

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

49

QUIMICA DE LOS EQUINODERMOS

401

T E S I S
QUE PARA OBTENER
EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A
A N G E L R U I Z R A M O S



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. Tesis
ADQ. K/76
FECHA Ht.
PROC. Ht.
~~379~~ 379



QUINDIO

Jurado asignado originalmente según el tema

PRESIDENTE	Dr. Tirso Ríos Castillo
VOCAL	Prof. Federico Gómez Garibey
SECRETARIO	Dr. José Calderón Pardo
1er. SUPLENTE	Prof. Manuel Jiménez Estrada
2do. SUPLENTE	Dr. Carlos Guerrero Ruiz

Sitio donde se desarrolló el tema: INSTITUTO DE QUIMICA

Nombre completo y firma del sustentante


Ángel Rutz Ramos

Nombre completo y firma del asesor del tema ~~Dr. Tirso Ríos Castillo~~

Nombre completo y firma del supervisor técnico ~~Dr. José Calderón Pardo~~

Esta tesis la dedico a mi esposa

a mis padres

a mis hermanos

Introducción.

La química de las sustancias obtenidas de plantas, hongos y bacterias ha tenido un gran desarrollo en las últimas décadas, así muchos productos naturales y sus análogos sintéticos ocupan un lugar importante en la vida moderna; este desarrollo también ha tenido lugar en lo que se refiere a la química de las sustancias obtenidas de organismos marinos.

Actualmente existen numerosos trabajos sobre los productos químicos extraídos de estas fuentes marinas, algunos de estos productos son de suma importancia como los glucósidos cardíacos o saponinas esteroidales aislados de organismos marinos y que anteriormente se habían encontrado únicamente en plantas.

Por lo antes mencionado juzgamos conveniente hacer una recopilación bibliográfica sobre la química de los Equinodermos, animales que se encuentran ampliamente distribuidos en todos los mares y océanos, de los que se han extraído sustancias diversas como son saponinas, esteroides, pigmentos, terpenos, carotenos, proteínas, etc.

Se ha puesto especial énfasis en los Holotúridos, que forman parte de una de las cinco clases en las que se dividen los Equinodermos, esto es debido a la importancia de las sustancias químicas extraídas de ellos como son las saponinas, que contienen principios tóxicos.

La presente recopilación se hizo consultando el Chemical Abstracts y abarcó de 1907 a febrero de 1976 (inclusive).

Generalidades.

La rama de los Equinodermos es, sin duda, una de las más notables y características del reino animal. Basta contemplar una estrella o un erizo de mar para no olvidar jamás a tan extraños seres.

Estos animales, exclusivamente marinos, pueblan las costas de todos los mares y océanos, desde la zona litoral hasta los grandes fondos abisales en los que viven las formas más bellas y curiosas.

Presentan el cuerpo revestido de placas calizas, sobre las cuales se implantan espinas y aguijones que erizan su tegumento, carácter al que precisamente alude el nombre de Equinodermos, que quiere decir "piel espinosa".

En los Equinodermos, como se observa en una estrella de mar, las partes repetidas del cuerpo, representadas por los brazos, están dispuestas alrededor de un centro como si se tratase de los radios de una rueda alrededor de su eje por lo que se dice que tienen simetría radial.

El desarrollo de éstos seres no es directo, sus primeras fases de larvas pelágicas en nada se parecen a los animales adultos, sólo bastante más tarde adquieren su configuración definitiva.

Los naturalistas dividen los Equinodermos vivientes en cinco clases:

- I.- Astéridos
- II.- Ofiúridos
- III.- Equinidos
- IV.- Holotúridos
- V.- Crinoideos

Los Holotúridos comprenden a aquellos Equinodermos de cuerpo alargado que reciben las siguientes denominaciones:

a).-Cobosabros de mar(*Holothuria nigra*,*H. tubulosa*,*H. forskali*)

b).-Pepinillos de mar(*Cucumaria cucumis*,*C. frondosa*)

c).-Esticopos (*Stycheopus regalis*),

y otros muchos análogos.

Particularidades anatómicas.-Los Holotúridos son muy diferentes, del resto de los Equinodermos, por su aspecto, pues no dejan traslucir al exterior la simetría radiada que regula la distribución de sus órganos internos. Su piel es resistente, pero blanda, presentando eminencias, aguijones o aparentes espinas o púas que no son más que relieves de la piel.

En el extremo anterior se abre la boca, rodeada por una corona de 10 tentáculos que dan al animal una resaca semejanza con los pólipos. Un Holotúrido puede compararse con un erizo que se hubiese alargado sin medida y cuyo esqueleto experimentara un proceso de reducción y atrofia.

Su disposición alargada obliga a éstos seres a permanecer reposando en el fondo del mar, pero siempre lo están sobre el mismo lado, lo que trae aparejado que una porción de su cuerpo sea aplanado, sobre la cual descansan.

Sobre esta parte constituida por tres de los cinco radios de que el cuerpo consta, se desliza el Holotúrido.

Hábitos de vida.-Los Holotúridos viven desde la zona litoral hasta los más profundos abismos oceánicos. Se les encuentra entre las algas, en los resquicios o hendiduras de las rocas, debajo de las piedras, sobre la arena o enterrados en ella. Los que viven en las proximidades de la costa tienen el aspecto descrito; pero los que pueblan las zonas abisales presentan formas muy raras.

Existe un sólo caso de Holotúrido pelágico: la *Holothuria nadadora* (Pelagothuria natatrix), recogida nadando en el seno de las aguas, a cierta profundidad (en el golfo de Panamá). Este animal presenta una corona de apéndices unidos en su base por una membrana o velo, y en disposición tan curiosa, que adquiere semejanza notable con una medusa, parecido que aumenta por su color azulado y la delicadeza de sus tejidos.

Los Holotúridos presentan en ciertos casos brillantes coloraciones. Los Esticopos (especies del género *Stychoopus*) se adornan con delicados tonos rosados azules o violetas; pero donde el colorido alcanza su mayor riqueza y vistosidad es en las especies que viven entre los coralarios de los arrecifes madreporicos.

A veces ofrecen especial turgencia, que cabe atribuir a la facultad de introducir en su cuerpo gran cantidad de agua, que se aloja en unos órganos arborescentes especiales, impropriamente denominados pulmones. Es tan grande la presión del líquido en el interior, que a veces los Holotúridos parece como si estuvieran constituidos por una masa sólida y homogénea. Cuando el animal está inquieto o teme a algún peligro, expulsa el agua de su cuerpo y se retrae hasta quedar reducido a la tercera parte de su tamaño habitual, al mismo tiempo que una abundante secreción mucosa de su piel coriácea aglutina granos de arena o trocitos de concha, que contribuyen a su protección.

Ciertos Holotúridos disponen de un curioso y eficaz medio de defensa, cuando algún animal los inquieta, expulsan por el ano unos largos filamentos viscosos y adherentes, que se pegan al cuerpo de su enemigo, de tal manera, que cuando más quiere éste deshacerse de las ligaduras, más se enmaraña y enreda. Estos túbulos con fondo ciego expulsados por el ano se denominan órganos de Ca -

vier. Los órganos de Cuvier se separan de la base de la pared cloacal, pero son rápidamente regenerados por el animal.

Aprovechamiento económico.-No obstante el aspecto repugnante y poco apetito so de éstos seres, en muchas partes de China, Filipinas y costa de África, dichos Equinodermos se consumen en gran cantidad. Se le conoce con el nombre indígena de "trépang" ó "balate".

Su pesca es muy intensa y se realiza con embarcaciones que se deslizan suavemente sobre las aguas tranquilas de las ensenadas y bahías de poco fondo. Los pescadores que las tripulan, llevan largas cañas de bambú terminadas por una especie de tridente. La transparencia de las aguas permite a los pescadores percibir el "trépang", que se desplaza por el fondo de arena o roca, o entre el ramaje de los corales.

Los Holotúridos que constituyen el "trépang", se preparan del siguiente modo:

Además, vivos son transportados a tierra, se les coloca en grandes calderas llenas de agua de mar hirviendo, en las que sueltan toda el agua que contienen. Durante ésta operación se les mueve sin parar con una caña de bambú. Terminada esta enérgica cocción, se cortan a lo largo a fin de extraer las vísceras, y se les coloca de nuevo en otra caldera, donde se procede a ahumarlas con trozos de corteza de mimosa, los cuales producen una gran cantidad de humo que contribuye a conservar este extraño alimento, que luego se deja secar al sol.

Las especies de Holotúridos que son objeto de pesca más activa corresponden a los géneros *Holothuria* y *Stylochopus*.

Tipos de reproducción.-La reproducción de los Holotúridos es muy semejante-



a la de los otros Equinodermos. En los climas templados, la madurez sexual - tiene lugar en verano, mientras que en los mares cálidos se retrasa hasta el otro otoño o principios del invierno.

En estos seres se da la particularidad de que los machos son mucho más raros y escasos que las hembras. Durante las épocas de reproducción los individuos de la misma especie forman grupos, a veces muy numerosos, en donde aparece con mezclados ambos sexos.

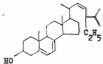


A continuación se enlistan las sustancias extraídas, con sus características generales, de las especies de Equinodermos estudiados.

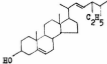

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA-
<u>Astropecten-</u> <u>suruntiacus</u>	Estelasteri- na	$C_{27}H_{44}O$	p.f. 149-150°, da un color rojo amarillento con $CHCl_3$ y H_2SO_4 concentrado.	7
<u>Astropecten-</u> <u>suruntiacus</u>	Astrol	$C_{21}H_{44}O_3$	p.f. 71°, es idéntico con el alcohol bafliico.	7
<u>Asterias for-</u> <u>besi</u>	Asteriaste- rol	-----	p.f. 70°, del acetato 97°, del benzoato 175°. Este esteroles soluble en éter, alcohol, acetona y $CHCl_3$.	21
<u>Holothuria</u> - <u>tubulosa</u>	Betainógeno	$(CH_3)_3NCH_2COO$	De la fracción lisínica fue extraído un cloruro con p.f. 134°, ésta sustancia por hidrólisis con HCl da la betaina llamada betainógeno.	23
<u>Holothuria</u> - <u>nigra</u>	Pigmento	-----	Por maceración del integumento de la <u>H. nigra</u> en 95% de EtOH se obtiene una solución anaranjada-amarillenta, con fluorescencia-	41

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA-
Equinodermos carnívoros	Pigmentos - carotenoi - des	-----	-como la de la fluores ceína. Las especies carnívo - ras de Equinodermos - contienen de 3 a 4 ve - ces más la cantidad de pigmentos carotenoides encontrados en los her víboros. Los tipos ori - genados de carotenoi - des incluyen las tanto filas y compuestos aci dicos. Aproximadamente 1/4 - del pigmento está con - centrado en las góna - das.	55
<u>Holothuria</u> <u>princeps</u>	7-dehidroes teroles	-----	Los esteroides aislados de ésta especie mues - tran p.f. comprendidos entre 135° y 145° y - presentan coloración - verde al reaccionar - con Br. El contenido aproxima do de 7-dehidroestero les es 0,8%.	58
<u>Asterias ru</u> <u>bens</u>	Astrol	$CH_2OHCHOHCH_2O(CH_2)_{17}CH_3$	Es idéntico con el al - cohol batífico.	58

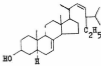
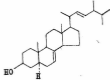
ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
<u>Asterias rollestoni</u>	Alcohol batflico	$CH_2OHCHOHCH_2O(CH_2)_{17}CH_3$	p.f. 70-1°, fue separado de la sustancia no saponificable de <u>Asterias rollestoni</u> .	62
<u>Asterias rollestoni</u>	Hidosterol		p.f. 166-7°, fue separado de la sustancia no saponificable de <u>Asterias rollestoni</u> .	62
<u>Cucumaria chronjelmii</u>	Alcohol batflico	$CH_2OHCHOHCH_2O(CH_2)_{17}CH_3$	La sustancia no saponificable de <u>Cucumaria chronjelmii</u> está compuesta principalmente de alcohol batflico.	62
<u>Holothuria forekali</u> , <u>Holothuria tubulosa</u> , <u>Holothuria polii</u>	Carotenoides xantoflicos	-----	Los carotenoides xantoflicos en estas especies están contenidos en pulmones, intestinos y gónadas de machos y hembras.	64
<u>Corbícula leana</u>	Corbisterol		p.f. 151-2°, $[\alpha]_D^{20} = -105^\circ$ (en EtOH). El acetato tiene un p.f. de 152-153°.	68
<u>Holothuria grisea</u>	Pigmento fluorescente	-----	La piel y el pulmón acuático de esta <u>Holothuria</u> contiene un pigmento soluble en -	71

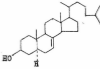
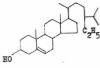
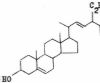
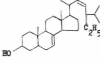
ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
			<p>-agua que muestra una intensa fluorescencia-verde bajo la luz u.v. Este pigmento es soluble en MeOH, EtOH y Me₂CO e insoluble en benceno, cloroformo y éter de petróleo.</p> <p>El Na₂CO₃ no tiene efecto sobre la fluorescencia, el KNO₃ la debilita en un 30%. La curva espectral de absorción del pigmento muestra un máximo a 430,320 y 285 m^μ.</p>	
<u>Holothuria</u>	- Pigmento	-----	El pigmento negro de las paredes del cuerpo tiene muchas propiedades características de la melanina.	75
<u>forakali</u>				
<u>Actinopyga</u>	- Holothurina	-----	La holothurina es un factor tóxico termoes- table. Se deriva de los órganos de Cuvier del "pepinillo de mar", actúa como poderoso veneno hacia varios protozoarios crecidos en cultivos puros.	77
<u>apassizi</u>				


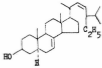

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
<u>Holothuria</u> <u>forskali</u>	Pigmento	-----	El pigmento negro de - de las paredes del - cuerpo de éste Equino- dermo tiene las caracte- rísticas de la melani- na.	79
<u>Corbicula</u> <u>leana</u>	Corbisterol		p.f. 151-2°, el estu- dio de su espectro in- dica que contiene una agrupación 5,7-dieno.	85
<u>Asterias</u> <u>amu-</u> <u>rensis</u>	7-coleste- nol		p.f. 119°, $\left[\begin{smallmatrix} -21 \\ \alpha_D^{20} \end{smallmatrix} \right] = 1.6^\circ$ - (en $CHCl_3$).	88
<u>Liolophura</u> - <u>japonica</u>	7-coleste- nol		La materia no saponifi- cable de <u>L. japonica</u> - contiene considerables cantidades de 7-coles- tenol con p.f. 122°. La fracción libre esteroi- dal de la materia no - saponificable contiene alcoholes saturados, - probablemente alcoho- les del tipo del alco- hol batflico.	93
<u>Luidia</u> <u>quina-</u> <u>ria</u>	Esteroles	-----	Los dos esteroles ob- tenidos tienen p.f. de 145° y 135°, ambos con	93

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
<u>Corbícula</u> - <u>leana</u>	Poríferas - terol		-sisten de 7-esteroles de la serie C_{28} ó C_{29} . Es el principal este - rol en <u>Corbícula lea</u> - <u>na</u> .	93
Holotúridos	Holoturina	-----	La holoturina es una - saponina esteroidal. La inyección de 0.2 mg en solución salina esté - ril a ratones hembras fue letal en un tien - po de 48 horas.	94
<u>Asterias</u> - <u>amurensis</u>	7-coleste - nol		p.f. $122-3^{\circ}$, $[\alpha]_D^{15} = 4.0^{\circ}$, - existe además otra - fracción de esteroles 7:8 insaturados de la serie C_{28} ó C_{29} con p.f. $146-9^{\circ}$ y $[\alpha]_D = 4.5^{\circ}$.	95
<u>Actinomyxa</u> - <u>agassizi</u>	Holoturina	-----	Es neutra, prácticamen - te libre de nitrógeno, no muestra absorción en el u.v. y tiene $[\alpha]_D^{25} = -19^{\circ}$. Su hidrólisis con HCl produce - 60% de una mezcla de azúcares solubles en agua y 40% de agluco - nas insolubles.	96

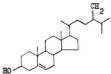
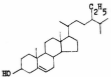
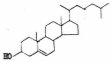
ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
			<p>La cromatografía en - papel de la solución - de azúcares con BaOH- EtOH-H₂O a pH 3.7 - muestra la presencia - de tres azúcares con - los siguientes Rf:</p> <p>Rf 0.31 prob.ramosa Rf 0.19 prob.xilosa Rf 0.14 prob.glucosa</p> <p>Las agluconsas consis- ten de un esqueleto - tetracíclico esteroid- al con dos dobles - uniones conjugadas.</p>	
Pepinillo - de mar	Holoturina	$C_{50}H_{82}O_{26}S$	<p>Contiene un grupo SO₄ - en enlace éster. La hi- drólisis de ésta holo- turina con KOH metanó- lico da una aglucona holoturínogénica con- [<math>\begin{matrix} 25 \\ \text{---} \\ -17^{\circ} \end{matrix}</math> (en CHCl₃). El espectro I.R. de - ésta aglucona muestra bandas a 3500(OH), 1740 y 1080(CO), además 1635 995, 945 cm⁻¹ (dos do- bles uniones conjuga- das).</p>	97
<u>Holothuria-</u> <u>varabunda</u>	Holoturina	-----	<p>Está compuesta de C,H, O pero no contiene N,</p>	99

