

해양식물로부터 추출된 천연물에 관한
연구 (문헌중심)

A Study on the Natural Products of Marine Plants

1992. 4.

한국해양연구소

提出文

韓國海洋研究所長 貴下

본 報告書를 “海洋植物로부터 抽出된 天然物에 관한 研究(文獻中心)”事業의 最終 報告書로 提出합니다.

1992 年 4 月 30 日

韓國海洋研究所

研究責任者: 申宗憲

研究員: 徐泳完

요 약 문

I. 제 목

해양식물로부터 추출된 천연물에 관한 연구(문헌중심)

II. 연구개발의 목적 및 중요성

해양 천연물 화학은 그 역사는 짧으나 급속히 성장하고 있는 분야이다. 이미 2600 이상의 신물질의 구조가 규명되었고 화학, 약학, 생태학등 여러 관련분야의 연구에 필수적인 정보를 제공하여 이들의 발전에 기여한 바 매우 크다.

해양 천연물 화학의 급속한 성장과 막대한 학문적, 산업적 중요성에도 불구하고 기존 해양 천연물에 대한 자료를 종합 혹은 분석하려는 노력은 대단히 미미하여 몇 개의 불충분한 단행본과 연구 보고서가 존재할 뿐이다. 신물질의 구조결정에 소요되는 막대한 시간과 노력을 고려할 때 기존 물질에 대한 정보는 해양 천연물 연구에 있어서 필수적이다. 또한, 정리되고 정확히 분석된 중설(review)은 천연물 연구 인력의 확보와 교육에도 이용될 것이다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

- 가. 해양식물의 천연물 분포에 대한 자료의 분석
- 나. 천연물의 구조분석
- 다. 해조류의 각 속에 따른 대사물질의 특징에 따른 비교
- 라. 구조와 생합성적 근원에 따른 천연물의 분류
- 마. 해양식물의 천연물에 관한 문헌의 정리 및 색인 제작

IV. 연구개발 결과

해양식물의 천연물과 육상식물의 천연물의 구조적 특성을 비교하였다. 화학적으로 연구가 이루어진 해양식물의 속(*genera*)을 조사하고 분류학적인 고찰을 하였다. 또한 각각의 속의 대사물질의 구조적 특성을 비교하였다. 1990년 이전에 발표된 해양식물의 천연물에 관한 문헌을 조사하고 이들을 생물별로 분류하였다.

대표적인 천연물 600 이상을 선택하여 이들을 생합성적 기원과 탄소골격 및 탄소골격의 변환기작에 의하여 분류를 하였다. 또한 이들 천연물의 구조결정방법, 생리활성도, 안정성, 화학적 변환, 합성방법 및 생합성 기작의 규명방법에 관한 고찰을 하였다.

Summary

I. Title

A study on the Natural Products of Marine Plants

II. Significance and Goal of the Study

Marine natural products chemistry is among the fastest developing fields of sciences. Despite its relatively short history, structures of over 2600 novel metabolites have been determined, and marine natural products chemistry has greatly contributed to the progress of many related fields including chemistry, pharmacology, and ecology by providing essential informations.

Despite its rapid developments and tremendous academic and industrial potentials, however, efforts to organize and analyze data of known marine natural products are scarce, and there are only a few monographs and annual reports. Considering the immense effort required to identify novel metabolites, informations on the known compounds are crucial to effectively pursue this field. In addition, thorough and well-organized reviews will serve as textbooks to train novices in this field.

III. Contents and Scopes of the Study

- A. Analysis of data on the distribution of natural products among marine plants.
- B. Analysis of data on the structures of algal natural products.
- C. Comparison of characteristics of algal metabolites by genera.
- D. Categorization of algal metabolites by structural classes and biogenetic origins.
- E. List of publications of algal metabolites.

IV. Results of the Study

Characteristics of marine algal metabolites compared to terrestrial plant metabolites were studied. List of chemically investigated marine algal genera and their taxonomical classifications were made. In addition, characteristics of metabolites by algal genera were compared. Literatures of marine algal metabolites published before 1990 were investigated. These were regrouped by organisms and were indexed.

Structures of over 600 metabolites were selected and were classified by biogenic origins and carbon skeletal classes and mode of rearrangement. In addition, methods of structural determinations, biological activities, reactivities, chemical interconversions, and total synthetic and biosynthetic efforts were also investigated.

Contents

Summary.....	(5)
List of Figures.....	(9)
List of Tables.....	(12)
Chapter 1. Introduction.....	1
Chapter 2. Characteristics of metabolites of marine algae.....	4
1. General perspective.....	4
2. Characteristics of algal metabolites.....	8
3. Algal pigments.....	10
Chapter 3. Metabolites of marine phytoplankton.....	13
1. Background.....	13
2. Metabolites of marine phytoplankton.....	13
Chapter 4. Metabolites of marine blue-green algae.....	28
1. Background.....	28
2. Classification.....	29
3. Metabolites of marine blue-green algae.....	30
Chapter 5. Metabolites of marine green algae.....	43
1. Background.....	43
2. Classification.....	44
3. Metabolites of marine marine green algae.....	44
Chapter 6. Metabolites of marine brown algae.....	59
1. Background.....	59
2. Classification.....	60
3. Metabolites of marine brown algae.....	61
Chapter 7. Metabolites of marine red algae.....	100
1. Background.....	100
2. Classification.....	100
3. Metabolites of marine red algae.....	102
Chapter 8. Algal metabolites isolated from sea hares.....	136
Chapter 9. Conclusion.....	141
References.....	143
Index.....	144

목 차

요 약.....	(5)
그림 목 차.....	(9)
표 목 차.....	(12)
제 1 장. 서 론.....	1
제 2 장. 해양식물의 천연물에 대한 일반적인 고찰.....	4
1. 개 관.....	4
2. 해양식물의 천연물의 일반적 특징.....	8
3. 해양식물의 pigments.....	10
제 3 장. 식물 플랑크톤의 대사물질.....	13
1. 연구의 배경.....	13
2. 식물 플랑크톤의 대사물질.....	13
제 4 장. 해양 남조류의 대사물질.....	28
1. 연구의 배경.....	28
2. 분 류.....	29
3. 남조류의 대사물질.....	30
제 5 장. 해양 녹조류의 대사물질.....	43
1. 연구의 배경.....	43
2. 분 류.....	44
3. 녹조류의 대사물질.....	44
제 6 장. 해양 갈조류의 대사물질.....	59
1. 연구의 배경.....	59
2. 분 류.....	60
3. 갈조류의 대사물질.....	61
제 7 장. 해양 홍조류의 대사물질.....	100
1. 연구의 배경.....	100
2. 분 류.....	100
3. 홍조류의 대사물질.....	102
제 8 장. Sea hares에서 추출된 해양식물의 대사물질.....	136
제 9 장. 결 론.....	141
참 고 문 헌.....	143
색 인.....	144

List of Figures

Fig. 2-1	Phyletic distribution of marine natural products.	5
Fig. 2-2	Phyletic distribution of nitrogenous marine natural products.	6
Fig. 2-3	Distribution of algal natural products by class.	7
Fig. 2-4	Examples of algal pigments.	11
Fig. 3-1	Metabolites of phytoplankton(I). Structures of saxitoxin and its derivatives.	15
Fig. 3-2	Metabolites of phytoplankton(II). Structures of brevetoxins.	17
Fig. 3-3	Metabolites of phytoplankton(III). GB-4, PB-1, okadaic acids and pectenotoxins.	20
Fig. 3-4	Metabolites of phytoplankton(IV). Ciguatoxin and a congener.	21
Fig. 3-5	Metabolites of phytoplankton(V). Amphidinolides.	23
Fig. 3-6	Metabolites of phytoplankton(VI). Prorocentrolide and goniodomin A.	24
Fig. 3-7	Metabolites of phytoplankton(VII). Miscellaneous metabolites of dinoflagellates.	26
Fig. 3-8	Metabolites of phytoplankton(VIII). Compounds isolated from microalgae other than dinoflagellates.	27
Fig. 4-1	Metabolites of blue-green algae(I). Lynbyatoxin, aplysiatoxins and oscillatoxins.	31
Fig. 4-2	Metabolites of blue-green algae(II). Pukeleimides and malyngamide A.	33
Fig. 4-3	Metabolites of blue-green algae(III). Malyngamides C-F, malyngolide, and malyngic acid.	34
Fig. 4-4	Metabolites of blue-green algae(IV). Majusculamides.	37
Fig. 4-5	Metabolites of blue-green algae(V). Nodularin and bis-indole dimers.	38
Fig. 4-6	Metabolites of blue-green algae(VI). Miscellaneous compounds.	40
Fig. 4-7	Metabolites of fresh water blue-green algae.	40
Fig. 5-1	Metabolites of green algae(I). Sesquiterpenoids.	46
Fig. 5-2	Metabolites of green algae(II). Diterpenoids.	48

Fig. 5-3	Metabolites of green algae(III). Triterpenoids.	54
Fig. 5-4	Metabolites of green algae(IV). Miscellaneous compounds isolated from the order Caulerpales.	55
Fig. 5-5	Metabolites of green algae(V). Compounds isolated from green algae other than the order Caulerpales.	57
Fig. 6-1	Metabolites of brown algae(I). Examples of phlorotannins.	62
Fig. 6-2	Metabolites of brown algae(II). Unusual phlorotannins.	63
Fig. 6-3	Metabolites of brown algae(III). Pheromones.	65
Fig. 6-4	Metabolites of brown algae(IV). Oxidated terpenoids.	67
Fig. 6-5	Metabolites of brown algae(V). Cyclic sesquiterpenoids.	70
Fig. 6-6	Carbon skeletal groups of diterpenoids isolated from brown algae.	72
Fig. 6-7	Metabolites of brown algae(VI). Diterpenoids of the xenicane group.	75
Fig. 6-8	Metabolites of brown algae(VII). Diterpenoids of the dollabellane group.	78
Fig. 6-9	Metabolites of brown algae(VIII). Diterpenoids of the extended sesquiterpene group.	82
Fig. 6-10	Metabolites of brown algae(IX). Diterpenoids of unusual skeletal classes.	87
Fig. 6-11	Metabolites of brown algae(X). Mixed biosynthetic products originated from aromatics and fats.	89
Fig. 6-12	Metabolites of brown algae(XI). Mixed biosynthetic products originated from quinones(hydroquinones) and linear diterpenes.	91
Fig. 6-13	Metabolites of brown algae(XII). Mixed biosynthetic products of the 'Cystoseira' type.	93
Fig. 6-14	Metabolites of brown algae(XIII). Mixed biosynthetic products of the 'Taonia' type.	95
Fig. 6-15	Metabolites of brown algae(XIV). Di-isoprenyl phenols from <i>Perithalia caudata</i>	96
Fig. 6-16	Metabolites of brown algae(XV). Unusual lipids and arsenic-containing	

compounds.	98
Fig. 7-1 Metabolites of red algae(I). Monoterpenoids.	104
Fig. 7-2 Metabolites of red algae(II). Sesquiterpenoids.	108
Fig. 7-3 Metabolites of red algae(III). Diterpenoids.	113
Fig. 7-4 Metabolites of red algae(IV). Triterpenoids.	117
Fig. 7-5 Metabolites of red algae(V). Small acetogenins.	119
Fig. 7-6 Metabolites of red algae(VI). C ₁₅ acetogenins from the genus <i>Laurencia</i> ...	121
Fig. 7-7 Metabolites of red algae(VII). Unusual lipids.	127
Fig. 7-8 Metabolites of red algae(VIII). Examples of volatile halocarbons from <i>Asparagopsis</i> spp.	130
Fig. 7-9 Metabolites of red algae(IX). Aromatic compounds.	130
Fig. 7-10 Metabolites of red algae(X). Nitrogenous compounds.	132
Fig. 8-1 Algal metabolites and their derivatives isolated from sea hares.	138

List of Tables

Table 4-1	Chemically investigated blue-green algal genera and their taxonomical classifications.	29
Table 5-1	Chemically investigated green algal genera and their taxonomical classifications.	44
Table 6-1	Chemically investigated brown algal genera and their taxonomical classifications.	60
Table 7-1	Chemically investigated red algal genera and their taxonomical classifications.	101

제 I 장. 서론

해양 천연물 연구 즉 해양생물의 대사물질에 관한 연구는 그 역사가 비교적 짧은 분야의 학문이다. 이 분야는 60년대 말에 본격적으로 시작되었으나 이미 2600 여의 신물질이 추출되었으며 발표된 논문도 2000을 상회하는등 실로 폭발적으로 성장하는 분야이다.

해양 천연물 연구의 학문적, 산업적 중요성은 실로 막대하며 이는 유사분야인 육상 천연물 연구의 발전상에서 여실히 증명되고 있다. 천연물 연구가 자연과학에서 차지하는 중요한 위치는 그 고유한 목적인 생물의 2차 대사물질의 구조를 결정하고 이를 기초로 생물체내의 생화학적 제 현상에 대한 이해의 증진뿐만 아니라 천연물 화학이 여러 분야와 맺고 있는 밀접한 연관관계와 구조가 결정된 천연물의 막대한 응용성에 기인한다.

천연물을 매개로 하여 해양 천연물 연구가 관련을 맺고 있는 분야는 크게 3 분야 즉 유기화학, 생물 및 생태학 그리고 의·약학으로 구분된다.

유기화학적 측면에서 특이한 구조를 가진 천연물의 규명은 합성 및 생합성에 필수적인 정보 즉 합성과 생체내 반응기작 연구를 위한 목표를 제공한다. 이러한 천연물의 합성은 오랜 기간 진화를 거친 생물이 합성한 물질을 인간의 힘으로 재현하는 의의뿐만 이 과정에서 개발되는 유기합성의 많은 새로운 방법은 유기화학의 발전에 크게 기여한다.

해양 천연물 연구는 또한 생물학의 제 분야중 화학생태학(chemical ecology)과 화학분류학(chemosystematics - chemical taxonomy)에 불가분의 관계를 맺고 있다. 먼저 화학 생태학은 생물이 생성 혹은 획득하여 보유하고 있는 2차 대사물질을 probe로 이용하여 생태학적 제 현상의 해석을 도모하는 분야이므로, 천연물화학에서 얻어지는 정보가 필수적이다. 그러므로, 근래 해양 천연물 화학의 성장은 해양생물에 대한 화학 생태학적 연구를 크게 촉진시키고 있다. 또 해양 천연물 연구는 생물의 화학적 성분

에 관한 자료를 공급하여 해양생물의 분류학적 연구에 크게 기여한다.

해양 천연물 연구의 대표적인 응용분야는 의·약학으로서 많은 천연물이 강력한 생리활성도를 보유하고 있으므로 이러한 생리활성물질의 구조결정은 생체내 효소 및 신경계의 연구, 항암, 항바이러스 연구등 무수한 분야의 연구에 필수적일 뿐만아니라 생리학, 병리학, 면역학등 생체내에서 일어나는 제 현상의 규명에 관여하는 분야들에 도 크게 기여한다. 이는 많은 천연 독성물질들이 생체내의 필수적인 효소나 신경세포 에 매우 선택적으로 결합하거나, 이온들의 통로를 봉쇄하기 때문이다.

산업적인 측면에서 천연물의 주된 이용이 신 의약품과 농약 및 동물약품등의 개발임은 주지의 사실이다. 그런데 다년 간의 연구개발로 인하여 육상생물로부터의 천연 물의 개발은 거의 한계에 도달하여 미국, 일본을 비롯한 선진국에서는 70년대초부터 그 연구대상을 해양생물로 이전하여 많은 노력을 기울인 결과 이미 2600여종의 신물질 이 발견되었으며 그 중에 상당수가 강력한 생리 활성물질임이 규명되어, 40 여종은 이 미 물질특허를 획득하여 일부는 의약품으로서의 개발단계에 있다.

이러한 선진국에서의 해양 천연물 연구의 눈부신 발전상에도 불구하고 국내에서 는 이 분야에 대한 본격적인 연구가 전무한 실정이다. 해양 천연물이 차지하는 막대한 학문적, 산업적 중요성을 고려할 때 근년에 대두한 물질특허의 개념과 함께 해양 천연 물에 관한 연구는 대단히 시급하다.

해양 천연물 연구를 위한 전초작업으로 필수 불가결한 것은 기존의 천연물에 대 한 자료의 수집과 분석이다. 왜냐하면 천연물 특히 신물질의 구조 결정은 대단히 어렵 고 장기간의 연구를 요하는 것이므로 기존물질에 대한 충분한 사전 지식이 없는 연구 는 이미 알려진 물질의 구조결정에 막대한 시간과 노력을 허비하게 된다. 이는 외국의 유명 연구진에서도 빈번히 발생하는 일이다. 특히 우리 나라와 같이 해양 천연물에 대 한 연구기반이 조성되어 있지 않는 경우에는 이러한 위험을 피하기 위해서 기존 외국 의 연구결과에 대한 자료의 수집과 분석이 본격적인 해양 천연물 연구에 반드시 선행 되어야 한다.

뿐만 아니라 국내에서 해양 천연물에 대한 연구는 물론 이 분야에 대한 우리 말로 된 관련서적이나 문헌도 전무한 실정이다. 그러므로 국내에서 해양 천연물 연구를 수행하는데 직면하리라고 예측되는 문제점중의 하나인 우수인력 확보를 위한 교육 및 훈련을 위해서도 문헌을 통한 자료 조사연구는 필수적으로 요구된다.

현재까지 발표가 된 해양 신물질의 수는 이미 2600을 상회하며 논문의 수도 2000 이상이다. 본 연구는 이 방대한 자료중 일차적으로 해양식물에서 추출된 천연물에 대한 문헌을 수집하여 색인을 만들고 대표적인 물질에 대한 구조상의 특징, 구조결정의 방법, 생리활성도 및 합성에 대한 고찰을 하였다. 본 연구는 향후 진행될 과제 즉 해양동물의 천연물에 대한 자료의 분석과 함께 본격적인 해양 천연물 연구를 위한 가치 있는 자료로 이용될 것이다.

제 II 장. 해양식물의 천연물에 대한 일반적 고찰

1. 개 관

지난 20여 년간의 해양 천연물 연구에 있어서 해양식물은 매우 중요한 위치를 차지하고 있다. 최근까지 구조가 규명된 해양식물의 천연물은 그 수가 1000을 상회하며 이 수는 전체 해양 천연물의 약 40%에 해당한다(Fig 2-1). 그 중에서 약 85%가 갈조류와 홍조류에 속하는 대형 해조류로부터 추출되었다(Fig 2-2). 그 이유는 이들 대형 해조류의 채집이 다른 해양생물에 비하여 매우 용이하기 때문이다. 특히 홍조류에 속하는 *Laurencia*속은 그 분포지역이 대단히 넓고 화학적 성분이 종과 서식환경에 따라 매우 다양함으로 집중적으로 연구되어 수 백의 신물질이 추출되었다.

해양식물의 천연물은 그 구조가 매우 다양하나 생합성적 전구물질(biosynthetic precursors)에 따라 분류를 하여 보면 terpenes와 acetogenins 및 terpene part를 가진 mixed biosynthetic products가 다수를 차지하고 기타 amino acids에 기원한 물질들은 소수이다(Fig 2-3). 대형 해조류가 이들을 생산하는 주된 이유는 초식동물(herbivores)에 대한 화학적 방어(chemical defence)를 위한 것으로 알려져 있다. 또한 이들 천연물중 많은 수가 항미생물(antimicrobial), 항진균(antifungal), 항암(anticancer) 및 항바이러스(antiviral)등 다양한 생리활성도를 보유하고 있어서 신약품의 개발등 산업적인 응용 가능성이 큰 것으로 판단되고 있다.

대형 해조류외에도 식물성 플랑크톤(phytoplankton) 및 남조류(cyanobacteria)는 생태학적, 환경학적으로 중요한 위치를 차지하고 있기 때문에 최근에 많은 관심의 대상이 되고 있다. 이들의 대사물질들은 대부분 PSP(paralytic shellfish poisoning)와 DSP(diarrhetic shellfish poisoning)를 일으키는 독성물질들로 수 많은 인명 피해를 유발시키기도 하고 또 식물성 플랑크톤의 일종인 쌍편모조류(dinoflagellate)는 적조를 일으켜 환경에 막대한 피해를 끼친다는 것이 밝혀졌다. 이들의 천연물은 대부분 항

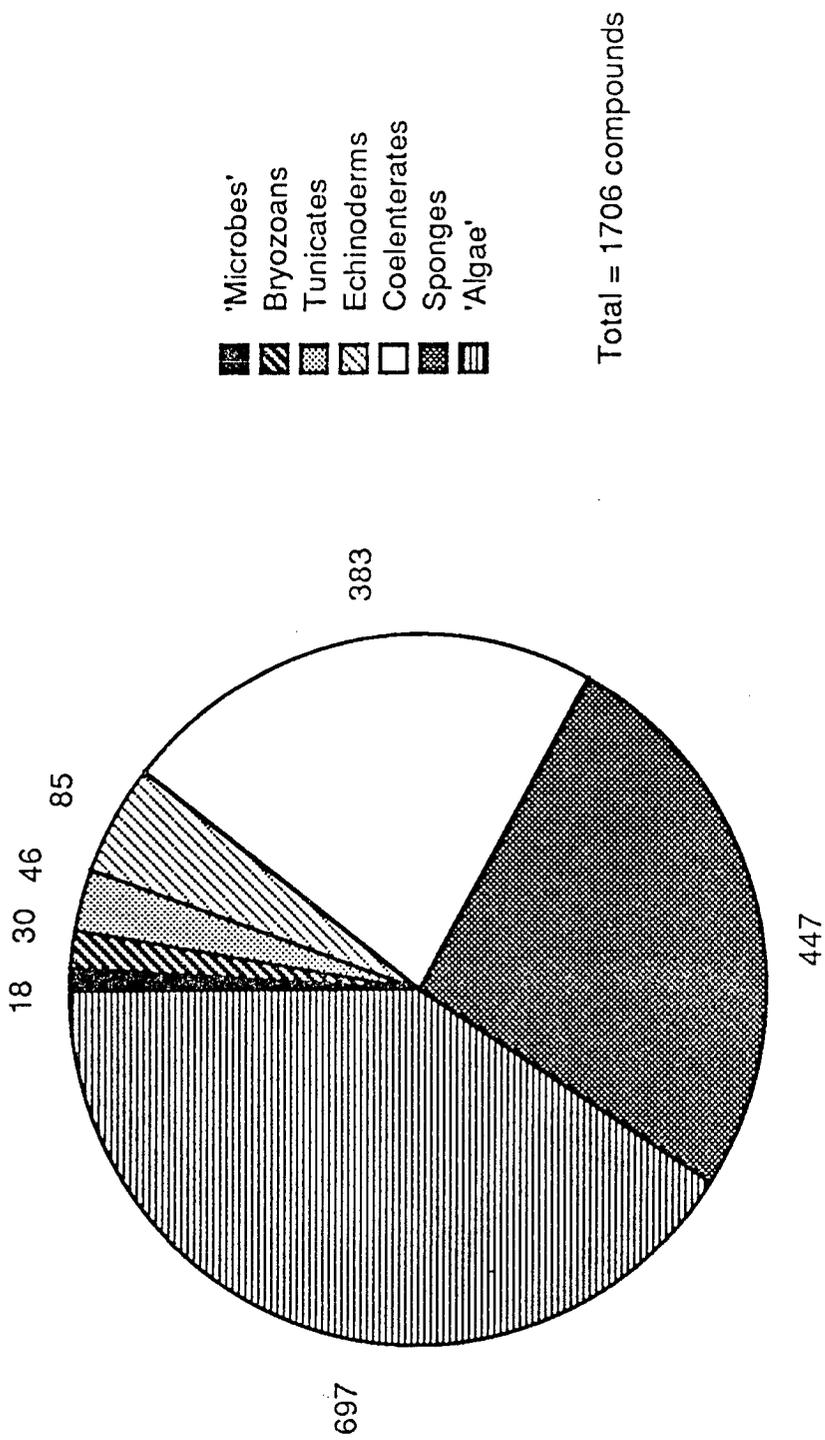
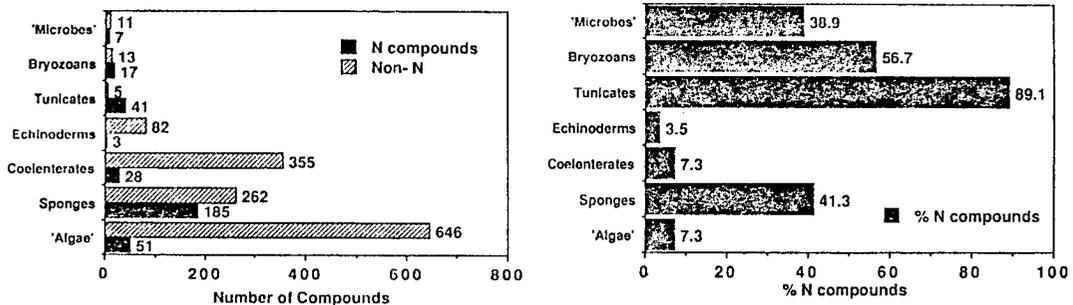
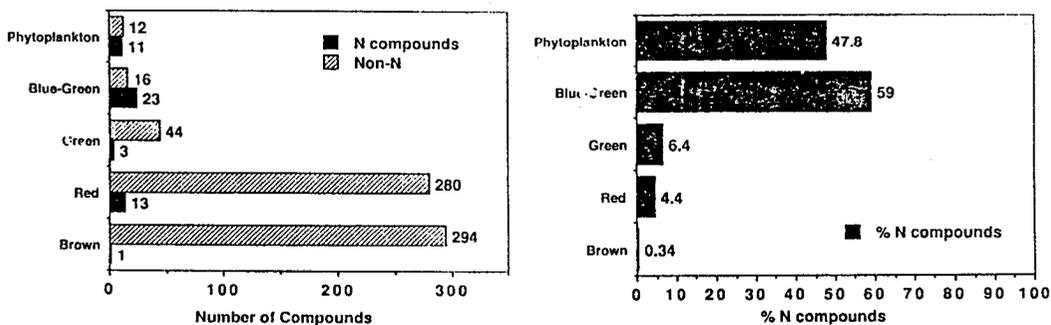


Fig. 2-1. Phyletic distribution of marine natural products (1977-1985).



a) Distribution of nitrogenous compounds.



b) Distribution of nitrogenous compounds in algae.

