



УДК 593.93.05:547.925

СТЕРОИДНЫЕ ПОЛИОЛЫ ИЗ ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ МОРСКИХ ЗВЕЗД *Henricia sanguinolenta* И *H. leviuscula leviuscula*

© 2004 г. А. И. Калиновский, Э. В. Левина[#], В. А. Стоник,
П. С. Дмитренко, П. В. Андриященко

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

Поступила в редакцию 13.09.2002 г. Принята к печати 25.02.2003 г.

Из двух видов дальневосточных морских звезд *Henricia sanguinolenta* и *H. leviuscula leviuscula*, собранных в Охотском море, выделены и охарактеризованы два новых астеросапонина – сангуинозиды **A**: (20*R*)-3-*O*-β-*D*-(2-*O*-метилсилопиранозил)-24-пропилхолест-4-ен-3β,6β,8,15α,16β,29-гексаол и **B**: (20*R*,24*S*)-3-*O*-β-*D*-(2,3,4-три-*O*-метилсилопиранозил)-5α-холестан-3β,4β,6β,8,15α,24-гексаол. Оба гликозида содержат агликон с пентагидроксистероидным ядром близкого строения, замещенным по 3-гидроксильной группе β-*D*-ксилозильным остатком с разной степенью метилирования. Сангуинозид **A** имеет необычное строение боковой цепи агликона, а сангуинозид **B** отличается уникальной перметилированной углеводной цепочкой. Кроме того, в морской звезде *H. leviuscula* идентифицирован известный гликозид лаевискулозид **G**. Строение выделенных гликозидов установлено интерпретацией спектральных данных и сравнением со спектральными характеристиками известных соединений.

Ключевые слова: гликозиды; морские звезды *Henricia sanguinolenta*, *H. leviuscula leviuscula*; полигидроксистероиды, спектры ЯМР, MALDI-TOF-масс-спектры.

ВВЕДЕНИЕ

Из морских звезд семейства Echinasteridae в настоящее время выделено большое количество астеросапонинов [1]. Большинство из них состоят из Δ⁴-3β,6β,8,15α,16β-пентагидроксистероидных агликонов с различными боковыми цепями и 3-*O*-β-*D*-ксилозильным остатком. Кроме того, известны гликозиды из Echinasteridae с циклическими углеводными цепями, а также даунеозиды, содержащие глюкуроновую кислоту, не встречавшуюся ранее в других сапонинах иглокожих. Такое структурное разнообразие стероидных гликозидов может отражать сложные пути трансформации пищевых стеринов в морских звездах [1].

В настоящей работе мы сообщаем о физиологически активных стероидных производных из двух видов дальневосточных морских звезд *Henricia sanguinolenta* и *H. leviuscula leviuscula* (отряд Spinulosida, семейство Echinasteridae) и об установлении строения двух новых моногликозилированных полиоксистероидов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Новые стероидные гликозиды (**I**) и (**II**) были выделены из этанольного экстракта морских звезд *H. sanguinolenta* и *H. leviuscula* по описанным ранее методикам [2] хроматографией на амберлите XAD-2, сефадексе LH-60, флоризиле и силикагеле с последующей ВЭЖХ на колонках с обращенно-фазовыми сорбентами Диасфер-110-С₁₈ и УМС-Ракс ODS-A. Структурная идентификация выделенных соединений проводилась спектральными методами (ЯМР, MALDI-TOF) (таблица).

Псевдомолекулярный пик с m/z 677 $[M + Na]^+$ в масс-спектре MALDI-TOF (+) и данные ¹³C- и ¹H-ЯМР для гликозида (**I**) указывают на молекулярную формулу C₃₆H₅₅O₁₀. Спектры ¹³C-ЯМР и DEPT (таблица) свидетельствуют о наличии в его молекуле 36 атомов углерода, включая 7 метильных, 9 метиленовых, 16 метиновых групп и 4 четвертичных атома. Сигнал при δ 104.6 м.д. отнесен к аномерному атому углерода моносахаридного остатка, сигналы при δ 66.8, 67.5, 71.2, 76.2, 76.4, 77.5(×2), 81.0, 82.9, 84.9 м.д. – к атомам углерода, связанным с кислородом, а сигналы при 126.9 и 148.5 м.д. – к углеродным атомам двойной связи. В ¹H-ЯМР-спектре присутствует дублетный сигнал аномерного протона моносахаридного остатка (δ_H 4.41 м.д., д., J 7.7 Гц), КССВ и химический

[#] Автор для переписки (факс: (423-2) 31-40-50; эл. почта: levina@piboc.dvo.ru).