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
			<p>Las cristales son solubles en agua.</p> <p>Después de su hidrólisis ácida, ésta reduce a las soluciones de Fehling y pierde acción venenosa sobre peces. Es soluble en CHCl_3, éter, EtOH abs., acetona y benceno pero no es soluble en éter de petróleo.</p> <p>Es resistente al calor (a 100° todavía no alcanza a descomponerse)</p> <p>Tiene una fuerte acción hemolítica sobre las células sanguíneas del conejo.</p>	
<u>Asterina - pectinifera</u>	Hitodestrol		<p>El hitodestrol es un 7,22-esterol de la serie C_{29} e idéntico con α-espinasterol.</p> <p>El acetato de hitodestrol tiene p.f. $182-3^\circ$ y $\left[\alpha\right]_D^{25} = -6^\circ$ (en CHCl_3).</p>	105
<u>Asterina - pectinifera</u>	7-espinasterol		<p>La <u>A. pectinifera</u> contiene una mezcla esterooidal de 7-espinasterol y 7-colesterol, en adición al hitodestrol.</p>	106

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
<u>Asterina</u> - <u>pectinifera</u>	7-coleste- rol		-rol. La <u>A. pectinifera</u> con - tiene una mezcla este- roidal de 7-espina- sterol y 7-colestenol, en- adición al hitodente - rol.	106
<u>Ophioplocus</u> <u>japonicus</u>	β -sitoste- rol		De la materia no sapo- nificable de <u>O. japoni-</u> cus se obtuvo β -sitos- terol con p.f. 140°, - $\left[\begin{array}{l} \alpha_D^{25} \\ \beta_D \\ \gamma_D \end{array} \right] = -37^\circ$. También se ob- tuvo polifolesterol y- crionasterol.	113
<u>Ophioplocus</u> <u>japonicus</u>	Estigmaste- rol		Se obtuvo de la mate- ria no saponificable - de <u>O. japonicus</u> y tie- ne p.f. 170°, $\left[\begin{array}{l} \alpha_D^{22} \\ \beta_D \\ \gamma_D \end{array} \right] = -51^\circ$.	113
<u>Asterias</u> - <u>azurensis</u>	7-estigmas- terol		El 7-estigmasterol p.f. 113 145-6°, $\left[\begin{array}{l} \alpha_D \\ \beta_D \\ \gamma_D \end{array} \right] = 3.0^\circ$, es ob- tenido por repetidas - recristalizaciones del acetato.	113
<u>Asterias</u> - <u>azurensis</u>	Estelaste- rol	$C_{29}H_{46}O$	El estelasterol sien- pre contiene estelas- terol inseparable - (aprox. 20%).	113

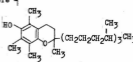
ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
<u>Cucumaria</u> <u>chronjelmii</u>	Alcohol baflico	$CH_2OHCH_2CH_2O(CH_2)_{17}CH_3$		114
<u>Cucumaria</u> <u>chronjelmii</u>	7-colesterol		También se obtienen 7-esteros con p.f. 158-9° de <u>Coccinastrias acutespina</u> y probablemente 5-esteros de <u>Comanthus japonica</u> .	114
<u>Asterias</u> <u>amurensis</u>	Hitodestrol		El espectro I.R. del hitodestrol y el p.f. de varios de sus derivados (acetato, benzoato y 3,5-dinitrobenzoato) son idénticos con el del α -espinasterol.	118
<u>Polycheira</u> <u>rufescens</u>	Nazakocromo		p.f. 218°, es soluble en solventes de alta polaridad, se sugiere que es un nuevo derivado de polihidroxi-naftoquinonas.	121
<u>Actinopyga</u> <u>acassisi</u>	Holoturina	-----	La holoturina es aislada de las glándulas cuverianas, secadas al sol. Tiene una poderosa e irreversible acción de bloqueo en varios tipos de nervios y parece ejercer también	122

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
<u>Actinopyga</u> <u>agassizi</u>	Holoturina A	$C_{50-2}H_{81-5}O_{25-6}S Na$	<p data-bbox="673 203 890 371">-un efecto contráctil sobre el músculo. Estas tan potente como la cocaína, la procaina y la fisostigmina.</p> <p data-bbox="673 422 890 982">Principal tóxico del pepinillo de mar. El producto de la hidrólisis de la holoturina sugiere que ésta es una mezcla de varios glicósidos, cada uno de los cuales contiene una aglucona esteroidal de 26a 28 átomos de C y 4 a 5 átomos de O, una mol de cada una de cuatro diferentes azúcares y una mol de H_2SO_4 como la sal de sodio.</p> <p data-bbox="673 997 890 1164">La separación e identificación de los monosacáridos derivados de la holoturina A muestra que ellos son:</p> <p data-bbox="673 1179 890 1368">D-glucosa, D-xilosa, D-glucometilosa y 3-O-metil glucosa. La holoturina A tiene propiedades neurotóxicas, hemolíticas y canceros</p>	126

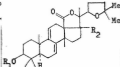
ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA.
<u>Pentacta do- liolum</u>	24-metile- no coleste- rol		-táticas.	130
<u>Pentacta do- liolum</u>	Alcohol ba- tífico	$CH_2OHCH_2OHCH_2O(CH_2)_{17}CH_3$		130
<u>Pecten yesso- ensis</u>	Clionaste- rol			130
<u>Nereis japo- nica</u>	Colesterol		El esteroi en <u>Nereis japonica</u> fue esencialmente colesterol.	130
<u>Actinopyga- acassisi</u>	Holoturina	-----	Tiene actividad anti-tumor así como también un espectro de otras acciones farmacológicas. La holoturina es comparable a los agentes bloqueadores de referencia como son cocaína, procaína y fisostigmina.	131
<u>Actinopyga- acassisi</u>	Holoturina	$C_{50}H_{82}O_5SNa$	El principio activo está concentrado en -	132

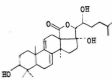
ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
<u>Actinopyga</u> <u>acassizi</u>	Holoturina A	$C_{50}H_{81}O_{25}Na$	<p>-Los tóbulos cuveria nos que contienen es - tructuras llenadas con gránulos; los gránulos son aparentemente la fuente de holoturina. La holoturina A ha si - do parcialmente caracte - rizada químicamente - reportándose la fórmu - la empírica anterior. Este material recuerda a la digitonina y - otras seponinas en que forma un complejo con el colesterol. Los efectos de la holo - turina se manifiestan aún a diluciones extre - mas. Es capaz de combi - narse con varios compo - nentes de la célula y su acción es relativa - mente irreversible. Se ha sugerido que la ho - loturina puede actuar como un antimetabolito.</p>	133

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
			<p>-tualmente a moléculas de monosacáridos. Esto colocaría a la holoturina dentro de la clase de glucósidos cardíacos o saponinas esteroideas tales como las que hasta ahora se han encontrado únicamente en plantas.</p> <p>La holoturina contiene una molécula de H_2SO_4 unida en unión éster, que sugiere una relación con alcoholes esteroideas tales como el escianol y ranol, encontrados en la bilis de los más primitivos vertebrados.</p> <p>La holoturina se muestra como una mezcla de varios glicósidos cada uno de los cuales contiene una aglucona esteroideal de aprox. 26-28 átomos de C, 4 a 5 átomos de O, 1 mol de cada una de cuatro diferentes azúcares y una mol de H_2SO_4 como la sal de sodio.</p>	

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
<u>Holothuria</u> <u>vagabunda</u>	Holoturigenina	$C_{30}H_{44}O_5$	p.f. 301° , $[\alpha]_D^{20} = -14.9^{\circ}$, da una coloración café con tetranitrometano. Es un producto de la hidrólisis ácida de la holoturina.	139
<u>Parastichos</u> <u>trema</u> <u>lus</u>	Flavinas	—————	Localizadas en músculos de invertebrados. La concentración de flavinas es alta en anélidos, moderada en moluscos y baja en crustáceos.	140
Equinodermos	α -tocopherol		El contenido de α -tocopherol en 10 especies de Equinodermos y moluscos fue de 4 a 15 μ g por peso fresco.	149
<u>Holothuria</u> <u>vagabunda</u>	Nasoko-saponina	—————	Es una saponina de origen animal con la siguiente característica: p.f. 226° (con descomposición), $[\alpha]_D^{20} = -24.3^{\circ}$ máximo de absorción u.v. $210 \text{ m}\mu$.	150
<u>Asterias</u> <u>aurensis</u>	Hitode-saponina	—————	Es una saponina de origen animal con la si-	150

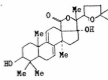
ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CIDA
Equidermos	Ubiquinona		<p>guiente caracterfstica:</p> <p>p.f. 202-5° (con descomposición), $[\alpha]_D^{20} = 8.0^\circ$. El espectro I.R. sugiere la presencia de una lactona de 5 miembros, muestra elevada toxicidad para la carpa dorada.</p>	
<u>Stichopus japonicus</u>	Holotoxina	—————	<p>Representan un grupo de benzoquinonas solubles en lípidos que se presentan en la mayoría de organismos aerobios, desde bacterias, plantas y animales superiores.</p> <p>La estructura de las ubiquinonas está basada en el núcleo 2,3-dimetoxi-5 metilbenzoquinona con una cadena terpenoide lateral variable.</p> <p>En testículos de Equidermos la conc. de ubiquinona fue de 1.0 mg/100 g.</p>	155
			<p>p.f. 250° (con descomposición), $[\alpha]_D^{20} = 244.6^\circ$,</p>	159

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
<u>Stichopus japonicus</u>	Holotoxina	_____	-es soluble en MeOH y EtOH. Contiene 51.9% de C, 7.9% de H, no contiene N, S ó halógeno.	
<u>Actinopyga acaasisi</u>	22,25-óxido holoturino-genina		Es una holoturino-genina en donde $R_1 = H$ y $R_2 = OH$, con la siguiente característica: p.f. $315-6^\circ$, $\left[\alpha \right]_D^{25} = -21.2^\circ$ Son sapogeninas derivadas de la holoturina por hidrólisis ácida.	169
<u>Holothuria pervicax</u> , <u>H. moebii</u> , <u>H. monocaria</u>	Holoturina	_____	p.f. 226° (con descomposición), $\left[\alpha \right]_D^{24} = -20.7^\circ$, estudios cromatográficos indican que la holoturina está presente en <u>H. pervicax</u> , <u>H. moebii</u> y <u>H. monocaria</u> , pero ausente en <u>Pentacta australis</u> , <u>Polychetura rufescens</u> y <u>Stichopus japonicus</u> .	174

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
<u>H. leucospila</u>	Holoturina B	-----	p.f. 223-4° (con descomposición), $\left[\begin{smallmatrix} 14 \\ 5 \end{smallmatrix} \right] - 7.5^{\circ}$ La descomposición ácida de la holoturina B da una mol de holoturinogenina con p.f. - de 301°, $\left[\begin{smallmatrix} 14 \\ 5 \end{smallmatrix} \right] - 29.5^{\circ}$, xilosa y quinovosa. La holoturina B es una sal de sodio de el sulfato de quinovosil xilosilhidroholoturigenina.	174
<u>Halodeima grisea</u>	Griseogenina		La degradación química acoplada con otras medidas físicas han conducido a la estructura I (22 ξ -hidroxiholoturigenina) para la griseogenina. La estructura fue confirmada por correlación con la saponina conocida: 22, 25-oxidoholoturigenina.	178
<u>Holothuria vacubanda</u> , <u>H. lubrica</u>	Holoturina B	$C_{45}H_{75}O_{20}S Na$	La holoturina B fue aislada de dos especies de pepinillo de mar a partir de la fracción saponificable	183


ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA																	
			-por cromatografía en ácido silícico usando BuOH-EtOAc-H ₂ O(4:1:2) como el solvente. Tiene un p.f. de 213 - 216° (con descomposición). La holoturina contiene D-quinovosa, D-xilosa y H ₂ SO ₄ como la sal de sodio.																		
<u>Polyschisma rufescens</u>	Nanakocromo (I)		Derivados naftopurpúricos de Equinodermos donde R es:	190																	
<u>Acanthaster planci</u>	2,6-dihidroxixi-3,7-dimetoxinaftazarina (II)		<table border="0"> <tr> <td></td> <td>R₃</td> <td>R₆</td> <td>R₇</td> </tr> <tr> <td>I</td> <td>OH</td> <td>OH</td> <td>OCH₃</td> </tr> <tr> <td>II</td> <td>OCH₃</td> <td>OH</td> <td>OCH₃</td> </tr> <tr> <td>III</td> <td>OCH₃</td> <td>OCH₃</td> <td>OH</td> </tr> </table>		R ₃	R ₆	R ₇	I	OH	OH	OCH ₃	II	OCH ₃	OH	OCH ₃	III	OCH ₃	OCH ₃	OH	p.f. de II 257-4° p.f. de III 218-219°	
	R ₃		R ₆	R ₇																	
I	OH	OH	OCH ₃																		
II	OCH ₃	OH	OCH ₃																		
III	OCH ₃	OCH ₃	OH																		
	2,7-dihidroxixi-3,6-dimetoxinaftazarina (III)																				
<u>Ophiocoma erinaceus</u>	2-hidroxi-3-etilnaftazarina (IV)		Derivados naftopurpúricos de Equinodermos donde R es:	190																	
<u>Ophiocoma insularis</u>	2-hidroxi-3-acetilnaftazarina (V)		<table border="0"> <tr> <td></td> <td>R₃</td> <td>R₆</td> <td>R₇</td> </tr> <tr> <td>IV</td> <td>C₂H₅</td> <td>H</td> <td>H</td> </tr> <tr> <td>V</td> <td>COCH₃</td> <td>H</td> <td>H</td> </tr> <tr> <td>VI</td> <td>H</td> <td>C₂H₅</td> <td>H</td> </tr> </table>		R ₃	R ₆	R ₇	IV	C ₂ H ₅	H	H	V	COCH ₃	H	H	VI	H	C ₂ H ₅	H	p.f. de IV 185-6° p.f. de V 163-4° p.f. de VI 204°	
	R ₃		R ₆	R ₇																	
IV	C ₂ H ₅	H	H																		
V	COCH ₃	H	H																		
VI	H	C ₂ H ₅	H																		
	6-etil-2-hidroxinaftazarina (VI)																				

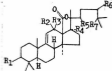
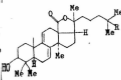
ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
<u>Ophiocoma</u> <u>erinaceus</u> ,	Epinocro- no A (VII)		Derivados naftopurpurí- nicos de Equinodermos- donde R es:	190
<u>Ophiocoma</u> <u>insularia</u>	2-hidroxi- 3-acetil-7- metoxinafta- zarina(VIII)		$\begin{matrix} R_3 & R_6 & R_7 \\ \text{VII} & \text{COCH}_3 & \text{H} & \text{OH} \\ \text{VIII} & \text{COCH}_3 & \text{H} & \text{OCH}_3 \end{matrix}$ <p>p.f. de VIII 246-8°.</p>	
<u>Ophiocoma</u> <u>erinaceus</u>	2,7-dihidro- xi-3-etil- naftazari- na (IX)		Derivados naftopurpu- rínicos de Equinoder- mos donde R es:	190
	Equinocro- no A (X)		$\begin{matrix} R_3 & R_6 & R_7 \\ \text{IX} & \text{C}_2\text{H}_5 & \text{H} & \text{OH} \\ \text{X} & \text{OH} & \text{OH} & \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ <p>p.f. de IX 190-2°.</p>	
<u>Ophiocoma</u> <u>erinaceus</u> ,	2,6,7-trihí- droxi-3-		Se encontró en amban- especies de <u>Ophiocoma</u>	190
<u>Ophiocoma</u> <u>insularia</u>	etiljuglo- na (XI)		dos nuevos pigmentos polihidroxi-naftoquinó- nicos no metilados uno de ellos es el(XI) con p.f. 220-6°, el otro no ha sido caracteri- zado.	
<u>Conatula</u> <u>pectinata</u>	Rodococatu- lina (XII)		De ésta especie se ais- laron una serie de an- troquinonas, que son ésteres parcialmente me- tilados de Rodococatu- lina (XII)	190

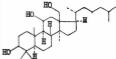
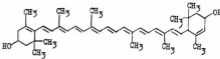
ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
Equinodermos	Pigmentos	-----	La mayor pigmentación en los Equinodermos es té presente en el intestino, aunque en algunas formas ciertos órganos internos también pueden ser coloridos.	191
<u>Holothuria tubulosa</u>	22,25-óxido holoturino-genina(I)		<p>Los glicósidos fueron extraídos de <u>H. tubulosa</u>, conteniendo como agluconas 22,25-óxido-holoturino-genina(I) con p.f. 298-300° y 17-deoxi-22,25-óxido-holoturino-genina con p.f. 285-6°. Los azúcares fueron en ambos casos una aldopentosa. Los compuestos mencionados también estuvieron presentes en <u>H. polii</u> y <u>H. forskali</u>.</p>	202
<u>Echinothrix diadema</u> (sea urchin), <u>Ophiocoma insularia</u> (brittlestar) <u>Acanthaster planci</u> (sea star), <u>Holothuria atra</u> (sea cucumber),	Esteroles	-----	Los esteroles de un representante de cada una de cinco clases de Equinodermos fueron mezclas de 3 a 6 compuestos con C_{27-30} . Los esteroles de antéridos (estrellas de mar)	205

