



УДК 593.94.088 : 547.95.02

ГАНГЛИОЗИДЫ МОРСКОЙ ЗВЕЗДЫ *LETHASTERIAS FUSKA*

Смирнова Г. П., Глухоед И. С., Кочетков Н. К.

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

Из печени морской звезды *Lethasterias fuska* выделены и охарактеризованы два ганглиозида: главный и минорный. На основании данных полного и частичного кислотного гидролиза, метанолиза, метилирования, периодатного окисления, ферментативного расщепления нейраминидазой и окисления хромовым ангидридом для минорного ганглиозида была предложена структура N-ацетилнейраминозил-( $\alpha$ 2-3)-галактопиранозил-( $\beta$ 1-4)-глюкопиранозил-( $\beta$ 1-1)-церамида, а для главного — N-ацетилнейраминозил-( $\alpha$ 2-4)-N-ацетилнейраминозил-( $\alpha$ 2-3)-галактопиранозил-( $\beta$ 1-4)-глюкопиранозил-( $\beta$ 1-1)-церамида. Сфингозиновым основанием главного ганглиозида является фитосфингозин, минорного — фитосфингозин и сфингозин в соотношении 4 : 1. Высшие жирные кислоты ганглиозидов являются смесью незамещенных и  $\alpha$ -оксикислот. Состав кислот и оснований главного ганглиозида установлен с помощью ГЖХ и ГЖХ-масс-спектрометрии.

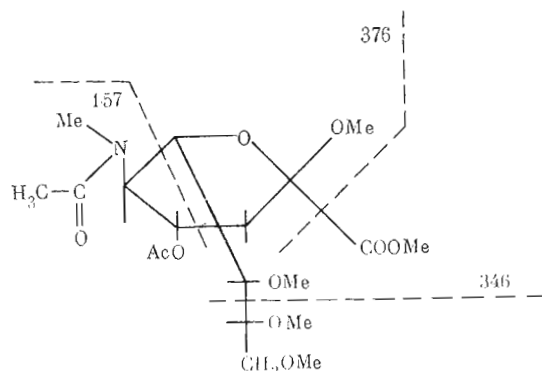
Ранее было показано, что структуры ганглиозидов морских звезд отряда Педицелляриевых могут отличаться друг от друга как по моносахаридному составу, так и по типу сиаловых кислот и положению их в цепи. Ганглиозид морской звезды *Distolasterias nipon* — трисиалиллактизилцерамид, в состав которого входит N-ацетилнейраминная кислота, три остатка которой соединены между собой 2  $\rightarrow$  8-связью [1]. Ганглиозиды морских звезд *Asterias amurensis* и *Evasterias retifera* наряду с двумя остатками сиаловой кислоты, галактозой и глюкозой, содержат N-ацетилгалактозамин и имеют одинаковую структуру асиалопроизводного. Однако ганглиозид *E. retifera* содержит два остатка N-ацетилнейраминной кислоты, соединенных 2  $\rightarrow$  9-связью, а ганглиозид *A. amurensis* — 8-O-метил-N-гликолилнейраминную кислоту, оба остатка которой присоединены к одному остатку N-ацетилгалактозамина [2, 3]. Чтобы выяснить, существуют ли другие типы структур ганглиозидов морских звезд отряда Педицелляриевых, мы продолжили исследование звезд этого отряда.

Сырой препарат полярных гликолипидов получен после диализа общего липидного экстракта печени *Lethasterias fuska*, как описано ранее [4]. Этот препарат, по данным ТСХ, содержал два ганглиозида, главный и минорный, а также фосфолипиды, нейтральные гликолипиды и пигменты. Дальнейшее выделение ганглиозидов проводили ионообменной хроматографией на колонке с DEAE-целлюлозой, элюируя кислые гликолипиды раствором ацетата аммония в метаноле [5]. Менее полярный минорный ганглиозид (I) элюировался 0,025 М раствором соли, а главный ганглиозид (II) — 0,1 М раствором соли. Минорный ганглиозид (I) дополнительно очищали препаративной ТСХ на силикагеле. Оба ганглиозида вели себя как индивидуальные соединения при ТСХ в нейтральной и основной системах растворителей.

