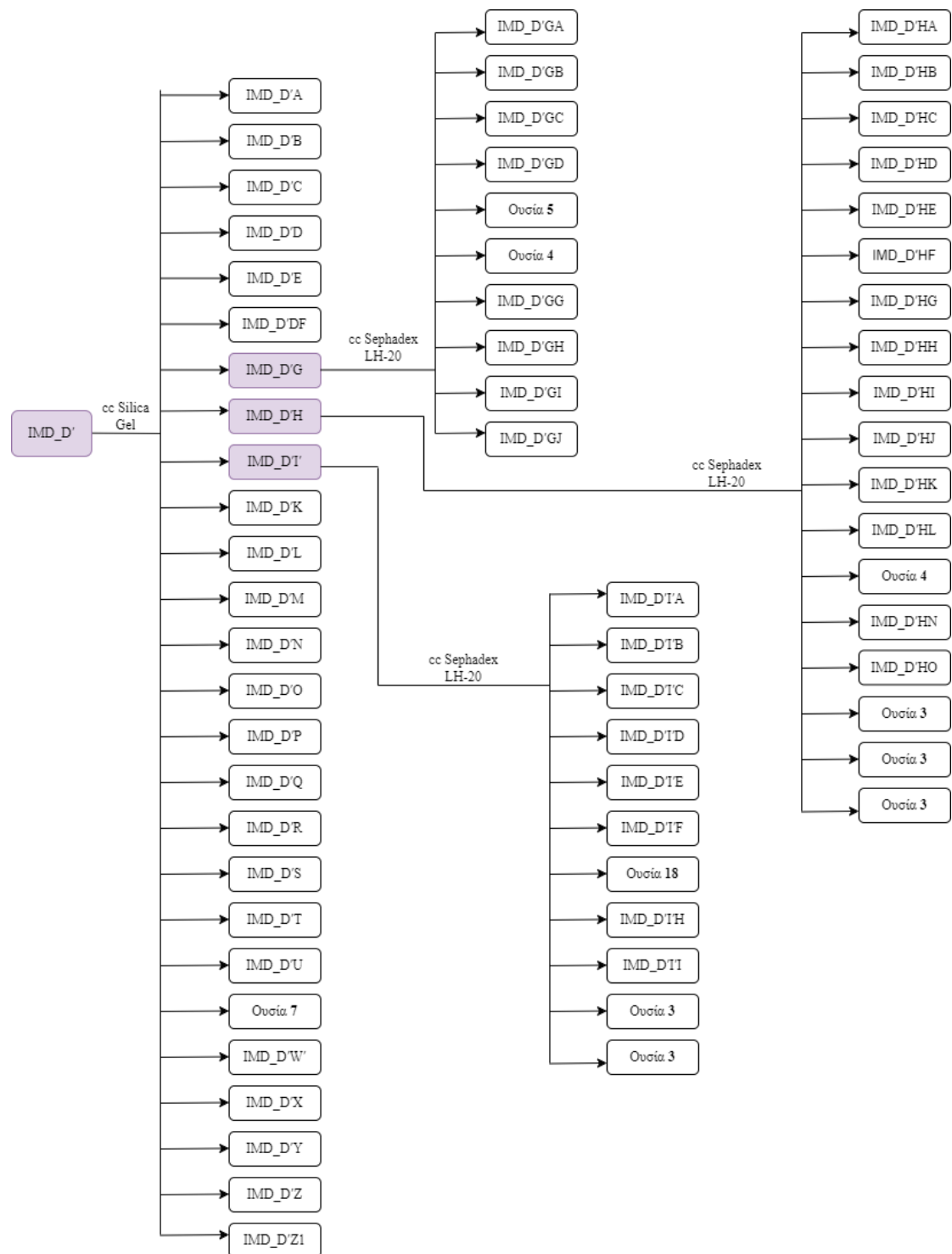
Υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης (17 cm x 2 cm) με υλικό πληρώσεως Sephadex LH 20 και ισοκρατική έκλουση με διαλύτη 100% MeOH. Ελήφθησαν συνολικά 47 κλάσματα μέσου όγκου 6 ml. Τα κλάσματα αναπτύχθηκαν σε αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου του πυριτίου με σύστημα διαλυτών ανάπτυξης DCM: EtOAc: MeOH (7:2:1).

Πίνακας Β.3.22: Συνενώσεις κλασμάτων κατόπιν ελέγχου με αναλυτική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας

Ομάδες	Κωδικός	Βάρος (mg)
1→3	IMD_D'T'A	0.3
4→7	IMD_D'T'B	0.017
8→11	IMD_D'T'C	23.2
12→13	IMD_D'T'D	8.9
14→16	IMD_D'T'E	10.8
17→20	IMD_D'T'F	5.1
21→22	IMD_D'T'G	0.6
23→25	IMD_D'T'H	2.4
26→35	IMD_D'T'I	3.8
36→42	IMD_D'T'J	2.8
43	IMD_D' I'K	0.3

Έπειτα από φασματοσκοπικό έλεγχο ταυτοποιήθηκαν οι παρακάτω ουσίες:

- IMD_D'T'G ως **4-υδροξυ-βενζοϊκό οξύ** (ουσία **18**).
- IMD_D'T'J - IMD_D' I'K ως **απιγενίνη** (ουσία **3**).



B.4. ΠΑΡΑΛΑΒΗ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

Χρησιμοποιήθηκαν τα ξηρά υπέργεια τμήματα της δρόγης. Για την απομόνωση του αιθέριου ελαίου επιλέχθηκε η μέθοδος της υδρο-απόσταξης, η οποία διήρκησε περίπου 3 ώρες. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε συσκευή τύπου Clevenger, συνδεδεμένη με τροποποιημένο ψυχόμενο υποδοχέα αιθέριων ελαίων, σύμφωνα με την περιγραφόμενη μέθοδο στην Ελληνική Φαρμακοποιία (έκδοση V), ελαφρώς τροποποιημένη, δηλαδή αντί ξυλολίου χρησιμοποιήθηκε πεντάνιο. Η επιπλέον ψύξη χρησιμοποιήθηκε με σκοπό να μειώσει τα παραπροϊόντα της θερμικής κατεργασίας. Μετά το τέλος της απόσταξης, το αιθέριο έλαιο διηθήθηκε μέσω άνυδρου θεικού νατρίου για την αφυδάτωσή του. Στη συνέχεια, αποθηκεύτηκε αμέσως σε φιαλίδιο, το οποίο τοποθετήθηκε σε κατάψυξη στους $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, όπου και διατηρήθηκε μέχρι την ανάλυσή του.

B.5. ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΠΤΗΤΙΚΩΝ & ΑΠΟΛΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

Η ανάλυση των αιθέριων ελαίων και των άπολων κλασμάτων (IMD_CH, IMD_CI) έγινε μέσω αέριας χρωματογραφίας σε συνδυασμό με φασματογραφία μάζας (GC-MS). Χρησιμοποιήθηκε σύστημα Hewlett Packard 5973-6890 και η μέθοδος παραγωγής ιόντων ήταν ιονισμός με ηλεκτρόνια (70 eV). Τα δείγματα αναλύθηκαν σε άπολη στήλη HP-5MS ($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm (i.d.)}$, film thickness: $0.25\text{ }\mu\text{m}$).

Το πρόγραμμα θερμοκρασίας ορίστηκε στους $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ κατά τη στιγμή της ένεσης και αυξήθηκε μέχρι τους $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ με ρυθμό $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ και διατηρήθηκε στους $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 10 λεπτά. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το αδρανές αέριο ήλιο με ρυθμό ροής $1.4\text{ mL}/\text{min}$. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν τρεις φορές, με επαναλήψιμα αποτελέσματα.

Στα φιαλίδια των δειγμάτων προστέθηκαν 0.5 mL πεντανίου (GC grade) και υποβοηθήθηκε η διάλυση με ελαφρά ανάδευση. Ο ενέσιμος όγκος του δείγματος που εγχύθηκε ήταν $1\text{ }\mu\text{L}$. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των συστατικών βασίστηκε στον ολικό αριθμό θραυσμάτων (total ion count) των μεταβολιτών, όπως αυτά ανιχνεύτηκαν από το φασματογράφο μάζας.

Ταυτοποίηση των ενώσεων

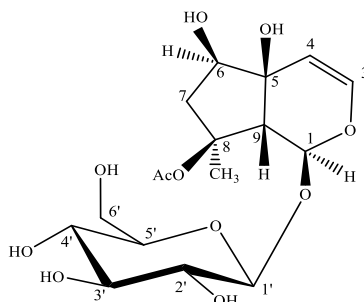
Οι δείκτες κατακράτησης για όλες τις ενώσεις προσδιορίστηκαν σύμφωνα με την προσέγγιση Van der Dool (Van Den Dool and Kratz, 1963), αναφορικά με μια ομόλογη

σειρά κ-αλκανίων από C₉ έως C₂₆. Η ταυτοποίηση των χημικών συστατικών βασίστηκε στη σύγκριση τόσο των σχετικών χρόνων κατακράτησης όσο και των φασμάτων μάζας με αυτά που αναφέρονται στις βιβλιοθήκες Adams (Adams, 2007), NIST/NBS και Wiley (Massada, 1976). Τα σχετικά ποσοστά των συστατικών υπολογίστηκαν με βάση το εύρος των κορυφών του χρωματογραφήματος χωρίς τη χρήση συντελεστών διόρθωσης.

Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Γ1. ΙΡΙΔΟΕΙΔΗ

Ουσία 1: 8-ακετυλο-αρπαγίδης [(1S)-7α-ακετοξυ-4α,5α-διυδροξυ-7-μεθυλο-1,4α,5,6,7,7α-εξαϋδροκυκλοπεντα[ε]πυρανο-1α-υλο β-D-γλυκοπυρανοσίδης]



Η ουσία **1** απομονώθηκε ως άχρωμο υπόλειμμα και η ταυτοποίησή της πραγματοποιήθηκε μέσω των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ και COSY, καθώς και με σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα (Gao et al., 2021).

Απομονώθηκε για πρώτη φορά από το φυτό *Melittis melissophyllum* (Scarpatti et al., 1965). Επίσης, έχει απομονωθεί από τα φυτά: *Ajuga bracteosa* (Singh et al., 2006), *A. salicifolia* (Akbay et al., 2002) και *Teucrium orientale* L. var. *orientale* (Çakir et al., 2006).

Στο γένος *Stachys* έχει απομονωθεί από διάφορα είδη βλ. Δρογοχημεία (Πίνακας A.4.21).

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

- Μία διπλή κορυφή σε δ_{H} 6.38 το ολεφινικό πρωτόνιο H-3, καθώς και μια ευρεία απλή κορυφή σε δ_{H} 6.07 του πρωτονίου H-1.
- Δύο απλές κορυφές σε δ_{H} 1.45 και 2.01 του μεθυλίου και της ακετοξυ-ομάδας, αντίστοιχα.
- Μία ευρεία απλή κορυφή σε δ_{H} 2.85 αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H-9. Επισημαίνεται ότι το σήμα του μεθυλίου σε δ_{H} 1.45, καθώς και των γειτονικών πρωτονίων H-9 και H-1 σε δ_{H} 2.85 και 6.07, αντίστοιχα, υποδεικνύει ότι η ακετοξυ-ομάδα είναι στον άνθρακα C-8, δεδομένου ότι είναι αποθωρακισμένα σε σχέση με τα αντίστοιχα του αρπαγίδη (ουσία **2**).
- Στη κεντρική περιοχή του φάσματος παρατηρούνται τα σήματα του σακχάρου. Η μεγάλη τιμή της σταθεράς σύζευξης του ανωμερικού πρωτονίου H-1' σε δ_{H} 4.59 (d , $J=7.8$ Hz) υποδεικνύει ότι πρόκειται για β-γλυκόση.

Από τα φάσμα COSY διαπιστώνεται ότι:

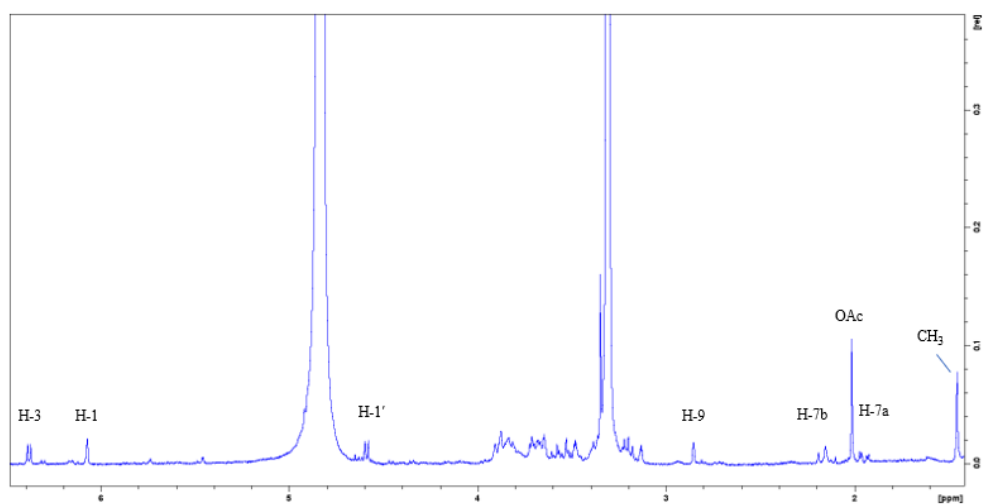
- Το ολεφινικό πρωτόνιο H-3 (δ_{H} 6.38) συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-4 σε δ_{H} 4.91.

- Τα μεθυλενικά πρωτόνια H-7a (δ_H 1.95) και H-7b (δ_H 2.17) συζεύγγονται μεταξύ τους.
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1' (δ_H 4.59) της γλυκόσης συζεύγγεται με το γειτονικό πρωτόνιο H-2' (δ_H 3.20).
- Το πρωτόνιο H-6'a (δ_H 3.86) συζεύγγεται με το δίδυμο πρωτόνιο του H-6'b (δ_H 3.68).

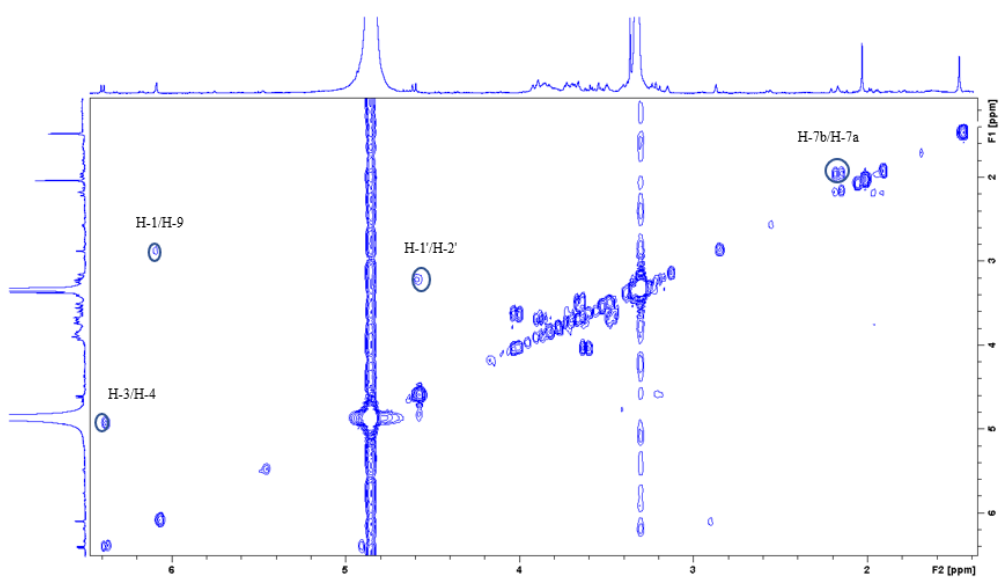
Πίνακας Γ.1.1: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας **1** (CD₃OD, 400 MHz)

Θέση	H	δ_H (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
Αγλυκο			
H-1	1	6.07	br s
H-3	1	6.38	d (6.4)
H-4	1	4.91	*
H-6	1	3.71	t (4.0)
H-7a	1	1.95	dd (15.1, 4.5)
H-7b	1	2.17	d (15.1)
H-9	1	2.85	br s
-CH ₃	3	1.45	s
-OAc	3	2.01	s
Γλυκόση			
H-1'	1	4.59	d (7.8)
H-2'	1	3.20	t (8.0)
H-3'	1	*	t (8.0)
H-4'	1	*	*
H-5'	1	*	*
H-6'a	1	3.86	dd (12.3, 2.6)
H-6'b	1	3.68	dd (12.3, 6.1)

*επικαλυπτόμενα σήματα

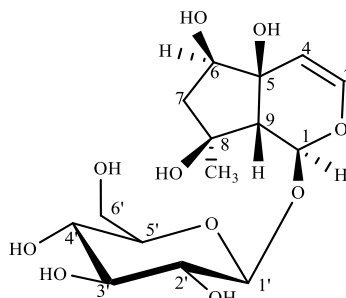


Εικ. 13: Φάσμα ^1H -NMR της ουσίας **1** (CD_3OD , 400 MHz)



Εικ. 14: Φάσμα COSY της ουσίας **1** (CD_3OD , 400 MHz)

Ουσία 2: Αρπαγίδης [(1S,4aS,5R,7S,7aR)-7-μεθυλο-1-[(2R,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-τριυδροξυ-6-(υδροξυμεθυλο)τετραϋδρο-2H-πυρανο-2-υλο)οξύ]-5,6,7,7a-τετραϋδροκυκλοπεντα[c]πυρανο-4a,5,7(1H)-τριόλη]



Η ουσία **2** απομονώθηκε ως άχρωμο υπόλειμμα και η ταυτοποίησή της πραγματοποιήθηκε μέσω των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ και COSY, καθώς και με σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα (Gao et al., 2021).

Στο γένος *Stachys* έχει απομονωθεί από διάφορα είδη του γένους (βλ. Δρογοχημεία, Πίνακας A.4.21).

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

- Μία διπλή κορυφή σε δ_{H} 6.31 για το ολεφινικό πρωτόνιο H-3 ($J = 6.3$ Hz).
- Μία διπλώς διπλή κορυφή σε δ_{H} 4.95 για το ολεφινικό πρωτόνιο H-4 ($J = 6.3, 1.2$)
- Μία ευρεία απλή κορυφή σε δ_{H} 5.74 του πρωτονίου H-1.
- Δύο διπλώς διπλές κορυφές σε δ_{H} 1.79 και 1.90 η καθεμία, που αντιστοιχούν στα μεθυλενικά πρωτόνια H-7a και H-7b.
- Μία ευρεία απλή κορυφή σε δ_{H} 2.54 που αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H-9.
- Μία απλή κορυφή σε δ_{H} 1.24 που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια και αντιστοιχεί στα μεθυλικά πρωτόνια του άνθρακα C-10.

Στη κεντρική περιοχή του φάσματος παρατηρούνται τα σήματα του σακχάρου. Η μεγάλη σταθερά σύζευξης του ανωμερικού πρωτονίου H-1' σε δ_{H} 4.58 ($d, J = 7.9$ Hz) υποδεικνύει ότι πρόκειται για β-γλυκόση.

Από τα φάσμα COSY διαπιστώνεται ότι:

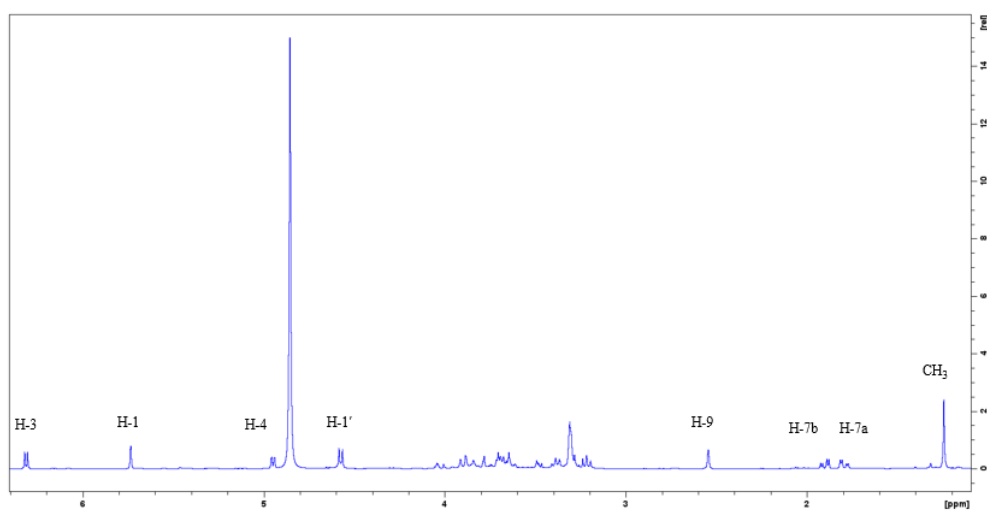
- Το ολεφινικό πρωτόνιο H-4 σε δ_{H} 4.95 συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-3 σε δ_{H} 6.31 και με το πρωτόνιο H-9 σε δ_{H} 2.54 (long range).
- Το πρωτόνιο H-1 σε δ_{H} 5.74 συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-9 σε δ_{H} 2.54.
- Τα μεθυλενικά πρωτόνια H-7a (δ_{H} 1.79) και H-7b (δ_{H} 1.90) με το πρωτόνιο H-6 (δ_{H} 3.70).

- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1' (δ_H 4.58) της γλυκόσης συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-2' (δ_H 3.20), το οποίο συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-3' (δ_H 3.38). Το πρωτόνιο H-3' (δ_H 3.38) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-4' (δ_H 3.48), το οποίο συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-5' (δ_H 3.68). Τέλος, το πρωτόνιο H-5' (δ_H 3.68) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-6'a (δ_H 4.03).
- Το πρωτόνιο H-6'a (δ_H 4.03) συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-6'b (δ_H 3.88).

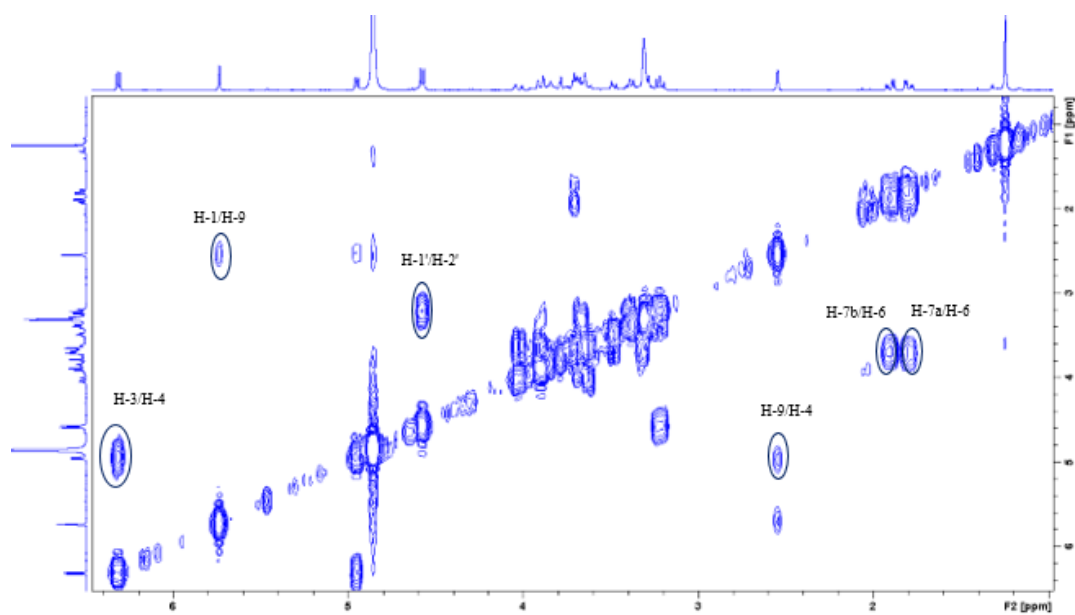
Πίνακας Γ.1.2: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας 2 (CD₃OD, 400 MHz)

Θέση	H	δ_H (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
Άγλυκο			
H-1	1	5.74	br s
H-3	1	6.31	d (6.3)
H-4	1	4.95	dd (6.3, 1.2)
H-6	1	3.70	m
H-7a	1	1.79	dd (13.8, 3.7)
H-7b	1	1.90	dd (13.8, 4.7)
H-9	1	2.54	br s
-CH ₃	3	1.24	s
Γλυκόση			
H-1'	1	4.58	d (7.9)
H-2'	1	3.20	t (8.2)
H-3'	1	3.38	t (8.2)
H-4'	1	3.48	t (8.2)
H-5'	1	3.68	*
H-6'a	1	4.03	dd (12.6, 2.7)
H-6'b	1	3.88	dd (12.6, *)

*επικαλυπτόμενα σήματα



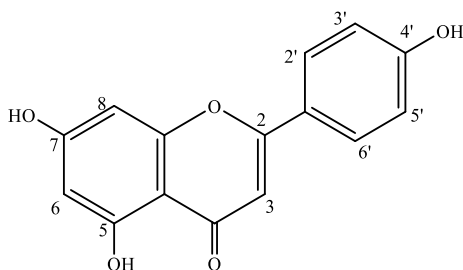
Εικ. 15: Φάσμα ¹H-NMR της ουσίας 2 (CD₃OD, 400 MHz)



Εικ. 16: Φάσμα COSY της ουσίας 2 (CD₃OD, 400 MHz)

Γ2. ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΗ

Ουσία 3: Απιγενίνη



Η ουσία 3 απομονώθηκε ως κίτρινη άμορφη κόνις και ταυτοποιήθηκε μέσω φάσματος $^1\text{H-NMR}$, καθώς και με σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα (da Silva et al., 2015). Ανήκει στην κατηγορία των φλαβονών. Έχει απομονωθεί από το *S. iva* (Πριτσάς, 2019; Pritsas et al., 2021) και από πολλά είδη του γένους *Stachys* βλ. Δρογοχημεία (Πίνακας Α.4.1).

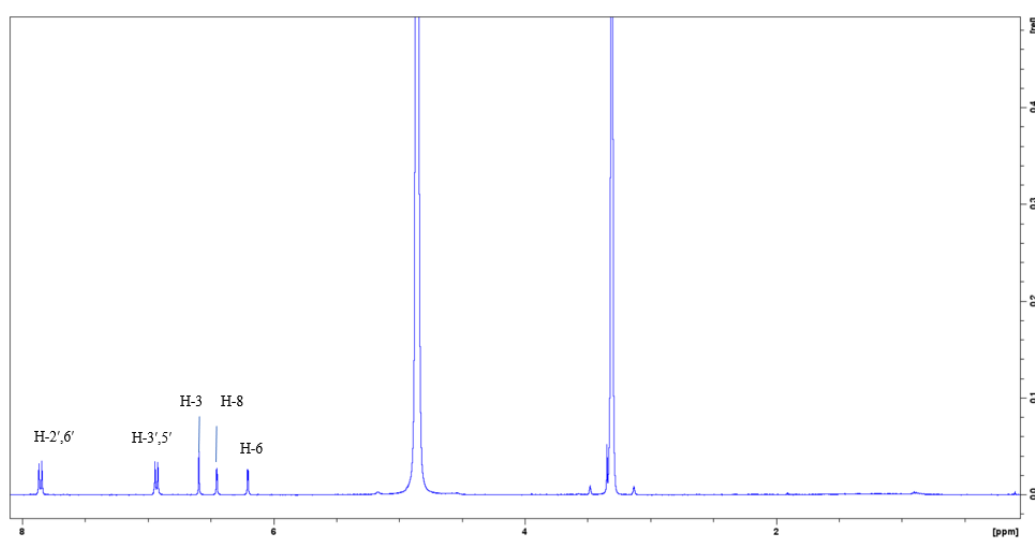
Ως ένα από τα πέντε κύρια φλαβονοειδή στα φυτά, η απιγενίνη έχει μελετηθεί εκτενώς για τις βιολογικές του δράσεις. Μεταξύ αυτών περιλαμβάνεται η αντιοξειδωτική (Zhou et al., 2017), η οποία ενισχύεται από την παρουσία του υδροξυλίου στη θέση 4' (Rice-Evans et al., 1996; Armata et al., 2008).

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ παρατηρήθηκε η ύπαρξη ενός συστήματος υποκατάστασης ΑΑ'ΒΒ', στην αρωματική περιοχή του φάσματος. Αυτό υποδηλώνει την υποκατάσταση του Β δακτυλίου στη θέση 4'.

- Σε δ_{H} 7.85 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-2',6' ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης ($J=8.8$ Hz, *ortho*- σύζευξη) που ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια.
- Σε δ_{H} 6.93 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-3',5' ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης ($J=8.8$ Hz, *ortho*- σύζευξη) που ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια.
- Σε δ_{H} 6.60 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-3 ως μια απλή κορυφή.
- Σε δ_{H} 6.45 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-8 ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης ($J=2.1$ Hz, *meta*- σύζευξη).
- Σε δ_{H} 6.20 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-6 ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης ($J=2.1$ Hz, *meta*- σύζευξη).

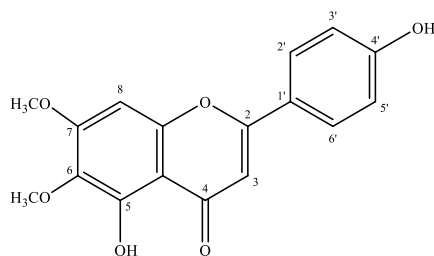
Πίνακας Γ.2.1: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας **3** (CD₃OD, 400 MHz)

Θέση	H	δ_H (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
3	1	6.60	s
6	1	6.20	d (2.1)
8	1	6.45	d (2.1)
2',6'	2	7.85	d (8.8)
3',5'	2	6.93	d (8.8)



Εικ. 17: Φάσμα ¹H-NMR της ουσίας **3** (CD₃OD, 400 MHz)

Ουσία 4: Σιρσιμαριτίνη [4',5-Δωδροξυ-6,7-διμεθοξυφλαβόνη]



Η ουσία **4** απομονώθηκε ως άμορφη κίτρινη κόνις και ταυτοποιήθηκε μέσω φασμάτων $^1\text{H-NMR}$, ROESY, HSQC, και HMBC, καθώς και με σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα (Ragasa et al., 1999)

Ανήκει στην κατηγορία των φλαβονών και έχει βρεθεί σε διάφορα είδη του γένους *Stachys* βλ. Δρογοχημεία (Πίνακας Α.4.3).

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ παρατηρήθηκε η ύπαρξη ενός συστήματος υποκατάστασης ΑΑ'ΒΒ', στην αρωματική περιοχή του φάσματος. Αυτό υποδηλώνει την υποκατάσταση του Β δακτυλίου στη θέση 4'. Τα πρωτόνια του Β δακτυλίου δίνουν τα εξής σήματα:

- Σε δ_{H} 7.90 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-2',6' ως μία διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια ($J=8.5$ Hz, *ortho*-σύζευξη).
- Σε δ_{H} 6.94 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-3',5' ως μία διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια ($J=8.5$ Hz, *ortho*-σύζευξη).

Στην αρωματική περιοχή του φάσματος εντοπίζεται, επίσης, το πρωτόνιο H-8 σε δ_{H} 6.83 μία απλή κορυφή.

- Οι θέσεις 6,7 του Α δακτυλίου είναι υποκατεστημένες με μεθοξυ-ομάδες, τα πρωτόνια των οποίων εμφανίζονται σε δ_{H} 3.84 και δ_{H} 3.99 αντίστοιχα, ως μία απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια, για το καθένα.

Από το φάσμα HSQC παρατηρήθηκαν οι πρωτονιωμένοι άνθρακες του σκελετού του μορίου. Συγκεκριμένα τα πρωτόνια H-2',6' αντιστοιχούν σε άνθρακα δ_{C} 129.2 (C-2',6'). Τα πρωτόνια H-3',5' αντιστοιχούν στον άνθρακα δ_{C} 116.7 (C-3',5'). Το πρωτόνιο H-8 αντιστοιχεί στον άνθρακα σε δ_{C} 92.3.

Από το φάσμα HMBC ταυτοποιήθηκαν οι τεταρτοταγείς άνθρακες του σκελετού, ενώ λήφθηκαν και οι εξής πληροφορίες:

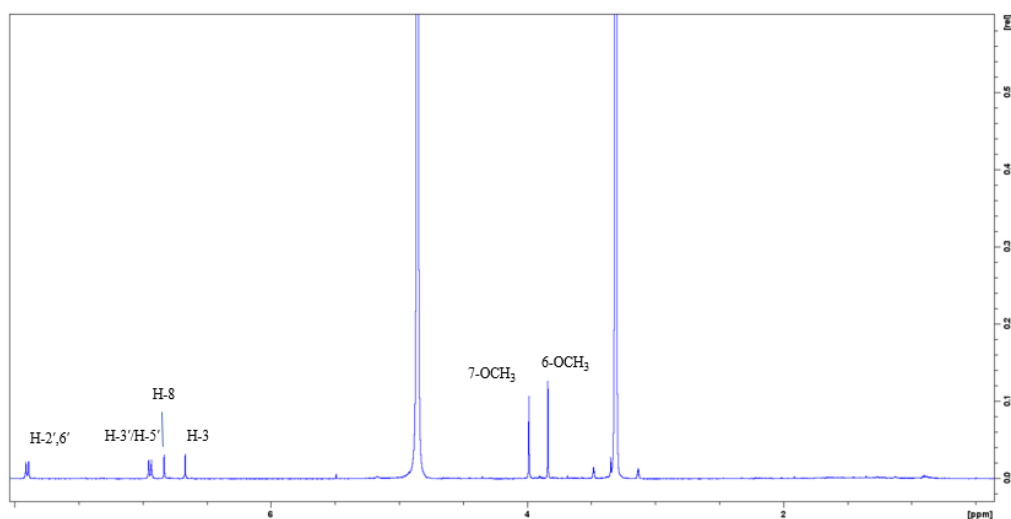
Τα πρωτόνια H-2',6' δίνουν σήμα διασταύρωσης με τους άνθρακες σε δ_{C} 129.2 και δ_{C} 164.8, οι οποίοι αντιστοιχούν στους C-2',6' και C-2 του σκελετού του μορίου. Τα πρωτόνια H-3',5' δίνουν σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα σε δ_{C} 122.6 ο οποίος αντιστοιχεί στον C-1' του μορίου. Το πρωτόνιο H-3 δίνει σήμα διασταύρωσης με τον

άνθρακα σε δ_C 164.8 και δ_C 107.4 που αντιστοιχούν στους άνθρακες C-2 και C-10. Το πρωτόνιο H-8 δίνει σήμα διασταύρωσης με τους άνθρακες σε δ_C 133.6, δ_C 157.4 και δ_C 107.4, οι οποίοι αντιστοιχούν στους άνθρακες C-6, C-9, C-10 του μορίου. Τα πρωτόνια της μεθοξυ-ομάδας στα δ_H 3.99 δίνουν σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα σε δ_C 161.6 που αντιστοιχεί στον άνθρακα C-7, ενώ της μεθοξυ-ομάδας στα δ_H 3.84 δίνουν σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα σε δ_C 133.6, που αντιστοιχεί στον άνθρακα C-6. Σύμφωνα με το φάσμα ROESY της ουσίας επιβεβαιώνεται ότι η μεθοξυ-ομάδα σε δ_H 3.99 (7-OCH₃) βρίσκεται πλησίον του πρωτονίου σε δ_H 6.83 (H-8).