Fig. 2-2. Phyletic distribution of nitrogenous marine natural products.

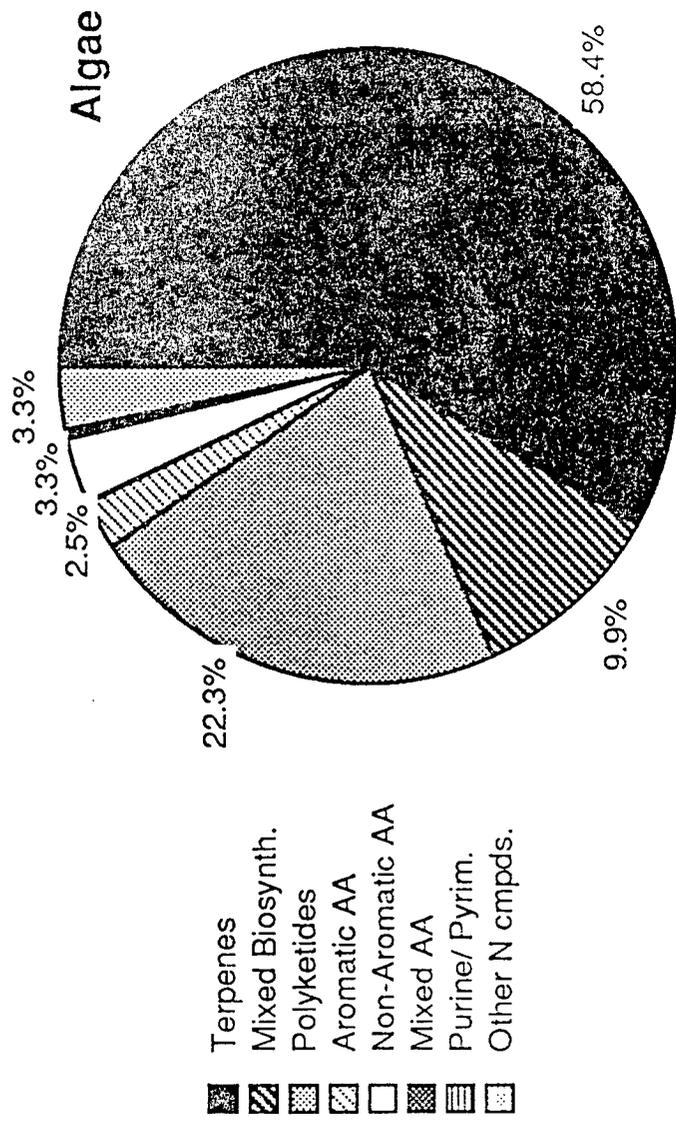


Fig. 2-3. Distribution of algal natural products by class.

박테리아, 항균, 항바이러스와 같은 강력한 생리활성물질이거나 생리활성도를 가진 독성물질이다.

80년대 후반에 들어 해양식물에서 추출된 신물질의 수는 조금 감소하는 경향이 있다. 그 이유는 기존의 해양 천연물 연구진의 주된 연구대상 이었던 미국의 근해와 일본 열도, 중부 지중해 및 호주의 동부등의 해역에 서식하는 대형 해조류의 천연물에 대한 연구가 정체되었기 때문이다. 그러나 이는 일시적 현상이며 해양 천연물 화학에서 식물이 차지하는 비중이 줄어들음을 의미하는 것은 아니다. 종류가 다른 생물은 다른 구조의 천연물을 생성하며, 동일한 생물의 경우에도 물리적 환경이 다르면 상이한 천연물을 생성하는 것이 천연물 화학의 일반적 경향이므로 기존의 연구가 많이 되어 있지 않은 우리 나라나, 인도양, 서부 태평양, 극지등에 서식하는 해조류는 새로운 구조의 물질을 함유할 것이 확실시 된다. 또한, 대형 해조류는 일반적으로 다른 해양생물에 비하여 양식이 용이하므로, 해양 천연물의 산업적 개발을 저해하는 가장 큰 요인, 즉 천연물의 대량생산의 어려움을 해소할 수 있어서 해양식물의 천연물에 대한 연구의 장래는 매우 밝다.

2. 해양식물의 천연물의 일반적 특징

지난 20 여년 간의 해양식물에 대해 집중적으로 이루어진 연구의 결과로 해양식물에서 추출된 신물질은 1000을 상회하고 있다. 이 숫자는 육상 식물의 천연물에 비하면 훨씬 적으나 육상식물과 해양식물간의 구조 및 분포상의 상이점을 찾는 것이 어느 정도 가능하게 되었다. 또한, 식물의 각 종류에 따르는 천연물의 구조상의 특징 또한 비교가 가능하게 되었다. 해양식물로부터 추출된 천연물과 육상식물에서 추출된 천연물을 비교해 보면 크게 3 가지의 뚜렷한 차이점이 쉽게 발견된다.

- 1) 해양 천연물중 halogen화 화합물의 출현 빈도가 육상 천연물에 비하여 매우 높다.

- 2) 육상의 고등식물로 부터 다양한 alkaloid계 물질이 추출되는데 비하여 해양 식물에서는 alkaloids의 출현 빈도가 매우 낮다.
- 3) 해양 천연물중 terpenoid계 화합물이 육상의 terpenoids에 비하여 구조적으로 매우 다양하다.

이들을 세부적으로 살펴 보면 먼저 육상 천연물중 halogen화 화합물의 출현이 육상에서는 일부의 미생물에만 주로 국한되는데 비하여 해양식물의 경우에는 cyanobacteria와 red algae등에서 발견되며 그 출현빈도가 대단히 높다. 특히 *Laurencia*, *Plocamium*, *Ptilonia*등 red algae에서 추출된 천연물은 대부분이 halogen을 포함하고 있으며, halogen이 없는 화합물들도 생합성적 선구물질(precursor)로서 halogen화 화합물이 존재함이 밝혀지고 있다.

해양 천연물중 halogen화 화합물의 높은 출현 빈도는 해수가 다량의 halogen을 포함하고 있기 때문에 이 속에서 생활하는 해양 생물의 환경에 대한 생화학적 적응(biochemical adaptation)의 결과로 해석된다. 또한, halogen중 bromine과 chlorine화 화합물이 특히 빈번히 추출되는데 그 이유는 이 두 원소의 해수중의 농도가 fluorine과 iodine에 비하여 훨씬 높고, bond formation energy 또한 생체내의 화학반응에 적합하기 때문으로 해석된다. 또한 많은 red algae의 halogen화 화합물이 동일한 생화학적 반응(haloperoxidation)에 의하여 생체내에서 합성되는 것으로 이 역할을 하는 효소 즉 peroxidase가 최근 여러 홍조류(red algae)로 부터 추출되었다.

둘째로, 육상의 고등식물로 부터 다양한 alkaloid계 화합물이 추출되는데 반하여 해양식물로 부터는 alkaloids의 출현 빈도가 매우 낮다(Fig 2-2, 2-3). Alkaloids 즉 nitrogen을 갖고 있는 천연물은 일찌기 부터 육상 천연물 화학의 중요한 연구 과제가었으며 특히 고등식물로 부터 집중적으로 추출되어 왔으며, 이들의 구조의 다양함과 강력하고 독특한 생리활성도는 alkaloids chemistry라는 분야의 탄생을 가져 왔다. 이와는 극히 대조적으로 해양식물중 alkaloids의 출현 빈도는 매우 낮으며(<5%), 그나마 대부분은 phytoplankton과, 엄밀한 의미에서 식물이 아닌 남조류(cyanobacteria)에서

출현하고 있고 red, brown, green algae 등 대형 해조류에서는 드물게 나타난다. 이와는 대조적으로 해양 무척추동물에서는 많은 수의 alkaloid가 추출되고 있다. 육상과 크게 대조되는 alkaloid계 천연물의 특이한 분포는 해양생물의 환경에 대한 생화학적 적응과 그에 따르는 효소체계의 변화의 결과로 막연히 추측되나 그 확실한 이유는 현재까지 규명되어 있지 않다.

셋째로, 해양 천연물중 terpenoid계 화합물이 육상의 terpenoids에 비하여 구조적으로 훨씬 다양하다. Terpenoids 즉 isoprene unit로 이루어진 물질은 그들의 구조적인 다양함과 높은 출현 빈도로 인하여 오랜 기간 육상 천연물중 매우 중요한 위치를 차지하여 왔다. 이러한 terpenoids의 중요성은 해양 천연물에 있어서도 마찬가지이며 해양식물의 경우에는 이들 terpenoid들이 대형 해조류(60%)로부터 압도적으로 추출되고 있다(Fig 2-3). 뿐만 아니라 탄소 골격을 기준으로한 terpenoids의 종류도 매우 다양하며 육상 천연물에서 예를 찾아 볼 수 없었던 전혀 새로운 형태의 물질들이 많이 발견되었다.

3. 해양식물의 pigments

해양식물에서 추출된 천연물중 가장 초기부터 주목을 끌어 온 것은 카로티노이드(carotenoids)이다. 이들 색소는 해양 동식물 전반에 걸쳐 광범위하게 분포하고 있으나, 특히 해양 식물에 다량으로 존재하고 있으며 엽록소(chlorophyll)에 의한 광합성을 돕는 기능을 수행한다. 이들의 구조상의 특징은 7-11개의 탄소 이중결합이 서로 연결(conjugated)되어 있다는 점이다. 이 이중결합의 수에 의하여 흡수하는 빛의 파장이 결정되며 각각의 pigment는 고유한 색(color)을 띠게 된다. 그러므로 해양식물은 광합성의 효율을 높이기 위하여 최적 흡광 파장이 다른 수 개 혹은 십여 개의 pigments를 함께 보유하고 있다.

이들 해양식물의 카로티노이드는 상당수가 여러 문이나 강에 걸쳐 분포하고 있으나 많은 경우에 어떤 특정한 종류의 식물에만 존재하므로 해당 식물의 고유한 화학적

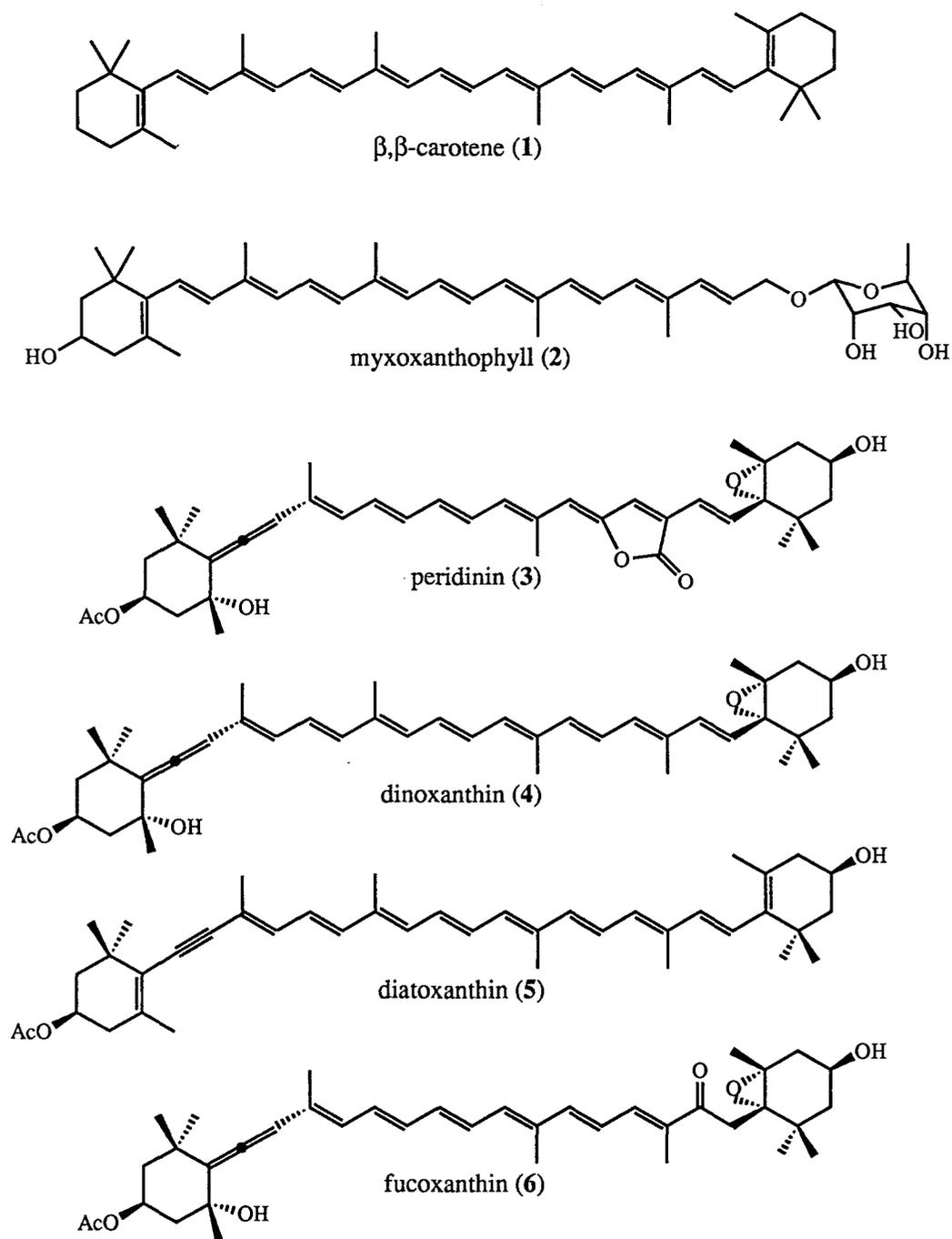


Fig. 2-4. Examples of algal pigments.

특성으로 인식되어 그 결과 일찌기 부터 해양 식물의 분류에 있어서 결정적인 인자의 역할을 하여 왔고(chemical taxonomy=chemosystematics) 심지어는 해양식물의 진화의 연구에도 이용되고 있다.

해양식물의 pigments중 잘 알려진 예를 들면 남조류의 특징적인 물질인 myxoxanthophyll(2), dinoflagelates에만 존재하는 peridinin(3)과 dinoxanthin(4), diatom에서 주로 추출되는 diatoxanthin(5) 및 yellow algae에서 다량으로 존재하는 fucoxanthin(6)등이다(Fig 2-4).

제 III 장. 식물플랑크톤(Phytoplankton)의 대사물질

1. 연구의 배경

식물플랑크톤에 속하는 식물로서 황갈편조식물(Chrysophyta)의 황갈편조류(Chrysophyceae), 곡콜리토포라류(Coccolithophorineae) 및 규조류(plankton diatom = Bacillariophyceae)가 있고 황적편조식물(Pyrrophyta)의 쌍편모조류(dinoflagellates)가 있으며 또 흔하지는 않지만 부유성 남조류와 녹조류가 식물성 플랑크톤에 속한다. 식물성 플랑크톤은 실험실에서 배양하기 어려운 종이 많고 이차 대사물질의 생성율이 낮기 때문에 이것에 대한 화학적인 연구는 별로 이루어 지지 않았다. 그러나 그들로부터 강력한 독성과 특이한 생리활성도가 발견됨에 따라 그들에 대한 인식이 근래 새로워졌다.

해양 phytoplankton에 대한 화학적인 연구의 시작은 크게 두 가지 요인에 의해서 시작되었다. 첫째는 phytoplankton의 일종인 쌍편모조류들(dinoflagellates)이 적조현상을 일으켜 막대한 생태학적, 환경학적 피해를 전세계에 걸쳐 일으켰고, 또 하나는 이들이 생성하는 물질들이 PSP(paralytic shellfish poisoning)와 DSP(diarrhetic shellfish poisoning)를 일으켜 많은 수의 인명 피해를 가져 왔으므로 이것을 해결하기 위한 공중보건상의 필요성 때문이었다. 이와 같은 이유로 phytoplankton에 대한 화학적인 연구는 쌍편모류에 집중되었고 다른 단세포 조류에 대한 연구는 미약하다.

2. 식물플랑크톤의 대사물질

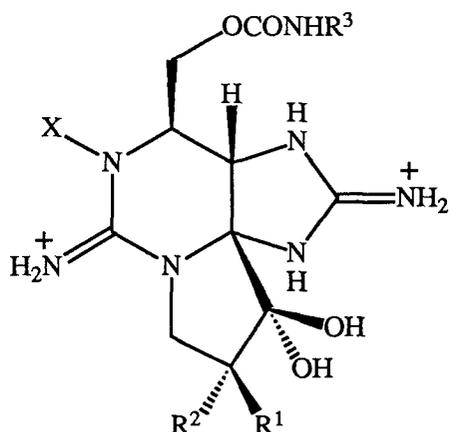
Phytoplankton은 실험실에서 배양하기 어렵기 때문에 그들에 관한 연구결과는 그렇게 풍부하지 않다. 하지만 알려진 대사물질의 구조적 특이성과 강력한 생리활성도는 해양 천연물 화학에서 이들 유기체들이 차지하는 중요성을 나타낸다. 이

phytoplankton들로부터 천연물을 분리하기 위해서는 복잡한 배양시설을 갖추어야 하기 때문에 이들에 대한 화학적인 연구는 미국과 일본의 T. Yasumoto와 Y. Shimizu등 소수의 그룹에 의해서만 이루어 지고 있다. 또한 Phytoplankton 대사물질의 구조와 생리활성도는 대단히 중요하기 때문에 이 화합물들의 구조결정뿐만 아니라 그들의 생체내 합성에 관한 연구도 집중적으로 행하여 졌다.

그리고 대사물질을 매개로 하여 phytoplankton과 고등 생산자간의 먹이사슬 연관관계에 대한 연구도 많이 이루어 졌다. Phytoplankton은 해양 생태계에서 일차 생산자이기 때문에 phytoplankton 대사물질이 포획자로부터 분리되는 것이 보통이다. 따라서 본래 dinoflagellates에 의하여 생성된 것이 먹이 사슬에 의하여 고등 해양 생물의 체내에 축적된 것으로 유추되는 예가 적지 않다. 이와 같이 PSP와 DSP의 대부분은 phytoplankton 대사물질에 의해 오염된 해산식품을 섭취함으로써 발생된다.

예를 들면 Scallop *Patinopecten yessoensis*에서 추출된 pectenotoxins은 그 구조가 okadaic acids와 유사하고 중독 중세도 동일하여(PSP), dinoflagellate의 대사물질로 추측된다(Fig 3-3). 또한 오랜 연구의 대상이었던 ciguatoxin도 moray eel *Gymnothorax javanicus*에서 추출되어 구조가 최근 규명되었는데 dinoflagellate *Gambierdiscus toxicus*의 대사물질이라는 간접적인 증거가 밝혀졌다(Fig 3-4).

해산 phytoplankton의 대사물질중 가장 유명한 saxitoxin 계열의 물질들은 그들의 강력한 마비독성(PSP)으로 인하여 집중적인 연구의 대상이 되어 왔다(Fig 3-1). 쌍편모조류 독성물질들중에 saxitoxin기를 가지고 있는 것들은 대부분 한 명칭이상을 가지고 있기 때문에 많은 혼란이 야기된다. Shimizu는 그 혼란을 없애고 체계적으로 분류했다. Sulphate기가 없는 두 개의 독성물질이 보고 되었다. *Gonyaulax tamarensis*로부터 얻어진 neosaxitoxin(8)은 saxitoxin(7)의 유도체이다. Saxitoxin과 neosaxitoxin의 11 α -와 11 β -O-sulphates는 각각 gonyautoxin-II(9), gonyautoxin-I(11) 및 gonyautoxin IV(12)라 불린다. 이들 독성물질들은 *Gonyaulax tamarensis*와 *G. excavata*(syn. *G. tamarensis* var. *excavata*)로부터 추출되었다. Gonyautoxin-VIII [=C2](13)으로 알려진 carbamoyl-N-sulpho-11 β -hydroxysaxitoxin sulphate은 X선결정



- saxitoxin (7) : X = H, R¹ = R² = R³ = H
 neosaxitoxin (8) : X = OH, R¹ = R² = R³ = H
 gonyautoxin-II (9) : X = H, R¹ = R² = H, R³ = OSO₃⁻
 gonyautoxin-III (10) : X = H, R¹ = OSO₃⁻, R² = R³ = H
 gonyautoxin-I (11) : X = OH, R¹ = R³ = H, R² = OSO₃⁻
 gonyautoxin-IV (12) : X = OH, R¹ = OSO₃⁻, R² = R³ = H,
 gonyautoxin-VIII (=C2, 13) : X = H, R¹ = OSO₃⁻, R² = H, R³ = SO₃⁻
 11-epi-gonyautoxin-VIII (=C1, 14) : X = H, R¹ = H, R² = OSO₃⁻, R³ = SO₃⁻
 gonyautoxin-V (=B1, 15) : X = H, R¹ = R² = H, R³ = SO₃⁻
 gonyautoxin-VI (=B2, 16) : X = OH, R¹ = R² = H, R³ = SO₃⁻
 gonyautoxin-C3 (17) : X = OH, R¹ = H, R² = OSO₃⁻, R³ = SO₃⁻
 gonyautoxin-C4 (18) : X = OH, R¹ = OSO₃⁻, R² = H, R³ = SO₃⁻

Compounds 7 - 8, 9 - 13, 14 - 16, and 17 - 18 were isolated from *Gonyaulax tamarensis*, *G. tamarensis* and *G. excavata*, *Protogonyaulax* sp., and *P. catenella*, respectively.