Структура олигосахаридной цепи ганглиозидов (I) и (II) была изучена методами полного и частичного кислотного гидролиза, метанолиза, метилирования, периодатного окисления, ферментативного расщепления нейраминидазой и окисления хромовым ангидридом. После полного кислотного гидролиза ганглиозидов (I) и (II) отщепляется сиаловая кислота и образуются асиалогликолипиды, подвижность которых, по данным ТСХ, совпадает с подвижностью лактозилцерамида. Сиаловые кислоты, выделенные из гидролизатов при помощи ионообменной хроматографии

на дауэксе  $2 \times 8$ , в обоих случаях при ТСХ на силикагеле обладали подвижностью N-ацетилнейраминовой кислоты. Количественные измерения показали, что ганглиозид (I) содержит один остаток сиаловой кислоты, а ганглиозид(II) — два остатка.

Места замещения моносахаридов и структуру сиаловой кислоты определяли с помощью метилирования и последующего метанолиза. Полученные метилированные производные метилгликозидов нейтральных сахаров анализировали с помощью ГЖХ, а метилкетозидов сиаловых кислот — с помощью ГЖХ-масс-спектрометрии. Анализ ГЖХ показал, что в ганглиозидах (I) и (II) остаток галактозы замещен в положение 3, а остаток глюкозы — в положение 4. Метилированное производное сиаловой кислоты, полученное после метанолиза метилированного моносиалоганглиозида, по времени удерживания при ГЖХ и масс-спектру соответствует метиловому эфиру метилкетозида 4, 7, 8, 9-тетра-О-метил-N-метил-N-ацетилнейраминовой кислоты (пики ионов с  $m/z$  348 ( $M^{+} - \text{COOCH}_3$ ), 362 ( $M^{+} - \text{C}_9$ ), 318 ( $M^{+} - \text{фрагмент C8-C9}$ ), 129 ( $M^{+} - \text{фрагмент C4-C5}$ ) и 89 (фрагмент C8-C9)), т. е. в состав ганглиозида (I) входит N-ацетилнейраминовая кислота, которая занимает концевое положение в олигосахаридной цепи. Из метилированного ганглиозида (II) получено два производных сиаловой кислоты, которые анализировали после дополнительного ацетилирования. Масс-спектр производного с меньшим временем удерживания, как и в случае ганглиозида (I), совпал с масс-спектром полностью метилированного метилового эфира метилкетозида N-ацетилнейраминовой кислоты, а масс-спектр второго производного — с масс-спектром метилового эфира метилкетозида 4-О-ацетил-7,8,9-три-О-метил-N-метил-N-ацетилнейраминовой кислоты (пики ионов с  $m/z$  376 ( $M^{+} - \text{COOCH}_3$ ), 346 ( $M^{+} - \text{фрагмент C8-C9}$ ), 390 ( $M^{+} - \text{фрагмент C9}$ ), 157 (фрагмент C4-C5)) (схема). Отсюда следует, что в ганглиозиде (II) два остатка N-ацетилнейраминовой кислоты связаны между собой 2 → 4-связью.



Такой тип связи сиаловых кислот в ганглиозидах позвоночных до сих пор не был обнаружен, однако был найден нами ранее в ганглиозидах морских ежей [6, 7].

Для определения последовательности нейтральных моносахаридов был проведен частичный метанолиз ганглиозида (II). При этом были получены два нейтральных гликолипида с подвижностью при ТСХ моно- и дигексозилцерамидов. Эти гликолипиды были разделены препаративной ТСХ. Было показано, что моногексозилцерамид содержит глюкозу, а дигексозилцерамид — глюкозу и галактозу. Следовательно, непосредственно к сфингозиновому основанию в ганглиозиде (II) присоединена глюкоза.