Данные ЯМР-спектров гликозидов (I) и (II) (CD₃OD; δ , м.д., J, Гц)

Номер атома C/H	(I)			(II)		
	δ_C , мульт.*	δ_H (J)	HMBC	δ_C , мульт.*	δ_H (J)	HMBC
1	39.7 т	1.26 м; 1.79 м		40.9 т	1.02 м, а; 1.74 м, е	
2	27.9 т	1.75 м, а; 1.98 м, е**		25.2 т	1.96 м, а; 1.68 м, е	
3	77.5 д	4.19 м		80.5 д	3.64 м	
4	126.9 д	5.64 т (1.6)		74.6 д	4.26 м	
5	148.5 с			50.4 д	1.24 м	
6	76.2 д	4.31 т (3.2)	C4, C8, C10	76.1 д	4.27 м	
7	44.4 т	2.58 дд (3.0; 14.9); 1.49 дд (3.3; 14.9)		45.2 т	1.59 м; 2.41 дд (3.0; 15.0)	
8	76.4 с			76.8 с		
9	57.8 д	1.03 м		57.7 д	0.98 м	
10	37.7 с			36.9 с		
11	19.5 т	1.46 м; 1.86 м		19.3 т	1.46 м, е; 1.82 м, а	
12	43.0 т	1.17 м; 1.97 м		42.7 т	1.23 м, а; 1.97 м, е	
13	45.1 с			45.5 с		
14	63.7 д	1.02 д (10.8)	C13, C15, C18	66.5 д	1.18 м	
15	81.0 д	4.16 дд (2.6; 10.8)		70.1 д	4.28 м	
16	82.9 д	3.98 дд (2.6; 7.6)	C13	41.6 т	1.71 м; 1.91 м	
17	60.5 д	1.19 м		55.9 д	1.35 м	
18	16.8 кв	1.13 с	C12, C13, C14, C17	15.3 кв	0.96 с	C12, C13, C14, C17
19	22.7 кв	1.37 с	C1, C9, C10	18.6 кв	1.44 с	C1, C5, C9, C10
20	31.1 д	1.82 м		36.3 д	1.38 м	
21	18.5 кв	0.93 д (6.9)	C17, C20, C22	19.0 кв	0.91 д (6.5)	C17, C20
22	34.7 т	1.03 м; 1.55 м		33.3 т	1.61 м	
23	28.7 т	1.40 м; 1.09 м		31.5 т	1.22 м; 1.58 м	
24	42.2 д	1.23 м		78.1 д	3.20 м	
25	30.2 д	1.79 м		34.6 д	1.62 м	
26	19.6 кв	0.84 д (6.9)	C24, C25, C27	19.5 кв	0.88 д (6.6)	C24, C25, C27
27	19.0 кв	0.85 д (6.9)	C24, C25, C26	17.5 кв	0.89 д (6.6)	C24, C25, C26
28	41.6 т	1.33 т (6.5); 1.33 т (6.5)	C29			
29	67.5 д	3.78 м				
30	23.7 кв	1.14 д (6.1)	C28, C29			
2'	61.1 кв	3.57 с	C2'	58.8 в	3.59 с	C2'
3'				60.8 кв	3.57 с	C3'
4'				60.9 кв	3.44 с	C4'
1'	104.6 д	4.41 д (7.7)	C3 (C3')	102.6 д	4.45 д (7.4)	C3
2'	84.9 д	2.82 дд (7.7; 9.1)	C1', C3'	84.5 д	2.99 дд (7.4; 8.7)	C1', C3'
3'	77.5 д	***		86.6 д	3.13 дд (7.1; 8.8)	
4'	71.2 д	3.47 м		80.9 д	3.20 м	
5'	66.8 т	3.17 дд (10.2; 11.5)	C1'	64.1 т	3.18 м	C3', C4'
		3.81 дд (5.5; 11.5)	C1', C3', C4'		3.98 дд (4.3; 11.0)	

* Мультиплетность измерена при DEPT-эксперименте.

