



УДК 547.925;593.93

СТЕРОИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ИЗ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОЙ МОРСКОЙ ЗВЕЗДЫ *Diplopteraster multipes*

© 2002 г. Э. В. Левина, П. В. Андриященко,
А. И. Калиновский, П. С. Дмитренко, В. А. Стоник[#]

Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН,
690022, Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159

Поступила в редакцию 20.07.2001 г. Принята к печати 16.12.2001 г.

Из дальневосточной морской звезды *Diplopteraster multipes* выделены и охарактеризованы следующие стероидные соединения: натриевая соль (20*R*)-3 α ,4 β -дигидроксихолест-5-ен-21-илсульфата и динатриевые соли (20*R*)-4 β -гидроксихолест-5-ен-3 α ,21-диилдисульфата, (20*R*)-24-метилхолест-5,24(28)-диен-3 α ,21-диилдисульфата, (20*R*)-24-метил-5 α -холест-24(28)-ен-3 α ,21-диилдисульфата, (20*R*)-холест-5-ен-3 α ,21-диилдисульфата, (20*R*)-5 α -холестан-3 α ,21-диилдисульфата и (20*R*)-3 α -гидроксихолест-5-ен-2 β ,21-диилдисульфата. Выделенные соединения существенно отличаются по структуре от сульфатированных полигидроксистероидов других видов морских звезд. В то же время они являются типичными вторичными метаболитами офиур (змеихвосток) и имеют структурные особенности, характерные для “офиурных стероидов”, а именно 3 α -гидрокси- (или 3 α -сульфоокси-) и 21-сульфоокси-группы. Полученные данные подтверждают мнение некоторых таксономистов о более тесной филогенетической близости класса Asteroidea (морские звезды) к классу Ophiuroidea (офиуры), чем к другим классам, принадлежащим к типу Echinodermata (иглокожие).

Ключевые слова: морская звезда; офиура; полигидроксистероиды; Pterasteridae; *Diplopteraster multipes*; спектры ЯМР, MALDI-TOF-масс-спектры.

ВВЕДЕНИЕ

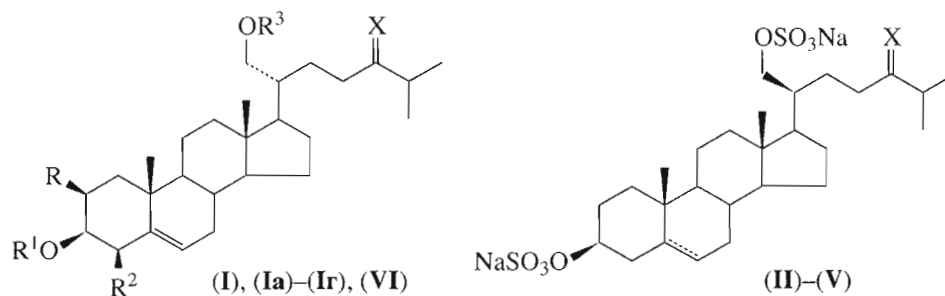
Морские звезды и офиуры обычно содержат полигидроксистероиды; в морских звездах это главным образом пента-, гекса- или октагидроксисоединения, которые иногда моносульфатированы, а в офиурах – полисульфатированные диолы или триолы, содержащие сульфооксигруппы в положениях 3 α - и 21. Недавно мы неожиданно обнаружили сульфатированные полиоксистероиды “офиурного типа” в двух видах морских звезд, принадлежащих к древнему семейству Pterasteridae [1]. Продолжая поиск подобных соединений в морских звездах, мы изучили стероиды из дальневосточной морской звезды *Diplopteraster multipes* (отряд Velatida, семейство Pterasteridae). В настоящей работе мы сообщаем о выделении семи соединений (Iб), (I)–(VI), одно из которых (I) оказалось новым вариантом сульфатированного стероидного спирта, а остальные (Iб)–(VI) – известными сульфатированными полиолами, выделенными ранее Д’Ауриа и др. из офиур [2] и нами – из других видов морских звезд семейства Pterasteridae [1, 3].