Конфигурация кетозидных связей сиаловых кислот была определена на основании результатов ферментативного гидролиза ганглиозидов (I) и (II) нейраминидазой из *Vibrio cholerae*. В обоих случаях сиаловые кислоты отщепляются и образуются дигексозилцерамиды, т. е. остатки сиаловых кислот в ганглиозидах (I) и (II) соединены  $\alpha$ -кетозидными связями. Для определения конфигурации гликозидных связей глюкозы и галакто-

Таблица 1

Состав высших жирных кислот ганглиозида (II) из печени морской звезды *L. fusca*

Кислоты	Незамещенные кислоты, % от суммы незамещенных кислот	$\alpha$ -Оксикислоты, % от суммы $\alpha$ -оксикислот
C <sub>14:0</sub>	3,0	0,9
C <sub>15:0</sub>	2,1	4,1
C <sub>16:0</sub>	26,6	57,2
C <sub>16:1</sub>	4,0	—
C <sub>17:0</sub>	1,5	2,8
C <sub>18:0</sub>	13,0	4,5
C <sub>18:1</sub>	8,0	—
C <sub>19:0</sub>	0,8	—
C <sub>20:0</sub>	3,4	7,1
C <sub>21:0</sub>	7,0	3,1
C <sub>22:0</sub>	8,6	8,2
C <sub>23:0</sub>	8,6	3,5
C <sub>23:1</sub>	—	1,2
C <sub>24:0</sub>	6,0	5,2
C <sub>24:1</sub>	—	2,2
C <sub>25:0</sub>	4,7	—
C <sub>26:0</sub>	2,6	—

Таблица 2

Состав фитосфингозинов ганглиозида (II) из печени морской звезды *L. fusca*

Спирты	Соответствующие фитосфингозины	Содержание, % от суммы
C <sub>13:0</sub>	C <sub>18:0</sub>	9,6
<i>изо</i> -C <sub>14:0</sub>	<i>изо</i> -C <sub>17:0</sub>	24,4
C <sub>14:0</sub>	C <sub>17:0</sub>	8,8
<i>изо</i> -C <sub>15:0</sub>	<i>изо</i> -C <sub>18:0</sub>	27,3
C <sub>15:0</sub>	C <sub>18:0</sub>	9,1
<i>изо</i> -C <sub>16:0</sub>	<i>изо</i> -C <sub>19:0</sub>	11,3
C <sub>16:0</sub>	C <sub>19:0</sub>	0,1
<i>изо</i> -C <sub>19:0</sub>	<i>изо</i> -C <sub>22:0</sub>	9,4

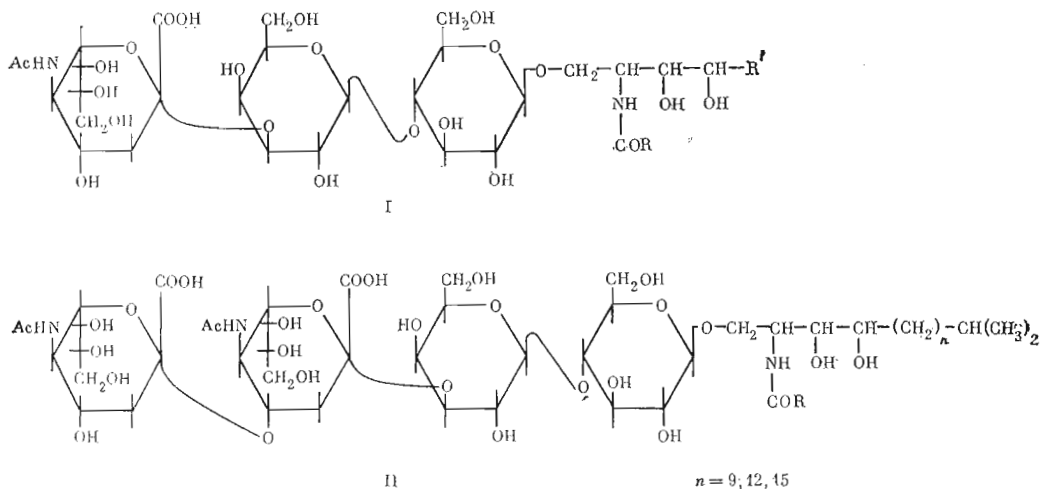
зы в ганглиозидах (I) и (II) дигексозилцерамиды, полученные при мягком кислотном гидролизе ганглиозидов, были ацетилированы и затем окислены хромовым ангидридом. При этом глюкоза и галактоза разрушились практически полностью; следовательно, их гликозидные связи имеют  $\beta$ -конфигурацию.

