



УДК 547.925:593.793:593.93

ДВА НОВЫХ СТЕРОИДНЫХ ГЛИКОЗИДА ИЗ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОЙ МОРСКОЙ ЗВЕЗДЫ *Hippasteria kurilensis*

© 2009 г. А. А. Кича^{*#}, Н. В. Иванчина*, А. И. Калиновский*,
П. С. Дмитренок*, А. В. Смирнов**

*Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН,
690022, Владивосток, просп. 100 лет Владивостоку, 159;

**Зоологический институт РАН, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 26.01.2009 г. Принята к печати 13.02.2009 г.

Из дальневосточной морской звезды *Hippasteria kurilensis*, собранной в Охотском море, выделены и охарактеризованы два новых стероидных гликозида: (22E,24R)-3-O-(2-O-метил-β-D-кислопиранозил)-24-O-[2-O-метил-β-D-кислопиранозил-(1→5)-α-L-арабинофуранозил]-5α-холест-22-ен-3β,4β,6α,7α,8,15β,24-гептапено (куриленсозид I) и (24S)-3-O-(2-O-метил-β-D-кислопиранозил)-24-O-(α-L-арабинофуранозил)-5α-холестан-3β,4β,6β,15α,24-пентаено (куриленсозид J). Кроме того, выделены и идентифицированы известные ранее гликозиды: линкозиды F и L1, левискулозид G, форбезид L, десульфатированный эхинастерозид A и гранулатозид A. Строение новых соединений установлено с помощью двумерной спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии.

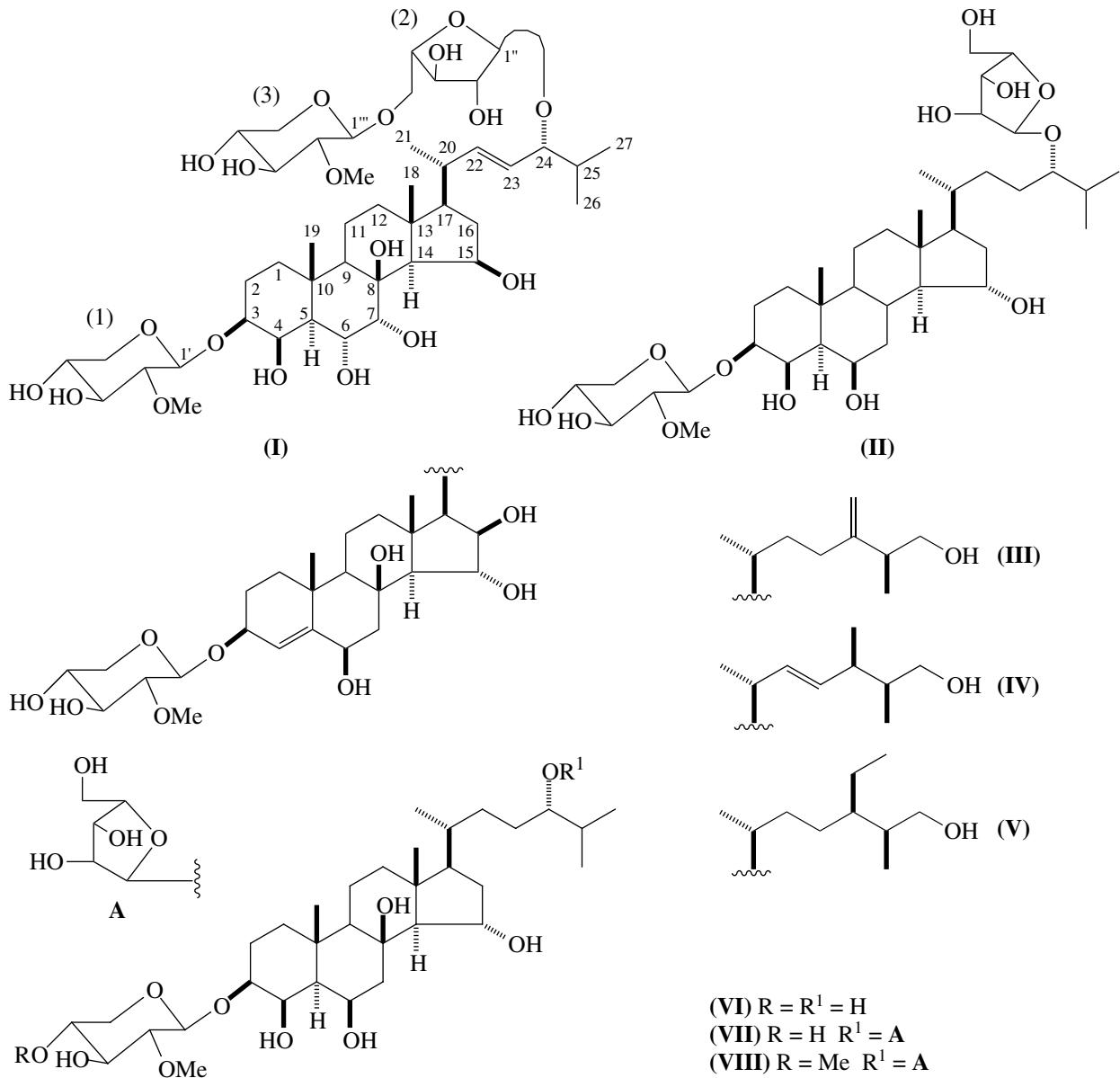
Ключевые слова: морская звезда; *Hippasteria kurilensis*; гликозиды; полигидроксистероиды; спектры ЯМР.

