



УДК 547.458.7

ПОЛИСАХАРИДЫ ВОДОРΟΣЛЕЙ

XX. ИЗУЧЕНИЕ ОДОНТАЛАНА — СУЛЬФАТИРОВАННОГО
ПОЛИСАХАРИДА ИЗ КРАСНОЙ ВОДОРΟΣЛИ
ODONTHALIA CORYMBIFERA (GMEL.) J. AG.

Усов А. И., Козлова Е. Г.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР, Москва

Углеводные цепи одонталана — сульфатированного полисахарида из красной водоросли *Odonthalia corymbifera* (Gmel.) J. Ag. — построены из остатков *D*-галактозы, 6-О-метил-*D*-галактозы, *L*-галактозы и 3,6-ангидро-*L*-галактозы, причем отношение содержания производных *D*-ряда к содержанию производных *L*-ряда практически равно единице. Молекулы полисахарида обладают «замаскированной» регулярной структурой; повторяющимися звеньями служат остатки агаробиозы или 6-О-метилагаробиозы. Сульфатные группы в одонталане занимают необычные для агароподобных полисахаридов положения при C₍₄₎ остатков *D*-галактозы или 6-О-метил-*D*-галактозы.

В одном из предыдущих сообщений [1] мы описали выделение из красной морской водоросли *Odonthalia corymbifera* сульфатированного галактана, названного одонталаном. Было найдено, что водные растворы этого полисахарида образуют гель, подобно растворам агара; однако в отличие от обычных препаратов агара в составе одонталана в качестве главного компонента была обнаружена 6-О-метил-*D*-галактоза. Данная работа посвящена более подробному исследованию структуры одонталана*.

Препарат одонталана, полученный по ранее описанной методике (полисахарид I), при полном кислотном гидролизе дает 6-О-метилгалактозу, галактозу и небольшие количества глюкозы и ксилозы. При осаждении полисахарида из водных растворов бромистым цетилтриметиламмонием (цетавлоном) вещества, образующие при гидролизе глюкозу и ксилозу, остаются в неосаждаемой фракции и являются, очевидно, примесями нейтральных полисахаридов (глюкана и ксилана). После перевода цетавлоновой соли в натриевую был получен очищенный одонталан (полисахарид II), в продуктах кислотного гидролиза которого методом ВХ обнаружены только 6-О-метилгалактоза и галактоза.

Кроме этих двух моносахаридов, одонталан содержит еще 3,6-ангидрогалактозу, для идентификации которой обычный прием — полный метанолиз с выделением диметилацетата 3,6-ангидрогалактозы — не пригоден, поскольку это производное не удается отделить от образующихся попутно метилгликозидов 6-О-метилгалактозы. Поэтому одонталан вначале подвергали частичному метанолизу в условиях, когда расщепляются только

* Часть работы была доложена на V Всесоюзной конференции по химии и биохимии углеводов, Тбилиси, 1972 г. [2].

гликозидные связи остатков 3,6-ангидрогалактозы и полностью удаляются сульфатные группы. По данным БХ, результатом такой обработки явилось образование двух дисахаридов, содержащих 3,6-ангидрогалактозу. Полученную смесь веществ гидролизовали в мягких условиях, когда расщепляются только ацетальные, но не гликозидные связи, и продукты гидролиза восстановили боргидридом калия. Затем был проведен полный кислотный гидролиз, приведший к образованию смеси галактозы, 6-О-метилгалактозы и 3,6-ангидродульцита. После разделения смеси препаративной БХ ее компоненты были идентифицированы по константам как 3,6-ангидро-*L*-дульцит, 6-О-метил-*D*-галактоза (получена в кристаллическом состоянии), а сиропообразная галактоза оказалась смесью *D*- и *L*-форм в соотношении 68,5 : 31,5 (по данным удельного вращения) или 6 : 4 (анализ с *D*-галактозодегидрогеназой).