Структуру липидной части ганглиозидов устанавливали методами кислотного метанолиза и периодатного окисления. После метанолиза ганглиозидов (I) и (II) были выделены сфингозиновые основания и метиловые эфиры высших жирных кислот. Высшие жирные кислоты главного диспалоганглиозида (II), по данным ТСХ, являются смесью незамещенных и  $\alpha$ -оксикислот, причем последние составляют более 70% смеси. Оба класса кислот выделили препаративной ТСХ и анализировали ГЖХ. Метиловые эфиры оксикислот предварительно ацетилировали. Главным компонентом смеси незамещенных кислот является пальмитиновая кислота, а  $\alpha$ -оксикислот —  $\alpha$ -оксипальмитиновая кислота (табл. 1). По составу высших жирных кислот ганглиозид (II) из *L. fusca* близок к ганглиозидам из морских звезд *A. amurensis* [3] и *E. retifera* [2], где также велико содержание  $\alpha$ -оксикислот, а основными компонентами смеси являются C<sub>16</sub>-кислоты. Сфингозиновым основанием ганглиозида (II), по данным ТСХ, является фитосфингозин. Для установления состава фитосфингозинов было проведено периодатное окисление ганглиозида (II), восстановление полученных высших жирных альдегидов в спирты, их ацетилирование и анализ методом ГЖХ-масс-спектрометрии. В смеси обнаружены спирты с прямой и разветвленной цепью, последние составляют более 70% смеси (табл. 2). Положение разветвления следует из масс-спектров

ацетатов спиртов, где наряду с пиками ионов, соответствующих фрагментам ( $M^+ - CH_3COOH$ ) и ( $M^+ - CH_2OCOSCH_3$ ), имеются также пики ионов, соответствующие фрагментам ( $M^+ - CH_3COOH - CH_3$ ), ( $M^+ - CH_3COOH - (CH_3)_2CH$ ), ( $M^+ - CH_2OCOSCH_3 - CH_3$ ) и ( $M^+ - CH_2OCOSCH_3 - (CH_3)_2CH$ ). Отсюда следует, что разветвление находится у предпоследнего углеродного атома. Таким образом, по составу фитосфингозинов ганглиозид (II) из *L. fuska* близок к ганглиозидам из морских звезд *A. amurensis* [3], *E. retifera* [2] и *Patiria pectinifera* [8], где также велико содержание фитосфингозинов изостроения.

Метилловые эфиры высших жирных кислот, полученные после метанолиза минорного моносиалоанглиозида (I), также представляют собой смесь незамещенных и  $\alpha$ -оксикислот, в которой последние составляют  $\sim 70\%$  смеси. По данным ТСХ, сфингозиновым основанием ганглиозида (I) является смесь фитосфингозина и сфингозина в соотношении 4 : 1. К сожалению, вещества, имевшегося в нашем распоряжении, было недостаточно для определения состава высших жирных кислот и сфингозиновых оснований.

На основании полученных данных для ганглиозида (I) может быть предложена структура N-ацетилнейраминозил-( $\alpha 2$ -3)-галактопиранозил-( $\beta 1$ -4)-глюкопиранозил-( $\beta 1$ -1)-церамида, а для ганглиозида (II) — N-ацетилнейраминозил-( $\alpha 2$ -4)-N-ацетилнейраминозил-( $\alpha 2$ -3)-галактопиранозил-( $\beta 1$ -4)-глюкопиранозил-( $\beta 1$ -1)-церамида.



R — остаток высшей жирной кислоты  
R' — алифатическая цепь фитосфингозина

Таким образом, в настоящее время установлена структура ганглиозидов четырех видов морских звезд отряда Педицелляриевых, относящихся к одному семейству (*Asteriidae*). При сравнении ганглиозидов морских звезд разных видов можно заметить, что более близкие в таксономическом отношении виды имеют сходные типы структур олигосахаридных цепей. Так, ганглиозиды морских звезд *D. nipon* и *L. fuska*, которые входят в одно подсемейство *Coscinasteriinae*, являются гематозидами, т. е. имеют в своей основе лактозилцерамид, к остатку галактозы которого присоединена сиаловая кислота. Ганглиозиды двух других видов морских звезд, *E. retifera* и *A. amurensis*, которые не входят в это подсемейство и близки между собой, можно отнести к ганглиосерию, так как в них к остатку лактозы присоединен N-ацетилгалактозамин. Однако структуры олигосахаридных цепей ганглиозидов даже таксономически близких видов морских звезд различаются, и эти различия связаны с составом и/или типом связи сиаловых кислот. Так, в состав ганглиозида *E. retifera* входит N-ацетилнейраминовая кислота, а в состав ганглиозида *A. amurensis* — 8-O-метил-N-гликолилнейраминовая кислота. Хотя ганглиозиды из