[#] Автор для переписки (факс: (4232) 31-40-50; эл. почта: piboc@stl.ru).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полиоксистероиды (Iб) и (I)–(VI) были выделены из этанольного экстракта морских звезд многократной колоночной хроматографией на амберлите XAD-2, сефадексе LH-60, флоризиле и силикагеле с последующей ВЭЖХ на колонках с обращенно-фазовым сорбентом Zorbax ODS и Силасорб С₁₈. Структурная идентификация всех выделенных соединений выполнена спектральными методами (ЯМР, MALDI-TOF-MS) (табл. 1 и 2), а противоионы обнаружены атомно-абсорбционным анализом.

В MALDI-TOF(–)-масс-спектре стероида (I) наблюдается пик псевдомолекулярного иона с m/z 497 [$M - Na$]⁻, а в спектре с регистрацией положительно заряженных ионов – пик с m/z 543 [$M + Na$]⁺, что вместе с данными ЯМР указывает на наличие одной сульфатной группы в тригидроксихолестеновой молекуле и предполагает молекулярную формулу C₂₇H₄₅O₃(SO₃Na) для стероида (I). В спектре ¹H-ЯМР (C₅D₅N) (табл. 1) имеется сигнал при δ 5.81 (уш.д, J 3.5 Гц, H-6), указывающий на наличие 5(6)-двойной связи, что подтверждается сигналами при 127.0 м.д. (C-6) и 143.7 мд (C-5) в спектре ¹³C-ЯМР (C₅D₅N) (табл. 2). Протоны метильных групп в положениях 26 и 27 дают дублетный сигнал при δ 0.88 м.д. (J 6.7 Гц). 21-Сульфооксифрагмент в боковой цепи стероида (I), харак-



- (I) $R = R^1 = H, R^2 = OH, R^3 = SO_3Na, X = H_2$
 (Ia) $R = R^1 = R^3 = H, R^2 = OH, X = H_2$
 (Iб) $R = H, R^1 = R^3 = SO_3Na, R^2 = OH, X = H_2$
 (Iв) $R = H, R^1 = R^3 = Ac, R^2 = OAc, X = H_2$
 (Iг) $R = H, R^1 = R^3 = SO_3Na, R^2 = OH, X = CH_2$
 (VI) $R = OSO_3Na, R^1 = R^2 = H, R^3 = SO_3Na, X = H_2$

- (II) $\Delta^{5(6)}, X = CH_2$
 (III) 5,6-дигидро, $X = CH_2$
 (IV) $\Delta^{5(6)}, X = H_2$
 (V) 5,6-дигидро, $X = H_2$

Схема.

терный для стероидов из офиур [2], проявляется сигналами соответствующей метиленовой группы при δ_H 4.45 (дд, J 10.5 и 6.5 Гц, H-21) и 4.76 (дд, J 10.5 и 4.0 Гц, H-21), а также при δ_C 67.7 м.д. Протоны двух дополнительных СН–О-групп резонируют в спектре 1H -ЯМР в виде квартета при δ 4.57 м.д. (J 2.5 Гц, H-3) и уширенного дублета при 4.61 м.д. (J 2.5 Гц, H-4), а в спектре ^{13}C -ЯМР – в виде сигналов при 70.8 (C-3) и 78.7 м.д. (C-4).

Положение СН–О-групп установили с помощью экспериментов H^1 - H^1 -COSY и 1D-ЯЭО и сравнением спектров ЯМР со спектрами известных ранее полиоксистероидов. Из данных H^1 - H^1 -COSY-спектра следовало, что метиновые протоны при кисло-

родных функциях, расположенных в полициклической части молекулы, находятся у соседних атомов углерода. У протонов CH_2 -О-группы (δ_H 4.45 и 4.76 м.д.) выявлено спин-спиновое взаимодействие с соседним протоном H-20. При облучении олефинового протона при δ 5.81 м.д. (H-6) был зарегистрирован только сигнал ЯЭО протона при 4.61 м.д. (H-4), что вместе с величинами КССВ (см. табл. 1) указывало на наличие Δ^5 -3 α ,4 β -дигидроксифрагмента в стероиде (I). Полученные данные, а также совпадение химических сдвигов C-1–C-16, C-18 и C-19 в полициклической части молекулы (I) и стероидного триола (Ia), полученного нами при сольволитическом десульфатировании известного (20R)-4 β -гидроксихолест-5-ен-3 α ,21-диилдисульфата (Iб) из *Ophiura sarsi* [4], подтвердили 3 α ,4 β -положение гидроксильных групп в соединении (I). С другой стороны, сравнение спектров ^{13}C -ЯМР (CD_3OD) соединений (I) и (Iб) показало, что атомы C-17–C-27 имеют в этих спектрах одинаковые химические сдвиги.