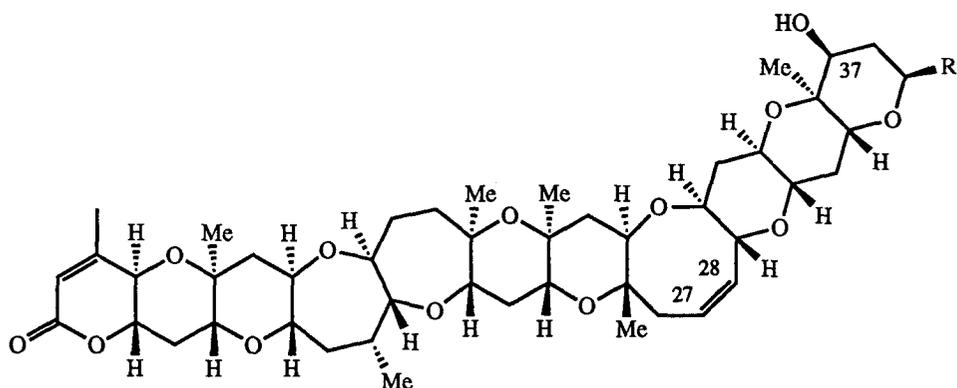
Fig. 3-1. Metabolites of phytoplankton (I). Structures of saxitoxin and its derivatives.

구조분석에 의해서 구조가 밝혀 졌다. Gonyautoxin-VIII [=C2](13)은 약한 산성조건하에서 gonyautoxin III(10)으로 가수분해 되었다. *Protogonyaulax*속의 어떤 종으로부터 3개의 독성물질이 추가로 발견되었다. 이것들 역시 약한 산성조건하에서 gonyautoxin-II(9), saxitoxin(7) 및 neosaxitoxin(8)으로 변화되었다. 이것을 근거로 해서 이들 3개의 독성물질들은 모두 carbamoyl-N-sulphates인 11-epi-gonyautoxin-VIII[=C1](14), gonyautoxin-V[=B1](15) 및 gonyautoxin-VI[=B2](16)임이 밝혀졌다. Carbamoyl-N-sulphate들은 모두 carbamate보다 독성이 덜하다.

Saxitoxin과 neosaxitoxin의 carbamoyl-N-sulphate 유도체에 대한 새로운 논문이 세 편 발표되었다. 쌍편모조류인 *Protogonyaulax catenella*로부터 얻어진 11 α -hydroxy-carbamoyl-N-sulphoneosaxitoxin sulphate(17)와 11 β -hydroxy-carbamoyl-N-sulphoneosaxitoxin sulphate(18)의 구조는 그것을 가수분해할 때 생성되는 물질과 전기이동 효과(electrophoretic behavior)로부터 일차적으로 유추되었다. 이들 화합물에 대한 물리화학적인 데이터가 toxin C3와 toxin C4라는 새로운 이름하에 보고되었고 toxin C4의 구조는 X선결정구조분석에 의해서 확인되었다.

Carbamoyl-N-sulphates GTX-V(15), GTX-VI(16), GTX-VIII(13)의 분리 및 이 물질들과 신경 세포막들사이의 상호작용의 기작이 분자적인 차원에서 제시되었다. Saxitoxin구조의 핵심이 되는 고리형성 반응단계로 1,3-dipolar 첨가반응을 이용한 Saxitoxin의 새로운 합성방법이 보고되었다. *Aphanizomenon flosaquae*의 체내에서 일어나는 saxitoxin과 그것의 유도체의 생합성에 대한 연구는 acetate 2분자를 포함하는 예상치 못한 반응경로를 밝혔다. Acetate 2분자중에 하나는 tricarboxylic acid 회로를 통해서 arginine에 통합된다. 그러나 적어도 2 개의 탄소원자들의 생합성적 근원이 밝혀지지 않았다. Arginine 2분자가 통합될 가능성도 상당히 높다.

쌍편모조류인 *Ptychodiscus brevis*(syn. *Gymnodinium breve*)는 Florida와 Mexico 만의 적조현상의 원인이다. Saxitoxin과 함께 대단히 잘 알려진 이 생물의 적조 마비 독은 brevetoxins이다(Fig 3-2). Brevetoxin들은 polyethers이지만 polyether 항생제들과는 구조적인 관계가 없다. 그들의 특이한 특징은 평평한 사다리 구조를 가진 11개



- brevetoxin B (BTX-B, **19**) : R = $-\text{CH}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{CHO}$
 brevetoxin C (BTX-C, **20**) : R = $-\text{CH}_2\text{C}(\text{=O})\text{CH}_2\text{Cl}$
 dihydrobrevetoxin B (GB-3, **21**) : R = $-\text{CH}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{Cl}$
 GB-5 (**22**) : 37-O-acetate of BTX-B
 GB-6 (**23**) : (27*S*,28*R*)-27,28-epoxy-27,28-dihydro BTX-B

PSP toxins of brevetoxin B series

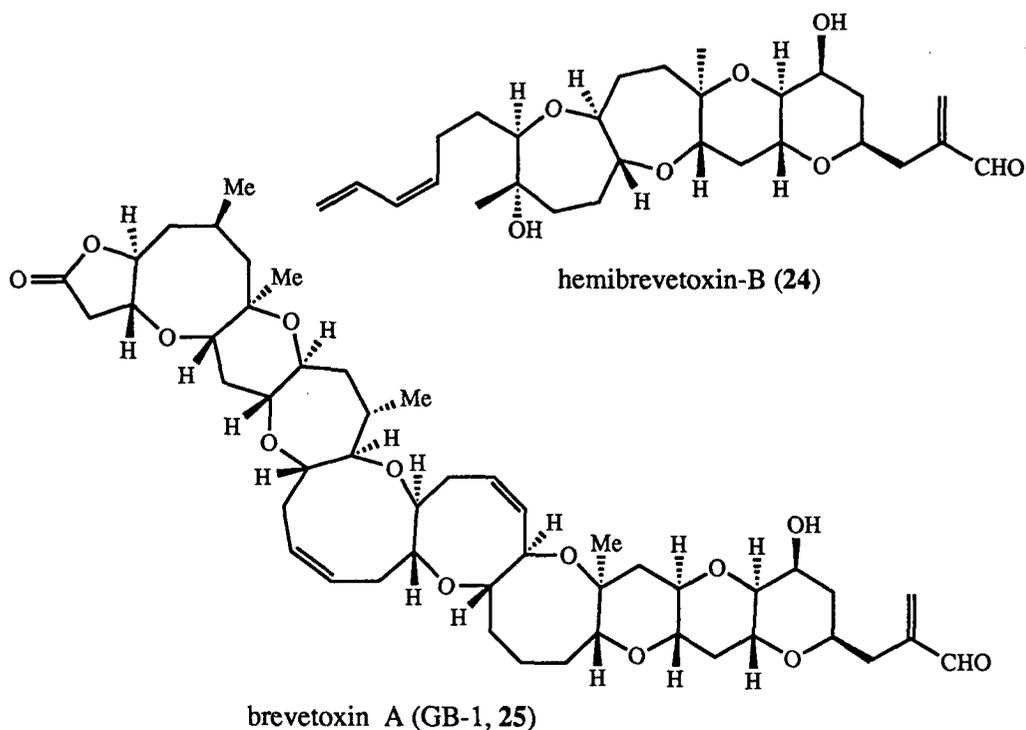


Fig. 3-2. Metabolites of phytoplankton (II). Structures of brevetoxins (*Ptycodiscus brevis* syn. *Gymnodinium breve*).

의 인접된 trans-fused ether 고리를 가지고 있다는 것이다. Brevetoxin B(BTX-C, 19)의 구조는 X선결정구조분석에 의해서 결정되었고 절대배열은 1,2-dibenzoate 방법에 의해서 유추되었다. Brevetoxin B의 생합성에 대한 연구결과가 두 가지 발표되었다. 이것은 ^{13}C -labelled precursor를 사용하여 통합시킨 후에 NMR를 이용해서 확인한 것이다. 그 연구결과에 의하면 예상치 못했던 labelling 형태가 발견되었기 때문에 그것을 설명하기 위해 특이한 가정이 제안되었다. Chlorine을 포함하고 있는 brevetoxin C(BTX-C, 20)의 구조는 BTX-B와 약간 다르기 때문에 분광데이터, 특히 ^{13}C NMR 데이터를 비교해서 결정되었다. 최근에 추출된 GB-3이라 불리는 세 번째 어류독성물질은 brevetoxin B의 알데히드가 환원된 일차 알코올인 dihydrobrevetoxin B(21)이다.

두 개의 새로운 polycyclic ethers인 GB-5(22)와 GB-6(23)가 Florida Gulf연안의 적조를 일으키는 *Gymnodinium breve* Davis(syn. *Ptychodiscus brevis* Davis)로부터 분리되었다. 에테르인 GB-5는 brevetoxin-B의 37-O-acetate이다. GB-6의 구조는 X선결정구조분석에 의해서 (27S, 28R)-27,28-epoxy-27,28-dihydrobrevetoxin-B로 밝혀 졌다.

Brevetoxin B 이외에 더욱 강력한 독성물질인 brevetoxin A(GB-1, 25)가 쌍편모조류인 *Gymnodinium breve* Davis(=*Ptychodiscus brevis* Davis)로부터 추출되었다. brevetoxin A의 구조는 대응하는 dimethyl acetal의 X선결정구조분석에 의해서 결정되었다. Brevetoxin A는 역시 polyether이지만 그 구조는 *G. breve*로부터 얻어진 다른 5개의 독성물질과는 상당히 다르다.

X선 구조결정분석 이후에 brevetoxin A의 입체화학적 특성에 대한 분광학적 증거가 Nakanishi 그룹에 의하여 제시되었으나 입체구조에 대한 증거가 미비하여 brevetoxin A의 구조가 NMR과 Mass 분광데이터로부터 유추될 수 있다는 이 보고는 믿기가 어렵다.

최근 *Gymnodinium breve*의 배양액으로부터 hemibrevetoxin B(24)가 발견되어 brevetoxin 의 생합성의 중요한 증거를 제시하였다. Hemibrevetoxin B의 구조는 분광학적 연구결과에 의해서 결정되었다.

Brevetoxins이외에도 *Ptychodiscus brevis*의 배양액으로부터 phosphorus를 함유

하고 있는 매우 독특한 독성물질들이 발견되었다(Fig 3-3). GB-4(26)[00-di-n-propyl (E)-2-(1-methyl-2-oxopropylidene)-phosphorohydrazidothioate (E)-oxime]의 구조는 X선 결정구조분석에 의해서 결정되었고 PB-1(27)[00-diphenyl-N-cyclooctyl phosphonamide]의 구조는 분광 데이터에 의해 추론되고 합성에 의해서 확인되었다. 하지만 32P를 PB-1에 결합시키는 생합성적 시도가 모호한 결과를 나타내었기 때문에 GB-4와 PB-1이 천연물이라는 것에 대한 확인이 이루어 지지 않았다.

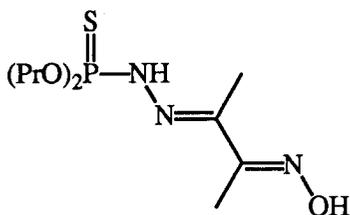
마비성 독성물질(PSP toxins)이외에도 쌍편모조류들은 다양한 하리성 독성물질(DSP toxins)을 생성함이 밝혀 졌다. 그 중 대표적인 물질은 okadaic acid(28)로서 유럽의 여러 지역에서 발생한 조개류에 의한 하리의 원인이 되었다.

Okadaic acid는 이전에 해면의 일종인 *Halichondria okadai*와 쌍편모조류의 일종인 *Prorocentrum lima*로부터 분리되었다(Fig 3-3). 프랑스와 네덜란드의 홍합에서 발견된 독성은 쌍편모조류인 *Dinophysis acuminata*의 증가와 일치했고 노르웨이에서는 *D. acuta*의 증가와 일치했다.

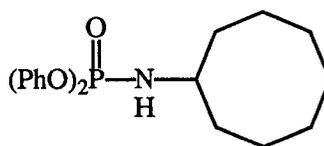
쌍편모조류인 *Dinophysis fortii*는 dinophysistoxins이란 독성물질을 생성하고 이 물질이 조개류에 전달되어 이것을 사람들이 먹을 때 설사를 일으켜 치명적이지는 않지만 위장염을 일으키는 원인이 된다. Dinophysistoxins은 okadaic acid와 아주 밀접하게 관련되어 있다. Dinophysistoxin-1 (29)은 okadaic acid의 35-methyl 유도체인 반면에 dinophysistoxin-3(30)은 dinophysistoxin-1의 7-O-acyl 유도체이다.

Pectenotoxins은 조개에서 발견된 설사를 일으키는 새로운 독성물질이다(Fig 3-3). 5 가지의 pectenotoxins이 가리비인 *Patinopecten yessoensis*의 추출물에서 발견되었다. 그들은 쌍편모조류로부터 유발되는 것으로 생각된다. Pectenotoxin-1(31)의 구조는 X선결정구조분석에 의해서 결정되었고 pectenotoxin-2(32)의 구조는 분광데이터를 비교함으로써 결정되었다.

전세계에서 매 년 수 만명에 대해 하리성 어류 식중독(ciguatera)을 일으켰던 주요 원인물질로 인식되어온 ciguatoxin은 공공보건과 수산업에 끼친 피해가 매우 커서 오랜 기간 집중적인 연구의 대상이 되어 왔으나 천연에서의 농도가 매우 낮아(ppb

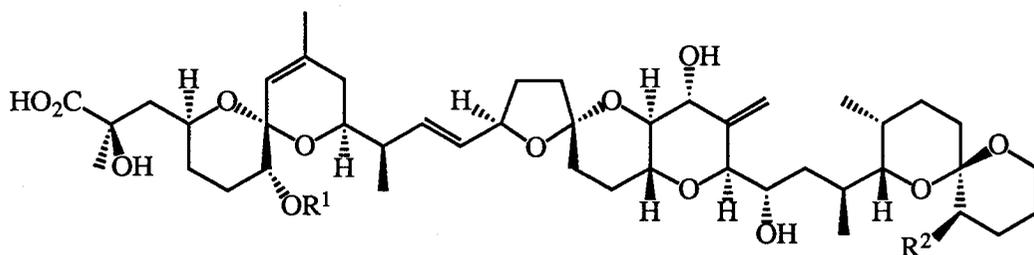


GB-4 (26)



PB-1 (27)

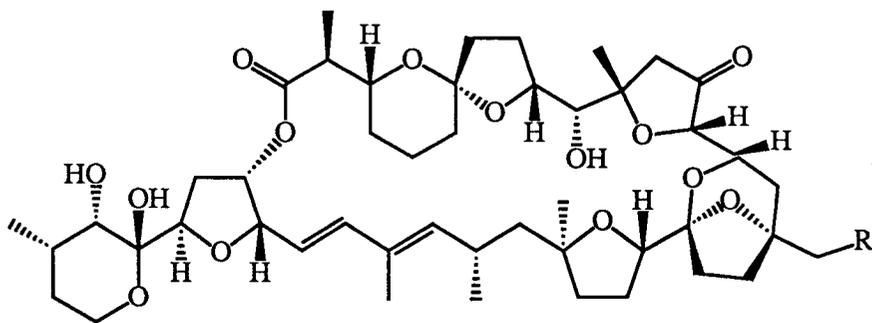
Phosphorous containing metabolites of *Pycodiscus brevis*.



okadaic acid (28) : $R^1 = R^2 = H$ (*Prorocentrum lima*)

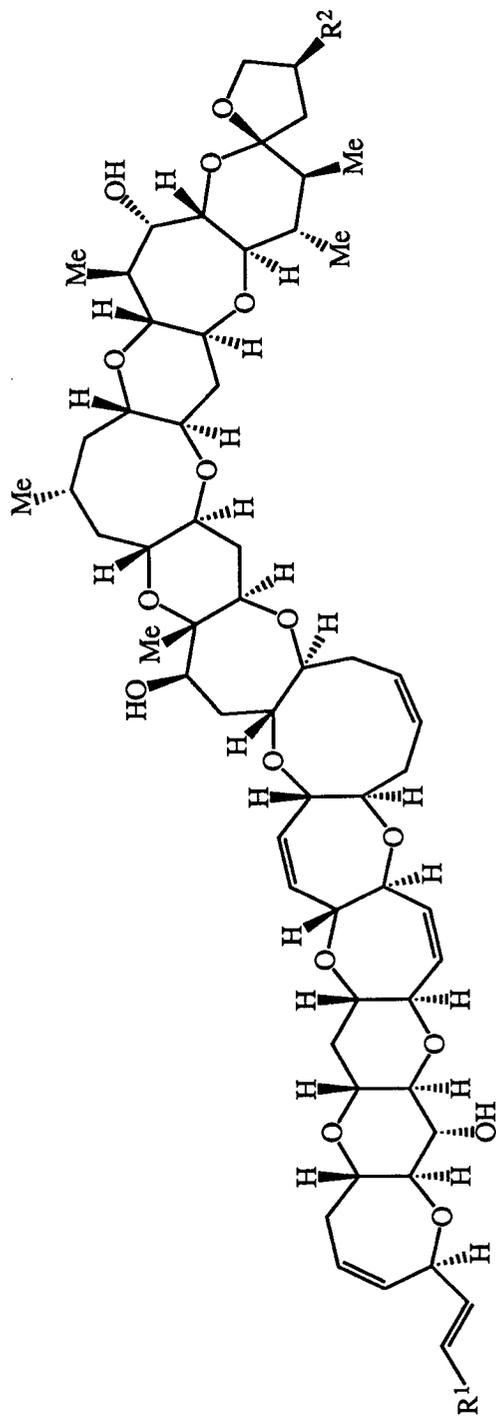
dinophysistoxin-1 (29) : $R^1 = H, R^2 = Me$ (*Dinophysis fortii*)

dinophysistoxin-3 (30) : $R^1 = acyl, R^2 = Me$ (*D. fortii*)



pectenotoxins -1 ($R = OH$, 31) and -2 ($R = H$, 32) (*Patinopecten yessoensis*)

Fig. 3-3. Metabolites of phytoplankton (III). GB-4, PB-1, okadaic acids and pectenotoxins.



ciguatoxin (CTX, 33) : $R^1 = \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})$, $R^2 = \text{OH}$ (moray eel *Gymnothorax javanicus*)
 congener (CT4b, 34) : $R^1 = \text{CH}_2=\text{CH}$, $R^2 = \text{H}$, (dinoflagellate *Gambierdiscus toxicus*)

Fig. 3-4. Metabolites of phytoplankton (IV). Ciguatoxin and a congener.

level) 분리 및 구조의 결정이 불가능하였다. 그러나 최근 일본의 Yasumoto그룹의 노력으로 구조가 완전히 규명되었다(Fig 3-4). 그들은 이 물질(33)을 moray eel *Gymnothorax javanicus*로부터 추출하였고, 또한 독성 저생 쌍편모조류 *Gambierdiscus toxicus*로부터 매우 유사한 물질 congener(34)를 동시에 추출하여 ciguatoxin이 쌍편모조류에 의하여 생산되어 먹이 사슬을 통하여 열대해역의 어류체내에 농축된다는 사실을 증명하였다. 또한 대서양에서 분리된 동일한 생물의 배양액으로부터 maitotoxin으로 명명된 매우 강력한 독성물질이 추출되어 구조가 부분적으로 결정되었다.

Amphidinolide-A(35)는 편충(*Amphiscolops* species)으로부터 분리된 쌍편모조류의 일종인 *Amphidinium*속에 속한 종에 의해서 생성되는 12각형 macrolide이다(Fig 3-5). 항종양작용을 보여 주는 amphidinolide-A의 입체화학은 여전히 결정되지 않았다. *Amphidinium*속에 속하는 같은 종으로부터 항종양작용을 보여 주는 두 번째의 macrolide인 amphidinolide-B(36)가 분리되었다. 26각형 고리를 가진 amphidinolide-B는 amphidinolide-A에 비해서 10⁴ 배나 큰 생리활성도를 보인다.

또한 최근 amphidinolides C(37)와 D(38) 또한 추출되었다. Amphidinolide C는 처음에 편충으로부터 얻어진 *Amphidinium*속에 속하는 쌍편모조류의 배양액으로부터 추출된 25각형 macrocyclic lactone이다. 이 물질은 이 유기체로부터 얻어진 다른 amphidinolide 화합물들처럼 강력한 항종양작용(antineoplastic activity)을 보여 준다. Amphidinolide D의 구조는 분광학적 데이터에 의하여 밝혀졌고 또 이 결과에 의해서 amphidinolide B의 구조가 수정되었다.

Amphidinolides와 구조적으로 연관이 있는 두 개의 물질들이 분리되었다(Fig 3-6). Prorocentrolide(39)라 불리는 질소를 함유한 독성물질이 *Prorocentrum lima*로부터 분리되었다. 이 종으로부터 전에 구조적으로 별로 관계 없는 okadaic acid가 얻어진 바 있다. Prorocentrolide의 입체화학적 구조는 *Goniodoma pseudogoniaulax*로부터 얻어진 항진균제인 goniodomin A(40)와 함께 속제로 남아 있다.