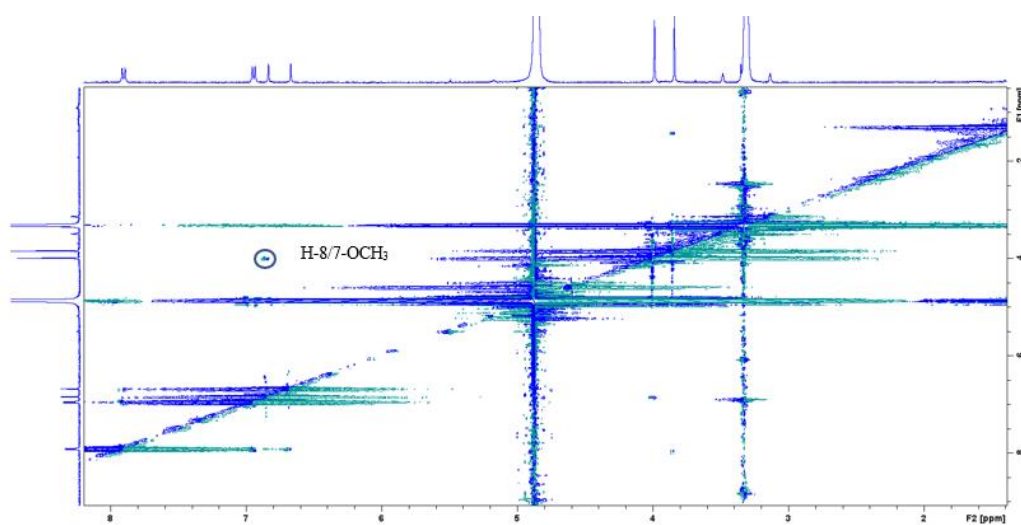
Πίνακας Γ.2.2: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας **4** (CD₃OD, 400 MHz)

Θέση	$\delta_C(\text{ppm})$ [#]	$\delta_H(\text{ppm})$	Πολλαπλότητα (J, Hz)	HMBC
2	164.8	-	-	
3		6.67	s	C-10 / C-2
4		-	-	
5		-	-	
6	133.6	-	-	
7	161.6	-	-	
8	92.3	6.83	s	C-6 / C-10/ C-9
9	157.4	-	-	
10	107.4	-	-	
1'	122.6	-	-	
2',6'	129.2	7.90	d (8.5)	C-2',6' / C-2
3',5'	116.7	6.94	d (8.5)	C-1'
6-OCH ₃	60.9	3.84	s	C-6
7-OCH ₃	56.6	3.99	s	C-7

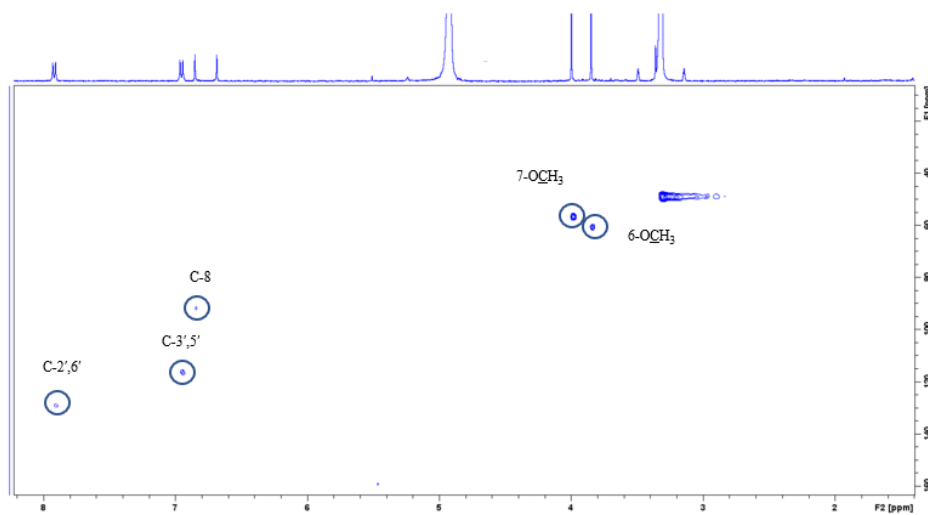
[#]μέσω φασμάτων HSQC, HMBC



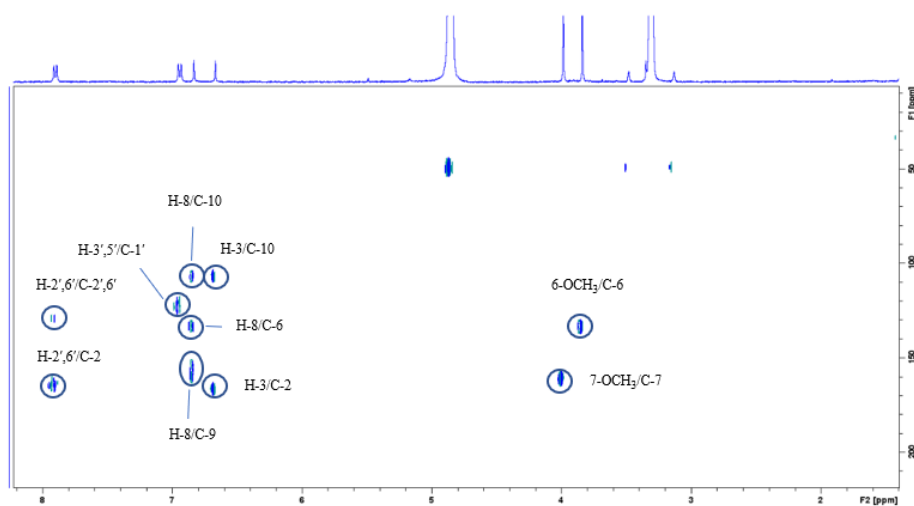
Εικ. 18: Φάσμα ^1H -NMR της ουσίας **4** (CD_3OD , 400 MHz)



Εικ. 19: Φάσμα ROESY της ουσίας **4** (CD_3OD , 400 MHz)

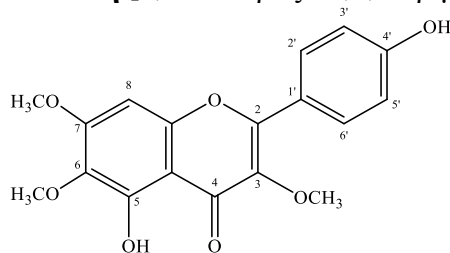


Εικ. 20: Φάσμα HSQC της ουσίας **4** (CD₃OD, 400 MHz)



Εικ. 21: Φάσμα HMBC της ουσίας **4** (CD₃OD, 400 MHz)

Ουσία 5: Πεντουλετίνη [5,4'-Διυδροξυ-3,6,7-τριμεθοξυφλαβόνη]



Η ουσία 5 απομονώθηκε ως άμορφη κίτρινη κόνις και ταυτοποιήθηκε μέσω φασμάτων $^1\text{H-NMR}$, NOESY, HSQC και HMBC, καθώς και με σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα (Lee et al., 2019).

Ανήκει στην κατηγορία των φλαβονολών και έχει βρεθεί σε διάφορα είδη του γένους *Stachys* βλ. Δρογοχημεία (Πίνακας Α.4.3).

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ παρατηρήθηκε η ύπαρξη ενός συστήματος υποκατάστασης ΑΑ'ΒΒ', στην αρωματική περιοχή του φάσματος. Αυτό υποδηλώνει την υποκατάσταση του Β δακτυλίου στη θέση 4'. Τα πρωτόνια του Β δακτυλίου δίνουν τα εξής σήματα:

- Σε δ_{H} 8.03 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-2',6' ως μία διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια ($J=8.9$ Hz, *ortho*- σύζευξη).
- Σε δ_{H} 6.94 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-3',5' ως μία διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια ($J=8.9$ Hz, *ortho*- σύζευξη).

Στην αρωματική περιοχή του φάσματος εντοπίζεται, επίσης, το πρωτόνιο H-8 σε δ_{H} 6.77 μία απλή κορυφή.

- Οι θέσεις 3,6,7 είναι υποκατεστημένες με μεθοξυ-ομάδες, τα πρωτόνια των οποίων εμφανίζονται σε δ_{H} 3.79, δ_{H} 3.83, δ_{H} 3.97 ως μία απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια, για το καθένα.

Από το φάσμα HSQC παρατηρήθηκαν οι πρωτονιωμένοι άνθρακες του σκελετού του μορίου. Συγκεκριμένα, τα πρωτόνια H-2',6' αντιστοιχούν στον άνθρακα σε δ_{C} 132.1 (C-2',6'). Τα πρωτόνια H-3',5' αντιστοιχούν στον άνθρακα σε δ_{C} 117.1 (C-3',5'). Το πρωτόνιο H-8 αντιστοιχεί στον άνθρακα σε δ_{C} 92.2.

Από το φάσμα HMBC ταυτοποιήθηκαν οι τεταρτοταγείς άνθρακες του σκελετού, ενώ λήφθηκαν και οι εξής πληροφορίες:

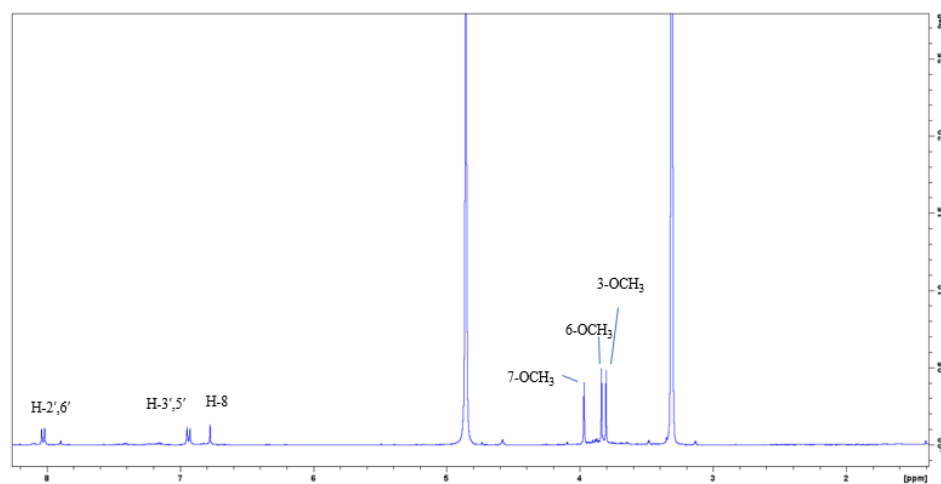
Τα πρωτόνια H-2',6' δίνουν σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα σε δ_{C} 160.1 ο οποίος αντιστοιχεί στον άνθρακα C-4'. Τα πρωτόνια H-3',5' δίνουν σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα σε δ_{C} 121.0 ο οποίος αντιστοιχεί στον C-1' του μορίου. Το πρωτόνιο H-8 δίνει σήμα διασταύρωσης με τους άνθρακες σε δ_{C} 132.0, δ_{C} 159.9, δ_{C} 152.7 και δ_{C} 105.7

οι οποίοι αντιστοιχούν στους άνθρακες C-6, C-7, C-9 και C-10 του μορίου αντίστοιχα. Τα πρωτόνια της μεθοξυ-ομάδας στα δ_H 3.97 δίνουν σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα σε δ_C 159.9 που αντιστοιχεί στον άνθρακα C-7, ενώ της μεθοξυ-ομάδας στα δ_H 3.83 δίνουν σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα σε δ_C 132.0 που αντιστοιχεί στον C-6. Τα πρωτόνια της μεθοξυ-ομάδας στα δ_H 3.79 δίνουν σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα σε δ_C 138.3 που αντιστοιχεί στον άνθρακα C-3. Σύμφωνα με το φάσμα ROESY της ουσίας επιβεβαιώνεται ότι η μεθοξυ-ομάδα σε δ_H 3.97 (7-OCH₃) βρίσκεται πλησίον του πρωτονίου σε δ_H 6.77 (H-8).

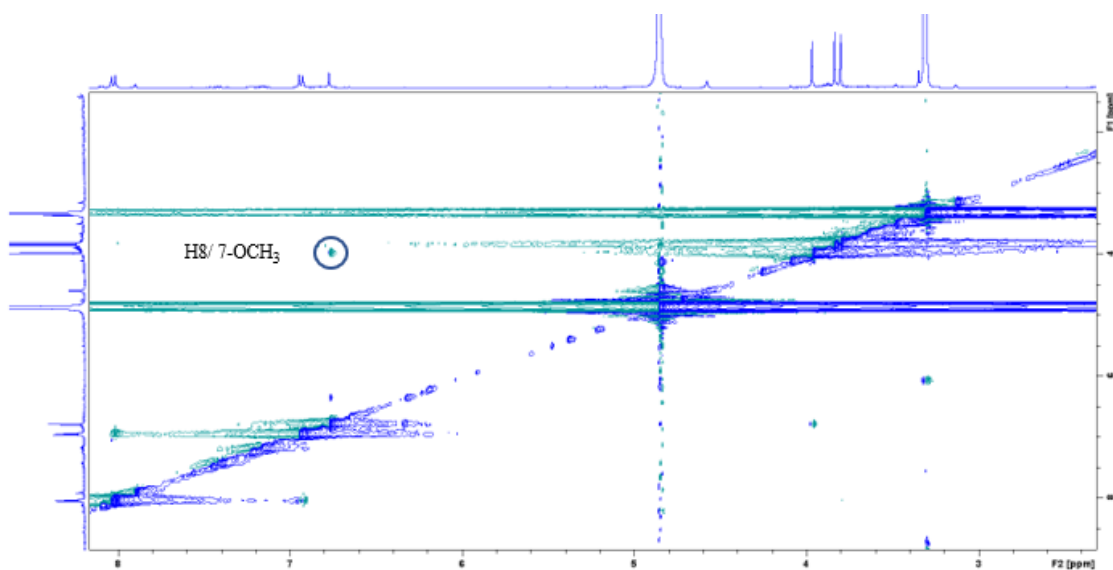
Πίνακας Γ.2.3: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας 5 (CD₃OD, 400 MHz)

Θέση	$\delta_C(\text{ppm})^\#$	$\delta_H(\text{ppm})$	Πολλαπλότητα (J, Hz)	HMBC
2	-	-	-	
3	138.3	-	-	
4	-	-	-	
5	-	-	-	
6	132.0	-	-	
7	159.9	-	-	
8	92.2	6.77	s	C-6 / C-7 / C-9 / C-10
9	152.7	-	-	
10	105.7	-	-	
1'	121.0	-	-	
4'	160.1	-	-	
2',6'	132.1	8.03	d (8.9)	C-4'
3',5'	117.1	6.94	d (8.9)	C-1'
3-OCH ₃	60.7	3.79	s	C-3
6- OCH ₃	61.5	3.83	s	C-6
7-OCH ₃	57.4	3.97	s	C-7

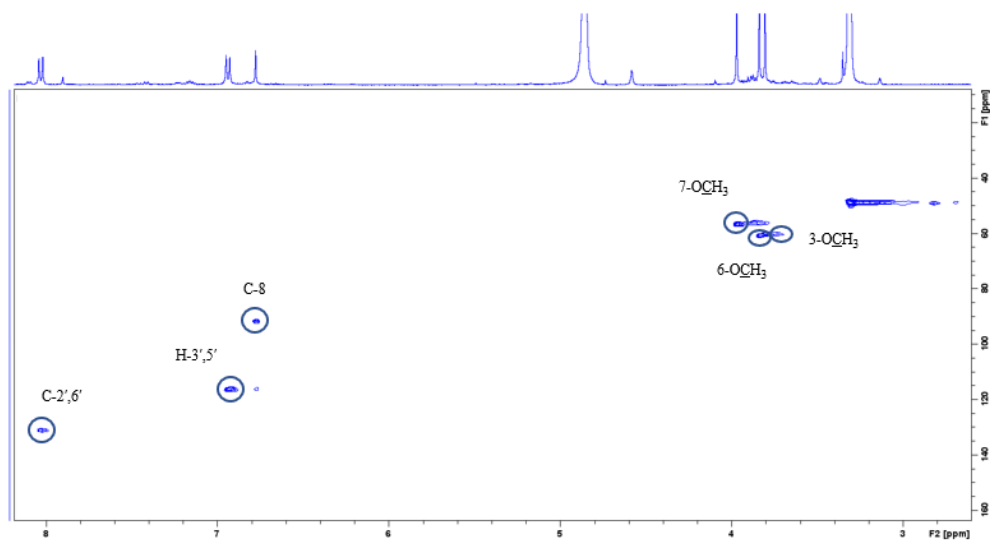
[#]μέσω φασμάτων HSQC, HMBC



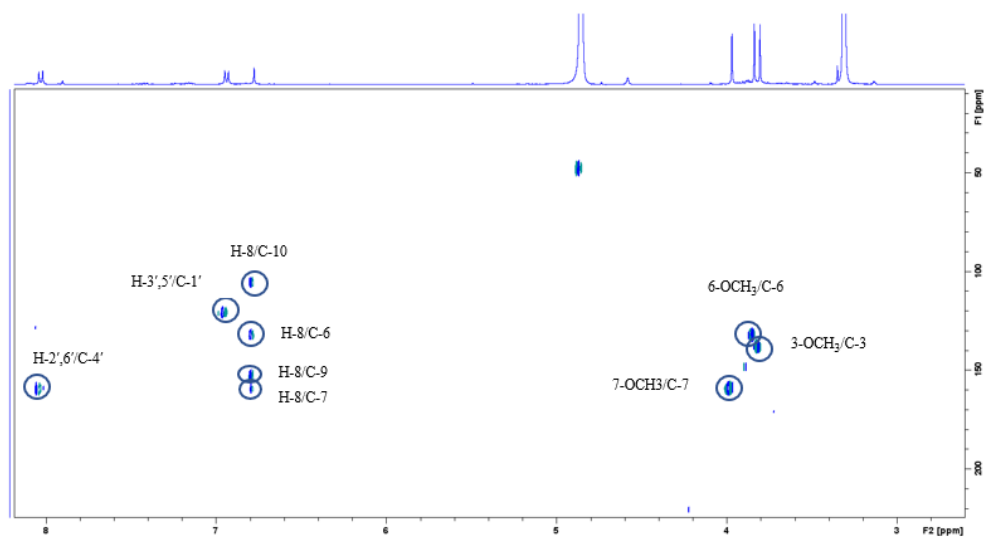
Εικ. 20: Φάσμα ^1H -NMR της ουσίας 5 (CD_3OD , 400 MHz)



Εικ. 21: Φάσμα NOESY της ουσίας 5 (CD_3OD , 400 MHz)

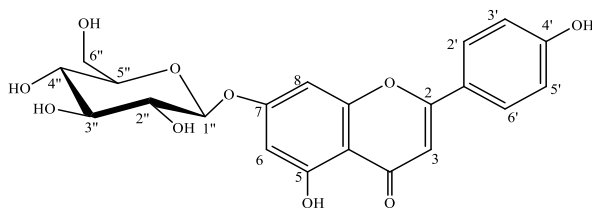


Εικ. 24: Φάσμα HSQC της ουσίας 5 (CD₃OD, 400 MHz)



Εικ. 225: Φάσμα HMBC της ουσίας 5 (CD₃OD, 400 MHz)

Ουσία 6: Απιγενινο-7-O-β-D-γλυκοπυρανοσίδης (κοσμοσίδης)



Η ουσία **6** απομονώθηκε ως άμορφη κόνις ανοιχτού κίτρινου χρώματος και ταυτοποιήθηκε με τη βοήθεια των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ και COSY, με χρωματογραφική σύγκριση με προηγούμενως απομονωμένη ουσία από το εργαστήριο μας (Skaltsa et al., 2007), καθώς και με σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα (Zaabat et al., 2010).

Στο γένος *Stachys* έχει απομονωθεί από διάφορα είδη βλ. Δρογοχημεία (Πίνακας Α.4.1).

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ παρατηρήθηκε η ύπαρξη ενός συστήματος υποκατάστασης ΑΑ'ΒΒ', στην αρωματική περιοχή του φάσματος. Αυτό υποδηλώνει την υποκατάσταση του Β δακτυλίου στη θέση 4'.

- Σε δ_{H} 7.90 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-2',6' ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια ($J=8.9$ Hz, *ortho*-σύζευξη).
- Σε δ_{H} 6.93 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-3',5' ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια ($J=8.9$ Hz, *ortho*-σύζευξη).
- Σε δ_{H} 6.83 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-8 ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης ($J=1.9$ Hz, *meta*-σύζευξη).
- Σε δ_{H} 6.67 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-3 ως μια απλή κορυφή.
- Σε δ_{H} 6.51 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-6 ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης ($J=1.9$ Hz, *meta*-σύζευξη).

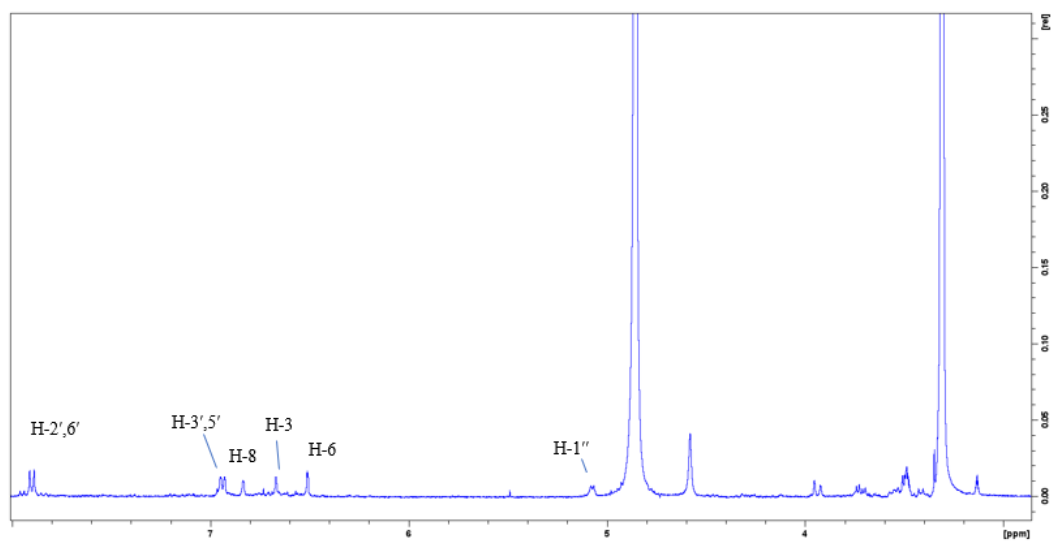
Παρατηρείται ότι τα πρωτόνια H-6 και H-8 του άγλυκου τμήματος είναι εμφανώς αποθωρακισμένα, σε σύγκριση με την απιγενίνη (ουσία **3**), γεγονός που δικαιολογείται από την παρουσία του σακχάρου στη θέση 7.

Στη μεσαία περιοχή του φάσματος παρατηρείται ένα σήμα σε δ_{H} 5.07, το οποίο υποδεικνύει την ύπαρξη σακχάρου. Συγκεκριμένα, εμφανίζεται ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης ($J=6.1$ Hz) που αντιστοιχεί στο ανωμερικό πρωτόνιο μιας γλυκόσης (H-1'').

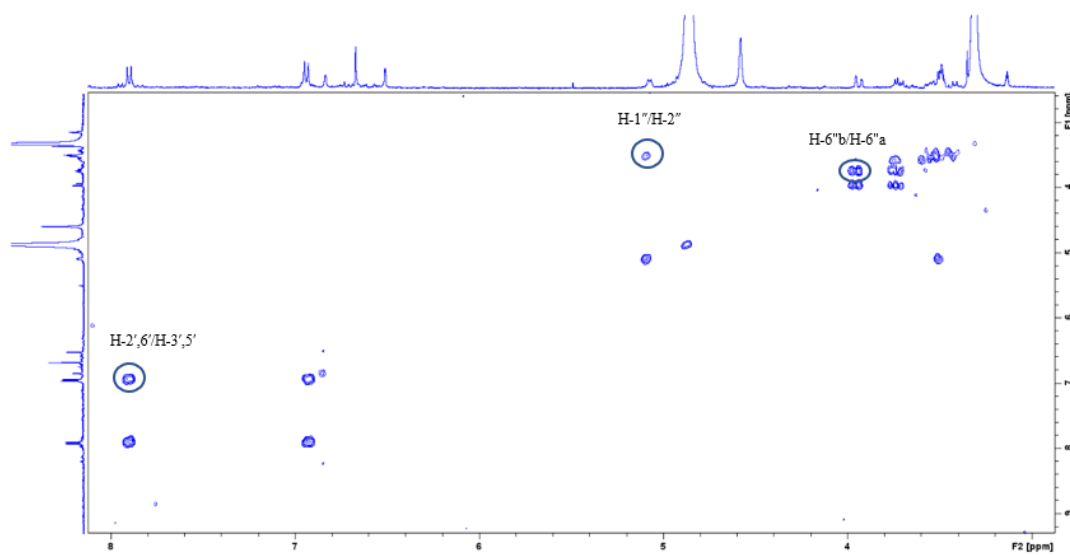
Με τη βοήθεια του φάσματος COSY βρέθηκε η χημική μετατόπιση του πρωτονίου H-2'' (δ_H 3.50), καθώς συζεύγνυται με το ανωμερικό πρωτόνιο H-1''. Επίσης, το πρωτόνιο H-2'' συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-3'' (δ_H 3.40), το οποίο συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-4'' (δ_H 3.55). Τα μεθυλενικά πρωτόνια της θέσεως 6'' συζεύγνυνται μεταξύ τους, ενώ το πρωτόνιο H-6''a (δ_H 3.71) συζεύγνυται, επίσης, με το γειτονικό του πρωτόνιο H-5'' (δ_H 3.57).

Πίνακας Γ.2.4: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας 6 (CD ₃ OD, 400 MHz)			
Θέση	H	δ _H (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
Άγλυκο			
3	1	6.67	s
6	1	6.51	d (1.9)
8	1	6.83	d (1.9)
2',6'	2	7.90	d (8.9)
3',5'	2	6.93	d (8.9)
Γλυκόση			
1''	1	5.07	d (6.1)
2''	1	3.50	*
3''	1	3.40	*
4''	1	3.55	*
5''	1	3.57	*
6''a	1	3.71	dd (12.3, 5.9)
6''b	1	3.93	dd (12.3, 1.9)

*επικαλυπτόμενα σήματα

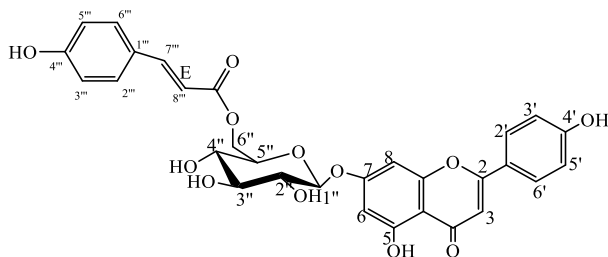


Εικ. 23: Φάσμα ^1H -NMR της ουσίας **6** (CD_3OD , 400 MHz)



Εικ. 24 Φάσμα COSY της ουσίας **6** (CD_3OD , 400 MHz)

Ουσία 7: Απιγενινο-7-O-[6''-O-(E-π-κουμαροϋλο)]-β-D-γλυκοκυρανοσίδης



Η ουσία 7 απομονώθηκε ως κόνις κίτρινου χρώματος και ταυτοποιήθηκε με τη βοήθεια φασμάτων $^1\text{H-NMR}$, COSY και HMBC, καθώς και με τη σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα (El-Ansari et al., 1995; Chang et al., 2015).

Απομονώθηκε για πρώτη φορά από τα άνθη του φυτού *Clematis terniflora* var. *robusta* (Ranunculaceae) με το συνώνυμό της «τερνιφλορίνη» (Aritomi, 1963). Έχει βρεθεί, επίσης, σε είδη του γένους *Marrubium* L. (Lamiaceae) (Nawwar et al., 1989; Hennebelle et al., 2007). Έχει απομονωθεί από πολλά είδη του γένους *Stachys* βλ. Δρογοχημεία (Πίνακας Α.4.1).

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ παρατηρήθηκε η ύπαρξη ενός συστήματος υποκατάστασης ΑΑ'ΒΒ', στην αρωματική περιοχή του φάσματος. Αυτό υποδηλώνει την υποκατάσταση του Β δακτυλίου στη θέση 4'.

- Σε δ_{H} 7.77 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-2',6' ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης ($J=8.7$ Hz, *ορθο*-σύζευξη) που ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια.
- Σε δ_{H} 6.80 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-3',5' ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης ($J=8.7$ Hz, *ορθο*-σύζευξη) που ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια.
- Σε δ_{H} 6.73 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-8 ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης ($J=2.0$ Hz, *μετα*-σύζευξη).
- Σε δ_{H} 6.50 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-3 ως μια απλή κορυφή.
- Σε δ_{H} 6.49 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-6 ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης ($J=2.0$ Hz, *μετα*-σύζευξη).

Στην αρωματική περιοχή του φάσματος, ωστόσο, υπάρχουν σήματα που υποδηλώνουν την ύπαρξη ενός ακόμα αρωματικού δακτυλίου καθώς επίσης, και ενός *trans* διπλού δεσμού. Πρόκειται για μία κουμαροϋλο-ομάδα, η οποία συνδέεται στο σάκχαρο της φλαβόνης και δίνει τα εξής σήματα στο φάσμα:

- Σε δ_H 7.54 και δ_H 6.26 εμφανίζονται τα ολεφινικά πρωτόνια H-7''' και H-8''' του *trans* διπλού δεσμού, αντίστοιχα, ως μια διπλή κορυφή το καθένα με σταθερά σύζευξης $J=16.3$ Hz.
- Σε δ_H 7.18 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-2''' και H-6''' ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης ($J=8.8$ Hz) που ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια.
- Σε δ_H 6.60 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-3''' και H-5''' ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης ($J=8.8$ Hz) που ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια.

Στη μεσαία περιοχή του φάσματος εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' της γλυκόσης σε δ_H 5.10 ($J=7.1$ Hz).

Από το φάσμα COSY διαπιστώθηκαν οι συζεύξεις μεταξύ των γειτονικών πρωτονίων H-2'/H-3' και H-5'/H-6' του αρωματικού δακτυλίου του άγλυκου τμήματος της φλαβόνης, των γειτονικών πρωτονίων H-2'''/H-3''' και H-5'''/H-6''' της κουμαροϋλο-ομάδας, καθώς και των γειτονικών πρωτονίων H-7'''/H-8''' του *trans* διπλού δεσμού.

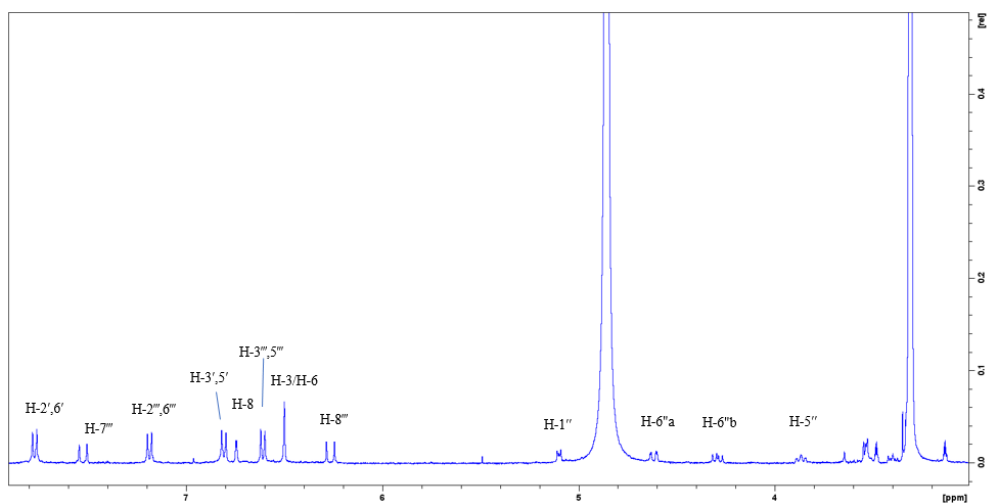
Από το φάσμα COSY παρατηρήθηκε, επίσης, η σύζευξη μεταξύ των μεθυλενικών πρωτονίων της θέσεως 6'' της γλυκόσης, τα οποία εμφανίζονται έντονα αποθωρακισμένα. Τα πρωτόνια 6'' συζεύγνυνται και με το πρωτόνιο 5''. Τέλος, το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' συζεύγνυνται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-2'' (δ_H 3.53).

Από το φάσμα HMBC προσδιορίστηκε η θέση σύνδεσης του κουμαρικού οξέος πάνω στη γλυκόση. Όπως προκύπτει από σήμα μεταξύ του πρωτονίου H-6b'' και του καρβονυλικού άνθρακα C-9'', η θέση ακυλίωσης είναι η υδροξυμεθυλο-ομάδα της γλυκόσης. Ως συνέπεια τα πρωτόνια H-6a'' και H-6b'' είναι εμφανώς αποθωρακισμένα και εντοπίζονται σε χημική μετατόπιση μετά τα 4.0 ppm.

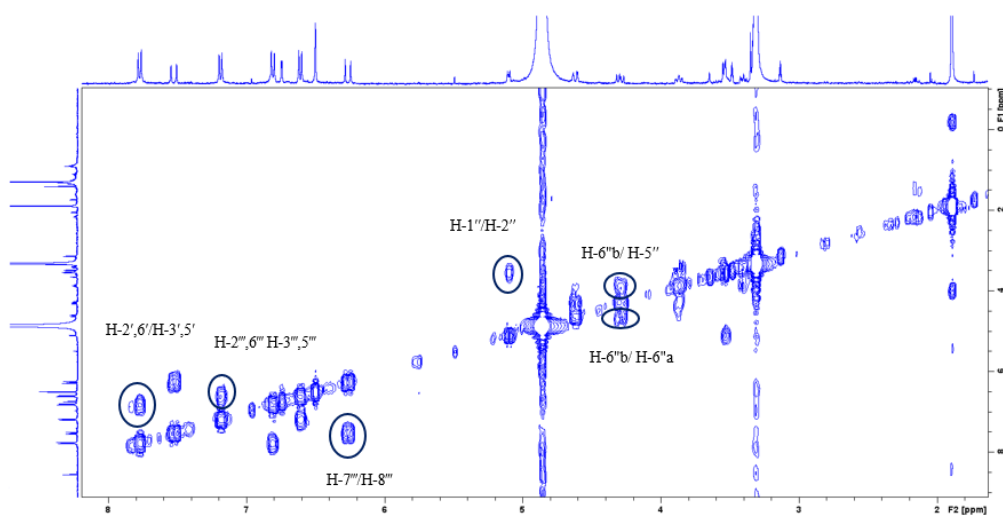
Πίνακας Γ.2.5: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας 7 (CD₃OD, 400 MHz)

Θέση	δ _C (ppm) [#]	δ _H (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)	HMBC
Αγλυκο				
2	167.6	-	-	
3		6.50	s	C-10 / C-1' / C-4' / C-2
4	184.1	-	-	
5	163.7	-	-	
6	101.0	6.49	d (2.0)	C-5
7	164.5	-	-	
8	95.5	6.73	d (2.0)	C-6 / C-10 / C-9' / C-7
9	159.4	-	-	
10	107.2	-	-	
1'	120.5	-	-	
2',6'	129.5	7.77	d (8.7)	C-2',6' / C-2
3',5'		6.80	d (8.7)	C-1'
Γλυκόση				
1''		5.10	d (7.1)	
2''		3.53	*	
3''		*	*	
4''		3.40	t (9.1)	
5''	75.9	3.87	ddd (9.1, 2.0, *)	
6''a		4.62	dd (11.7, 2.0)	
6''b		4.29	dd (11.7, 8.0)	C-9''' / C-5''
Κουμαροϋλο-ομάδα				
1'''	126.7	-	-	
2''',6'''	131.2	7.18	d (8.8)	C-2''',6''' / C-7''' / C-4'''
4'''	161.7	-	-	
3''',5'''	117.1	6.60	d (8.8)	C-3''',5''' / C-1'''
7'''	147.0	7.54	d (16.3)	C-2''',6''' / C-9'''
8'''		6.26	d (16.3)	C-1''' / C-9'''
9'''	169.3	-		

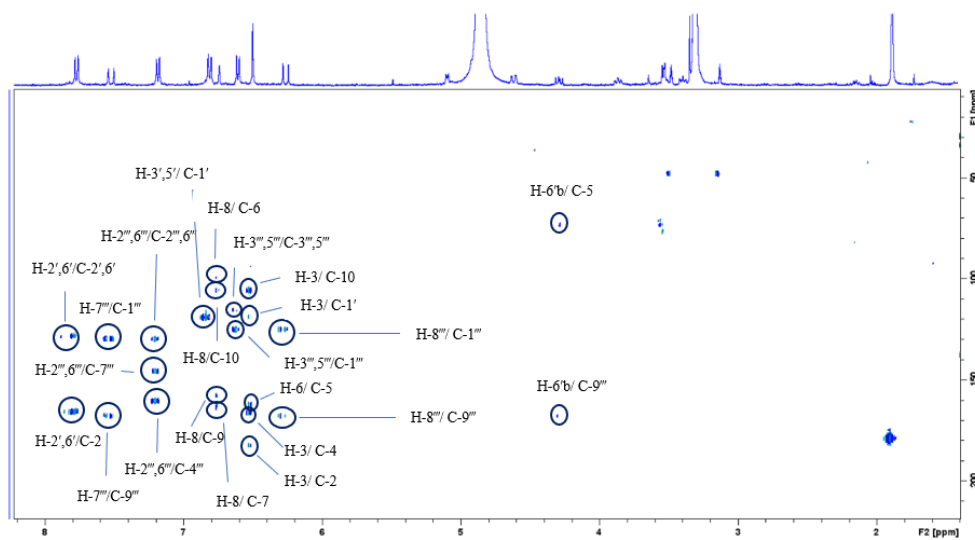
*επικαλυπτόμενα σήματα, #μέσω φάσματος HMBC



Εικ. 25: Φάσμα ^1H -NMR της ουσίας **7** (CD_3OD , 400 MHz)

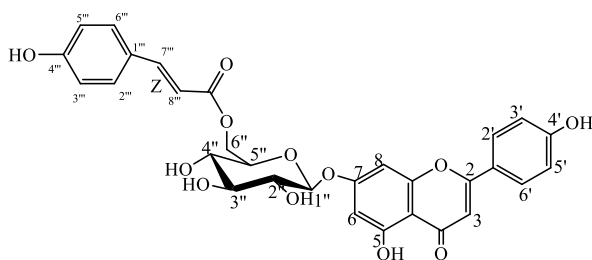


Εικ. 26: Φάσμα COSY της ουσίας **7** (CD_3OD , 400 MHz)



Εικ. 27: Φάσμα HMBC της ουσίας **7** (CD_3OD , 400 MHz)

Ουσία 8: Απιγενινο-7-O-[6''-O-(Z-π-κουμαροϋλο)]-β-D-γλυκοκυρανοσίδης



Η ουσία **8** απομονώθηκε με το ισομερές της (ουσία **7**) και ταυτοποιήθηκε ως απιγενινο-7-O-[6''-O-(Z-π-κουμαροϋλο)]-β-D-γλυκοκυρανοσίδης μέσω φασμάτων $^1\text{H-NMR}$, COSY, καθώς και με τη σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα (Zhao et al., 2007).

Έχει απομονωθεί επίσης από το *S. lanata* Crantz. (= *S. germanica* L. subsp. *germanica*) (Murata et al., 2008).

Στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ παρατηρήθηκε η ύπαρξη ενός συστήματος υποκατάστασης ΑΑ'ΒΒ', στην αρωματική περιοχή του φάσματος. Αυτό υποδηλώνει την υποκατάσταση του Β δακτυλίου στη θέση 4'.