Сольволитическое десульфатирование стероида (I) привело к тому же самому триолу (Ia). При его ацелировании образовался триацетат (Iв), совпадавший по спектральным характеристикам с известным (20R)-холест-5-ен-3 α ,4 β ,21-триилтриацетатом [4]. Следовательно, стероид (I) – это натриевая соль (20R)-3 α ,4 β -дигидроксихолест-5-ен-21-илсульфата. 20R-Конфигурация была приписана центру C-20 на основании величины химического сдвига и формы сигнала 21- CH_2 в спектре триола (Ia) (3.72 м.д., м.) [5]. Ранее стероид (I) известен не был.

Резонансные сигналы H-3 и 21- CH_2 в спектре 1H -ЯМР (CD_3OD) стероида (II) совпадали с такими для (20R)-24-метилхолеста-5,24(28)-диен-3 α ,21-диилдисульфата, впервые найденного ита-

Таблица 1. Данные спектров 1H -ЯМР соединений (I) и (II) (250 МГц)

Протон	δ , м.д. (J , Гц)	
	(I) (C_5D_5N)	(II) (CD_3OD)
H3	4.57 (кв, J 2.5)	4.62 (м, $W_{1/2}$ 8)
H4	4.61 (уш. д, J 2.5)	
H6	5.81 (уш. д, J 3.5)	5.38 (шд, J 5.5)
C18- H_3	0.73 (с)	0.79 (с)
C19- H_3	1.57 (с)	1.06 (с)
H20	1.87 (м)	
H21	4.45 (дд, J 10.5 и 6.5)	3.99 (дд, J 10.0 и 6.5)
H21'	4.76 (дд, J 10.5 и 4.0)	4.22 (дд, J 10.0 и 3.7)
H25	1.48 (м)	2.02 (м)
C26- H_3	0.88 (д, J 6.7)	1.07 (д, 6.5)
C27- H_3	0.88 (д, J 6.7)	1.07 (д, 6.4)
C28- H_2		4.69 (шд), 4.74 (уш. д)

льянскими авторами в офиуре *Ophioderma longicaudum* [6]. Поскольку это соединение из офиуры было охарактеризовано только отдельными сигналами в спектре ^1H -ЯМР, а в основном изучались характеристики его десульфатированного производного, мы провели более детальное изучение ЯМР-спектров стероида (II) и сравнили их со спектрами родственных соединений, в частности, (20*R*)-холест-5-ен-3 α ,21-диилдисульфата (IV) из *O. longicaudum* [5]. При этом обнаружили хорошее совпадение химических сдвигов атомов углерода в полициклических частях молекул. Сравнение спектральных характеристик стероида (II) и (20*R*)-4 β -гидрокси-24-метилхолеста-5,24(28)-диен-3 α ,21-диилдисульфата (Iг), ранее выделенного из офиуры *Ophiotrix fragilis* [2] и позднее нами из морской звезды *Pteraster tessellatus* [3], показало совпадение сигналов протонов и атомов углерода в боковых цепях этих двух стероидов. В MALDI-TOF(-)-масс-спектре соединения (II) наблюдается пик псевдомолекулярного иона с m/z 595 $[M - \text{Na}]^-$ (100%). На основании всех полученных данных сульфату (II), имеющему молекулярную формулу $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_2(\text{SO}_3\text{Na})_2$ приписано строение динатриевой соли (20*R*)-24-метилхолеста-5,24(28)-диен-3 α ,21-диилдисульфата. Конфигурацию хирального центра С-20 установили таким же образом, как и для стероида (I).

Из суммарной стероидной фракции мы выделили соединение (Iб) и идентифицировали его непосредственным сравнением с известным соединением, динатриевой солью (20*R*)-4 β -гидроксихолест-5-ен-3 α ,21-диилсульфата, широко распространенной в разных видах офиур [2], по константам (т.пл., $[\alpha]_D^{20}$) и спектральным характеристикам.