Идентификация 3,6-ангидро-*L*-галактозы была проведена также с помощью другого метода — окислительного гидролиза, разработанного недавно для полисахаридов группы каррагинана [3]. Частичный гидролиз одонталана в присутствии брома и последующий жесткий гидролиз позво-

Состав одонталана (II)

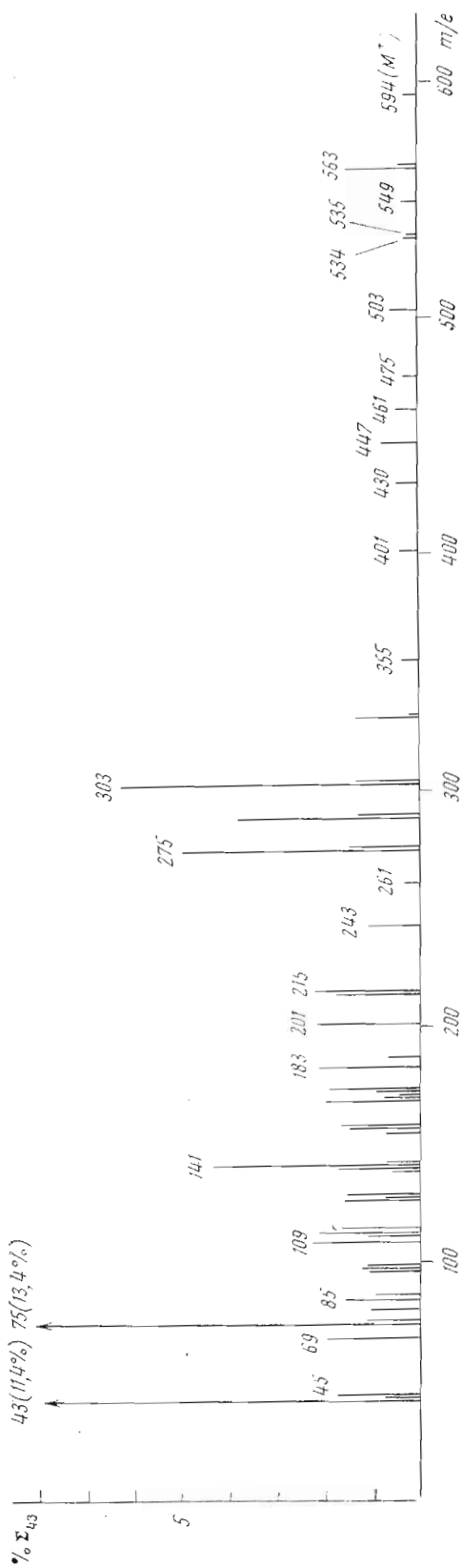
	Весовые %	Молярные %
<i>D</i> -Галактоза	6,2	5,6
6-О-Метил- <i>D</i> -галактоза	36,6	30,6
<i>L</i> -Галактоза	4,0	3,6
3,6-Ангидро- <i>L</i> -галактоза	33,4	34,0
SO ₃ Na	14,4	21,1

лили получить смесь моносахаридов и 3,6-ангидрогалактоновой кислоты; последняя была выделена с помощью ионообменной хроматографии и идентифицирована как *L*-изомер в виде кристаллического трис-*n*-нитробензоата ее метилового эфира.

Таким образом, в состав одонталана входят производные как *D*-, так и *L*-галактозы, причем количественные определения (см. таблицу) показывают, что сумма молярных долей производных *D*-изомера практически совпадает с суммой молярных долей *L*-изомера. Это позволяет в соответствии с классификацией Риса [4] отнести одонталан к группе агароподобных полисахаридов и предположить, что его молекулы обладают так называемой замаскированной регулярной структурой, для которой характерно строгое чередование остатков производных *D*- и *L*-галактозы.

Это предположение было подтверждено при более подробном изучении дисахаридов, образующихся при частичном метанолизе одонталана. Хроматографирование продуктов этой реакции на колонке с целлюлозой позволило разделить оба дисахарида, хотя и не освободило их полностью от моносахаридных примесей. Один из дисахаридов совпал по подвижности при БХ с заведомым образцом диметилацетата агаробиозы; второй, обладающий большей хроматографической подвижностью, давал при гидролизе 6-О-метилгалактозу и, по всей вероятности, представлял собой диметилацетат 6-О-метилагаробиозы. Это предположение было подтверждено метилированием обоих дисахаридов, в результате чего было получено одно и то же вещество — диметилацетат гекса-О-метилагаробиозы, идентифицированный по масс-спектру (ср. [5]) и продуктам полного метанолиза.