- Σε δ_{H} 7.82 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-2',6' ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης (d , $J=8.7$ Hz, *ορθο*-σύζευξη).
- Σε δ_{H} 6.90 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-3',5' ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης (d , $J=8.7$ Hz, *ορθο*-σύζευξη).
- Σε δ_{H} 6.75 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-8 ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης (d , $J=2.1$ Hz, *μετα*-σύζευξη).
- Σε δ_{H} 6.56 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-3 ως μια απλή κορυφή.
- Σε δ_{H} 6.52 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-6 ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης (d , $J=2.1$ Hz, *μετα*-σύζευξη).

Στην αρωματική περιοχή του φάσματος, ωστόσο, υπάρχουν σήματα που υποδηλώνουν την ύπαρξη ενός ακόμα αρωματικού δακτυλίου καθώς, επίσης, στο φάσμα εντοπίζονται σήματα και ενός *cis* διπλού δεσμού. Πρόκειται για μία κουμαροϋλο-ομάδα, η οποία συνδέεται με το σάκχαρο της φλαβόνης και δίνει τα εξής σήματα στο φάσμα:

- Σε δ_{H} 6.49 και δ_{H} 5.76 εμφανίζονται τα ολεφινικά πρωτόνια H-7''' και H-8'', αντίστοιχα, ως μια διπλή κορυφή το καθένα με σταθερά σύζευξης $J=12.9$ Hz, χαρακτηριστική της δομής ενός *cis* διπλού δεσμού.
- Σε δ_{H} 7.39 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-2'',6''' ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης (d , $J=8.6$ Hz, *ορθο*-σύζευξη).

- Σε δ_H 6.56 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-3''',5''' ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης (d , $J=8.6$ Hz, *ορθο-σύζευξη*).

Στη μεσαία περιοχή του φάσματος εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο μιας γλυκόσης σε δ_H 5.10 ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης (d , $J=7.1$ Hz).

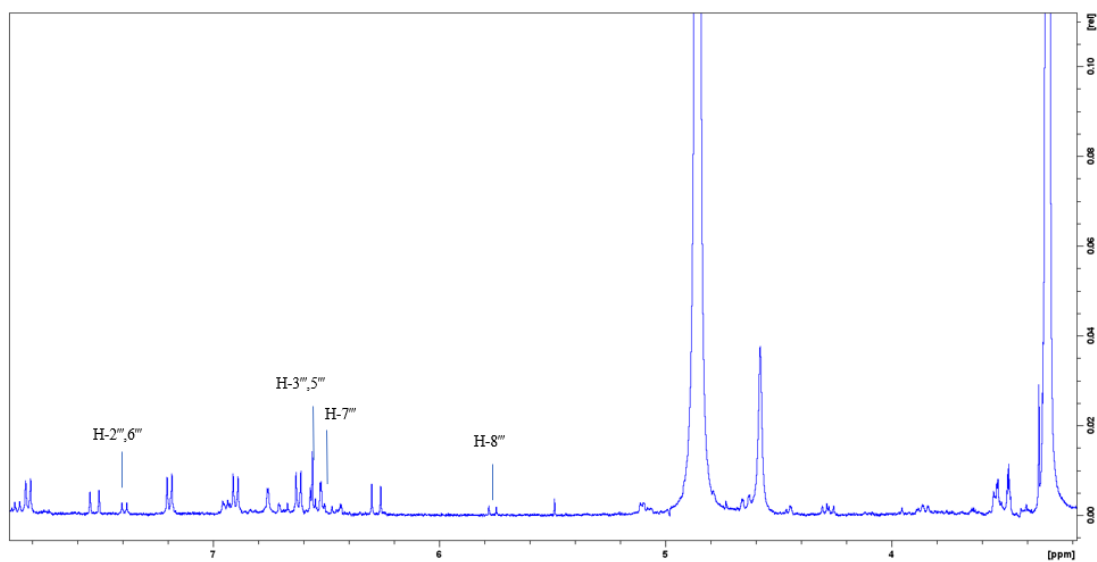
Από το φάσμα COSY διαπιστώθηκαν οι συζεύξεις μεταξύ των γειτονικών πρωτονίων του αρωματικού δακτυλίου του άγλυκου τμήματος της φλαβόνης και των γειτονικών πρωτονίων της γλυκόσης. Επιπλέον, εντοπίστηκαν και οι συζεύξεις των γειτονικών πρωτονίων της *cis*- π -κουμαροϋλο-ομάδας. Συγκεκριμένα, τα πρωτόνια H-2''',6''' (δ_H 7.39) συζεύγνυνται με τα πρωτόνια H-3''',5''' (δ_H 6.56) και τα ολεφινικά πρωτόνια H-7''' (δ_H 6.49) και H-8''' (δ_H 5.76) συζεύγνυνται μεταξύ τους.

Αξίζει να σημειωθούν οι διαφορές μεταξύ των δύο ισομερών (ουσία **7** & **8**):

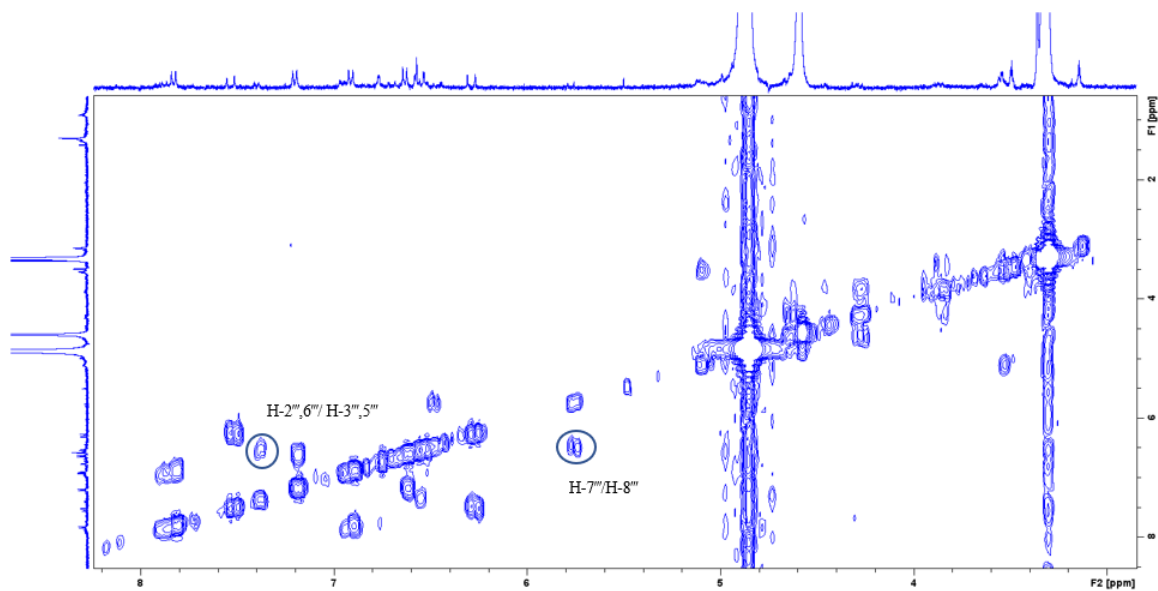
- τα αρωματικά πρωτόνια H-2''',6''' της *cis*- π -κουμαροϋλο-ομάδας είναι έντονα αποθωρακισμένα (ουσία **8**: δ_H 7.39 vs ουσία **7**: δ_H 7.18).
- τα ολεφινικά πρωτόνια H-7''' (ουσία **8**: δ_H 6.49 vs ουσία **7**: δ_H 7.54) και H-8''' (ουσία **8**: δ_H 5.76 vs. ουσία **7**: δ_H 6.26) του *cis* διπλού δεσμού είναι σημαντικά θωρακισμένα.

Πίνακας Γ.2.6: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας 8 (CD ₃ OD, 400 MHz)			
Θέση	H	δ _H (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
Άγλυκο			
2	-	-	-
3	1	6.56	s
4	-	-	-
5	-	-	-
6	1	6.52	d (2.1)
7	-	-	-
8	1	6.75	d (2.1)
9	-	-	-
10	-	-	-
1'	-	-	-
2',6'	2	7.82	d (8.7)
3',5'	2	6.90	d (8.7)
Γλυκόζη			
1''	1	5.10	d (7.1)
2''	1	3.53	*
3''	1	*	*
4''	1	3.40	t (9.1)
5''	1	3.87	ddd (9.1, 2.0, *)
6''a	1	4.62	dd (11.7, 2.0)
6''b	1	4.29	dd (11.7, 8.0)
Κουμαροϋλο-ομάδα			
1'''	-	-	-
2'',6'''	2	7.39	d (8.6)
4'''	1	-	-
3'',5'''	2	6.56	d (8.6)
7'''	1	6.49	d (12.9)
8'''	1	5.76	d (12.9)
9'''	-	-	-

*επικαλυπτόμενα σήματα



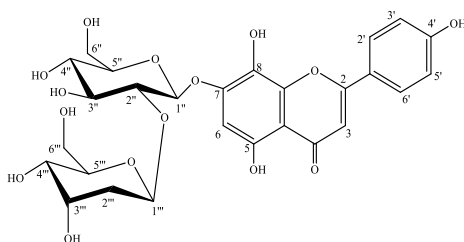
Εικ. 28: Φάσμα ^1H -NMR της ουσίας **8** (CD_3OD , 400 MHz)



Εικ. 29: Φάσμα COSY της ουσίας **8** (CD_3OD , 400 MHz)

Ουσία 9 : Ισοσκουτελλαρεινό-7-O-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-

γλυκοπυρανοσίδης



Η ουσία **9** απομονώθηκε ως άμορφη κίτρινη κόνις και ταυτοποιήθηκε μέσω φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ και COSY καθώς και με σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα (El-Ansari et al., 1991)

Ανήκει στην κατηγορία των φλαβονών και έχει βρεθεί σε διάφορα είδη του γένους *Stachys* βλ. Δρογοχημεία (Πίνακας Α.4.1).

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ παρατηρήθηκε η ύπαρξη ενός συστήματος υποκατάστασης ΑΑ'ΒΒ', στην αρωματική περιοχή του φάσματος. Αυτό υποδηλώνει την υποκατάσταση του Β δακτυλίου στη θέση 4'. Τα πρωτόνια του Β δακτυλίου δίνουν τα εξής σήματα:

- Σε δ_{H} 7.95 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-2',6' ως μία διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια ($J=8.3$ Hz, *ortho*- σύζευξη).
- Σε δ_{H} 6.94 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-3',5' ως μία διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια ($J=8.3$ Hz, *ortho*- σύζευξη).

Στην αρωματική περιοχή του φάσματος εντοπίζονται, επίσης, τα πρωτόνια H-3 και H-6 σε δ_{H} 6.66 και δ_{H} 6.74, αντίστοιχα, ως μία απλή κορυφή το καθένα.

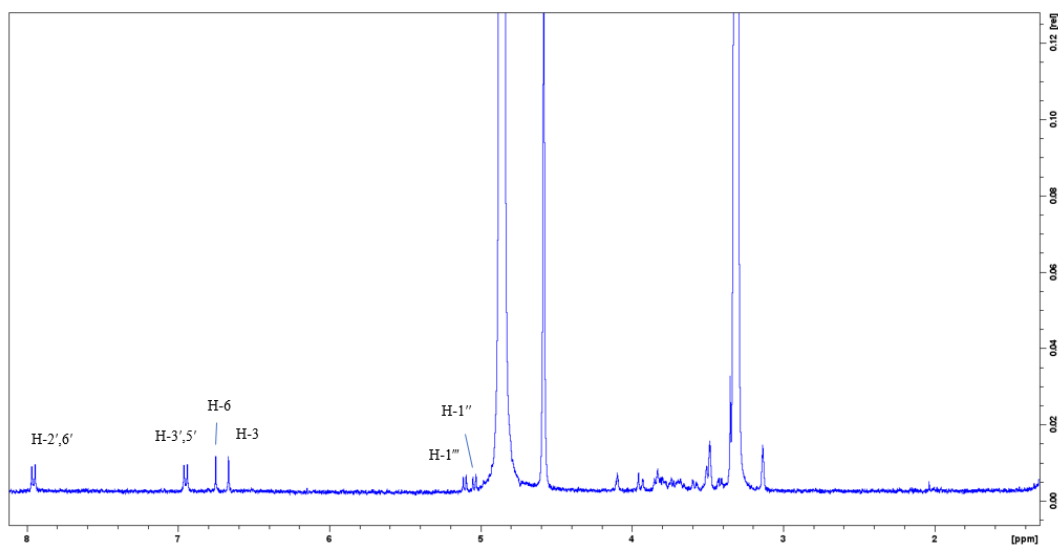
- Σε δ_{H} 5.07 εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' της γλυκόσης
- Σε δ_{H} 5.10 εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο H-1''' της αλλόσης.

Από το φάσμα COSY επιβεβαιώθηκαν οι συζεύξεις μεταξύ των γειτονικών πρωτονίων των σακχάρων. Συγκεκριμένα, οι συζεύξεις μεταξύ των γειτονικών πρωτονίων H-1''/H-2'' της γλυκόζης και των γειτονικών πρωτονίων H-1'''/H-2''' και H-2'''/H-3''' της αλλόσης.

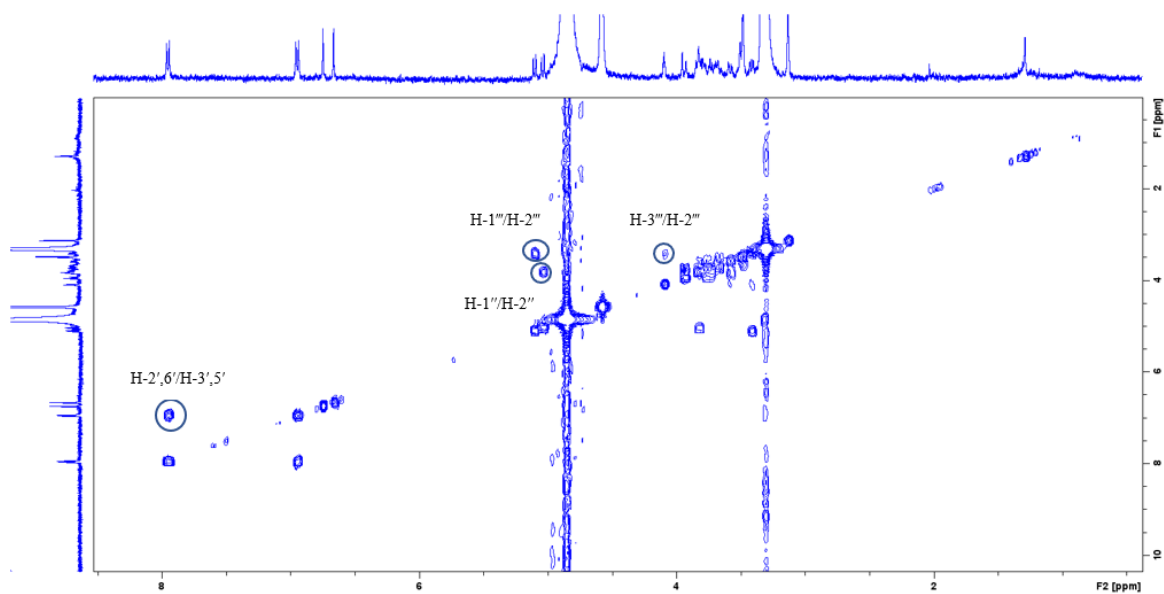
Πίνακας Γ.2.7: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας **9** (CD₃OD, 400 MHz)

Θέση	H	δ _H (ppm)	Πολλαπλότητα (J,Hz)
Άγλυκο			
3	1	6.66	s
6	1	6.74	s
2', 6'	2	7.95	d (8.3)
3', 5'	2	6.94	d (8.3)
Γλυκόση			
1''	1	5.04	d (7.7)
2''	1	3.81	*
3''	1	*	*
4''	1	*	*
5''	1	*	*
6''a	1	*	*
6''b	1	*	*
Αλλόση			
1'''	1	5.10	d (7.9)
2'''	1	3.41	dd (8.1, 2.8)
3'''	1	4.09	t (2.8)
4'''	1	*	*
5'''	1	*	*
6'''a	1	*	*
6'''b	1	*	*

*επικαλυπτόμενα σήματα

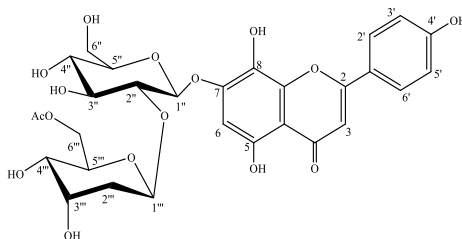


Εικ. 30: Φάσμα ^1H -NMR της ουσίας **9** (CD_3OD , 400 MHz)



Εικ. 31: Φάσμα COSY της ουσίας **9** (CD_3OD , 400 MHz)

Ουσία 10: Ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο]-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης



Η ουσία **10** απομονώθηκε ως κίτρινη άμορφη κόνις και η ταυτοποίησή της έγινε με την βοήθεια των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$, COSY, HSQC και HMBC καθώς και με τη σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα (Lenherr and Mabry, 1987; Rodriguez-Lyon et al., 2000). Απομονώθηκε για πρώτη φορά από το είδος *Stachys recta* L. (Lenherr et al., 1984a). Ανήκει στην κατηγορία των φλαβονών και έχει απομονωθεί από αρκετά είδη του γένους *Stachys* βλ. Δρογοχημεία (Πίνακας Α.4.1).

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ παρατηρήθηκε η ύπαρξη ενός συστήματος υποκατάστασης ΑΑ'ΒΒ', στην αρωματική περιοχή του φάσματος. Αυτό υποδηλώνει την υποκατάσταση του Β δακτυλίου στη θέση 4'. Τα πρωτόνια του Β δακτυλίου δίνουν τα εξής σήματα:

- Σε δ_{H} 7.94 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-2',6' ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια ($J = 8.8 \text{ Hz}$, *ορθο-σύζευξη*).
- Σε δ_{H} 6.95 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-3',5' ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια ($J = 8.8 \text{ Hz}$, *ορθο-σύζευξη*).

Στην αρωματική περιοχή του φάσματος συντονίζονται, επίσης, τα πρωτόνια H-6 και H-3 σαν μια απλή κορυφή το καθένα σε δ_{H} 6.79 και δ_{H} 6.65, αντίστοιχα. Σε δ_{H} 4.95 εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' της γλυκόσης

- Σε δ_{H} 5.07 εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο H-1''' της αλλόσης.

Σε δ_{H} 1.98 εμφανίζεται μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια και αντιστοιχεί στην ακετυλο-ομάδα.

Σε σύγκριση με τα παράγωγα απιγενίνης (βλ. ουσίες **3**, **6** έως **8**), δεν παρατηρείται στην αρωματική περιοχή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης που να αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H-8. Αυτό υποδηλώνει ότι η συγκεκριμένη ουσία ανήκει στις 8-υδροξυφλαβόνες.

Από το φάσμα COSY επιβεβαιώθηκε η σύζευξη μεταξύ των γειτονικών πρωτονίων H-2'/H-3', καθώς και των γειτονικών πρωτονίων H-5'/H-6'.

Σε δ_{H} 1.98 εμφανίζεται μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια και αντιστοιχεί στην ακετυλο-ομάδα.

Στη μεσαία περιοχή του φάσματος διακρίνονται σήματα που υποδηλώνουν την παρουσία σακχάρων (δ_H 5.09- δ_H 3.48). Με τη βοήθεια του φάσματος COSY βρέθηκαν οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων των σακχάρων. Συγκεκριμένα:

- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' (δ_H 4.95) της γλυκόσης συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-2'' (δ_H 3.74). Το πρωτόνιο H-6''a (δ_H 3.97) συζεύγνυται με το δίδυμο πρωτόνιο H-6''b (δ_H 3.75).
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1''' (δ_H 5.07) της αλλόσης συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο H-2''' (δ_H 3.48). Το H-2''' συζεύγνυται, επίσης, με το γειτονικό πρωτόνιο H-3''' (δ_H 4.12).

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 ($J=7.8$ Hz) με το ανωμερικό πρωτόνιο και με μια μικρή σταθερά σύζευξης ($J=2.6$ Hz) με το πρωτόνιο H-3'''. Το πρωτόνιο H-3''' εμφανίζεται ως τριπλή κορυφή με μια μικρή σταθερά σύζευξης ($J=2.6$ Hz), γεγονός που διαφοροποιεί ευκρινώς το μόριο της αλλόσης από την γλυκόση, καθώς υποδηλώνει ότι το πρωτόνιο αυτό βρίσκεται σε ισημερινή θέση σε αντίθεση με τα γειτονικά του, που βρίσκονται σε αξονική θέση.

Επιπλέον, το πρωτόνιο H-6'''a (δ_H 4.31) συζεύγνυται με το H-6'''b (δ_H 4.25). Η θέση του ακετυλίου στο μόριο της αλλόσης είναι εμφανής λόγω της αποθωράκισης των πρωτονίων H-6'''a και H-6'''b σε $\delta_H > 4.0$ ppm.

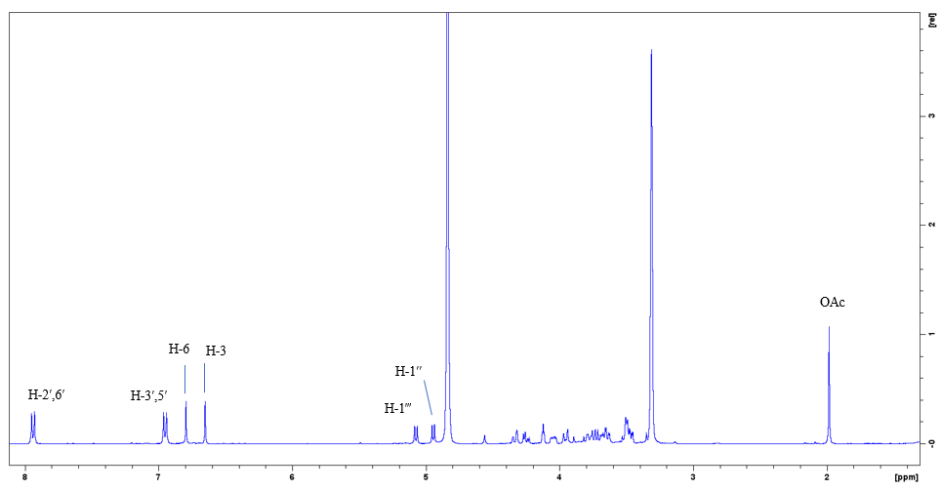
Από το φάσμα HSQC βρέθηκαν οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονιωμένων ανθράκων του σκελετού του μορίου.

Από το φάσμα HMBC ταυτοποιήθηκαν οι τεταρτοταγείς άνθρακες, ενώ λήφθηκαν και οι εξής διευκρινιστικές πληροφορίες:

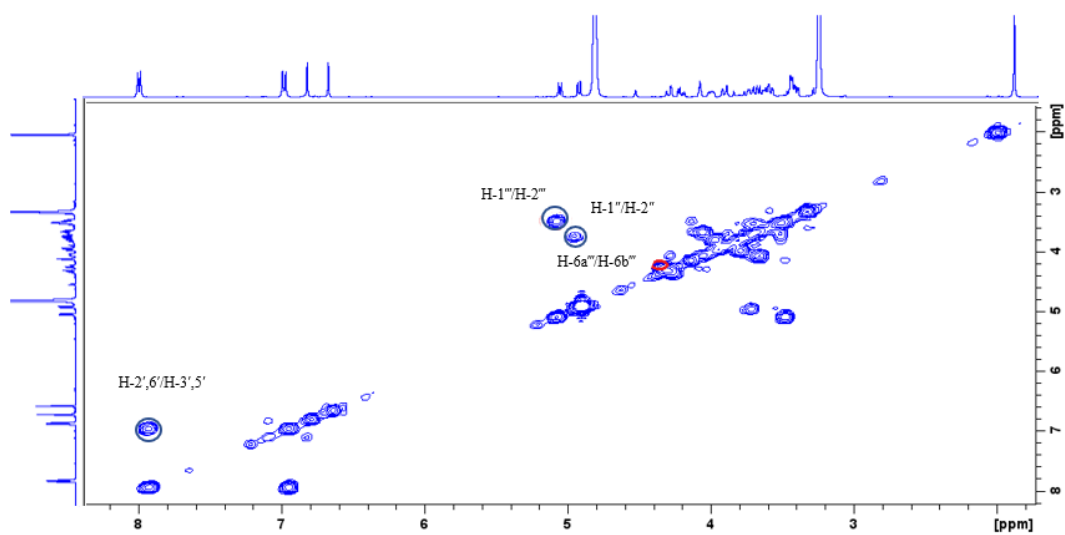
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' της γλυκόσης (δ_H 4.95) έδωσε σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα σε δ_C 154.0 (C-7), γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το μόριο της γλυκόσης συνδέεται στη θέση 7 του άγλυκου.
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1''' της αλλόσης (δ_H 5.07) έδωσε σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα σε δ_C 83.4 (C-2'') της γλυκόσης. Έτσι, επιβεβαιώνεται ότι η σύνδεση των δύο σακχάρων είναι 1'''→2''.
- Το πρωτόνιο H-6'''b (δ_H 4.25) της αλλόσης δίνει σήμα διασταύρωσης με τον άνθρακα σε δ_C 172.1, που αντιστοιχεί στον καρβονυλικό άνθρακα της ακετυλο-ομάδας, γεγονός που επιβεβαιώνει τη θέση του στο μόριο της αλλόσης.

Πίνακας Γ.2.8: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας 10 (CD ₃ OD, 400 MHz)				
Θέση	δ _C (ppm) [#]	δ _H (ppm)	Πολλαπλότητα (J,	HMBC
Άγλυκο				
2	166.7	-	-	
3	103.2	6.65	s	C-2, C-4, C-10, C-1'
4	184.7	-	-	
5	152.0	-	-	
6	101.1	6.79	s	C-4, C-5, C-7, C-8, C-9, C-10
7	154.0	-	-	
8	129.9	-	-	
9	145.2	-	-	
10	107.7	-	-	
1'	123.0	-	-	
2', 6'	129.5	7.94	d (8.8)	C-2, C-2', C-4', C-6'
3', 5'	117.1	6.95	d (8.8)	C-1', C-3', C-4', C-5'
4'	163.0	-	-	
Γλυκόση				
1''	103.0	4.95	d (8.1)	C-7
2''	83.4	3.74	t (7.8)	C-1'', C-3''
3''	77.6	3.68	*	
4''	70.8	3.50	*	
5''	78.5	3.51	*	
6''a	61.5	3.97	*	
6''b		3.75	*	
Αλλόση				
1'''	104.5	5.07	d (7.3)	C-2'''
2'''	72.8	3.48	dd (7.8, 2.6)	
3'''	72.5	4.12	t (2.8)	
4'''	68.5	3.65	m	
5'''	73.6	4.05	m	
6'''a	65.0	4.31	dd (12.1, 1.6)	
6'''b		4.25	dd (12.1, 5.2)	CH ₃ CO-
CH ₃ CO-	20.5	1.98	s	CH ₃ CO-
CH ₃ CO-	172.1	-	-	-

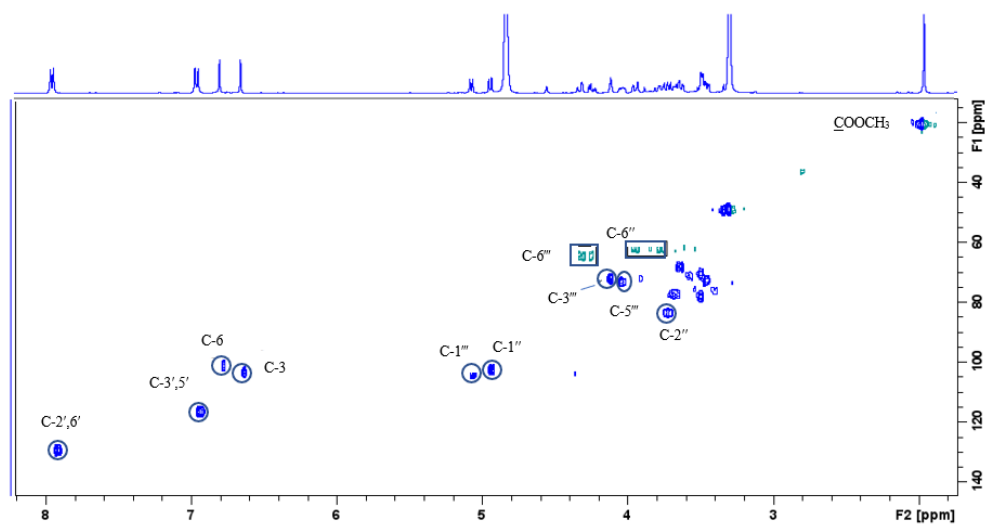
*επικαλυπτόμενα σήματα, #μέσω φασμάτων HSQC, HMBC



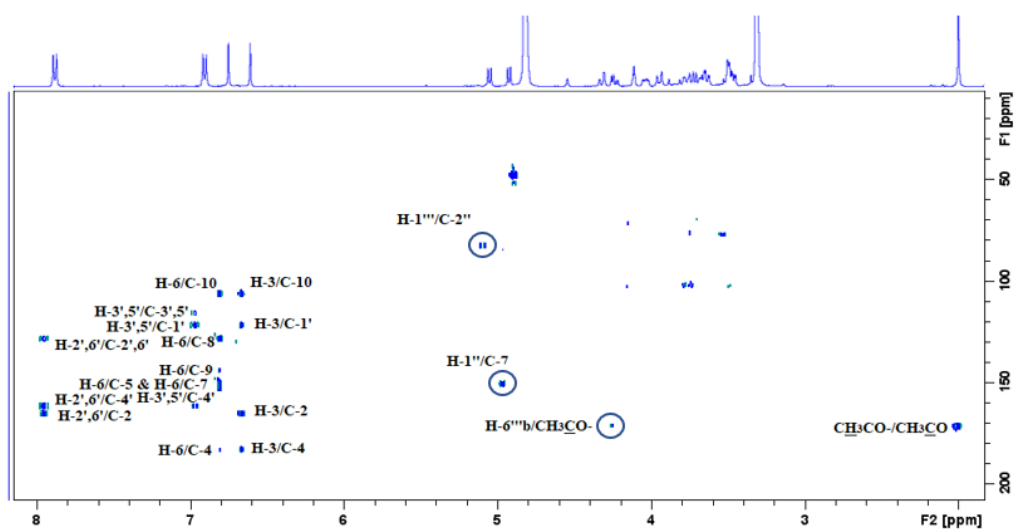
Εικ. 32: Φάσμα ^1H -NMR της ουσίας **10** (CD_3OD , 400 MHz)



Εικόνα 33: Φάσμα COSY της ουσίας **10** (CD_3OD , 400 MHz)

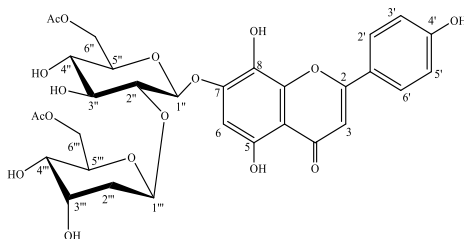


Εικ. 36: Φάσμα HSQC της ουσίας **10** (CD₃OD, 400 MHz)



Εικ. 34: Φάσμα HMBC της ουσίας **10** (CD₃OD, 400 MHz)

Ουσία 11: Ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)]-6''-O-ακετυλο-β-D-γλυκοπυρανοσίδης



Η ουσία **11** ταυτοποιήθηκε μέσω φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ και COSY, με σύγκριση με πρότυπες ουσίες που απομονώθηκαν από το εργαστήριο μας και με σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα (Halfon et al., 2013).

Έχει απομονωθεί από διάφορα είδη του γένους *Stachys* βλ. Δρογοχημεία (Πίνακας A.4.1).

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ παρατηρήθηκε η ύπαρξη ενός συστήματος υποκατάστασης AA'BB', στην αρωματική περιοχή του φάσματος. Αυτό υποδηλώνει την υποκατάσταση του B δακτυλίου στη θέση 4'. Τα πρωτόνια του B δακτυλίου δίνουν τα εξής σήματα:

- Σε δ_{H} 7.95 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-2',6' ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια ($J = 8.1 \text{ Hz}$, *ορθο*- σύζευξη).
- Σε δ_{H} 6.93 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-3',5' ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια ($J = 8.1 \text{ Hz}$, *ορθο*- σύζευξη).

Στην αρωματική περιοχή του φάσματος συντονίζονται, επίσης, τα πρωτόνια H-6 και H-3 σαν μια απλή κορυφή το καθένα σε δ_{H} 6.77 και δ_{H} 6.60, αντίστοιχα.

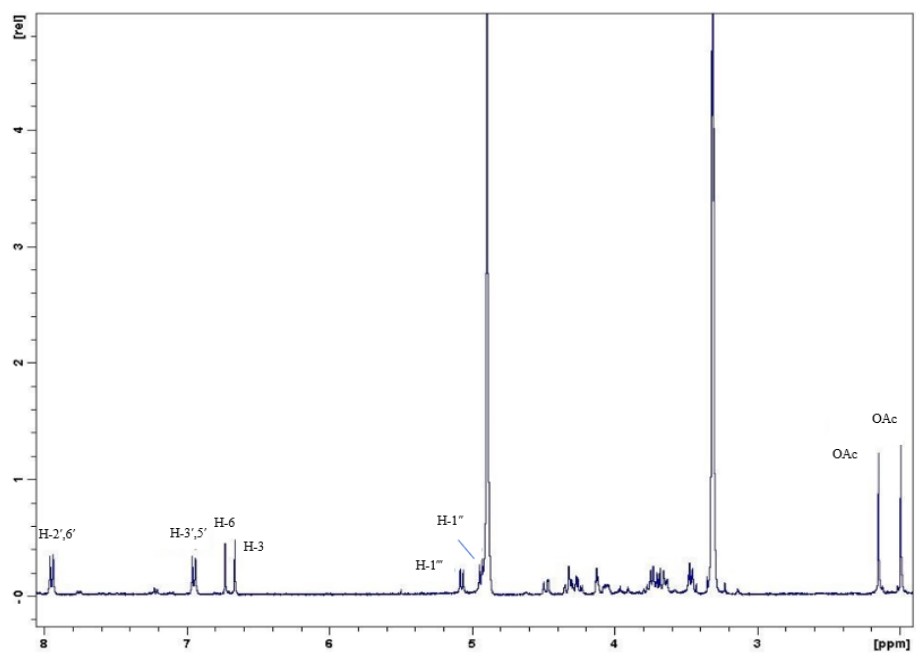
Από το φάσμα COSY επιβεβαιώθηκαν οι συζεύξεις μεταξύ των γειτονικών πρωτονίων του άγλυκου, καθώς και των δύο μορίων σακχάρων.

Σε δ_{H} 1.98 και δ_{H} 2.06 εμφανίζονται δύο απλές κορυφές που ολοκληρώνουν για τρία πρωτόνια η καθεμία και αντιστοιχούν στις ακετυλο-ομάδες που συνδέονται στα μόρια των σακχάρων, γεγονός που οδηγεί σε έντονη αποθωράκιση των μεθυλενικών πρωτονίων στις θέσεις 6 των δύο σακχάρων τα οποία εμφανίζονται σε $\delta_{\text{H}} > 4.0 \text{ ppm}$. Τα πρωτόνια της θέσεως 6'' της γλυκόσης εμφανίζονται σε δ_{H} 4.46 και δ_{H} 4.30 (H-6''a και H-6''b αντίστοιχα).

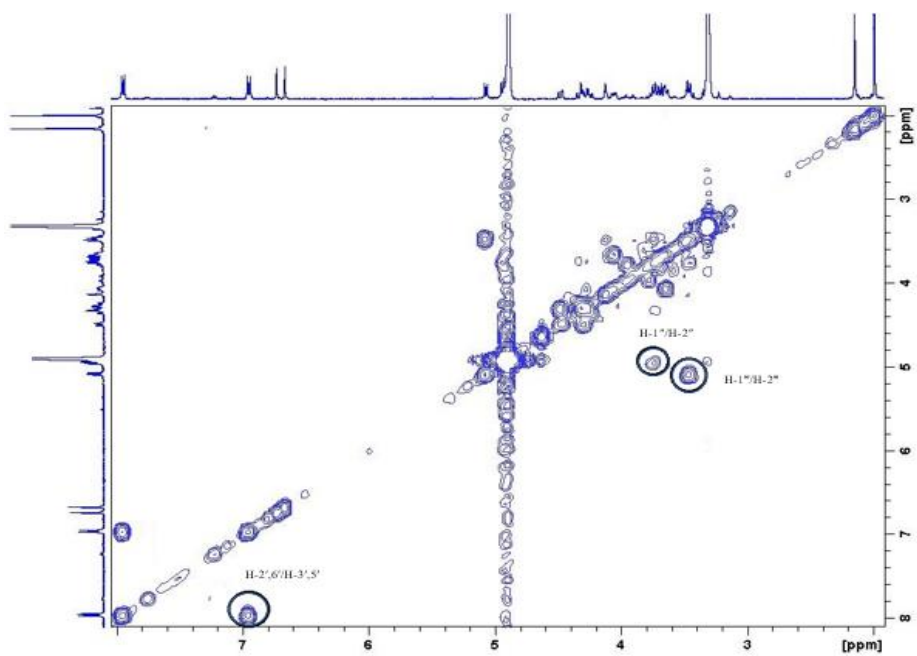
Πίνακας Γ.2.9: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας **11** (CD₃OD, 400 MHz)

Θέση	H	δ _H (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
Αγλυκο			
3	1	6.60	s
6	1	6.77	s
2', 6'	2	7.95	d (8.1)
3', 5'	2	6.93	d (8.1)
Γλυκόση			
1''	1	4.95	d (7.7)
2''	1	3.75	*
3''-5''	3	3.45-3.73	*
6''a	1	4.46	dd (12.1, 2.2)
6''b	1	4.30	*
OAc	3	2.06	s
Αλλόση			
1'''	1	5.09	d (8.1)
2'''	1	3.50	*
3'''	1	*	*
4'''	1	3.64	dd (9.9, 2.9)
5'''	1	*	*
6'''a	1	4.33	dd (12.1, 1.8)
6'''b	1	4.24	dd (12.1, 5.2)
OAc	3	1.98	s

*επικαλυπτόμενα σήματα

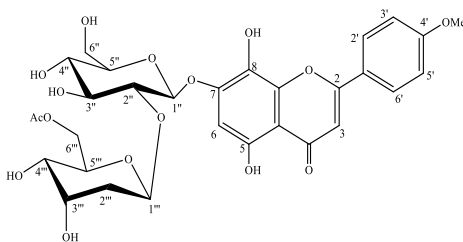


Εικ. 35: Φάσμα ^1H -NMR της ουσίας **11** (CD_3OD , 400 MHz)



Εικ. 36: Φάσμα COSY ουσίας **11** (CD_3OD , 400 MHz)

Ουσία 12: 4'-Ο-μεθυλο-ισοσκουτελλαρεινό-7-Ο-[6'''-Ο-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης



Η ουσία **12** απομονώθηκε ως άμορφη κίτρινη κόνις και ταυτοποιήθηκε μέσω φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ και COSY, με χρωματογραφική σύγκριση με προηγούμενως απομονωμένη ουσία από το εργαστήριο μας (Michailidou et al., 2021), καθώς και με σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα (Nugroho et al., 2018).