전기한 PSP와 DSP toxins 이외에도 몇 개의 생리활성물질이 쌍편모조류로부터 추출되었다(Fig 3-7). *Symbiodinium*속에 속하는 종의 배양액으로부터 분리된

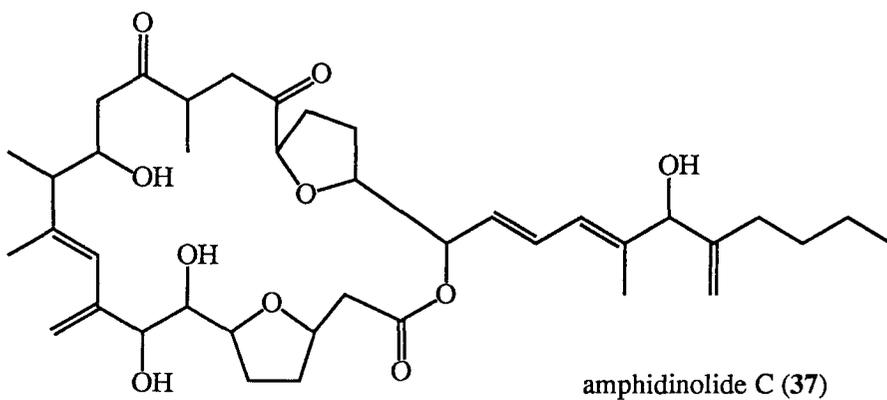
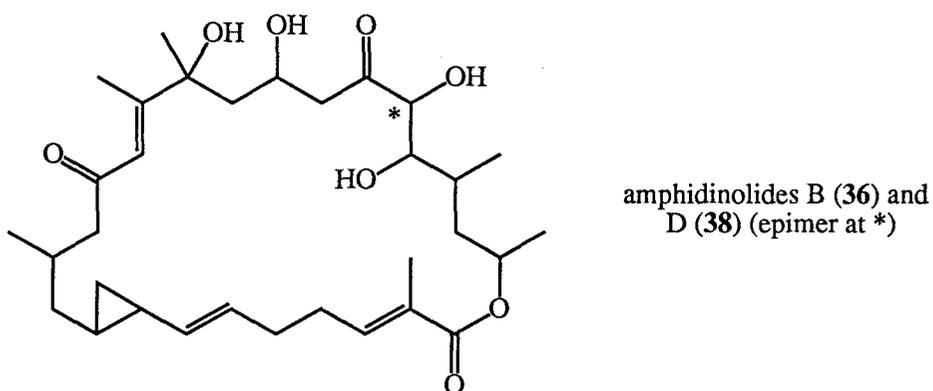
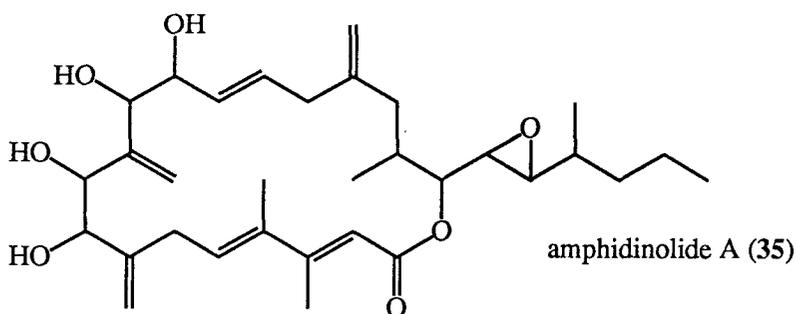
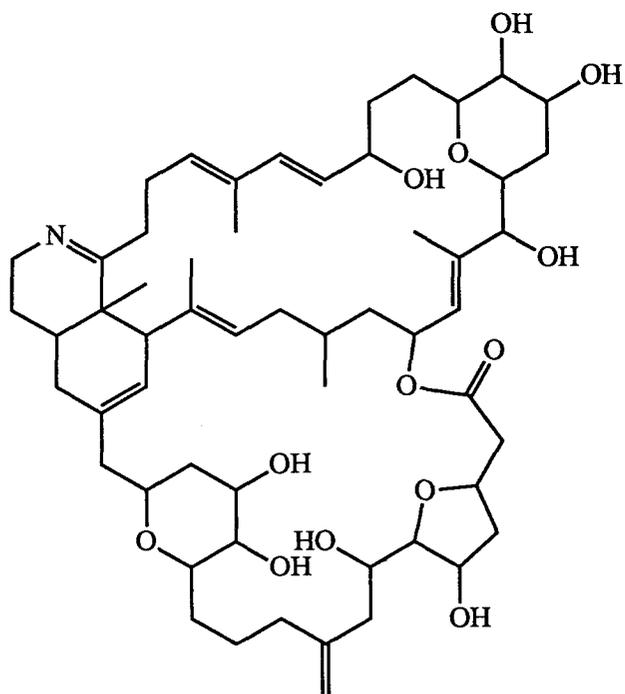
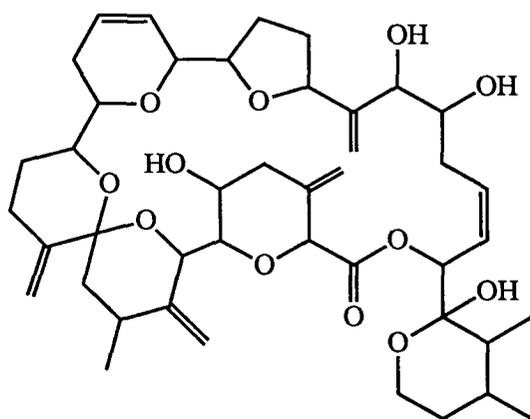


Fig. 3-5. Metabolites of phytoplankton (V). Amphidinolides.



prorocentrolide (39) (*Prorocentrum lima*)



goniomin A (40) (*Goniodoma pseudogoniaulax*)

Fig. 3-6. Metabolites of phytoplankton (VI). Prorocentrolide and goniomin A.

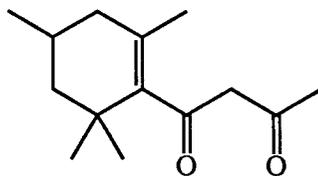
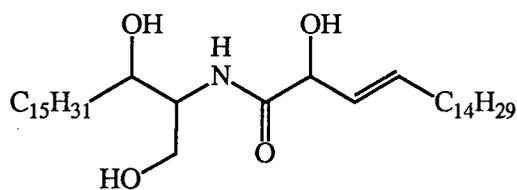
sphingosine 유도체인 symbioramide(41)는 근소포체(sarcoplasmic reticulum)인 Ca^{++} -ATPase의 활성제이다. *Prorocentrum minimum*은 세포 바깥의 항균 대사물질인 1-(4-hydroxy-2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)butane-1,3-dione(42)을 카로티노이드 색소의 산화에 의해서 생성한다. 이것은 항미생물작용을 보여 주며 1,3-diacetylene의 hydration을 포함하는 일련의 과정에 의해서 합성되었다.

*Heterosigma*속에 속하는 종으로부터 분리된 heterosigma-glycolipids I(43)과 II(44)는 몇 종류의 물고기들에서 발견되는 다중 불포화 지방산의 근원이 되는 물질로 생각이 된다. *Pyrocystis lunula*에서 얻어 지는 luciferin(45)의 구조는 화학적, 분광학적 연구결과에 의해서 제시되었다.

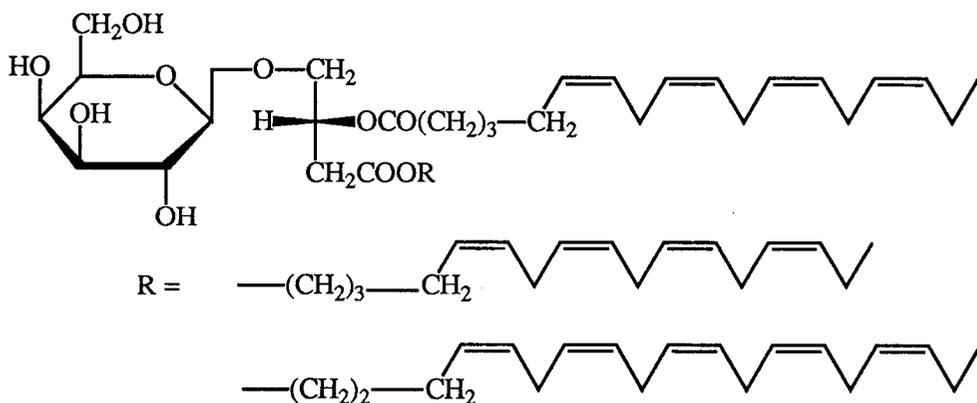
Phytoplankton에 대한 천연물 화학적 연구는 쌍편모조류에만 집중되어 왔으므로 다른 단세포 조류의 대사물질에 대한 보고는 매우 드물다. Diatom의 일종인 *Navicula delognei* cf. *elliptica*의 항미생물작용은 (E)-phytyl (5Z,8Z,11Z,14Z,17Z)-icos-5,8,11,14,17-pentaenoate(46)에 의한 것으로 밝혀 졌다(Fig 3-8). 고도불포화 지방산의 상당한 항미생물작용은 많은 해양생물로부터 얻어진 조추출물(crude extract)들의 불규칙한 항미생물작용을 설명해 준다.

또 다른 diatoms의 일종인 *Skeletonema costatum*과 *Lithodesmium undulatum*은 갈조류의 pheromone인 ectocarpene(47)을 생성한다. 그러나 ectocarpene의 생성시기가 암늪배우자의 발달과 일치한다할지라도 ectocarpene이 diatom에서 pheromone으로 작용한다는 직접적인 증거는 없다.

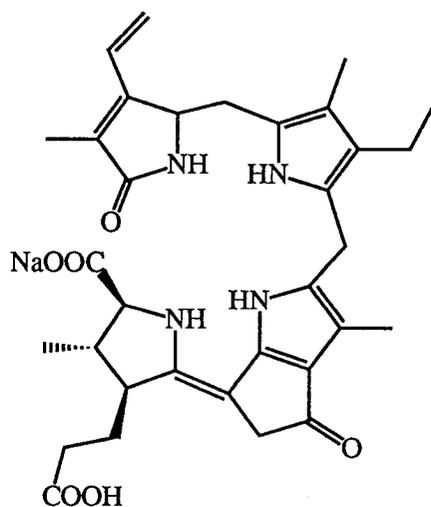
새로운 광합성 색소인 chlorophyll C₃(48)가 coccolithophorid microalgae인 *Emiliana huxleyi*로부터 분리되었다. Cryptophyte인 *Chrysosphaeum taylori*(이전에 보고된 남조류 *Hormothamnion enteromorphoides*가 아니다)는 대사물질로 hormothamnione(49)과 함께 새로운 styrylchromone 유도체인 6-desmethoxyhormothamnione(50)을 함유하고 있다. Okinawa의 stony coral에서 분리된 haptophyte인 *Hymenomonas*속의 종으로부터 sulphated sterol인 hymenosulphate(51)가 추출되었다. 이 물질은 근소포체(sarcoplasmic reticulum)로부터 강력한 Ca 방출작용을 보인다.



symbioramide (41) (*Symbiodinium* sp.) 1-(2,6,6-trimethyl-4-hydroxycyclohexyl)butane-1,3-dione (42) (*Prorocentrum minimum*)

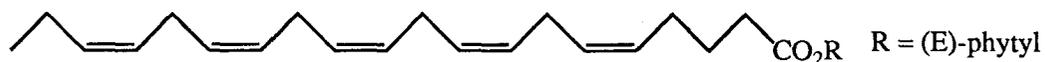


heterosigma-glycolipid I (43) and II (44) (*Heterosigma* sp.)

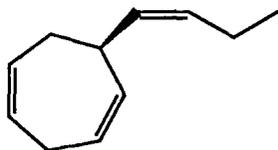


a luciferin (45) (*Pyrocystis lunula*)

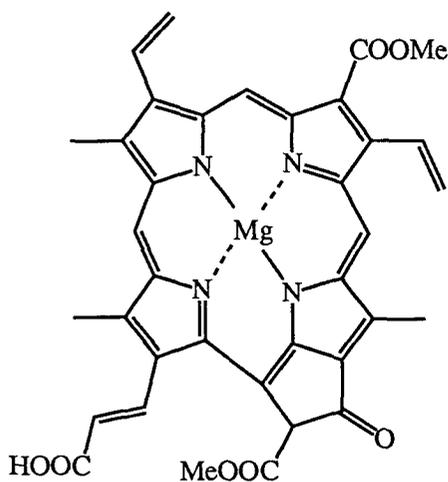
Fig. 3-7. Metabolites of phytoplankton (VII). Miscellaneous metabolites of dinoflagellates.



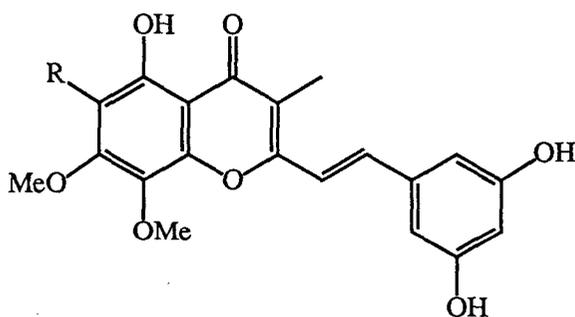
(46) (diatom *Navicula deloeyi* cf. *elliptica*)



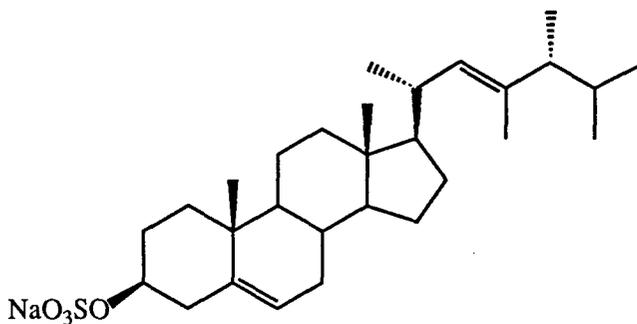
ectocarpene (47) (diatoms *Skeletonema costatum*
and *Lithodesmium undulatum*)



chlorophyll C3 (48) (coccolith
Emiliania huxleyi)



hormothaminone (R = OMe, 49) and
6-desmethoxyhormothaminone (R = H, 50)
(cryptophyte *Chrysophaeum taylori*)



hymenosulphate (51) (haptophyte *Hymenomonas* sp.)

Fig. 3-8. Metabolites of phytoplankton (VIII). Compounds isolated from microalgae other than dinoflagellates.

제 IV 장. 남조류(Blue-green Algae, Cyanophyta)의 대사물질

1. 연구의 배경

남조류는 식물중에서 가장 간단할 뿐만 아니라 어떤 환경에서도 쉽게 적응할 수 있기 때문에 극지방의 만년빙, 온천, 민물, 바다 및 사막을 포함해서 지구상의 모든 곳에서 발견된다. 이들은 다른 해조류들과는 별로 닮지 않은 반면에 오히려 세포핵이 없고 세포분열을 한다는 점에서 박테리아를 닮았다. 이런 유사성 때문에 흔히 남조류를 cyanobacteria라고도 부른다. 따라서 엄밀히 분류하면 남조류는 bacteria의 일종임이 주지의 사실이나, 대부분의 해양 남조류는 자연에서 대형의 algal mats를 형성하고 있으므로 편의상 식물로 분류하는 것이 해양 천연물 화학의 일반적인 견해다.

처음에는 남조류를 대단치 않은 것으로 생각했으나 이들에 대한 연구가 진행됨에 따라서 남조류가 박테리아처럼 농업생산성과 생태학적 환경에 중요한 역할을 할 뿐만 아니라 호기성의 조건하에서 질소를 고정할 수 있다는 사실이 밝혀졌고 심지어는 아주 최근에 남조류가 생명의 기원과 고등식물로의 진화를 밝히는데 중요한 단서가 될 수 있다는 가능성이 제시되었다.

남조류는 해양생태계에 널리 분포되어 있으나 일반적으로 군체밀도가 낮아 자세히 관찰하지 않으면 간과하기 쉽다. 그들은 환경변화가 극심한 강하구나 조간대에 상당히 많이 존재한다. 담수에 존재하는 것들은 귀찮은 존재들로 잘 알려져 있고 때때로 동물이나 사람들에게 중독을 일으키기도 한다. 해양 남조류는 상당 기간 동안 경제적 건강적 측면에서 중요한 것으로 여겨 지지 않았으나 남조류의 생태학적, 환경학적 중요성이 알려짐에 따라 주된 관심분야로 떠올랐다.

남조류의 천연물은 대부분 항박테리아, 항균, 항바이러스와 같은 강력한 생리활성물질이거나 생리활성도를 가지고 있는 독성물질이다. 이와 같이 남조류에서 추출되는 물질들이 많은 생리활성도를 보이고 있지만 분리의 어려움등으로 인하여 그러한 물

질들의 구조가 밝혀 지지 않은 것들이 상당수 존재한다. 약리화적인 증거가 비록 단편적이기는 하지만 지금까지 얻어진 결과를 토대로 살펴 볼 때 남조류에 대한 화학적 연구의 전망은 상당히 밝다고 할 수 있다.

남조류의 천연물은 종류별로는 amino acid를 기원으로 하는 alkaloids나, terpenoids 혹은 fatty acid part가 amino acid와 결합된 mixed biosynthetic products가 다수를 차지하고 있다.

2. 분류

남조류는 핵, 엽록체 및 미토콘드리아같은 막으로 구분된 세포기관(organelles)이 없는 전핵세포(prokaryotic cell)를 가지고 있다. 남조류의 세포는 구조적으로 박테리아와 비슷하다. 그러나 남조류는 다른 해조류들과 많은 특징을 공유하기 때문에 그들을 조류로 분류하는 것이 편리하다. 이들의 체계화는 현장 채집을 통해 이루어진 결과를 토대로 해서 조류학자들에 의해 이루어 졌으며 이미 약 150속 1500종이 분류되었다.

천연물 화학적으로 연구가 이루어진 남조류의 속과 그들의 분류학적 위치는 다음과 같다.

Order	Family	Chemically investigated genera
Pleurocapsales	Pleurocapsaceae	<i>Hyella</i>
	Nostocaceae	<i>Anabaena, Hormothamnion, Nodularia,</i>
Nostocales	Oscillatoriaceae	<i>Lyngbya, Oscillatoria, Schizothrix,</i>
Stigonematales	Rivulariaceae	<i>Rivularia</i>
	Scytonemataceae	<i>Scytonema, Tolypothrix</i>

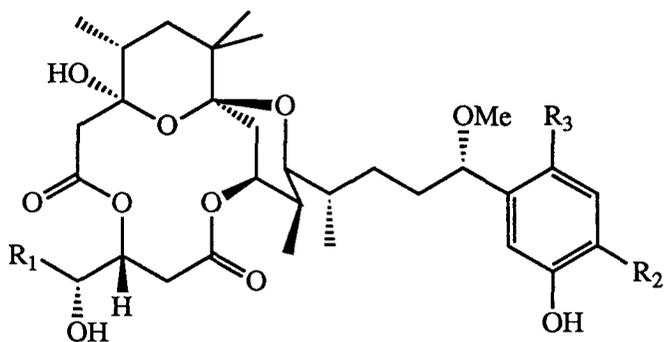
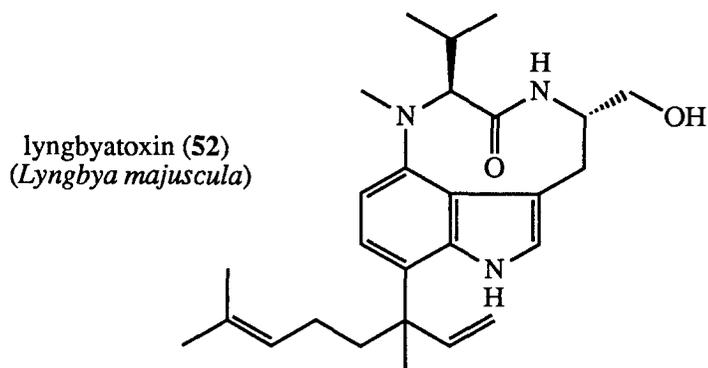
Table 4-1. Chemically investigated blue-green algal genera and their taxonomical classifications.

3. 남조류의 대사물질

오늘날 남조류는 bacteria임이 잘 알려져 있으나 광합성을 하는 능력때문에 종종 다른 광합성을 하는 유기체와 함께 다루어 진다. 남조류는 실제로 식물이 아니고 전핵체(prokaryotes)이기 때문에 그들의 대사물질은 다른 해조류들의 대사물질들과 대단히 다르다. 남조류에 대한 화학적 연구는 대체적으로 수영하는 사람들의 옴(swimmer's itch)과 같은 생태학적 중요성 때문에 시작되었다고 할 수 있다. 초기에는 현장의 algal mats를 채집하였으나 균일한 채집이 되지 않는 문제점이 있었기 때문에 최근에는 실험실 배양을 통해서 얻은 시료로부터 천연물을 추출하고 있다.

R. E. Moore와 그의 동료들은 해양 남조류인 *Lyngbya majuscula*를 아주 깊이 연구했다. 이들은 많은 종류의 화합물들을 가지고 있다. 화학자와 독물학자들은 *Lyngbya majuscula*로부터의 많은 변종을 발견함으로써 그것이 한 종류로만 존재하는 것이 아님을 발견했다. 예를 들면 '수영하는 사람의 옴'(swimmer's itch)이라 불리기도 하는 접촉성피부염은 *L. majuscula*에 의해서 야기된다. 이 병의 원인인 lyngbyatoxin(52)과 debromoaplysiatoxin(54)은 구조상으로 완전히 다르며 각각 다른 *L. majuscula*의 시료에서 발견된다(Fig 4-1). *L. majuscula*로부터 분리된 강력한 종양유발물질인 lyngbyatoxin의 구조의 절대배열(absolute configuration)은 화학분해에 의해서 결정되었다.

Aplysiatoxins과 oscillatoxin은 처음에 각각 다른 생물인 sea hare(*Dolabella auricularia*, *Aplysia pulmonica*, *Stylocheilus longicauda* 및 *Dolabrifera dolabrifera*)와 *Oscillatoria nigroviridis-Schizothrix calcicola*의 혼합물로부터 추출되었기 때문에 다른 이름이 붙었으나 구조적으로 아주 유사한 같은 계열의 화합물이다(Fig 4-1). Aplysiatoxin(53)과 oscillatoxin A(55)의 절대배열은 ¹H NMR과 CD 데이터에 의해서 결정되었고 19,21-dibromoaplysiatoxin의 X선결정구조분석에 의해서 확인되었다. Debromoaplysiatoxin(54)은 일찌기 sea hare인 *Stylocheilus longicauda*의 독물로서 기술되었다. Moore는 상세한 ¹H NMR 데이터를 근거로 해서

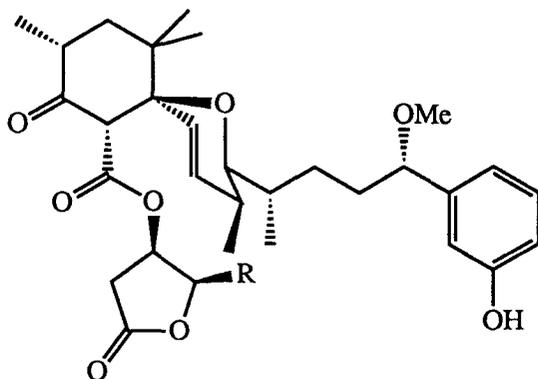


aplysiatoxin (53) : $R_1 = \text{Me}$, $R_2 = \text{Br}$, $R_3 = \text{H}$

debromoaplysiatoxin (54) : $R_1 = \text{Me}$, $R_2 = R_3 = \text{H}$ (*Lyngbya majuscula*)

oscillatoxin A (55) : $R_1 = R_2 = R_3 = \text{H}$ (*Oscillatoria nigroviridis* and/or *Schizothrix calcicola*)

Several brominated (at R_2 and R_3) derivatives have been isolated.



oscillatoxin D ($R = \text{H}$, 56) and 30-methyloscillatoxin D ($R = \text{Me}$, 57)
(mixture of *Schizothrix calcicola* and *Oscillatoria nigroviridis*)

Fig. 4-1. Metabolites of blue-green algae (I). Lyngbyatoxin, aplysiatoxins and oscillatoxins.