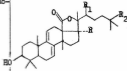
ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
-Antedon Sp. (sea lily)			-y holotúridos (pepinillos de mar) son 7-esteroles, mientras que los esteroides de equinidos (erizos de mar), ofidúridos (brittlestar) y cri-noideos (sea lilies) son 5-esteroides.	
Equinodermos	Saponinas	-----	Los contenidos de saponina (índice hemolítico/g) fueron como sigue: <u>Coccinasterias acutispina</u> , 110 <u>Asterias azurensis</u> , 3.5 <u>Asterina pectinifera</u> , 10.4 <u>Astropecten scoparius</u> , 2.4 <u>Luidia quinaria</u> , 3.9 Ninguna saponina fue detectada en <u>Hemicentrotus pulcherrimus</u> , <u>Anthrocidaris crassispina</u> , <u>Peronella japonica</u> , <u>Ophioplocus japonicus</u> y <u>Comanthus japonicus</u> . La asterosaponina A y B es la de mayor contenido en estrella de mar.	208

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
<u>Stichopus</u> - <u>janonicus</u>	Esticoposido A	-----	Por separación cromatográfica en Al_2O_3 una fracción glicosídica fue aislada del extracto metanólico de "tré pang" (<u>S. janonicus</u>). La hidrólisis ácida de ésta fracción da cromatográficamente la misma mezcla de monosacáridos como la de la holoturina (I) de <u>Actinopyga acsessizi</u> .	211
	Esticoposido C	-----	La fracción aislada fue por adicional cromatografía en sílica, dividida en Esticoposido A (II), p.f. 215-7°, $[\alpha]_D^{25} -62.3^\circ$ y Esticoposido C (III). Por cromatografía en capa delgada (TLC) se diferenció II y III de I y reveló que la diferencia está en la aglucona. TLC demostró glucosa, xilosa y 3-O-metilglucosa en I y II y también galactosa en III.	
<u>Stichopus</u> - <u>janonicus</u>	Holotoxina	-----	Es un glicosido esteroidal aislado del pe-	214

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA												
			<p>-pinillo de mar, <u>S. japonicus</u>. En vitro éste glicósido exhibe actividad contra varios hongos incluyendo a los hongos patógenos-vegetales, pero tiene escasa o casi nula actividad contra bacterias gram-positivas y gram-negativas y mico bacterias en vitro.</p>													
	Neo-holoturigeninas		<p>Las neoholoturigeninas se han obtenido por hidrólisis enzimática de la holoturina A desulfatada y se han identificado los siguientes productos:</p> <p>12 β-metoxi-7,8-dihidro-22,25-oxidoholoturigenina (III),</p> <p>12 α-metoxi-7,8-dihidro-17-desoxi-22,25-oxidoholoturigenina (IV),</p> <p>con los siguientes valores de R:</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>R_1</td> <td>R_2</td> <td>R_3</td> <td>R_4</td> </tr> <tr> <td>III</td> <td>OAc</td> <td>OCH₃</td> <td>H OH</td> </tr> <tr> <td>IV</td> <td>OAc</td> <td>H</td> <td>OCH₃ H</td> </tr> </table>	R_1	R_2	R_3	R_4	III	OAc	OCH ₃	H OH	IV	OAc	H	OCH ₃ H	217
R_1	R_2	R_3	R_4													
III	OAc	OCH ₃	H OH													
IV	OAc	H	OCH ₃ H													

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA																																
	Neo-holoturigeninas		<p>Las neoholoturigeninas se han obtenido por hidrólisis enzimática de la holoturina A desulfatada y se han identificado los siguientes productos:</p> <p>12α-hidroxi-7,8-dihidro-24,25-dehidroholoturigenina(V),</p> <p>3β-xilósido de 12β-metoxi-7,8-dihidro-24,25-dehidroholoturigenina (VI),</p> <p>12β-metoxi-7,8-dihidro-22-hidroxiholoturigenina(VII),</p> <p>con los siguientes valores de R:</p>	217																																
		<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>R₁</th> <th>R₂</th> <th>R₃</th> <th>R₄</th> <th>R₅</th> <th>R₆</th> <th>R₇</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>V</td> <td>OAc</td> <td>H</td> <td>OAc</td> <td>OH</td> <td>H</td> <td>doble lig.</td> <td></td> </tr> <tr> <td>VI</td> <td>β-xilosa</td> <td>OCH₃</td> <td>H</td> <td>OH</td> <td>H</td> <td>doble lig.</td> <td></td> </tr> <tr> <td>VII</td> <td>OAc</td> <td>OCH₃</td> <td>H</td> <td>OH</td> <td>OAc</td> <td>H</td> <td>H</td> </tr> </tbody> </table>		R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	V	OAc	H	OAc	OH	H	doble lig.		VI	β -xilosa	OCH ₃	H	OH	H	doble lig.		VII	OAc	OCH ₃	H	OH	OAc	H	H		
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇																													
V	OAc	H	OAc	OH	H	doble lig.																														
VI	β -xilosa	OCH ₃	H	OH	H	doble lig.																														
VII	OAc	OCH ₃	H	OH	OAc	H	H																													
<u>Bohadachia-koellikeri</u>	<p>Ternaigenina (I),</p> <p>Koelikerigenina(II),</p> <p>Seicelogenina(III).</p>		<p>Terpenos aislados de <u>E.Koellikeri</u>, donde R es:</p> <table border="1"> <tbody> <tr> <td>I</td> <td>OMe</td> </tr> <tr> <td>II</td> <td>OH</td> </tr> <tr> <td>III</td> <td>H</td> </tr> </tbody> </table>	I	OMe	II	OH	III	H	225																										
I	OMe																																			
II	OH																																			
III	H																																			

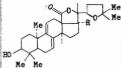
ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
	Lanostano, 3, 11, 18 triol (IV)		II es convertido a I- y el lanostano, 3, 11, 18 triol (IV) es preparado a partir de - III.	
<u>Stichopus japonicus</u> , <u>Holothuria tubulosa</u>	Esteroles	—————	<p>El extracto estereo no saponificable de los holotúridos fue analizado por cromatografía en capa delgada.</p> <p>Una mezcla de 5-esteroles y 7-esteroles - en C_{27}, C_{28} y C_{29} fue encontrado.</p> <p>Los 7-esteroles predominaron. D-xilósidos de 5-esteroles también fueron identificados. Cicloartenol y lanosterol fueron también aislados así como los propionatos de sus epóxidos.</p>	230
<u>Holothuria leucospilota</u>	Xantofila		<p>Es el principal pigmento carotenoide (gonádicoo), aprox. 70% del pigmento total.</p> <p>El principal pigmento carotenoide (aprox. - 70% del pigmento total)</p>	238

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA															
<u>Holothuria polii</u>	Holoturino- genina		<p data-bbox="647 189 875 640">-en el extracto meta- nólico de ovarios con- teniendo huevos madu- ros de pepino de mar- fueron xantofilas no- esterificadas. También se mostró la- presencia de astaxanti- nas no esterificadas. No se notó diferencia en el pigmento carote- noide de gónadas de - macho y hembra.</p> <p data-bbox="647 691 875 895">Las agluconas, holoturino- genina y 17-(R-sustitui- do)-22-(R₁-sustitui- do)-25-(R₂-sustitui- do) holoturino- genina (I), en donde R es:</p> <table data-bbox="647 924 875 1070"> <thead> <tr> <th>R₁</th> <th>R₂</th> <th>R</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Ia</td> <td>OMe</td> <td>OMe</td> <td>OH</td> </tr> <tr> <td>Ib</td> <td>OMe</td> <td>OMe</td> <td>H</td> </tr> <tr> <td>Ic</td> <td>H</td> <td>OMe</td> <td>OH</td> </tr> </tbody> </table> <p data-bbox="647 1077 875 1179">fueron aislados de las toxinas de la piel de <u>H. polii</u>.</p>	R ₁	R ₂	R	Ia	OMe	OMe	OH	Ib	OMe	OMe	H	Ic	H	OMe	OH	39
R ₁	R ₂	R																	
Ia	OMe	OMe	OH																
Ib	OMe	OMe	H																
Ic	H	OMe	OH																
Equinodermos	Glicolípi- dos	-----	El contenido en monosa- cáridos en la extrac- ción lipídica de 50 es- pecies de invertebra-	244															

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
Pepinillos de mar, Estrellas de mar.	Toxinas	—————	<p>-dos marinos fue determinada. Los espongiados y Equinodermos tienen el más alto contenido en glicolípidos y los celentéreos y artrópodos tienen el más bajo contenido. Los glicolípidos de invertebrados contienen hexosas, pentosas, metilpentosas y monosacáridos no identificados.</p> <p>Algunos Equinodermos marinos como los pepinillos de mar y estrellas de mar, elaboran potentes tóxicos basados en un núcleo esteroide, una cadena polisacárida y un residuo de H_2SO_4 que confiere carácter aniónico a la toxina.</p> <p>Esos agentes son surfactantes que producen destrucción irreversible de la excitabilidad en tejidos neuromusculares, con una potencia que depende de</p>	245

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
<u>Paolus fabrichii</u>	Carotenoides	-----	<p>-la carga aniónica, es decir, en la retención de la carga aniónica.</p> <p>El contenido en carotenoides de la pared del cuerpo de <u>P. fabrichii</u> fue investigado.</p> <p>90% de los carotenoides totales tienen alta proporción de oxígeno, los principales componentes son: astaxantina y sus ésteres así como cantaxantina. El contenido intestinal indica que los carotenoides en la dieta del organismo son principalmente carotenos y las mas simples xantofilas.</p> <p>El organismo tiene aparentemente la habilidad, ya sea de concentrar pequeñas cantidades de carotenoides oxigenados, a partir de la dieta o también metabolizar carotenos o xantofilas a astaxantinas.</p>	246

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
<u>Cucumaria</u> <u>frandatrix</u>	Cucumario side C	-----	La cucumariosida C aislada de <u>C. frandatrix</u> contiene gennina A ₃ (C ₃₀ H ₄₄ O ₅), glucosa, rilososa y ramnosa.	255
<u>Stichopus</u> <u>japonicus</u>	Pigmentos	-----	β -caroteno, equineno, cantaxantina, zeaxantina, astaxantina y un pigmento no identificado, fueron aislados de las gónadas de pepino de mar por cromatografía en columna.	263
<u>Holothuria</u> <u>leucospilota</u>	Pigmentos	-----	Se extrajeron los pigmentos gonadales de los testículos y ovarios de pepino de mar y fueron identificados como β -caroteno, equineno, cantaxantina, astaxantina, astaxeno y un pigmento no identificado. Los ovarios contienen aprox. 10 p.p.m. y los testículos 3 p.p.m. El principal carotenoide en los ovarios fue la astaxantina (70% del pigmento total).	268

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
<u>Holothuria forskali</u>	Agluconas		<p>-En los testiculos fue la cantarantina (35%) y la astaxantina (30%).</p> <p>22,25-epoxi-$\Delta^{7,9(11)}$-holostadieno-3β,17α-diol (22,25-epoxiholoturigenina) (I, R=OH).</p> <p>22,25-epoxi-$\Delta^{7,9(11)}$-holostadieno-3β-ol; (22,25-epoxi-17-deoxiholoturigenina) (I, R=H).</p> <p>25-metoxi-$\Delta^{7,9(11)}$-holostadieno-3β,17α-diol (25-metoxiholoturigenina) (II).</p>	270
<u>Asterias rubens</u> , <u>Holothuria atra</u> , <u>Ophiuroidea nigra</u> , <u>Echinus esculentus</u> .	Esteroles	—————	<p>Son agluconas aisladas de las toxinas de órganos caverianos de <u>H. forskali</u>. Una nomenclatura sistemática de las agluconas de las toxinas de holotúridos está basada en el holostanol.</p> <p>Los Equinodermos pueden derivar sus esteroides ya sea por síntesis nueva de esteroides C₂₇ y por tomar esteroides de la dieta.</p>	281

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
<u>Echinarchi- nius griseus</u> <u>E. parma,</u> <u>Strongylocen- trota nudus</u>	Fosfolipa- sas	-----	Las actividades de fosfolipasas A, C y D son determinadas en los extractos de 46 especies de los principales grupos sistemáticos de invertebrados marinos — con fosfatidolcolina, fosfatidiletanolamina y esfingomielina como sustratos. La mayoría de los animales contienen fosfolipasa A. La máxima actividad de la fosfolipasa A fue detectada en <u>E. griseus</u> , <u>E. parma</u> y <u>S. nudus</u> .	290
<u>Stichopus chloronotus</u> <u>Bobadachia marmorata,</u> <u>B. species,</u> <u>B. argus,</u> <u>B. graeffi.</u>	Glicósidos	-----	Los glicósidos triterpenoides de estas especies ejercen fuerte acción fungistática contra <u>Candida albicans</u> , <u>C. tropicalis</u> , <u>C. utilis</u> , y <u>C. krusei</u> .	293
Pepinillos- de mar	Glicósidos	-----	Fracciones glicosídicas de 34 especies de pepino de mar fueron aisladas por medio de precipitación con colesteroles y sujetos a	296

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
<u>Holothuria</u> <u>forskali</u>	Glicopéptidos	-----	<p>-un examen comparativo Glicósidos triterpenicos fueron detectados en el género <u>Bohadschia</u>, <u>Stichopus</u>, <u>Thalenooid</u>, <u>Cucumaria</u>.</p> <p>Las familias <u>Holothuria</u>, <u>Stichopus</u> y <u>Cucumaria</u> tienen diferentes conjuntos de glicósidos.</p> <p>Glicósidos precipitados por colesterol no fueron detectados en el género <u>Synaptidae</u>.</p> <p>Tres tipos de glicopéptidos fueron aislados y caracterizados de los túbulos cuverianos de <u>H. forskali</u>. Una fracción glicopeptídica es de alto peso molecular conteniendo polifucosa sulfatada, galactosamina, un ácido urónico y un derivado de ácido neuramínico. La composición en carbohidratos de una 2a. fracción glicopeptídica consiste de un derivado de áci-</p>	297

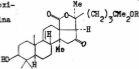

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
			<p>-do neuramínico, galactosa, manosa y glucosamina.</p> <p>Una 3a. fracción contenía dos glicopéptidos: Gli, Ala, Hil, Gli, Ser y Gli, Pro, Hil, Gli, Asp. Con los residuos hidroxilisina glicosilados con glicosil galactosa. En adición una pequeña cantidad de un 3er. glicopéptido llevando únicamente un residuo galactosílico fue detectado.</p>	
<u>Cucumaria</u> <u>planii.</u> <u>Holothuria</u> <u>tubulosa.</u> <u>Stichopus</u> <u>regalis.</u>	Esteroles	—————	<p>La incorporación de acetato de sodio-¹⁴C radioactivo en algunas clases de lípidos de <u>C. planii</u>, <u>H. tubulosa</u> y <u>S. regalis</u> demostró que esos animales son capaces de sintetizar ácidos grasos y lípidos no saponificables incluyendo 3 β esteroleos. Análisis por cromatografía gas-liqu mostró que los esteroleos fueron principalmente del tipo Δ^7 y recuerda a</p>	301

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
			— aquellos de los asté- riscos.	
"Sea slugs"	Saponinas	—————	Las saponinas de "sea- slugs" contienen xilo- sa, quinovosa, glucosa - y 3-O-metilglucosa co- nectada a la aglucona- triterpenoide .	302
<u>Stichopus</u> - <u>japonicus</u> , <u>Cucumaria</u> - <u>japonica</u> .	" Trépang "	—————	La carne de "trépang"- (<u>S. japonicus</u>) y Cucuma- ria (<u>Cucumaria japonica</u>) contiene, en contraste con peces y animales - terrestres muy poco - (40-60 mg/100) nitróge- no no proteínico y ex- cepcionales cantidades de colágeno (40-65 % de proteínas totales). El promedio pesado de "trépang" fue de 120 a 130 g, de cucumarias - 300 a 350 g con conte- nido proteínico de 4,8 a 5,4 y 8 % respecti- vamente. Las proteínas contie- nen 18 aminoácidos: li- sina, cistina, valina, - isoleucina, leucina y -	303

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
			<p>-tirosina que son más - bajos que en la proteí- na del pez.</p> <p>Las proteínas de Equino- dermo tienen alto conte- nido de prolina y glicí- na.</p> <p>La cantidad total de - aminoácidos esenciales- fue de 33.4% en "tré - pang" y 24.9% en cucuma- ria esto es 1.7-2.2 ve- ces menos que en la car- ne de pez. Esos bajos ní- veles y bajos valores - del coeficiente tripto- fano/oriprolina(0.20- 0.26 comparado con 1.2- 2.5 en peces) da a la - carne de Equinodermo - un bajo valor comparado con el pez. Sin embargo su valor estimativo en el oriente es debido a sus efectos favorables en bananos debido proba- blemente al complejo - proteínpolisacárido y hexosaminas, especialmen- te glucosaminas activas biológicamente(1.2 en - "trépang" y 1.5 % en - cucuzaria)</p>	