Далее оба дисахарида были превращены в полные ацетаты и очищены препаративной ТСХ на силикагеле. Хотя ацетилированные дисахарида не были получены в кристаллическом состоянии, величины их удельного вращения удовлетворительно совпадают с константами, описанными в литературе соответственно для ацетатов диметилацетата агаробиозы и 6-О-

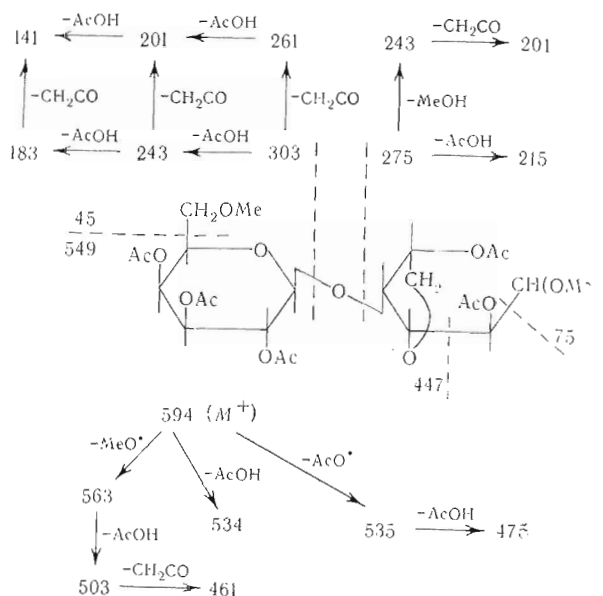


Масс-спектр диметилацетата пента-О-ацетил-6-О-метилагаробиозы

метилагаробиозы. Кроме того, производное агаробиозы имеет характерный масс-спектр, совпадающий с масс-спектром заведомого образца [6]; структура производного 6-О-метилагаробиозы также однозначно доказывается масс-спектром (см. схему и рисунок). В целом этот спектр, аналогичный масс-спектру производного агаробиозы, содержит пик молекулярного иона с m/e 594, а также пики ионов с m/e 549 ($M - 45$), 303 и 45 (CH_2OMe), свидетельствующие, что в анализируемом соединении по сравнению с ацетилированным диметилацетатом агаробиозы одна ацетильная группа заменена на метильную, которая занимает положение 6 в остатке галактозы.

Таким образом, молекулы одонталана построены в основном из повторяющихся фрагментов агаробиозы, но большая часть остатков *D*-галактозы в них имеет метильную группу в положении 6. По аналогии с другими агароподобными полисахаридами можно предполагать, что эти фрагменты связаны друг с другом связями $\alpha-1 \rightarrow 3$.

Как известно, сравнительно небольшие количества 6-О-метил-*D*-галактозы найдены в агарах из многих красных водорослей [7], но этот моносахарид обычно входит в состав нейтральной фракции агара — агарозы. В *Odontalia corymbifera* нейтральную агарозу обнаружить не удалось. Наиболее близким аналогом одонталана по структуре углеводных цепей является порфиран [8]. В порфиране сульфатные группы расположены у C_6 остатков *L*-галактозы и легко отщепляются под действием щелочи с образованием эквивалентного количества остатков 3,6-ангидро-*L*-галактозы. В отличие от порфирана одонталан не отщепляет сульфатных групп



при обработке щелочью даже в условиях более жестких, чем обычно применяемые для щелочного элиминирования сульфата [9]. Не меняется в результате щелочной обработки и содержание в одонталане остатков 3,6-ангидрогалактозы, а также ИК-спектр полисахарида. Если судить по ИК-спектру, в котором сульфатным группам в характеристической области 800—860 см⁻¹ соответствует единственная полоса поглощения при 855 см⁻¹, то в одонталане сульфатированы только аксиальные гидроксильные группы при C₍₄₎ остатков *D*-галактозы или 6-О-метил-*D*-галактозы [10]. Следовательно, одонталан представляет собой пример достаточно необычного сочетания углеводной цепи, построенной по типу агароподобных полисахаридов, и размещения сульфатных групп, характерного для κ -каррагинана.