*D. nipon* и из *L. fuska* содержат N-ацетилнейраминовою кислоту, однако в первом случае в состав ганглиозида входят три остатка N-ацетилнейраминовой кислоты, которые связаны между собой обычными для сиаловых кислот 2 → 8-связями, а во втором — один или два остатка, которые в дисиалоганглиозиде соединены необычной 2 → 4-связью, обнаруженной нами ранее только в ганглиозидах двух видов морских ежей [6, 7]. Дальнейшее исследование ганглиозидов морских звезд одного отряда позволит выяснить, справедлив ли вывод относительно сходства типов структур олигосахаридных цепей ганглиозидов морских звезд для других подсемейств и существует ли близкое подобие структур ганглиозидов морских звезд для более мелких таксономических групп, например внутри одного рода.

### Экспериментальная часть

Морские звезды *L. fuska* собраны в сентябре в сублиторальной зоне залива Посвет Японского моря. Были использованы N-ацетилнейраминная кислота (Koch-Light, Англия), N-гликолинейраминная кислота (Sigma, ФРГ), нейраминидаза из *V. cholerae* (500 ед. акт./мл, Calbiochem). Хлороформ перед использованием перегоняли.

Аналитическую и препаративную ТСХ проводили на силикагеле 60Н (Merck, ФРГ). Использовали системы растворителей: для ганглиозидов — хлороформ — метанол — вода (6 : 4 : 1) и хлороформ — метанол — 2 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  (60 : 35 : 8); обнаружение производили орциновым [9] и резорциновым [10] реактивами; для нейтральных гликолипидов — хлороформ — метанол — вода (64 : 24 : 4), обнаружение — орциновым реактивом; для сиаловых кислот — пропанол — вода — 2 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  (30 : 10 : 5) на пластинках, импрегнированных 0,2 М  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  [11], обнаружение — резорциновым реактивом; для сфингозиновых оснований — хлороформ — метанол — 2 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  (40 : 10 : 1), обнаружение — 2% раствором нингидрина в бутаноле; для алифатических спиртов — хлороформ — метанол (49 : 1), обнаружение — раствором бромтимолблау и конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; для метиловых эфиров кислот — дихлорэтан, обнаружение — раствором бромтимолблау и конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Сфингозиновое основание количественно определяли по методу [12], сиаловые кислоты — с резорциновым реактивом [13, 14], гексозы — в виде ацетатов гекситов с помощью ГЖХ, в качестве внутреннего стандарта использовали инозит.

Липидный экстракт печени и сырой препарат сиалогликолипидов получали по описанной ранее методике [4]. Колоночную хроматографию сиалогликолипидов проводили на DEAE-целлюлозе ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) [5]. Минорный ганглиозид (I) элюировали 0,025 М раствором ацетата аммония в метаноле и очищали препаративной ТСХ. Главный ганглиозид (II) элюировали 0,1 М раствором ацетата аммония в метаноле. Из 810 г сырого препарата было получено 5 мг ганглиозида (I) и 100 мг ганглиозида (II).

ГЖХ проводили на приборе Pye Unicam 104 (Англия), скорость азота 60 мл/мин. Нейтральные моносахариды анализировали в виде ацетатов соответствующих гекситов на колонке с 3% ECNSS-M на газхроме Q при 180° С, частично метилированные метилгликозиды — на колонке с 3% NGA на диатомите С при 160° С, ацетаты частично метилированных метилкетозидов сиаловых кислот — на колонках с 3% SE-30 и 3% OV-1 на диатомите С при 200—250° С (3°/мин), алифатические спирты и их ацетаты, а также метиловые эфиры высших жирных незамещенных и ацетоксикислот — на колонке с 3% SE-30 на диатомите С при 160—220 и 180—280° С соответственно (3°/мин). Хроматомасс-спектрометрический анализ ацетатов спиртов и ацетатов частично метилированных метилкетозидов сиаловых кислот проводили на приборе Varian MAT CH-6 (ФРГ), колонка с 3% OV-1, понизирующее напряжение 70 эВ.