ВВЕДЕНИЕ

Высокоокисленные стероиды и родственные им гликозиды являются наиболее распространенными вторичными метаболитами морских звезд. Обычно они присутствуют в экстрактах животных в виде сложных смесей близких по строению веществ, которые трудно поддаются разделению на индивидуальные компоненты. Как правило, для выделения этих веществ в каждом конкретном случае требуется тщательный подбор оптимальных условий разделения с помощью колоночной хроматографии на различных сорбентах и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). По степени окисления стероидные соединения морских звезд часто опережают такие высокоокисленные природные стероиды, как фито- и зооэкдизоны, некоторые стероидные полиолы морских губок и мягких кораллов [1]. Высокоокисленные стероидные соединения морских звезд представляют научный интерес не только в связи с их необычным химическим строением, но также благодаря разнообразным биологическим свойствам, включая эмбриотоксическую, антигрибковую, антивирусную, антибактериальную, нейритогенную и другие виды активности [2].

Автор для связи (факс: (4232) 31-40-50; тел.: (4232) 31-11-68;
эл. почта: kicha@piboc.dvo.ru).

Ранее в результате исследования дальневосточной морской звезды *Hippasteria kurilensis* Fisher, 1911 (семейство Goniasteridae, отряд Valvatida), собранной в Охотском море (Курильские острова), мы выделили четыре новых гликозида: триозиды – куриленсозиды А, В, С и биозид D, а также один известный и два новых полигидроксистероида [3]. Позднее в этой же морской звезде обнаружено пять новых монозидов – куриленсозиды Е, F, G, Н, 15-O-сульфат эхинастерозида С и известный эхинастерозид С [4]. Продолжая изучение стероидного состава морской звезды *H. kurilensis*, мы выделили дополнительно восемь стероидных соединений, включая два новых стероидных гликозида, названных куриленсозидами I (I) и J (II), и шесть известных ранее гликозидов (III)–(VIII). Структуры новых соединений установили, в основном, с помощью ¹H-¹H-COSY-, HSQC-, HMBC- и DEPT-ЯМР-экспериментов. Новые соединения (I) и (II) имеют 2-O-метил-β-D-кислопиранозный остаток при C3 полигидроксилированного стероидного агликона. Куриленсозид I (I) является триозидом и содержит дополнительно дисахаридный фрагмент в боковой цепи агликона при C24. Куриленсозид J (II) относится к биозидам и содержит дополнительно α-L-арабинофуранозное звено также в боковой цепи агликона при C24.



РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из этанольного экстракта морской звезды *H. kuriensis* с помощью колоночной хроматографии на амберлитре XAD-2, силикагеле и флорисиле получили фракции высокоокисленных стероидных соединений. Применяя ВЭЖХ на полупрепартивной и аналитической колонках Диасфер-110-C18, из этих фракций выделили два новых гликозида (I) и (II) и шесть известных ранее соединений (III)–(VIII). Результаты хроматографического разделения стероидных фракций приведены в табл. 1. Известные гликозиды были идентифицированы сравнением их спектров ^1H - ^{13}C -ЯМР- и масс-спектров с соответствующими данными для этих веществ, опубликованными в литературе.

Масс-спектр HR-ESI (регистрация катионов) куриленсозида I (I) содержал пик псевдомолекулярного иона с m/z 929.4711 [$M + \text{Na}]^+$, что соответствует молекулярной формуле $C_{44}\text{H}_{74}\text{O}_{19}$. Из спектров ^1H - ^{13}C - и ДЕРТ-ЯМР следовало, что в гликозиде (I) имеются 44 атома углерода, включая углероды пяти метильных, восьми метиленовых, двадцати четырех метиновых групп, три четвертичных атома углерода, в том числе один оксигенированный, два протонированных олефиновых атома углерода и две метоксильные группы (табл. 2). В спектре ^1H -ЯМР соединения (I) присутствовали сигналы трех аномерных протонов (δ 4.45, 4.91 и 4.33 м.д.), связанные в спектре HSQC с тремя сигналами атомов углерода при δ 102.3, 109.0 и 105.3 м.д. соответственно.

Таблица 1. Стероидные гликозиды, выделенные из морской звезды *H. kurilensis*

| Соединение | Количество, мг | R_f^* | (+)-MALDI-TOF-масс-спектр [M + Na] ⁺ | Морская звезда, из которой впервые выделено соединение; ссылка |
|---|----------------|---------|--|--|
| Куриленсозид I (I) | 1.5 | 0.17 | 929** | |
| Куриленсозид J (II) | 3.2 | 0.39 | 753 | |
| Линкозид F (III) | 1.0 | 0.52 | 647 | <i>Linckia laevigata</i> [5] |
| Эхинастерозид А десульф. (IV) | 1.5 | 0.54 | 647 | <i>Henricia downeyae</i> [6] |
| Форбезид L (V) | 0.5 | 0.50 | 663** | <i>Asterias forbesi</i> [7] |
| Линкозид L1 (VI) | 1.0 | 0.54 | 637 | <i>Linckia laevigata</i> [8] |
| Гранулатозид А (VII) | 17.4 | 0.33 | 769 | <i>Choriaster granulatus</i> [9] |
| Левискулозид G (=Форбезид J) (VIII) | 1.0 | 0.46 | 783** | <i>Henricia leviuscula</i> [10], <i>Asterias forbesi</i> [7] |

* Определено в системе толуол–этанол (9 : 5); ** (+)-ESI-масс-спектр.

В масс-спектре присутствовали пики фрагментарных ионов: с m/z 783 [$(M + Na) - 146$]⁺, соответствующий потере терминального остатка *O*-метилпентозы, и с m/z 651 [$(M + Na) - 146 - 132$]⁺, соответствующий потере остатков *O*-метилпентозы и пентозы. Эти данные свидетельствовали о наличии в молекуле гликозида (**I**) трех пентозильных моносахаридных остатков и гептазамещенного холестанового агликона.

Сравнение химических сдвигов (ХС) атомов углерода, протонов и соответствующих констант спин–спинового взаимодействия (КССВ) в спектрах ¹Н- и ¹³С-ЯМР гликозида (**I**) и куриленсозида С из этой же морской звезды [3] показало, что оба соединения имеют $3\beta,4\beta,6\alpha,7\alpha,8,15\beta,24$ -гептагидрокси-5 α -холестановый агликон с 2-*O*-метил- β -*D*-ксилопиранозным остатком при С3 и 2-*O*-метил- β -*D*-ксилопиранозил-(1→5)- α -*L*-арабинофуранозным остатком при С24. Однако, в отличие от куриленсозида С, спектры ЯМР соединения (**I**) содержали сигналы двойной связи в боковой цепи агликона, а его молекулярная масса была, соответственно, на две единицы массы меньше. По данным спектров ¹³С- и DEPT-ЯМР, в боковой цепи гликозида (**I**) присутствовали три метильных группы (δ 20.8, 19.1 и 18.5 м.д.), три метиновых группы, одна из которых была связана с атомом кислорода (δ 40.9, 33.8 и 86.2 м.д.), и два атона углерода двойной связи (δ 140.6 и 128.3 м.д.). ¹Н-¹Н-COSY-, HSQC- и HMBC-ЯМР-эксперименты позволили определить сигналы всех протонов и атомов углерода стероидного ядра, боковой цепи агликона и трех моносахаридных остатков гликозида (**I**) (табл. 2). На основании полученных данных было установлено, что в гликозиде (**I**) имеется холестановая боковая цепь с 22(23)-двойной связью, гликозилированная по положению С24. Величина КССВ $J_{22,23}$ 15.3 Гц соответствовала *транс*-конфигурации 22(23)-двойной связи [11].