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
<u>Isosticho - pus hadione sus, Laducigothu ria mexicana na.</u>	Acidos gra- sos	-----	Los componentes ácidos grasos en éstas especies son similares con predominancia de ácidos insaturados y muy pequeñas cantidades de ácidos poliinsaturados. Los ácidos más frecuentemente presentes son: C ₁₆ , C ₁₈ , C ₂₂ .	305
Pepinillos- de mar, Estrellas - de mar.	Cosméticos	-----	Cosméticos contienen sales de sodio del sulfato de saponina obtenidas del pepino de mar o estrellas de mar estimulan la función de la piel. Así una crema desvanecedora es preparada por agregar 10% de monoesterina, 5% de dietilen glicol metil éter y 5% de grasa de ballena a una solución acuosa conteniendo 0.1% de saponina A y metil p-hidroxibenzoato y posteriormente enfriando,	310
Equinoder- mos	Venenos	-----	Venenos de anfibios y Equinodermos, uso del veneno por Equinodermos y anfibios.	316

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
<u>Actinopyga</u> <u>agassizi</u> , <u>Pentacta</u> - <u>pysma</u> , <u>Thione bria</u> <u>reus</u> , <u>Thyonella</u> - <u>species</u> , <u>Stichopus</u> - <u>badionatus</u> , <u>Cucuzaria</u> .	Saponinas - tóxicas	-----	Saponinas tóxicas de todas estas especies fueron aisladas por - procedimientos simples	312
Pepinillos- de mar.	-----	-----	Papel de los inverte- brados marinos, pepini- llos de mar, en la con- versión de esporas y pelen a hidrocarburos aromáticos, ácidos gra- sos, carotenoides y - otras sustancias con- sideradas como precar- sares del petróleo.	318
Equínidos	Esteroles	-----	El colesterol fue el mayor componente este- roidal en 5 especies de equínidos. La croma- tografía gas-liq mos- tró que el 98% de los esteroles de dos espe- cies de erizos de mar fueron C ₂₇ y que 16 a 4% de los esteroles de dos "sand dollar" y un erizo de mar fue - ron C ₂₈ .	319

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CIYA
Equinodermos	Esteroles	_____	Los esteroles son sintetizados de melavona por 4 o 6 especies de celenterados y todas las 6 especies de Equinodermos estudiados.	321
-----	Holotoxinogenina		Un nuevo triterpenoide agluconico: holotoxinogenina (I, R=E) y su 25-metil éster (I, R=Me), fueron aislados de la esponjina antifungal holotoxina. La estructura y estereoquímica de I (R=E) fue determinada por análisis con rayos X. La holotoxinogenina fue idéntica con este copogenina A ₄ .	322
<u>Stichopus japonicus</u>	Hosarina		La distribución de hosarina en los tejidos de varias especies de moluscos y crustáceos y en una especie de Equinodermos es estudiada por polarografía y se encuentra que varía considerablemente.	331

ESPECIE	SUSTANCIA	FORMULA	PROPIEDADES	CITA
<u>Stichopus-japonicus</u>	Glicósidos	-----	<p>-según la especie y el tejido. La cantidad máxima de homarina (400mg en 100g) peso húmedo, fue encontrada en el hígado de "topshell" (<u>Turbocornotus</u>), así mismo la homarina no fue detectada en el tejido del cuerpo del crustáceo (<u>Procambarus-clarni</u>) o en el músculo del pepino de mar (<u>S. japonicus</u>).</p>	332
Pepinillos de mar	Glicósidos	-----	<p>Del precipitado del colesterol fracciones glicosídicas triterpénicas fueron obtenidas de 7 especies de holotúridos; la holothurina A o una mezcla de holoturinas A y B son los componentes mayores.</p>	334

Como se ha mencionado anteriormente, el estudio de las sustancias aisladas de los Equinodermos es interesante por la variedad y por la actividad biológica que presentan, a continuación se describen las estructuras así como las características principales de algunos de los pigmentos, saponinas, espogeninas aisladas de algunas especies.

La distribución de pigmentos quinónicos en Equinodermos*, (cita 190).

Un rasgo característico de los Equinodermos es la presencia de una variedad de pigmentos quinónicos en su esqueleto calcáreo (espinocromos) y en parte de sus vísceras (equinocromos).

El holotúrido Polycheira rufescens produce como su principal pigmento: Naakocromo (I) que es el monoetil éter de Espinocromo E:



Se han examinado representantes de dos clases de Equinodermos, los Astéridos- (sea stars) y los Ofidridos (brittlestars).

A partir de las espinas del Astérido Acanthaster planci se han aislado:

2,6-dihidroxi-3,7-dimetoxinaftazarina (II), p.f. 252-54°

2,7-dihidroxi-3,6-dimetoxinaftazarina (III), p.f. 218-19°

Con los siguientes valores de R:



	R ₅	R ₆	R ₇
II	OCH ₃	OH	OCH ₃
III	OCH ₃	OCH ₃	OH

El astérido A. planci y el holotúrido P. rufescens, elaboran pigmentos estrechos

-mente relacionados: derivados parcialmente metilados de Espinocromo E.

El examen de las espigas de dos especies de Ofídridos, Obiocomma grinnaceus y O. insularia revela una situación que está en agudo contraste con aquellos encontrados en el Astérido.

De estos Ofídridos se han aislado e identificado:

2-hidroxi-3-etilnaftazarina (IV), p.f. 185-186°

2-hidroxi-3-acetilnaftazarina (V), p.f. 163-164°

6-etil-2-hidroxinaftazarina (VI), p.f. 204-204.5°

Espinocromo A (VII)

2-hidroxi-3-acetil-7-metoxinaftazarina (VIII), p.f. 246-248°

Con los siguientes valores de R:

	R_3	R_6	R_7
IV	C_2H_5	H	H
V	$COCH_3$	H	H
VI	H	C_2H_5	H
VII	$COCH_3$	H	OH
VIII	$COCH_3$	H	OCH_3



De O. grinnaceus, únicamente, se ha aislado e identificado:

2,7-dihidroxi-3-etilnaftazarina (IX), p.f. 190-192°

Equinocromo A (X)

Con los siguientes valores de R:

	R_3	R_6	R_7
IX	C_2H_5	H	OH
X	OH	OH	C_2H_5



Las estructuras de los compuestos IV a X son probadas por comparación con muestras auténticas sintéticas y/o por conversión a derivados metilados como

-cidos.

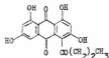
En adición a esos 7 compuestos conocidos, se han encontrado en estas especies de Ophiocoma dos nuevos no metilados (evidencia r.s.n.) pigmentos polihidroxi naftoquinónicos, uno de ellos es el: 2,6,7-trihidroxi-3-etiljuglona (XI), p.f. 220-226°:



Esta estructura fue comprobada por conversión al conocido 2,6,7-trimetoxi-3-etiljuglona. El segundo nuevo compuesto con p.f. 258-262° (con descomposición) es nitrogenado y no ha sido caracterizado.

También se ha aislado este pigmento nitrogenado de el Equínido Elhinotrix diadema. La clase restante de Equinodermos, los Crinoideos (sea lilies), presentan una incierta imagen. Se ha reportado evidencia circunstancial de la ocurrencia de naftoquinonas en los brazos y pínulas (aleta pequeña) de el crinoide Antedon bifida.

Sutherland por otro lado aisló del Crinoide Comatula pectinata una serie de antroquinonas que son éteres parcialmente metilados de rodocomatulina (XII):



"Una nueva saponina, Holoturina B, aislada de el pepinillo de mar, Holothuria vagabunda y H. lubrica", (cita 183).

La ocurrencia de saponinas en "pepinillos de mar" fue prizeramente demostrada por Yasenouchi, la saponina cristalina fue aislada de H. vagabunda y denominada holoturina. La designación fue más tarde aplicada por Nigrelli a una mezcla de saponinas encontradas en la glándula de Cavier de la Actinopyga agassizi, y el principal componente aislado fue designado Holoturina A por Chanley y otros.

Se ha propuesto el nombre de holoturina para las saponinas del "pepinillo de mar" en general, holoturina A para el mayor componente y holoturina B para el menor componente.

La holoturina B es comparable a la holoturina A en que tiene D-quinovosa y D-xilosa, H_2SO_4 como la sal de sodio y presumiblemente la misma aglucona, pero se distingue de la última por la carencia de 3-O-metil-D-glucosa y D-glucosa. De acuerdo a Chanley y otros que investigaron los productos de la hidrólisis enzimática de la holoturina A, la secuencia de sus monosas es: D-quinovosa \rightarrow 3-O-metil-D-glucosa \rightarrow D-glucosa \rightarrow D-xilosa \rightarrow aglucona. La holoturina B, por lo tanto, no puede ser un producto simple de degradación resultante de la holoturina A por desdoblamiento de dos monosas.

La holoturina cruda de H. vagabunda da una aglucona de fórmula $C_{29}H_{40}O_4$ como el principal producto de hidrólisis. El hecho de que la fórmula empírica de las holoturinas A y B basadas en análisis elemental no concuerdan con aquellas calculadas a partir de sus constituyentes identificadas puede ser relacionado con la modificación de la aglucona durante la hidrólisis ácida.

Propiedades de la holoturina A.-Cristaliza en forma de agujas alargadas, tie

-ne un p.f. de 224-226^o (con descomposición), $\left[\alpha \right]_D^{20} = -14.4^{\circ}$.

Análisis elemental.- C, 51.81 ; H, 7.87 ; S, 2.53 ; Na, 1.30 .

Calculado para $C_{55}H_{99}O_{29}S Na$: C, 51.71 ; H, 7.80 ; S, 2.51 ; Na, 1.80 % .

Es un compuesto muy higroscópico, soluble en agua o alcohol acuoso, pero prácticamente insoluble en MeOH ó EtOH. Forma aductos insolubles con el colesterol.

Muestra bandas a 1745 y 1640 cm^{-1} , indicativas de un anillo de lactona y una doble unión en la región infrarroja. No muestra bandas de absorción en la región ultravioleta.

Propiedades de la holoturina B.-Cristaliza en forma de agujas, tiene un p.f. de 213-216^o (con descomposición).

Análisis elemental.-C, 54.47 ; H, 7.48 ; S, 3.35 ; Na, 2.28 .

Calculado para $C_{45}H_{75}O_{20}S Na$: C, 54.53 ; H, 7.63 ; S, 3.24 ; Na, 2.32 % .

Es soluble en agua saturada de n-butanol y 50% de EtOH acuoso, pero insoluble en agua, metanol y etanol. No muestra absorción en la región ultravioleta.

El espectro infrarrojo recuerda a aquel de la holoturina A en que tiene bandas a 1745 y 1640 cm^{-1} .

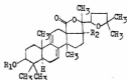
"Las holoturigeninas", (cita 169).

Muchas especies de "pepinillo de mar", en la familia de los holotúridos, contienen venenos para su defensa contra depredadores.

La holoturina es una mezcla de un mínimo de 1/2 docena de glicónidos, que producen por hidrólisis ácida cuatro monosacáridos (xilosa, glucosa, 3-O-metilglucosa y quinovosa), H_2SO_4 y una mezcla de agluconas esteroideas.

Dos agluconas han sido obtenidas en forma pura y comprenden el 20 y 10 % respectivamente de la mezcla agluconica total, estas agluconas son:

22,25-oxidoholoturigenina (I a) y el análogo desoxi (II a):






Con los siguientes valores de R:

	R_1	R_2
Ia	H	OH
IIa	H	H

De la mezcla residual de las agluconas, más de la mitad está compuesta de agluconas provisionalmente denominadas: holoturigenina U (III a), que tienen la misma porción anular como Ia, pero difieren únicamente en la estructura de sus cadenas laterales.



Con los siguientes valores de R:

	R_2	R_3
IIIa	H y/o OH	 y/o
		 y/o
		 etc.

Las otras agluconas se presume que están relacionadas con la serie 17- desoxi.

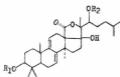
"Griseogenina", (cita 178).

Aunque el mecanismo de defensa químico de los holotúridos procede a través de las "glándulas de cuvier", las saponinas se encuentran también en la pared del cuerpo de Halodeima grisea, y se ha visto que es el caso para H. vacabunda. La griseogenina es una nueva sapogenina triterpenoide aislada del "pepinillo de mar", Halodeima grisea.

Cuando las vísceras de estos animales son cortadas en pequeñas piezas e hidrolizadas directamente a reflujo con HCl metálico se obtiene una mezcla cruda de sapogeninas. La cromatografía de esta sapogenina da la griseogenina (V), $C_{30}H_{46}O_5$ con p.f. 295-7°.

La griseogenina es un derivado $\Delta^{7,9}$ -lanostediánico.

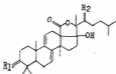
La acetilación de la griseogenina da un diacetato (VI) con p.f. 299-61°:



Valor de R para la griseogenina y el diacetato:

	R ₁	R ₂
V	H	H
VI	Ac	Ac

La oxidación de la griseogenina da una mezcla de monocetona (VII) y dicetona (VIII):



Valor de R para la monocetona y la dicetona:

	R ₁	R ₂
VII	O	H, OH
VIII	O	O

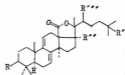
"Separación de tres nuevas holoturinogéninas", (cita 225).

La hidrólisis de los glicósidos tóxicos de varias especies de "pepinillos -- de mar" (familia de los holotúridos), ha conducido a la separación de varias - asopogeninas, que se a asaxido que poseen un esqueleto lanostano (ver, por ejemplo, estructura IV para la griseogenina) en base a espectros y evidencias químicas.

En el presente trabajo se reporta la separación de tres nuevas holoturinogéninas de el "pepinillo de mar", *Bohadschia koellikeri*, que están relacionadas químicamente con el lanosterol.

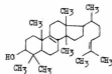
- 1.-Ternaigenina (I), $C_{31}H_{48}O_4$, p.f. 239-42°, $[\alpha]_D^{25} = 2.0^\circ$.
 2.-Koelikerigenina (II), $C_{30}H_{46}O_4$, p.f. 213-4°, $[\alpha]_D^{25} = -8.0^\circ$.
 3.-Seicelogenina (III), $C_{30}H_{46}O_3$, p.f. 234-38°, $[\alpha]_D^{25} = -7.0^\circ$.

Con los siguientes valores de R:



	R	R'	R''	R'''
I	OH	OCH ₃	H	H
II	OH	OH	H	H
III	OH	H	H	H
IV	OH	H	OH	OH

La seicelogenina (III) es la más simple holoturinogénina conocida y por lo tanto fue seleccionada para su correlación con el lanosterol:



Conclusión.

Se localizaron 334 trabajos sobre la química de los Equinodermos, que se clasificaron de la manera siguiente:

47 trabajos se refieren a compuestos nitrogenados.

43 " " " " " " " esteroides y saponinas.

9 " " " " " " " terpenos.

21 " " " " " " " pigmentos y colorantes.

43 " " " " " " " toxinas y sustancias con actividad biológica.

6 " " " " " " " glicósidos .

31 " " " " " " " constituyentes inorgánicos.

103 " " " " " " " aspectos biológicos.

39 " " " " " " " aspectos diversos.

Las sustancias orgánicas aisladas se enlistaron dando su nombre, fórmula, especie de donde se aislaron así como sus propiedades generales y la cita bibliográfica correspondiente, (no se consideraron exhaustivamente los compuestos - nitrogenados).

Al final del trabajo se anexa la bibliografía general, que abarca todas las citas localizadas desde 1907 a febrero de 1976 (inclusive).

Bibliografia.