** Обозначение ориентации протонов: а – аксиальная, е – экваториальная.

*** Сигнал перекрывается сигналом растворителя при δ_H 3.30 м.д.

сдвиг которого (таблица) свидетельствуют о β -конфигурации гликозидной связи. На основании этих данных мы предположили для агликона этого соединения пентагидроксихолестановое ядро с Δ^4 -двойной связью, боковой цепочкой из 11 углеродных атомов, а также метилированным ксилозным остатком. При кислотном гидролизе гликозида (I) получена 2-*O*-метил-*D*-ксилоза, идентифицированная методами ТСХ, БХ и ГЖХ (в виде перацетата альдонитрила), сравнением со стандартным образцом.

Значения химических сдвигов C1-C22, C1'-C5' и H3-H22, H1'-H5' (CD₃OD), так же как КССВ соответствующих протонов в ¹H- и ¹³C-ЯМР-спектрах соединения (I) (таблица), совпадали с соответствующими значениями для описанного ранее форбезида L (IIa) из морской звезды *Asterias forbesi* [3]. Это свидетельствовало об идентичности полициклической части и углеводных остатков у C3 в этих соединениях. Отличие наблюдалось только в строении боковых цепей гликозидов (I) и (IIa), причем совпадение химических сдвигов C20-C22 указывало на отсутствие в гликозиде (I) заместителя при C23.

Строение боковой цепи установлено из НМВС (рис. 1) и COSY-45-спектров (кросс-пик 2 × H28 (CH₂)/H24(CH), а полное строение гликозида (I) подтверждено COSY-45- и HSQC-спектрами и НМВС-корреляциями сигналов метильных групп и некоторых протонов скелета. Фрагменты структуры гликозида (I), выделенные жирными линиями, установлены с помощью COSY-45- и HSQC-экспериментов.

20*R*-Конфигурация была приписана асимметрическому центру при C20 в гликозиде (I) на основании величины химического сдвига C21-H₃ (δ 0.93 м.д.). Ранее, на серии модельных стероидов было показано [4], что сигнал C21-H₃ для 20*S*-изомера (δ 0.83 м.д.) сдвинут относительно соответствующего сигнала в спектре 20*R*-изомера в сильное поле приблизительно на 0.1 м.д. На основании всех полученных данных гликозиду (I) приписано строение (20*R*)-3-*O*- β -*D*-(2-*O*-метилксилопиранозил)-24-пропилхолест-4-ен-3 β ,6 β ,8,15 α ,16 β ,29-гексаола. Сангуинозид А (I) имеет необычное строение: в астеросапонидах этого типа наиболее часто встречается боковая цепь стигмастанового типа с разными функциональными группами (гидроксил, сульфат, гликозид) при C29. Стероидные соединения с 24-пропилхолестановой боковой цепочкой крайне редки среди природных соединений. Известны 24-пропилхолестерин из микроводорослей и 24-изопропилхолестерин и его аналоги из стероидных фракций губок [5]. Единственный полиоксистероид, содержащий 24-пропиленгликолевый заместитель в боковой цепи, был выделен из морских звезд *Ctenodiscus crispatus* [6]. Сангуинозид А (I) является первым астеросапонином с

24- β -гидроксипропильным заместителем в боковой цепи.