Места присоединения углеводных фрагментов в молекуле и наличие (1→5)-гликозидной связи между моносахаридными остатками в дисахаридной цепи гликозида (**I**) были подтверждены HMBC-корреляциями соответствующих аномерных протонов и атомов углерода: H1'(2-*O*-Me-Xyl)/C3, H1''(2-*O*-Me-Xyl)/C5''(Ara), H1'(Ara)/C24, а также наличием кросс-пика H24/C1''(Ara). По аналогии с куриленсозидом С, для асимметрического центра С24 была предложена *R*-конфигурация. Остатку арабинозы приписали *L*-конфигурацию, а остатку 2-*O*-метилксилозы – *D*-конфигурацию, поскольку ранее в стероидных гликозидах морских звезд встречались только такие формы моносахаридных остатков [1, 2]. На основании имеющихся данных, строение куриленсозида I определили как (22*E*,24*R*)-3-*O*-(2-*O*-метил- β -*D*-ксилопиранозил)-24-*O*-[2-*O*-метил- β -*D*-ксилопиранозил-(1→5)- α -*L*-арабинофуранозил]-5 α -холест-22-ен-3 $\beta,4\beta,6\alpha,7\alpha,8,15\beta,24$ -гептаол. Таким образом, было установлено, что гликозид (**I**) представляет собой Δ^{22} -аналог куриленсозида С [3].

Куриленсозид I (**I**) является четвертым представителем редкой структурной группы полигидроксилированных стероидных тригликозидов морских звезд, содержащих два углеводных фрагмента, один из которых – моносахаридный остаток – присоединен к С3 стероидного ядра, а другой – дисахаридный остаток – локализован у С24 боковой цепи агликона. Ранее были известны три подобных стероидных триозида – куриленсозиды А, В и С, также найденные в морской звезде *H. kurilensis* [3]. Обычно гликозиды полигидроксистероидов морских звезд являются монозидами или биозидами.

В масс-спектре HR-MALDI-TOF (регистрация катионов) куриленсозида J (**II**) присутствовал псевдомолекулярный пик с m/z 753.4359 [M + Na]⁺, соответствующий молекулярной формуле C₃₈H₆₆O₁₃. Данные спектров ¹Н- и ¹³С-ЯМР соединения (**II**) (табл. 2) близки соответствующим спектрам левис-

Таблица 2. Данные ЯМР-спектров куриленсозидов I (I) и J (II) (CD_3OD , δ , м.д.; J , Гц)*