Полный кислотный гидролиз ганглиозидов проводили 2 М  $\text{HCl}$  при 100° С в течение 4 ч. Реакционную смесь нейтрализовали смолой IRA-410 ( $\text{HCO}_3^-$ ), обрабатывали  $\text{KBH}_4$  в течение 3 ч, нейтрализовали 2 М

$\text{CH}_3\text{COOH}$ , пропускали через колонку со смолой IR-120 ( $\text{H}^+$ ) и анализировали методом ГЖХ.

*Частичный кислотный гидролиз* ганглиозидов проводили в 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $80^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Реакционную смесь диализовали 24 ч против воды при  $20^\circ\text{C}$ . Недиализуемый продукт лиофилизовали и анализировали ТСХ, нейтральные гликолипиды выделяли препаративной ТСХ. Внешний водный слой упаривали до 5 мл, пропускали через колонку с дауэксом  $2 \times 8$  ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), сialовые кислоты элюировали 1 М ацетатным буфером, рН 4,6 [14], элюат деионизировали смолой IR-120 ( $\text{H}^+$ ). Sialовые кислоты определяли количественно [13].

*Метилирование ганглиозидов* проводили по Хакомори [15], полученные производные экстрагировали хлороформом, диализовали против воды и очищали препаративной ТСХ. Метилированные ганглиозиды подвергали метанолизу 0,5 М  $\text{HCl}/\text{CH}_3\text{OH}$  при  $80^\circ\text{C}$  в течение 16 ч. Частично метилированные метилгликозиды и метилгалактозиды анализировали ГЖХ. Продукты метанолиза ацетилировали 30 мин смесью пиридин — уксусный ангидрид (1 : 1) при  $100^\circ\text{C}$ . Полученные производные sialовых кислот анализировали методом ГЖХ-масс-спектрометрии.

*Полный кислотный метанолит* ганглиозидов проводили в 3 М  $\text{HCl}/\text{CH}_3\text{OH}$  при  $80^\circ\text{C}$  в течение 18 ч. Метилвые эфиры высших жирных кислот и сфингозиновые основания выделяли как описано ранее [4] и анализировали ТСХ. Метилвые эфиры незамещенных и  $\alpha$ -оксикислот, полученные из ганглиозида (II), разделяли препаративной ТСХ и анализировали методом ГЖХ. Метилвые эфиры  $\alpha$ -оксикислот предварительно ацетилировали.

*Частичный метанолит* ганглиозида (II) осуществляли 0,3 М  $\text{HCl}$  в смеси хлороформ — метанол (2 : 1) при  $60^\circ\text{C}$  в течение 1 ч [16], реакционную смесь упаривали и анализировали ТСХ. Образовавшиеся цереброзид и дигексилцерамид выделяли препаративной ТСХ, подвергали полному кислотному гидролизу и моносахариды анализировали методом ГЖХ.

*Периодатное окисление* ганглиозида (II) проводили 0,02 М  $\text{NaIO}_4$  при  $20^\circ\text{C}$  в течение 16 ч и обрабатывали  $\text{KBH}_4$ , как описано ранее [4]. Алифатические спирты экстрагировали гексаном ( $3 \times 5$  мл) и очищали препаративной ТСХ. Далее спирты ацетилировали смесью пиридин — уксусный ангидрид, как описано выше, и анализировали ГЖХ-масс-спектрометрией.

*Окисление хромовым ангидридом.* Нейтральные гликолипиды, полученные при мягком кислотном гидролизе ганглиозидов, ацетилировали и обрабатывали 30 мин  $\text{CrO}_3$  в смеси уксусная кислота — уксусный ангидрид (9 : 1) при  $40^\circ\text{C}$ , как описано [17]. Моносахариды анализировали с помощью ГЖХ.