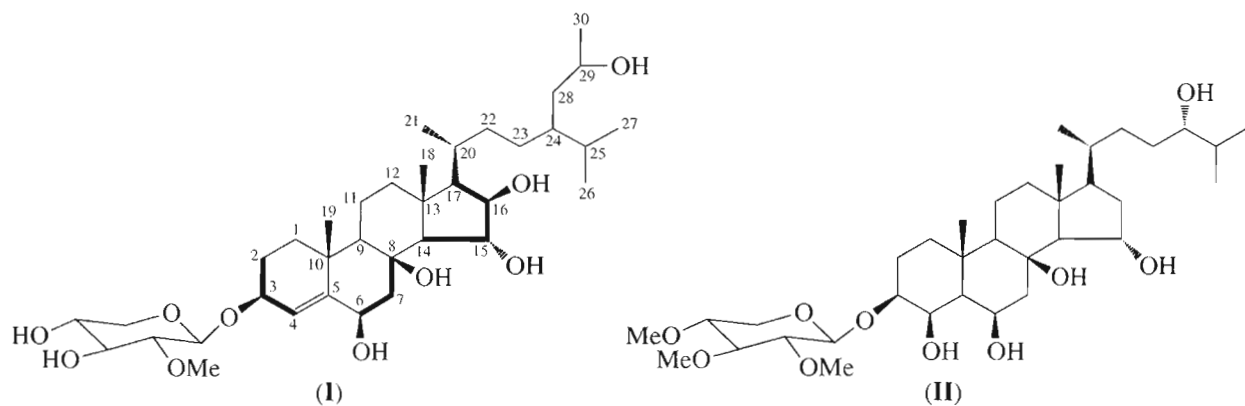
В масс-спектре MALDI-TOF гликозида (II) наблюдался псевдомолекулярный пик с m/z 665 [$M + Na$]⁺, указывающий на молекулярную формулу C₃₅H₆₂O₁₀. В молекуле гликозида (II) по данным спектров ЯМР ¹³C и DEPT (таблица) содержится 35 атомов углерода, в том числе атомы 8 метильных, 9 метиленовых, 15 метиновых групп и три четвертичных атома. Дублетный сигнал при δ 102.6 м.д. был отнесен к аномерному атому моносахаридного остатка, а сравнение ¹H- и ¹³C-ЯМР-спектров с описанными для лаевискулозида I (IIб) [7] показывает их полное совпадение для агликонов и различия в сигналах моносахаридных частей молекул (II) и (IIб).

Для подтверждения строения гликозида (II) была выполнена корреляция между сигналами ¹³C и ¹H с помощью HSQC-спектров, а положение гидроксильных групп определено на основании ¹H-¹H-COSY- и COSY-RCT-экспериментов. При этом доказано наличие в сангуинозиде В (II) остатка необычного моносахарида – 2,3,4-триметилксилозы (таблица). Кроме того, при сравнении ¹H- и ¹³C-ЯМР-данных для стандартного образца метил-2,3,4-три-*O*-метил- β -*D*-ксилопиранозида и соединения (II) получено совпадение соответствующих сигналов. (20*R*,24*S*)-Конфигурация асимметрических центров установлена по аналогии с соединением (IIб) и другими 24-гидроксистероидами из морских звезд [7]. На основании полученных данных сангуинозиду В (II) приписано строение (20*R*,24*S*)-3-*O*- β -*D*-(2,3,4-три-*O*-метилксилопиранозил)-5 α -холестан-3 β ,4 β ,6 β ,8,15 α ,24-гексаола.

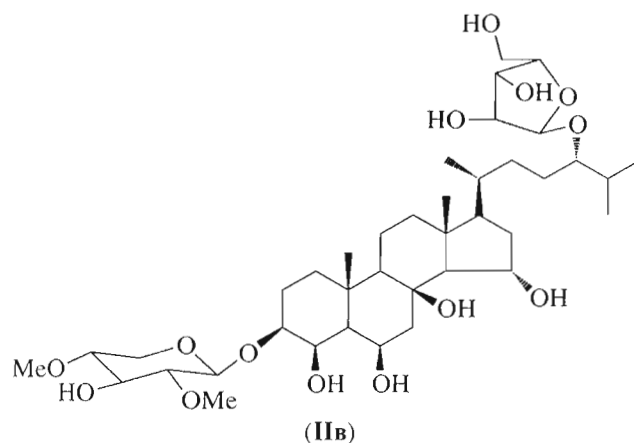
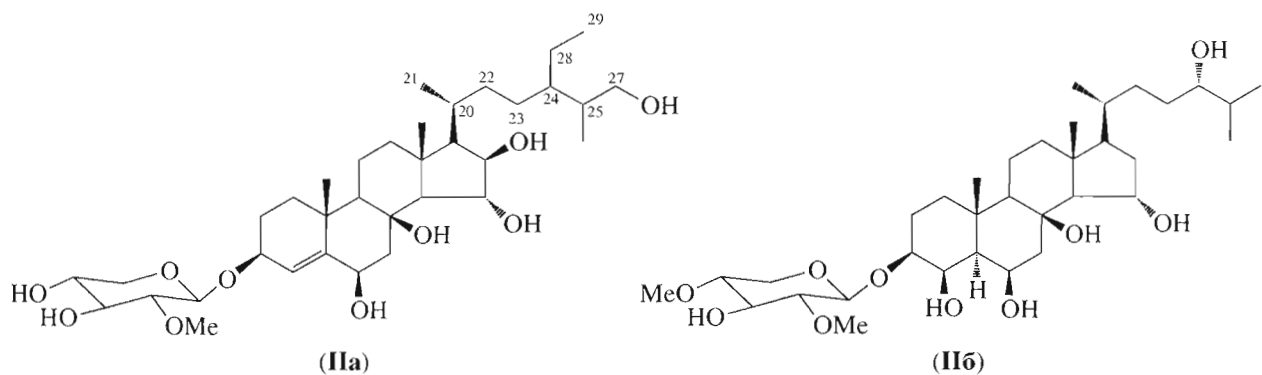
Идентификация известного гликозида лаевискулозида G (IIв) в морской звезде *H. leviuscula*, а ранее в *H. sanguinolenta* [8] и *H. downeyae* [9], показывает, что он является наиболее распространенным стероидным соединением в морских звездах рода *Henricia*. Количественное соотношение описанных нами стероидных гликозидов в *H. leviuscula* и *H. sanguinolenta* сильно различается (см. "Эксперимент. часть"), хотя качественный состав их одинаков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ¹H- и ¹³C-ЯМР регистрировали на спектрометрах Bruker AC-250 (¹H – 250, ¹³C – 62.9 МГц), Bruker DPX-300 (¹H – 300; ¹³C – 75.5 МГц) и Bruker DRX-500 (¹H – 500, ¹³C – 125.7 МГц, внутренний стандарт – Me₄Si, t 22°C). Оптическое вращение измеряли на поляриметре Perkin-Elmer 141. MALDI-TOF-масс-спектры получали на масс-спектрометре Biflex III (Bruker, Германия) с лазерной ионизацией/десорбцией (N₂-лазер, 337 нм) с помощью матрицы. Образец растворяли в CH₃OH (10 мг/мл) и анализировали