Ανήκει στην κατηγορία των φλαβονών και έχει βρεθεί σε διάφορα είδη του γένους *Stachys* βλ. Δρογοχημεία (Πίνακας Α.4.1).

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ παρατηρήθηκε η ύπαρξη ενός συστήματος υποκατάστασης ΑΑ'ΒΒ', στην αρωματική περιοχή του φάσματος. Αυτό υποδηλώνει την υποκατάσταση του Β δακτυλίου στη θέση 4'. Τα πρωτόνια του Β δακτυλίου δίνουν τα εξής σήματα:

- Σε δ_{H} 8.04 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-2',6' ως μία διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια ($J=8.7$ Hz, *ortho*-σύζευξη).
- Σε δ_{H} 7.12 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-3',5' ως μία διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια ($J=8.7$ Hz, *ortho*-σύζευξη).
- Η θέση 4' του Β δακτυλίου είναι υποκατεστημένη με μία μεθοξυ-ομάδα, τα πρωτόνια της οποίας εμφανίζονται σε δ_{H} 3.90 ως μία απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια.

Στην αρωματική περιοχή του φάσματος εντοπίζονται, επίσης, τα πρωτόνια H-3 και H-6 σε δ_{H} 6.68 και δ_{H} 6.80, αντίστοιχα, ως μία απλή κορυφή το καθένα.

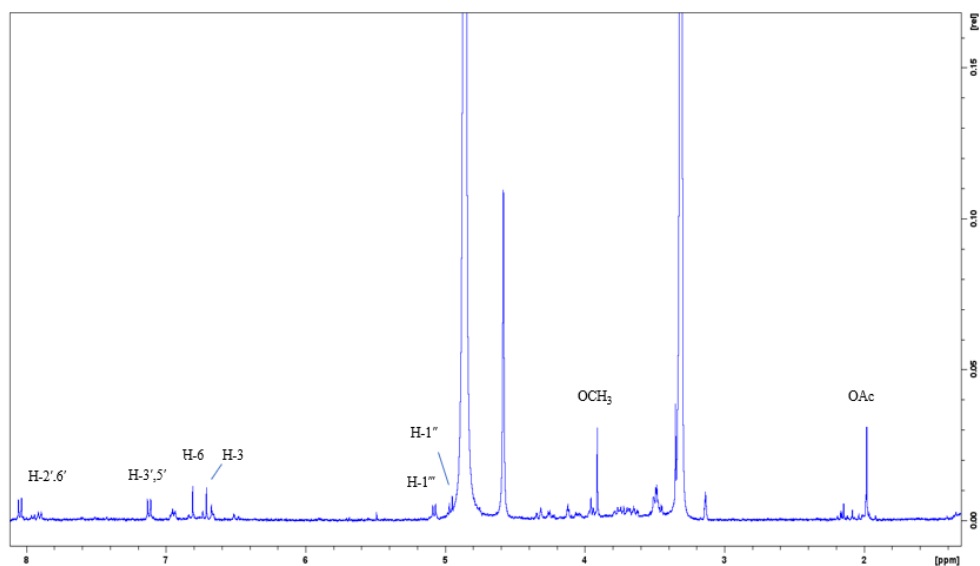
- Σε δ_{H} 4.95 εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' της γλυκόσης.
- Σε δ_{H} 5.08 εμφανίζεται το ανωμερικό πρωτόνιο H-1''' της αλλόσης.
- Σε δ_{H} 1.98 εμφανίζεται μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια και αντιστοιχεί στην ακετυλο-ομάδα.

Από το φάσμα COSY επιβεβαιώθηκαν οι συζεύξεις μεταξύ των γειτονικών πρωτονίων τόσο του άγλυκου όσο και των σακχάρων.

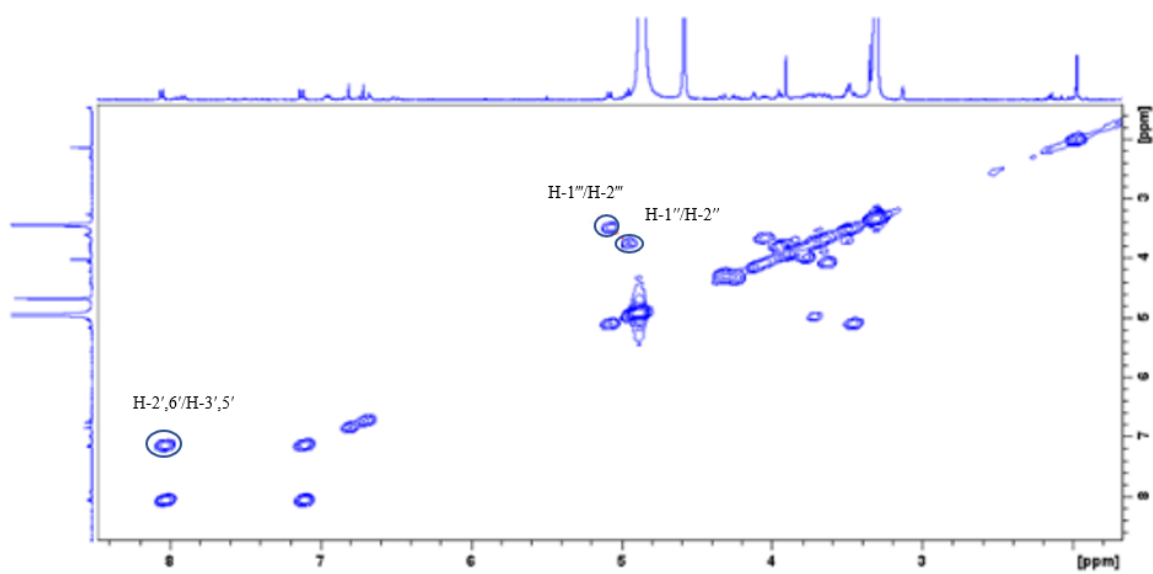
Πίνακας Γ.2.10: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας **12** (CD₃OD, 400 MHz)

Θέση	H	δ _H (ppm)	Πολλαπλότητα (J,Hz)
Άγλυκο			
3	1	6.68	s
6	1	6.80	s
2', 6'	2	8.04	d (8.7)
3', 5'	2	7.12	d (8.7)
OCH ₃	3	3.90	s
Γλυκόση			
1''	1	4.95	d (7.4)
2''-5''	4	3.76-3.55	*
6''a	1	3.95	*
6''b	1	3.76	*
Αλλόση			
1'''	1	5.08	d (8.2)
2'''-5'''	4	4.04-3.46	*
6'''a	1	4.33	*
6'''b	1	4.25	*
OAc	3	1.98	s

*επικαλυπτόμενα σήματα

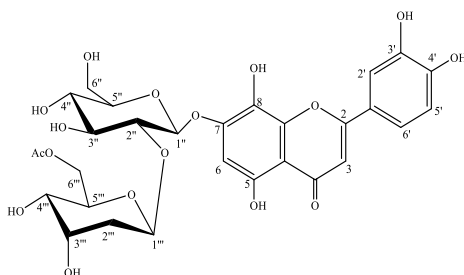


Εικ. 37: Φάσμα ^1H -NMR της ουσίας **12** (CD_3OD , 400 MHz)



Εικ. 38: Φάσμα COSY της ουσίας **12** (CD_3OD , 400 MHz)

Ουσία 13: Υπολαετινο-7-O-[6'''-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης



Η ουσία **13** απομονώθηκε ως κίτρινη κόνις και ταυτοποιήθηκε ως υπολαετινο-7-O-[6'''-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης με τη βοήθεια φάσματος $^1\text{H-NMR}$ και COSY, καθώς και με σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα (Halfon et al., 2013).

Έχει απομονωθεί από το είδος *S. anisochila* Vis. & Pancic (Lenherr and Mabry, 1987). Στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ διαπιστώθηκε η ύπαρξη ενός ABX συστήματος του Β δακτυλίου, που υποδηλώνει υποκατάσταση των θέσεων 3' και 4' του Β δακτυλίου. Τα πρωτόνια του Β δακτυλίου δίνουν τα εξής σήματα στην αρωματική περιοχή του φάσματος:

- Σε δ_{H} 7.48 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-6' ως μία διπλώς διπλή κορυφή με σταθερά σύζευξης (dd , $J=8.1, 2.1$ Hz, *ορθο-* και *μετα-* σύζευξη).
- Σε δ_{H} 7.47 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-2' ως μία διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης (d , $J=2.1$ Hz, *μετα-*σύζευξη).
- Σε δ_{H} 6.93 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-5' ως μία διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης (d , $J=8.1$ Hz, *ορθο-*σύζευξη).

Στην αρωματική περιοχή του φάσματος εντοπίζονται, επίσης, τα πρωτόνια H-3 και H-6 σε δ_{H} 6.61 και δ_{H} 6.79, αντίστοιχα, ως μία απλή κορυφή το καθένα.

Στη μεσαία περιοχή του φάσματος (δ_{H} 5.10-3.46) διακρίνονται σήματα που υποδηλώνουν την παρουσία σακχάρων και, συγκεκριμένα, δύο διπλές κορυφές σε δ_{H} 5.10 (d , $J=7.9$ Hz) και δ_{H} 4.94 (d , $J=7.5$ Hz) που αντιστοιχούν στα ανωμερικά πρωτόνια μιας αλλόσης και μιας γλυκόσης.

Σε δ_{H} 2.00 εμφανίζεται μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια και αντιστοιχεί στα πρωτόνια μίας ακετυλο-ομάδας που συνδέεται πάνω σε σάκχαρο.

Από το φάσμα COSY πήραμε τις εξής πληροφορίες:

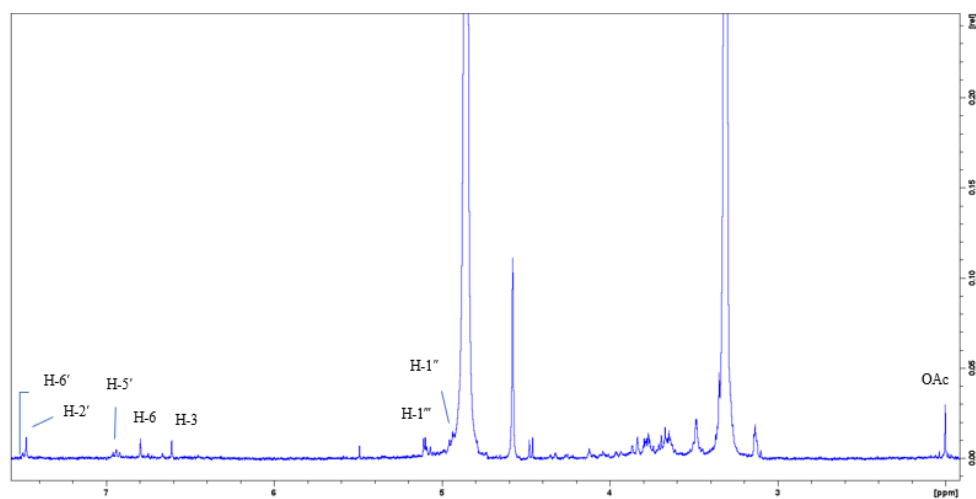
- Το πρωτόνιο H-6' (δ_{H} 7.48) συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-5' (δ_{H} 6.93).

- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' (δ_H 4.95) της γλυκόσης συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-2'' (δ_H 3.77). Το πρωτόνιο H-6''a (δ_H 3.95) συζεύγνυται με το δίδυμο πρωτόνιο H-6''b (δ_H 3.76).
- Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1''' (δ_H 5.10) της αλλόσης συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-2''' (δ_H 3.46). Το πρωτόνιο H-2''' συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-3''' (δ_H 4.18) το οποίο συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-4''' (δ_H 3.65). Το πρωτόνιο H-4''' συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-5''' (δ_H 4.06). Τα μεθυλενικά πρωτόνια της θέσεως 6''' συζεύγνυνται μεταξύ τους [H-6'''a (δ_H 4.35) / H-6'''b (δ_H 4.25)], καθώς επίσης και πρωτόνιο H-6'''b συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-5''' (δ_H 4.06).

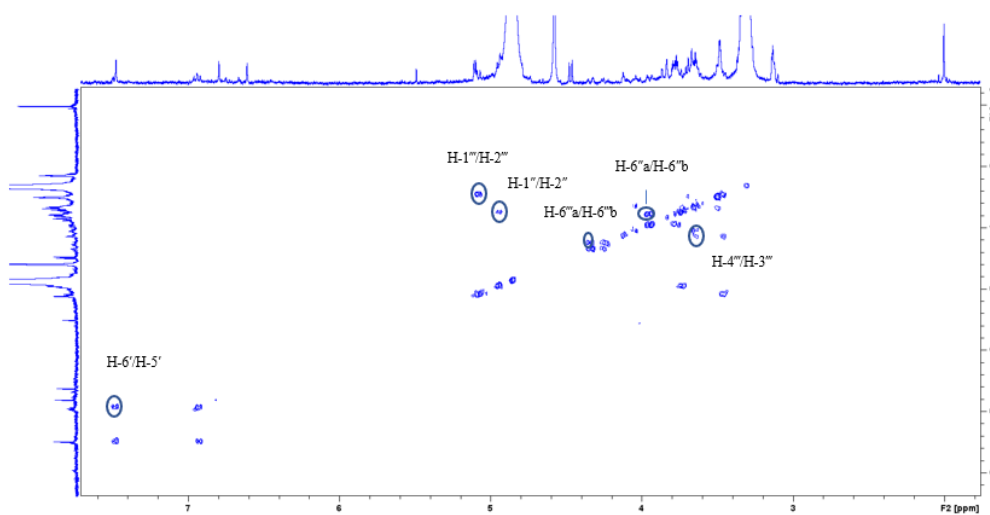
Πίνακας Γ.2.11: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας **13** (CD₃OD, 400 MHz)

Θέση	H	δ _H (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
Άγλυκο			
3	1	6.61	s
6	1	6.79	s
2'	1	7.47	d (2.1)
5'	1	6.93	d (8.1)
6'	1	7.48	dd (8.1, 2.1)
Γλυκόση			
1''	1	4.94	d (7.5)
2''	1	3.77	t (8.7)
3''	1	*	*
4''	1	*	*
5''	1	*	*
6''a	1	3.95	dd (11.8, 1.9)
6''b	1	3.76	d (11.8, *)
Αλλόση			
1'''	1	5.10	d (7.9)
2'''	1	3.46	dd (7.9, 3.0)
3'''	1	4.18	t (3.0)
4'''	1	3.65	dd (9.6, 3.0)
5'''	1	4.06	m
6'''a	1	4.35	dd (11.7, 2.1)
6'''b	1	4.25	dd (11.7, 4.8)
OAc	3	2.00	s

*επικαλυπτόμενα σήματα

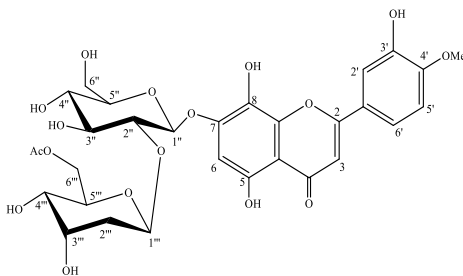


Εικ. 39: Φάσμα ^1H -NMR της ουσίας **13** (CD_3OD , 400 MHz)



Εικ. 40: 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 κίτρινη κόνις και ταυτοποιήθηκε με τη βοήθεια φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ και COSY καθώς και με σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα (Gabrieli et al., 2005; Menković et al., 2013; Venditti et al., 2015).

Ανήκει στην κατηγορία των φλαβονών και έχει απομονωθεί από πολλά είδη του γένους *Stachys* βλ. Δρογοχημεία (Πίνακας Α.4.1).

Έχει έντονη αντιοξειδωτική δράση, καθώς η ύπαρξη υδροξυλίου στη θέση 3' του Β δακτυλίου αυξάνει τη δραστηριότητα έναντι των ελευθέρων ριζών (Sarian et al., 2017). Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ διαπιστώθηκε η ύπαρξη ενός ABX συστήματος του Β δακτυλίου, που υποδηλώνει υποκατάσταση στις θέσεις 3' και 4' στον Β δακτύλιο. Τα πρωτόνια του Β δακτυλίου δίνουν τα εξής σήματα στην αρωματική περιοχή του φάσματος:

- Σε δ_{H} 7.58 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-6' ως μία διπλώς διπλή κορυφή με σταθερά σύζευξης $J=8.5, 2.3$ Hz (*ortho*- και *meta*- σύζευξη).
- Σε δ_{H} 7.48 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-2' ως μία διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης ($J=2.3$ Hz, *meta*-σύζευξη).
- Σε δ_{H} 7.06 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-5' ως μία διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης ($J=8.5$ Hz, *ortho*-σύζευξη).
- Η θέση 4' του Β δακτυλίου είναι υποκατεστημένη με μία μεθοξυ-ομάδα, τα πρωτόνια της οποίας εμφανίζονται σε δ_{H} 3.94 ως μία απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια.

Στην αρωματική περιοχή του φάσματος εντοπίζονται, επίσης, τα πρωτόνια H-3 και H-6 σε δ_{H} 6.61 και δ_{H} 6.74, αντίστοιχα, ως μία απλή κορυφή το καθένα.

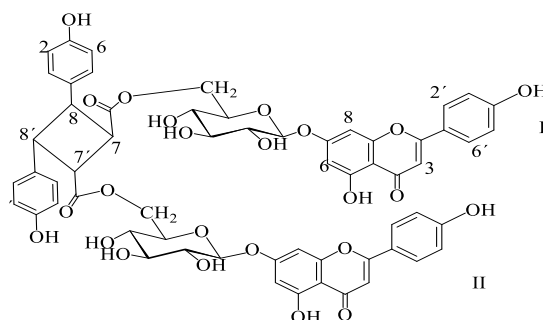
Αξίζει να σημειωθεί η έντονη αποθωράκιση των αρωματικών πρωτονίων [δ_{H} 7.58 (H-6'), δ_{H} 7.48 (H-2') & δ_{H} 7.06 (H-5')] του δακτυλίου Β του φλαβονοειδούς λόγω της παρουσίας της 4'-OCH₃ ομάδας σε σύγκριση με την ουσία **13** στην οποία απουσιάζει η μεθυλο-ομάδα [δ_{H} 7.48 (H-6'), δ_{H} 7.47 (H-2') & δ_{H} 6.93 (H-5')].

Από το φάσμα COSY επιβεβαιώθηκαν οι συνδέσεις μεταξύ των γειτονικών αρωματικών πρωτονίων H-5' και H-6'. Επιπλέον, πήραμε τις παρακάτω πληροφορίες: Το ανωμερικό πρωτόνιο της γλυκόσης συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-2'' (δ_{H} 3.73). Τα μεθυλενικά πρωτόνια της θέσεως 6'' συζεύγνυνται μεταξύ τους σε δ_{H} 3.96 (H-6''a) και σε δ_{H} 3.78 (H-6''b).

Το ανωμερικό πρωτόνιο της αλλόσης συζεύγνυται με το γειτονικό του πρωτόνιο H-2''' (δ_{H} 3.47) το οποίο συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-3''' που εμφανίζεται σε δ_{H} 4.12 ως μια τριπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης (t , $J=2.9$ Hz). Το πρωτόνιο H-3''' συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-4''' (δ_{H} 3.66) το οποίο συζεύγνυται με το πρωτόνιο H-5''' (δ_{H} 4.03). Τα πρωτόνια H-6'''a (δ_{H} 4.33) και H-6'''b (δ_{H} 4.25) συζεύγνυνται μεταξύ τους και εμφανίζονται εμφανώς αποθωρακισμένα ($\delta_{\text{H}} < 4.0$ ppm) λόγω της παρουσίας ακετυλο-ομάδας στη θέση 6''' του σακχάρου.

Πίνακας Γ.2.12: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας 14 (CD ₃ OD, 400 MHz)			
Θέση	H	δ_{H} (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
Άγλυκο			
3	1	6.61	s
6	1	6.74	s
2'	1	7.48	d (2.3)
5'	1	7.06	d (8.5)
6'	1	7.58	dd (8.5, 2.3)
OCH ₃	3	3.94	s
Γλυκόση			
1''	1	4.98	d (7.7)
2''	1	3.73	t (7.4)
3''-5''	3	3.70-3.48	*
6''a	1	*	*
6''b	1	3.78	dd (11.7, 4.6)
Αλλόση			
1'''	1	5.07	d (8.22)
2'''	1	3.47	dd (7.9, 2.9)
3'''	1	4.12	t (2.9)
4'''	1	3.66	dd (10.1, 2.9)

Ουσία 15: Σταχυσετίνη [δισ[[[(2R,3S,4S,5R,6S)-3,4,5-τριωδροξυ-6-[5-υδροξυ-2-(4-υδροξυφαινυλο)-4-οξοχρωμεν-7-υλ]οξυοξαν-2- υλ]μεθυλο] (1R,2R,3R,4R)-3,4-δισ(4-υδροξυφαινυλο)κυκλοβουτανο-1,2-δικαρβοξυλικό]



Η ουσία **15** απομονώθηκε ως άμορφη κίτρινη σκόνη και η ταυτοποίησή της πραγματοποιήθηκε μέσω των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$, COSY, HSQC και HMBC καθώς και με σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα (El-Ansari et al., 1995; Πριτσάς, 2019; Pritsas et al., 2021).

Ανήκει στην κατηγορία των διφλαβονοειδών και έχει απομονωθεί από διάφορα είδη του γένους *Stachys* βλ. Δρογοχημεία (Πίνακας Α.4.9).

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

I-μόριο απιγενινο-7-O-β-γλυκοκυρανοσίδης:

- Τα πρωτόνια σε δ_{H} 7.73 (I2'/6', d, $J=8.7$ Hz) ανήκουν σε κοινό αρωματικό σύστημα με τα πρωτόνια σε δ_{H} 6.86 (I3'/5', d, $J=8.7$ Hz), όπως προκύπτει από το φάσμα COSY και βρίσκονται σε θέση *ορθο*-μεταξύ τους.
- Τα πρωτόνια σε δ_{H} 6.66 (I8) και 6.49 (I6) εμφανίζονται ως δύο ευρείες απλές κορυφές το καθένα.
- Το πρωτόνιο I3 εμφανίζεται ως μία απλή κορυφή σε δ_{H} 6.41.
- Το ανωμερικό πρωτόνιο της γλυκόσης I1'' εμφανίζεται σε δ_{H} 5.20 με μεγάλη σταθερά σύζευξης ($J=7.1$ Hz). Το πρωτόνιο αυτό συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο I2'' (δ_{H} 3.63) (φάσμα COSY).

II-μόριο απιγενινο-7-O-β-γλυκοκυρανοσίδης

- Αντίστοιχα, τα πρωτόνια σε δ_{H} 7.59 (II2'/6', d, $J=8.5$ Hz) και δ_{H} 6.86 (II3'/5', d, $J=8.5$ Hz) ανήκουν στο ίδιο αρωματικό σύστημα (φάσμα COSY) και βρίσκονται επίσης σε *ορθο*-σύζευξη μεταξύ τους.
- Τα πρωτόνια σε δ_{H} 6.45 (II8) και 6.24 (II6) εμφανίζουν *μετα*-σύζευξη μεταξύ τους ($J=1.7$ Hz).
- Το πρωτόνιο II3 εμφανίζεται σε δ_{H} 6.38 ως μία απλή κορυφή.

- Το ανωμερικό πρωτόνιο της γλυκόσης II1'' εμφανίζεται σε δ_H 5.00 με μεγάλη σταθερά σύζευξης ($J=7.6$ Hz). Το πρωτόνιο αυτό συζεύγνυται με το γειτονικό πρωτόνιο II2'' (δ_H 3.56) (φάσμα COSY).

Η ύπαρξη των δύο κορυφών σε δ_H 6.41 (I3) και 6.38 (II3) μας παραπέμπει στην ύπαρξη δύο μορίων φλαβονοειδών και συγκεκριμένα φλαβονών. Επιπλέον, τα παραπάνω δεδομένα υποδηλώνουν την ύπαρξη υποκατάστασης AA'BB', γεγονός που παραπέμπει στη δομή δύο μορίων απιγενίνης.

π,π'-διυδροξυ-μ-τρουξινυλο-ομάδα

- Τα πρωτόνια σε δ_H 6.53 (H-3,5, d, $J=8.2$ Hz) ανήκουν σε κοινό αρωματικό σύστημα με τα πρωτόνια σε δ_H 6.43 (H-2,6, d, $J=8.2$ Hz), όπως προκύπτει από το φάσμα COSY και βρίσκονται σε θέση *ορθο*-μεταξύ τους. Σε παρόμοιες χημικές μετατοπίσεις εμφανίζονται και τα πρωτόνια H-3',5' (δ_H 6.46) και τα πρωτόνια H-2',6' (δ_H 6.34) τα οποία ανήκουν στο άλλο π-υποκατεστημένο αρωματικό σύστημα όπως προκύπτει από το φάσμα COSY και βρίσκονται σε θέση *ορθο*-μεταξύ τους. Δεδομένου ότι για τα ισοδύναμα πρωτόνια, οι χημικές μετατοπίσεις είναι πολύ κοντινές, η παρουσία δύο ισοδύναμων αρωματικών δακτυλίων κατέστη σαφής μέσω ολοκλήρωσης των αρωματικών πρωτονίων.
- Τα πρωτόνια του κυκλοβουτανικού δακτυλίου εμφανίζονται ως πολλαπλές κορυφές το καθένα σε δ_H 4.12 (H-7), 4.05 (H-7'), 3.88 (H-8') και 3.77 (H-8). Από το φάσμα COSY παρατηρήθηκαν και οι αντίστοιχες συζεύξεις τους μεταξύ τους.

Από το φάσμα HSQC της ουσίας προσδιορίστηκαν οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονιωμένων ανθράκων (βλ. πίνακα Γ.2.13).

Με τη βοήθεια του φάσματος HMBC κατέστη δυνατή η εύρεση των τεταρτοταγών ανθράκων της δομής, καθώς και των σημείων σύνδεσης των επιμέρους ομάδων. Συγκεκριμένα, το ανωμερικό πρωτόνιο της μίας γλυκόσης II1'' (δ_H 5.20) δίνει σήμα διασταύρωσης με τον τεταρτοταγή άνθρακα I7 του ενός φλαβονοειδούς (δ_C 163.5). Ομοίως και το άλλο ανωμερικό πρωτόνιο της δεύτερης γλυκόσης II1'' (δ_H 5.00) με τον αντίστοιχο άνθρακα II7 του άλλου φλαβονοειδούς (δ_C 162.9). Άρα, η σύνδεση κάθε γλυκόσης στα δύο μόρια απιγενίνης γίνεται στη θέση 7 καθεμίας.

Η σύνδεση της π,π'-διυδροξυ-μ-τρουξινυλο ομάδας γίνεται στη θέση 6 κάθε μίας γλυκόσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα πρωτόνια της θέσης 6 και στις δύο γλυκόσες είναι έντονα αποθωρακισμένα, γεγονός που παραπέμπει σε αυτή τη σύνδεση. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώνεται μέσω από το φάσμα HMBC, καθώς παρατηρείται ένα σήμα διασταύρωσης μεταξύ του I6''a της μίας γλυκόσης και του II6''a της άλλης

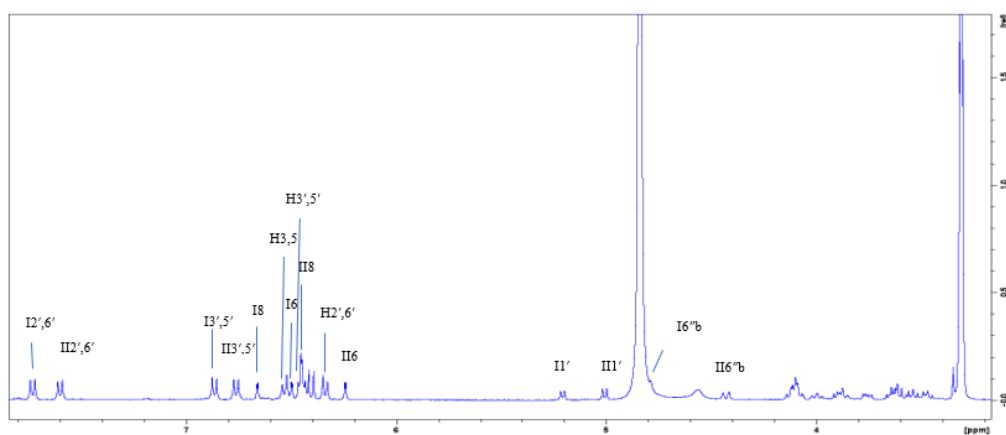
γλυκόσης με τον άνθρακα της καρβοξυλομάδας στη θέση 9 της π,π'-διυδροξυ-μ-τρουξινυλο ομάδας (δc 175.4).

Τα υπόλοιπα σήματα που διαπιστώθηκαν στο φάσμα HMBC παρουσιάζονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα Γ.2.13.

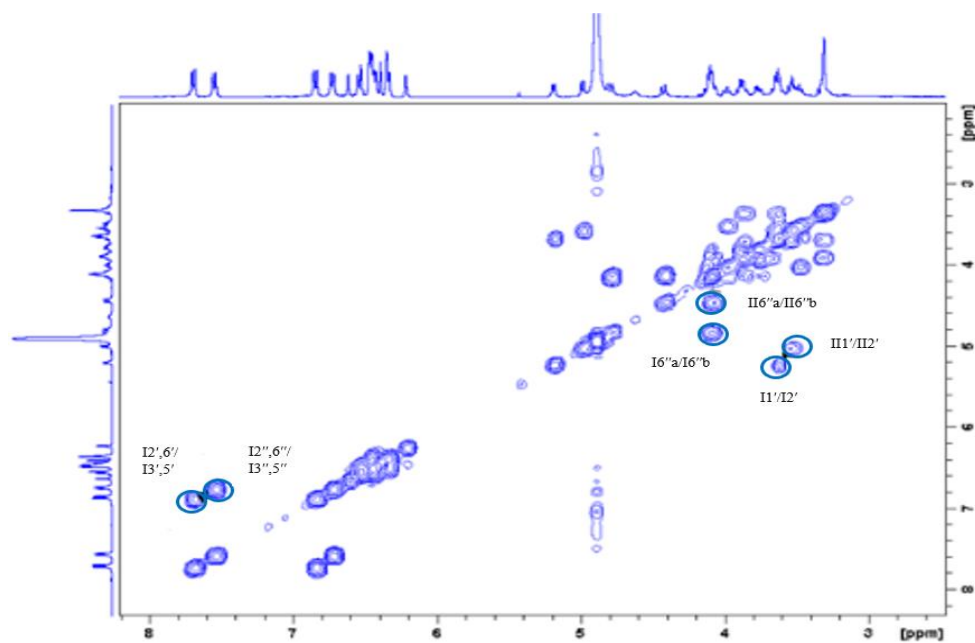
Πίνακας Γ.2.13: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας 15 (CD ₃ OD, 400 MHz)				
Θέση	δ _H (ppm)	Πολλαπλότητα (J,Hz)	δ _C (ppm) [#]	HMBC
Άγλυκο				
I2	-	-	165.2	I2', 6'
I3	6.41	s	102.7	
I4	-	-	182.3	I3
I5	-	-	165.2	I3
I6	6.49	d (2.0)	99.8	I8
I7	-	-	163.5	I1''
I8	6.66	d (2.0)	94.4	I6
I9	-	-	156.0	I6/ I8
I10	-	-	105.5	I3/ I6
I1'	-	-	128.5	I2', 6'
I2', 6'	7.73	d (8.7)	129.4	
I3', 5'	6.86	d (8.7)	116.8	
I4'	-	-	161.2	I2', 6'
II2	-	-	165.2	II2',6'
II3	6.38	s	102.4	
II4	-	-	182.3	II3
II5	-	-	165.2	II3
II6	6.24	d (1.7)	99.4	II8
II7	-	-	162.9	II1''
II8	6.45	d (1.7)	94.7	II6
II9	-	-	155.6	II8
II10	-	-	102.3	II3, II6
II1'	-	-	128.0	II2',6'
II2',6'	7.59	d (8.5)	129.1	
II3', 5'	6.86	d (8.5)	116.6	
II4'	-	-	161.2	II2',6'
Γλυκόση(I)				
I1''	5.20	d (7.1)	100.9	I2''
I2''	3.63	t (8.4)	73.1	I3''
I3''	3.61	*	76.1	I4''
I4''	3.45	*	71.0	
I5''	3.95	*	74.0	I6''b
I6''a	4.12	*	65.4	
I6''b	4.80	br dd (11.3, 2.5)		
Γλυκόση(II)				
II1''	5.00	d (7.6)	100.2	II2''
II2''	3.56	*	73.2	II3''
II3''	3.65	*	76.8	II2''

Π4''	3.32	t (8.4)	70.8	Π3''
Π5''	3.90	*	74.1	Π6''b
Π6''a	4.10	*	64.5	
Π6''b	4.43	br d (11.3)		
π,π'-διυδροξυ-μ-τρουξινυλο				
H1/H1'	-	-	129.1/	2,6/ 2',6'
H2,6/H2',6'	6.43/6.34	d (8.5)	114.2	
H3,5/ H3',5'	6.53/6.46	d (8.5)	127.8	
H4/H4'	-	-	155.0	2,6/ 2',6'
				3, 5/3',5', 8'
H7	4.12	m	43.6	8'
H7'	4.07	m	43.5	8
H8	3.77	m	43.0	3, 5/ 7'
H8'	3.88	m	43.2	3',5'/7
9(9')-C=O	-	-	175.4	7/7'/8/8'/
				I6''b/Π6''b

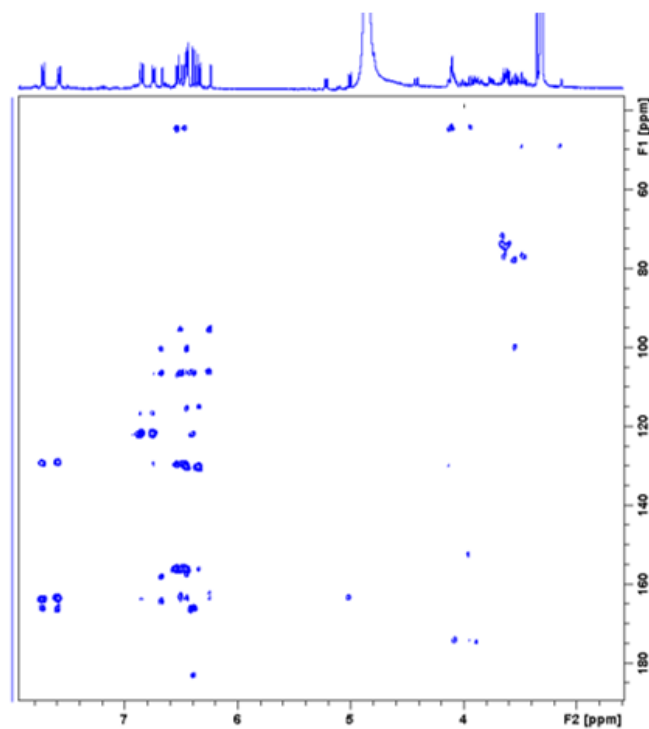
*επικαλυπτόμενα σήματα, #μέσω φασμάτων HSQC, HMBC



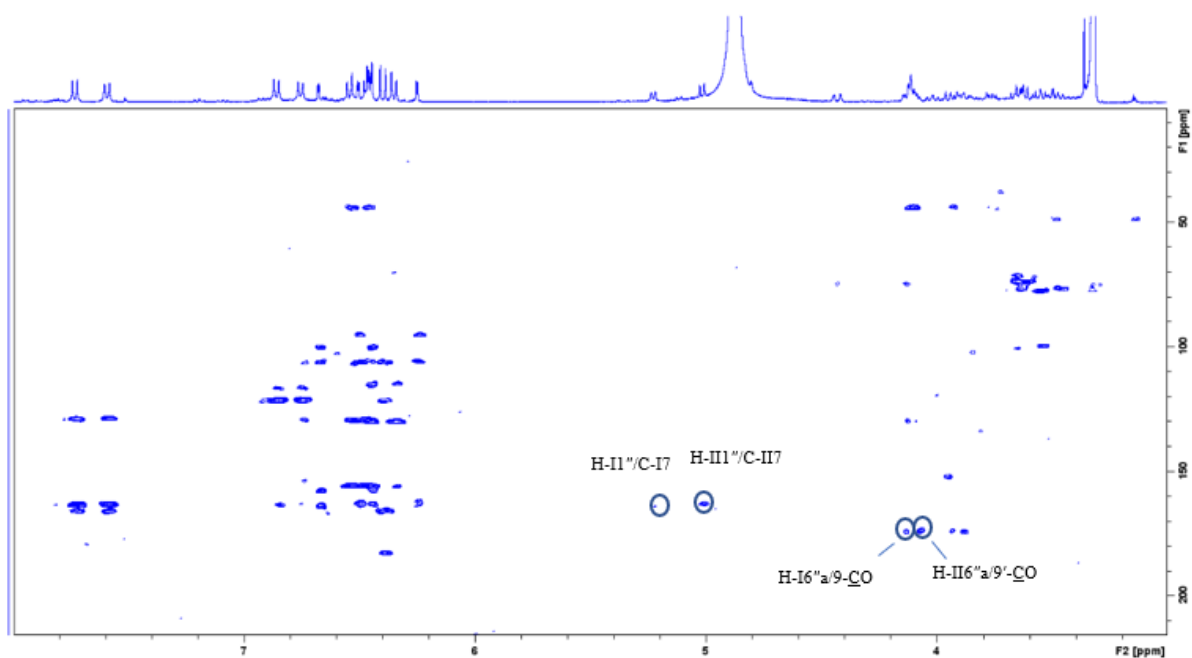
Εικ. 43: Φάσμα ^1H -NMR της ουσίας **15** (CD_3OD , 400 MHz)



Εικ. 44: Φάσμα COSY της ουσίας **15** (CD_3OD , 400 MHz)



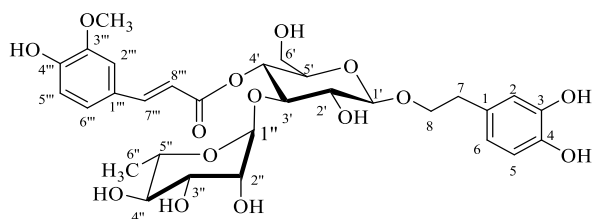
Εικ. 45: Φάσμα HMBC της ουσίας **15** (CD₃OD, 400 MHz)



Εικ. 46a: Διαγνωστικά σήματα στο φάσμα HMBC της ουσίας **15** (CD₃OD, 400 MHz)

Γ3. ΦΑΙΝΥΛΛΑΙΘΑΝΟΕΙΔΕΙΣ ΓΛΥΚΟΣΙΔΕΣ

Ουσία 16: Λευκοσεπτοσίδης Α [2-(3, 4-δινδροξυφαινυλο) αιθυλο-O-α-L-ραμνοπυρανοσυλο-(1→3')-(4'-O-E-φερουλοϋλο)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης]



Η ουσία **16** απομονώθηκε ως κόνις κίτρινου χρώματος και ταυτοποιήθηκε με τη βοήθεια φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ και COSY, καθώς και με σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα (Venditti et al., 2017; Frezza et al., 2019).