| Номер атома | (I) | | | (II) | | |
|-------------|-----------------------------------|--|---------------------------------|--------------------------|--|---------------------------------------|
| | δ_{C}^{**} | δ_{H} | HMBC | δ_{C}^{**} | δ_{H} | HMBC |
| 1 | 39.7, CH_2 | 1.70 дт (13.4, 3.9); 0.99 м | | 39.4, CH_2 | 1.65 м; 1.00 м | |
| 2 | 24.8, CH_2 | 1.91 м; 1.62 м | | 25.4, CH_2 | 1.93 м; 1.68 м | |
| 3 | 81.2, CH | 3.59 м | | 80.8, CH | 3.59 м | |
| 4 | 66.5, CH | 4.41 шс | C10 | 74.5, CH | 4.23 шс | |
| 5 | 47.4, CH | 1.48 дд (2.2, 11.6) | C19 | 50.2, CH | 1.13 м | C10, C19 |
| 6 | 66.6, CH | 4.27 дд (2.8, 11.6) | C5 | 74.7, CH | 4.15 к (2.7) | |
| 7 | 76.7, CH | 3.91 д (3.1) | C5, C6, C9, C14 | 40.4, CH_2 | 2.13 м; 1.30 м | |
| 8 | 79.3, C | | | 31.8, CH | 1.99 м | |
| 9 | 51.2, CH | 1.10 дд (3.5, 13.0) | | 56.1, CH | 0.71 м | |
| 10 | 37.9, C | | | 36.8, C | | |
| 11 | 18.9, CH_2 | 1.82 м; 1.44 м | | 21.4, CH_2 | 1.46 м; 1.39 м | |
| 12 | 42.9, CH_2 | 1.94 м; 1.16 м | | 41.4, CH_2 | 1.96 м; 1.21 м | |
| 13 | 44.2, C | | | 44.8, C | | |
| 14 | 56.7, CH | 1.42 д (5.4) | C13, C17, C18 | 63.7, CH | 1.05 дд (9.2; 10.9) | |
| 15 | 71.2, CH | 4.51 м | C13 | 74.3, CH | 3.86 дт (3.3; 9.1) | |
| 16 | 43.5, CH_2 | 2.28 дт (15.0; 7.9); 1.39 м | | 41.9, CH_2 | 1.90 м; 1.74 м | |
| 17 | 57.8, CH | 1.05 м | | 55.0, CH | 1.40 м | |
| 18 | 16.6, CH_3 | 1.30 с | C12, C13, C14, C17 | 13.7, CH_3 | 0.74 с | C12, C13, C14, C17 C1, C5, C9, C10 |
| 19 | 16.9, CH_3 | 1.17 с | C1, C5, C9, C10 | 18.2, CH_3 | 1.33 с | |
| 20 | 40.9, CH | 2.21 м | | 36.8, CH | 1.38 м | |
| 21 | 20.8, CH_3 | 1.02 д (6.5) | C17, C20, C22 | 19.2, CH_3 | 0.93 д (6.2) | C17, C20, C22 |
| 22 | 140.6, CH | 5.42 дд (8.5, 15.3) | C20, C21, C24 | 33.0, CH_2 | 1.60 м; 1.00 м | |
| 23 | 128.3, CH | 5.34 дд (7.4, 15.3) | C20, C22, C24 | 28.7, CH_2 | 1.60 м; 1.30 м | |
| 24 | 86.2, CH | 3.63 т (6.4) | C1", C26, C27 | 84.8, CH | 3.32 м | |
| 25 | 33.8, CH | 1.76 м | | 31.8, CH | 1.83 м | |
| 26 | 19.1, CH_3 | 0.92 д (7.0) | C24, C25, C27 | 18.4, CH_3 | 0.90 д (6.8) | C24, C25, C27 C24, C25, C26 |
| 27 | 18.5, CH_3 | 0.86 д (7.0) | C24, C25, C26 | 18.3, CH_3 | 0.89 д (6.8) | |
| 2'-OMe-Xyl | | | | | | |
| 1' | 102.3, CH | 4.45 д (7.4) | C3 | 102.6, CH | 4.45 д (7.6) | C3 |
| 2' | 84.7, CH | 2.90 дд (7.6, 9.0) | C1', C3' | 84.7, CH | 2.90 дд (7.6, 9.0) | C1', C3', OMe |
| 3' | 77.7, CH | 3.34 т (9.0) | C2', C4' | 77.6, CH | 3.35 т (8.9) | C2', C4' |
| 4' | 71.3, CH | 3.48 м | | 71.2, CH | 3.47 м | |
| 5' | 66.8, CH_2 | 3.82 дд (5.4, 12.0); 3.15 м | C1', C3', C4'; C1', C4' | 66.8, CH_2 | 3.81 дд (5.4, 11.2); 3.16 дд (10.0, 11.5) | C1', C3', C4'; C1', C3', C4' |
| 2'-OMe Ara | 61.0 ^a , CH_3 | 3.61 c ^b | C2' | 61.0, CH_3 | 3.62 с | C2' |
| 1" | 109.0, CH | 4.91 д (2.1) | C24, C3", C4" | 109.4, CH | 4.91 д (1.8) | C24, C4" |
| 2" | 83.7, CH | 3.97 дд (2.1, 4.0) | | 83.9, CH | 3.96 дд (1.9, 4.1) | C3" |
| 3" | 78.9, CH | 3.90 дд (4.0, 6.6) | C2", C5" | 78.7, CH | 3.83 дд (4.2, 6.7) | C2", 4" |
| 4" | 83.4, CH | 4.03 м | C3" | 85.0, CH | 3.97 м | |
| 5" | 70.1, CH_2 | 3.92 дд (5.0, 11.7); 3.70 дд (3.7, 11.1) | C1", C3", C4"; C1", C3", C4" | 62.9, CH_2 | 3.73 дд (3.3, 12.0); 3.63 дд (4.9, 11.8) | C3"; C3", C4" |
| 2'-OMe-Xyl | | | | | | |
| 1''' | 105.3, CH | 4.33 д (7.4) | C5" | | | |
| 2''' | 84.7, CH | 2.88 дд (7.4, 9.0) | C1", C3"" | | | |
| 3''' | 77.2, CH | 3.32 т (9.5) | C2", C4"" | | | |
| 4''' | 71.3, CH | 3.48 м | | | | |
| 5''' | 66.8, CH_2 | 3.85 дд (5.4, 11.8); 3.17 дд (10.2, 11.6) | C1", C3", C4""; C1" | | | |
| 2'''-OMe | 61.1 ^a , CH_3 | 3.58 c ^b | C2" | | | |