Жирной линией показаны фрагменты скелета, установленные при помощи COSY-45- и HSQC-спектров



аликвоту 1 мкл, используя в качестве матрицы α -циано-*o*-хлорогеновую кислоту. ВЭЖХ проводили на хроматографе Du Pont Model 8800, используя рефрактометрический детектор и колонки, заполненные Диасфер-110- C_{18} (5 мкм, 4 × 250 мм) и YMC-Pack ODS-A (5 мкм, 12 нм, 10 × 250 мм). Температуры плавления определяли на микронагревательном столике Voetius. ТСХ

выполняли на пластинках Sorbfil с закрепленным на фольге слоем силикагеля СТХ-1А (5–17 мкм, Россия, Краснодар) в системе BuOH–EtOAc– H_2O , 5 : 1 : 1. Колоночную препаративную хроматографию проводили на силикагеле L (80–100 и 200–250 меш, Сетарол, ЧСФР), сефадексе LH-60, полихrome (Россия) и флоризиле (200–250 меш, Мерск, Германия).

Животные. Образцы морских звезд *H. sanguinolenta* и *H. leviuscula leviuscula** собраны в августе 1999 г. (Охотское море, Курильские о-ва) в 22-м рейсе НИС "Академик Опарин" тралом с глубины 100–200 м и идентифицированы проф. В.С. Левиным (Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН).

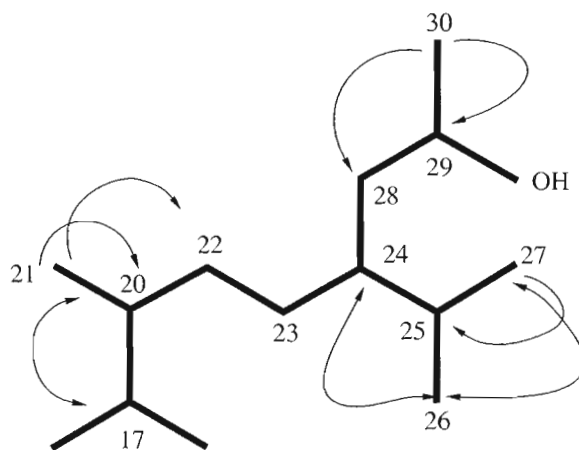
Экстракция и выделение суммарных фракций. Измельченные морские звезды *H. sanguinolenta* (масса животных 0.240 кг) исчерпывающе экстрагировали 95% этанолом при комнатной температуре. Объединенный спиртовой экстракт упаривали в вакууме до сырого смолообразного остатка (40 г), который хроматографировали на колонке (6 × 25 см) с силикагелем (80–100 меш) в системе хлороформ–этанол (100 : 0 → 45 : 55). По мере возрастания полярности элюента получали две фракции полиоксистероидов – менее полярную фракцию **1** (8.3 г), состоявшую из гликозидов (**I**) и (**II**), и более полярную фракцию **2** (10.6 г), содержащую известный лаевискулозид **G** (**IIв**).