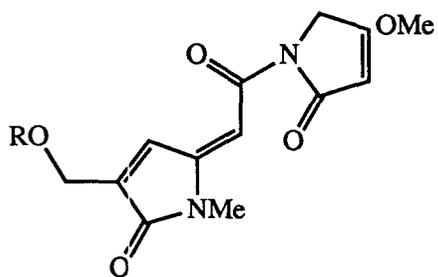
debromoaplysiatoxin의 분자구조를 제시했다.

두 개의 관련된 유도체 즉 31-noroscillatoxin B와 oscillatoxin D(56)이 *Schizothrix calcicola*와 *Oscillatoria nigroviridis*의 혼합물로부터 부대사물질(minor metabolite)로 얻어 졌다. 이들의 구조는 분광분석과 부분적인 화학분해에 의해서 밝혀 졌다. Enewetak Atoll의 심해로부터 채집한 *L. majuscula*로부터 3 가지의 대사물질, oscillatoxins B1, B2 및 30-methyloscillatoxin D(57)를 소량 얻었다.

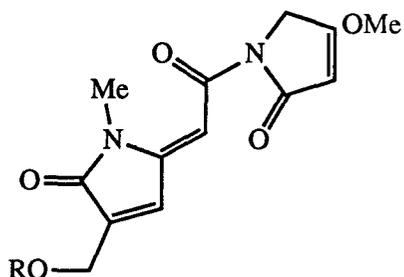
이외에도 *Lyngbya majuscula*는 7 가지의 질소 대사물질인 pukeleimides A-G(58)-(64)와 (+)-(S)- α -butyramido- γ -butyrolactone(65)을 소량으로 함유하고 있다 (Fig 4-2). Pukeleimide C(60)의 구조는 X선 결정구조분석에 의해서 결정되었고 나머지는 분광 데이터로 밝혀 졌다. Pukeleimide A(58)의 구조는 최근 합성을 통하여 확인되었다. *L. majuscula*에 포함된 pukeleimide의 함유량은 명백한 계절적 변화를 보여준다.

Malyngamide A(66)와 pukeleimides의 구조에서 질소 주변 부분은 아주 유사하다. Malyngamide A는 (-)-(4E,7S)-7-methoxytetradec-4-enoic acid(67)의 amide이다. 이 두 가지 화합물은 모두 다 *L. majuscula*의 같은 시료에서 발견된다. Fanning섬으로부터 채집한 *L. majuscula*의 천해 변종에서 주대사물질로 malyngamide C(68), 부대사물질들로 deoxymalyngamide C[4,9-desepoxy-4,9-didehydromalyngamide C](69)와 dideoxymalyngamide C[4,9-desepoxy-4,9-didehydro-8-deoxymalyngamide C](70)가 얻어 졌다(Fig 4-3). Malyngamide C의 구조와 절대배열은 분광학적, 화학적 자료에 의해서 결정되었다. Malyngamide C와 *L. majuscula*를 먹는 연체동물 *Stylocheilus longicauda*의 대사물질인 stylocheilamide사이에 뚜렷한 구조의 유사성이 존재한다.

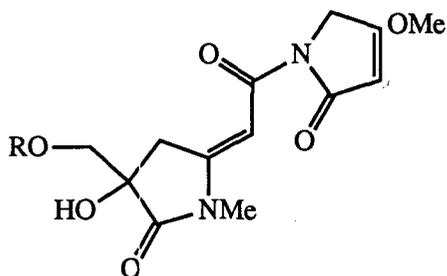
위에서 언급한 모든 화합물들은 천해에서 자라는 *L. majuscula*의 변종으로부터 얻어 진 것이다. Malyngamide D(71)와 Malyngamide E(72)는 (4E,8E)-7-methoxy-9-methylhexadeca-4,8-dienoic acid(73)와 함께 심해에 존재하는 변종으로부터 얻어 졌다. 카르복시산 (73)은 Malyngamide D와 Malyngamide E의 카르복시산 부분이 탈수소화된 유도체에 해당한다. Cyclohexane 고리에 대한 기화학적인 구조는 ¹H NMR 데이터에



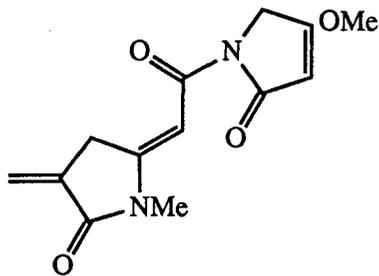
pukeleimides A (R = H, 58)
and G (R = Me, 64)



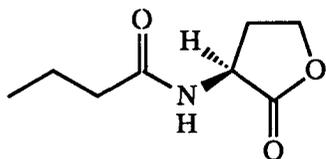
pukeleimides B (R = H, 59)
and F (R = Me, 63)



pukeleimides C (R = H, 60)
and D (R = Me, 61)

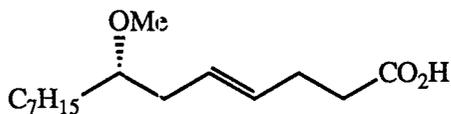
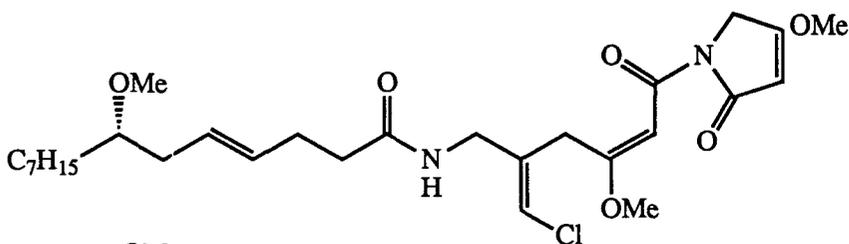


pukeleimide E (62)



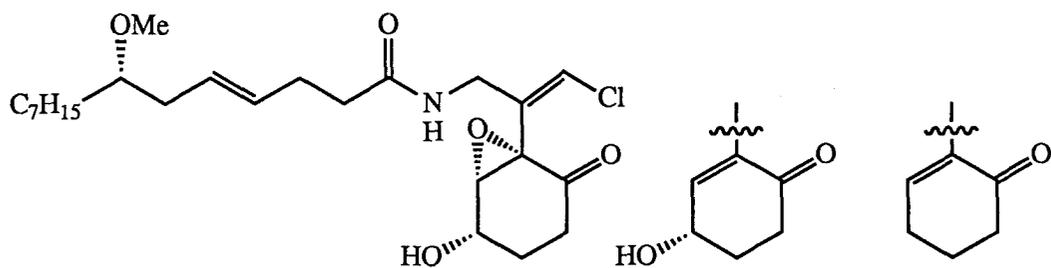
a nitrogenous butyrolactone (65)

Lyngbyatoxin, pukeleimidides and a butyrolactone
was isolated from the same strain of *L.majuscula*.

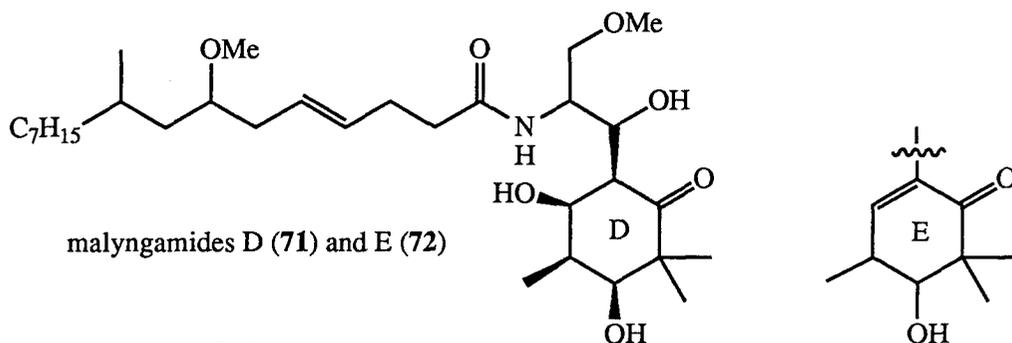


malyngamaide A (66) and a tetradecenoic acid
(67), its apparent biosynthetic precursor were
isolated from a shallow water specimen of
L. majuscula.

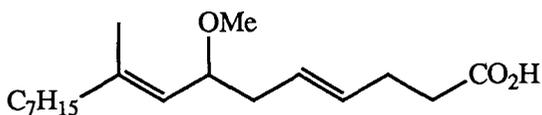
Fig. 4-2. Metabolites of blue-green algae (II). Pukeleimides and malyngamide A.



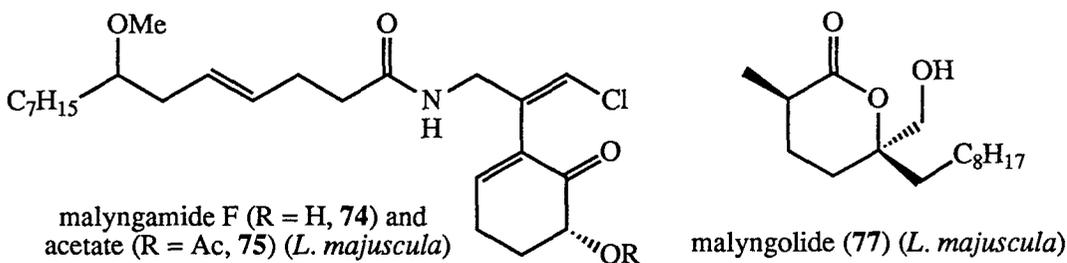
malyngamide C (68) and its cyclohexenone derivatives (69, 70)
(a shallow water *L. majuscula*)



malyngamides D (71) and E (72)

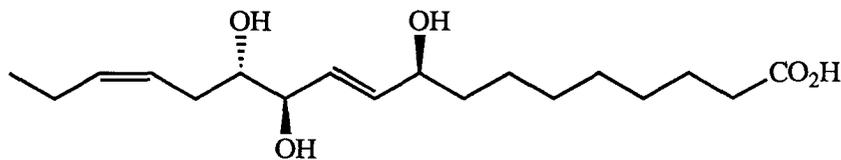


Malyngamides D, E and a related carboxylic acid (73) were isolated
from a deep water specimen of *L. majuscula*.



malyngamide F (R = H, 74) and
acetate (R = Ac, 75) (*L. majuscula*)

malyngolide (77) (*L. majuscula*)



malyngic acid (76) (*L. majuscula*)

Fig. 4-3. Metabolites of blue-green algae (III). Malyngamides C - F, malyngolide,
and malyngic acid.

의해 유추될 수 있으나 malyngamides D와 E 분자 전체의 자세한 입체화학적인 면에 대해서는 아직 확립되지 않았다.

Puerto Rico로부터 채집된 *L. majuscula*의 시료에서 malyngamide F(74)와 malyngamide F acetate(75)가 얻어졌다. 이 새로운 malyngamide는 암의 일종인 KB 세포에 대한 항암효과를 보였고 그의 acetate는 bacteria인 *Staphylococcus aureus*에 대해서 약간의 항균작용을 보였다.

Malyngic acid(76)는 (10E,15Z)-(9S,12R,13S)-trihydroxyoctadeca-10,14-dienoic acid이고 malyngamide와 관련된 산은 아니다. *Lyngbya majuscula*로부터 얻어지는 대부분의 대사물질과는 달리 malyngic acid는 천해와 심해 양쪽 모두의 변종으로부터 발견되었다. 구조와 절대배열(absolute configuration)은 알려진 화합물인 (9S,12R,13S)-9,12,13-trihydroxystearic acid와 2-deoxy-D-ribose의 상호변환에 의해서 확인되었다.

Malyngolide(77, Fig 4-3)은 *Mycobacterium smegmatis*와 *Streptococcus pyogenes*에 대해서 항균작용을 보여 주는 δ -lactone이다. Malyngolide의 구조는 유도체를 만들어 그것의 X선 결정구조분석에 의해서 확인되었다. 또 그 유도체의 광회전으로부터 유추된 절대배열을 malyngolide의 합성에 의해서 역시 확인되었다. 이 합성방법에서 핵심중간체인 (S)-2-hydroxy-2-nonylhept-6-enol은 (S)-2-(anilinoethyl)pyrrolidine을 사용해서 아주 높은 순도로 합성되었다.

이 후에 Malyngolide의 라세미 혼합물에 대한 3 가지 합성방법이 보고되었는데 그 중에 하나는 마지막 단계로 2,3-didehydromalyngolide의 촉매수소화 반응을 이용해서 (\pm)-malyngolide를 합성하는 것인데 좋은 입체선택성을 가진다. 또 C-C 결합을 전기화학적으로 분해하는 방법에 의해서도 라세미 혼합물이 합성되었다. (-)-Malyngolide에 대한 합성방법으로는 D-mannose로부터 좋은 수율로 얻는 방법을 포함해서 2 가지가 보고되었다. 광학이성체인 (+)-malyngolide의 경우에는 (+)-tartaric acid로부터 합성되었다.

이외에 알려진 2 가지 방법이 있다. 그 중에 한 방법은 malyngolide(77)의 모든

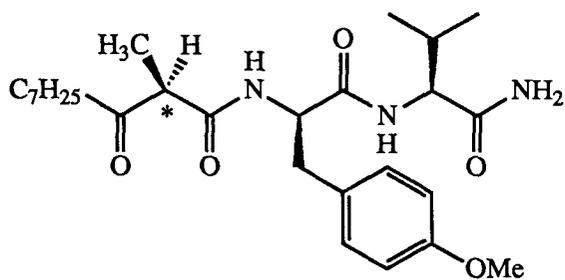
가능한 부분입체(diastereomer)가 4개 생기는데 그 중에 한 부분입체가 주생성물이며 동시에 높은 순도를 지닌 거울상체(enantiomer)이다. 또 하나는 (-)-Malyngolide와 세가지의 입체이성체를 합성하기 위해 Sharpless epoxidation이 사용되었고 이렇게 해서 광학활성중간체를 얻을 수 있었다. 최근 Baker's yeast를 사용한 다른 경로로 또 다시 합성이 성공하였다.

Majusculamide A(78)와 B(79)는 140 °C에서 호변평형(tautomeric equilibrium)을 일으키는 lipodipetides의 에피머들(epimers)이다(Fig 4-4). Majusculamide B의 구조는 X선구조분석에 의해서 결정되었고 majusculamide A는 β -keto-amide의 α 탄소위치의 에피머이다. Majusculamide C(80)는 *L. majuscula*의 심해 변종으로부터 얻어진 cyclic depsipeptide이다. 이것은 곰팡이류 병원체의 성장을 억제한다. Majusculamide C의 구조는 분광분석에 의해서 결정되었다. Majusculamide C를 가수분해하면 glycine, L-alanine, N-methyl-L-valine, N-methyl-L-isoleucine, N,O-dimethyl-L-tyrosine, 2-amino-4-methylpentan-3-one의 라세미 혼합물, N-[(2S,3S)-2-hydroxy-3-methyl-pentanoyl]glycine 및 절대배열이 확인되지 않은 3-amino-2-methylpentanoic acid이 얻어 졌다. 최근 *L. majuscula*로부터 세포독성을 보이는 linear pentapeptide인 majusculamide D(81)와 deoxymajusculamide D(82) 및 부대사물질로 cyclic depsipeptide인 57-normajusculamide C(83)가 분리되어 그 구조가 확인되었다.

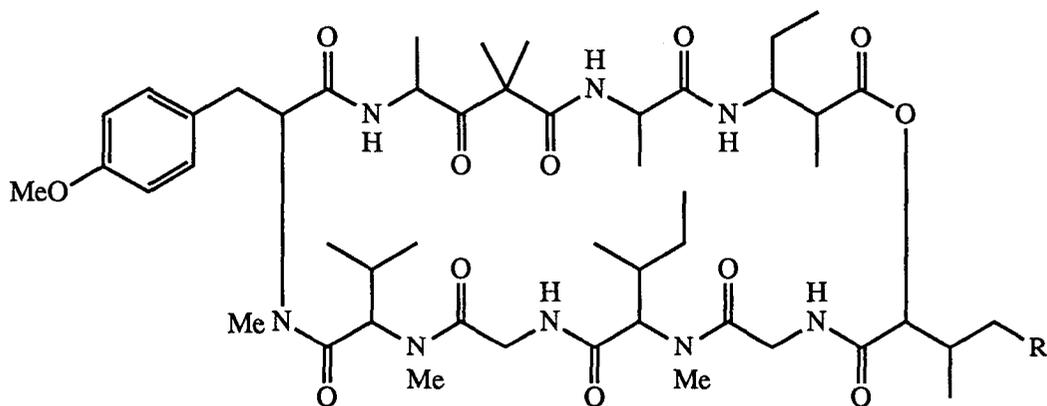
Baltic Sea로부터 채집된 독성과분(toxic bloom) 시료와 배양된 *Nodularia spumigena*로부터 함께 분리된 hepatotoxin의 구조는 전에 New Zealand 열호에서 채집한 시료로부터 얻어진 nodularin(84)과 동일했다(Fig 4-5).

조간대 남조류인 *Rivularia firma*는 다중 브롬화된 indole dimers(bi-indole) (85)-(90)을 생성한다. 그 구조들은 ^{13}C NMR spin-lattice relaxation 데이터와 ^{13}C - ^1H coupling constants에 의해서 밝혀 졌다. 대칭분자인 (85)를 제외한 나머지 indole dimer는 제한된 회전 때문에 광학활성물질이다.

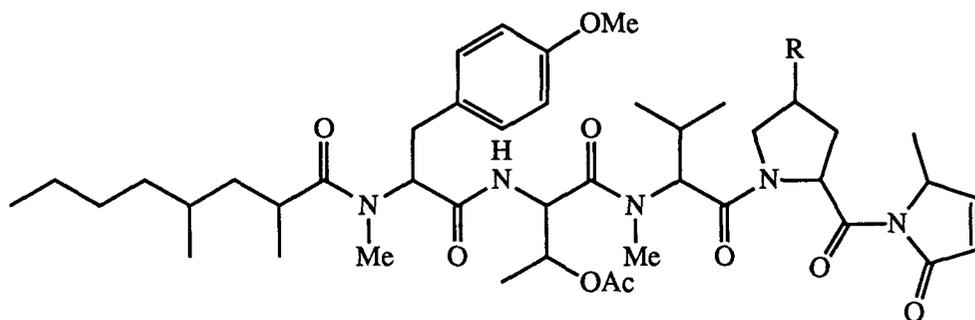
현장에서 채집된 algal mats는 종종 남조류 한 종류 이상을 포함한다. 처음에



majusculamides A (78) and B (79) (methyl epimer)

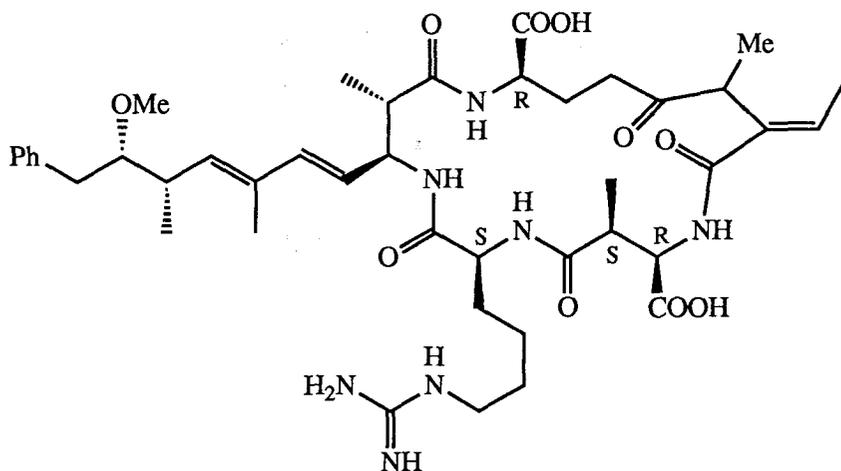


majusculamide C (R = Me, 80) and 57-normajusculamide C (R = H, 83)

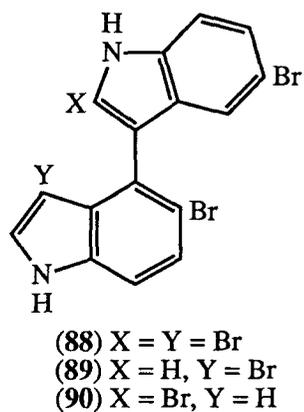
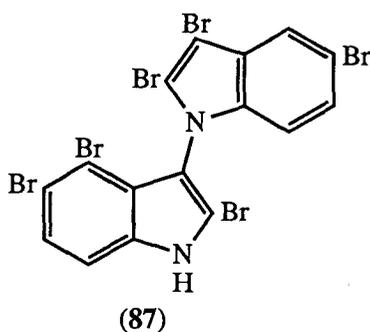
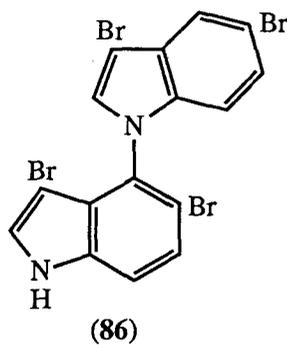
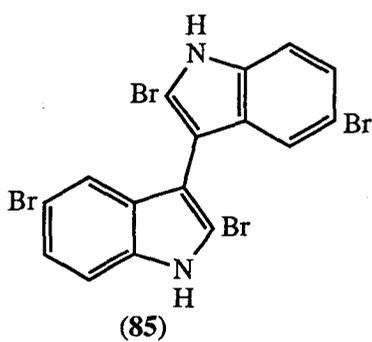


majusculamide D (R = OH, 81) and deoxymajusculamide D (R = H, 82)

Fig. 4-4. Metabolites of blue-green algae (IV). Majusculamides (*L. majuscula*).



nodularin (84) (*Nodularia spumigena*)



bis-indole dimers (*Rivularia firma*)

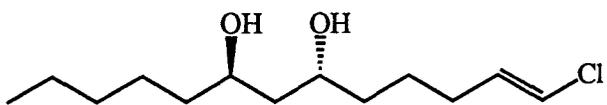
Fig. 4-5. Metabolites of blue-green algae (V). Nodularin and bis-indole dimers.

*Schizothrix calcicola*와 *Oscillatoria nigroviridis*로 정의된 algal mats에서 (-)-(E)-1-chlorotridec-1-ene-6,8-diol(91)이 주요한 비독성 대사물질로 분리되었다(Fig 4-6). 주요한 독성대사물질들은 debromoaplysiatoxin(54)과 oscillatoxin A(55)이다. *Tolypothrix conglutinata* var. *chlorata*는 Fanning Island에서 발견되는 육상 남조류이다. 이 종류는 항백혈병 대사물질인 tolytoxin A(mol. wt=1275)를 생성한다. 하지만 아직 그 구조는 알려져 있지 않다. 또 3 개의 비독성대사물질인 isotactic polymethoxy alk-1-enes(92)-(94)을 생성한다.