Сравнение спектральных характеристик выделенных стероидов (II) и (III) показало совпадение для них резонансных сигналов протонов и углеродных атомов боковой цепи и различие в полициклической части молекулы: в спектрах соединения (III) отсутствует сигнал тризамещенной двойной связи в ядре. При сравнении спектральных данных (III) и (20*R*)-5 α -холестан-3 α ,21-диилдисульфата из офиуры *O. sarsi* [7] мы обнаружили полное совпадение сигналов протонов и углеродных атомов циклической части молекулы. В MALDI-TOF(-)-масс-спектре наблюдается пик псевдомолекулярного иона с m/z 597 $[M - \text{Na}]^-$ (100%), подтверждающий для стероида (III) строение (20*R*)-24-метил-5 α -холест-24(28)-ен-3 α ,21-диилдисульфата. Конфигурацию хирального центра С-20 установили таким же образом, как для стероида (I). В литературе это соединение упоминается [2] как выделенное из офиуры, но никаких его характеристик авторы не приводят.

По спектрам ЯМР стероиды (IV)–(V) идентичны динатриевым солям (20*R*)-холест-5-ен- и (20*R*)-5 α -холестан-3 α ,21-диилдисульфата, выделенным

Таблица 2. Данные спектров ^{13}C -ЯМР соединений (I) и (II) (δ , м.д., CD_3OD)

Атом	(I) ^a	(II)	(I)	Атом	(I) ^a	(II)	(I)
C1	32.9	33.0	33.2	C18	12.1	12.5	12.5
C2	25.17	27.7	24.9	C19	21.4	19.4	21.5
C3	70.8	76.8	71.1	C20	40.3	40.8	41.3
C4	78.7	37.9	79.0	C21	67.7	69.5	69.3
C5	143.7	139.6	142.6	C22	30.14	31.7	30.9
C6	127.0	123.1	129.8	C23	24.2	30.7	24.5
C7	32.1	33.1	33.2	C24	39.6	158.1	40.7
C8	32.3	30.7	33.2	C25	29.7	34.8	29.1
C9	50.4	51.9	51.6	C26	22.5	22.3	23.0
C10	36.9	38.2	37.5	C27	22.7	22.5	23.2
C11	20.4	21.8	21.4	C28		106.9	
C12	39.1	40.3	40.2				
C13	42.2	43.3	43.3				
C14	56.8	58.1	58.2				
C15	24.2	25.1	25.2				
C16	27.8	29.1	28.6				
C17	50.7	51.5	51.8				

^a Спектр снят в $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$.

нами ранее из офиур *O. sarsi* и *Stegophiura brachiactis* [7]. Строение стероида (VI) определено по совпадению его спектров со спектрами динатриевой соли (20*R*)-3 α -гидроксихолест-5-ен-2 β ,21-диилдисульфата, ранее выделенного из двух видов звезд семейства Pterasteridae [1].

В целом, нами показано, что фракции стероидных сульфатов “офиурного типа”, обнаруженные в трех видах морских звезд семейства Pterasteridae, представляют собой близкие по качественному составу смеси, значительно отличающиеся друг от друга соотношением компонентов. Так, главными компонентами стероидной смеси *Pteraster tessellatus* являются сульфатированные триолы и тетраолы, основное соединение – это стероид (Iб) (0.015% от сухого веса этанольного экстракта). В *Pteraster* sp. стероидная смесь состоит из сульфатированных триолов с преобладанием соединения (VI) (0.008%). При этом в экстрактах из обоих видов присутствуют в качестве минорных компонентов сульфаты диолов (IV) и (V). Стероидная фракция из *D. multipes* состоит в основном из сульфатированных диолов (II)–(IV) [(0.012% соединения (IV)], а сульфаты триолов (I), (Iб) и (VI) содержатся в еще меньших количествах.