Из 52 г сухого этанольного остатка морских звезд *H. leviuscula* (масса животных 0.36 кг) выделено по такой же схеме 8 г фракции **1а** и 3 г фракции **2а**.

Выделение гликозидов (I), (II) и (IIв). Фракцию **1** растворяли в воде и пропускали через колонку с полихромом (3 × 12 см), промывая колонку водой и 50% водным этанолом. Водно-этанольный элюат концентрировали в вакууме до коричневого смолистого остатка (0.1 г), который последовательно хроматографировали на колонках с сефадексом LH-60 (40 × 1.5 см) в системе СНCl₃–EtOH (4 : 1), с флоризилом (1.5 × 20 см, 60–100 меш) в системе СНCl₃–EtOH (6 : 1 → 5 : 1). Фракцию, содержащую гликозиды (**I**) и (**II**) с небольшими примесями (15 мг), очищали методом ВЭЖХ на колонке с Диасфер-110-С₁₈ (5 мкм, 4 × 250 мм) и рехроматографировали на колонке YMC-Pack ODS-A (5 мкм, 12 нм, 10 × 250 мм). Получили 2 мг гликозида (**I**) (0.0007% веса животных) и 2.4 мг гликозида (**II**) (0.001%).

При разделении фракции **1а** из морской звезды *H. leviuscula* по описанной выше схеме получили 1 мг гликозида (**I**) (0.0002% веса животных) и 1.81 мг гликозида (**II**) (0.005%). При разделении фракции **2а** методом ВЭЖХ на колонке с ODS-A (5 мкм, 12 нм, 10 × 250 см, 1 мл/мин) в системе этанол–вода (60 : 25) получили 12 мг лаевискулозида **G** (0.003%).

Сангуинозид А, (20R)-3-O-β-D-(2-O-метилксилопиранозил)-24-пропилхолест-4-ен-3β,6β,8,15α,16β,29-гексаол (I), C₃₆H₆₂O₁₀, бесцветные кристаллы (MeOH), т. пл. 129–131°C; [α]_D²⁰ –2.5 (с 0.31,



Некоторые HMBC-корреляции для боковой цепи сангуинозида **A** (**I**).

EtOH). (+) (MALDI-TOF) масс-спектр ($I_{\text{отн}}$, %): псевдомолекулярный пик с m/z 677 [$M + \text{Na}$]⁺ (100), данные спектров ¹H- и ¹³C-ЯМР (MeOH) приведены в таблице, на схеме и в тексте.

Сангуинозид В, (20R,24S)-3-O-β-D-(2,3,4-три-O-метилксилопиранозил)-5α-холестан-3β,4β,6β,8,15α,24-гексаол (II), C₃₅H₆₂O₁₀, бесцветные кристаллы, т. пл. 164–166°C (из MeOH), [α]_D²⁰ +2.1 (с 0.12, EtOH). MALDI-TOF-масс-спектр: m/z 665 [$M + \text{Na}$]⁺ (100); ¹H- и ¹³C-ЯМР-спектры (MeOH) приведены в таблице.

Лаевискулозид G (IIв), C₂₇H₄₁NaO₆S, MALDI-TOF-масс-спектр: m/z 783 [$M + \text{Na}$]⁺ (100), ¹H- и ¹³C-ЯМР-спектры (MeOH) совпали с описанными для гликозида из *H. leviuscula* [7].