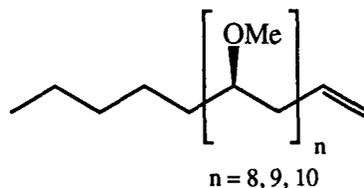
Puerto Rico에서 채집된 *Hormothamnion enteromorphoides*는 세포치사성 물질인 hormothamnione(95)을 생성한다. 이것의 구조는 X선 결정구조분석에 의해서 결정되었다. Hormothamnione은 P388 lymphocytic leukaemia와 인간의 HL-60 promyelocytic leukaemia 세포라인을 억제하고 또 RNA의 합성을 억제함으로써 작용하는 것처럼 보인다. Hormothaminone은 최근 두 가지 유사한 방법으로 합성에 성공하였다. *Hormothamnion enteromorphoides*의 배양액으로부터 세포독성 peptide들이 얻어 졌으며 hormothamnin A가 분리되고 그것의 분광 데이터가 보고되었으나 그 구조는 확인되지 않았다.

두 개의 특이한 carbazole alkaloids인 hyellozone(96)과 chlorohyellazole(97)이 *Hyella caespitosa*의 상빈해 변종(supralittoral variety)으로부터 분리되었다(Fig 4-6). 최근 *Hyella caespitosa*로부터 얻어진 alkaloid인 hyellazole에 대한 두 가지의 합성방법이 보고되었다. 하나는 핵심 반응단계로 Diels-Alder 반응을 이용한 것이고 또 다른 하나는 indole에 benzene 고리를 붙이기 위한 반응으로 Cope 자리옮김(rearrangement)을 이용한 것이다.

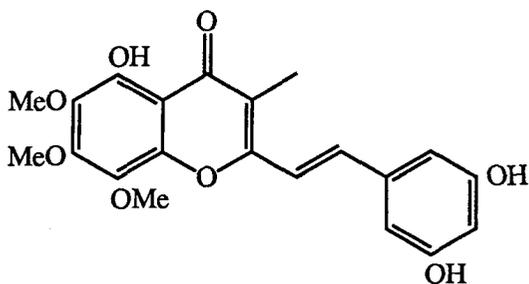
최근 남조류에 대한 화학적 연구는 해양 남조류에서 육상 남조류로 주관심대상이 바뀌어 가고 있는 추세이다. 이것은 남조류의 80% 이상이 육상종이고 또 해양 남조류가 배양이 어렵고 배양에 성공할 경우에도 자라는 속도가 느리기 때문이다. 해양 남조류와 마찬가지로 육상 남조류 또한 화학적 연구의 대부분은 R. E. Moore그룹에 의해서 이루어 지고 있다.



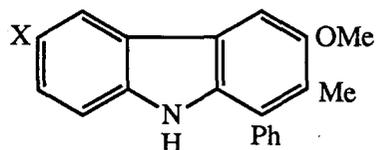
(*E*)-1-chlorotridec-1-ene-6,8-diol (91)
(*Schizothrix calcicola* and *Oscillatoria nigroviridis*)



polymethoxyalk-1-enes (92-94)
(*Tolypothrix conglutinata*
var. *chlorata*)

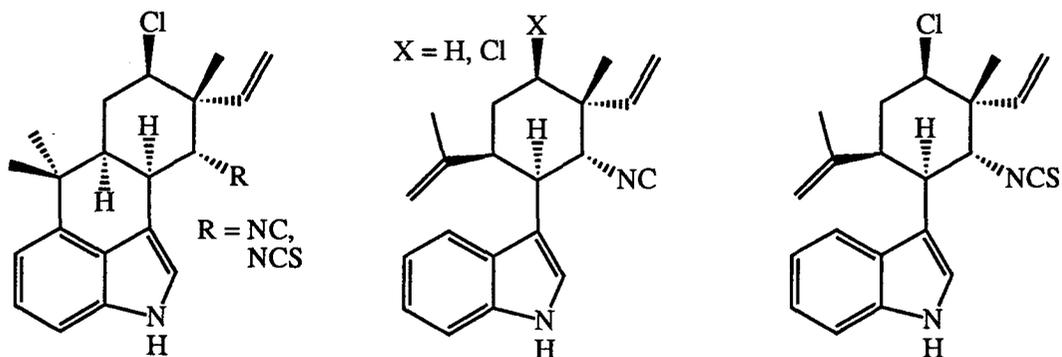


hormothamnione (95)
(*Hormothamnion enteromorphoides*)

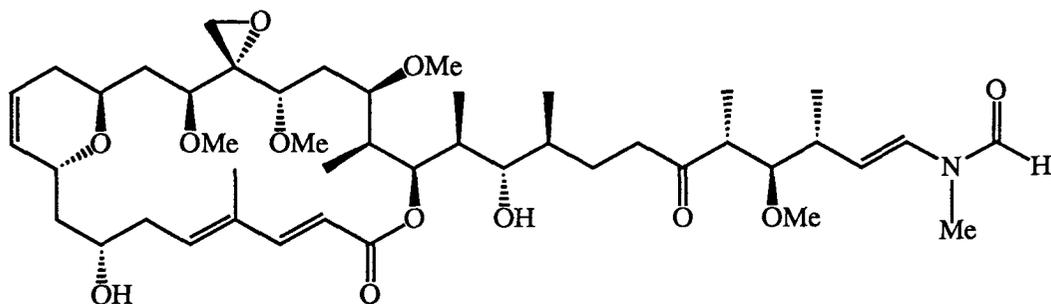


hyellazone (X = H, 96)
chlorohyellazone (X = Cl, 97)
(*Hyella caespitosa*)

Fig. 4-6. Metabolites of blue-green algae (VI). Miscellaneous compounds.

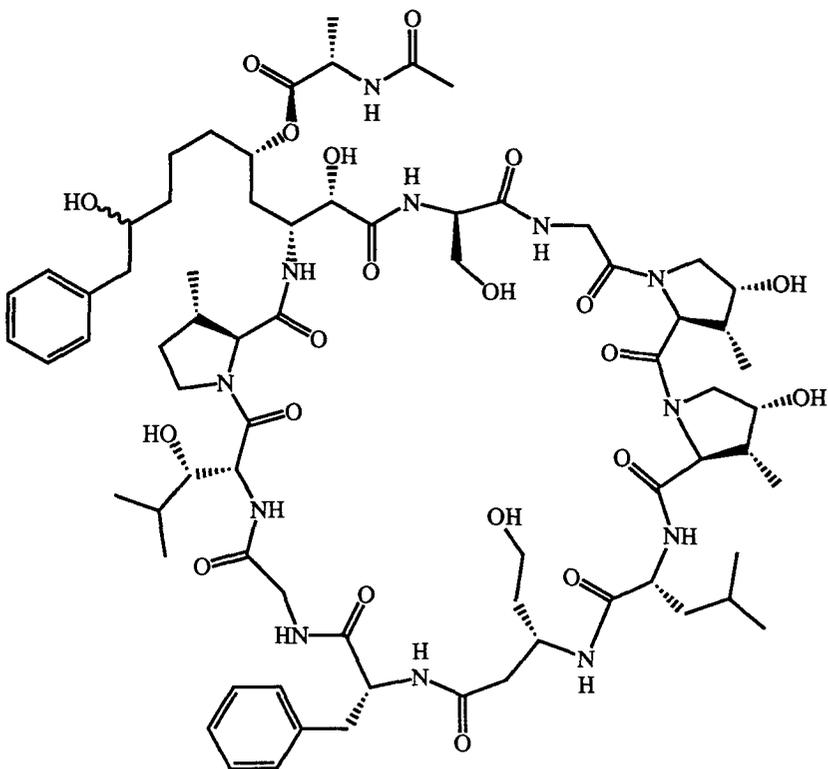


hapalindoles (98 - 100) (*Hapalosiphon fontinalis*)

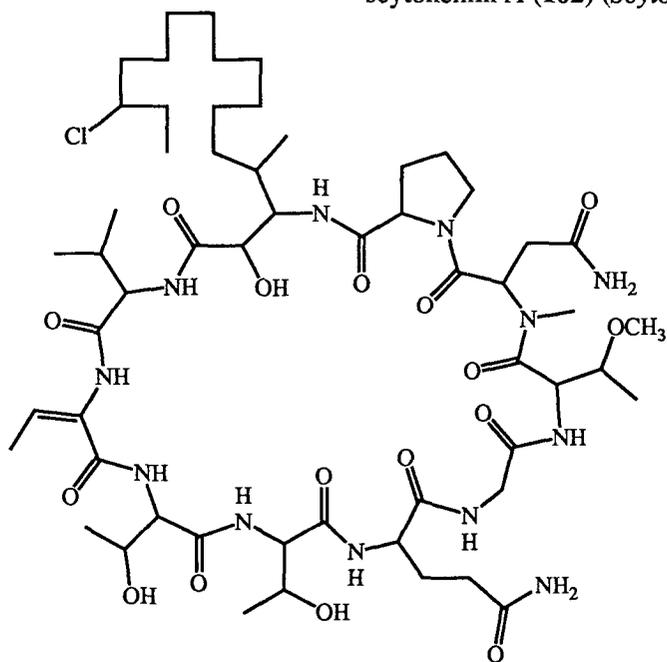


scytophycin B (101) (*Scytonema pseudohofmanni*)

Fig. 4-7. Metabolites of fresh water blue-green algae.



scytonemin A (102) (*Scytonema* sp.)



puwainaphycin C (103) (*Anabaena* sp.)

Fig. 4-7. continued.

육상 남조류로부터 추출된 대사물질들 역시 구조적으로 특이할 뿐 아니라 생리활성도도 매우 크다. 예를 들면 *Hapalosiphon fontinalis*로부터 분리된 hapalindoles (98)-(100)은 indole isonitriles이거나 indole isothiocyanates로서 매우 강한 항진균 효과를 나타내며 *Scytonema pseudohofmanni*로부터 얻어진 scytophysin B(101) 역시 특이한 구조를 가진 macrolides로서 탁월한 항암 효과를 나타낸다(Fig 4-7).

또한 육상 남조류는 여러 가지 특이한 구조를 가진 cyclic peptides나 depsipeptides를 생성한다. 잘 알려진 예로 *Scytonema*속에 속하는 종으로부터 얻어진 Scytonemin A(102)와 *Anabaena*속에 속하는 종으로부터 얻어진 puwainaphycin C(103)를 들 수 있다.

제 V 장. 녹조류(Green Algae, Chlorophyta)의 대사물질

1. 연구의 배경

녹조류는 담수에 많이 존재하나 바다에서는 별로 많지 않다. 일반적으로 이들은 열대, 아열대 및 온대의 조용한 초호에서 가장 많이 발생한다. 해양 녹조류가 주로 속해 있는 목(order)은 열대에 존재하는 시포노클라두스(Siphonocladales), 청각목(Siphonales) 및 우산말목(Dasycladales)이 있고 온대에 존재하는 것으로 울로트리스목(Ulotrichales), 쉬조고니움목(Schizogoniales) 및 클라도포라목(Cladophorales)이 있다. 이 중에서 열대에 주로 존재하는 것들은 담수종이 없다.

해양 저서 녹조류(marine benthic green algae)는 담수종과는 달리 육안으로 구분할 수 있는 크기이다. 육안으로 구분할 수 없는 것이 존재하지 않는 것은 아니지만 대부분은 야외에서 그 색깔만 보아도 녹조류라는 것을 알 수 있을 정도로 충분히 크다.

해양 녹조류는 명확하면서도 약간 층을 이룬 두꺼운 세포막을 가지는데, 셀룰로오스 또는 칼로오스(callose)로 된 내층과 펙틴질의 외막으로 구성되어 있다. 우산말목의 모든 종류와 청각목의 여러 종에 있어서는, 이 펙틴층에 탄산칼슘이 스며들어 있다. 몸에 석회질을 가진 종류의 백악질을 제외하고 대부분의 녹조류는 그들의 초록색에 의해서 식별되는데, 그것은 꽃식물과 같은 클로로필 a, 클로로필 b, 크산토펜계 색소 및 카로틴계 색소가 복합되어 있기 때문이다. 대부분의 육상 녹조류는 단핵세포(uninucleate cell)이나, 대다수의 해양 녹조류는 다핵세포(multinucleate)이다. 해양 녹조류의 자세한 생식생활사는 아직 잘 알려져 있지 않으나 모든 종류가 유성생식을 하고 있다.

2. 분류

해양 녹조류중 천연물 화학적으로 연구가 되어 있는 속은 다음과 같다.

Order	Family	Chemically investigated genera
Cladophorales	Cladophoraceae	<i>Cladophora</i>
Siphonales	Caulerpaceae	<i>Caulerpa</i>
(=Caulerpales)	Codiaceae	<i>Avrainvillea, Chlorodesmis,</i> <i>Halimeda, Penicillus,</i> <i>Rhipocephalus, Udotea, Tydemanina</i>
Dasycladales	Dasycladaceae	<i>Cymopolia, Neomeris</i>

Table 5-1. Chemically investigated green algal genera and their taxonomical classifications

3. 녹조류의 대사물질

녹조류에 대한 해양 천연물 화학적 연구는 이 문에 속하는 20 여개의 목 (order) 중 열대해역에 널리 분포하는 Caulerpales목에 속하는 석회조(calcareous algae)에만 연구가 집중되었는데 그 이유는 이들 석회조가 열대 해역의 생태계에 매우 중요한 위치를 차지하고 있고 이들과 초식성 동물(herbivores)과의 화학 생태학적 연관관계가 일찌기 부터 생태학자들 간에 큰 주목을 끌어 왔기 때문이다. 즉, 초식동물이 해조류에 가하는 생태학적 압력에 저항하고 생존하는 수단으로 화학적 방어와 물리적인 보호 형태를 취하게 되는데 열대해역의 석회조는 석회질의 조직을 이용한 물리적인 방어 수

단을 보유하고 있으므로, 화학적 방어 수단인 천연물의 보유 여부와 천연물을 보유하고 있는 경우 물리적인 방어 수단과의 상대적 중요성 및 특정 포식자에 대한 선택적 방어의 여부등 다양한 생태학적 문제점을 해결하기 위한 노력으로 열대지방의 석회조에 대한 천연물 화학적 연구가 집중되어 왔다. 그 결과 대부분의 석회조가 천연물을 보유하고 있고 이들의 주된 방어 수단은 천연물에 의한 화학적 방어이고 물리적인 방어는 미미하며 개개의 천연물 또한 특정 포식자에 대한 선택적 방어를 위해 이용된다. 즉 현장 실험결과 초식성 어류에 대하여 방어효과를 나타내는 대물질이 다른 초식동물인 amphipods나 섬게에게는 포식 억제효과가 없음이 밝혀 졌다.

이와 같은 열대해역의 석회조에 대한 매우 활발한 천연물 화학 및 생태학적 연구 결과에 비하여 온대해역이나 고위도 지역에 서식하는 녹조류의 천연물에 대하여는 연구결과가 생산적이지 못하다. 그 이유는 생산량이 낮고 환경이 안정되어 있으며, 포식작용이 활발한 열대해역에 비하여 생산량이 높고, 물리적인 환경의 계절적 변화가 심하며 포식작용이 상대적으로 덜 활발한 온대 및 고위도 지역의 녹조류에 있어서 화학적 방어의 필요성이 적으므로 그 수단인 천연물을 생산하는데 소요되는 막대한 에너지를 절약하는, 즉 환경에 대한 생화학적 적응의 결과로 해석되고 있다.

녹조류 대사물질의 가장 두드러진 특징은 지금까지 보고된 화합물의 과반수 이상에서 발견되는 1,4-diacetoxybutadiene 구조이다. 이들은 farnesol이나 geranylgeraniol로부터 생합성된 terpenoids로서 여러 개의 이중결합을 보유하고 있는 linear form이 일반적이거나 간단한 고리 결합 혹은 3중 결합을 취한 예도 다수 발견되고 있다. 1,4-diacetoxybutadiene 대신에 동일한 위치에 furan 혹은 불포화 aldehyde로 치환된 물질도 빈번히 추출되는데 이들은 1,4-diacetoxybutadiene의 생합성 전구물질이거나 가수분해 결과 생성된 물질로 추측된다. 현장에서의 생태학적 실험결과 이 계열에 속하는 물질중 대부분이 어류에 대한 강한 독성을 나타내거나 포식 억제효과가 있음이 밝혀 졌다.

1,4-Diacetoxybutadiene들 중에 가장 간단한 물질인 flexilin(104)은 1978년에

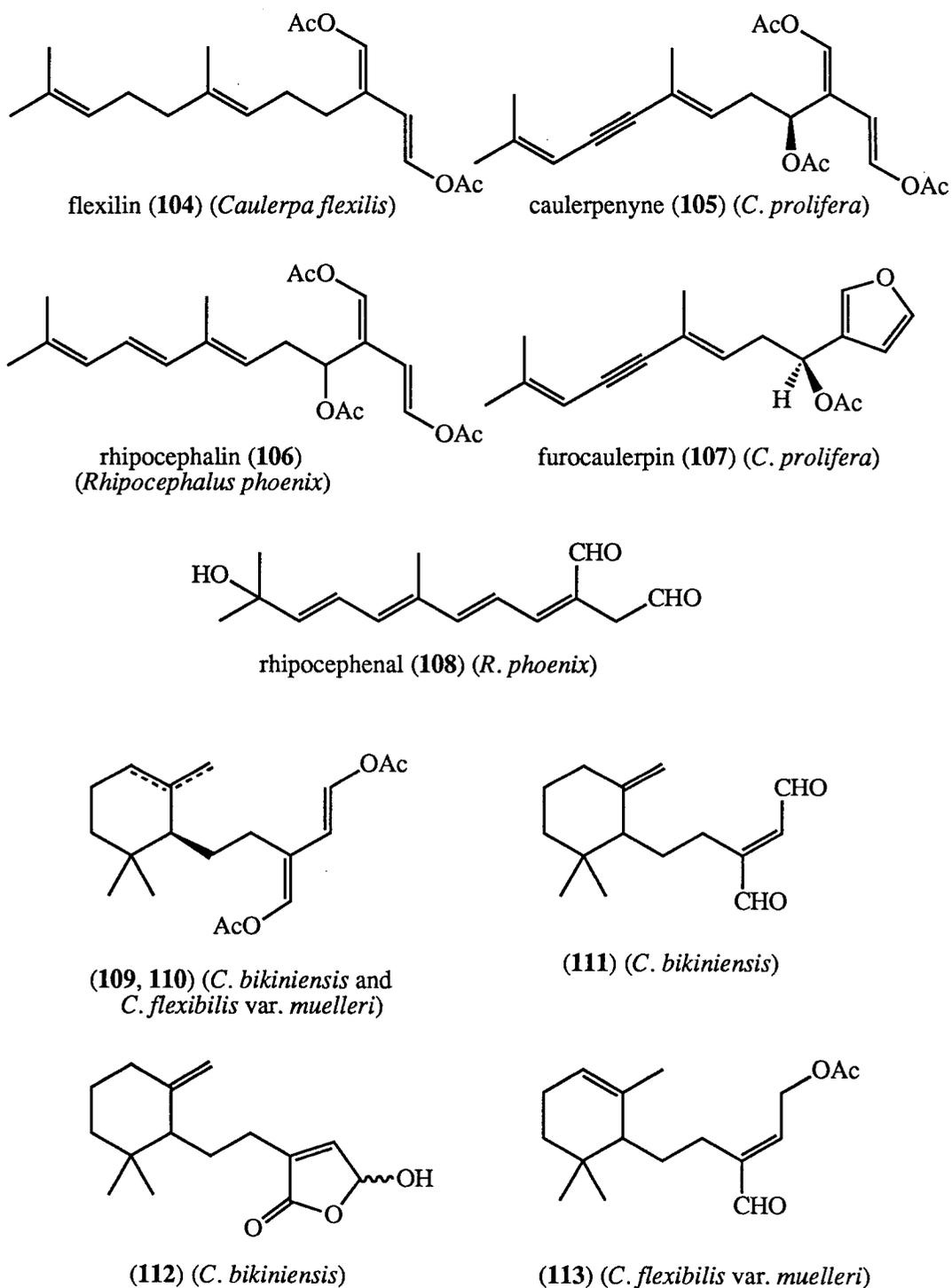


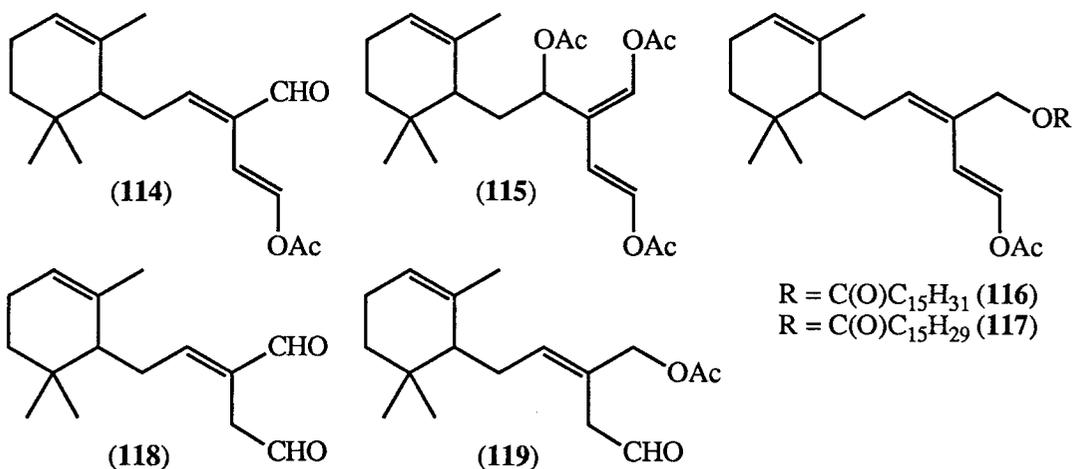
Fig. 5-1. Metabolites of green algae(I). Sesquiterpenoids.

*Caulerpa flexilis*로부터 분리되었으며, 아주 유사한 두 개의 1,4-diacetoxybutadienes인 caulerpenyne(105)와 rhipocephalin(106)이 각각 *Caulerpa prolifera*와 *Rhipocephalus phoenix*로부터 분리되었다(Fig 5-1). Rhipocephalin은 시료로부터 추출된 후에 냉동시켜 놓는다 할지라도 4일 정도가 지나면 그것을 분리할 수 없을 정도로 굉장히 불안정하다. *R. phoenix*의 저장된 시료로부터 얻어 지는 주대사물질은 rhipocephenal(108)이다. Rhipocephalin과 rhipocephenal은 각각 해수 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 와 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 의 농도에서 어류 *Pomacentrus coeruleus*에 독성을 나타낸다. 또 이들은 시료 1 g당 100-300 μg 만 포함되어 있어도 *Eupomacentrus leucostictus*에 먹히는 것을 억제한다. *Caulerpa prolifera*의 부대사물질인 furocaulerpin(107)과 지방산 에스테르는 생합성 선구물질이거나 추출과정에서 변형된 물질일 가능성이 있다.

*Caulerpa bikiniensis*와 *C. flexibilis* var. *muelleri*로부터 얻어진 1,4-diacetoxybutadiene(109)-(113)들은 monocyclofarnesol 유도체의 이성체인 것으로 밝혀졌다(Fig 5-1). 이 조류로부터의 부대사물질(minor products)들은 예상했던 것과 아주 다르고 가수분해산물도 포함하고 있지 않았다. *C. bikiniensis*의 부대사물질은 dialdehyde(111)와 γ -hydroxy- $\alpha\beta$ -unsaturated γ -lactone(112)인 반면에 *C. flexibilis* var. *muelleri*로부터 얻어진 부대사물질은 acetoxy-aldehyde(113)이다.