- 1.-Taltavall, W.A. and Cies, W.J., "Brief contributions to biological chemistry", *Med. J.* 86 , 723-30.
- 2.-Matthews, A.P., "The influence of some aminoacids on the development of echinoderms", *Biol. Bull.* 16 , 44-6.
- 3.-Moore, B., Whitney, E., Adams, A., "The role of glycogen, lecithides and fats in - the reproductive organs of echinoderms", *Biochem. J.*, 7 , 127-47.
- 4.-Crozier, W.J., "The orientation of a holothurian by light", *Am. J. Physiol.* 36, - 8-20 (1914).
- 5.-Clarke, F.W. and Wheeler, W.C., "The inorganic constituents of echinoderms", *Prof. Paper* 90-L , 191-6 (1915).
- 6.-Crozier, W.J., "Rythmic pulsation of the cloaca of holothurians", *Science* 41, 474 (1915).
- 7.-Kossel, A. and Edelbacher, S., "Chemistry of the echinodermata", *Z. Physiol. Chem.* 94, 264-83 (1915).
- 8.-Clarke, F.W. and Kamm, R.M., "New analyses of echinoderms", *Proc. Nat. Acad. Sci.* 3 , 401-9.
- 9.-Crozier, W.J., "The amount of botton material ingested by holothurians (Sticho poe)", *J. Exptl. Zool.* 26 , 379-89 (1918).
- 10.-Mc Bride, E.W., "Artificial production of echinoderm larvae with two water-vascular systems, and also of larvae devoid of a water-vascular system", - *Proc. Roy. Soc. London* 90B , 323-48 (1918).
- 11.-Myers, R.G., "A chemical study of the blood of several invertebrate animals", *J. Biol. Chem.* 41 , 119-35 (1920).
- 12.-Crozier, W.J., "On the role of an integumentary pigment in photoreception in holothuria", *J. Gen. Physiology* 3 , 57-9 (1920).
- 13.-Collip, J.B., "The alkali reserve of marine fish and invertebrates. The excretion of carbon dioxide", *J. Biol. Chem.* 44 , 329-44 (1920).
- 14.-Lang, R.S. and Macleod, J.J.R., "Observations on the reducing substance in the circulating fluids of certain invertebrates and fishes", *Quart. J. Exptl. Physiol.* 12 , 331-7 (1920).
- 15.-Berkeley, C., "Pentose compounds in tissues of marine animals", *Trans. Roy. Soc. Canada* 15, Sect. V, 41-7 (1921).
- 16.-Botazzi, F., "Chemical composition of some marine invertebrates", *Physiol. Abstracts* 6, 113 (1920).
- 17.-Shearer, C., "Oxidation process of the echinoderm egg during fertilization", *Proc. Roy. Soc. (London)* 93B , 213-29 (1922).

- 18.-Shearer, C., "Heat production and oxidation processes of the echinoderm egg during fertilization and early development", Proc. Roy. Soc. (London) 93B, -410-425 (1922).
- 19.-Heyde, H. C., "Small contributions to comparative physiology .I. The nitrogen-metabolism with the holothuroidea", Arch. Néerland. Physiol. 8 , 112-7 (1923)
- 20.-Landaver, V., "Disturbances of inheritance in echinoderm larvae by ammonia", Arch. Entwickl. Organ. 52, 1-94 (1922).
- 21.-Page, I. E., "Asteriasterol-a new sterol from the starfish and the sterols of certain other marine echinoderms", J. Biol. Chem. 57 ,471-7 (1923).
- 22.-Mc Arthur, J. X., "An experimental study and a physiological interpretation - of exogastrulation and related modifications in echinoderm embryos", Biol.-Bull. Marine Biol. Lab. 46 ,60-95 (1924).
- 23.-Ackermann, D., Holtz, F., Kutscher, F., "Extractives of *Eledone moschata*. II.", Z. Biol. 80 ,155-62 (1924).
- 23.-Ackermann, D., Holtz, F. and Reinwein, H., "Extractives of *Holothuria tubulosa*" Z. Biol. 80 ,163-70 (1924).
- 24.-Daval, M., "Ionic reaction of the blood of certain invertebrates", Compt. rend. 179,1629-31 (1924).
- 25.-Coonen, H. A. P. C., "The permeability of the intestine of holothurians", Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam 34 ,1028-1035 (1925).
- 26.-Edurowitz, F. and Waelech, R., "Comparative chemical investigations on holothuria and actinia", Z. Physiol. Chem. 161 ,318 (1926).
- 27.-Betailon, E. and Su, T., "Activation and rectification in the parthenogenesis of echinoderms by hypertonic solutions alone", Compt. rend. 183,636-9 - (1926).
- 28.-Gellhorn, E., "Comparative physiology of permeability .I. Effect of ions and non-conductors on the permeability of spermatozoa and eggs.", Arch. Ges. Physiol. (Pflüger's) 216,220-33 (1927). IBID 249-52.
- 29.-Frankel, S. and Jellinek, C., "Edible holothuria", Biochem. Z. 185 ,389-91 (1927)
- 30.-Chambers, R. and Pollack H., "The pH of the blastocoel of echinoderm embryos" Biol. Bull. Marine Biol. Lab. 53 ,233-7 (1927).
- 31.-Lowcks, M. M. and Craff, A. G., "The effect of fluorides on the echinoderm egg" Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. 24,43-4 (1926); Physiol. Abstracts 12 , 140.
- 32.-Meyerhof, O., "The distribution of arginine phosphoric acid in the musculature of invertebrates" Arch. Sci. Biol. (Italy) 12,536-48 (1928).

- 33.-Katscher,Fr. and Ackermann,D., "The alternative occurrence of creatine(creatinine)and arginine in vertebrates and invertebrates",Z.Physiol.Chem. 199, 266-73 (1931).
- 34.-Bernard,A., "The distribution of potassium in the muscles of some invertebrates",Compt.rend.Soc.Biol. 108 ,887-8 (1931).
- 35.-Needham,J.,Needham,D.,Baldwin,E. and Yudin,J., "The occurrence of phosphagen in the lower animals",Compt.rend.Soc.Biol. 109 ,606-8 (1932).
- 36.-Wyman,L.C. and Lutz,B.R., "The action of adrenaline and certain drugs on the isolated holothurian cloaca",J.Exptl.Zool. 57 , 441-53 (1930).
- 37.-Kobayashi,S., "Spectral properties of hemoglobin in the holothurians, Caudina chilensis and Molpadia roretzi", Science Repts.Tōhoku Imp.Univ.,4th Ser. 7 ,211-27 (1932).
- 38.-Terent'eva K.F., "Mineral composition of the skeletons of some recent echinodermata",Trav.Lab.Biogéochim.Acad.Sci. U.R.S.S. 2 , 45-62 (in English - 62-3) (1932).
- 39.-Borei,H., "The influence of salt concentration on the oxygen consumption of echinoderms eggs",Z.Morphol.Ökol.Tiere(Abt.A.Z.wiss.Biol.) 30,97-8(1935).
- 40.-Bacq,Z.M., "Occurrence of unstable choline esters in invertebrates",Nature - 136 , 30-1 (1935).
- 41.-Bierry,B. and Couzon,B., "Fluorescence spectrum of a pigment isolated from holothurians", Compt.Rend.Soc.Biol. 124 , 323-4 (1937).
- 42.-Baldwin,E. and Needham,D.M., "Comparative biochemistry of muscular and electrical tissues",Proc.Roy.Soc.(London) B122 , 197-219 (1937).
- 43.-Webb,D.A. and Fearon,W.R., "Studies on the ultimate composition of biological material .I.Aims,scope and methods",Sci.Proc.Roy.Dublin Soc. 21 ,487 - 504 (1937).
- 44.-Webb,D.A., "II.Spectrographic Analyses of marine invertebrates ,with special reference to the chemical composition of their environment",Sci.Proc. Roy.Dublin Soc.21 ,505-39 (1937).
- 45.-"Beavallet,M., "Action of acetylcholine on the digestive tube of the invertebrate Holothuria tubulosa",Compt.rend.Soc.Biol. 127 , 213-4 (1936).
- 46.-Vinogradov,A.P., "The elementary chemical composition of marine organisms.- II.",Trav.Lab. Biogéochim. Acad.Sci. U.R.S.S. 4 , 9-225 (1937).
- 47.-Vinogradov,A., "The elementary chemical composition of living organisms and the periodic system", Compt.rend. 197, 1673-5 (1933).

- 48.-Vinogradov,A.P., "The elementary chemical composition of living organism - and the periodic system", *Trav.Lab. Biogeochem.Acad.Sci. U.R.S.S.* 3, 5-27 (in French 27-30) (1935).
- 49.-Pitotti,M., "Catalysts and determiners in the embryos of echinoderms", *Pub.-Staz.Zool. Napoli* 17, 193-205 (1939).
- 50.-Child,C.M., "Lithium and echinoderm exogastrulation .With a review of the - physiological-gradient concept", *Physiol.Zool.* 13 - 4-42 (1940).
- 51.-Borovik-Romanova,T.F., " Spectroscopic determination of barium in the ash of marine organisms", *Trav.Lab. Acad.Sci. U.R.S.S.* 5, 171-2(in French 173)(1939)
- 52.-Bacq,Z.M., "Action of eserine on holothuria and ascidia.The presence of cholinergic nerves in the holothuria", *Arch.intern.physiol.* 49, 25-32 (1939)
- 53.-Needham,J. and Needham,D., "A note on the biochemistry of embryonic deteration in echinoderms", *J. Exptl.Biol.* 17,147-52 (1940).
- 54.-Cole,Wn.H., "The composition of fluids and serums of some marine animals and of the sea water in which they live", *J.Gen. Physiol.* 23, 575-84 (1940).
- 55.-Foxand,D.L., Scheer,B.T., "Pigments of some Pacific coast echinoderms", *Biol. Bull.* 80, 441-55 (1941).
- 56.-Child,C.M., "Formation and reduction of indophenol blue in the development of an echinoderm", *Proc.Natl.Acad.Sci.U.S.* 27, 523-8 (1941).
- 57.-Wells,C.P., "The action of potassium on echinoderm, Molluscan and crustacean muscle", *J. Exptl.Biol.* 18, 213-22 (1942).
- 58.-Bergmann,W., McLean,M.J. and Lester,D., "Contributions to the studies of marine products.XIII. Sterols from various marine invertebrates", *J. Org.Chem* 8, 271-82 (1943).
- 59.-Richards,A.G. and Cutkomp,L.K., "Correlation between the possession of a chitinous cuticle and sensitivity to D.D.T.", *Biol. Bull.* 90, 97-108 (1946).
- 60.-Chen,C.Y., Tuansu,T., "Biological values of marine animals proteins", *Chinese J.Nutrition* 1, 35-40 (1946).
- 61.-Sanzì,S., "Alterations in the embryonal development of amphibians produced by chemical substances", *Boll.Soc.Ital.Biol. SPer.* 18, 218-9 (1943), *IBID* - 314-16.
- 62.-Toyama,Y. and Shibano,F., "Sterols and other unsaponifiable substances in - the fats of shell fishes, crustacea and echinodermata.I. Sterols in the - fats of Turbo cornutus, Lioloburna japonica, Asterina pectinifera, Astropecten scorarius and Heliocidarus crassispina.", *J.Chem Soc. Japan* 64, 322-5 - (1943).

- 62.-Matsumoto, T., Yajima, M., Toyama, Y., "The crystalline fraction of the unsaponifiable substances in the fat of Asterias rollestoni and Camararia chironi-jelmi", J. Chem. Soc. Japan 64, 1203-4 (1943).
- 63.-Wilber, C. G., "Uric acid in marine invertebrates", J. Cellular Comp. Physiol. - 31 , 107-10 (1948).
- 64.-Mamanta, C., "Carotenoid content of some holothuriae", Rend. ist. Lombardo SCI. 76 , 19-24 (1943).
- 65.-Borei, H., "Respiration of oocytes, unfertilized eggs, and fertilized eggs - of echinoderms", Biol. Bull. 95 , 124 (1948).
- 66.-Dean, R. B. and Moore, A. R., "Protective actions of cations on the membrane-forming capacity of echinoderm egg", Biodynamica 6 , 213-16 (1949).
- 67.-Baldwin, S. and Yudkin, W. H., "Azmelid phosphagen : with a note on phosphagen in echinodermata and protochordata", Proc. Roy. Soc. (London) B136, 614-631 - (1950/).
- 68.-Kita, M. and Toyama, Y., "Sterols and other unsaponifiable substances in fats of shell fishes, crustacea and echinodermata. VIII. Hydrogenation product of corbisterol.", J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 70, 451-3 (1949).
- 69.-Van Thoai, N. and Pin P., "Adenylpyrophosphatase in marine invertebrates", - Comp. rend. 231 , 1580-2 (1950).
- 70.-Kita, M., Naka, I. and Toyama, Y., "Sterols and other unsaponifiable substances in the fats of shell fishes, crustacea and echinodermata. IX. Reexamination of mertristerol", J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 71, 21-2 (1950).
- 71.-Vilella, G. G., "The fluorescent pigment of Holothuria grisea", Rev. Brasil - Biol. 11, 33-6 (1951) (in English).
- 72.-Arosio, R., Citterio, P., Ranzi, R., Toni, L., "Proteins and the embryonic determination of echinodermata", Rend. ist. Lombardo Sci. 82 , 143-78 (1949).
- 73.-Moore, A. R., "Origin and nature of the membranes which result from fertilization in the eggs of echinoderms", Scientia 86 , 195-9 (1951) (in English).
- 74.-Defretin, R., "Mucocytes of the podia of certain echinoderms. Comparison of - their secretion with other mucoproteins", Compt. rend. 234 , 1806-3 (1952).
- 75.-Millet, N., "The occurrence of melanin and phenolases in Holothuria forekali" Experientia 8, 301-2 (1952) (in English).
- 76.-Euler, U. S., Chaves, N. and Teodosio, N., "Effect of acetylcholine, noradrenaline and histamine on isolated organs of aplusia and holothuria", Acta Physiol. Latinoamericana 2 , 101-6 (1952) (in English).

- 77.-Nigrelli, R. and Zehl, P.A., "Some biological Characteristics of holothurin", Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. 81, 379-80 (1952); Holothurin (cf. Zoologica 37-89(1952)).
- 78.-Roche, J., Thoai, N.V., Robin, Y., Garcia, I. and Halt, J.L., "Nature and distribution of monosubstituted guanidines in tissues of invertebrates .Presence - of metabolic derivatives of arginine in mollusks, crustaceans and echinoderms", Compt. rend. soc. biol. 146 , 1899-1902 (1952).
- 79.-Millot, N., "Skin pigment and amebocytes and the occurrence of phenolases in the celomic fluid of Holothuria forskali" , J. Marine Biol. Assoc. United Kingdom 31 , 529-39 (1953).
- 80.-Thoai, N.V., Roche, J. and Robin, Y., " Metabolism of guanidyl derivatives. I. Degradation of arginine in marine invertebrates", Biochim. et Biophys. Acta 11 403-11 (1953).
- 81.-Mende, T.J. and Chambers, E.L., "The occurrence of arginine phosphate in echinoderm eggs", Arch. Biochem. Biophys. 45 , 105-16 (1953).
- 82.-Child, C.N., "Oxidation-reduction indicator patterns in relation to echinoderm exogastrulation. I. Oxidation patterns", Biol. Bull. 105 , 62-79 (1953).
- 83.-Reig, M.S., "Geophysics in relation to paleontology", Anales acad. cienc. med.-fis. y nat. Habana 91 , 119-33 (1952-1953).
- 84.-Tuft, P., "Energy changes in development", Proc. Symposium on Biochem and Structural Basis Morphogenesis in Arch. néerl. zool. 10, suppl.1, 59-75 (1953) - (in English).
- 85.-Toyama, Y. and Tanaka, T., "Sterols and other unsaponifiable substances in the fats of shell fishes , crustacea and echinodermata. X. Corbisterol", Bull. Chem Soc. Japan 25, 355-7 (1952).
- 86.-Nigrelli, R.F., "The effects of holothurins on fish , and mice with sarcoma - 180", Zoologica (New York) , 37 , 89-90 (1952).
- 87.-Toyama, Y. Tagaki, T. and Tanaka, T., "Sterols and other unsaponifiable substances in the fats of shell fishes , crustacea and echinodermata. XI. Sterols in the fat of the clam", Bull. Chem. Soc. Japan 3 , 154-6 (1953).
- 88.-Matsumoto, T. and Winai, T., "The saponifiable matter of the echinoderms. I. ⁷ -cholestenol in the fat of starfish", J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. 75-756-8 (1954).
- 89.-Ranzi, S., "Determination and molecular stability of proteins in embryos of ⁴ echinodermata", Boll. soc. ital. biol. sper. 29, 473-4 (1953).
- 90.-Kennedy, G.Y. and Vevers, H.G., "The occurrence of porphyrins in certain marine invertebrates", J. Marine Biol. Assoc. United Kingdom 33 , 663-76 (1954).