* Отнесение сигналов сделано методами двумерной ЯМР-спектроскопии $^1\text{H}-^1\text{H}$ -COSY и HSQC.

** Мультиплетность сигналов определена с помощью DEPT-спектра.

^{a, b} Отнесение сигналов неоднозначное.

кулозида F из морской звезды *Henricia leviuscula* [10], что свидетельствовало о присутствии идентичного 3-*O*-замещенного 3 β ,4 β ,6 β ,15 α ,24-пентагидрокси-5 α -холестанового агликона с остатком α -*L*-арабинофуранозы при C24. Однако, в отличие от спектров левискулозида F, содержащего при C3 агликона остаток 2,4-ди-*O*-метил- β -*D*-ксилопиранозы, в спектрах ЯМР гликозида (II) наблюдались сигналы другого моносахаридного остатка, которые практически совпадали с соответствующими данными незамещенной 2-*O*-Ме- β -*D*-ксилопиранозы в спектрах ЯМР гликозида (I).

Значения ХС всех протонов и атомов углерода в гликозиде (II) были определены с помощью ^1H - ^1H -COSY-, HSQC- и HMBC-ЯМР-экспериментов (табл. 2). Присоединение остатков 2-*O*-метил- β -*D*-ксилопиранозы к C3 и α -*L*-арабинофуранозы к C24 агликона было подтверждено присутствием в HMBC-спектрах кросс-пиков аномерных протонов и атомов углерода: H1'(2-*O*-Ме-Xyl)/C3 и H1"(Ara)/C24. Для асимметрического центра C24 в гликозиде была предложена *S*-конфигурация на основании совпадения значений ХС протонов и атомов углерода в спектрах ЯМР соединения (II) и левискулозида F. Таким образом, структура куриленсозида J (III) была установлена как (24*S*)-3-*O*-(2-*O*-метил- β -*D*-ксилопиранозил)-24-*O*-(α -*L*-арабинофуранозил)-5 α -холестан-3 β ,4 β ,6 β ,15 α ,24-пентаол.