Florida에서 채집한 *Caulerpa ashmeadii*로부터 여섯 개의 새로운 sesquiterpenes(114)-(119)가 분리되었다. Sesquiterpenes(114)-(117)은 damselfish에 독성을 보이고 항미생물작용을 나타낸다. *Caulerpa*속에 속하는 11개의 다른 종들과 비교해 볼 때, reef fish는 *C. ashmeadii*를 가장 싫어 한다. 물고기가 녹조류를 얼마나 잘 먹느냐하는 것은 sesquiterpenoids의 존재와 상호관련이 있다. 이 연구는 *Caulerpales*목에 속하는 적도 녹조류의 화학적 방어에 관해 이전에 되어진 연구결과를 더욱 확장시켰다.

*Penicillus capitatus*는 triacetoxysesquiterpene(120)과 그것의 가수분해 산물인 aldehyde(121)를 포함하고 있다. *Udotea cyathiformis*는 *P. capitatus*와 같은 대사물질인 triacetoxysesquiterpene과 그것의 가수분해 산물인 aldehyde를 포함하고 있는



metabolites of *C. ashmeadii*

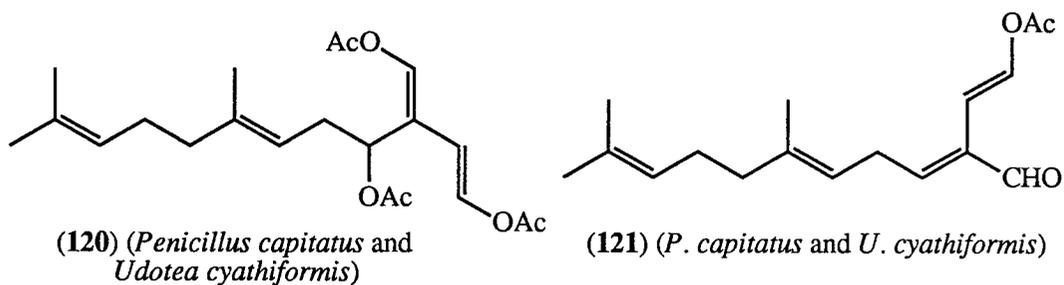


Fig. 5-1. continued.

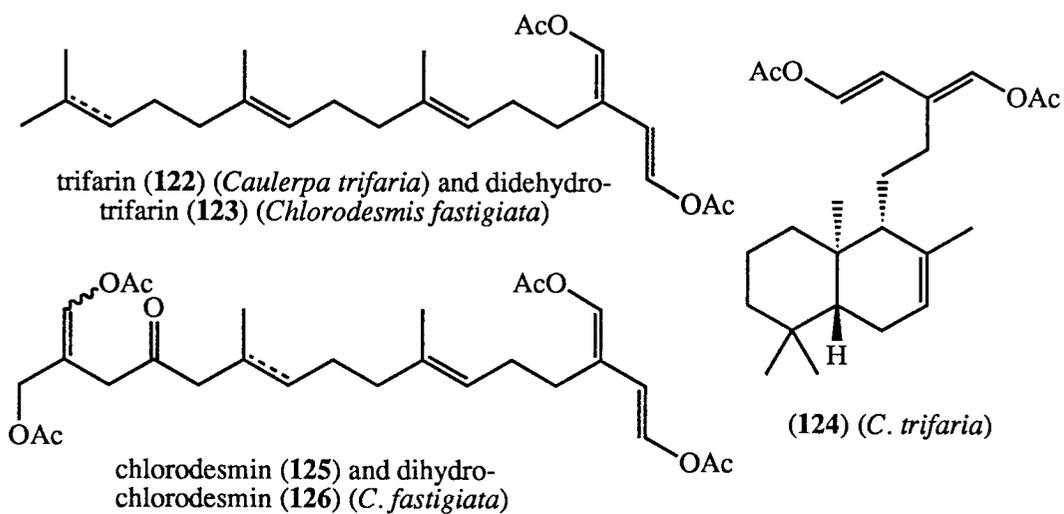


Fig. 5-2. Metabolites of green algae (II). Diterpenoids.

반면에 *Udotea conglutinata*는 유일한 대사물질로 이미 알려진 sesquiterpene인 flexilin(104)을 포함하고 있다. *Udotea geppii* 또한 flexilin(104)을 함유하고 있는데 이는 *U. geppii*에서 추출된 유일한 terpenoid 물질이다.

Sesquiterpenes 이외에도 Caulerpales목에 속하는 녹조류는 다양한 diterpenes을 함유함이 밝혀 졌다(Fig 5-2). *Caulerpa trifaria*로부터 추출된 1,4-diacetoxybutadiene부분을 포함하는 diterpenes에 대한 논문이 두 편 발표되었다. Sesquiterpene인 flexilin에 유사한 구조를 가진 linear diterpene인 trifarin(122)이 Tasmania에서 채집된 시료로부터 분리되었다. 오스트레일리아 서부지역에서 채집한 *C. trifaria*의 시료로부터는 labdane 탄소골격을 가진 bicyclic diterpene(124)이 얻어 졌다. 또 *C. trifaria*와 분류학적으로 밀접하게 관련된 녹조류인 *Chlorodesmis fastigiata*로부터 didehydrotrifarin(123), chlorodesmin(125) 및 dihydrochlorodesmin(126)이 분리되었다. 또한 *Caulerpa brownii*로부터 retinol과 동일한 탄소골격을 가진 물질(127)이 추출되었다. *Penicillus dumetosus*는 1,4-diacetoxybutadiene part를 가진 4개의 diterpenes(128)-(131)을 포함하고 있다.

*Udotea flabellum*의 갯 채집한 시료에서 분리된 대사물질과 용매에 저장해 두었던 시료에서 분리된 것 사이에 어떤 차이점이 관찰되었다. 갯 채집된 *U. flabellum*의 시료로부터 추출된 주대사물질인 udoteal(132)은 에탄올이나 이소프로판올에 저장된 시료에서는 얻어 지지 않았다. 에탄올에 저장된 시료에서는 udoteatrial(134)의 수화물과 함께 부생성물로 udoteafuran(133)이 분리 되었다. 최근 udoteatrial을 합성한 결과 그것의 C-7에 대한 입체화학이 잘못 되었다는 것이 발견되었고 따라서 수정되었다. 대칭분자인 udoteal과 광학활성 물질인 udoteatrial사이의 흥미 있는 생합성적 관계가 밝혀졌다. 즉, 메카니즘적인 관점으로 볼 때 인공물인 udoteatrial을 만들기 위해서는 udoteal이 가알코올분해(alcoholysis) 되고 동시에 그것이 고리화반응을 하여야 되나 관찰된 광학활성도를 설명하기 위해서는 이 과정이 반드시 효소반응이어야 한다.

*Halimeda*속에 속하는 여러 종들은 udoteatrial과는 다른 분자인 trialdehyde

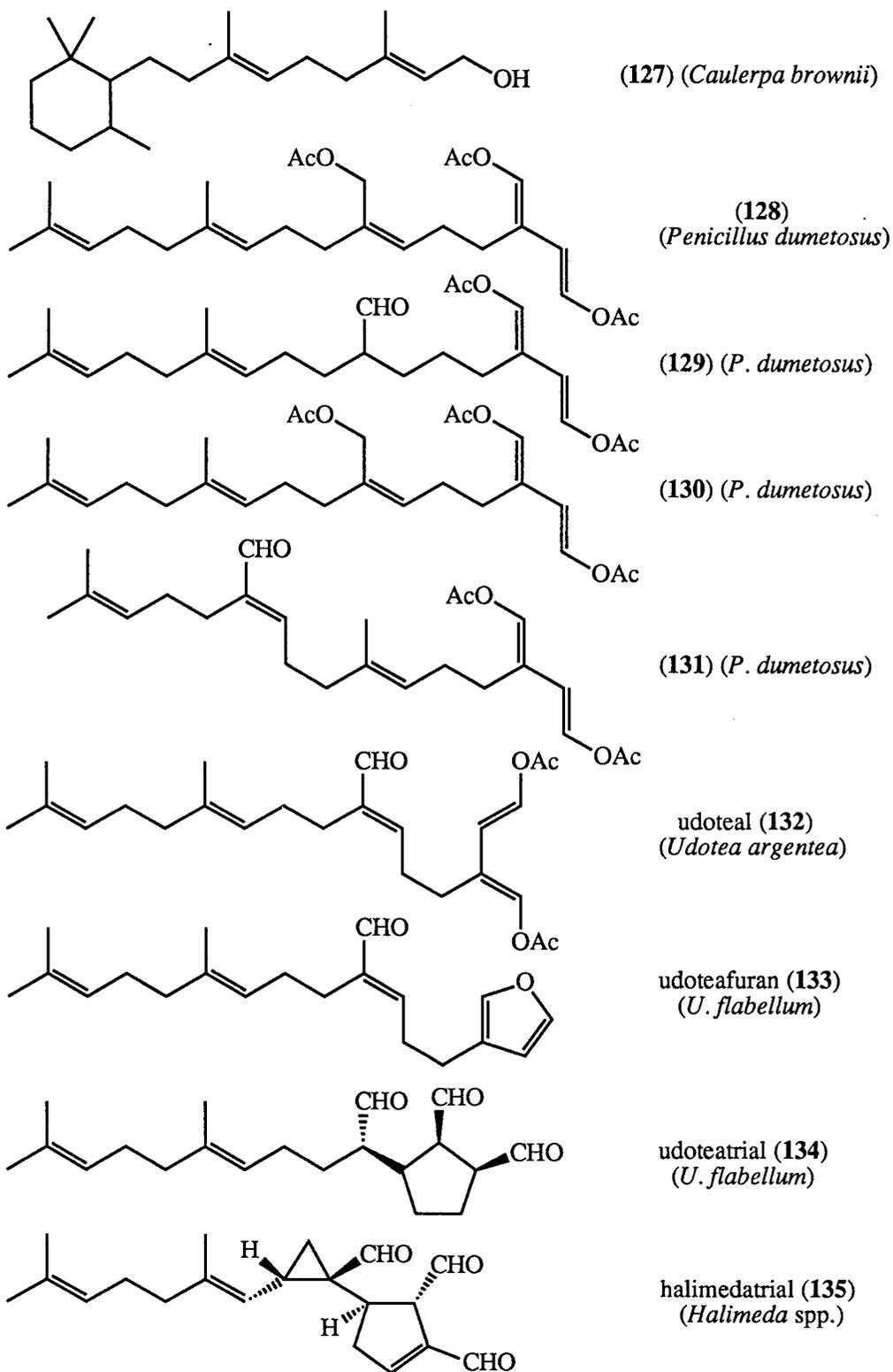


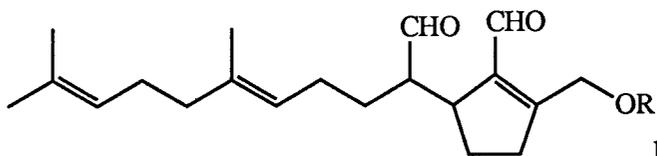
Fig. 5-2. continued.

halimedatrial(135)을 생성하는데 이것은 수화물을 형성하지 않는다(Fig 5-2). Halimedatrial은 다양하고 강한 생리활성도 즉 항박테리아, 항진균, 배양된 섬계알의 세포분열 억제, 섬계정충의 운동억제, 어류독성 및 물고기에 의한 잡아 먹힘의 억제등을 보인다. 특히 halimedatrial을 이용한 현장 생태학적 실험결과는 열대해역의 석회조가 석회성분에 의한 물리적인 방어보다 대사물질에 의한 화학적인 방어에 더욱 크게 의존하고 있다는 증거를 제시하여 기존의 학설을 정정하였다.

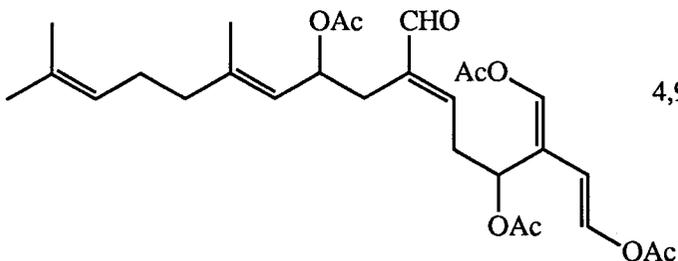
Halimedatrial 및 udoteatrial과 유사한 물질들(136)-(137)이 Bahama에서 채집된 *Udotea flabellum*으로부터도 추출되었다. 그중에 한 dialdehyde는 이전에 지중해에서 채집된 *U. petiolata*로부터 분리된 petiodial(136)과 동일한 것으로 밝혀졌다. 그것의 상대배열을 밝히려는 노력은 전혀 시도되지 않았다.

Halimeda, *Penicillus* 및 *Udotea*속에 속하는 녹조류는 불안정하나 대단히 생리활성도가 큰 diterpenes를 함유하고 있다. *Halimeda* 12종의 대사물질을 조사한 결과 종에 따라 4 개의 diterpene들 중에 몇 개를 가지고 있는 것으로 밝혀 졌다. Halimedatrial(135)과 4,9-Diacetox Yudoteal(138)은 대부분의 시료에서 발견되고 halimedalactone(139)과 방향족화합물인 bisnorditerpene aldehyde(140)는 단지 두 세 개의 시료에서 발견된다. 4,9-Diacetox Yudoteal은 이전에 *H. opuntia*로부터 발견되었다. 그러나 어느 그룹에서도 그 분자의 입체화학에 대해서 결정하지 못했다. 이들 diterpenes은 항미생물 및 세포독성 작용을 보여준다.

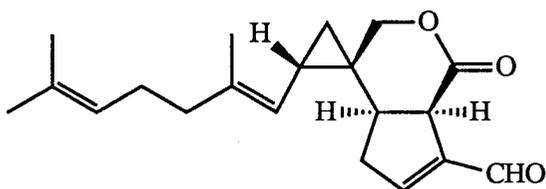
대서양에서 채집된 5종의 Caulerpales목에 속하는 해조류로부터 여러 가지의 알려진 대사물질뿐만 아니라 4개의 새로운 diterpenes(141)-(144)을 분리했다(Fig 5-2). Guam근처에서 채집된 *Udotea argentea*로부터 주대사물질인 udoteal(132)과 함께 epoxy-lactone(141)이 분리되었다. *Tydemania expeditionis*의 갯 채집한 시료로부터 저장된 시료에서는 발견되지 않는 새로운 bis-enol acetate(142)가 얻어 졌다. Guam에서 채집한 *Chlorodesmis fastigiata*의 시료로부터 14,15-didehydrotrifarín(123), chlorodesmin(125) 및 새로운 aldehyde(143)가 얻어 졌다. 14,15-Didehydrotrifarín과 chlorodesmin은 이전에 오스트레일리아에서 채집한 동일한 종의 시료로부터도 추출되



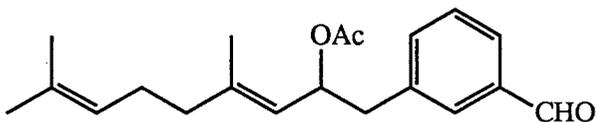
petiodial (136, R = H, *Udotea petiolata* and *U. flabellum*) and acetate (137, R = Ac, *U. flabellum*)



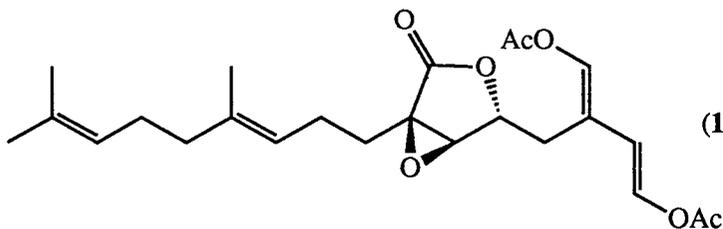
4,9-diacetox Yudoteal (138)
(*Halimeda* spp.)



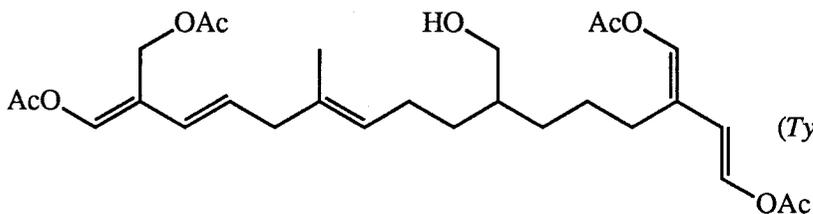
halimedalactone (139)
(*Halimeda* spp.)



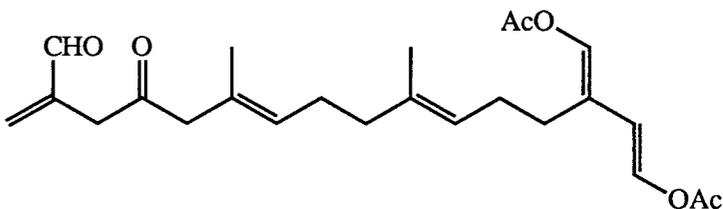
(140) (*Halimeda* spp.)



(141) (*Udotea argentea*)



(142)
(*Tydemania expeditionis*)



(143)
(*Chlorodesmis fastigiata*)

Fig. 5-2. continued.

었다. 오스트레일리아의 Melbourne에서 채집한 *Caulerpa brownii*의 대사물질을 재조사한 결과 전에 발표된 것들과 상당히 다른 결과를 주었다. 이전에는 retinol과 같은 골격을 지닌 monocyclic diterpene(127)이 얻어졌다. 이 새로운 연구에서 bis-enol acetate(144)는 trifarin 및 didehydrotrifarin과 함께 *C. brownii*의 주대사물질인 것으로 확인되었다. 이상의 4개의 새로운 화합물들 모두(141)-(144)가 bacteria인 *Staphylococcus aureus*와 *Bacillus subtilis*의 성장을 억제함이 밝혀졌다. 화합물 (142)-(144)는 두 종류의 해양 박테리아의 성장을 억제하고, 화합물 (141)-(143)은 8 μgcm^{-1} 의 농도에서 배양된 섬게알의 세포분열을 억제한다. 또한 *Pseudochlorodesmis furcellata*로부터 두 개의 어류 포식억제 효과를 가진 diterpenoids(145)-(146)가 발견되었다.

Sesquiterpenoids나 diterpenoids에 비하여 그 수가 대단히 미미하지만 몇 개의 triterpenoids가 녹조류로부터 분리되었다(Fig 5-3). Caulerpenyne(105)이 추출된 *Caulerpa prolifera*의 시료로부터 또 squalene, (3S)-squalene 2,3-epoxide, (6S,7S)-squalene 6,7-epoxide, (10S,11S)-squalene 10,11-epoxide 및 알코올(147)이 얻어졌다. 적도 녹조류인 *Tydemanina expeditionitis*로부터 비교적 높은 수율로 norcycloartane 유도체들(148)-(150)이 얻어졌다. Norcycloartane 유도체들은 어류독성도 없을 뿐만 아니라 물고기에 의한 잡아먹힘을 억제하는 작용도 없다.

이상의 terpenoids 이외에도 몇 개의 non-terpenoids계 대사물질이 *Caulerpa*속 목에 속하는 녹조류로부터 추출이 되었다(Fig 5-4). 먼저 붉은 색소인 bisindole alkaloid, caulerpin(151)이 *Caulerpa racemosa*와 기타 대부분(80% 이상)의 *Caulerpa*속에 속하는 종으로부터 추출되었다. 하지만 이 구조의 정확한 생합성과정은 밝혀지지 않았다. Caulerpin(151)과 그것에 대응하는 diacid(152)는 상추 묘종 뿌리의 성장을 촉진하는 것으로 확인되었다. 이 작용은 indoleacetic acid와 유사하다.

*C. racemosa*로부터 얻어진 독성물질인 caulerpicin(153)에 대해서 상충되는 연구 결과가 얻어지고 있다. Caulerpicin은 원래 hydroxyl기를 가진 N-acyl sphingamine으로 생각되었으나 SriLanka에서 채집한 *C. racemosa*의 시료를 사용하여 Mahendran등은

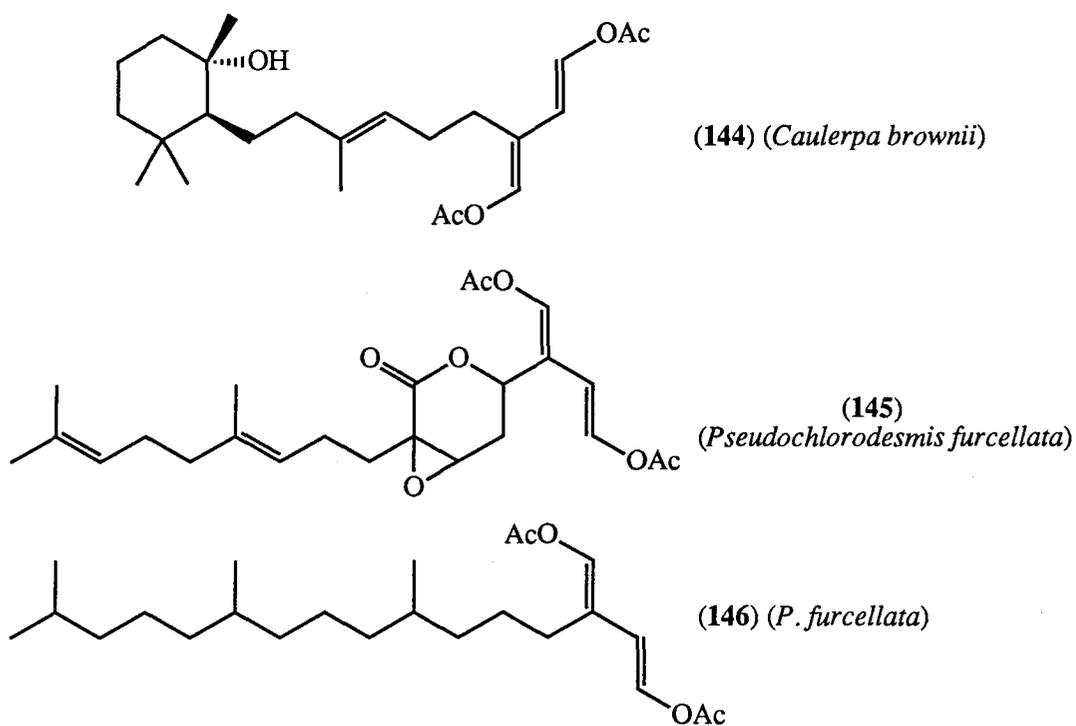


Fig. 5-2. continued.