Экспериментальная часть

БХ проводили нисходящим способом с применением хроматографической бумаги FN11 («Filtrak», ГДР) и систем растворителей *n*-бутанол — пиридин — вода, 6 : 4 : 3 (А), *n*-бутанол — уксусная кислота — вода, 4 : 1 : 1 (Б) и этилацетат — уксусная кислота — муравьиная кислота — метилэтилкетон — вода, 34 : 6 : 2 : 30 : 5 (В); зоны восстанавливающих сахаров обнаруживали кислым фталатом анилина, невосстанавливающих — AgNO₃ и КОН после периодатного окисления [11], производные 3,6-ангидрогалактозы *o*-аминофенолом — H₃PO₄ [12], альдоновые кислоты — анилином с ксилозой. Для анализа моносахаридного состава методом БХ 10 мг полисахарида нагревали с 1 мл 2 н. H₂SO₄ в течение 4 ч при 100°, нейтрализовали BaCO₃, фильтрат концентрировали и наносили на бумагу.

ТСХ проводили на пластинках с закрепленным слоем силикагеля КСК в системе растворителей CHCl₃ — ацетон (9 : 1); зоны обнаруживали конц. H₂SO₄.

ГЖХ проводили на приборе «Pye Argon Chromatograph», (Англия), колонка 1,2 м с 3% ECNSS-M на газхроме Q при 185°. Для количественного определения сахаров полисахарид гидролизovali 1 н. H₂SO₄ 8 ч при 100°, к гидролизату прибавляли в качестве внутреннего стандарта известное количество глюкозы, маннита или галактозы, после чего нейтрализовали, переводили в ацетаты полиолов и анализировали по известному методу [13].

Количество галактозы определяли по реакции с фенолом и конц. H_2SO_4 [14], *D*-галактозы — с *D*-галактозодегидрогеназой из *Pseudomonas saccharophila* [15], 3,6-ангидрогалактозы — по реакции с резорцином — HCl [15], сульфата — по методу Доджсона [17].

ИК-спектры получали на приборе UR-10 (ГДР) в таблетках KBr , масс-спектры — на масс-спектрометре CH-6 «Varian» MAT (США), оптическое вращение определяли на поляриметре «Perkin-Elmer» 141 (США).

Одонталан (I). Полисахарид получали из водорослей, собранных в районе пос. Каменка Приморского края в августе 1965 г. по методу, описанному ранее [1], исключая фильтрование через уголь, окись алюминия и катионит; выход 11,6% от веса водоросли, предварительно экстрагированной метанолом.

Осаждение одонталана цетавлоном. 200 мг полисахарида (I) растворяли при нагревании в 40 мл 4 н. $NaCl$, к горячему раствору приливали при перемешивании раствор 650 мг бромистого цетилтриметиламмония в 40 мл воды. Осадок отделяли, экстрагировали 40 мл 4 н. $NaCl$ при нагревании и снова отделяли центрифугированием (фракция 1). Маточный раствор после первого осаждения разбавляли равным объемом воды, выпавший осадок отделяли и растворяли в 4 н. $NaCl$; маточный раствор снова разбавляли водой, осадок растворяли в 4 н. $NaCl$. Далее из всех солевых растворов полисахариды осаждали спиртом, осадки растворяли в воде, диализовали и лиофилизовали, получали фракции 2 (6 мг), 3 (4 мг), 4 (6 мг) и 5 (5 мг) (в порядке увеличения растворимости цетавлоновых солей). Фракцию 1 многократно встряхивали с насыщенным спиртовым раствором ацетата натрия, растворяли в воде, диализовали и лиофилизовали, получали полисахарид (II) (Na -соль), выход 120 мг, $[\alpha]_D^{20} - 50^\circ$ (с 0,2; вода), состав которого приведен в таблице; ИК-спектр: 855 и 1260 cm^{-1} (сульфат). При гидролизе полисахарида (II), а также фракций 2—4, по данным БХ, образуются галактоза и 6-О-метилгалактоза со следами ксилозы, но фракция 5 дает при гидролизе главным образом ксилозу с примесью глюкозы и маннозы.