- 91.-Yudkin,W.E., "Transphosphorilation in echinoderms", J.Cellular Comp.Physiol.- 44 ,507-18 (1954).
- 92.-Hamer,D., "The composition of the basic proteins of echinoderm sperm", Biol.- Bull. 108 ,35-9 (1955).
- 93.-Toyama, Y. and Tanaka, T., "Sterols and other unsaponifiable substances in the lipides of shell fishes , crustaceans and echinoderms. XII. Occurrence of 7-cholestenol as a major component of the sterol mixture of chiton", Bull. Chem. - Soc. Japan 26 ,497-9 (1953).
- 94.-Sullivan, T.D., Ladue, K.T. and Nigrelli, R., "The effects of holothurin , a steroid saponin of animal origin , on Krebs-2 ascite tumors in Swiss mice", Zoo logica (New York) 40 ,49-52 (1955).
- 95.-Toyama, Y. and Tagaki, T., "Sterols and other unsaponifiable substances in the lipids of shell fishes , crustaceans and echinoderms. IV. Occurrence of Δ^3 -cholesterol as a setrol compound of starfish , Asterias azurensis", Bull. Chem Soc. Japan 27 ,421-3 (1954).
- 96.-Nigrelli, R.F., Chanley, J.D. and Sobotka, E., "The chemical nature of holothurin a toxic principle from the sea cucumber", Zoologica(New York) 40,47-8(1955)
- 97.-Chanley, J.D., Khon, S.K., Nigrelli, R.F. and Sobotka, E., "Further chemical analysis of holothurin , the saponin-like steroid from the sea cucumber", Zoologica(New York) 40, 99 (1955).
- 98.-Moore, A.R., "Modifications of embryonic development in echinoderms by tryptasin", Scientia(Italy) 90 , 291-4 (1955) (in English).
- 99.-Yamanouchi, T., "The poisonous substance contained in holothurians", Publ. Seto Marine Biol. Lab. 4 , 183-203 (1955).
- 100.-Chambers , R., "Microsurgical experiments on the amoeba and echinoderm egg", 15-th Ann. Biol. Colloquium Proc. 1954 , 15-17 , discussion 17-19.
- 101.-Tanikawa, E., "Proteins of the meat of a sea cucumber (Stichopus japonicus)" Mem. Fac. Fisheries Hokkaido Univ. 3 , 1-91 (1955).
- 102.-Créac'h, P.V., "Distribution of citric acid and phosphorus in the (calcareous) nonpathological deposits of various invertebrates", Compt. rend. soc. biol. 149 1260-3 (1955).
- 103.-Mosher, C., "Evisceration and visceral regeneration in the sea cucumber, Actinopyga agassizii", Zoologica 41 ,17-26 (1956).
- 104.-Tanikawa, E., Akiba, M. and Yamashita, J., "Streaming birefringence observed in the meat extracts of sea cucumber, Stichopus japonicus .I. The streaming birefringence observed in the solutions of sea cucumber meat extracted with water and Weber's solution", Bull. Japan Soc. Sci. Fisheries 21 ,175-8(1955)

- 105.-Toyama, Y. and Tagaki, T., "Sterols and other unsaponifiable substances in -- the lipides of shell fishes, crustacea and echinoderms. XVI. Reinvestigation of hitodesterol and its identity with α -spinasterol", Bull. Chem. Soc. Japan 28, 469-73 (1955), (in English).
- 106.-Toyama, Y. and Tagaki, T., "Sterols and other unsaponifiable substances in -- the lipides of shell fishes, crustaceans and echinoderms. XVII. Monounsaturated sterol components of the starfish, Asterina pectinifera", Bull. Chem. Soc. Japan 29, 317-19 (1956).
- 107.-Toyama, Y., Tagaki, T. and Tanaka, T., "Fatty oils of aquatic invertebrates", Mem. Fac. Eng., Nagoya Univ. 7, 1-35 (1955).
- 108.-Naki, M. and Eiyama, N., "Poly-L-fucose sulfate protein complex, isolated -- from a trepang (Stichopus japonicus) .", Hiroasaki Med. J. 7, 142-9 (1956)
- 109.-Naki, M., "Mucicetin sulfate, isolated from a trepang (Stichopus japonicus)", Hiroasaki Med. J. 7, 150-4 (1956).
- 110.-Webb, D. A., "The blood of tunicates and the biochemistry of vanadium", Pubbl. - Staz. Zool. Napoli 28, 273-88 (1956) (in English).
- 111.-Toyama, Y., Tanaka, T. and Maeda, T., "Fatty oils of aquatic invertebrates. IX. Properties of fatty oils from 13 kinds of Japanese shell fishes", Mem. Fac. - Eng., Nagoya Univ. 7, 145-50 (1955); IBID 151-5.
- 112.-Toyama, Y., and Tanaka, T., "Fatty oils of aquatic invertebrates. XII. Fatty oils of Buccinus pernyi, Tecula argyrostroma and Mytilus edulis with a particular reference to their sterol components", Mem. Fac. Eng., Nagoya Univ. 8, 29-34 (1956); IBID 40-4.
- 113.-Matsusoto, T. and Tamura, T., "Unsaponifiable matter of echinoderms. III. The -- sterol components of Ophioplacus japonicus", Nippon Kagaku Zasshi 77, 376-8 (1956).
- 114.-Toyama, Y. and Tagaki, T., "Fatty oils of aquatic invertebrates. IV. Fatty acids and sterols in the fat of Spisula sachalinensis", Nippon Kagaku Zasshi 75, 1238-41 (1954); IBID 76, 243-6.
- 115.-Thompson, F. G., and Chow, T. J., "Strontium-calcium atom ratio in carbonate-secreting marine organisms", Univ. Washington Publ. Oceanog. No. 184, 20-39 (1955)
- 116.-Urivetsky, M. M., "Sterols and α -glycerol ethers in the unsaponifiable lipids of echinoderms and tunicates", Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich), publ. No. - 24430, 75 pp; Dissertation Abstr. 17, 2799 (1957).
- 117.-Méndez, E. G., "The metabolism and enzymic equipment of the longitudinal muscle of holothuria", Bol. Zool. 19, 123-93 (1954); Biol. Abstr. 30, Abstr. No. 3995- (1956).

- 118.-Matsumoto, T. and Winai, T., "Unnaponifiable matters of echinoderms. II. Properties of hitodesterol", *Nippon Kagaku Zasshi* 75 ,1147-9(1954).
- 119.-Hampton, J. S., "Chemical analyses of holothurian sclerites", *Nature* 181,1608-9 (1958).
- 120.-Zahn, R. K., Dorster, A. and Müller, H., "Composition of deoxyribonucleic acid in mature spermatozoa of the sea cucumber", *Z. Natur Forsch.* 13B,404-7 (1958).
- 121.-Mukai, T., "A new pigment from the sea cucumber, *Polycheira rufescens*(Brandt)" *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. C*, 3 (29-33) (1958).
- 122.-Friesse, S. L., Standaert, P. G., Whitcomb, E. R., Nigrelli, R. P., Chanley, J. D. and Sobotka, H., "Some pharmacologic properties of holothurin, an active neurotoxin from the sea cucumber", *J. Pharmacol. Exptl. Therap.* 126,323-9(1959).
- 123.-Maxwell, C., "Oxygen equilibrium of *Cucumaria miniata* hemoglobin and the absence of the Bohr effect", *J. Cellular Comp. Physiol.* 53 ,75-83 (1959).
- 124.-Arvy, L., "Oxidative enzymes in echinodermata", *Riv. istochim. nor. e patol.* 4, 357-68 (1958), (in French).
- 125.-Fujita, Y., "Hydroxiarginine, a new guanidino compound from a sea cucumber I. Isolation and identification", *Bull. Chem. Soc. Japan* 32,439-42(1959).
- 126.-Chanley, J. D., Ledeon, R., Wax, J., Nigrelli, R. P. and Sobotka, H., "Holothurin. I.-Isolation, properties and sugar components of holothurin A", *J. Am. Chem. Soc.* 81,5180-3 (1959).
- 127.-Odum, H. T., "Biogeochemical deposition of strontium", *Publs. Inst. Marine Sci.* 4, No. 2, 38-114 (1957).
- 128.-Wilkinson, J. P., and Dugoid, J. P., "Influence of cultural conditions on bacterial cytology", *Intern. Rev. Cytol.* (G. H. Bourne and J. P. Danielli editors).-Academic press 9 ,1-76(1960); *Cytoembryology of echinoderms and amphibia*,-IBID 321-67).
- 129.-Thomas, C. W., Reid, D. L. and Lust, L. F., "Radiochemical analysis of marine biological samples following the reducing shot series, 1956", *U.S. At. Energy Comm R. W.*-58674 85 pp (1958).
- 130.-Kita, M. and Toyama, Y., "Sterols of twentyfive species of marine invertebrates in Japanese waters", *Nippon Kagaku Zasshi* 81 , 485-9 (1960).
- 131.-Friesse, S. L., Standaert, P. G., Whitcomb, E. R., Nigrelli, R. P., Chanley, J. D. and Sobotka, H., "Some pharmacologic properties of holothurin A, a glycosidic mixture from sea cucumber", *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 90, Art. 3, 893-901(1960).
- 132.-Nigrelli, R. P. and Jakowska, S., "Effects of holothurin, a steroid saponin - from the Bahamian sea cucumber (*Actinopyga acraszi*), on various biological systems", *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 90, art. 3 ,884-92 (1960).

- 133.-Chanley, J.D., Perlstein, J., Nigrelli, R.P., and Sobotka, E., "Structure of holothurin", *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 90, Art. 3, 902-5 (1960).
- 134.-Saggiari, G.D., "Effects of holothurin , a steroid saponin from the sea cucumber , on the development of the sea urchin", *Univ. microfilms* (Ann Arbor - Mich.) .L.C. Card. No. Mic 61-775, 145 pp., *Dissertation Abstr.* 21, 2863 (1961).
- 135.-Pajita, Y., "8-Hydroxiarginine , a new guanidino compound from a sea cucumber .II. Determination of the configuration", *Bull. Chem. Soc. Japan* 33, 1379-81 (1960).
- 136.-Saggiari, G.D. and Nigrelli, R.P., "The effects of holothurin , a steroid saponin from the sea cucumber, on the development of the sea urchin", *Zoologica* 45, 1-16 (1960).
- 137.-Pagetta, E. and Sasuelli, C., "Affinity of proteins of echinodermata", *Publ. Staz. Zool. Napoli* 32, 1-8 (1961).
- 138.-Matsumo, T. and Yasunouchi, T., "A new triterpenoid sapogenin of animal origin (sea cucumber)", *Nature* 191, 75-6 (1961).
- 139.-Notohiro, T., "Mucoprotein in marine products. I. Isolation of a mucoprotein from the meats of *Stichopus japonicus* and *Cucumaria japonica*", *Nippon Suisan Gakkaishi* 26, 1171-4 (1960).
- 140.-Mattison, A.G.M., "Flavines in some types of invertebrate muscles", *Arkiv Zool* 13, 545-52 (1961).
- 141.-Harris, E.R. and Lane, C.A., "Occurrence of vanadium in holothurians", *Comp. Biochem. Physiol.* 7, No. 1-2, 127-9 (1962).
- 142.-Isidorides, C.H., Kitagawa, I. and Mosettig, E., "Cleavage of steroidal digitonides in dimethyl sulfoxide", *J. Org. Chem.* 27, 4693-4 (1962).
- 143.-Thorn, C.D., Patterson, R.N. and Friess, S.L., "Further biological properties of the sea cucumber toxin holothurin A", *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 5, 1-11 (1963).
- 144.-Mattison, A.G.M., "The cytochrome spectra of mitochondria fractions from muscle tissues of some invertebrates", *Arkiv. Zool.* 15, 65-70 (1962) (English)
- 145.-Mattison, A.G.M., "Flavines in some types of invertebrate muscles", *Arkiv - Zool.* 13, 545-52 (1961).
- 146.-Nettrick, D.E., and Telford, J.M., "Histamine in nonvertebrate animals", *J. Pharm. Pharmacol.* 15(10) , 694-7 (1963).
- 147.-Kanvell, C. and Baker, A., "A sibling species of sea cucumber discovered by starch gel electrophoresis", *Comp. Biochem. Physiol.* 10(1), 39-53 (1963).

- 148.-Gay, W.S. and Simon, S.S., "Metabolic control in holothuroidean muscle", — *Comp. Biochem. Physiol.* 11(2), 183-92 (1964).
- 149.-Braekkan, O.R., Lambertsen, C. and Myklestad, H., " -Tocopherol in some marine organisms and fish oils", *Fiskeridirektorat. Skrifter, Ser. Teknol. Underseek-* 4(8) , 1-11 (1963) .
- 150.-Matsuno, T., Akata, Y., Iba, J., Morita, T. and Shimizu, Y., "Animal saponins .Extraction of nazako saponin and hitodesaponin", *Kyoto Yakka Daigaku Gakko* 11, 12 -14 (1963) .
- 151.-Thron, C.D., Durant, R.C. and Friess, S.L., "Neuromuscular and cytotoxic effects of holothurin A and related saponins at low concentration levels. III.", *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 6(2), 182-196 (1964); cf. *IBID* 5 , 1-11 (1963) .
- 152.-Natochin, Y.V., and Magazanik, L.G., "Activity of respiratory enzymes in muscle fibers of invertebrates and vertebrates", *Zh. Obshch. Biol.* 25 (2), 128-32 — (1964) .
- 153.-Simon, S.E., Muller, J. and Dewhurst, D.J., "Ionic partition in the holothuroidean muscle", *J. Cellular Comp. Physiol.* 63(1), 77-84(1963) .
- 154.-Simon, S.E., Edwards, S. and Dewhurst, D.J., "Potassium exchange in holothuroidean muscle", *J. Cellular Comp. Physiol.* 63(1), 89-100(1964) .
- 155.-Caserta, G. and Ghirelli, F., "Ubiquinone distribution among marine invertebrates", *Boll. Soc. Ital. Biol. Sper.* 39(24), 2072-4(1963) .
- 156.-Thron, C.D., "Hemolysis by holothurin A , digitonin, and quillaia saponin: estimates of the required cellular lysin uptakes and free lysin concentrations", *J. Pharmacol. Exptl. Therap.* 145(2), 194-202 (1964) .
- 157.-Sobotka, H., Friess, S.L. and Chanley, J.D., "Physiological effects on holothurin , a saponin of animal origin", *Proc. Intern. Neurochem. Symp.*, 5th, St. Wolfgang , Austria 1962, 471-8 (pub. 1964) (English) .
- 158.-Katona, P. and Wollemann, M., "Effect of phenothiazines on some invertebrate - animals", *Proc. Intern. Neurochem. Symp.* 5th, St., Wolfgang, Austria(1962), 445-50 (pub. 1964) (English) .
- 159.-Shimada, K., "Holotoxin , a novel antifungal substance", *Japan* 28, 546(64), Dec 10 , *Appl.* Nov. 30, 1962, 2pp.
- 160.-Dettbarn, W.D., Higman, H.B., Bartels, E. and Podleski, T., "Effects of marine - toxins on electrical activity and ion K efflux of excitable membranes", - *Biochim. Biophys. Acta* 94(2) , 472-8 (1965) (English) .
- 161.-Friess, S.L. and Durant, R.C., "Blockade phenomena at the mammalian neuromuscular synapse. Competition between reversible anticholinesterases and irreversible toxin", *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 7(3), 373-81 (1965) (English) .

- 162.-Sobotka,H., "Structure and action of holothurin, an animal steroid saponin", *Boll.Soc.Chim.Biol.* 47(2),169-81(1965).
- 163.-Newell,R.C. and Courtney,W.A.M., "Respiratory movements in Holothuria formikali", *J.Exptl.Biol.* 42(1),45-57 (1965)(Eng.) .
- 164.-Magazanik,L.G., "Qualitative peculiarities of muscle cholinoreceptors in some Deuterostomia (holothurian, ascidian, frog)", *Zh.Evolutsionnoi Biokhimi i Fiziol.* 1(3),220-6 (1965) (Russ).
- 165.-Friess,S.L., Durant,R.C., Chanley,J.D. and Mezzetti,T., "Some structural requirements underlying holothurine interactions with synaptic chemoreceptors", *Biochem.Pharmacol.* 14(8),1237-47(1965)(Eng.).
- 166.-Franssen,J. and Jeuniaux,Ch., "Digestion of alginic acid by invertebrates", *Cahiers Biol.Marine* 6,1-21(1965) (Fr.).
- 167.-Shinada,S., "Holotoxin", *Ger.* 1,199.923(Cl.A 61k), Sept. 2, 1965; Japan Appl. Nov. 30, 1962 ;4pp.
- 168.-Ozaki,H., "Differentiation of esterases in the development of echinoderms and their hybrids", *Dissertation Abstr.* 26(2),1236(1965) (Eng).
- 169.-Chanley,J.D., Mezzetti,T. and Sobotka,H., "Holothurinogenins", *Tetrahedron* - 22(6),1857-84 (1966) (Eng.).
- 170.-Manwell,C., "Sea cucumber sibling species ; polypeptide chain types and oxygen equilibrium of hemoglobin", *Science* 152(3727),1393-5(1966) .
- 171.-Ulitskur,S. and Shilo,M., "Mode of action Frynesium narvae ichthyotoxin", -- *J.Protosool.* 13(2),332-6(1966)(Eng).
- 172.-Davenport,R. and Davenport,J.C., "A cytochemical study of cytoplasmic basic proteins in echinoderm oogenesis", *Exptl.Cell,Res.* 42(3),429-37 (1966)(Eng)
- 173.-Ushakov,B.P., Vinogradova,A.N., Glushankova,M.A., Musakina,A.A. and Pradvina, K.I., "Relation between thermostability levels of various proteins in the same species for a series of poikilothermic animals", *Tsitologiya* 8(3),359 - 64 (1966)(Russ).
- 174.-Matsuno,T. and Iba,J., "On the saponins of the sea cucumber", *Yakugaku Zasshi* 86(7),637-8(1966)(Japan).
- 175.-Hill,R.B., "Propylene phenoxetol as a preservative for living holothurians" *Nature* 211(5046), 304-5 (1966)(Eng).
- 176.-Piette,L.H., Okamura,M., Rabold,G.P., Ogata,R.T., Moore,R.E. and Schever,P.J., "High-resolution electron spin resonance studies of hyperfine interactions in substituted 1,4-naphthoquinones and naphtharins", *J.Phys.Chem.* 71(1),29 -37 (1967) (Eng).