Поскольку в изученных нами морских звездах сем. Pterasteridae присутствуют многие структурные варианты “офиурных стероидов”, можно предполагать, что в морских звездах этого семейства эволюция полигидроксистероидных сульфатов

проходила теми же путями, что и в офиурах [8]. Найденные нами в *D. multipes* соединения (**16**), (**I**)–(**VI**) являются типичными вторичными метаболитами офиур (змеихвосток) и имеют структурные особенности, характерные для “офиурных стероидов”, а именно 3 α -гидроксиды (или 3 α -сульфооксиды) и 21-сульфоокси-группы. Таким образом, уже в трех видах морских звезд обнаружены стероиды, являющиеся таксономическими маркерами класса *Orphiuroidea*. Эти находки и сообщение итальянских химиков об обнаружении в морской звезде *Euretaster insignis* [9] веществ, имеющих структурные особенности, характерные как для стероидов офиур (окисление по положению 21), так и для стероидов морских звезд (наличие 3 β -гидроксила), подтверждают мнение некоторых таксономистов о более тесной филогенетической близости класса *Asteroidea* (морские звезды) к классу *Orphiuroidea* (офиуры), чем к другим классам, принадлежащим к типу *Echinodermata* (иглокожие).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ^1H - и ^{13}C -ЯМР регистрировали на спектрометрах Bruker AC-250 с рабочими частотами 250 и 300 МГц соответственно, при регистрации протонного резонанса; внутренний стандарт – тетраметилсилан. Оптическое вращение измеряли на поляриметре Perkin–Elmer 141. MALDI-TOF-масс-спектры получали на масс-спектрометре Biflex III (Bruker, Германия) с лазерной ионизацией/десорбцией (N_2 -лазер 337 нм) с помощью матрицы. Образец растворяли в метаноле (10 мг/мл) и анализировали аликвоту 1 мкл, используя в качестве матрицы α -цианогидроксикоричную кислоту. Содержание калия/натрия определяли на атомно-адсорбционном пламенно-эмиссионном спектрофотометре Nippon Jarrel Ash AA-780. ВЭЖХ проводили на хроматографе Du Pont Model 8800, используя рефрактометрический детектор и колонки, заполненные Zorbax ODS (5 мкм, 4,6 \times 250 мм) и Силасорбом C_{18} (13 мкм, 9,4 \times 250 мм). Температуры плавления определяли на столике Voetius. ТСХ выполняли на пластинках Sorbfil с закрепленным на фольге слоем силикагеля СТХ-1А (5–17 мкм, Россия, Краснодар). Колоночную препаративную хроматографию проводили на силикагеле L (80–100 и 200–250 меш, Chemapol, Чехия) и флоризиле (60–100 и 200–250 меш, Merck, Германия).

Образцы морских звезд *D. multipes* собраны в августе 1999 г. в Охотском море, о. Кунашир (Курильские острова) в ходе 23-й научной экспедиции на НИС Академик Опарин с глубины 110 м. Видовую идентификацию провел д.б.н. В.С. Левин (КамчатНИРО, г. Петропавловск-Камчатский).

Экстракция и выделение. Измельченные морские звезды (масса животных 0.7 кг) исчерпывающе экстрагировали 95% этанолом при комнат-

ной температуре. Объединенный спиртовой экстракт упаривали в вакууме, и водный остаток экстрагировали дважды *n*-бутанолом. Оставшийся после упаривания остаток (105 г) хроматографировали на колонке со смолой Amberlite XAD-2 (3 \times 15 см), промывая колонку водой (2 л) и 50% водным этанолом. Водно-спиртовую фракцию концентрировали в вакууме до коричневого смолистого остатка (2.5 г), содержавшего сырую смесь сульфатированных стероидов. Последующая хроматография на колонке с силикагелем L (40/100 мкм, 5 \times 15 см) в системе хлороформ–этанол (6 : 2 \rightarrow 6 : 4) приводила к двум фракциям стероидов – менее полярной **1** (158 мг), содержащей стероидные сульфаты (**I**)–(**V**), и более полярной **2** (64 мг), состоящей из известных полиоксистероидов (**16**) и (**VI**) (ТСХ, $\text{BuOH-EtOAc-H}_2\text{O}$, 5 : 1 : 1). Фракцию **1** повторно очищали на колонке с сефадексом LH-60 (40 \times 1.5 см) в системе $\text{CHCl}_3\text{-EtOH}$ (4 : 1), затем на колонке с флоризилом (1.5 \times 20 см, 60–100 меш) в системе $\text{CHCl}_3\text{-EtOH}$ (5 : 3 \rightarrow 5 : 5). Окончательное разделение этой фракции провели методом ВЭЖХ на колонке с Zorbax ODS (13 мкм, 9.4 мм \times 25 см, 1 мл/мин) в системе 55% этанол. Получили 8 мг (0.007% от сухого веса экстракта) соединения (**I**), 10 мг (0.009%) соединения (**II**), 4.8 мг (0.005%) соединения (**III**), 13 мг (0.012%) соединения (**IV**) и 4 мг (0.004%) (**V**).