Действие щелочи на одонталан. К раствору 1 г полисахарида (I) в 200 мл воды прибавляли 1 г $NaBH_4$, через 16 ч прибавляли еще 1 г $NaBH_4$ и 8 г $NaOH$, нагревали 3 ч при 80° , охлаждали, осторожно нейтрализовали CH_3COOH , диализовали и лиофилизовали, получали модифицированный щелочью одонталан, выход 700 мг, $[\alpha]_D^{20} - 57^\circ$ (с 0,2; вода), SO_3Na 14,3%, 3,6-ангидрогалактоза 34,3%, ИК-спектр не отличается от ИК-спектров полисахаридов (I) и (II). Повторная обработка полисахарида щелочью удвоенной концентрации также не приводила к изменению содержания в нем сульфата и 3,6-ангидрогалактозы.

Окислительный гидролиз одонталана. К 1,3 г (I) приливали 100 мл 0,5 н. H_2SO_4 и 5 мл Br_2 . Смесь нагревали на водяной бане при 60° , изредка перемешивая, 24 ч, затем продували воздух до полного удаления Br_2 , приливали 4,2 мл конц. H_2SO_4 и нагревали 16 ч при 100° . После охлаждения раствор нейтрализовали $CaCO_3$, к смеси прибавляли свежесажженный Ag_2CO_3 (из 30 г $AgNO_3$) и оставляли, изредка взбалтывая, на 48 ч. Осадок отделяли центрифугированием, раствор обрабатывали 30 мл катионита КУ-2 (H^+) и наносили на колонку с 200 мл ДЕАЕ-сефадекса А-50 ($HCOO^-$). Колонку промывали 1 л воды (при этом полностью вымываются галактоза и 6-О-метилгалактоза), а затем 2 л 2% $HCOOH$. Кислый элюат упаривали в вакууме, отгоняя $HCOOH$ с водой; остаток (710 мг), по данным БХ (система В), содержал единственную зону с R_f 0,65, обнаруживаемую реагентом на кислоты и совпадающую по подвижности с известным образцом 3,6-ангидро-*L*-галактоновой кислоты, однако реагентом на невозстанавливающие сахара обнаруживались примеси веществ с R_f 0,45; 0,60 и 0,71. Смесь разделяли хроматографически на колонке 3×40 см с целлюлозой в системе В, получали 320 мг хроматографически однородной 3,6-ангидро-*L*-галактоновой кислоты, 100 мг которой переводили в метиловый эфир и да-

лее в его трис-*n*-нитробензоат по известному методу [3]; т. пл. 186—188° (из ацетона — этанола), $[\alpha]_D^{20} + 13,8^\circ$ (*c* 2,44; ацетон). Данные работы [3] для *D*-изомера: т. пл. 187—191,5° (из ацетона — этанола), $[\alpha]_D - 14^\circ$ (*c* 2,2; ацетон).

Частичный метанолиз одонталана. 3,5 г полисахарида I и 50 мл 0,5%-ного раствора HCl в абс. метаноле кипятили 2 ч, нейтрализовали PbCO_3 , фильтровали и осадок тщательно промывали метанолом. Объединенный раствор упаривали, остаток растворяли в 30 мл 0,2 н. $\text{Ba}(\text{OH})_2$, нагревали 2 ч при 60°, нейтрализовали CO_2 , фильтрат обрабатывали порциями по 50 мл амберлита IRA-400 (HCO_3^-) и КУ-2 (H^+), после чего упаривали досуха. Остаток (2,7 г), по данным БХ в системе А, содержал три вещества с R_f 0,49 (III), 0,58 (IV) и 0,75, окрашиваемые *o*-аминофенольным реагентом, причем первое из них совпадало по подвижности с заведомым образцом диметилацетата агаробиозы, а последнее — с образцом диметилацетата 3,6-ангидрогалактозы. Полученную смесь веществ растворяли в 200 мл 0,02 н. H_2SO_4 , нагревали 3 ч при 100°, нейтрализовали BaCO_3 , фильтровали, прибавляли 0,5 г KBH_4 , через 24 ч обрабатывали избытком КУ-2 (H^+) и упаривали, удаляя H_3BO_3 отгонкой с метанолом. Остаток (2,01 г) нагревали 5 ч при 100° с 200 мл 2 н. H_2SO_4 , нейтрализовали BaCO_3 , фильтровали и раствор упаривали досуха. В остатке, по данным БХ в системе А, содержались три вещества с R_f 0,24; 0,39 и 0,57, совпадающие по подвижности соответственно с галактозой, 6-*O*-метилгалактозой и 3,6-ангидродульцитом. Смесь разделяли на колонке 3 × 40 см с целлюлозой в системе растворителей *n*-бутанол — вода (86 : 14), смешанные фракции дополнительно очищали препаративной БХ в системе А, получали 3,6-ангидро-*L*-дульцит, сироп, $[\alpha]_D^{20} - 14,5^\circ$ (*c* 2,2; вода), данные работы [18]: $[\alpha]_D^{20} - 18^\circ$ (*c* 1,66, вода); 6-*O*-метил-*D*-галактозу, т. пл. 115—116° (из спирта), $[\alpha]_D^{20} + 73,5^\circ$ (*c* 1,5; равновесие, вода), данные работы [19]: т. пл. 128°, $[\alpha]_{578}^{22} + 77^\circ$ (равновесие, вода); галактозу, сироп, $[\alpha]^{20} + 29,8^\circ$ (*c* 1,86, вода). Поскольку *D*-галактоза имеет $[\alpha]_D + 80^\circ$, полученный образец содержит 68,5% *D*- и 31,5% *L*-изомера; по данным определения с *D*-галактозодегидрогеназой, содержание *D*-изомера 60%.