Για πρώτη φορά απομονώθηκε από τις ρίζες του φυτού *Leucoseptum japonicum* (Lamiaceae) το 1982 (Miyase et al., 1982). Στο γένος *Stachys* έχει βρεθεί σε διάφορα είδη βλ. Δρογοχημεία (Πίνακας Α.4.17).

Έχει απομονωθεί, επίσης, από γειτονικά είδη της οικογένειας Lamiaceae, όπως *Phlomis linearis* (Çalis et al., 1990) και *Scutellaria salviifolia* (Saracoglu et al., 1995). Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ λήφθηκαν τα ακόλουθα σήματα:

➤ Φερουλοϋλο-ομάδα

Τα σήματα αυτού του τμήματος εμφανίζονται σε χαμηλά πεδία στο φάσμα, ενώ σε πιο υψηλό πεδίο συντονίζονται τα πρωτόνια της μεθοξυ-ομάδας. Πιο συγκεκριμένα:

- Σε δ_{H} 7.66 και δ_{H} 6.37 εμφανίζονται τα ολεφινικά πρωτόνια H-7''' και H-8''', αντίστοιχα, ως δύο διπλές κορυφές με μεγάλη σταθερά σύζευξης ($J=15.8$ Hz), χαρακτηριστικά του *trans* διπλού δεσμού
- Σε δ_{H} 7.20 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-2''' ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης ($J=1.4$ Hz).
- Σε δ_{H} 7.08 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-6''' ως μια διπλώς διπλή κορυφή ($J=8.2, 1.4$ Hz).
- Σε δ_{H} 6.81 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-5''' ως μια διπλή κορυφή ($J=8.2$ Hz).
- Σε δ_{H} 3.89 εμφανίζονται τα τρία πρωτόνια της μεθοξυ-ομάδας, ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια. Η παρουσία της μεθοξυ-ομάδας στο δακτύλιο προκαλεί αποθωράκιση των πρωτονίων του δακτυλίου και του *trans* διπλού δεσμού.

➤ Φαινυλοαιθυλο-ομάδα

- Σε δ_H 6.69 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-2 ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης ($J=2.0$ Hz).
- Σε δ_H 6.67 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-5 ως μια διπλή κορυφή ($J=8.0$ Hz).
- Σε δ_H 6.56 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-6 ως μια διπλώς διπλή κορυφή ($J=8.0, 2.0$ Hz).
- Σε δ_H 4.05 και δ_H 3.73 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-8a και H-8b, αντίστοιχα, ως μία διπλώς διπλή κορυφή το καθένα.
- Σε δ_H 2.80 εμφανίζονται τα μεθυλενικά πρωτόνια H-7a/H-7b ως μια τριπλή κορυφή που ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια ($J=7.2$ Hz).

➤ Σάκχαρα

- Γλυκόση:

Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1' της γλυκόσης συντονίζεται σε δ_H 4.38 και εμφανίζεται ως μια διπλή κορυφή με σταθερά σύζευξης $J=7.8$ Hz.

- Σε δ_H 3.40 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-2' ως μια τριπλή κορυφή ($J=8.4$ Hz).
- Σε δ_H 3.82 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-3' ως μια τριπλή κορυφή ($J=8.4$ Hz).
- Σε δ_H 4.92 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-4', η κορυφή του οποίου επικαλύπτεται από την κορυφή του διαλύτη.

Από το φάσμα COSY επιβεβαιώθηκαν οι συζεύξεις μεταξύ των γειτονικών πρωτονίων της γλυκόσης. Συγκεκριμένα, οι συζεύξεις μεταξύ των γειτονικών πρωτονίων H-1'/H-2', H-2'/H-3', H-3'/H-4' και H-4'/H-5'. Το πρωτόνιο H-5' (δ_H 3.53) δίνει, επίσης, σήμα διασταύρωσης με το πρωτόνιο H-6'b σε δ_H 3.62.

- Ραμνόση:

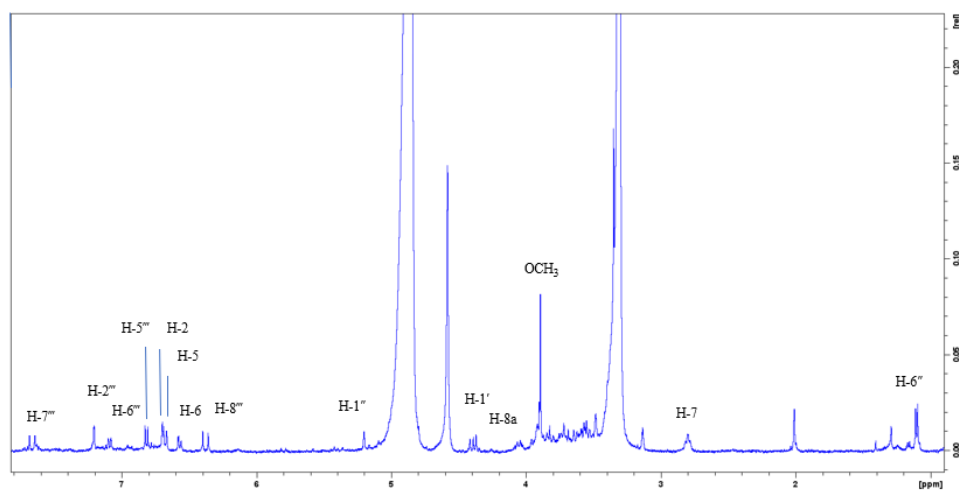
Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' της ραμνόσης συντονίζεται σε δ_H 5.20 και εμφανίζεται ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης ($J=1.5$ Hz).

- Σε δ_H 3.92 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-2'' ως μία διπλώς διπλή κορυφή ($J=3.1, 1.6$ Hz).
- Σε δ_H 3.29 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-4'', η κορυφή του οποίου επικαλύπτεται από την κορυφή του διαλύτη.
- Σε δ_H 1.10 εμφανίζονται τα τρία μεθυλικά πρωτόνια H-6'' ως μία διπλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια ($J=6.0$ Hz).

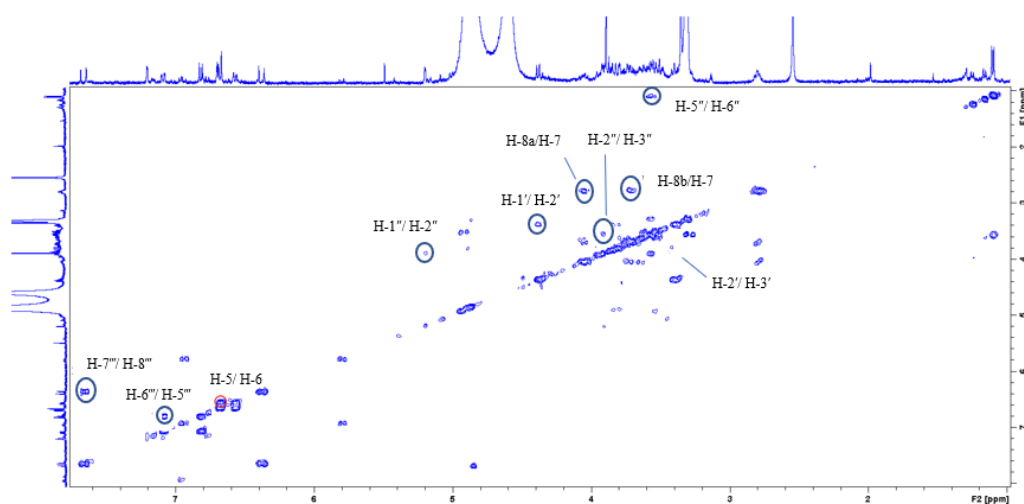
Από το φάσμα COSY επιβεβαιώθηκαν οι συζεύξεις μεταξύ των γειτονικών πρωτονίων της ραμνόσης.

Πίνακας Γ.3.1: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας 16 (CD ₃ OD, 400 MHz)			
Θέση	H	δ _H (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
Φαινυλοαιθυλο-ομάδα			
2	1	6.69	d (2.0)
5	1	6.67	d (8.0)
6	1	6.56	dd (8.0, 2.0)
7a/7b	2	2.80	t (7.2)
8a	1	4.05	*
8b	1	3.73	*
Γλυκόση			
1'	1	4.38	d (7.8)
2'	1	3.40	t (8.4)
3'	1	3.82	t (8.4)
4'	1	4.92 ^a	*
5'	1	3.53	m
6'a	1	*	*
6'b	1	3.62	*
Ραμνóση			
1''	1	5.20	d (1.5)
2''	1	3.92	dd (3.1, 1.6)
3''	1	3.56	*
4''	1	3.29	*
5''	1	3.58	*
6''	3	1.10	d (6.0)
Φερουλοϋλο-ομάδα			
2'''	1	7.20	d (1.4)
5'''	1	6.81	d (8.2)
6'''	1	7.08	dd (8.2, 1.4)
7'''	1	7.66	d (15.8)
8'''	1	6.37	d (15.8)
-OCH ₃	3	3.89	s

*επικαλυπτόμενα σήματα

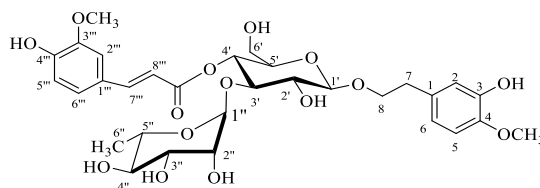


Εικ. 47: Φάσμα ^1H -NMR της ουσίας **16** (CD_3OD , 400 MHz)



Εικ. 48: Φάσμα COSY της ουσίας **16** (CD_3OD , 400 MHz)

Ουσία 17: Μαρτυνοσίδης [2-(4-μεθοξυ, 3-υδροξυφαινυλο) αιθυλο-O-α-L-ραμνοπυρανοσυλο-(1→3')-(4'-O-E-φερουλοϋλο)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης]



Η ουσία **17** απομονώθηκε ως κόνις κίτρινου χρώματος και ταυτοποιήθηκε με τη βοήθεια φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ και COSY, καθώς και με σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα (Venditti et al., 2017; Frezza et al., 2019).

Απομονώθηκε για πρώτη φορά το 1978 από το φυτό *Martynia luisiana* Pedaliaceae (Sasaki et al., 1978), από όπου πήρε το όνομα μαρτυνοσίδης. Στο γένος *Stachys* έχει απομονωθεί από διάφορα είδη βλ. Δρογοχημεία (Πίνακας Α.4.17).

Σύγκριση του φάσματος $^1\text{H-NMR}$ της ουσίας **17** και του λευκοσεπτοσίδη Α (ουσία **16**) κάνει εμφανή τη δομική ομοιότητα των ενώσεων. Η μόνη διαφορά που παρατηρείται στο φάσμα της ουσίας **16** και αυτό του λευκοσεπτοσίδη Α είναι η παρουσία σε δ_{H} 3.83 μιας επιπλέον μεθοξυ-ομάδας. Από τις δύο μεθοξυ-ομάδες του μορίου η μία αποδίδεται στο φαινολικό οξύ (φερουλικό) και η άλλη στο άγλυκο. Στο συμπέρασμα αυτό καταλήγουμε έπειτα από παρατήρηση των χημικών μετατοπίσεων των αρωματικών πρωτονίων των δύο φαινολικών ομάδων. Προσθήκη μεθοξυ-ομάδων έχει ως αποτέλεσμα την αποθωράκιση των πρωτονίων εκείνων που γειτονεύουν με το σημείο της σύνδεσης των μεθοξυλίων.

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

➤ Φερουλοϋλο-ομάδα

- Σε δ_{H} 7.66 και δ_{H} 6.36 εμφανίζονται τα ολεφινικά πρωτόνια $\text{H-7}'''$ και $\text{H-8}'''$, αντίστοιχα, ως δύο διπλές κορυφές με μεγάλη σταθερά σύζευξης ($J=15.8$ Hz), χαρακτηριστικά του *trans* διπλού δεσμού
- Σε δ_{H} 7.20 εμφανίζεται το πρωτόνιο $\text{H-2}'''$ ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης ($J=1.4$ Hz).
- Σε δ_{H} 7.08 εμφανίζεται το πρωτόνιο $\text{H-6}'''$ ως μια διπλώς διπλή κορυφή ($J=8.2, 1.4$ Hz).
- Σε δ_{H} 6.83 εμφανίζεται το πρωτόνιο $\text{H-5}'''$ ως μια διπλή κορυφή ($J=8.2$ Hz).

- Σε δ_H 3.89 εμφανίζονται τα τρία πρωτόνια της μεθοξυ-ομάδας, ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια. Η παρουσία της μεθοξυ-ομάδας στο δακτύλιο προκαλεί αποθωράκιση των πρωτονίων του δακτυλίου και του *trans* διπλού.

➤ Φαινυλοαιθυλο-ομάδα

- Σε δ_H 6.75 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-2 ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης ($J=2.0$ Hz).
- Σε δ_H 6.80 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-5 ως μια διπλή κορυφή ($J=8.1$ Hz).
- Σε δ_H 6.70 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-6 ως μια διπλώς διπλή κορυφή ($J=8.1, 2.0$ Hz).
- Σε δ_H 4.06 και δ_H 3.74 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-8a και H-8b, αντίστοιχα, ως μία πολλαπλή κορυφή το καθένα.
- Σε δ_H 2.84 εμφανίζονται τα μεθυλικά πρωτόνια H-7a/H-7b ως μια τριπλή κορυφή που ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια ($J=7.2$ Hz).
- Σε δ_H 3.83 εμφανίζονται τα τρία πρωτόνια της μεθοξυ-ομάδας, ως μια απλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια. Η παρουσία της μεθοξυ-ομάδας στο δακτύλιο προκαλεί αποθωράκιση των πρωτονίων του δακτυλίου.

➤ Σάκχαρα

Στη μεσαία περιοχή του φάσματος εμφανίζονται δύο σήματα που αντιστοιχούν στα ανωμερικά πρωτόνια δύο σακχάρων, συγκεκριμένα μίας γλυκόσης και μίας ραμνόσης.

- Γλυκόση:

Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1' της γλυκόσης συντονίζεται σε δ_H 4.39 και εμφανίζεται ως μια διπλή κορυφή με σταθερά σύζευξης $J=7.7$ Hz.

- Σε δ_H 4.94 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-4', η κορυφή του οποίου επικαλύπτεται από την κορυφή του διαλύτη.

- Ραμνόση:

Το ανωμερικό πρωτόνιο H-1'' της ραμνόσης συντονίζεται σε δ_H 5.20 και εμφανίζεται ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης ($J=1.6$ Hz).

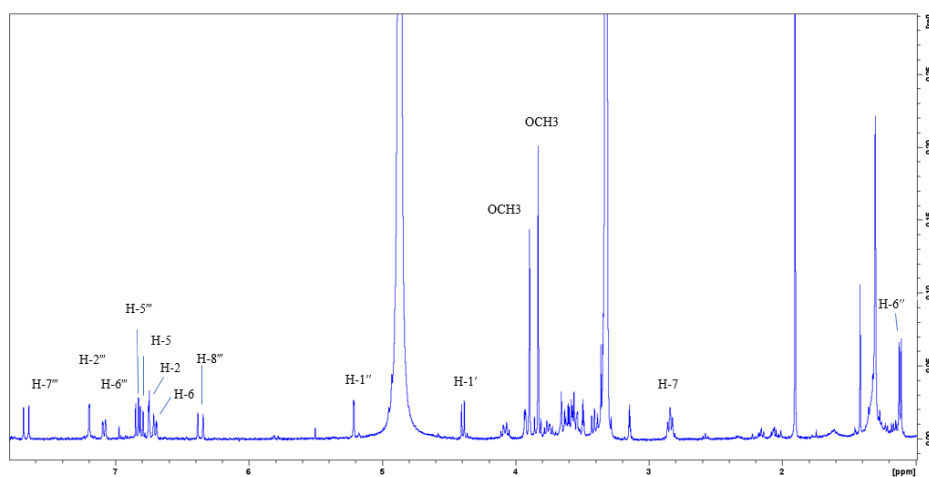
- Σε δ_H 1.10 εμφανίζονται τα τρία μεθυλικά πρωτόνια H-6'' ως μία διπλή κορυφή που ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια ($J=6.1$ Hz).

Από το φάσμα COSY επιβεβαιώθηκαν οι συζεύξεις μεταξύ των γειτονικών πρωτονίων τόσο του άγλυκου όσο και των σακχάρων.

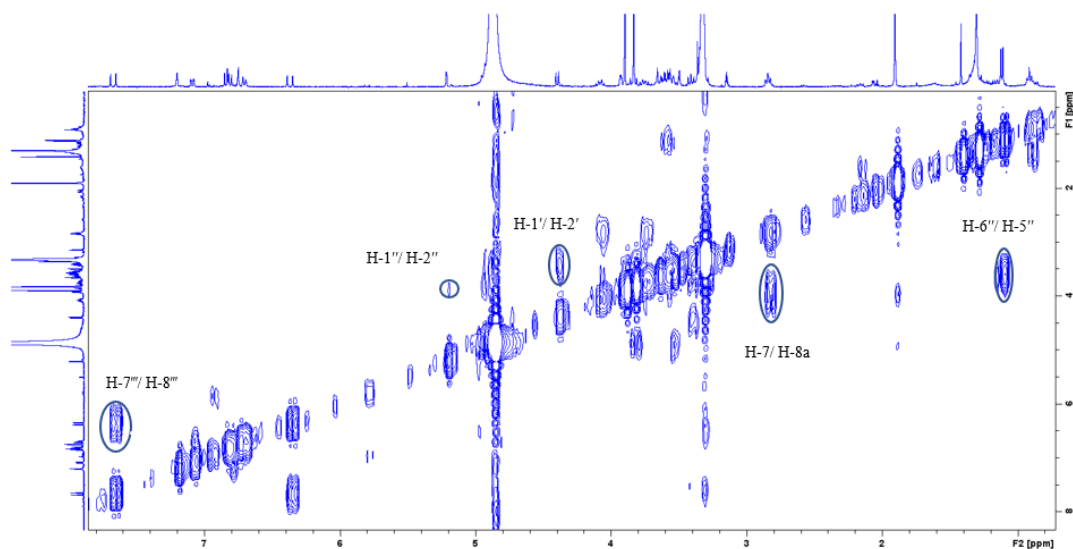
Πίνακας Γ.3.2: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας **17** (CD₃OD, 400 MHz)

Θέση	H	δ _H (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
Φαινυλοαιθυλο-ομάδα			
2	1	6.75	d (2.0)
5	1	6.80	d (8.1)
6	1	6.70	dd (8.1, 2.0)
7a/7b	2	2.84	t (7.2)
8a	1	4.06	m
8b	1	3.74	m
-OCH ₃	3	3.83	s
Γλυκόση			
1'	1	4.39	d (7.7)
2'-3',5'	4	3.41-3.30	*
4'	1	4.94 ^a	*
6'a-6'b	2	3.63-3.55	*
Ραμνόση			
1''	1	5.20	d (1.6)
2''-5''	4	3.90-3.30	*
6''	3	1.10	d (6.1)
Φερουλοϋλο-ομάδα			
2'''	1	7.20	d (1.4)
5'''	1	6.83	d (8.2)
6'''	1	7.08	dd (8.2, 1.4)
7'''	1	7.66	d (15.8)
8'''	1	6.36	d (15.8)
-OCH ₃	3	3.89	s

*επικαλυπτόμενα σήματα



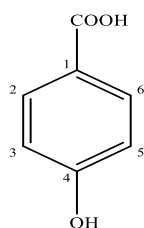
Εικ. 49: Φάσμα ^1H -NMR της ουσίας **17** (CD_3OD , 400 MHz)



Εικ. 50: : Φάσμα COSY της ουσίας **17** (CD_3OD , 400 MHz)

Γ4. ΑΠΛΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ

Ουσία 18: 4-Υδροξυ-βενζοϊκό οξύ



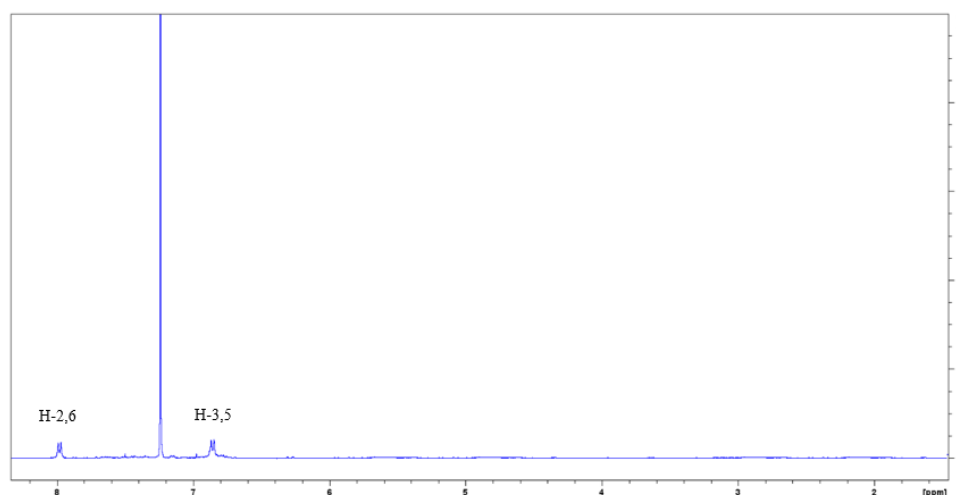
Η ουσία **18** απομονώθηκε ως άμορφη κόνις λευκού χρώματος και ταυτοποιήθηκε με τη βοήθεια φάσματος $^1\text{H-NMR}$, καθώς και με σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα (Cheng et al., 2021). Έχει απομονωθεί ξανά από είδη του γένους *Stachys* βλ. Δρογοχημεία (Πίνακας Α.4.11).

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ παρατηρήθηκε η ύπαρξη ενός συστήματος υποκατάστασης ΑΑ'ΒΒ', στην αρωματική περιοχή του φάσματος.

- Σε δ_{H} 7.98 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-2,6 ως μία διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια ($J=8.6$ Hz, *ορθο*-σύζευξη).
- Σε δ_{H} 6.86 εμφανίζονται τα πρωτόνια H-3,5 ως μία διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης που ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια ($J=8.6$ Hz, *ορθο*-σύζευξη).

Πίνακας Γ.4.1: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας **18** (CDCl_3 , 400 MHz)

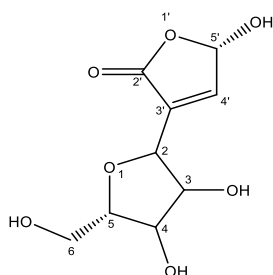
Θέση	H	δ_{H} (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
2',6'	2	7.98	d (8.6)
3',5'	2	6.86	d (8.6)



Εικ. 51: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της ουσίας **18** (CDCl_3 , 400 MHz)

Γ5. ΠΟΛΥ-ΥΔΡΟΞΥ ΠΑΡΑΓΩΓΑ

Ουσία 19: Πολυμποτρίνη



Η ουσία **19** απομονώθηκε και ταυτοποιήθηκε μέσω φάσματος $^1\text{H-NMR}$, με χρωματογραφική σύγκριση με προηγουμένως απομονωμένη ουσία από το εργαστήριο μας, καθώς και με τη σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα (Ramakrishna et al., 2017; Zou et al., 2007).

Για πρώτη φορά απομονώθηκε από το φυτό *Hedysarum polybotrys* (Zou et al., 2007) και έχει απομονωθεί, επίσης, από τα είδη *Calystegia sepium* (Shi et al., 2019) και *Kigelia pinnata* (Ramakrishna et al., 2017).

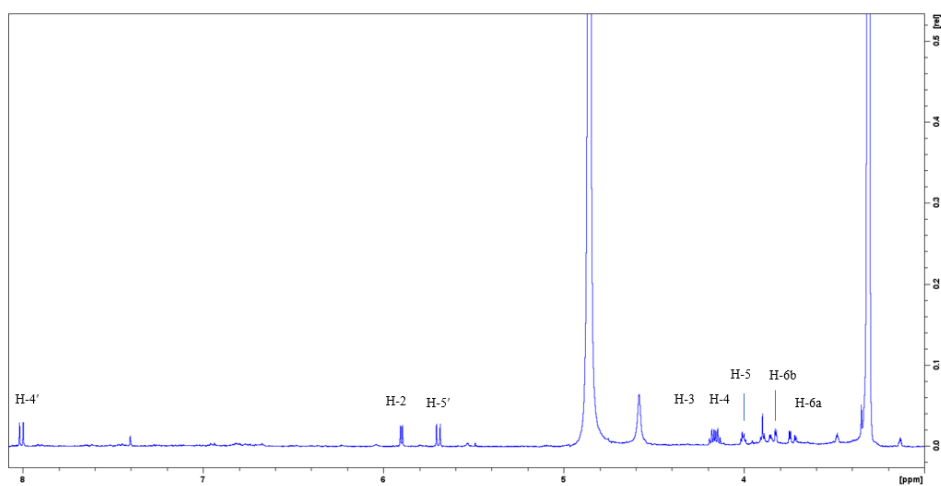
Δεν έχει αναφερθεί ξανά στο γένος *Stachys*, έτσι είναι η πρώτη φορά που απομονώνεται από αυτό.

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

- Σε δ_{H} 8.00 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-4' ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης ($J=8.1$ Hz).
- Σε δ_{H} 5.90 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-2 ως μια διπλή κορυφή με μικρή σταθερά σύζευξης ($J=5.2$ Hz).
- Σε δ_{H} 5.69 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-5' ως μια διπλή κορυφή με μεγάλη σταθερά σύζευξης ($J=8.1$ Hz).
- Σε δ_{H} 4.18 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-3 ως μια διπλώς διπλή κορυφή ($J=9.9, 5.2$ Hz).
- Σε δ_{H} 3.72 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-6a ως μια διπλώς διπλή κορυφή ($J=12.3, 2.8$ Hz).
- Σε δ_{H} 3.83 εμφανίζεται το πρωτόνιο H-6b ως μια διπλώς διπλή κορυφή ($J=12.3, 3.2$ Hz).

Πίνακας Γ.5.1: Φασματοσκοπικά δεδομένα της ουσίας **19** (CD₃OD, 400 MHz)

Θέση	H	δ_H (ppm)	Πολλαπλότητα (J, Hz)
2	1	5.90	d (5.2)
3	1	4.16	dd (9.9, 5.2)
4	1	4.13	m
5	1	4.0	m
6a	1	3.72	dd (12.3, 2.8)
6b	1	3.83	dd (12.3, 3.2)
4'	1	8.00	d (8.1)
5'	1	5.69	d (8.1)



Εικ. 52: Φάσμα ¹H-NMR της ουσίας **19** (CD₃OD, 400 MHz)

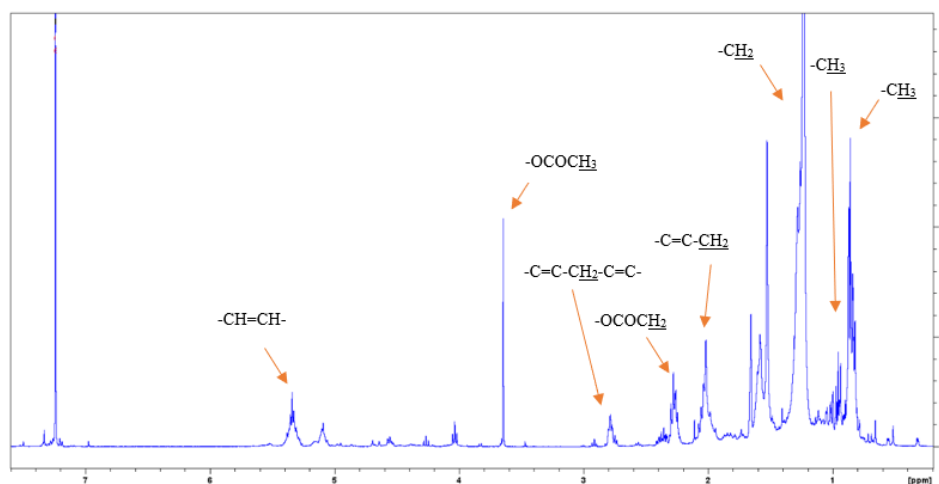
Γ6. ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

ΑΝΑΛΥΣΗ GC-MS

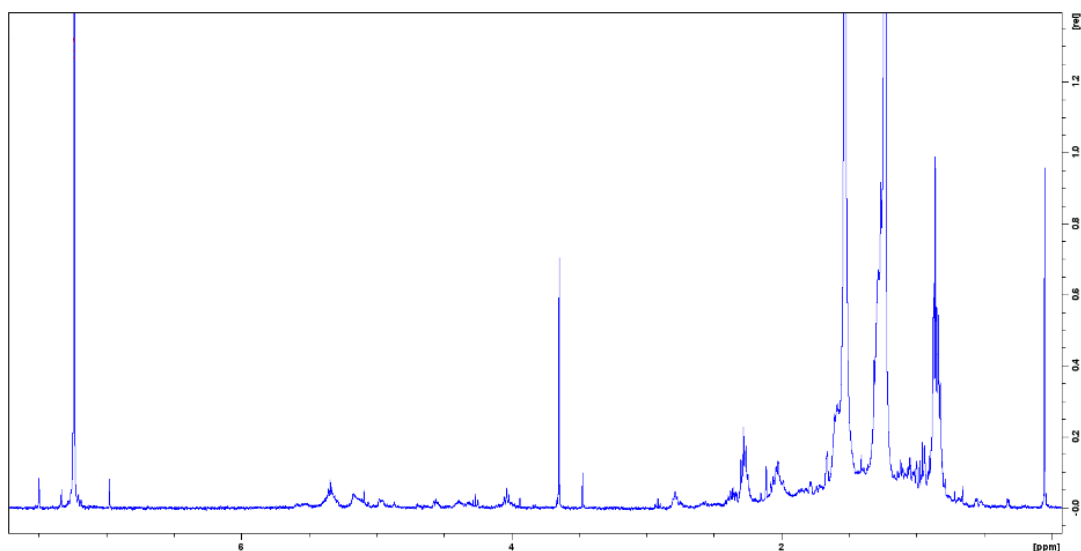
Με βάση τα φάσματα ^1H -NMR των κλάσμάτων IMD_CH και IMD_CI παρατηρούμε την παρουσία αλειφατικών συστατικών, κυρίως μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων. Τα ολεφινικά πρωτόνια ($-\text{CH}=\text{CH}-$) των ακόρεστων λιπαρών εστέρων εμφανίστηκαν ως πολλαπλή κορυφή σε δ_{H} 5.34. Η μεθυλομάδα των μεθυλεστέρων ($-\text{OCOCH}_3$) εμφανίστηκε ως απλή κορυφή σε δ_{H} 3.65, ενώ οι τερματικές μεθυλομάδες των αλεικυλικών αλυσίδων εμφανίστηκαν ως τριπλές κορυφές σε δ_{H} περίπου 0.88 και 0.95, ανάλογα με το βαθμό ακορεστότητας της κάθε αλειφατικής αλυσίδας. Επιπλέον, σε κάθε αλεικυκλική αλυσίδα το γειτονικό μεθυλένιο των εστέρων ($-\text{CH}_2\text{COOR}$) έδωσε σήμα σε δ_{H} περίπου 2.29 (t, $J \approx 6.8$), ενώ το μεθυλένιο ($-\text{CH}_2-$) μεταξύ των διπλών δεσμών των ακόρεστων λιπαρών εστέρων έδωσε σήμα σε δ_{H} περίπου 2.79 (br t, $J \approx 6.8$). Το έντονο σήμα σε δ_{H} περίπου 1.24 αποδόθηκε στα υπόλοιπα μεθυλένια των αλειφατικών αλυσίδων (Εικ. 53, Εικ. 54).

(<http://lipidlibrary.aocs.org>)

Τα παραπάνω κλάσματα μελετήθηκαν επιπλέον μέσω GC-MS ανάλυσης (Εικ. 55, Εικ. 56), τα αποτελέσματα της οποίας συμπίπτουν με αυτά του φάσματος ^1H -NMR. Στον πίνακα Γ.6.1 αναφέρονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης.