Гидролиз гликозида (I) и идентификация моносахаридов в гликозидах (I) и (II). 2 мг гликозида растворили в 2 мл 2 н. HCl и нагревали на водяной бане 2 ч. Моносахарид в гидролизате анализировали ТСХ на силикагеле, импрегнированном 0.02 М дигидрофосфатом натрия, в системе бутанол–ацетон–вода (4 : 1 : 5), БХ (бутанол–пиридин–вода, 6 : 4 : 40), а также ГЖХ в виде перацетата альдононитрила. Идентифицировали 2-O-метил-D-ксилозу. При сравнении ¹H- и ¹³C-ЯМР-данных (MeOH) для стандартного образца метил-2,3,4-три-O-метил-β-D-ксилопиранозида и гликозида (**I**) отмечено полное совпадение сигналов, относящихся к углеводной компоненте (**II**) и к стандартному метилгликозиду.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем благодарность д.х.н. Е.В. Евтушенко (ТИБОХ ДВО РАН) за образец стандартного

* Название этого вида пишется как *H. leviuscula*; написание названия *H. laeviuscola*, приведенное в статье Riccio R. et al., ссылка [7], ошибочно (см., например, Lambert Ph. [10]).

соединения метил-2,3,4-три-*O*-метил- β -*D*-ксилопиранозиды, использованный в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 02-04-49491, 03-3-А-05-002, а также проект ФБХ РАН) и гранта Президента на поддержку научных школ (НШ-725.2003.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Palagiano E., Zollo F., Minale L., Bryan P., McClintock J., Hopkins T. // *J. Nat. Prod.* 1996. V. 59. P. 348–354.
2. Левина Э.В., Андриященко П.В., Калиновский А.И., Стоник В.А. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2001. № 2. С. 300–302.
3. Findlay J.A., He Zheng-Quan. // *J. Nat. Prod.* 1991. V. 54. P. 428–435.
4. Minale L., Pizza C., Plomitello A., Riccio R., Zollo F., Mellon F.A. // *Gazz. Chim. Italiana.* 1984. V. 114. P. 143–158.
5. Еляков Г.Б., Стоник В.А. *Стероиды морских организмов.* М.: Наука, 1988. С. 86.
6. Кича А.А., Калиновский А.И., Иванчина Н.В., Елькин Ю.Н., Стоник В.А. // *Изв. АН. Сер. хим.* 1994. № 10. С. 1821–1824.
7. D'Auria M.V., Fontana A., Minale L., Riccio R. // *Gazz. Chim. Italiana.* 1990. V. 120. P. 155–163.
8. Левина Э.В., Калиновский А.И., Стоник В.А., Андриященко П.В., Дмитренко П.А. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2002 (в печати).
9. Кича А.А., Калиновский А.И. // *Химия природн. соед.* 1993. № 4. С. 619–620.
10. Lambert P. *Sea Stars of British Columbia, Southeast Alaska and Puget Sound.* Vancouver; Toronto: UBC Press, University of British Columbia, 2000. P. 186.

Steroid Polyols from the Far Eastern Starfish *Henricia sanguinolenta* and *H. leviuscula leviuscula*

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

[#]Fax: (423-2) 31-4050; e-mail: levina@piboc.dvo.ru

Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, pr. 100-letiya Vladivostoka 159, Vladivostok, 690022 Russia

Two new asterosaponins, (2*R*)-3-*O*- β -*D*-(2-*O*-methylxylopyranosyl)-24-propylcholest-4-ene-3 β ,6 β ,8,15 α ,16 β ,29-hexaol (sanguinoside A) and (2*R*,24*S*)-3-*O*- β -*D*-(2,3,4-tri-*O*-methylxylopyranosyl)-5 α -cholestane-3 β ,4 β ,6 β ,8,15 α ,24-hexaol (sanguinoside B), were isolated from two species of Pacific Far Eastern Starfish *Henricia sanguinolenta* and *H. leviuscula leviuscula*, collected in the Sea of Okhotsk. Both glycosides contain aglycones with pentahydroxysteroid nuclei of similar structures, which are substituted at the 3-hydroxy group with differently methylated β -*D*-xylosyl residues. Sanguinoside A has an unusual structure of its aglycone side chain, whereas sanguinoside B has a unique permethylated carbohydrate chain. In addition, laevisculoside G, a known glycoside, was identified in the *H. leviuscula* starfish. The structures of the isolated glycosides were established by interpreting their spectral data and by comparing their spectral characteristics with those of known compounds. The English version of the paper: *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2004, vol. 30, no. 2; see also <http://www.maik.ru>.

Key words: *Henricia leviuscula leviuscula*, *H. sanguinolenta*, glycosides, MALDI TOF mass spectra, NMR spectra, polyhydroxysterols, starfish