Полярную фракцию **2** хроматографировали последовательно на колонках с сефадексом LH-60, флоризилом и силикагелем в системах, указанных выше. Затем полученные фракции очищали методом ВЭЖХ на колонке с Силасорбом C_{18} в системе 45% метанол с последующей рехроматографией на колонке Zorbax ODS в системе 55% метанол. В результате получили 3.7 мг (0.003%) стероида (**16**) и 2 мг (0.002%) стероида (**VI**).

Натриевая соль (20R)-3 α ,4 β -дигидроксихолест-5-ен-21-илсульфата (I**), $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{O}_6\text{SNa}$, бесцветные кристаллы, т. пл. 126–128 $^\circ\text{C}$ (из MeOH-EtOAc), $[\alpha]_D^{20}$ –26.4 $^\circ$ (*c* 2.5, EtOH). Спектр ^1H -ЯМР ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) приведен в табл. 1; спектр ^{13}C -ЯМР (CD_3OD) использован для сравнения с литературными данными [2] и приведен в табл. 2. (MALDI-TOF)(–)-MS ($I_{\text{отн.}}$ %): псевдомолекулярный пик с m/z 497 $[\text{M} - \text{Na}]^-$ (100); (MALDI-TOF)(+)-MS: m/z 543 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (100).**

Сольволитическое десульфатирование соединения (I**).** Раствор 3.5 мг сульфата (**I**) в смеси диоксан–пиридин (1 : 1.1 мл) нагревали 2 ч при 120 $^\circ\text{C}$. Раствор упарили в вакууме досуха и остаток хроматографировали на колонке с силикагелем в системе хлороформ–метанол (9 : 1 \rightarrow 6:1). Получили 2.5 мг аморфного триола (**1a**), $[\alpha]_D^{20}$ –15 $^\circ$ (*c* 1.2, CHCl_3), который идентифицирован сравнением

спектральных характеристик и констант со стандартным соединением [10].

Динатриевая соль (20R)-4β-гидроксихолест-5-ен-3α,21-диилсульфата (Iб), C₂₇H₄₄O₉S₂Na₂, бесцветные кристаллы, т. пл 189–190.5°C (MeOH), [α]_D²⁰ –16.5° (с 10, MeOH). Спектры ¹H- и ¹³C-ЯМР (C₅D₅N) идентичны литературным данным для сульфата из *O. sarsi* [4].

Динатриевая соль (20R)-24-метилхолест-5,24(28)-диен-3α,21-диилсульфата (II), C₂₈H₄₄O₈S₂Na₂, аморфный, [α]_D²⁰ –8.3° (с 1.2, CH₃OH). Спектры ¹H- и ¹³C-ЯМР (CD₃OD) приведены в табл. 1, 2. (MALDI-TOF)(–)-MS (I_{отн}, %): псевдомолекулярный пик с m/z 595 [M – Na][–] (100).

Динатриевая соль (20R)-24-метил-5α-холест-24(28)-ен-3α,21-диилсульфата (III), C₂₈H₄₆O₈S₂Na₂, аморфный; [α]_D²⁰ –9.1° (с 0.2, CH₃OH). (MALDI-TOF)(–)-MS (I_{отн}, %): псевдомолекулярный пик с m/z 597 [M – Na][–] (100).

Динатриевая соль (20R)-холест-5-ен-3α,21-диилсульфата (IV), C₂₇H₄₄O₈S₂Na₂, бесцветные кристаллы (MeOH), т. пл. 177–179°C; [α]_D²⁰ –11° (с 1.0, MeOH). Спектры ¹H- и ¹³C-ЯМР (CD₃OD) идентичны литературным для соединения (IV) из *O. longicaudum* [5] и *O. sarsi* [7].