- 177.-Lawrence, D.C., Lawrence, A.L., Greer, M.L. and Uilman, D., "Intestinal absorption in the sea cucumber, *Stichopus parvisensu*", *Comp. Biochem. Physiol.* 30 (7), 399-409 (1967) (Eng).
- 178.-Tarsch, B., de Souza, I.S., Gilbert, B., Aplin, R.T., Daffield, A.M. and Djerassi, C., "Marine invertebrates .2. Terpenoids .LVIII. Griseogenin, a new triterpene saponin of the sea cucumber *Halodeima grisea*", *Tetrahedron* 23(2), 761-7 (1967) (Eng).
- 179.-Riyana, Y. and Shimizu, M., "On the concentration factors of radioactive Cs, Sr, Cd, Zn, and Ce in marine organism", *Sec. Oceanogr. Works, Jap.* 7(2), 43-77 (1964). (Eng).
- 180.-Beers, J.R., "The species distribution of some naturally occurring quaternary ammonium compounds", *Comp. Biochem. Physiol.* 21(1), 11-21 (1967) (Eng).
- 181.-Schmidt, K.J., "Von Ebner's phenol reaction in the collagen fibers of Gavier's tubes of *Holothuria incantans*", *Z. Wiss. Mikroskopie* 67(1), 30-5 (1965) (Ger).
- 182.-Bolker, H.I., "Phylogenetic relations of echinoderms : biochemical evidence", *Nature* 213(5079), 904-5 (1967), (Eng).
- 183.-Isumoto, T., Nakamura, K. and Heshimoto, Y., "A new saponin holothurin B, isolated from sea cucumber *Holothuria vagabunda* and *Holothuria tuberosa*", *Mem. Biol. Chem. (Tokyo)* 31(1), 7-10 (1967) (Eng).
- 184.-Moreland, B., Watts, D.C. and Virden, R., "Phosphagen kinases and evolution in the echinoderms", *Nature*, 214(5087), 458-62 (1967) (Eng).
- 185.-Lewis, R.W., "Patty acid composition of some marine animals from various depths", *J. Fish. Res. Board Can.* 24(5), 1101-5 (1967) (Eng).
- 186.-Fish, J.D., "The digestive system of the holothurian, *Cucumaria elongata*. II. Distribution of the digestive enzymes", *Biol. Bull.* 132(3), 354-61 (1967) (Eng).
- 187.-Priess, S.L., Durant, R.C., Chanley, J.D. and Pash, P.J., "Role of the sulfate charge center in irreversible interactions of holothurin A with chemoreceptors", *Biochem. Pharmacol.* 16(3), 1617-25 (1967) (Eng).
- 188.-Travis, D.P., Francois, C.J., Bonar, L.C. and Glische, K.J., "Comparative studies of the organic matrices of invertebrate mineralized tissues", *J. Ul. Trastruct. Res.* 15(5-6), 519-50 (1967) (Eng).
- 189.-Boulcott, R.A., Editor, "Physiology of echinoderms", Interscience: New York 1966, 821 pp.
- 190.-Singh, H., Moore, R.B. and Schever, P.J., "The distribution of quinone pigments in echinoderms", *Experientia* 23(3), 524-6 (1967) (Eng).
- 191.-Yevers, H.C., "Pigmentation", *Physiol. Echinodermata* 1956, 267-75 (English).

- 192.-Badean, R., "Coelomocytes and Coelomic fluids", *Physiol. Echinodermata* 1966, -301-28 (Eng).
- 193.-Binyon, J., "Salinity tolerance and ionic regulation", *Physiol. Echinodermata* 1966, 359-77(Eng).
- 194.-Raup, D. M., "Endoskeleton", *Physiol. Echinodermata* 1966, 379-95(Eng).
- 195.-Giere, A. C. "Biochemical constitution of some echinoderms", *Physiol. Echinodermata* 1966, 757-96 (Eng).
- 196.-Monroy, A. and Maggio, R., "Aminoacid metabolism in the developing embryo", -*Physiol. Echinodermata* 1966, 743-56 (Eng).
- 197.-Takahashi, K., "Muscle physiology", *Physiol. Echinodermata* 1966, 513-27(Eng.)
- 198.-Tyler, A. and Tyler, B., "Physiology of fertilization and early development" *Physiol. Echinodermata* 1966, 683-741 (Eng.).
- 199.-Oláh, E. E. and Allezand, S., "Biochemical studies on some Mediterranean Sea-animals" *Szp. Biol. Hung.* 7, 405-6(1967)(Eng.).
- 200.-Kozins, D. R., "Phylogenetic studies of muscle proteins", *Immunol. Sanitol Island, Fla.* 1955, 49-60; discussion 60-2 (Pub. 1966) (Eng.).
- 201.-Alender, C. B. and Russell, F. E., "Pharmacology", *Physiol. Echinodermata* 1966, -529-43 (Eng).
- 202.-Habermehl, I. G. and Volkwein, G., "Toxins of mediterranean holothurians", *Mar-turwissenschaften* 55(2), 83-4(1968)(Ger).
- 203.-Sopruncov, F. F., "Some peculiarities of tissue respiration and carbohydrate-metabolism in representatives of deep-water fauna of the Kurile-Kamchatka abyss", *Zh. Evol. Biokhim. Fisiol.* 4(1), 24-31 (1968)(Russ).
- 204.-Galkin, V. V. and Berdyshev, G. D., "Determination of nucleic acid and acid-soluble nucleotide content in trepangs of various ages", *Citrobiol. Zh., Akad. Nauk. Ukr. SSR* 4(1), 70-4 (1968) (Russ).
- 205.-Cupta, K. C. and Schever, P. J., "Echinoderm sterols", *Tetrahedron* 1968, 24(17), 5831-7(Eng).
- 206.-Allen, V. V., "Fatty acid synthesis in the echinoderms: *Asterias rubens*, *Echinus encalantus* and *Holothuria forskali*", *J. Mar. Biol. Ass. U.K.* 1968, 48(2)-571-33 (Eng).
- 207.-Pontaine, A. R. and Shiang C. F., "Echinoderms: an autoradiographic study of assimilation of dissolved organic molecules", *Science* 1968, 161(3945), 1153-5 (English).
- 208.-Takeshi, Y., Mitsun, T., Yoshio, Y., "Distribution of saponin in echinoderms", -*Nippon Suisan Gakkaishi* 1966, 32(8), 673-6 (Eng).

- 209.-Bashinov, G.A. and Markova, L.E., "Effect of cholinesterase on fertilized echi-
nodermata eggs", Dokl. Akad. Nauk. SSSR 1968, 181(2), 47-500 (Russ).
- 210.-Prieess, S.L., Durant, A.C. and Chanley, J.D., "Biological actions of steroidal
saponins produced by poisonous echinoderms", Toxicon 1968, 6(2), 81-92 (Eng).
- 211.-Elyakob, O.H., Kestenova, T.A. and Vas'kovskii, V.E., "Composition of a gly-
coside fraction from *Stichopus japonicus*", Khim. Priv. Soedin. 1968, # 4(4),
253-4 (Russ).
- 212.-Klott, R.P. and Smith, M., "Isolation of DNA from invertebrates", Methods. --
Enzymol. 1968, 12(Pt.B), 112-115 (Eng).
- 213.-Turishcheva, M.S., Marinova, E.I., Petrov, O.E., Erofeeva, N.N., Antonov, A.S. and
Belozerskii, A.N., "Physicochemical properties of DNA of some animals and
higher plants.", Dokl. Akad. Nauk. SSSR 1968, 183(6), 1445-8 (Russ).
- 214.-Shigetoshi, S., "Antifungal steroid glycoside from sea cucumber", Ciencia-
1969, 163(3874), 1462 (Eng).
- 215.-Krishnan, S., "Histochemical studies on reproductive and nutritional cycles
of the holothurian, *Holothuria scabra*", Mar. Biol. (1969), 2(1), 54-65 (Eng).
- 216.-Slutskaya, T.N., "Composition of nonfish marine animals", Inst. Ryb. Khos. Okea
nogr. 1967, 61, 341-3 (Russ).
- 217.-Chanley, J.D. and Cristiano, R., "Neoholothurinogenins. III. Neoholothurinoge-
nins by enzymatic hydrolysis of desulfated holothurin A" Tetrahedron 1969,
25(9), 1911-20 (Eng).
- 218.-Guthe, Karl, F., "Hydrostatic pressure effects on rabbit and echinoderm myo-
sina ATPase", Arch. Biochem. Biophys. 1969, 132(1), 294-8 (Eng).
- 219.-Desai, S.D. and Brahmabhatt, D.T., "Occurrence and nature of deposition of Bagh
Beds in Gujarat", J. Maharashtra Sayajirao Univ. Baroda 1967, 15-16 (3), 43-5 -
(Eng).
- 220.-Weber, J.N., "Incorporation of magnesium into the skeletal calcites of echi-
nodermata", Amer. J. Sci. 1969, 267(5), 537-66 (Eng).
- 221.-Emerson, D.M., "Influence of salinity on ammonia excretion rates and tissue
constituents of scyphaline invertebrates", Comp. Biochem. Physiol. 1969, -
29(3), 1115-33 (Eng).
- 222.-Sabirana, J.A. and Palau, J., "Histone-like proteins from the sperm of echino-
derms", Exp. Cell. Res. 1968, 53(2-3), 471-7 (Eng).
- 223.-Schivelbein, H., Baumeister, R., and Vogel, R., "Activity of thiosulfate-sulfur
transferase", Naturwissenschaften 1969, 56(8), 416-7 (Eng).

- 224.-Magazanik, L.G., "Comparative characteristics of cholinereceptors in muscles of echinoderms (holothurians and sea urchins)", *Fiziol. Biokhim. Besposvochn -ykh* 1968, 205-12 (Russ).
- 225.-Poller, P., Carl, D., Cloetens, R. and Tursch, B., "Terpenoids .LXIV. Chemical studies of marine invertebrates .Isolation of three new holothurinogenins and their chemical correlation with lanosterol", *J. Amer. Chem. Soc.* 1969, 91(17), 4918-20 (Eng).
- 226.- Farnanfarsaian, A., "Intestinal absorption and transport in Thyone. I. Biological aspects", *Biol. Bull.* 1969, 137(1), 118-31 (Eng).
- 227.-Farnanfarsaian, A., "Intestinal absorption and transport in Thyone .II. Sagar Transport", *Biol. Bull.* 1969 , 137(1), 132-45 (Eng).
- 228.-Brekhan, I.I. and Gonenko, V.A., "Antiradiosimetic action of some naturally-occurring compounds .II. Extracts from tissues of some sea invertebrates", *Biol. Nauki* 1969 , 7 , 51-3 (Russ).
- 229.-Katzan, R.L., Bhattacharyya, A.K. and Jeanloz, R.W., "Invertebrate connective tissue. I. Aminoacid and carbohydrate composition of the collagen from Thyone briarens", *Biochim. Biophys. Acta* 1969, 184(3), 523-8 (Eng).
- 230.-Nosura, T., Tsuchiya, Y., Andre, D. and Barbier, M., "Nonsaponifiable fractions from holothurians, Stichopus japonicus and Holothuria tubulosa", *Nippon - Saisan Gakkaishi* 1969 , 35(3) , 293-8 (Fr).
- 231.-Nosura, T., Tsuchiya, Y., Andre, D. and Barbier, M., "Sterol biosynthesis by the holothurian, Stichopus japonicus ", *Nippon Saisan Gakkaishi* 1969, 35(3) — 299-302 (Fr).
- 232.-Ambrosoli, M.G., Lanzavecchia, G., "Helicoidal (Spiral) and paramyosinic muscle .III. Muscular proteins of mytilus and holothuria", *Mat. Natur. Rend.* 1969 46(5), 610-18 (Ital.)
- 233.-Deeseza, P., "Carbohydrates and carbohydrate metabolism of echinoderms", *Chem Zool.* 1969, 3, 101-22 (Eng).
- 234.-Fagerlund, U.R.M., "Lipid metabolism", *Chem. Zool.* 1969, 3, 123-34 (Eng).
- 235.-Goodwin, T.W., "Pigments in echinodermata", *Chem. Zool.* 1969, 3, 135-47 (Eng).
- 236.-Fänge, R., "Pharmacology of echinoderms", *Chem. Zool.* 1969, 3, 207-19 (Eng).
- 237.-Freesan, S.E. and Freesan, W.P., "Ionic patterns", *Chem. Zool.* 1969, 3, 47-70 (Eng)
- 238.-Matzuno, T., Ishida, T., Ito, T. and Sakashima, A., "Gonadal pigment of sea cucumber (Holothuria leucospilota)", *Experientia* 1969, 25(12), 1293 (Eng).
- 239.-Saberschi, G. and Volkwein, G., "Toxins of mediterranean holothurians. II. Acllycons of the toxins of Holothuria polli", *Justus Liebig's Ann. Chem.* 1970, 731 53-7 (Ger).

- 240.-Sova, V.V., Elyakova, L.A., Vas'kovskii, V.E., "Distribution of laminarinases in marine invertebrates", *Comp. Biochem. Physiol.* 1970, 32(3), 459-64 (Eng).
- 241.-Carey, A.G., "Zinc-65 in echinoderms and sediments in the marine environment off Oregon", *U.S. At. Energy Comm.* 1967(Pub.1969), CONP-670503, 380-8(Eng).
- 242.-Kosloukaya, S.P. and Vas'kovskii, V.E., "Comparative study of proteinases of marine invertebrates", *Comp. Biochem. Physiol.* 1970, 34(1), 137-42 (Eng).
- 243.-Levanidov, I.P., Zakharova, V.P., "Chemical composition of food mollusks and echinoderms of the sakhalin region", *Izv. Tikhookean. nauch. ts. sled. Inst. Ryb. Khoz. Okeanogr.* 1968, 65, 221-30 (Russ).
- 244.-Vas'kovskii, V.E., Kostetkii, S.Y., Svetashev, V.I., Zhukova, I.G. and Smirnova G.P., "Glycolipids of marine invertebrates", *Comp. Biochem. Physiol.* 1970, 34(1) 163-77 (Eng).
- 245.-Priess, S.L., "Steroidal saponin esters elaborated by poisonous marine echinoderms", *Aldrichimia Acta*, 1970, 3(2), 16-17 (Eng).
- 246.-Bullock, E.D., Dawson, C.J., "Carotenoid pigments of the holothurian *Psolus fabrichii* (The scarlet Psolus)", *Comp. Biochem. Physiol.* 1970, 34(4), 799-804 (Eng).
- 247.-Bill, R.B., "Effects of some postulated neurohumors on rhythmicity of the isolated cloaca of a holothurian", *Physiol. Zool.* 1970, 43(2), 109-23 (Eng).
- 248.-Terwilliger, R.C., Reed, K.R.H., "Hemoglobins of the holothurians echinoderms *Cucumaria miniata*, *Cucumaria piperata* and *Molpadia intermedia*", *Comp. Biochem. Physiol.* 1970, 36(2), 339-51 (Eng).
- 249.-Galkin, V.V. and Berdyshov, G.D., "Isolation, some properties, and age changes in the activity of neutral DNA-ase of the gut and muscles of the trepang-*Stichopus japonicus*", *Zh. Evol. Biokhim. Fiziol.* 1970, 6(4), 366-72 (Russ).
- 250.-Lesley, B.J., "Effect of holothurin on leukocyte motility and phagocytic activity", *Diss. Abstr. Int. B.* 1970, 30(11), 5297 (Eng).
- 251.-Priess, S.L. and Chanley, J.D., "Interactions of the echinoderm toxin Holothurin A and its desulfated derivative with cat superior cervical ganglion - preparation", *Toxicon* 1970, 8(3), 211-19 (Eng).
- 252.-Galkin, V.V., Mazin, A.L. and Berbysher, G.D., "Isolation and characteristics of DNA from *Stichopus japonicus*", *Zh. Evol. Biokhim. Fiziol.* 1970, 6(5), 494-8 (Russ)
- 253.-Dhanani, Z. and Kitto, G.B., "Comparative studies of echinoderm aspartate aminotransferases", *Int. J. Biochem.* 1970, 1(2), 213-29 (Eng).
- 254.-Sabirana, J.A., "Nuclear proteins from a somatic and a germinal tissue of the echinoderm *Holothuria tubulosa*", *Exp. Cell. Res.* 1970, 63(2-3), 253-60, (Eng).