Εικ. 53: Φάσμα ^1H -NMR του κλάσματος IMD_CH (CDCl_3 , 400 MHz)

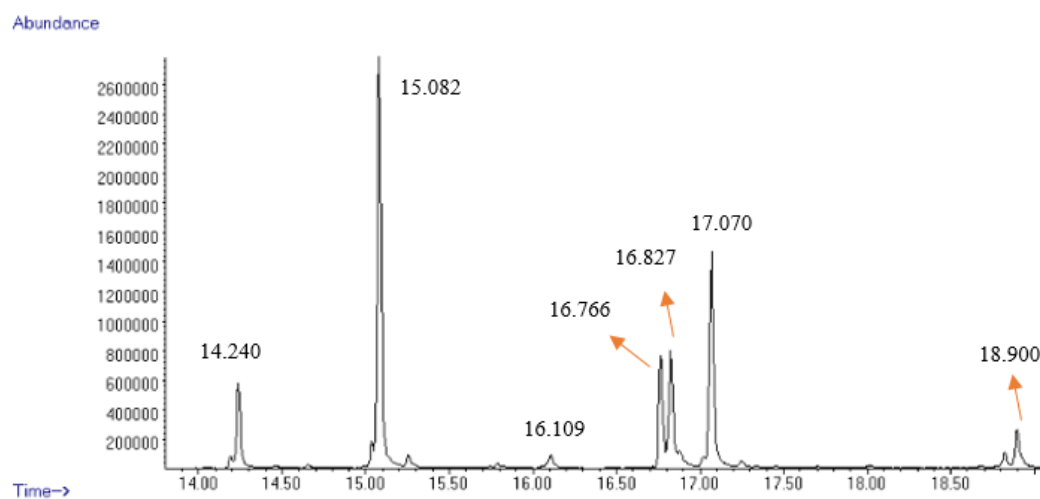


Εικ. 54: Φάσμα ^1H -NMR του κλάσματος IMD_CI (CDCl_3 , 400 MHz)

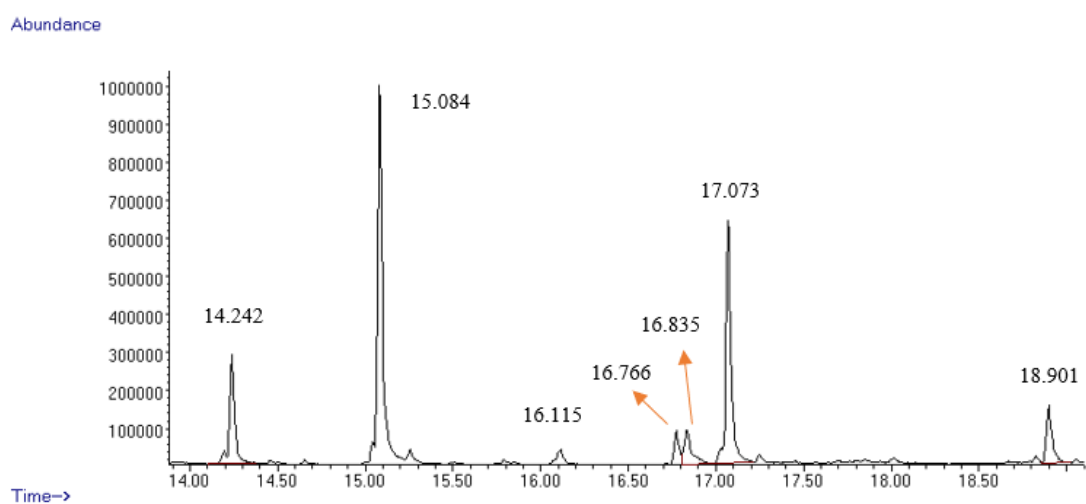
Πίνακας Γ.6.1: Αποτελέσματα GC-MS ανάλυσης των κλασμάτων IMD_CH, IMD_CI

Συστατικά	Rt _H	%	RI _H	Rt _I	%	RI _I	Μοριακός τύπος	Μοριακό Βάρος
2- Pentadecanone, 6,10,14- trimethyl-	14.240	7.02	1844	14.242	8.52	1844	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$	268.28
Methyl palmitate	15.082	31.64	1926	15.084	27.02	1924	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	270.26
14-methyl Palmitic Acid methyl ester	16.109	1.42	2026	16.115	1.55	2027	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	284.27
Methyl linoleate	16.766	8.19	2093	16.766	2.12	2093	$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2$	294.26
Methyl oleate	16.827	11.12	2100	16.835	3.55	2100	$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$	296.27
Methyl stearate	17.070	17.44	2126	17.073	17.27	2126	$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_2$	298.29
Methyl arachidate	18.900	3.50	2327	18.901	4.25	2327	$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_2$	326.32

Rt=Retention time, %= Area, RI= Retention, H=IMD_CH, I=IMD_CI

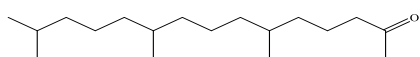


Εικ. 55: Χρωματογράφημα του κλάσματος IMD_CH, όπου επισημαίνονται οι χρόνοι κατακράτησης

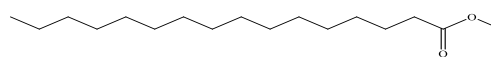


Εικ. 56: Χρωματογράφημα του κλάσματος IMD_CI, όπου επισημαίνονται οι χρόνοι κατακράτησης

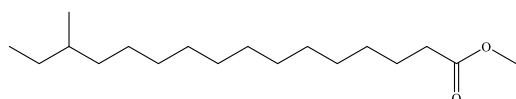
Πίνακας Γ.6.2: Χημική δομή και Βιβλιογραφία φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ των ενώσεων του κλάσματος IMD_CH και IMD_CI



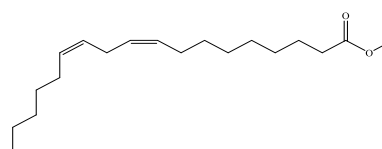
2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-
(Aidarhan et al., 2020)



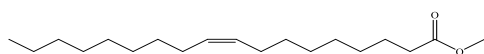
Methyl palmitate
(Pardede et al., 2017)



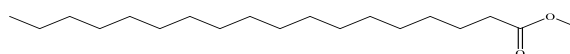
14-methyl, Palmitic Acid methyl ester
(Pardede et al., 2017)



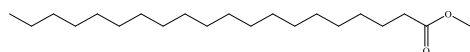
Methyl linoleate
(Bhunia et al., 2015)



Methyl oleate
(Bhunia et al., 2015)



Methyl stearate
(Bhunia et al., 2015)



Methyl arachidate
(Deka and Basumatary, 2011)

Γ7. ΑΙΘΕΡΙΟ ΕΛΑΙΟ

Ημερομηνία απόσταξης: 5/6/2022

- Δρόγη: Υπέργεια τμήματα του φυτού στη φάση της ανθοφορίας

Πίνακας Γ.7.1: Χημική σύσταση αιθερίου ελαίου *S. iva* Griseb.

	Συστατικά	%	RI	Μοριακός τύπος	AI
1	Sabinene	0.3	969	C ₁₀ H ₁₆	969
2	<i>p</i> -Cymene	0.3	1019	C ₁₀ H ₁₄	1020
3	1,8 Cineole	1.0	1023	C ₁₀ H ₁₈ O	1026
4	γ-Terpinene	0.3	1052	C ₁₀ H ₁₆	1054
5	Linalool	0.3	1097	C ₁₀ H ₁₈ O	1095
6	trans-Pinocarveol	0.4	1130	C ₁₀ H ₁₆ O	1135
7	trans-Verbenol	0.3	1136	C ₁₀ H ₁₆ O	1140
8	Terpinen-4-ol	0.6	1169	C ₁₀ H ₁₈ O	1174
9	Myrtenol	0.4	1188	C ₁₀ H ₁₆ O	1194
10	Carvacrol	3.8	1296	C ₁₀ H ₁₄ O	1298
11	α-Terpinyl acetate	0.6	1341	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	1346
12	α-Copaene	0.7	1369	C ₁₅ H ₂₄	1374
13	(-)-(E)-Caryophyllene	4.3	1416	C ₁₅ H ₂₄	1417
14	cis-β-Farnesene	0.3	1434	C ₁₅ H ₂₄	1440
15	α-Humulene	0.4	1449	C ₁₅ H ₂₄	1452
16	β-Acoradiene	1.1	1459	C ₁₅ H ₂₄	1469
17	ar-Curcumene	2.5	1473	C ₁₅ H ₂₄	1479
18	Germacrene D	5.3	1477	C ₁₅ H ₂₄	1480
19	γ-Curcumene	5.1	1479	C ₁₅ H ₂₂	1481
20	α-Zingiberene	1.4	1486	C ₁₅ H ₂₄	1493
21	Bicyclogermacrene	1.0	1492	C ₁₅ H ₂₄	1500
22	α-Muurolene	0.9	1499	C ₁₅ H ₂₄	1500
23	β-Curcumene	0.8	1512	C ₁₅ H ₂₄	1514
24	δ-Cadinene	1.1	1520	C ₁₅ H ₂₄	1522

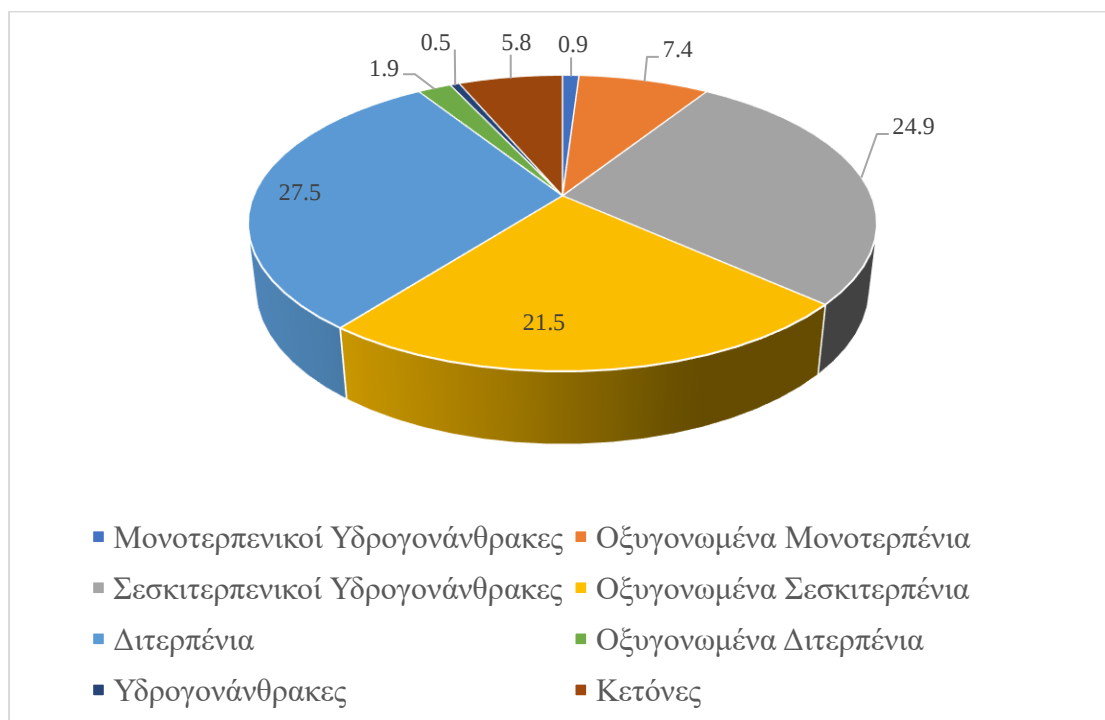
25	Spathulenol	2.2	1567	C ₁₅ H ₂₄ O	1577
26	Caryophyllene oxide	8.6	1574	C ₁₅ H ₂₄ O	1582
27	Humulene epoxide II	0.4	1599	C ₁₅ H ₂₄ O	1608
28	τ-Cadinol	1.5	1636	C ₁₅ H ₂₆ O	1638
29	α-Cadinol	1.4	1651	C ₁₅ H ₂₆ O	1652
30	Valeranone	0.9	1669	C ₁₅ H ₂₆ O	1674
31	α-Bisabolol	6.5	1679	C ₁₅ H ₂₆ O	1685
32	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	5.8	1841	C ₁₈ H ₃₆ O	-
33	Geranyl-α-terpinene	27.5	1945	C ₂₀ H ₃₂	-
34	Abienol	1.9	2147	C ₂₀ H ₃₄ O	2149
35	Pentacosane	0.5	2488	C ₂₅ H ₅₂	2500
Σύνολο		90.4			

%=Area, RI=Retention Index, AI=Arithmetic Index [Adams, 2007; Van den Dool, H. and P. Dec. Kratz. 1963]

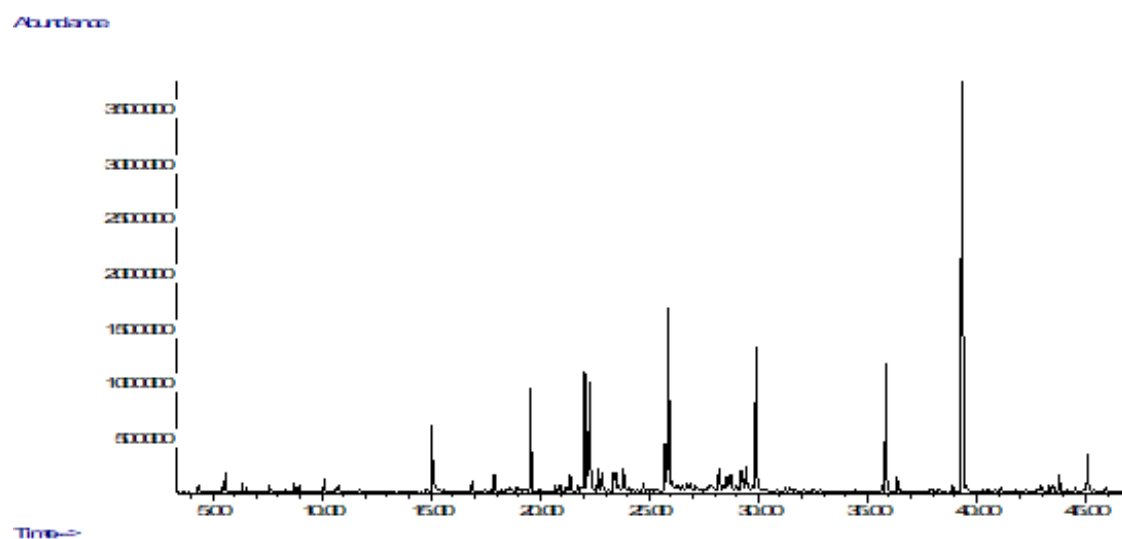
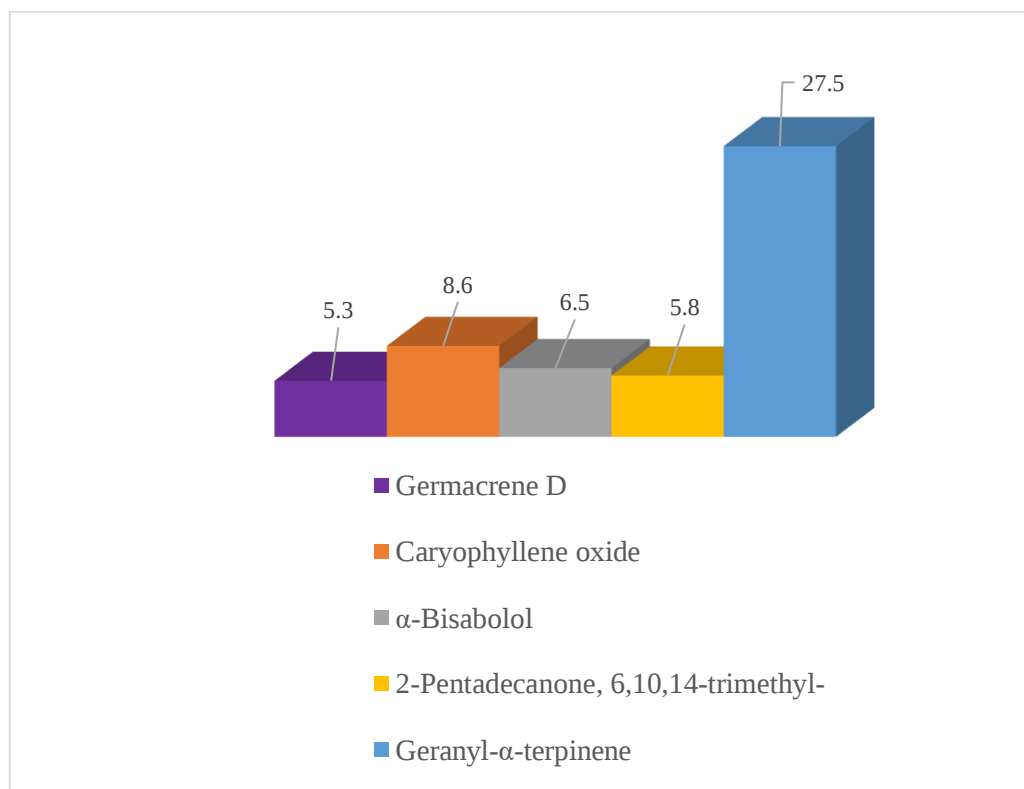
Ομαδοποιημένα συστατικά	%
Μονοτερπενικοί Υδρογονάνθρακες	0.9
Sabinene	0.3
<i>p</i> -Cymene	0.3
γ-Terpinene	0.3
Οξυγονωμένα Μονοτερπένια	7.4
1,8 cineole	1.0
Linalool	0.3
trans-Pinocarveol	0.4
trans-Verbenol	0.3
Terpinen-4-ol	0.6
Myrtenol	0.4
Carvacrol	3.8
α-Terpinyl acetate	0.6
Διτερπένια	27.5
Geranyl-α-terpinene	27.5

Οξυγονωμένα Διτερπένια	1.9
Abienol	1.9
Σεσκιτερπενικοί Υδρογονάνθρακες	24.9
α -Copaene	0.7
(-)-(E)-Caryophyllene	4.3
cis- β -Farnesene	0.3
α -Humulene	0.4
β -Acoradiene	1.1
Germacrene D	5.3
α -Curcumene	2.5
γ -Curcumene	5.1
Bicyclogermacrene	1.0
α -Zingiberene	1.4
α -Muurolene	0.9
β -Curcumene	0.8
δ -Cadinene	1.1
Οξυγονωμένα Σεσκιτερπένια	21.5
Spathulenol	2.2
Caryophyllene oxide	8.6
Humulene epoxide II	0.4
τ -Cadinol	1.5
α -Cadinol	1.4
Valeranone	0.9
α -Bisabolol	6.5
Υδρογονάνθρακες	0.5
Pentacosane	0.5
Κετόνες	5.8
2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	5.8

Γράφημα 1: Σχηματική απεικόνιση των ομαδοποιημένων συστατικών του αιθερίου
ελαίου του *S. ίνα*



Γράφημα 2: Σχηματική απεικόνιση των κύριων συστατικών του αιθερίου ελαίου του *S. iva*



Εικ. 57: Χρωματογράφημα αιθερίου ελαίου *S. iva* Griseb.

Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε με σκοπό τη φυτοχημική μελέτη του καλλιεργημένου φυτικού είδους *Stachys iva* Griseb. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε το εκχύλισμα DCM:MeOH 2:1 των υπέργειων τμημάτων του φυτού. Το φυτικό υλικό προέρχεται από τη μητρική καλλιέργεια και συλλέχθηκε στο στάδιο της άνθισης.

Το συγκεκριμένο εκχύλισμα μελετήθηκε για πρώτη φορά, ενώ πρόσφατα μελετήθηκε το MeOH:H₂O 5:1 εκχύλισμα και το έγχυμα (Πριτσάς, 2019; Pritsas et al., 2021).

Από το εκχύλισμα DCM:MeOH 2:1 απομονώθηκαν και ταυτοποιήθηκαν 19 δευτερογενείς μεταβολίτες, που κατανέμονται στις χημικές κατηγορίες των ιριδοειδών, φλαβονοειδών, φαινυλαιθανοειδών γλυκοσιδών, φαινολικών παραγώγων και πολυ-υδρόξυ παραγώγων.

- Ιριδοειδή: 8-ακετυλο-αρπαγίδης (ουσία **1**), αρπαγίδης (ουσία **2**)
- Φλαβονοειδή: απιγενίνη (ουσία **3**), σιρσιμαριτίνη (ουσία **4**), πεντουλετίνη (ουσία **5**), απιγενινο-7-O-β-D-γλυκοπυρανοσίδης (ουσία **6**), απιγενινο-7-O-[6"-O-(E-π-κουμαροϋλο)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης (ουσία **7**), απιγενινο-7-O-[6"-O-(Z-π-κουμαροϋλο)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης (ουσία **8**), ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης (ουσία **9**), ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης (ουσία **10**), ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-6"-O-ακετυλο-β-D-γλυκοπυρανοσίδης (ουσία **11**), 4'-O-μεθυλο-ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης (ουσία **12**), υπολαετινο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης (ουσία **13**), 4'-O-μεθυλο-υπολαετινο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης (ουσία **14**), σταχυσετίνη (ουσία **15**)
- Φαινυλαιθανοειδείς γλυκοσίδες: λευκοσεπτοσίδης A (ουσία **16**), μαρτυνοσίδης (ουσία **17**)
- Φαινολικά παράγωγα: 4-υδροξυ-βενζοϊκό οξύ (ουσία **18**)
- Πολυ-υδρόξυ παράγωγα: πολυμποτρίνη (ουσία **19**)

Επιπλέον ταυτοποιήθηκε και μίγμα αλειφατικών συστατικών, κυρίως μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων: 2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-, methyl palmitate, 14-methyl, palmitic acid methyl ester, methyl linoleate, methyl oleate, methyl stearate, methyl arachidate.

Οι κύριες κατηγορίες ενώσεων, οι οποίες απαντώνται στο γένος *Stachys* είναι μονοτερπένια, σесκίτερπένια, διτερπένια, ιριδοειδή, φαινυλαιθανοειδείς γλυκοσίδες, φλαβονοειδή και λιπαρά οξέα (Tundis et al., 2014).

Με βάση τη βιβλιογραφική μας ανασκόπηση (βλ. Δρογοχημεία) και τα αποτελέσματα της παρούσας φυτοχημικής ανάλυσης, καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα:

1. Ιριδοειδή

Τα ιριδοειδή, ανήκουν στην κατηγορία των μονοτερπενίων. Η παρουσία του 8-ακετυλο-αρπαγίδη και του αρπαγίδη αποτελεί χημειοταξινομικό δείκτη της οικογένειας Lamiaceae, καθώς επίσης και αρκετών γενών των υποοικογενειών Ajugoideae και Lamioideae π.χ. *Ajuga*, *Stachys*, *Sideritis*. Ο 8-ακετυλο-αρπαγίδης (ουσία 1) έχει απομονωθεί από διάφορα είδη του γένους *Stachys* όπως *S. grandidentata* Lindl., *S. macrantha* (C. Koch.) Stearn, *S. recta* L. και *S. alpina* (Muñoz et al., 2001; Çalis et al., 1992; Lenherr et al., 1984b; Háznagy-Radnai et al., 2006). Ο αρπαγίδης (ουσία 2) έχει απομονωθεί από τα *S. macrantha* (C. Koch.) Stearn, *S. spinosa* L., *S. officinalis* (L.) Trevis και *S. germanica* L. (Çalis et al., 1992; Kotsos et al., 2001; Jeker et al., 1989; Derkach et al., 1987).

2. Φλαβονοειδή

Σε σύγκριση με άλλα είδη του γένους *Stachys* που έχουν μελετηθεί για το περιεχόμενο τους σε φλαβονοειδή, επιβεβαιώθηκε η κυριαρχία των φλαβονών (παράγωγα ισοσκουτελλαρεΐνης και υπολαετίνης) από την κατηγορία των φλαβονοειδών. Οι ουσίες 9-14 είναι ευρέως διαδεδομένες στο γένος και έχουν απομονωθεί και στα ελληνικά είδη *S. chrysantha* Boiss. and Heldr. (section Candida), *S. tetragona* Boiss. & Hayek (section Olisia), *S. spinosa* L. (section Olisia) και ιδίως στο *S. candida* Bory & Chaubard (section Candida), το οποίο αποτελεί μέλος του ιδίου section με το υπό μελέτη φυτό. Η σιρσιμαριτίνη έχει βρεθεί σε διάφορα είδη του γένους *Stachys* όπως *S. schtschegleevii* Sosn. ex Grossh. και *S. pilifera* Benth., ενώ η πεντουλετίνη έχει απομονωθεί από τα *S. pilifera* Benth., *S. swainsonii* Benth. subsp. *swainsonii*, *S. swainsonii* subsp. *scyronica* (Boiss.) Phitos and Damboldt, *S. lavandulifolia* Vahl.

3. Φαινυλαιθανοειδείς γλυκοσίδες/ Φαινολοξέα

Οι φαινυλαιθανοειδείς γλυκοσίδες εμφανίζονται συχνά στα μέλη του γένους *Stachys*. Ο λευκοσεπτοσίδης Α έχει βρεθεί σε διάφορα είδη, όπως *S. iva* Griseb., *S. tetragona* Boiss. & Heldr., *S. affinis* Bunge, *S. lavandulifolia* Vahl, *S. macrantha* (C. Koch.) Stearn. Ενώ ο μαρτυνοσίδης έχει απομονωθεί από τα είδη *S. lanata* Crantz, *S. affinis* Bunge, *S. macrantha* (C. Koch.) Stearn. Το 4-υδροξυ-βενζοϊκό οξύ έχει αναφερθεί και σε άλλα είδη του γένους, όπως *S. tmolea* Boiss, και *S. germanica* subsp. *heldreichii* (Boiss.) Hayek.

3. Λιπαρά οξέα

Τα λιπαρά οξέα θεωρούνται καλοί ταξινομικοί δείκτες για τα είδη του γένους *Stachys*. Κύρια συστατικά αποτελούν τα οξέα λινολενικό, ελαϊκό, παλμιτικό και στεατικό (Tundis et al., 2014).

Αξίζει να σημειωθεί η απουσία διτερπενίων. Οι συνθήκες καλλιέργειας είναι ένας παράγοντας, ο οποίος μπορεί να επηρεάσει την χημική σύσταση του φυτικού υλικού.

Διαφορές σύστασης του παρόντος εκχυλίσματος μέσης πολικότητας με το πολικό εκχύλισμα της δρόγης (Πριτσάς, 2019; Pritsas et al., 2021).

Συστατικά	DCM:MeOH (2:1)	MeOH:H ₂ O (5:1)
8- <i>epi</i> -Λογανικό οξύ	-	+
Μεθυλεστέρας του 8- <i>epi</i> -Λογανικού οξέος	-	+
Γκαρντοσίδης	-	+
Μονομελιτοσίδης	-	+
Μελιτοσίδης	-	+
8-Ακετυλο-αρπαγίδης	+	+
Αρπαγίδης	+	+
Απιγενίνη	+	-
Σιρσιμαριτίνη	+	-
Απιγενινο-7-O-β-D-γλυκοπυρανοσίδης	+	-
Απιγενινο-7-O-[6''-O-(E-π-κουμαροϋλο)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης	+	-
Απιγενινο-7-O-[6''-O-(Z-π-κουμαροϋλο)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης	+	-
Ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης	+	-
Ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)]-6''-O-ακετυλο-β-D-γλυκοπυρανοσίδης	+	+
4'-O-μεθυλο-ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης	+	+
Υπολαετινο-7-O-[6'''-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης	+	-
4'-O-μεθυλο-υπολαετινο-7-O-[6'''-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης	+	+
Σταχυσετίνη	+	+

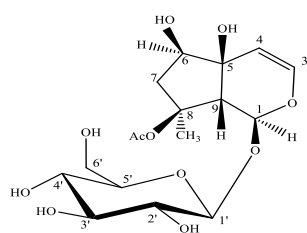
Πίνακας Δ.1.: Βιβλιογραφική ανασκόπηση των δράσεων των ουσιών, που απομονώθηκαν από το *S. iva*. Griseb.

Ουσία	Δράσεις
8-Ακετυλο-αρπαγίδης (ουσία 1)	Αντιβακτηριακή (Tundis et al., 2008) Αντιφλεγμονώδης (Ahmed et al., 2003; Tundis et al., 2008) Αντική (Tundis et al., 2014) Αντιδιαβητική (Ahmed et al., 2003; Tundis et al., 2008) Αντιοξειδωτική (Çakir et al., 2006; Tundis et al., 2008) Χημειοπροστατευτική (Konoshima et al. 2000)
Αρπαγίδης (ουσία 2)	Αντικαρκινική (Frezza et al., 2020) Αντιμικροβιακή (Frezza et al., 2020) Αντιφλεγμονώδης (Frezza et al., 2020) Αντική (Frezza et al., 2018) Αναλγητική (Frezza et al., 2018) Αντιαρθριτική (Frezza et al., 2018) Αντιδιαβητική (Frezza et al., 2020) Αντιοξειδωτική (Frezza et al., 2020) Νευροπροστατευτική (Wang et al., 2020; Wang et al., 2021) Αντιοστεοπορωτική (Frezza et al., 2020; Chung et al. 2016) Σπασμολυτική (Frezza et al., 2020) Ηπατοπροστατευτική (Frezza et al., 2020)
Απιγενίνη (ουσία 3)	Αντιοξειδωτική (Zhou et al., 2017; Ali et al., 2017) Επαγωγή της απόπτωσης/ αντι-ογκογενετική/ αντικαρκινική δράση (Ali et al., 2017; Salehi et al., 2019; Ahmed et al., 2021; Yan et al., 2017) Αντιφλεγμονώδης (Ali et al., 2017) Αντιδιαβητική (Salehi et al., 2019) Νευροπροστατευτική - Πιθανή δράση κατά της νόσου Alzheimer, Parkinson και της αμνησίας (Ali et al., 2017; Salehi et al., 2019b; Zhao et al., 2013) Πιθανή δράση κατά της κατάθλιψης (Salehi et al., 2019) Ανοσορρυθμιστική (Ali et al., 2017; Zhou et al., 2017)

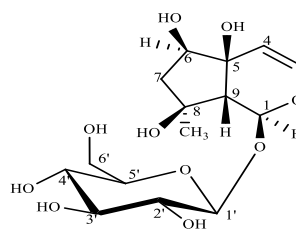
	Κυτταροτοξική (Kikuchi and Matsuda, 1996; Jeremic et al., 2019)
	Αντιμικροβιακή (Wang et al., 2019)
	Αντιική (Wang et al., 2019)
Σιρσιμαριτίνη (ουσία 4)	Προαγωγή της μελανογένεσης (Kim et al., 2015) Αντικαρκινική δράση (Pathak et al., 2021) Αντιοξειδωτική (Ren et al., 2019) Οιστρογονική (Lee et al., 2017) Αντιλιπιδαιμική (Che et al., 2021) Αντιμικροβιακή (Miski et al., 1983; Ren et al., 2019) Αντιφλεγμονώδη (Shin et al., 2017) (Miski et al., 1983; Lee et al., 2017; Shin et al., 2017; Ren et al., 2019; Pathak et al., 2021; Che et al., 2021). Επιπλέον έχουν πραγματοποιηθεί <i>in silico</i> μελέτες οι οποίες αναφέρουν ότι η ουσία θα μπορούσε να Δράση έναντι του SARS-CoV-2 (<i>in silico</i> μελέτη) (Sekiou et al., 2020; Jain et al., 2022)
Πεντουλετίνη (ουσία 5)	Αντιοξειδωτική (Binti et al., 2021) Αντικαρκινική (Van Vo et al., 2022; Moghaddam et al., 2012) Αντική (Dai et al., 2019; Zhu et al., 2011) Αντιμικροβιακή (συνεργιστική δράση) (Lan et al., 2021) Αντιφλεγμονώδης (Moscatelli et al., 2006) Δράση έναντι του SARS-CoV-2 (<i>in silico</i> μελέτη) (Yañez et al., 2021)
Απιγενινο-7-O-β-D-γλυκοκυρανοσίδης (ουσία 6)	Αντιφλεγμονώδη (Hu et al., 2016) Αντιαθηρωματική (Ma et al., 2017) Αντική δράση έναντι του HIV (Tang et al., 1994) Επαγωγή της απόπτωσης, αντι-ογκογενετική, αντικαρκινική δράση (Ali et al., 2017; Salehi et al., 2019) Αντιοξειδωτική (Ali et al., 2017) Αντιφλεγμονώδης (Ali et al., 2017) Αντιδιαβητική (Salehi et al., 2019)

Απιγενινο-7-O-[6"-O-(E-π-κουμαροϋλο)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης (ουσία 7)	Καρδιοπροστατευτική δράση <i>in vivo</i> και <i>in vitro</i> (Feng et al., 2022; Quan et al., 2020) Νευροπροστατευτική δράση έναντι ισχαιμικού εγκεφαλικού επεισοδίου (Cai et al., 2016) Αντιδιαβητική δράση/Αναστολή α-γλυκοσιδασών (Chang et al., 2015)
Ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης (ουσία 10)	Αντιοξειδωτική (Rios et al., 1991; Gabrieli et al., 2005; Güvenç et al., 2010; Pereira et al., 2012) Κυτταροτοξική (Goniotaki et al., 2004) Αντιφλεγμονώδης (Güvenç et al., 2010) Αντιδιαβητική (Sarian et al., 2017)
4'-O-Μεθυλο-ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης (ουσία 12)	Αντιοξειδωτική (Sen et al., 2019) Αντιφλεγμονώδη (Sen et al., 2019)
4'-O-Μεθυλο-υπολαετινο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης (ουσία 14)	Αντιοξειδωτική (Gabrieli et al., 2005) Κατά της οστεοπόρωσης (Dontas et al., 2011; Menković et al., 2013)
Σταχυσεΐνη (ουσία 15)	Αντιδιαβητική (Πριτσάς, 2019; Pritsas et al., 2021)
Λευκοσεπτοσίδης Α (ουσία 16)	Αντιοξειδωτική δράση (Jimenez et al., 1994)
Μαρτυνοσίδης (ουσία 17)	Αντιοξειδωτική (Miao et al. 2003) Αντιμικροβιακή (Dembitsky, 2005) Κυτταροτοξική (Saracoglu et al., 1995) Αντιοιστρογόνος (Papoutsi et al. 2006) Ανοσοτροποποιητική (Akbay et al., 2002)
4-Υδροξυ βενζοϊκό οξύ (ουσία 18)	Αντιβακτηριακή (Aalto et al., 1953) Αντιμυκητιασική (Aalto et al., 1953) Αντιοξειδωτική (Tshane et al., 2021) Αντυπεργλυκαιμική (Tshane et al., 2021) Αντικαταθλιπτική (Holzmann et al., 2014)

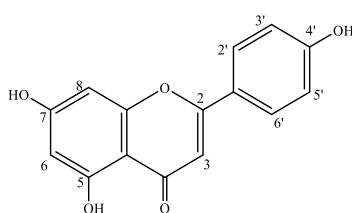
Πίνακας Δ.2: Δομές και ονόματα ουσιών, οι οποίες απομονώθηκαν από το εκχύλισμα DCM:MeOH 2:1



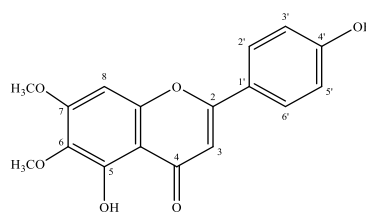
8-ακετυλο-αρπαγίδης (ουσία 1)



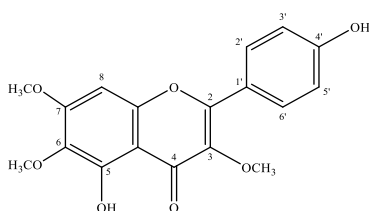
Αρπαγίδης (ουσία 2)



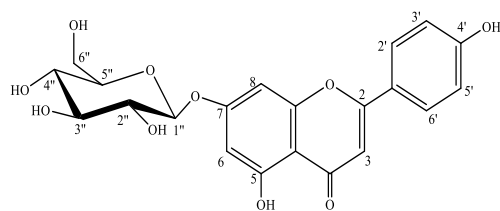
Απιγενίνη (ουσία 3)



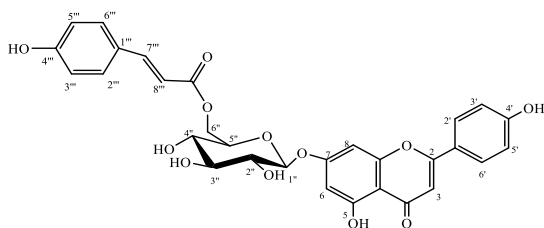
Σιρσιμαριτίνη (ουσία 4)



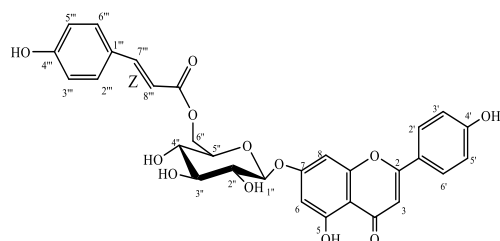
Πεντουλετίνη(ουσία 5)



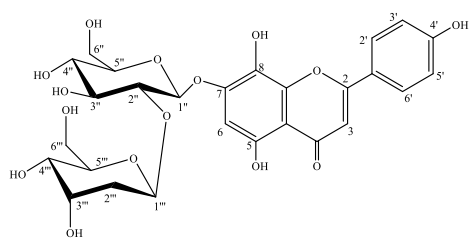
Απιγενινο-7-O-β-D-γλυκοκυρανοσίδης
(κοσμοσίδης) (ουσία 6)



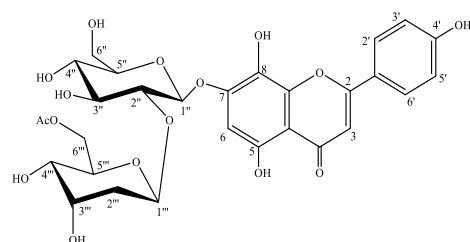
Απιγενινο-7-O-[6''-O-(E-π-
κουμαρούλο)]-β-D-γλυκοκυρανοσίδης
(ουσία 7)



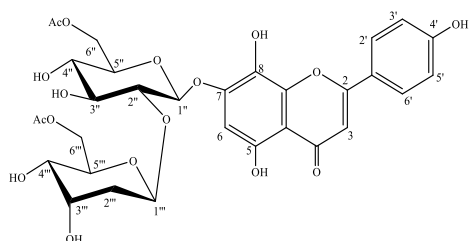
Απιγενινο-7-O-[6''-O-(Z-π-
κουμαρούλο)]-β-D-γλυκοκυρανοσίδης
(ουσία 8)



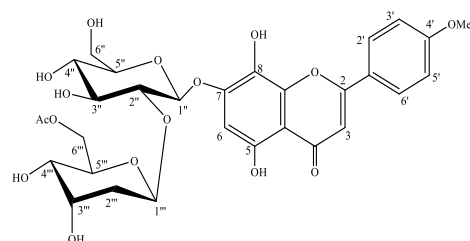
Ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-β-D-
αλλοπυρανοσυλο-(1→2)-β-D-
γλυκοπυρανοσίδης
(ουσία 9)



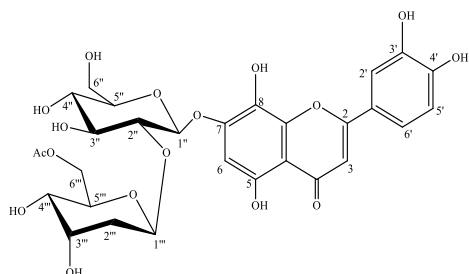
Ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-
ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο]-
(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης
(ουσία 10)