Молекула куриленсозида J содержит 3 β ,4 β ,6 β ,15 α -тетрагидроксистероидное ядро, редко встречающееся в полигидроксилированных стероидных соединениях морских звезд. Прежде этот структурный фрагмент был найден только в левискулозиде F [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ^1H - и ^{13}C -ЯМР регистрировали на спектрометрах Bruker DPX-300 (^1H – 300, ^{13}C – 75.5 МГц) и Bruker DRX-500 (^1H – 500, ^{13}C – 125.7 МГц, внутренний стандарт – CD₃OD, ^1H – 3.30, ^{13}C – 49.0 м.д.). Оптическое вращение измеряли на поляриметре Perkin Elmer 343 в MeOH. Масс-спектры MALDI-TOF получали на масс-спектрометре Biflex III (Bruker, Германия) с лазерной ионизацией/десорбцией (N₂-лазер, 337 нм), используя в качестве матрицы α -циано-4-гидроксикирличную кислоту. Масс-спектры ESI получали на масс-спектрометре Agilent 6510 Q-TOF (США). Образцы растворяли в MeOH (с 0.01 мг/мл). ВЭЖХ осуществляли на хроматографе Agilent 1100 Series с рефрактометрическим детектором. ТСХ выполняли на пластинках Sorbfil с закрепленным на фольге слоем силикагеля CTX-1A (5–17 мкм, Сорбполимер, Россия). Вещества обнаруживали конц. H₂SO₄ с последующим нагреванием пластинок при 110°C в течение 10 мин. Для препаративных разделений использовали колоночную хроматографию на амберлитре XAD-2 (20–80 меш,

Sigma, Chemical Co.), силикагеле КСК (50–160 мкм, Сорбполимер, Россия), флорисиле (100–200 меш, Aldrich, U.S. Sillica Co.).

Животные. Образцы морских звезд *H. kurilensis* были собраны в июле 2003 г. с помощью драги с глубины 100 м в Охотском море (Курильские острова, о-в Матуя) во время 29-й научной экспедиции на НИС “Академик Опарин”. Видовое определение морских звезд проводилось А.В. Смирновым (Зоологический институт РАН, Санкт-Петербург, Россия).

Выделение соединений (I)–(VIII). Измельченные морские звезды (770 г) экстрагировали дважды этанолом при комнатной температуре. Этанольный экстракт концентрировали в вакууме, растворяли в H₂O (1 л) и пропускали через колонку (7 × 20 см) с амберлитом XAD-2. Колонку промывали H₂O до отсутствия в элюате ионов Cl⁻, а затем этанолом. Этанольный элюат упаривали, полученную смолообразную суммарную фракцию стероидных соединений (3.4 г) последовательно хроматографировали на колонках с силикагелем (4 × 18 см) в системе CHCl₃–EtOH (ступенчатый градиент, 4 : 1 → 1 : 6) и флорисилом (2.5 × 15 см) в системе CHCl₃–EtOH (ступенчатый градиент, 4 : 1 → 1 : 2). Получили ряд фракций, содержащих, по данным ТСХ, полигидроксилированные стероидные соединения (R_f в пределах от 0.71 до 0.87 в системе BuOH–EtOH–H₂O (4 : 1 : 2)). Окончательную очистку веществ проводили методом ВЭЖХ на колонке Диасфер-110-C18 (10 мкм, 15 × 250 мм, 2.5 мл/мин) в системе EtOH–H₂O (65 : 35), а затем на колонке Диасфер-110-C18 (5 мкм, 4 × 250 мм, 0.5 мл/мин) в системе MeOH–H₂O–1 M NH₄OAc (80 : 19 : 1). Результаты хроматографического разделения стероидных фракций с выделением соединений (I)–(VIII) приведены в табл. 1.

Куриленсозид I, (22E,24R)-3-*O*-(2-*O*-метил- β -*D*-ксилопиранозил)-24-*O*-[2-*O*-метил- β -*D*-ксилопиранозил-(1→5)- α -*L*-арабинофуранозил]-5 α -холест-22-ен-3 β ,4 β ,6 β ,7 α ,8,15 β ,24-гентаол (I), аморфное соединение, $[\alpha]_D^{20}$ –14.4 (с 0.1, MeOH). (+)-HR-ESI-масс-спектр, m/z : 929.4711 [M + Na]⁺ (рассчитано для C₄₄H₇₄O₁₉Na, 929.4717). (+)-ESI-масс-спектр, m/z : 929 [M + Na]⁺, 783 [(M + Na) – 146]⁺, 651 [(M + Na) – 146 – 132]⁺, 633 [(M + Na) – 146 – 132 – H₂O]⁺, 319 [164 + 132 + Na]⁺. Спектры ^1H - и ^{13}C -ЯМР приведены в табл. 2.