Динатриевая соль (20R)-5α-холестан-3α,21-диилсульфата (V), C₂₇H₄₆O₈S₂Na₂, бесцветные кристаллы (MeOH), т. пл. 190–200°C, [α]_D²⁰ +10° (с 0.5, EtOH). Спектры ¹H- и ¹³C-ЯМР идентичны описанным для этого стероида, выделенного из *O. longicaudum* [5].

Динатриевая соль (20R)-3α-гидроксихолест-5-ен-2β,21-диилсульфата (VI), C₂₇H₄₄O₉S₂Na₂, аморфный, [α]_D²⁰ +2° (с 3.5, MeOH). Спектры ¹H- и ¹³C-ЯМР (CD₃OD) идентичны описанным для стероида (VI) из *P. tessellatus* [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-04-48854).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Levina E.V., Andriyashchenko P.V., Stonik V.A., Kalinovsky A.I. // Comp. Biochem. Physiol. 1996. V. 114B. P. 49–52.
2. D'Auria M.V., Paloma L.G., Minale L., Riccio R., Zampella A. // J. Nat. Prod. 1995. V. 58. P. 189–196.
3. Levina E.V., Andriyashchenko P.V., Kalinovsky A.I., Stonik V.A. // J. Nat. Prod. 1998. V. 61. P. 1423–1426.
4. Левина Э.В., Федоров С.Н., Стоник В.А., Андриященко П.В., Калиновский А.И., Исаков В.В. // Химия природн. соед. 1990. № 4. С. 483–487.
5. Byon C., Buuyuktur P., Choay P., Gut M. // J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 3619–3621.
6. Riccio R., D'Auria M.V., Minale L. // Tetrahedron. 1985. V. 41. P. 6041–6046.
7. Fedorov S.N., Levina E.V., Kalinovsky A.I., Dmitrenok P.S., Stonik V.A. // J. Nat. Prod. 1994. V. 57. P. 1631–1637.
8. Shubina L.K., Fedorov S.N., Levina E.V., Andriyashchenko P.V., Kalinovsky A.I., Stonik V.A., Smirnov I.S. // Comp. Biochem. Physiol. 1998. V. 119B. P. 505–511.
9. D'Auria M.V., Finamore E., Minale L., Pizze C., Riccio R., Zollo F., Pusset M., Tirard P. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1984. V. 10. P. 2277–2282.
10. Левина Э.В., Калиновский А.И., Стоник В.А., Федоров С.Н., Исаков В.В. // Химия природн. соед. 1988. № 3. С. 375–379.

Steroid Compounds from the Far Eastern Starfish *Diplopteraster multipes*

E. V. Levina, P. V. Andriyashchenko, A. I. Kalinovsky, P. S. Dmitrenok, and V. A. Stonik[#]

[#]Fax: +7 (4232) 31-4050; e-mail: piboc@stl.ru

Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, Far Eastern Division, Russian Academy of Sciences,
pr. Stoletiya Vladivostoka 159, Vladivostok, 690022 Russia

Sodium salt of (20R)-3α,4β-dihydroxycholest-5-ene-21-yl sulfate and disodium salts of (20R)-4β-hydroxycholest-5-ene-3α,21-diyl disulfate, (20R)-24-methylcholest-5,24(28)-diene-3α,21-diyl disulfate, (20R)-24-methyl-5α-cholest-24(28)-ene-3α,21-diyl disulfate, (20R)-cholest-5-ene-3α,21-diyl disulfate, (20R)-5α-cholestane-3α,21-diyl disulfate, and (20R)-3α-hydroxycholest-5-ene-2β,21-diyl disulfate were isolated from the far eastern starfish *Diplopteraster multipes* and characterized. These compounds differ structurally from sulfated polyhydroxysteroids in other starfish species. At the same time, they are typical secondary metabolites of Ophiuroidea and have some structural features characteristic of the ophiuroid-isolated steroids, namely the 3α-hydroxy (or 3α-sulfoxy) and 21-sulfoxy groups. These data support the opinion of some taxonomists that starfishes and ophiuroids are phylogenetically related classes and are closer to each other than to other classes of the Echinodermata phylum. The English version of the paper: *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2002, vol. 28, no. 3; see also <http://www.maik.ru>.

Key words: *Diplopteraster multipes*, MALDI-TOF mass spectra, NMR spectra, ophiuroids, polyhydroxysteroids, Pterasteridae, starfish