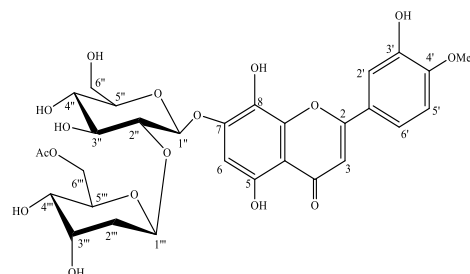
Ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-[6'''-O-ακετυλο-
β-D-αλλοπυρανοσυλο-(1→2)]-6''-O-
ακετυλο-β-D-γλυκοπυρανοσίδης
(ουσία 11)



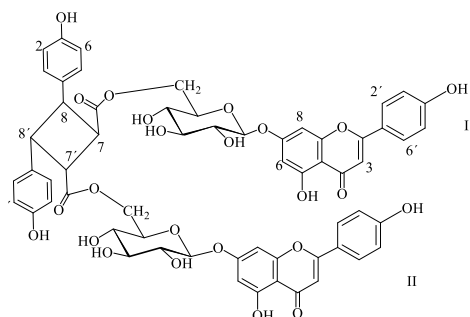
4'-O-Μεθυλο-ισοσκουτελλαρεΐνο-7-O-
[6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-
(1→2)-β-D-γλυκοπυρανοσίδης
(ουσία 12)



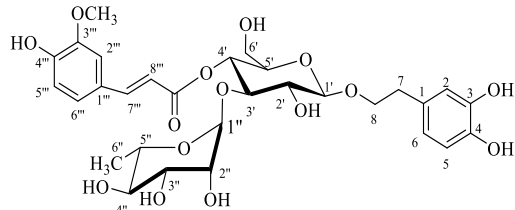
Υπολαετινο-7-O-[6'''-ακετυλο-β-D-
αλλοπυρανοσυλο-(1→2)]-β-D-
γλυκοπυρανοσίδης (ουσία 13)



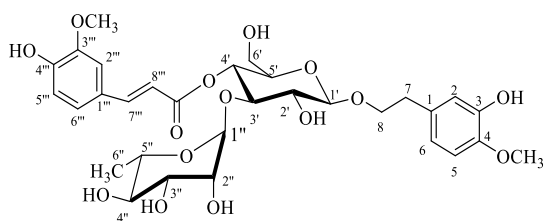
4'-O-Μεθυλο-υπολαετινο-7-O-[6'''-
ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-
(1→2)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης
(ουσία 14)



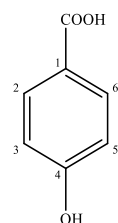
Σταχυσετίνη (ουσία 15)



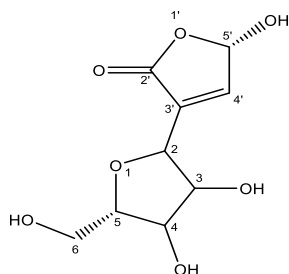
Λευκοσεπτοσίδης Α (ουσία 16)



Μαρτυνοσίδης (ουσία 17)



4-Υδροξυ βενζοϊκό οξύ (ουσία 18)

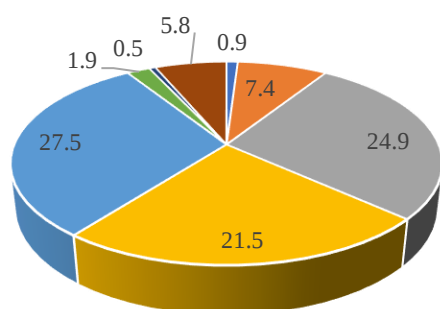


Πολυποτρίνη (ουσία 19)

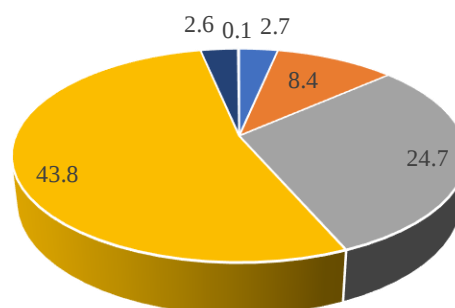
Όσον αφορά τη χημική σύσταση του αιθερίου ελαίου του *S. iva* Griseb., πραγματοποιήθηκε σύγκριση με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι χημικές ομάδες, οι οποίες απαντώνται στο αιθέριο έλαιο είναι μονοτερπενικοί υδρογονάνθρακες, οξυγονωμένα μονοτερπένια, σесκιτερπενικοί υδρογονάνθρακες, οξυγονωμένα σесκιτερπένια, διτερπένια, οξυγονωμένα, διτερπένια, υδρογονάνθρακες, κετόνες. Κύριες ομάδα αποτελούν τα διτερπένια (27.5%), ακολουθούμενα από τους σесκιτερπενικούς υδρογονάνθρακες (24.9%) και τα οξυγονωμένα σесκιτερπένια (21.5%). Συγκρίνοντας τα δεδομένα αυτά με τα αντίστοιχα της βιβλιογραφίας παρατηρούμε διαφορές ως προς τις κύριες χημικές ομάδες των αιθερίων ελαίων. Σε αντίθεση με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας, το προς

μελέτη δείγμα περιέχει διτερπένια (υδρογονάνθρακες και οξυγονωμένα), ενώ οι κατηγορίες αυτές απουσιάζουν από τις προηγούμενες μελέτες. Επιπλέον οι κύριες χημικές ενώσεις του εξεταζόμενου δείγματος ήταν geranyl- α -terpinene (27.5%), caryophyllene oxide (8.6%), α -bisabolol (6.5%), 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone (5.8%) και-germacrene D (5.3%). Αντίστοιχα, στην βιβλιογραφία ως κύριες χημικές ενώσεις των αιθερίων ελαίων αναφέρονται (Z)-nuciferyl isobutyrate (14.0%), δ -cadinene (10.0%), β -caryophyllene (9.3%), valeranone (8.7%), α -copaene (8.4%) (Ristic et al., 2008; Radulovic et al, 2007), caryophyllene oxide (34.2%), (E)-caryophyllene (9.2%), spathulenol (8.3%), δ -cadinene (6.2%), camphor (4.9%) (Kremer et al., 2015). Οι κύριες ενώσεις διαφέρουν μεταξύ των αιθερίων ελαίων (οι Ristic et al., 2008; Radulovic et al, 2007 αναφέρονται στο ίδιο φυτικό υλικό). Να σημειωθεί ότι το προς μελέτη φυτικό υλικό ήταν καλλιεργούμενο, ενώ τα δείγματα της βιβλιογραφίας ήταν αυτοφυή.

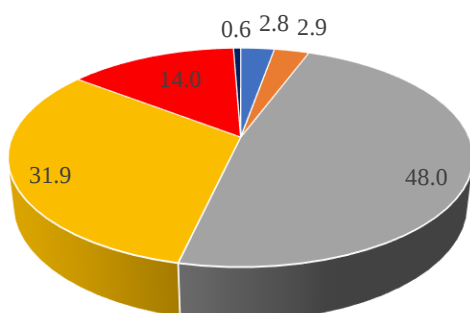
Πίνακας Δ.3: Σύγκριση των κύριων χημικών ομάδων των αιθερίων ελαίων μεταξύ i) του προς μελέτη δείγματος και των βιβλιογραφικών δεδομένων [ii) Kremer et al., 2015, iii) Ristic et al., 2008, iv) Radulovic et al., 2007]



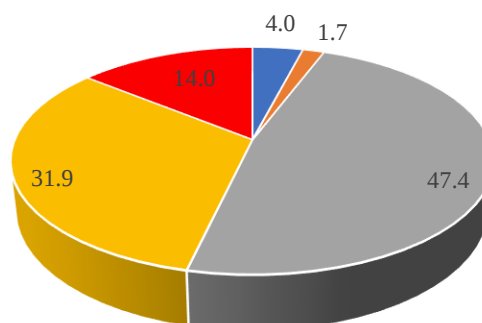
- Μονοτερπενικοί Υδρογονάνθρακες
- Οξυγονωμένα Μονοτερπένια
- Σεσκιτερπενικοί Υδρογονάνθρακες
- Οξυγονωμένα Σεσκιτερπένια
- Διτερπένια
- Οξυγονωμένα Διτερπένια



- Μονοτερπενικοί Υδρογονάνθρακες
- Οξυγονωμένα Μονοτερπένια
- Σεσκιτερπενικοί Υδρογονάνθρακες
- Οξυγονωμένα Σεσκιτερπένια
- Υδρογονάνθρακες
- Κετόνες



- Μονοτερπενικοί Υδρογονάνθρακες
- Οξυγονωμένα Μονοτερπένια
- Σεσκιτερπενικοί Υδρογονάνθρακες
- Οξυγονωμένα Σεσκιτερπένια
- Τερπενικοί εστέρες
- Άλλα



- Μονοτερπενικοί Υδρογονάνθρακες
- Οξυγονωμένα Μονοτερπένια
- Σεσκιτερπενικοί Υδρογονάνθρακες
- Οξυγονωμένα Σεσκιτερπένια
- Τερπενικοί εστέρες

Ε. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Aalto, T. R., Firman, M. C., Rigler, N. E., 1953. *p*-Hydroxybenzoic acid esters as preservatives. I. Uses, antibacterial and antifungal studies, properties and determination. *JPhA.*, 42(8), 449–457.

Adams, R.P. 2007. Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry, 4th edn. Allured Publ. Corp., Carol Stream, IL.

Adinolfi, M., Barone, G., Lanzetta, R., Laonigro, G., Mangoni, L., Parrilli, M., 1984. Diterpenes from *Stachys recta*. *J. Nat. Prod.*, 47, 541–543.

Afouxenidi, A., Milošević-Ifantis, T., Skaltsa, H., 2018. Secondary metabolites from *Stachys tetragona* Boiss. & Heldr. ex Boiss. and their chemotaxonomic significance. *Biochem. Syst. Ecol.*, 81, 83-85.

Ahmad, U., Arshad, S., Bader, S., Ahmed, A., Iqbal, S., Tareen, R., 2006. New phenethyl alcohol glycosides from *Stachys parviflora*. *J. Asian Nat. Prod. Res.*, 8, 105–111.

Ahmad, V.U., Arshad, S., Bader, S., Iqbal, S., Khan, A., Khan, S.S., Hussain, J., Tareen, R.B., Ahmed, A., 2008, New terpenoids from *Stachys parviflora* Benth. *Magn. Reson. Chem.*, 46, 986–989.

Ahmed, B., Al-Rehaily, A. J., Al-Howiriny, T. A., El-Sayed, K. A., Ahmad, M. S., 2003. Scropolioside-D2 and harpagoside-B: Two new iridoid glycosides from *Scrophularia deserti* and their antidiabetic and antiinflammatory activity. *Biol. Pharm. Bull.*, 26(4), 462–467.

Ahmed, S. A., Parama, D., Daimari, E., Girisa, S., Banik, K., Harsha, C., Dutta, U., Kunnumakkara, A. B., 2021. Rationalizing the therapeutic potential of apigenin against cancer. *Life Sci.*, 267.

Aidarhan, N., Guoruoluo, Y., Liu, ZS., Yili, A., 2010. Chemical Constituents of the Petroleum-Ether Fraction from Seeds of *Saussurea involucrata*. *Chem. Nat. Compd.*, 56, 358–360.

Akbari-Ahangar, A., Delnavazi, M. R., 2020. Flavone glycosides from the aerial parts of *Stachys lavandulifolia* Vahl. *Pharm. Sci.*, 26(2), 198–202.

Akbay, P., Çalış, I., Heilmann, J., Sticher, O., 2002. Ionone, Iridoid and Phenylethanoid Glycosides from *Ajuga salicifolia*. *Z. Naturforsch.*, 58c, 177-180

Ali, F., Naz, F., Jyoti, S., Siddique, Y.H., 2017. Health functionality of apigenin: A review. *Int. J. Food Prop.*, 20 (6), 1197-1238.

Altundag, E., Öztürk, 2011. M. Ethnomedicinal studies on the plant resources of east Anatolia, Turkey. *Procedia Soc. Behav. Sci.*, 19, 756–777.

Amin, G., 1991. Popular medicinal plants of Iran, Iranian Research Institute of Medicinal Plants. Tehran, 80.

Aminfar, P., Abtahi, M., Parastar, H., 2019. Gas chromatographic fingerprint analysis of secondary metabolites of *Stachys lanata* (*Stachys byzantine* C. Koch) combined with antioxidant activity modelling using multivariate chemometric methods. J. Chromatogr. A, 1602, 432–440.

Aritomi, M., 1963. Terniflorin, a new flavonoid compound in flowers of *Clematis terniflora* A.P. De Candolle var. *robusta* Tamura. Chem. Pharm. Bull 11.

Armata, M., Gabrieli, C., Termentzi, A., Zervou, M., Kokkalou, E., 2008. Constituents of *Sideritis syriaca*. ssp. *syriaca* (Lamiaceae) and their antioxidant activity. Food Chem., 111, 179–186.

Asghari, G., Akbari, M., Asadi-Samani, M., 2017. Phytochemical analysis of some plants from Lamiaceae family frequently used in folk medicine in Aligudarz region of Lorestan province. MARMARA Pharm. J., 21, (3), 506-514.

Ashtiani AR, Jadidi A, Hezave AK, Safarabadi M, Aghae Pour SM, Ghassami K, Mohammadbeigi A., 2019. An analgesic effect of *Stachys lavandulifolia* in patients with migraine: A double-blind randomised clinical trial study. Adv. Hum. Biol, 9, 76-9.

Asnaashari, S., Delazar, A., Alipour, S., Nahar, L., Williams, A., Pasdaran, A., Mojarab, M., Azad, F., Sarker, S.D., 2010. Chemical composition, free-radical-scavenging and insecticidal activities of the aerial parts of *Stachys byzantina*. Arch. Biol. Sci., 62, 653–662.

Ball, P.W., 1972. *Stachys* L., In: Flora Europaea, Diapensiaceae to Myoporaceae, eds.: T.G. Tutin, V.H., Heywood, N.A. Burges, D.M. Moore, D.H. Valentine, S.M. Walters and D.A. Webb. Cambridge University Press, Cambridge, 3,163–165.

Babu, P. V., Ashwini, T., Krishna, M. V., Raju, M. G., 2017. Immunomodulatory and antiarthritic activities of *Smilax zeylanica*. Int. J. Phytomedicine, 9(1).

Bahadori, B., M., Kirkan, B., Sarikurku C., 2019. Phenolic ingredients and therapeutic potential of *Stachys cretica* subsp. *smyrnaea* for the management of oxidative stress, Alzheimer's disease, Hyperglycemia, and melisma. Ind Crops Prod, 127, 82-87.

Bankova, V., Koeva-Todorovska, J., Stambolijska, T., Ignatova-Groceva, M.-D., Todorova, D., Popov, S., 1999. Polyphenols in *Stachys* and *Betonica* species (Lamiaceae). Z. Nat. C, 54, 876–880.

Başaran, A. A., Çalış F., 1988. Lavandulifolioside: A New Phenylpropanoid Glycoside from *Stachys lavandulifolia*. Helv. Chim. Acta, 71, 1483-1490.

Bhattacharjee, R., 1980. Taxonomic studies in *Stachys* II. A new infragenic classification of *Stachys* L. Notes Roy. Bot. Gard. Edinburgh, 38, 65.

Bhunja, S., Banerjee, B., Bhaumik, A., 2015. A new hypercrosslinked supermicroporous polymer, with scope for sulfonation, and its catalytic potential for the efficient synthesis of biodiesel at room temperature. ChemComm, 51(24), 5020–5023.

Behzadnia H, Naseri A, Emamhadi M, Ghadarjani S, Aghaei I, Dehpour A., 2022. Effect of Hydroalcoholic Extract of *Stachys lavandulifolia* on Pentylentetrazole-induced Seizures in Male Mice: The Role of GABAergic and Opioidergic Systems. Basic Clin. Neurosci., 13 (1), 107-116

Benmebarek, A., Zerizer, S., Laggoune, S., Kabouche, Z., 2013. Effect of *Stachys mialhesi* de Noé on the inflammation induced by hyperhomocysteinemia in cardiovascular diseases. Der Pharm. Lett., 5(2), 212–223.

Binti, N. A., Shukri, M., Hasan, H., Hasan, M. H., 2021. Pharmacological Review of *Vitex trifolia*. Int. J Cosmet. Sci., 3, 49–65.

Cai, M., Ma, Y., Zhang, W., Wang, S., Wang, Y., Tian, L., Peng, Z., 2016. Treatment Elicits Neuroprotective Effect against Experimental Ischemic Stroke. Int J Biol Sci., 12(1), 42–52.

Çakir, A., Mavi, A., Kazaz, C., Yildirim, A., Küfrevioğlu, O. I., 2006. Antioxidant activities of the extracts and components of *Teucrium orientale* L. var. *orientale*. Turk. J. Chem., 30(4), 483–494.

Çalış, I., Başaran, A.A., Saracoğlu, I., Sticher, O., Rüedi, P., 1990. Phlinosides A, B and C, three phenylpropanoid glycosides from *Phlomis linearis*. Phytochemistry, 29 (4), 1253-1257.

Çalış, İ., Ersöz, T., Taşdemir, D., Rüedi, P., 1992. Two phenylpropanoid glycosides from *Leonurus glaucescens*. Phytochemistry, 31, 357–359.

Camangi, F., Stefani, A., 2003. Le piante nella magia e nella superstizione: Alcuni esempi di pratiche popolari in Toscana. Riv. Preist. Etnogr. Stor. Nat., 1, 1–5.

Carnoy, A., 1959. Dictionnaire étymologique des noms grecs de plantes. Bibliothèque du Muséon, Louvain, 70.

Certo, G., Costa, R., D'Angelo, V., Russo, M., Albergamo, A., Dugo, G., Germanò, M. P., 2017. Anti-angiogenic activity and phytochemical screening of fruit fractions from *Vitex agnus castus*. Nat. Prod. Res., 31(24), 2850–2856.

Chang, C.C., Ho, S.L., Lee, S.S., 2015. Acylated glycosylflavones as α -glucosidase inhibitors from *Tinospora crispa* leaf. Bioorg. Med. Chem., 23, 3388–3396.

Che, D. N., Shin, J. Y., Kang, H. J., Cho, B. O., Park, J. H., Wang, F., Hao, S., Sim, J. S., Sim, D. J., Jang, S. Il., 2021. Ameliorative effects of *Cirsium japonicum* extract and main component cirsimaritin in mice model of high-fat diet-induced metabolic dysfunction-associated fatty liver disease. Food Sci. Nutr., 9(11), 6060–6068.

Cheng, G. G., Liu, Y. P., Gu, J., Qian, S. Y., Yang, H. J., Na, Z. Y., Luo, X. D., 2021. Phytochemicals and Allelopathy of Induced Water Hyacinth against *Microcystis aeruginosa*. J. Nat. Prod., 84(6), 1772–1779.

Constantinidis, T., Kalpoutzakis, E., Kougioumoutzis, K., 2015. The rediscovery of *Stachys virgata* (Lamiaceae), a rare endemic of Peloponnisos, Greece: Taxonomy, distribution, karyology and conservation. Phytotaxa, 218(3), 241–252.

Cornara, L., La Rocca, A., Marsili, S., Mariotti, M.G., 2009. Traditional uses of plants in the Eastern Riviera (Liguria, Italy). J. Ethnopharmacol., 125, 16–30.

da Silva, L. A. L., Faqueti, L. G., Reginatto, F. H., dos Santos, A. D. C., Barison, A., Biavatti, M. W., 2015. Phytochemical analysis of *Vernonanthura tweedieana* and a validated UPLC-PDA method for the quantification of eriodictyol. Rev. Bras. Farmacogn., 25(4), 375–381.

Dai, W., Bi, J., Li, F., Wang, S., Huang, X., Meng, X., Sun, B., Wang, D., Kong, W., Jiang, C., Su, W., 2019. Antiviral efficacy of flavonoids against enterovirus 71 infection in vitro and in newborn mice. Viruses, 11(7).

Deka, D. C., Basumatary, S., 2011. High quality biodiesel from yellow oleander (*Thevetia peruviana*) seed oil. Biomass Bioenergy, 35(5), 1797–1803.

Delazar, A., Celik, S., Göktürk, R.S., Unal, O., Nahar, L., Sarker, S.D., 2005. Two acylated flavonoid glycosides from *Stachys bombycina*, and their free radical scavenging activity. Die Pharm., 60, 878–880.

Delazar, A., Delnavazi, M.R., Nahar, L., Moghadam, S.B., Mojarab, M., Gupta, A., Williams, A.S., Rahman, M.M., Sarker, S.D., Mojarab, M., 2011. Lavandulifolioside B: A new phenylethanoid glycoside from the aerial parts of *Stachys lavandulifolia* Vahl. Nat. Prod. Res, 25, 8–16.

Delnavazi, M.-R., Saiyarsarai, P., Jafari-Nodooshan, S., Khanavi, M., Tavakoli, S., Hadavinia, H., Yassa, N., 2018. Cytotoxic flavonoids from the aerial parts of *Stachys lavandulifolia* Vahl. Pharm. Sci., 24, 332–339.

Dembitsky, V.M., 2005. Astonishing diversity of natural surfactants: 3. Carotenoid glycosides and isoprenoid glycolipids. Lipids, 40, 535–537.

Demirtas, I., Gecibesler, I.H., Yaglioglu, A.S., 2013. Antiproliferative activities of isolated flavone glycosides and fatty acids from *Stachys byzantina*. Phytochem. Lett., 6, (2), 209–214.

Derkach, A.I., Komissarenko, N.F., Gordienko, V.G., Sheremet, I.P., Kovalev, I.P., Pakaln, D.A., 1980. Flavonoids of *Stachys spectabilis*. Chem. Nat. Compd., 16, 128–130.

Derkach, A.I., Komissarenko, N.F., Pakaln, D.A., 1987. Iridoids from some *Stachys* L. species. Rastit. Nye Resur., 23, 92–95.

Derkach, A.I., 1998. Biologically active substances of some species of the genus *Stachys* L. of the flora of the Ukraine. Rastit. Nye Resur., 34, 57–61.

Dimopoulos, P., Raus, T., Bergmeier, E., Constantinidis, T., Iatrou, G., Kokkini, S., Strid, A., Tzanoudakis, D., 2013. Vascular plants of Greece: an annotated checklist (372). Botanic Garden and Botanical Museum Berlin-Dahlem, Berlin & Hellenic Botanical Society.

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.

Duke, A. J., 1986. Handbook of medicinal herbs. Int. J. Educ. Res., 457.

El-Ansari, M. A., Barron, D., Abdalla M. F., Saleh, N. A. M., Le Quéré J. L., 1991. Flavonoid Constituents of *Stachys aegyptiaca*. Phytochemistry, 30, 1169–1173.

El-Ansari, M.A., Nawwar, M.A., Saleh, N.A.M., 1995. Stachysetin, a diapiogenin-7-glucoside-*p*, *p'*-dihydroxy-truxinate from *Stachys aegyptiaca*. Phytochemistry, 40, 1543–1548.

El-Desoky, S. K Hawas, W.U., Sharaf, M., 2007. A new flavone glycoside from *Stachys aegyptiaca*. Chem. Nat. Compd., 43, 5, 542-543.

Elfalleh, W., Kirkan, B., Sarikurkcü, C., 2019. Antioxidant potential and phenolic composition of extracts from *Stachys tmolea*: An endemic plant from Turkey. Ind. Crop. Prod., 127, 212–216.

Ertas, A., Yener, I., 2020. A comprehensive study on chemical and biological profiles of three herbal teas in Anatolia, rosmarinic and chlorogenic acids. S. Afr. J. Bot., 130, 274–281.

Fazio, C., Passannanti, S., Paternostro, M., Arnold, N., 1994. Diterpenoids from *Stachys mucronata*. Planta Med., 60, 499.

Feng, Y., Ye, W., Tian, W., Meng, J., Zhang, M., 2022. Free Radical Biology and Medicine Old targets, new strategy: ferroptosis and alleviates intestinal ischemia-reperfusion injury through HO-1 and MAO-B inhibition. Free Radic. Biol. Med., 184, 74–88.

Ferhat, M., Erol, E., Beladjila, K.A., Çetintaş, Y., Duru, M.E., Öztürk, M., Kabouche, A., Kabouche, Z., 2016. Antioxidant, anticholinesterase and antibacterial activities of *Stachys guyoniana* and *Mentha aquatica*. Pharm. Biol., 55, 324–329.

Fooladvand, Z., Fazeli-nasab, B., 2014. Antibacterial activities of *Stachys lavandulifolia* Vahl. extract against eight bacteria. J. Herb. Med., 5, (1), 13-18.

Frezza, C., Venditti, A., Matrone, G., Serafini, I., Foddai, S., Bianco, A., Serafini, M., 2018. Iridoid glycosides and polyphenolic compounds from *Teucrium chamaedrys* L. Nat. Prod. Res., 32(13), 1583–1589.

Frezza, C., Bianco, A., Serafini, M., Foddai, S., Salustri, M., Reverberi, M., Gelardi, L., Bonina, A., Bonina, F. P., 2019. HPLC and NMR analysis of the phenyl-ethanoid glycosides pattern of *Verbascum thapsus* L. cultivated in the Etnean area. Nat. Prod. Res., 33(9), 1310–1316.

Frezza, C., de Vita, D., Toniolo, C., Ventrone, A., Tomassini, L., Foddai, S., Nicoletti, M., Guiso, M., Bianco, A., Serafini, M., 2020. Harpagide: Occurrence in plants and biological activities - A review. Fitoterapia, 147, 104764.

Gabrieli, C.N., Kefalas, P.G., Kokkalou, E.L., 2005. Antioxidant activity of flavonoids from *Sideritis raeseri*. J. Ethnopharmacol. 96, 423–428.

Gao, D., Le Ba, V., Rustam, R., Cho, C. W., Yang, S. Y., Su, X. D., Kim, Y. H., Kang, J. S., 2021. Isolation of bioactive components with soluble epoxide hydrolase inhibitory activity from *Stachys sieboldii* MiQ. by ultrasonic-assisted extraction

optimized using response surface methodology. Prep. Biochem. Biotechnol., 51(4), 395–404.

Ghaneialvar, H., Abbasi, N., Saneei, S., Zangeneh, akram, Zangeneh, M. M., Pooyanmehr, M., Almasi, M., Rezaei Ghazikhani, F., Bahrami, E., 2021. An ethno medicinal plant: Antibacterial activities of *Stachys lavandulifolia* Vahl aqueous extract against common pathogens. Plant Biotechnol. Persa, 3(1), 0–0.

Goniotaki, M., Hatziantoniou, S., Dimas, K., Wagner, M., Demetzos, C., 2004. Encapsulation of naturally occurring flavonoids into liposomes: physicochemical properties and biological activity against human cancer cell lines. J. Pharm. Pharmacol., 56 (10), 1217-1224.

Gören, A. C., Piozzi, F., Akcicek, E., Kili, T., Ariki, S., Moziolu, E., Setzer, W. N., 2011. Essential oil composition of twenty-two *Stachys* species (mountain tea) and their biological activities. Phytochem. Lett., 4(4), 448–453.

Gören, A., 2014. Use of *Stachys* Species (Mountain Tea) as Herbal Tea and Food. Rec.Nat. Prod., 8 (2), 71-82.

Gruenwald, J., Brendleer, T., Jaenicke, T., 2000. PDR for herbal Medicines, Medical Economics Company, Montvale, 832.

Guo, H., Saravanakumar, K., Wang, M.-H., 2018. Total phenolic, flavonoid contents and free radical scavenging capacity of extracts from tubers of *Stachys affinis*. Biocatal. Agric. Biotechnol., 15, 235–239.

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 Chem. 118, 686–692.

Hajhashemi, V., Ghannadi, A., Sedighifar, S., 2006. Analgesic and anti-inflammatory properties of the hydroalcoholic, polyphenolic and boiled extracts of *Stachys lavandulifolia*. Res Pharm Sci., 2, 92-98.

Halfon, B., Çiftiçi, E., Topçu, G., 2013. Flavonoid constituents of *Sideritis caesarea*. Turk. J. Chem. 37, 464-472.

Harada, S., Tsujita, T., Ono, A., Miyagi, K., Mori, T., Tokuyama, S., 2015. *Stachys sieboldii* (Labiatae, Chorogi) protects against learning and memory dysfunction associated with ischemic brain injury. J. Nutr. Sci. Vitaminol., 61, 167–174.

Hartwell, L. J., 1982. Plants used against cancer. A survey. Quarterman Publications Inc., Massachusetts, 274.

Háznagy-Radnai, E., Balogh, Á., Czigle, S., Janicsak, G., Máthé, I., 2006. Iridoids of *Stachys* species growing in Hungary J. Planar Chromatogr. –Mod. TLC, 19, 187-190

Hegazy, M.-E.F., Hamed, A.R., El-Kashoury, E.-S.A., Shaheen, A.M., Tawfik, W.A., Paré, P.W., Abdel-Sattar, E.A., 2017. Stachaegyptin A–C: Neo clerodane diterpenes from *Stachys aegyptiaca*. Phytochem. Lett., 21, 151–156.

Hennebelle, T., Sahpaz, S., Skaltsounis, A. L., and Bailleul, F., 2007. Phenolic compounds and diterpenoids from *Marrubium peregrinum*. Biochem. Syst. Ecol. 35, 624–626.

Holzmann, I., Cattani, D., Corso, M., Perondi, D., Zanella, S., Burger, C., Júnior, L. C. K., Filho, V. C., Cruz, S. M., Torres, M. F., Cáceres, A., Souza, M. M. de., 2014. Psychopharmacological Profile of Hydroalcoholic Extract and P-Hydroxybenzoic Acid Obtained from *Bourreria huanita* (Boraginaceae) in Mice. Pharm. Pharmacol., 05(11), 983–995.

Hosseini, A., Allahyari, F., Azizi, V., 2022. Effect of *Stachys lavandulifolia* on Pentylentetrazole-Induced Seizures, Passive Avoidance Learning, and Oxidative Stress in Male Wistar Rats. Archives of Epilepsy.

Hu, W., Wang, X., Wu, L., Shen, T., Ji, L., Zhao, X., Si, C., Jiang, Y., Wang, G., 2016. Function of AP-1 and MAPK signaling pathways in RAW., Food Funct. .

Huang, W., Gao, X., Zhang, Y., Jin, C., Wang, X., 2020. The complete chloroplast genome sequence of *Stachys sieboldii* Miquel. (Labiatae), a kind of vegetable crop and Chinese medicinal material plant. Mitochondrial DNA Part B, 5, 1832–1833.

Hussien, T.A., Mahmoud, A.A., Mohamed, N.S.E.-D., Shahat, A.A., El-Seedi, H.R., Hegazy, M.-E.F., 2020. New rare ent-clerodane diterpene peroxides from Egyptian Mountain Tea (Qourtom) and its chemosystem as herbal remedies and phytonutrients agents. Molecules, 25, 2172.

Iannuzzi, A.M., Camero, C.M., D'ambola, M., D'angelo, V., Amira, S., Bader, A., Braca, A., De Tommasi, N., Germanò, M.P., 2019. Antiangiogenic Iridoids from *Stachys ocymastrum* and *Premna resinosa*. Planta Med., 85, 1034–1039.

Ikeda, T., Miyase, T., Ueno, A., 1994. Phenylethanoid glycosides from *Stachys riederi*. Nat. Med., 48, 32–38. (In Japanese)

Jain, N. K., Agrawal, A., Kularni, G. T., Tailang, M., 2022. Molecular Docking Study on Phytoconstituents of Traditional Ayurvedic Drug Tulsi (*Ocimum Sanctum*

Linn.) Against Covid-19 Mpro Enzyme: an *In Silico* Study. Int. J. Pharm. Pharm., 14(4), 44–50.

Jeker, A., Sticher, O., Çalis, I., Ruedi, P., 1989. Allobetonicoside and 6-O-acetylmiosporoside: two new iridoid glycosides from *Betonica officinalis* L. Helv. Chim. Acta, 72, 8, 1787.

Jeremic, I., Petricevic, S., Tadic, V., Petrovic, D., Tosic, J., Stanojevic, Z., Petronijevic, M., Vidicevic, S., Trajkovic, V., Isakovic, A., 2019. Effects of *Sideritis scardica* Extract on Glucose Tolerance, Triglyceride Levels and Markers of Oxidative Stress in Ovariectomized Rats. Planta Med., 85(6), 465–72.

Jiménez, C., Riguera, R., 1994. Phenylethanoid glycosides in plants: structure and biological activity. Nat. Prod. Rep., 11, 591–606.

Karioti, A., Bolognesi, L., Vincieri, F.F., Bilia, A.R., 2010. Analysis of the constituents of aqueous preparations of *Stachys recta* by HPLC–DAD and HPLC–ESI-MS. J. Pharm. Biomed. Anal., 53, 15–23.

Kartsev, V.G., Stepanichenko, N.N., Auelbekov, S.A., 1994. Chemical composition and Pharmacological properties of plants of the genus *Stachys*. Chem. Nat. Compd., 30, (6), 645-654.

Kepekci, R.A., Polat, S., Coskun, G., Celik, A., Bozkurt, A.S., Yumrutas, O., Pehlivan, M., 2016. Preliminary characterization of phenolic acid composition and hepatoprotective effect of *Stachys pumila*. J. Food Biochem., 41, (2).

Khademian, A., Tabefam, M., Mazarei, Z., Kanani, M. R., Sepehri, H., Delphi, L., Danton, O., Hamburger, M., Farimani, M. M., 2021. Chemical constituents and cytotoxic activity of *Stachys pilifera* Benth. S. Afr. J. Bot., 139, 226–229.

Khanavi, M., Sharifzadeh, M., Hadjiakhoondi, A., Shafiee, A., 2005. Phytochemical investigation and anti-inflammatory activity of aerial parts of *Stachys byzanthina* C. Koch. J. Ethnopharmacol., 97, 463–468.

Khanavi, M., Hajimahmoodi, M., Cheraghi-Niroomand, M., Kargar, Z., Ajani, Y., Hadjiakhoondi, A., Oveisi, M.R., 2009. Comparison of the antioxidant activity and total phenolic contents in some *Stachys* species. Afr. J. Biotechnol., 8, (6), 1143-1147.

Kikuchi, M., Matsuda, N., 1996. Flavone Glycosides from *Lonicera gracilipes* var. *glandulosa*. J. Nat. Prod., 59 (3), 314-315.

Kim, H. J., Kim, I. S., Dong, Y., Lee, I. S., Kim, J. S., Kim, J. S., Woo, J. T., Cha, B. Y., 2015. Melanogenesis-inducing effect of cirsimaritin through increases in

microphthalmia-associated transcription factor and tyrosinase expression. *Int. J. Mol. Sci.*, 16(4), 8772–8788.

Kirkan, B., 2019. Antioxidant potential, enzyme inhibition activity, and phenolic profile of extracts from *Stachys cretica* subsp. *vacillans*. *Ind. Crop. Prod.*, 140, 111639.

Kokhdan, E.P., Sadeghi, H., Ghafoori, H., Sadeghi, H., Danaei, N., Javadian, H., Aghamaali, M.R., 2018. Cytotoxic effect of methanolic extract, alkaloid and terpenoid fractions of *Stachys pilifera* against HT-29 cell line. *Res. Pharm. Sci.*, 13, 404–412.

Komissarenko, N. F., Sheremet, I. P., Derkach, A. I., Pakaln, D. A., 1976. Stachyflaside from *Stachys inflata* and *St. atherocalyx*. *Khim. Prir. Soedin*, 1, 98.

Komissarenko, N. F., Derkach, A. I., Sheremet, I. P., Kovalev, I. P., Gordienko, V. G., Pakaln, D. A., 1978. Flavonoids of *Stachys inflata*. *Khim. Prir. Soedin*, 4, 521.

Komissarenko, N.F., Derkach, A.I., Sheremet, I.P., Pakaln, D.A., 1979. Iridoids of *Stachys inflata* and *St. iberica*. *Khim. Prir. Soedin.*, 1, 99–100.

Konoshima T, Takasakia M, Tokuda H, Nishino H., 2000. Cancer chemopreventive activity of an iridoid glycoside, 8-acetylharpagide, from *Ajuga decumbens*. *Cancer Lett.* 157, 87–92.

Kostyuchenko, O.I., Komissarenko, N.F., Zinchenko, T.V., Derkach, A.I., 1981. Diacetylstachyflaside from *Stachys atherocalyx*. *Khim. Prir. Soedin.*, 3, 389–390.

Kostyuchenko, O.I., Komissarenko, N.F., Kovalev, I.P., Derkach, A.I., Gordienko, V.G., 1982a. Acetylspectabiflaside from *Stachys atherocalyx*. *Chem. Nat. Compd.*, 18, 170–172.

Kostyuchenko, O.I., Komissarenko, N.F., Zinchenko, T.V., Derkach, A.I., Gordienko, V.G., 1982b. Diacetylisostachyflaside and acetylisostachyflaside from *Stachys atherocalyx*. *Chem. Nat. Compd.*, 18, 235–236.

Kotsos, M. P., Aligiannis, N., Skaltsounis, A. L., Mitakou, S., 2001. Chemistry of Plants from Crete: Stachyspinoside, a new flavonoid glycoside and iridoids from *Stachys spinosa*. *Nat. Prod. Lett.*, 15 (6), 377–386.

Kotsos, M. P., Aligiannis, N., Mitakou, S., 2007. A new flavonoid diglycoside and triterpenoids from *Stachys spinosa* (Lamiaceae), *Biochem. Syst. Ecol.*, 35, 381–385.

Kremer, D., Matevski, V., Dunkić, V., Bezić, N., Stabentheiner, E., 2015. Essential oil contents and micromorphological traits of *Stachys iva* Griseb. and *S.*

horvaticii Micevski (Lamiaceae). Rec. Nat. Prod., 10(2), 228–239.