Куриленсозид J, (24S)-3-*O*-(2-*O*-метил- β -*D*-ксилопиранозил)-24-*O*-(α -*L*-арабинофуранозил)-5 α -холестан-3 β ,4 β ,6 β ,15 α ,24-пентаол (II), аморфное соединение, $[\alpha]_D^{20}$ –27.6 (с 0.2, MeOH). (+)-HR-MALDI-TOF-масс-спектр, m/z : 753.4359 [M + Na]⁺ (рассчитано для C₃₈H₆₆O₁₃Na, 753.4401). Спектры ^1H - и ^{13}C -ЯМР приведены в табл. 2.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке программы “Молекулярная и клеточная биология” Президиума РАН, фонда РФФИ (грант № 08-04-00599-а) и гранта поддержки ведущих научных школ № 2813.2008.4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стоник В.А. // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 673–715.
2. Stonik V.A., Ivanchina N.V., Kicha A.A. // Nat. Prod. Comm. 2008. V. 3. P. 1587–1610.
3. Kicha A.A., Ivanchina N.V., Kalinovsky A.I., Dmitrenok P.S., Agafonova I.G., Stonik V.A. // J. Nat. Prod. 2008. V. 71. P. 793–798.
4. Kicha A.A., Ivanchina N.V., Kalinovsky A.I., Dmitrenok P.S., Stonik V.A. // Steroids. 2009. V. 74. P. 238–244.
5. Han C., Qi J., Ojika M. // Bioorgan. Med. Chem. 2006. V. 14. P. 4458–4465.
6. Palagiano E., Zollo F., Minale L., Iorizzi M., Bryan P., McClintock J., Hopkins T. // J. Nat. Prod. 1996. V. 59. P. 348–354.
7. Findlay J.A., He Z.-Q. // J. Nat. Prod. 1991. V. 54. P. 428–435.
8. Kicha A.A., Ivanchina N.V., Kalinovsky A.I., Dmitrenok P.S., Palyanova N.V., Pankova T.M., Starostina M.V., Gavagnin M., Stonik V.A. // Nat. Prod. Comm. 2007. V. 2. P. 41–46.
9. Pizza C., Minale L., Laurent D., Menou J.L. // Gazz. Chim. Ital. 1985. V. 115. P. 585–589.
10. D'Auria M.V., Fontana A., Minale L., Riccio R. // Gazz. Chim. Ital. 1990. V. 120. P. 155–162.
11. Minale L., Pizza C., Plomitallo A., Riccio R., Zollo F., Mellon F.A. // Gazz. Chim. Ital. 1984. V. 114. P. 151–158.

Two New Steroid Glycosides from the Far East Starfish *Hippasteria kurilensis*

A. A. Kicha^a, N. V. Ivanchina^a, A. I. Kalinovsky^a, P. S. Dmitrenok^a, and A. V. Smirnov^b

[#]Phone: (423) 231-11-68; fax: (423) 231-40-50; e-mail: kicha@piboc.dvo.ru

^aPacific Institute of Bioorganic Chemistry, Far East Division, Russian Academy of Sciences,
pr. 100-letiya Vladivostoka, 690022 Russia

^bZoological Institute, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia

Two new steroid glycosides were isolated from the Far East starfish *Hippasteria kurilensis* collected in the Sea of Okhotsk. They were characterized as (22E,24R)-3-O-(2-O-methyl- β -D-xylopyranosyl)-24-O-[2-O-methyl- β -D-xylopyranosyl-(1 → 5)- α -L-arabinofuranosyl]-5 α -cholest-22-ene-3 β ,4 β ,6 α ,7 α ,8,15 β ,24-heptaox (kurilensosid I) and (24S)-3-O-(2-O-methyl- β -D-xylopyranosyl)-24-O-(α -L-arabinofuranosyl)-5 α -cholestan-3 β ,4 β ,6 β ,15 α ,24-pentaol (kurilensosid J). In addition, the earlier known glycosides linkosides F and L1, levisculoside G, forbeside L, desulfated echinasteroside A, and granulatoside A were isolated and identified. The structures of the new compounds were established with the help of bidimensional NMR spectroscopy and mass spectrometry.

Key words: starfish, *Hippasteria kurilensis*, glycosides, polyhydroxysteroids, NMR spectra