*Ферментативный гидролиз* ганглиозидов проводили нейраминидазой из *V. cholerae* в 0,05 М Na-ацетатном буфере, рН 5,5, по методу [18]. Реакционную смесь анализировали ТСХ. Степень отщепления sialовой кислоты количественно определяли реакцией с резорциновым реактивом после обработки реакционной смеси  $\text{KBH}_4$  [19].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жукова И. Г., Богдановская Т. А., Смирнова Г. П., Кочетков Н. К. Докл. АН СССР, 1973, т. 208, № 4, с. 981—984.
2. Смирнова Г. П., Кочетков Н. К. Биоорган. химия, 1982, т. 8, № 1, с. 102—108.
3. Смирнова Г. П., Глухoded И. С., Кочетков Н. К. Биоорган. химия, 1982, т. 8, № 7, с. 971—979.
4. Kochetkov N. K., Zhukova I. G., Smirnova G. P., Glukhoded I. S. Biochim. et biophys. acta, 1973, v. 326, № 1, p. 74—83.
5. Winterbourn C. C. J. Neurochem., 1974, v. 48, № 6, p. 1153—1155.
6. Смирнова Г. П., Чекарева Н. В., Кочетков Н. К. Биоорган. химия, 1978, т. 4, № 8, с. 937—942.
7. Кочетков Н. К., Смирнова Г. П., Глухoded И. С. Биоорган. химия, 1978, т. 4, № 8, с. 1093—1099.
8. Кочетков Н. К., Смирнова Г. П. Биоорган. химия, 1977, т. 3, № 8, с. 1048—1054.
9. Vaskovsky V. E., Kostetsky E. Y., Svetashev V. I., Zhukova I. G., Smirnova G. P. Comp. Biochem. and Physiol., 1970, v. 34, № 1, p. 74—83.

10. *Svennerholm L.* Biochim. et biophys. acta, 1957, v. 24, № 3, p. 604—611.
11. *Hotta K., Hamazaki H., Kurokawa M.* J. Biol. Chem., 1970, v. 245, p. 5434—5440.
12. *Lauter C. J., Trams E. G.* J. Lipid Res., 1962, v. 3, № 1, p. 126—138.
13. *Svennerholm L.* Acta chem. scand., 1958, v. 12, № 3, p. 547—554.
14. *Miettinen T., Takki-Luukkainen I. T.* Acta chem. scand., 1959, v. 13, № 4, p. 856—858.
15. *Hakomori S.-I.* J. Biochem. (Tokyo), 1964, v. 55, № 2, p. 205—208.
16. *Slomiany B. L., Slomiany A.* Eur. J. Biochem., 1978, v. 90, № 1, p. 39—49.
17. *Laine R. A., Renkonen O.* J. Lipid Res., 1975, v. 16, № 2, p. 102—106.
18. *Ishizuka I., Kloppenburg M., Wiegandt H.* Biochim. et biophys. acta, 1970, v. 210, № 2, p. 299—305.
19. *Schneir M. L., Refelson M. E.* Biochim. et biophys. acta, 1966, v. 130, № 1, p. 1—11.

Поступила в редакцию  
14.X.1985

## GANGLIOSIDES OF THE STARFISH *LETHASTERIAS FUSKA*

SMIRNOVA G. P., GLUKHODED I. S., KOSHETKOV N. K.

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

The structures of two gangliosides from hepatopancreas of the starfish *Lethasterias fuska* have been established. On the basis of total and partial acid hydrolysis, methanolysis, methylation analysis, periodate oxidation, enzymatic cleavage with neuraminidase and chromium trioxide oxidation, the minor and main gangliosides were identified as N-acetylneuraminosyl-( $\alpha$ 2-3)-galactopyranosyl-( $\beta$ 1-4)-glucopyranosyl-( $\beta$ 1-1)-ceramide and N-acetylneuraminosyl-( $\alpha$ 2-4)-N-acetylneuraminosyl-( $\alpha$ 2-3)-galactopyranosyl-( $\beta$ 1-4)-glucopyranosyl-( $\beta$ 1-1)-ceramide, respectively. The long-chain base of the main ganglioside was found to be phytosphingosine, and that of the minor ganglioside — phytosphingosine and sphingosine in the 4:1 ratio. The fatty acids of these gangliosides represented a mixture of normal and  $\alpha$ -hydroxy acids. The composition of the lipid moiety of the main ganglioside was determined by GLC and GLC-MS.