Выделение и идентификация дисахаридов (III) и (IV). 3,7 г полисахарида (I) подвергали частичному метанолизу, как описано выше, и образующуюся смесь веществ хроматографировали на колонке 3 × 40 см с целлюлозой в системе растворителей *n*-бутанол — вода (86 : 14), собирая фракции по 15 мл. По данным БХ, фракции 13—16 содержали диметилацеталь 3,6-ангидрогалактозы, фракции 17—23 — вещество (IV), фракции 24—33 — смесь соединений (III) и (IV), фракции 34—83 — соединение (III). Кроме того, при концентрировании фракции 15 был получен в кристаллическом состоянии 6-*O*-метил- α -метил-*D*-галактопиранозид, т. пл. 136—138° (из этилацетата), $[\alpha]_D^{20} + 181,5^\circ$ (*c* 1,02; вода); данные работы [20]: т. пл. 138° (из метанола), $[\alpha]_D^{23} + 165^\circ$ (*c* 1; вода); из фракций 26—33 получен α -метил-*D*-галактопиранозид, т. пл. 108—110° (моногидрат).

По 100 мг соединений (III) или (IV) метилировали MeI в диметилсульфоксиде по методу Хакомори [21], реакционную смесь выливали в воду, экстрагировали CHCl_3 и продукт реакции выделяли из экстракта препаративной ТСХ; получали диметилацеталь гекса-*O*-метилагаробиозы, $[\alpha]_D^{20} - 32^\circ$ (*c* 0,9; CHCl_3) из (III) и -34° (*c* 1,24; CHCl_3) из (IV); вещества идентичны по подвижности при ТСХ, по ГЖХ продуктов их полного метанолиза (кипячение в 3%-ном растворе HCl в метаноле в течение 8 ч, такую же хроматограмму дают продукты полного метанолиза заведомого образца диметилацетата гекса-*O*-метилкаррабиозы [22]) и по масс-спектрам: *m/e* 454 (M^+), 422 ($M - \text{MeOH}$), 391 ($M - \text{MeO} - \text{MeOH}$), 359 (391— MeOH), 335 [$M - \text{CHOMeCH}(\text{OMe})_2$], 305, 279, 219 (тетра-*O*-метилгалактозил), 187 (219— MeOH), 155 (187— MeOH), 111, 101, 88, 75 [$\text{CH}(\text{OMe})_2$], 45 (CH_2OMe).

100 мг (III) и (IV) ацетилировали уксусным ангидридом в пиридине 48 ч при 20°, продукты реакции выделяли препаративной ТСХ, получали