Kumar, D., Bhat, Z.A., 2014. Apigenin 7-glucoside from *Stachys tibetica* Vatke and its anxiolytic effect in rats. Phytomedicine, 21, 1010–1014.

Laggoune, S., Zeghib, A., Kabouche, A., Kabouche, Z., Maklad, Y.A., Leon, F., Brouard, I., Bermejo, J., Calliste, C.A., Duroux, J.L., 2016. Components and antioxidant, anti-inflammatory, anti-ulcer and antinociceptive activities of the endemic species *Stachys mialhesii* de Noé. Arab. J. Chem., 9, S191–S197.

Lakhal, H., Boudiar, T., Kabouche, A., Laggoune, S., Kabouche, Z., Topcu, G., 2011. Antioxidant activity and flavonoids of *Stachys ocymastrum*. Chem. Nat. Compd., 46, (6), 964-965.

Lan, J. E., Li, X. J., Zhu, X. F., Sun, Z. L., He, J. M., Zloh, M., Gibbons, S., Mu, Q., 2021. Flavonoids from *Artemisia rupestris* and their synergistic antibacterial effects on drug-resistant *Staphylococcus aureus*. Nat. Prod. Res., 35(11), 1881–1886.

Lazarevic, J.S., Palic, R.M., Radulovic, N.S., Ristic, N.R., Stojanovic, G.S., 2010. Chemical composition and screening of the antimicrobial and antioxidative activity of extracts of *Stachys* species. J. Serbian Chem. Soc., 75, (10), 1347–1359.

Lee, D., Kim, K. H., Lee, J., Hwang, G. S., Lee, H. L., Hahm, D. H., Huh, C. K., Lee, S. C., Lee, S., Kang, K. S., 2017. Protective effect of cirsimaritin against streptozotocin-induced apoptosis in pancreatic beta cells. J. Pharm. Pharmacol., 69(7), 875–883.

Lee, J.W., Wu, W., Lim, S.Y., 2018. Effect of extracts from *Stachys sieboldii* Miq. on cellular reactive oxygen species and glutathione production and genomic DNA oxidation. Asian Pac. J. Trop. Biomed., 8, 485.

Lee, H. J., Sim, M. O., Woo, K. W., Jeong, D. E., Jung, H. K., An, B., Cho, H. W., 2019. Antioxidant and Antimelanogenic Activities of Compounds Isolated from the Aerial Parts of *Achillea alpina* L. Chem. Biodivers., 16(7), 1–10.

Lee J.K., Lee J., Ha J.H., Kim Y.K., Lee Y., 2020. *Stachys sieboldii* Miq. Root Attenuates Weight Gain and Dyslipidemia in Rats on a High-Fat and High-Cholesterol Diet. Nutrients, 12, 2063.

Lenherr, A., Lahloub, M.F., Sticher, O., 1984a. Three flavonoid glucosides containing acetylated allose from *Stachys recta*. Phytochemistry, 23, 2343–2345.

Lenherr, A., Meier, B., Sticher, O., 1984b. Modern HPLC as a tool for chemotaxonomical investigations: Iridoid glucosides and acetylated flavonoids in the group of *Stachys recta*. Planta Med., 50, 403–409.

Lenherr, A., Mabry, T.J., 1987. Acetylated allose-containing flavonoid glucosides from *Stachys anisochila*. *Phytochemistry*, 26, 1185–1188.

Litvinenko, V.I., Aronova, B.N., 1968. Phenolic compounds of *Betonica foliosa*. *Chem. Nat. Compd.*, 4, 270.

Litvinenko, V.I., 1973. Some Questions of the Chemistry and Taxonomy of the Labiatae Family, the Plant Resources of the Ukraine, Their Isolation and Rational Use, Naukova Dumka: Kiev, Ukraine, 128.

Lotfipour, F., Nazemiyeh, H., Fathi-Azad, F., Garaei, N., Arami, S., Talat, S., Sadegpour, F., Hasanpour, R., 2008. Evaluation of antibacterial activities of some medicinal plants from North-West Iran. *Iran. J. Basic Med. Sci.*, 11, (2), 80-85.

Lucchetti, L., Zitti, S., Taffetani, F., 2019. Ethnobotanical uses in the Ancona district (Marche region, Central Italy). *J. Ethnobiol. Ethnomed.*, 15, 1–33.

Łuczaj, Ł., Svanberg, I., Köhler, P. Marsh, 2011. Woundwort, *Stachys palustris* L. (Lamiaceae): An overlooked food plant. *Genet. Resour. Crop. Evol.*, 58, 783–793.

Ma, Q., Zhang, X., Jiang, J., Zhu, W., 2017. Apigenin-7-O- β -D-glucuronide inhibits modified low-density lipoprotein uptake and foam cell formation in macrophages. *J. Funct. Foods.*, 35, 615–621.

Mabberley, D. J., 1997. The Plant-Book, Cambridge University Press, Cambridge, New York, Melbourne (2nd edition).

Maleki, N., Garjani, A., Nazemiyeh, H., Nilfouroushan, N., Eftekhari Sadat, A.T., Allameh, Z., Hasannia, N., 2001. Potent anti-inflammatory activities of hydroalcoholic extract from aerial parts of *Stachys inflata* on rats. *J. Ethnopharmacol.*, 75 (2-3), 213-218.

Marin, P., Grayer, R., Grujic-Jovanovic, S., Kite, G., Veitch, N., 2004. Glycosides of tricetin methyl ethers as chemosystematic markers in *Stachys* subgenus *Betonica*. *Phytochemistry*, 65, 1247–1253.

Massada Y. Analysis of essential oil by GC/MS, J Wiley, Sons, N York, 1976.

Melek, F.R., Radwan, A.S., El-Ansari, M.A., El-Gindi, O.D., Hilal, S.H., Genenah, A.A., 1992. Diterpenes from *Stachys aegyptiaca*. *Fitoterapia*, 63, 276.

Menković, N., Gođevac, D., Šavikin, K., Zdunić, G., Milosavljević, S., Bojadžić, 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.

- Meremeti, A., Karioti, A., Skaltsa, H., Heilmann, J., Sticher, O., 2004. Secondary metabolites from the aerial parts of *Stachys ionica*, a Greek endemic species. *Biochem. Syst. Ecol.*, 139-151.
- Miao, J., Wang, W., Yao, S., Navaratnam, S., Parsons, B. J., 2003. Antioxidative properties of martynoside: Pulse radiolysis and laser photolysis study. *Free Radic. Res.*, 37(8), 829–833.
- Michailidou, A. M., Tomou, E. M., Skaltsa, H., 2021. Phytochemical study of *Stachys candida* Bory & Chaubard (Lamiaceae). *Biochem. Syst. Ecol.*, 94, 104208.
- Mirtaheri, E., Khabbazi, A., Nazemiyeh, H., Ebrahimi, A. A., Hajalilou, M., Shakibay Novin, Z., Pirouzpanah, S., 2022. *Stachys schtschegleevii* tea, matrix metalloproteinase, and disease severity in female rheumatoid arthritis patients: a randomized controlled clinical trial. *Clin. Rheumatol.*, 41(4), 1033–1044.
- Miski, M., Ulubelen, A., Johansson, C., Mabry, T. J., 1983. Antibacterial activity studies of flavonoids from *Salvia palaestina*. *J. Nat. Prod.*, 46(6), 874–875.
- Miyase, T., Koizumi, A., Ueno, A., Noro, T., Kuroyanagi, M., Fukushima, S., Akiyama, Y., Takemoto, T., 1982. Studies on the acyl glycosides from *Leucoseptum japonicum* (Miq.) Kitamura et Murata. *Chem. Pharm. Bull.*, 30, 2732–2737.
- Miyase, T., Yamamoto, R., Ueno, A., 1996. Phenylethanoid glycosides from *Stachys officinalis*. *Phytochemistry*, 43, 475-479.
- Moghaddam, G., Ebrahimi, S. A., Rahbar-Roshandel, N., Foroumadi, A., 2012. Antiproliferative activity of flavonoids: Influence of the sequential methoxylation state of the flavonoid structure. *Phytother. Res.*, 26(7), 1023–1028.
- Mohamed, A.E.-H.H., Mohamed, N.S., 2013. A new trans-neo clerodane diterpene from *Stachys aegyptiaca*. *Nat. Prod. Res.*, 28, 30–34.
- Mohamed, T.A., Elshamy, A.I., Hamed, A.R., Shams, K.A., Hegazy, M.-E.F., 2018. Cytotoxic neo-clerodane diterpenes from *Stachys aegyptiaca*. *Phytochem. Lett.*, 28, 32–36.
- Monigatti M., Bussmann R.W., Weckerle C.S. 2013. Medicinal plant use in two Andean communities located at different altitudes in the Bolívar Province, Peru. *J. Ethnopharmacol.*, 145, 450–464.
- Moscattelli, V., Hnatyszyn, O., Acevedo, C., Megías, J., Alcaraz, M. J., Ferraro, G., 2006. Flavonoids from *Artemisia copa* with anti-inflammatory activity. *Planta Med.*, 72(1), 72–74.

Moslemi, Z., Bardania, H., Gheitasi, I., Barmoudeh, Z., Omidifar, N., Parvin, H., Khalvati, B., Fouani, M. H., Alipour, M., Doustimotlagh, A. H., 2021. Liposome Extract of *Stachys pilifera* Benth Effectively Improved Liver Damage due to Bile Duct Ligation Rats. *Oxid. Med. Cell. Longev.*

Motavallian, A., Yousefbeyk, F., Tehran, B. S., Zeinoddini, Z., Torshkooh, F. A., Andalib, S., 2021. Evaluation of Anti-depressant and Anti-anxiety Activity of Methanol Extract of *Stachys annua* L. in Mice. *Res. J. Pharmacogn.*, 8(1), 29–38.

Movsumov, I.S., Yusifova, D.Y., Suleimanov, T.A., Mahiou-Leddet, V., Herbette, G., Baghdikian, B., Ollivier, E., Garayev, E.E., Garayev, E.A., 2016. Biologically active compounds from *chamaenerion angustifolium* and *Stachys annua* growing in Azerbaidzhan. *Chem. Nat. Compd.*, 52, 324–325.

Movsumov, I.S., Garayev, E.A., Baghdikian, B., Mabrouki, F., Herbette, G., Ollivier, E., Suleimanov, T.A., Garayev, E.E., 2018. Flavonoids from *Stachys annua* growing in Azerbaijan. *Chem. Nat. Compd.*, 54, 261–262.

Mükemre, M., Behçet, L., Çakılcioglu, U., 2015. Ethnobotanical study on medicinal plants in villages of Çatak (Van-Turkey). *J. Ethnopharmacol.*, 166, 361–374.

Mulas, M., 2006. Traditional Uses of Labiatae in the Mediterranean Area. *Acta Hortic.*, 723, 25-32.

Muñoz O., Peña R.C., Montenegro G., 2001. Iridoids from *Stachys grandidentata* (Labiatae) Z. *Naturforsch. C*, 56, 902-903

Murata, T., Endo, Y., Miyase, T., Yoshizaki, F., 2008. Iridoid Glycoside Constituents of *Stachys lanata*. *J. Nat. Prod.*, 71, 7168-7170.

Na, Eun, Moon, Ki H., Lim, Sun Young, 2021. The Effect of *Stachys sieboldii* MIQ. Supplementation on Modulating Gut Microflora and Cytokine Expression in Mice, *Comb. Chem. High Throughput Screen.*, 24, 2, 177-186(10)

Naghbi, F., Mosaddegh, M., Saeed Mohammadi Motamed, S.M., Ghorbani, A., 2005. Labiatae Family in folk Medicine in Iran: from Ethnobotany to Pharmacology. *Iran. J. Pharm. Sci.*, 2, 63-79.

Nawwar, M.A.M., El-Mousallamy, A.M.D., Barakat, H.H., Buddrus, J., Linscheid, M., 1989. Flavonoid lactates from leaves of *Marrubium vulgare*. *Phytochemistry*, 28 (11), 3201-3206.

Nazemiyeh, H., Shoeb, M., Movahhedineh, N., Kumarasamy, Y., Talebpour, A., Delazar, A., Lutfun, N., Sarker, S., 2006. Phenolic compounds and their glycosides from *Stachys schtschegelevii* (Lamiaceae), *Biochem. Syst. Ecol.*, 34, 721-723.

- Nishimura, H., Sasaki, H., Inagaki, N., Chin, M., Mitsuhashi, H., Masao, C., Chen, Z., 1991. Nine phenethyl alcohol glycosides from *Stachys sieboldii*. *Phytochemistry*, 30, 965–969.
- Nugroho, A., Choi, J.S., Seong, S.H., Song, B.M., Park, K.S., Park, H.J., 2018. Isolation of flavonoid glycosides with cholinesterase inhibition activity and quantification from *Stachys japonica*. *Nat. Prod. Sci.*, 24(4), 259–265.
- Orgiyan, T.M., Popa, D.P., 1969. Diterpenoids from *Stachys annua*. *Khim. Prir. Soedin.*, 5, 5–6.
- Papoutsis, Z., Kassi, E., Mitakou, S., Aligiannis, N., Tsiapara, A., Chrousos, G. P., Moutsatsou, P., 2006. Acteoside and martynoside exhibit estrogenic/antiestrogenic properties. *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.*, 98(1), 63–71.
- Pardede, A., Adfa, M., Juliari Kusnanda, A., Ninomiya, M., Koketsu, M., 2017. Flavonoid rutinosides from *Cinnamomum parthenoxylon* leaves and their hepatoprotective and antioxidant activity. *Med. Chem. Res.*, 26, 2074–2079.
- Paternostro, M.P., Maggio, A.M., Piozzi, F., Servettaz, O. Lavdane, 2000. Diterpenes from *Stachys plumose*. *J. Nat. Prod.*, 63, 1166–1167.
- Pathak, G., Singh, S., Kumari, P., Raza, W., Hussain, Y., Meena, A., 2021. Cirsimaritin, a lung squamous carcinoma cells (NCIH-520) proliferation inhibitor. *J. Biomol. Struct. Dyn.*, 39(9), 3312–3323.
- Pereira, O.R., Domingues, M.R.M., Silva, A. M.S., Cardoso, S.M., 2012. Phenolic constituents of *Lamium album*: Focus on isoscutellarein derivatives. *Int. Food Res. J.*, 48 (1), 330-335.
- Persson, D., 1981. Biosystematics of *Stachys swainsonii* Benth. (Lamiaceae) and its relations to some other chasmophytic *Stachys* species. Ph.D. thesis. University of Lund, Sweden.
- Piozzi, F., Savona, G., Hanson, J.R., 1980. Kaurenoid diterpenes from *Stachys lanata*. *Phytochemistry*, 19, 1237–1238.
- Piozzi, F., Paternostro, M., Servettaz, O., Arnold, N., 2002. Occurrence of (+)-6-desoxyandalusol in *Stachys ionica* and *Stachys distans*. *Biochem. Syst. Ecol.*, 30, 887–889.
- Piozzi, F., Bruno, M., 2011. Diterpenoids from roots and aerial parts of the genus *Stachys*. *Rec. Nat. Prod.*, 5, 1–11.
- Popa, D.P., Orgiyan, T.M., 1972. The stereochemistry of stachysolone. *Khim. Prir. Soedin.*, 8, 717–719.

Popa, D.P., Pasechnik, G.S., 1974. Structure of stachysic acid—A new diterpenoid of the kaurane series. *Chem. Nat. Compd.*, 10, 454–457.

Pritsas, A., Tomou, E. M., Tsitsigianni, E., Papaemmanouil, C. D., Diamantis, D. A., Chatzopoulou, P., Tzakos, A. G., Skaltsa, H., 2021. Valorisation of stachysetin from cultivated *Stachys iva* Griseb. as anti-diabetic agent: a multi-spectroscopic and molecular docking approach. *J. Biomol. Struct. Dyn.*, 39(17), 6452–6466.

Quan, W., Ma, S., Zhu, Y., Shao, Q., Hou, J., Li, X., 2020. glucopyranoside reduces myocardial ischaemia / reperfusion injury in an experimental model via regulating the inflammation response. *Pharm. Biol.*, 58(1), 80–88.

Rabani, M., Azarmehr, N., Moslemi, Z., Sadeghi, H., Amini-Khoei, H., Doustimotlagh, A., 2021. Protective effects of hydroalcoholic extract of *Stachys pilifera* on paracetamol-induced nephrotoxicity in female rats. *Res. Pharm. Sci.*, 16(6), 643–650.

Rabbani, M., Sajjadi, S.E., Zarei, H.R., 2003. Anxiolytic effects of *Stachys lavandulifolia* Vahl on the elevated plus-maze model of anxiety in mice. *J. Ethnopharmacol.*, 89, 271–276.

Radulović, N., Lazarević, J., Ristić, N., Palić, R., 2007. Chemotaxonomic significance of the volatiles in the genus *Stachys* (Lamiaceae): Essential oil composition of four Balkan *Stachys* species. *Biochem. Syst. Ecol.*, 35(4), 196–208.

Ragasa, C., Pendon, Z., Veronica, S., Rideout, J., 1999. Flavones from *Coleus amboinicus*. *Philipp J. Sci.*, 128(4), 347-351

Ramakrishna, E., Dev, K., Kothari, P., Tripathi, A. K., Trivedi, R., Maurya, R., 2017. Phytochemical investigation of *Kigelia pinnata* leaves and identification of osteogenic agents. *Med. Chem. Res.*, 26, 940–946.

Ramazanov, N.S., Bobayev, I.D., Yusupova, U.Y., Aliyeva, N.K., Egamova, F.R., Yuldasheva, N.Y., Syrov, V.N., 2016. Phytoecdysteroids-containing extract from *Stachys hissarica* plant and its wound-healing activity. *Nat. Prod. Res.*, 31, 593–597.

Ren, X., Bao, Y., Zhu, Y., Liu, S., Peng, Z., Zhang, Y., Zhou, G., 2019. Isorhamnetin, hispidulin, and cirsimaritin identified in *Tamarix ramosissima* barks from Southern Xinjiang and their antioxidant and antimicrobial activities. *Molecules*, 24(3), 1–15.

Rezazadeh, S., Kebryaezadeh, A., Pirali-Hamedani, M., Shafiee, A., Isfahani, S. G., 2005. Anti-inflammatory and analgesic activity of methanolic extracts of aerial

parts of *Stachys schtschegleevii* sosn. and *Stachys balansae* Boiss. and *kotschy* ex Boiss in rats. Daru, 13(4), 165–169.

Rice-Evans, C.A., Miller, N.J., Paganga, G., 1996. Structure-Antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. Free Radic. Biol. Med., 20 (7), 933-956.

Rios, J.-L., Mañez, S., Paya, M., Alcaraz, M.J., 1992. Antioxidant activity of flavonoids from *Sideritis javalambrensis*. Phytochemistry, 31(6), 1947-1950.

Ristic, N., Lazarevic, J., Radulovic, N., Palic, R., 2008. Antimicrobial activity of the essential oils of selected *Stachys* species. Chem. Nat. Compd., 44(4), 522–525.

Rodriguez-Lyon, M.L., Díaz-Lanza, A.-M., Bernabé, M., Villascusa-Castillo, L., 2000. Flavone glycosides containing acetylated sugars from *Sideritis hyssopifolia*. Magn. Reson. Chem., 38, 684-687.

Ross, S.A., Zinchenko, T.V., 1975. Triterpenoids and steroids from *Stachys palustris*. Farm. Zhurnal, 30, 91–92.

Ruii, S., Anzani, N., Orrù, A., Floris, C., Caboni, P., Alcaro, S., Maccioni, E., Distinto, S., Cottiglia, F., 2015. Methoxyflavones from *Stachys glutinosa* with Binding Affinity to Opioid Receptors: *In Silico*, *In Vitro*, and *In Vivo* Studies. J. Nat. Prod., 78, (1), 69-76.

Rustaiyan, A., Masoudi, S., Ameri, N., Samiee, K., Monfared, A., 2006. Volatile constituents of *Ballota aucheri* Boiss., *Stachys benthamiana* Boiss. and *Perovskia abrotanoides* Karel. Growing wild in Iran. J. Essent. Oil Res., 18, 218–221.

Sadeghi, Heibatollah, Zarezade, V., Sadeghi, H., Toori, M. A., Barmak, M. J., Azizi, A., Ghavamizadeh, M., Mostafazadeh, M., 2014. Anti-inflammatory activity of *Stachys pilifera* Benth. Iran. Red. Crescent Med. J., 16(9).

Sadeghi, Hossein, Mansourian, M., Panahi kokhdan, E., Salehpour, Z., Sadati, I., Abbaszadeh-Goudarzi, K., Asfaram, A., Doustimotlagh, A. H., 2020. Antioxidant and protective effect of *Stachys pilifera* Benth against nephrotoxicity induced by cisplatin in rats. J. Food Biochem., 44(5), 1–10.

Salehi, B., Venditti, A., Sharifi-Rad, M., Kręgiel, D., Sharifi-Rad, J., Durazzo, A., Lucarini, M., Santini, A., Souto, E., Novellino, E., Antolak, H., Azzini, E., Setzer, W., Martins, N., 2019. The Therapeutic Potential of Apigenin. Int. J. Mol. Sci., 20 (6), 1305.

Sarac, N., Ugur, A., 2007. Antimicrobial activities and usage in folkloric medicine of some Lamiaceae species growing in Mugla, Turkey. *EurAsian J. Biosci.*, 4, 28-37.

Saracoglu, I., Inoue, M., Calis, I., Ogihara, Y., 1995. Studies on constituents with cytotoxic and cytostatic activity of two Turkish medicinal plants *Phlomis armeniaca* and *Scutellaria salviifolia*, *Biol. Pharm. Bull.*, 18(10), 1396–1400.

Saravanakumar, K., Park, S. J., Mariadoss, A. V. A., Sathiyaseelan, A., Veeraraghavan, V. P., Kim, S. J., Wang, M. H., 2021. Chemical composition, antioxidant, and anti-diabetic activities of ethyl acetate fraction of *Stachys riederi* var. *japonica* (Miq.) in streptozotocin-induced type 2 diabetic mice. *Food Chem. Toxicol.*, 155, 112374.

Sarian, M. N., Ahmed, Q. U., Mat So'ad, S. Z., Alhassan, A. M., Murugesu, S., Perumal, V., Syed Mohamad, S., Khatib, A., Latip, J., 2017. Antioxidant and Antidiabetic Effects of Flavonoids: A Structure-Activity Relationship Based Study. *Biomed Res. Int.*, 1–14.

Sarikurkcü, C., Ceylan, O., Benabdallah, A., Tepe, B., 2021. *Stachys germanica* subsp. *heldreichii* (Boiss.) Hayek: Phytochemical analysis, antioxidant and enzyme inhibitory activities. *S. Afr. J. Bot.*, 143, 291–300.

Sasaki H, Taguchi H, Endo T, Yosioka I, Higashiyama K, Otomasu H 1978. The glycosides of *Martynia louisiana* Mill. A new phenylpropanoid glycoside, Martynoside. *Chem. Pharm. Bull*, 26, 2111-2121.

Scarpati, M.L., Guiso, M., Panizzi, L., 1965. Iridoids. I. Harpagide acetate from *Melittis melissophyllum*. *Tetrahed. Lett.*, 6 (39), 3439–3443.

Sekiou, O., Bouziane, I., Bouslama, Z., Djemel, A., 2020. In-Silico Identification of Potent Inhibitors of COVID-19 Main Protease (Mpro) and Angiotensin Converting Enzyme 2 (ACE2) from Natural Products In-silico identification of potent inhibitors of COVID-19 main protease (M^{pro}) from natural products. *Int. J. Biochem. Physiol.*

Sen, A., Göger, F., Dogan, A., Bitis, L., 2019. Two acylated isoscutellarein glucosides with anti-inflammatory and antioxidant activities isolated from endemic *Stachys subnuda* Montbret & Aucher ex Benth. *Acta Chim. Slov.*, 66, 831–838.

Serrilli A.M., Ramunno A., Piccioni F., Serafini M., Ballero M., 2005. Flavonoids and iridoids from *Stachys corsica* *Nat. Prod. Res.*, 19, 561-565

Serrilli, A.M., Ramunno, A., Piccioni, F., Serafini, M., Ballero, M., Bianco, A., 2006. Monoterpenoids from *Stachys glutinosa* L. Nat. Prod. Res., 20, 648–652.

Shakeri, A., D'Urso, G., Taghizadeh, S.F., Piacente, S., Norouzi, S., Soheili, V., Asili, J., Salarbashi, D., 2019. LC-ESI/LTQOrbitrap/MS/MS and GC–MS profiling of *Stachys parviflora* L. and evaluation of its biological activities. J. Pharm. Biomed. Anal., 168, 209–216.

Sharaf, M., 1998. Isoscutellarein 8-O-(6"-trans-p-coumaroyl)-β-D-glucoside from *Stachys aegyptiaca*. Fitoterapia, 69, 355-357.

Sheremet, I. P., Komissarenko, N. F., 1971. Flavonoid glucosides of *Stachys annua*. Khim. Priro. Soedin, 5, 583. [CA: 76, 59966 (1972)].

Shi, S., Cui, H., Yin, Y., Song, X., Liang, H., Chen, Y., Tao, S., Yan, Y., 2019. Chemical constituents from *Calystegia sepium*. Chin. Herb. Med., 50(1), 36-41.

Shin, M. S., Park, J. Y., Lee, J., Yoo, H. H., Hahm, D. H., Lee, S. C., Lee, S., Hwang, G. S., Jung, K., Kang, K. S., 2017. Anti-inflammatory effects and corresponding mechanisms of cirsimaritin extracted from *Cirsium japonicum* var. *maackii* Maxim. Bioorg. Med. Chem. Lett., 27(14), 3076–3080.

Singh, N., Mahmood, U., Kaul, V., K., Jirovetz, I., 2006, A new phthalic acid ester from *Ajuga bracteosa*. Nat. Prod. Res., 20, 6, 593-597

Skaltsa, H., Bermejo, P., Lazari, D., Silvan, A.-M., Skaltsounis, A.-L., Sanz, A., Abad, M. J., 2000. Inhibition of prostaglandin E₂ and leukotriene C₄ in mouse peritoneal macrophages and thromboxane B₂ production in human platelets by flavonoids from *Stachys chrysantha* and *Stachys candida*. Biol. Pharm. Bull., 23, 47-53.

Skaltsa, H., Georgakopoulos, P., Lazari, D., Karioti, A., Heilmann, J., Sticher, O., Constantinidis, T., 2007. Flavonoids as chemotaxonomic markers in the polymorphic *Stachys swainsonii* (Lamiaceae). Biochem. Syst. Ecol., 35(5), 317–320.

Šliumpaite, I., Venskutonis, P., Murkovic, M., Ragažinskiene, O., 2013. Antioxidant properties and phenolic composition of wood betony (*Betonica officinalis* L., syn. *Stachys officinalis* L.). Ind. Crop. Prod., 50, 715–722.

Slobodianuk, L., Budniak, L., Marchyshyn, S., Sydor, V., 2021. the Antibacterial Activity of the Extracts From the *Stachys sieboldii* Miq. Pharmacologyonline, 3, 948–957.

Taghikhani, A., Afrough, H., Ansari-Samani, R., Shahinfard, N., Rafi eian-Kopaei, M., 2014. Assessing the toxic effects of hydroalcoholic extract of *Stachys lavandulifolia* Vahl on rat's liver. Bratisl. Lek. Listy, 115(3), 121 – 124.

Takeda, Y., Zhang, H.-J., Masuda, T., Honda, G., Otsuka, H., Sezik, E., Yesilada, E., Sun, H., 1997. Megastigmane glucosides from *Stachys byzantina*. Phytochemistry, 44, 1335–1337.

Tang, R., Chen, K. Cosentino, M., Lee K-H., 1994. Apigenin-7-O- β -D-Glucopyranoside, an anti-HIV principle from *Kummerowia striata*. Bioorg. Med. Chem. Lett., 4, 3, 455-458

Tomás-Barberán, F. A., Gil, M. I., Ferreres, F., Tomás-Lorente, F., 1992. Flavonoid *p*-coumaroylglucosides and 8-hydroxyflavone allosylglucosides in some Labiatae. Phytochemistry, 31, 3097-3102.

Tomou, E.-M., Barda, C., Skaltsa, H., 2020. Genus *Stachys*: A Review of Traditional Uses, Phytochemistry and Bioactivity. Medicines, 7(10), 63.

Tshane, L. S. L., Mashele, S. S., Matowane, G. R., Bonnet, S. L., Makhafola, T. J., Noreljaleel, A. E. M., Swain, S. S., Sekhoacha, M., Chukwuma, C. I., 2021. Zinc(II) mineral increased the *in vitro*, cellular and *ex vivo* antihyperglycemic and antioxidative pharmacological profile of *p*-hydroxybenzoic acid upon complexation. J. Food Biochem., 45(2), 1–14.

Tundis, R., Loizzo, M., Menichini, F., Statti, G., Menichini, F., 2008. Biological and Pharmacological Activities of Iridoids: Recent Developments. Mini Rev. Med. Chem., 8(4), 399–420.

Tundis, R., Peruzzi, L., Menichini, F., 2014. Phytochemical and biological studies of *Stachys* species in relation to chemotaxonomy: A review. Phytochemistry, 102, 7-39.

Tundis, R., Bonesi, M., Pugliese, A., Nadjafi, F., Menichini, F., Loizzo, M.R., 2015. Tyrosinase, Acetyl- and Butyryl-Cholinesterase Inhibitory Activity of *Stachys lavandulifolia* Vahl (Lamiaceae) and Its Major Constituents. Rec. Nat. Prod., 9(1), 81-93.

Valiakos, E., Marselos, M., Sakellaridis, N., Constantinidis, Th., Skaltsa, H., 2015. Ethnopharmacological approach to the herbal medicines of the “Antidotes” in Nikolaos Myrepsos' Dynameron. J. Ethnopharmacol., 163, 68–82.

Valiakos, E., Marselos, M., Sakellaridis, N., Constantinidis, Th., Skaltsa, H., 2017. Ethnopharmacological approach to the herbal medicines of the “Elements Alpha to Delta” in Nikolaos Myrepsos’ Dynameron. Part II. J. Ethnopharmacol, 205, 246-260.

Van den Dool, H. and P. Dec. Kratz. 1963. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. J. Chromatography 11, 463 - 471.

Van Vo, G., Nguyen, T.-H.-T., Nguyen, T.-P., Do, T.-H.-T., Tran, N.-M.-A., Nguyen, T.-H., Trang Nguyen, T., 2022. *In silico* and *in vitro* studies on the anti-cancer activity of artemetin, vitexicarpin and penduletin compounds from *Vitex negundo*. Saudi. Pharm. J., 30, 9, 1301-1314

Venditti, A., Serrilli, A.M., Di Cecco, M., Ciaschetti, G., Andrisano, T., Bianco, A., 2012. Phytochemical analysis of *Plantago sempervirens* from Majella National Park. Nat. Prod. Res., 26, 2035–2039.

Venditti, A., Bianco, A., Nicoletti, M., Quassinti, L., Bramucci, M., Lupidi, G., Vitali, L.A., Petrelli, D., Papa, F., Vittori, S., Lucarini, D., Bini, L.M., Giuliani, C., Maggi, F., 2013a. Phytochemical analysis, biological evaluation and 2 micromorphological study of *Stachys alopecuroides* (L.) Benth. subsp. *divulsa* (Ten.) Grande endemic to central Apennines, Italy. Fitoterapia, 90, 94-103.

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. Nat. Prod. Res., 27 (2), 190-193.

Venditti, A., Bianco, A., Nicoletti, M., Quassinti, L., Bramucci, M., Lupidi, G., Vitali, L.A., Papa, F., Vittori, S., Petrelli, D., Bini, L.M., Giuliani, C., Maggi, F., 2014. Characterization of Secondary Metabolites, Biological Activity and Glandular Trichomes of *Stachys tymphaea* Hausskn. from the Monti Sibillini National Park (Central Apennines, Italy). Chem. Biodivers., 11, 245-261.

Venditti, A., Bianco, A., Quassinti, L., Bramucci, M., Lupidi, G., Damiano, S., Papa, F., Vittori, S., Bini, L.M., Giuliani, C., Lucarini, D., Maggi, F., 2015. Phytochemical Analysis, Biological Activity, and Secretory Structures of *Stachys annua* (L.) L. subsp. *annua* (Lamiaceae) from Central Italy. Chem. Biodivers., 12, 1172-1183.

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 Chem., 221, 473–481.

Vijaya Abinaya R., Kim M., Lee S.J., Jeong E.S, Cha Y.S., 2017. Protective effects of *Stachys sieboldii* MIQ extract in SK-N-SH cells and its memory ameliorative effect in mice, J. Food Biochem., 51, 4, 395-404.

Wang, M., Firman, J., Liu, L. S., Yam, K., 2019. A review on flavonoid apigenin: Dietary intake, ADME, antimicrobial effects, and interactions with human gut microbiota. Biomed Res. Int.

Wang, K., Lou, Y., Xu, H., Zhong, X., Huang, Z., 2020. Harpagide from *Scrophularia* protects rat cortical neurons from oxygen-glucose deprivation and reoxygenation-induced injury by decreasing endoplasmic reticulum stress. J. Ethnopharmacol., 253, 112614.

Wang, K., Wang, T., Xu, H., Zhong, X., Huang, Z., 2021. Harpagide exerts a neuroprotective effect by inhibiting endoplasmic reticulum stress via SERCA following oxygen-glucose deprivation/reoxygenation injury. Neurosci. Lett., 753, 135874.

Xian Q., Chen H., Zou H., Yin D., 2006. Chemical composition of essential oils of two submerged macrophytes, *Ceratophyllum demersum* L. and *Vallisneria spiralis* L., Flavour Fragr. J., 21, 3, 524-526.

Xie ZY, Qin MZ, Fang YL. 2005. The pharmacological activity of 8-O-acetylharpagide. World Notes of Planta Med. 20, 56–58.

Yamamoto, R., Miyase, T., Ueno, A., 1994. Stachyssaponins I-VIII, new oleanane-type triterpene saponins from *Stachys riederi* CHAMISSO. Chem. Pharm. Bull., 42, 1291–1296.

Yan, X., Qi, M., Li, P., Zhan, Y., Shao, H., 2017. Apigenin in cancer therapy: Anti-cancer effects and mechanisms of action. Cell Biosci., 7(1), 1–16.

Yañez, O., Osorio, M. I., Areche, C., Vasquez-Espinal, A., Bravo, J., Sandoval-Aldana, A., Pérez-Donoso, J. M., González-Nilo, F., Matos, M. J., Osorio, E., García-Beltrán, O., Tiznado, W., 2021. *Theobroma cacao* L. compounds: Theoretical study and molecular modeling as inhibitors of main SARS-CoV-2 protease. Biomed. Pharmacother., 140.

Zaabat, N., Akkal, S., Darboure, N., Laouer, H., Franca, M. G. D., Duddeck, H., 2010. Secondary metabolites of an Algerian *Phlomis bovei* and their antioxidant activities. Chem. Nat. Compd.46(3), 454–455.

Zhang, X., Wang, G., Gurley, E. C., Zhou, H., 2014. Flavonoid apigenin inhibits lipopolysaccharide-induced inflammatory response through multiple mechanisms in Macrophages. PLoS ONE, 9(9), 1–18.

Zhang, F. L., Tang, Y., Jiang, H., Yang, X. K., Huang, W. H., 2021. Harpagide Inhibits Microglial Activation and Protects Dopaminergic Neurons as Revealed by Nanoelectrode Amperometry. Chin. J. Chem., 39(8), 2188–2194.

Zhao, J., Pawar, R. S., Ali, Z., Khan, I. A., 2007. Phytochemical investigation of *Turnera diffusa*. J. Nat. Prod., 70(2), 289–292.

Zhao, L., Wang, J. L., Liu, R., Li, X. X., Li, J. F., Zhang, L., 2013. Neuroprotective, anti-amyloidogenic and neurotrophic effects of apigenin in an Alzheimer's disease mouse model. Molecules, 18(8), 9949–9965.

Zheng, P. W., Chiang, L. C., Lin, C. C., 2005. Apigenin induced apoptosis through p53-dependent pathway in human cervical carcinoma cells. Life Sci., 76(12), 1367–1379.

Zhou, X., Wang, F., Zhou, R., Song, X., Xie, M., 2017. Apigenin: A current review on its beneficial biological activities. J. Food Biochem., 41(4).

Zhu, Q. C., Wang, Y., Liu, Y. P., Zhang, R. Q., Li, X., Su, W. H., Long, F., Luo, X. D., Peng, T., 2011. Inhibition of enterovirus 71 replication by chrysosplenetin and penduletin. Eur. J. Pharm. Sci., 44(3), 392–398.

Zinchenko, T.V., 1969. Flavonoids of *Stachys neglecta*. Farm. Zhurnal, 24, 28804.

Zinchenko, T.V., 1972. *Stachys* and *Betonica* iridoids. Farm. Zhurnal, 27, 86–87.

Zinchenko, T.V., 1973. Phenolic compounds of *Stachys palustris*. Chem. Nat. Compd., 6, 261–262.

Zou, K., Komatsu, K., Zhu, S., 2007. A novel compound from *Hedysarum polybotrys*. J. Asian Nat. Prod. Res., 9 (8), 699–703.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Γεννάδιος Π., 1914. Λεξικόν Φυτολογικόν, Αθήνα, σελ. 912.

Καββάδας, Δ., 1956. Εικονογραφημένον Βοτανικόν - Φυτολογικόν Λεξικόν. Τόμος Η', Τεύχος 119. Αθήνα, σελ. 3784.

Πριτσάς Αρ., 2019. Φυτοχημική Μελέτη Καλλιεργημένου *Stachys iva* Griseb. (Lamiaceae). ΜΔΕ, Αθήνα.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

<http://lipidlibrary.aocs.org>