- 255.-Klyakov, G. B. and Peretolchin, N. V., "Cucumaroside C, a new triterpenoid glycoside from the holothroid, Cucumaria fradatrix", Khim. Priro. Soedin. 1970, -6(5), 637-9 (Russ).
- 256.-Wendt, W. G., "Action of holothurin, heparin and a heparinlike dye on the amoeboid movement of dissociated cells of Microciona prolifera", Disc. Abstr. Int. B. 1970, 30(8), 3500.
- 257.-Lasley, R. J. and Nigrelli, R. F., "Effect of crude holothurin on leukocyte phagocytosis", Toxicol. 1970, 8(4), 301-6 (Eng).
- 258.-Subirana, J. A., "Histones and differentiation", Macromol. Biosyn. Funct., Fed.-Eur. Biochem. Soc., Meet., 6th 1969 (Pub. 1970), 243-54 (Eng).
- 259.-Subirana, J. A., "Very lysine-rich histone of echinoderms and mollusks", Nature (London) 1970, 228(5275), 992-3 (Eng).
- 260.-Anirimov, M. N., Prokof'eva, N. G., Kuznetsova, T. A. and Peretolchin, N. V., "Effect of some triterpene glycosides on protein synthesis in tissue cultures of rat bone marrow", Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Biol. 1971, 1, 137-40 (Russ).
- 261.-Koble, P. B., "Coelomocyte aggregation in Cucumaria frondosa (sea cucumber): effect of ethylene diamine tetraacetate, adenosine, and adenosine nucleotides", Biol. Bull. 1970, 139(3), 549-56 (Eng).
- 262.-Kulebakina, L. G., "Accumulation of strontium 90, strontium and calcium by - Adriatic Sea Hydrobiota", Eksped. Issled. Sredizem. More Sentyabre Dekabre 1967g. 1969, 103-6 (Russ).
- 263.-Matsumo, T. and Ito, T., "Gonadal pigments of Stichopus japonicus (sea cucumber)", Experientia 1971, 27(5), 509 (Eng).
- 264.-Rozhanskaya, L. I., "Content of Zn and Mn in mediterranean sea hydrobiota - and water", Radioekologicheskie Issled. Sredizemnogo Morya 1970, 171-82 (Russ).
- 265.-Manssova, P. A., "Composition of fatty acids in lipids of Stichopus japonicus studied by gas-liquid chromatography", Ukr. Biokhim. Zh. 1970, 42(6), 761-5 (Russ).
- 266.-Buznikov, G. A., Zvezdina, N. D. and Markova, L. N., "Reaction of fertilized echinoderms eggs to neuropharmacological drugs", Zh. evol. Biokhim. Fiziol. 1971, -7(3), 241-6 (Russ).
- 267.-Khailov, K. M., "Utilization of dissolved organic substances of sea water by echinoderms and mollusks", Dokl. Akad. Nauk. SSSR 1971, 198(2a), 443-6 (Hydrobiol (Russ).
- 268.-Matsumo, T. and Ito, T. and Hirota, S., "Gonadal pigments of Holothuria leucospilota", Nippon Suisan Gakkaishi 1971, 37(6), 513-17 (Japan).

- 269.-Burton, J.D. and Massie, K.S., "Occurrence of tantalum in some marine organisms", *J. Mar. Biol. Ass. U.K.* 1971, 51(3), 679-83 (Eng).
- 270.-Baberzehl, B. and Volkwein, G., "Aglycons of the toxins from the Cuvierian organs of *Holothuria forskali* and a new nomenclature for the aglycons - from holothurioides", *Toxicon* 1971, 9(4), 319-26 (Eng).
- 271.-Eyre, D.R. and Glimcher, M.J., "Comparative biochemistry of collagen cross-links, Reducible bonds in invertebrate collagens", *Biochim. Biophys. Acta* - 1971, 243(3), 525-9 (Eng).
- 272.-Hinegardner, E.C., "Echinoderm lysine layer. Its isolation, role and chemistry during development", *Diss. Abstr. Int. B.* 1971, 32(3), 1374-5.
- 273.-Krishnan, S., "Autoradiographic studies on sugar transport in the sea cucumber *Holothuria scabra*", *Mar. Biol.* 1971, 10(2), 189-91 (Eng).
- 274.-Zimmerman, A.M., "High pressure studies on synthesis in marine eggs", *High-pressure Eff. Cell. Processes* 1970, 235-57 (Eng).
- 275.-Cierieszko, L.S., "Nitrogen compounds in echinodermata and protochordata", - *Comp. Biochem. Nitrogen. Metab.* 1970, 1, 489-93(Eng).
- 276.-Schever, P.J., "Toxins from marine invertebrates", *Naturwissenschaften* 1971-58(11), 549-54 (Eng).
- 277.-Eisalar, R., "Cadmium poisoning in *Fundulus heteroclitus* (Pisces: Cyprinodontidae) and other marine organisms", *J. Fish. Res. Bd. Can.* 1971, 28(9), 1225-34, - (Eng).
- 278.-Osborne, N.N., "Occurrence of GABA (γ -aminobutyric acid) and taurine in the nervous system of the dogfish and some invertebrates", *Comp. Gen. Pharmacol.* 1971, 2(8), 433-8(Eng).
- 279.-Molodtsov, M.V. and Vofina, M.G., "Distribution of β -N-acetylglucosaminidase in marine invertebrates", *Comp. Biochem. Physiol. B* 1972, 41(1), 113-20 (Eng).
- 280.-Sabirana, J.A., Palmu, J. and Ruiz, C.A., "Phylogenetic significance of basic nuclear proteins in sperm cells of mollusks and echinoderms", *Acta Salmanticensis, Cienc.* 1971, No. 36(3), 479-85 (Span).
- 281.-Coad, L.J., Rubinstein, I., Smith, A.G., "Sterols of echinoderms", *Proc. Roy. Soc. Ser. B* 1972, 180(1059), 223-46 (Eng).
- 282.-Vaver, V.A., Pisareva, N.A. and Bergel'son, L.D., "Diol lipids. XII. High ethylene glycol content of marine invertebrate lipids", *Chem. Phys. Lipids* 1972, - 8(1), 82-6 (Eng).
- 283.-Vas'kovskii, V.E., Korotchenko, O.D., Kosheleva, L.P. and Levin, V.S., "Arsenic in the lipid extracts of marine invertebrates", *Comp. Biochem. Physiol.* 1972 41(4), 777-83 (Eng).

- 284.-Lawrence, J.M., "Carbohydrate and lipid levels in the intestine of Holothuria atra (echinodermata, holothuroidea)", *Pac.Sci.* 1972, 26(1), 114-16 (Eng)
- 295.-Petkevich, T.A., "Concentration of trace nutrients in different Black sea invertebrates", *Biol.Morya* 1971, No.22, 60-76 (Russ).
- 296.-Grossert, J.S., "Natural products from echinoderms", *Chem.Soc.Rev.* 1972, 1(1), 1-25 (Eng).
- 297.-Watts, D.C., Pocant, B., Boreland, B.M. and Watts, R.L., "Formation of a hybrid-enzyme between echinoderm arginine kinase and mammalian creatine kinase", - *Nature*(London), *New Biol.* 1972, 237(71), 51-3 (Eng).
- 298.-Elyakova, L.A., "Distribution of cellulases and chitinases in marine invertebrates", *Comp.Biochem.Physiol. B* 1972, 43(1), 67-70 (Eng).
- 299.-Severin, S.E., Boldyrev, A.A. and Lebedev, A.V., "Nitrogenous extractive compounds of muscle tissues in invertebrates", *Comp.Biochem.Physiol.* B1972, 43(2) 369-81 (Eng).
- 290.-Vas'kovskii, V.E. and Suppes, Z.S., "Phospholipases of marine invertebrates. I. Distribution of phospholipase A", *Comp.Biochem.Physiol.* B 1972, 43(3) , 601-9 (Eng).
- 291.-Osborne, N.N., "Occurrence of glycine and glutamic acid in the nervous system of two fish species and some invertebrates", *Comp.Biochem.Physiol.* B1972 43(3), 579-85 (Eng).
- 292.-Phelan, J.J., Subirana, J.A. and Cole, R.D., "Unusual group of lysine-rich histones from gonads of a sea cucumber, Holothuria tubulosa", *Mar.J.Biochem* 1972, 31(1), 63-8 (Eng).
- 293.-Anisimov, M.M. and Shecheglov, V.V., "Comparative study of the antifungal activity of triterpenoid glycosides of Pacific Ocean holothurians", *Dokl. - Akad.Nauk. SSSR* 1972, 207(3), 711-13 (Microbiol) (Russ).
- 294.-Pentreath, V.W. and Cobb, J.L.S., "Neurobiology of echinodermata", *Biol.Rev.-Cambridge Phil.Soc.* 1972, 47(3), 363-92 (Eng).
- 295.-Liemans, N. and Dandriofosse, G., "Enzymic digestive apparatus of some echinoderms", *Arch.Int.Physiol.Biochim.* 1972, 80(5), 847-51 (Fr).
- 296.-Elyakov, G.B., Stonik, V.A., Levina, Z.V., "Glycosides of marine invertebrates. I. Comparative study of the glycosides fractions of Pacific sea cucumbers" *Comp.Biochem.Physiol.* B 1973, 44(2), 325-36 (Eng).
- 297.-Isezara, M., Zahn, R.K. and Schmid, K., "New neuraminic acid derivative and - three types of glycopeptides isolated from the Cuvierian tubules of the - sea cucumber, Holothuria forskali", *Biochem.J.* 1973, 131(3), 509-21 (Eng).

- 299.-Lizama, M. and Dandriofosse, G., "Amylase secretion by the isolated intestinal mucosa of some echinoderms", Arch. Int. Physiol. Biochim. 1972, 80(5), 853-60 (Fr).
- 299.-Baranova, S. I., Kulga, A. L. and Anisimov, M. M., "Comparative study of the effect of the glycoside fractions of Pacific Ocean holothuria on RNA biosynthesis in a yeast cell culture ", Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Biol. 1973, 2, 284-6 (Russ)
- 300.-Weinblum, D., Guengerich, U. and Geisert, M., "Occurrence of repetitive sequences in the DNA of some marine invertebrates ", Biochim. Biophys. Acta 1973, - 299(2), 231-40 (Eng).
- 301.-Voogt, P. A. and Over, J., "Biosynthesis and composition of 3β -sterols in some holothurians", Comp. Biochem. Physiol. B 1973, 45(1), 71-80 (Eng).
- 302.-Matsumo, T., "Composition of echinoderms, sea slugs", Farusashia 1973, 9(4), 233-5 (Japan).
- 303.-Nasedkina, E. A. and Kas'yansenko, Yu. I., "Chemical composition of echinoderm - meat", Ryb. Khoz (Moscow) 1973, 7, 81-2 (Russ).
- 304.-Wilbur, K. M., "Mineral regeneration in echinoderms and mollusks", Hard Tissue Growth, Repair Remineralization, Ciba Found. Symp. 1972(Pub. 1973), 7-33, - (Eng).
- 305.-Cedeno, P. G., "Gas-chromatographic identification of fatty acids in holothuroidea", Bol. Inst. Oceanogr. Univ. Oriente 1971, 10(2), 9-14 (Span).
- 306.-Tilney, L. G., Hatano, S., Ishijawa, H. and Moosaker, M. S., "Polymerization of actin. Its role in the generation of the acrosomal process of certain echinoderm sperm", J. Cell. Biol. 1973, 59(1), 109-26 (Eng).
- 307.-Lorenz, W., Matejka, E., Schaal, A. and Seidel, W., "Phylogenetic study on the occurrence and distribution of histamine in the gastrointestinal tract and other tissues of man and various animals", Comp. Gen. Pharmacol. 1973, 4(15), - 229-50 (Eng).
- 308.-Nakurai, A., "Antimitotic factors extracted from marine animals", Okayama Igakkai Zasshi 1973, 84(11/12), 535-50 (Japan).
- 309.-Cornet, D. and Jangoux, M., "Arylsulfatases and β -glucuronidase in the digestive system of some echinoderms", Comp. Biochem. Physiol. B 1974, 47(1), 45-52 (Eng).
- 310.-Matsumo, T., "Cosmetic preparation containing esponin", Japan 73.19942(C1. A61k C₁₁d), 18- VI-73, Appl. 67 29257, 9-V-67; 5pp.
- 311.-Marthy, S., "Toxic esponin principles of Actinopyga spassia and related species and a biosynthetic study of holothurin -type glycosides in Stichopus badionotus", Diss. Abstr. Int. B 1973, 34(6), 2508.



- 312.-Murthy,S.S.N. and Der.Mardrosian,A., "Isolation and identification of toxic saponin principles from sea cucumbers", Food-drugs sea, Proc.(Conf.), 3rd-1972 (Pub. 1973), 181-97(Eng). Edited by Worthen, Leonard R. Mar.Technol. - Soc., Washington, D.C.
- 313.-Brestkin,A.P., Brik,I.L. and Grigor'eva,G.M., "Comparative pharmacology of -cholinesterases", Int. Encycl. Pharmacol. Ther. 1973, 85, Vol.1, 241-344 (Eng).
- 314.-Ichikawa,R. and Ohno,S., "Levels of Co, Ce and Zn in some marine organisms - in Japan", Nippon Suisan Gakkaishi 1974, 40(5), 501-8(Eng).
- 315.-Alvarez, R.C., "Total natural and contamination levels reached by representative groups of mediterranean biota", Emerg. Nucl. (Madrid) 1973, 17(86), -447-56 (Span).
- 316.-Habermehl,G., "Poisons as a life partners", Chem. Unserer Zeit 1974, 8(3), 72-7 (Ger).
- 317.-Molodtsov, N.V., Vafina, N.G. and Kim, A., "Glycosidases of marine invertebrates from Posiet Bay, sea of Japan ", Comp. Biochem. Physiol. B1974, 48(3B), 463-70 - (Eng).
- 318.-Kozyar, L.A., "Role of spores and pollen from land plants in the formation of organic matter in marine sediments", Byull. Mosk. O-va. Ispyt. Priv. , Otd. Biol.-1974, 79(3), 64-71 (Russ).
- 319.-Yamada, S., "Sterol composition of echinoids (sea urchin, sand dollar and heart urchin)", Comp. Biochem. Physiol. B 1974, 49(2B), 361-6(Eng).
- 320.-Hivegardner, R., "Cellular DNA content of echinoderms", Comp. Biochem. Physiol. B 1974, 49(2B), 219-26 (Eng).
- 321.-Kanzawa, A., Teshima, S. and Tomita, S., "Sterol biosynthesis in some coelenterates and echinoderms", Nippon Suisan Gakkaishi 1974, 40(12), 1257-62(Eng).
- 322.-Tan Wai Lee; Djerassi, C., Payos, J.C. and Clardy, J., "Terpenoids. LXX. Structure of the sea cucumber, saponin holotoxinogenin", J. Org. Chem. 1975, 40(4), -466-70 (Eng).
- 323.-Carton, Y., "Relation between naturally occurring echinoderm hemagglutinins and vertebrate immunoglobulin chains", Ann. Immunol. (Paris), 1974, 125C(5), 731 - 45 (Fr).
- 324.-Webster, S.K., "Oxygen consumption in echinoderms from several geographical locations, with particular reference to the echinoides", Biol. Bull. (Woods-Hole, Mass.) 1975, 148(1), 157-64 (Eng).
- 325.-Jolles, J. and Jolles, P., "Lysozyme from Asterias rubens", Eur. J. Biochem. 1975 54 (1), 19-23 (Eng).

- 326.-Anosike, E.O., Moreland, B.H. and Watts, D.C., "Evolutionary variation between a monomer and a dimer arginine kinase. Purification of the enzyme from Holothuria forskali and comparison of properties with that from Homarus vulgaris", Biochem.J. 1975, 145(3), 535-43 (Eng).
- 327.-Slutskaya, T.N. (USSR), "Effect of freezing on the nutritive value of echinodermata", Issled.pri Tekhnol.ryb.produktov 1973, (4), 16-22 (Russ).
- 328.-Lowenstam, H.A. and Rosenan, G.R., "Amorphous, hydrous, ferric phosphatic dermal granules in Molpadia (Holothuroidea). Physical and chemical Characterization, and ecologic implications of the bioinorganic fraction", Chem.Geol 1975, 15(1), 15-51 (Eng).
- 329.-Anosike, E.O., and Watts, D.C., "Effects of anions on a monomeric and a dimeric arginine kinase", Biochem.J. 149(2), 387-95 (Eng).
- 330.-Dolder, H., "Ultrastructural and cytochemical study of neuromuscular junctions in echinoderms", Histochemistry 1975, 44(4), 313-22 (Eng).
- 331.-Hirano, T., "Distribution of seasonal variation of homarine in some marine invertebrates", Nippon Suisan Gakkaishi 1975, 41(10), 1047-51 (Eng).
- 332.-Elyakov, G.B., Stonik, V.A., Levina, E.V., "Glycosides of marine invertebrates. III Biosynthesis of stichoposides from acetate", Comp.Biochem.Physiol.B 1975, -52(2B), 321-3 (Eng).
- 333.-Puigdomenech, P., Cabre, O., Palau, J. and Bradbury, E.M., "Role and mode of operation of the very-lysine rich histones in eukaryote chromatin. Conformation of histones from marine invertebrate sperm", Bar.J.Biochem. 1975, 59(1-2), 237-43 (Eng).
- 334.-Elyakov, G.B., Kutnetsova, T.A. and Stonik, V.A., "Glycosides of marine invertebrates .IV. Comparative study of the glycosides from cuban sublittoral holothurians", Comp.Biochem.Physiol. B 1975, 52(3B), 413-17 (Eng).