соответственно диметилацеталь гекса-О-ацетилагаробиозы, $[\alpha]^{20} - 5,8^\circ$ (с 1; CHCl_3), $-13,2^\circ$ (с 1; бензол), идентичный заведомому образцу [6] по масс-спектру; данные работы [23]: $[\alpha]_D^{10} - 5,76^\circ$ (с 1,22; CHCl_3); $-12,5^\circ$ (с 1,2; бензол) и диметилацеталь пента-О-ацетил-6-О-метилагааробиозы, $[\alpha]_D^{20} - 11,2^\circ$ (с 2; CHCl_3); $-22,7^\circ$ (с 2; бензол); данные работы [7]: $[\alpha]_D^{10} - 28,8^\circ$ (бензол); масс-спектр вещества приведен на рисунке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Усов А. И., Кочетков Н. К. (1968) Ж. общ. химии, 38, 234—238.
2. Усов А. И., Козлова Е. Г. (1972) Тезисы докладов V Всесоюзной конференции по химии и биохимии углеводов, стр. 149, «Наука», М.
3. Anderson N. S., Dolan T. C. S., Rees D. A. (1968) J. Chem. Soc. (C), 596—601; (1973) J. Chem. Soc. Perkin Trans., I, 2173—2176.
4. Anderson N. S., Dolan T. C. S., Rees D. A. (1965) Nature, 205, 1060—1062.
5. Chizhov O. S., Zolotarev B. M., Usov A. I., Rechter M. A., Kochetkov N. K. (1971) Carbohydr. Res., 16, 29—38.
6. Усов А. И., Иванова Е. Г. (1975) Биоорган. химия, 1, 665—671.
7. Araki C. (1966) Proc. 5th Int. Seaweed Symp., p. 3—17, Oxford.
8. Anderson N. S., Rees D. A. (1965). J. Chem. Soc., 5880—5887.
9. Rees D. A. (1961) J. Chem. Soc., 5168—5171.
10. Anderson N. S., Dolan T. C. S., Penman A., Rees D. A., Mueller G. P., Stancioff D. J., Stanley N. F. (1968) J. Chem. Soc. (C), 602—606.
11. Усов А. И., Рехтер М. А. (1969) Ж. общ. химии, 39, 912—913.
12. Hirase S., Araki C., Nakanishi S. (1953) Bull. Chem. Soc. Jap., 26, 183—184.
13. Stoneker J. H. (1972) Methods Carbohydr. Chem., 6, 20—24.
14. Dubois M., Gilles K. A., Hamilton J. K., Rebers P. A., Smith F. (1956) Anal. Chem., 28, 350—356.
15. Wallenfels K., Kurz G. (1962) Biochem. Z., 335, 559—572.
16. Yaphe W., Arsenaull G. P. (1965) Anal. Biochem., 13, 143—148.
17. Dodgson K. S. (1961) Biochem. J., 78, 312—319; Dodgson K. S., Price R. G. (1962) Biochem. J., 84, 106—110.
18. Ness R. K., Fletcher H. G., Hudson C. S. (1951) J. Amer. Chem. Soc., 73, 3742—3744.
19. Freudenberg K., Smeykal K. (1926) Ber., 59, 100—107.
20. Cadotte J. E., Dutton G. G. S., Goldstein I. J., Lewis B. A., Smith F., Van Cleave J. W. (1957) J. Amer. Chem. Soc., 79, 691—695.
21. Nakomori S. (1964) J. Biochem., 55, 205—208.
22. Усов А. И., Рехтер М. А., Кочетков Н. К. (1970) Ж. общ. химии, 40, 2732—2737.
23. Araki C., Hirase S. (1954) Bull. Chem. Soc. Jap., 27, 109—112.

Поступила в редакцию *
21.I.1975

POLYSACCHARIDES OF ALGAE. XX. STUDIES ON ODONTHALAN, A SULFATED POLYSACCHARIDE FROM THE RED ALGA *ODONTHALIA CORYMBIFERA* (GMEL.) J. AG.

USOV A. I., KOZLOVA E. G.

*N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry,
Academy of Sciences of the USSR, Moscow*

Odonthalan, a sulfated polysaccharide extracted from the red seaweed *Odonthalia corymbifera* (Gmel.) J. Ag., was shown to contain D-galactose, 6-O-methyl-D-galactose, L-galactose, 3,6-anhydro-L-galactose and sulfate with equal molar proportions of D- and L-galactose derivatives. The polysaccharide molecules have a «masked repeating structure», agarobiose or 6-O-methylagarobiose residues being the repeating units. The sulfate groups are linked to C₄ of D-galactose and 6-O-methyl-D-galactose residues; this position of sulfate is unusual for agar-like polysaccharides.

* Статья из портфеля редакции «Журнал общей химии»; дата поступления — 20.XI.1974 г.