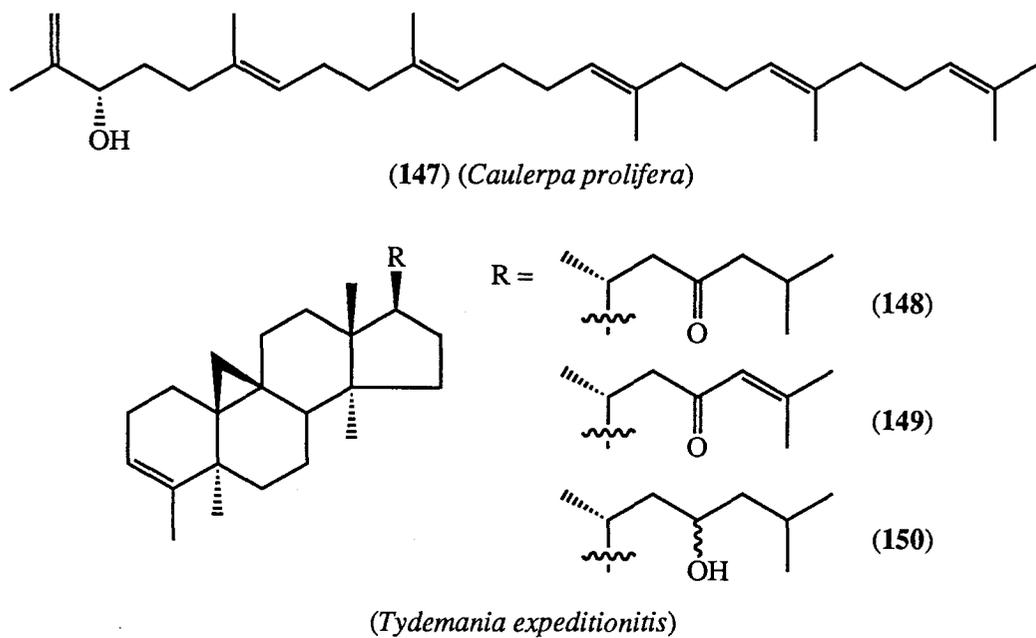
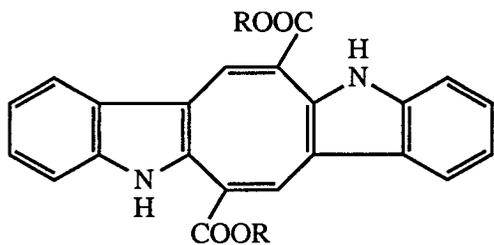
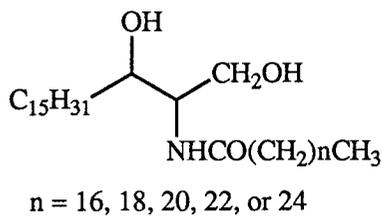
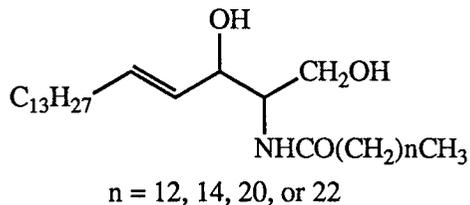
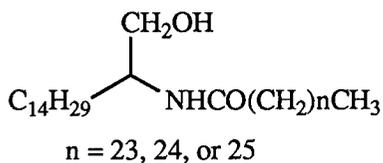


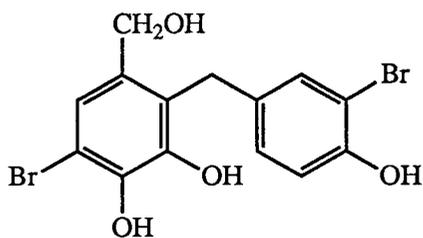
Fig. 5-3. Metabolites of green algae (III). Triterpenoids.



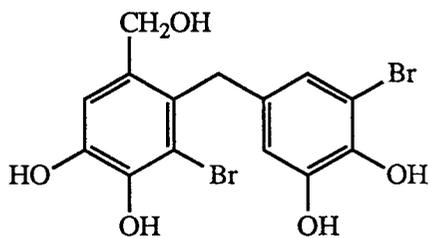
caulerpin (R = Me, **151**) and diacid
(R = H, **152**, *Caulerpa* spp.)



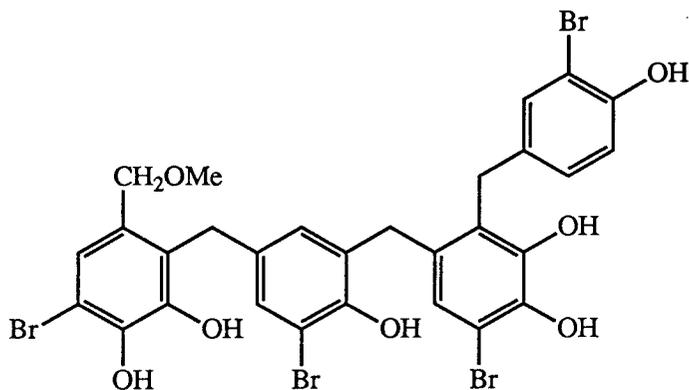
proposed structures of caulerpicins (**153**)
(*Caulerpa racemosa*)



avrainvilleol (**154**)
(*Avrainvillea longicaulis*)



5'-hydroxyavrainvilleol (**155**)
(*A. nigricans*)



rawsonol (**156**) (*A. rawsoni*)

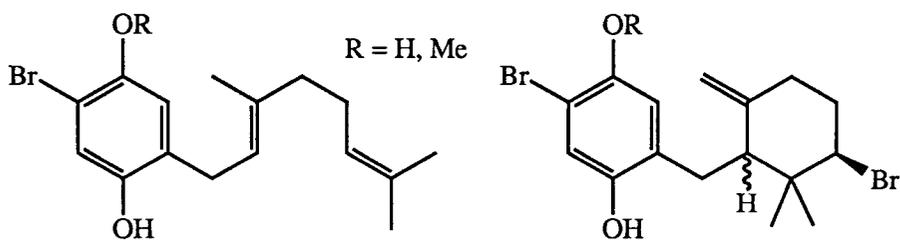
Fig. 5-4. Metabolites of green algae (IV). Miscellaneous compounds isolated from the order Caulerpales.

4개의 불포화 N-acyl sphingosines을 분리했고 전에 제시된 caulerpicin의 구조를 수정했다. Nielsen등은 caulerpicin의 시료를 얻어 그것이 5 개의 N-acyl sphingamines의 혼합물이라는 것을 보여 주었다. 이 혼합물들의 구조에 대한 차이가 아주 미미하다 할지라도 형식적으로는 여전히 caulerpicin의 구조가 확정되지 않았다. 순수한 단 하나의 화합물이 독성을 나타낸다는 것이 밝혀지기까지는 caulerpicin이란 이름의 사용은 금지되어야 할 것이다.

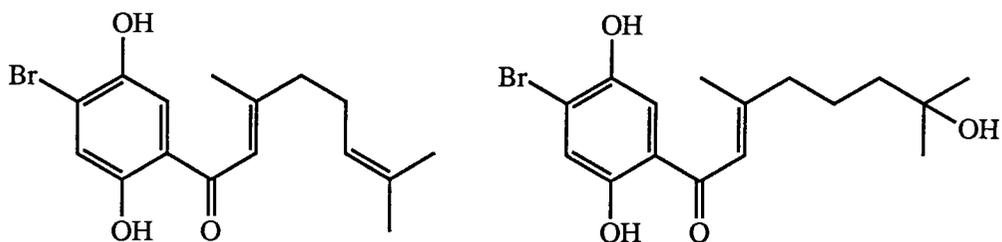
Caulerpales목에 속하는 *Avrainvillea*속으로부터 다른 녹조류의 대사물질과는 전혀 다른 방향족 화합물이 다수 추출되었다. 먼저 *Avrainvillea longicaulis*로부터 얻어진 avrainvilleol(154)의 구조는 일반적으로 홍조류로부터 얻어진 대사물질과 유사하다. Avrainvilleol은 reef fish에 의한 포식을 상당히 억제하고 물고기와 미생물에 대해서 독성을 나타낸다. *Avrainvillea nigricans*은 알려진 화합물인 avrainvilleol과 5'-hydroxyisoavrainvilleol(155)을 함유하고 있다. *A. rawsoni*에서 추출된 브롬화 물질인 rawsonol(156)은 효소 HMG-CoA reductase의 작용을 억제한다. 이 물질은 avrainvilleol의 중합체로 생각된다.

Caulerpales목에 속하지 않는 녹조류에 대한 연구는 매우 드물어 Dasycladales목의 *Cymopolia barbata*와 *Neomeris annulata* 및 Cladophorales목의 *Cladophora fascicularis*등 3종에 국한되어 있다. 그러나 이들 녹조류로부터 추출된 천연물은 매우 독특한 구조와 강력한 생리활성도를 갖고 있어 Caulerpales목에 속하지 않는 녹조류도 중요한 연구대상이 될 수 있음을 시사한다(Fig 5-5).

*Cymopolia barbata*로부터 특이한 방향족 화합물이 분리되었다. 가장 간단한 물질인 cymopol(157)과 두 이성질체의 cyclocymopol(158)-(159) 및 그들의 methyl ethers(160)-(162)가 Bermuda와 Puerto Rico등에서 채집된 *C. barbata*로부터 추출되었는데 이들은 브롬화 되고 isoprene unit가 붙은 hydroquinones 구조의 물질이다. 이들은 isoprene unit를 가진 탄소사슬이 bromonium ion에 의해 개시된 고리화 반응으로부터 생성되는 것으로 추측 된다. 이들의 입체화학적 구조는 X선 결정구조 분석에 의해 결정되었다. Ketone인 cymopolone(163)과 그것의 수화된 유도체(164) 또한 Canary

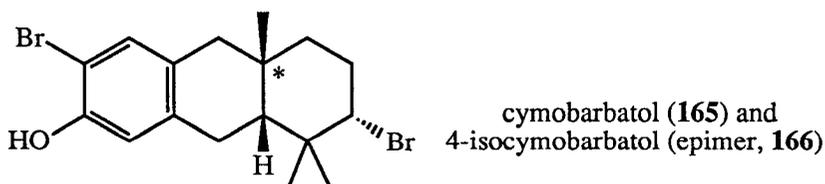


cymopol (157), cyclocymopols (158, 159) and methyl ethers (160-162)



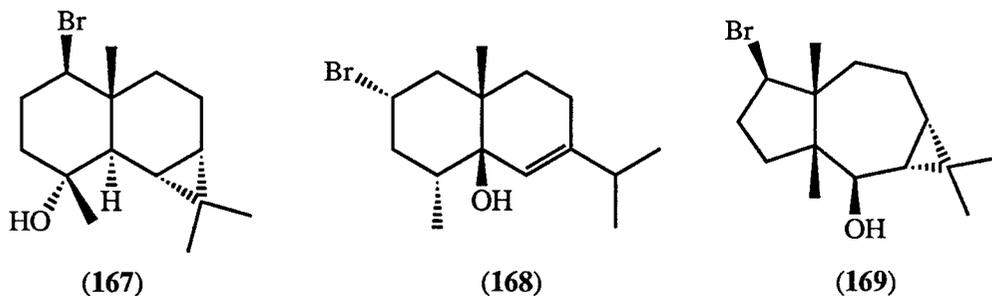
cymopolone (163)

hydroxylated cymopolone (164)

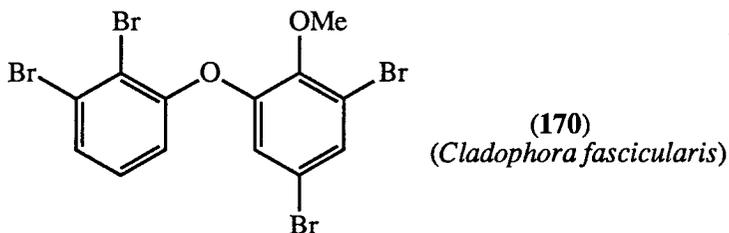


cymobarbatol (165) and 4-isocymobarbatol (epimer, 166)

Cymopol and derivatives (*Cymopolia barbata*)



(*Neomeris annulata*)



(*Cladophora fascicularis*)

Fig. 5-5. Metabolites of green algae (V). Compounds isolated from green algae other than the order Caulerpaales.

군도에서 채집된 *C. barbata*로부터 분리 되었으며 또한 최근에는 cyclocymopol의 고리화 반응이 더욱 진행되어 3 개의 고리를 가진 물질들인 cymobarbatol(165)과 4-isocymobarbatol(166)이 분리되었다. 이들은 항돌연변이 효과(antimutagenic activity)를 갖고 있다.

*Cymopolia*속과 함께 Dasycladales목에 속하는 녹조류 *Neomeris annulata*로부터 3 개의 브롬화된 sesquiterpenes인 1-(R)-bromoent-maaliol(167), eudesmane 유도체(168) 및 neomeranol(169)이 분리되었으며 이들은 항암 및 식물독성 효과가 있음이 밝혀 졌다(Fig 5-5). *C. barbata*와 *N. annulata*의 대사물질은 그 구조가 녹조류의 물질과는 매우 다르고 오히려 홍조류의 대사물질과 유사하다.

녹조류 *Cladophora fascicularis*(order Cladophorales)으로부터 해면의 대사물질과 유사한 4,6-dibromo-2-(2,4-dibromophenoxy)anisole(170)이 추출되었다.

제 VI 장. 갈조류(Brown Algae, Phaeophyta)의 대사물질

1. 연구의 배경

갈조류는 3속의 작은 담수산을 제외하고 모두 해양에 서식하고 있으며 홍조류에 비해서 그 종류는 적으나 반면에 거의 모든 고위도 지방에서 다량으로 존재한다. 고위도에 비해서 열대지방에서는 크기, 개체 수 및 종류 수는 훨씬 못하지만 모자반속(*Sargassum*)같은 부유성 갈조류의 경우에는 종종 막대한 양이 존재하는 경우가 있다. 남반구에 존재하는 몇 개를 제외하고 갈조류의 모든 과(family)는 북반구에서 볼 수 있다. 해양 갈조류의 대부분은 육안으로 관찰할 수 있다. 단세포체나 군체는 말할 것도 없고, 단열사상체로 된 간단한 구조를 지닌 것도 없다.

갈조류의 특색인 갈색은 특수한 부수적인 카로티노이드 색소, 즉 fucoxanthin이 chlorophyll a 와 c를 덮고 있기 때문이다. 색소체는 세포내에 단독으로 있으나, 보통 측벽에 편재한 작은 것이 여러 개 존재한다. 여러 가지 종류의 분열조직이 있으며 큰 목(order)인 모자반목(Fucales)을 제외하고 갈조류는 특색적인 세대교번을 한다. 갈조류는 세대교번에 따라 3강으로 나뉘고 있다. 그 중에 하나는 다시 엽상체의 구조에 따라 아강(subclass)으로 나뉘며 전체적으로 11개의 목으로 나뉘어 진다.

갈조류는 polysaccharides를 얻기 위해서 상업적으로 재배되어 진다. 천연물 화학자들은 화학전령자 역할을 하는 간단한 구조를 가진 lipids로부터 복잡한 구조를 지닌 phlorotannins(phenol류의 polymer)을 포함한 갈조류의 많은 대사물질에 대해서 연구해 왔다. 화학적인 관점에서 보면 Dictyotales목은 다른 목들과 아주 달라 특이한 대사물질을 다량으로 함유하고 있음이 밝혀졌다. 또한 갈조류의 일부 대사물질이 생산자의 화학적 방어에 이용된다고 제안되었지만 일반적인 특성으로 표현하기에는 연구결과가 충분하지 않다.

2. 분류

갈조류중 천연물 화학적으로 연구가 이루어진 속과 그들의 분류학적 위치를 살펴 보면 다음과 같다.

Order	Family	Chemically investigated genera
Ectocarpales	Ectocarpaceae	<i>Ectocarpus</i> , <i>Giffordia</i>
Sphacelariales	Cladostephaceae	<i>Cladostephus</i>
Cutleriales	Cutleriaceae	<i>Cutleria</i>
Dictyotales	Dictyotaceae	<i>Dictyopteris</i> , <i>Dictyota</i> , <i>Dilophus</i> <i>Lobophora</i> (= <i>Pocockiella</i>), <i>Pachydictyon</i> , <i>Spatoglossum</i> <i>Stytopodium</i> , <i>Syringoderma</i> <i>Taonia</i> , <i>Zonaria</i>
Chordariales	Notheiaceae	<i>Notheia</i>
Sporochnales	Sporochnaceae	<i>Perithalia</i>
Desmarestiales	Desmarestiaceae	<i>Desmarestia</i>
Laminariales	Chordaceae	<i>Chorda</i>
	Laminariaceae	<i>Laminaria</i>
	Alariaceae	<i>Ecklonia</i> , <i>Eisenia</i>
Fucales	Fucaceae	<i>Ascophyllum</i> , <i>Fucus</i>
	Cystoseiraceae	<i>Bifurcaria</i> , <i>Cystoseira</i> , <i>Cystophora</i> , <i>Halidrys</i>
	Sargassaceae	<i>Blossevillea</i> , <i>Hizikia</i> , <i>Sargassum</i>
	Himanthaliceae	<i>Himanthalia</i>
	Hormosiraceae	<i>Hormosira</i>

Table 6-1. Chemically investigated brown algal genera and their taxonomical classifications.

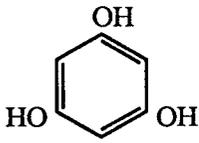
3. 갈조류의 대사물질

갈조류는 3속의 작은 담수산을 제외하고 모두 해양에 서식하고 있으며 홍조류에 비해서 그 종류는 적으나 반면에 거의 모든 고위도 지방에서 다량으로 존재하기 때문에 갈조류에 대한 연구는 다른 것들에 비해서 아주 자연스럽게 먼저 시작되었다. 그 결과 갈조류는 홍조류와 함께 해양식물중 연구가 가장 집중된 종류의 생물이다. 갈조류 대사물질에 대한 연구는 *Fucales*과 *Dictyotales*목에 집중되어 있다.

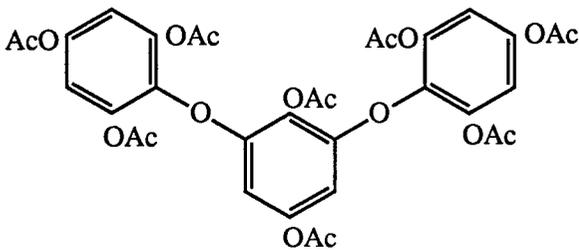
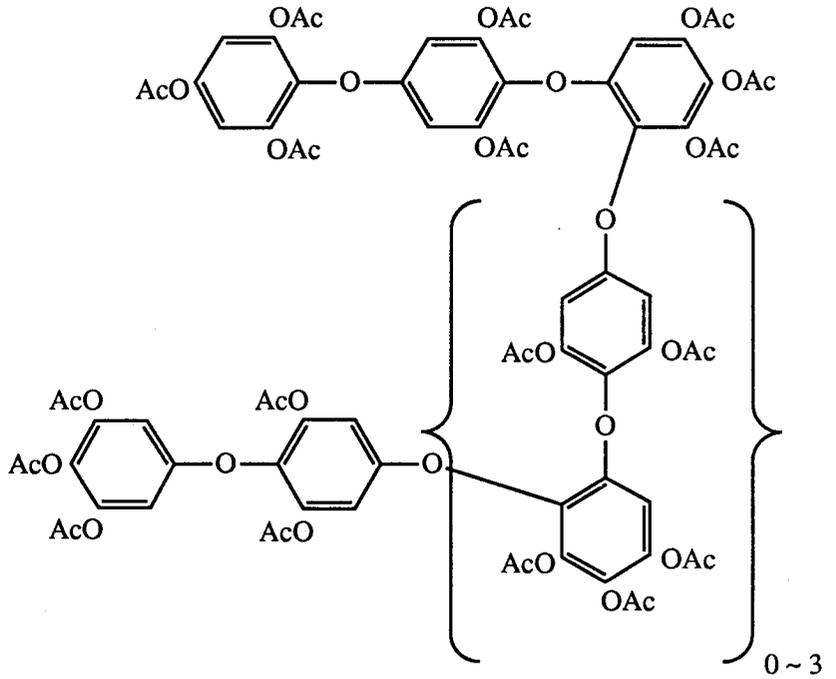
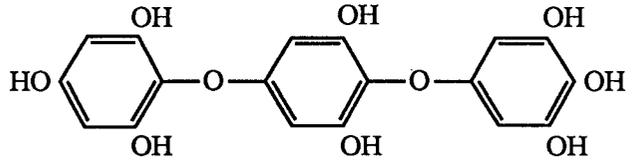
갈조류의 대사물질의 구조상의 특징은 다른 대형 해조류와 마찬가지로 질소 화합물이 거의 존재하지 않고 terpene계 물질이 압도적 다수를 차지한다는 점이다. 그러나 홍조류나 다른 많은 해양 천연물에서 흔히 발견되는 할로겐화 물질은 전혀 추출되지 않았다. 갈조류의 천연물은 그 생합성적 근원으로부터 크게 4 종류 즉 phlorotannins, 휘발성 탄화수소, terpenes와 mixed biosynthetic products로 분류된다.

Phenol유도체의 고분자(polymer)인 phlorotannins은 *Sargassm*등 *Fucales*목의 갈조류에서 매우 다량으로 추출되며, 많은 반복 구조를 갖고 있는 것이 특징이다(Fig 6-1). 이들로 인하여 많은 갈조류가 특유의 phenol향을 갖고 있으며 이들이 화학적 방어에 이용된다는 것이 잘 알려져 있다. Phlorotannin들중에 가장 큰 것은 *Bifurcaria bifurcata*로부터 분리된 undecafuhalol octacosacetate($n=3$ in Fig 6-1, 중간)이다. 하지만 이 복잡한 분자는 그 유기체에 존재하는 고분자들의 혼합물중에서 부대사물질에 불과하다.

최근 단순한 phenylether 대신 catechol형태의 결합에 의한 특이한 phlorotannins이 추출되었다(Fig 6-2). Eckol(171)은 *Ecklonia arborea*과 *E. kurome*로부터 얻어 지는 dibenzo-p-dioxin골격을 갖는 phlorotannin이다. Eckol(171), 2-phloroeckol (172) 및 dieckol(173)은 모두 acetylation을 시키지 않고도 분리되었다. Eckols은 plasma α_2 -macroglobulin과 fibrinolytic enzyme을 통제하는 α_2 -plasma inhibitor의 작용을 억제한다(antiplasmin inhibitor). 이것의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 확인되었다. 또한 polyphenyl인 tetrafucol-B(174)가 *Analipus*



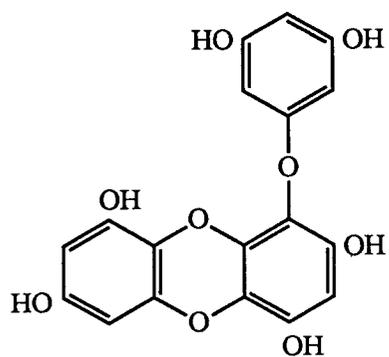
phloroglucinol



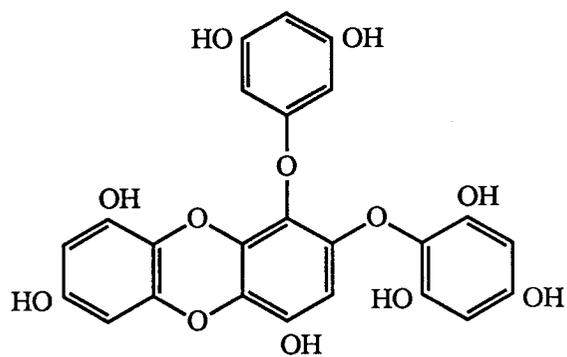
tris-isofulhalol octaacetate

(*Bifurcaria bifurcata*, *Cystoseira baccata*, *Halidrys siliquosa*, *Chorda filum*,
Himantalia elongata, *Laminaria ochroleuca* and *Sargassum muticum*)

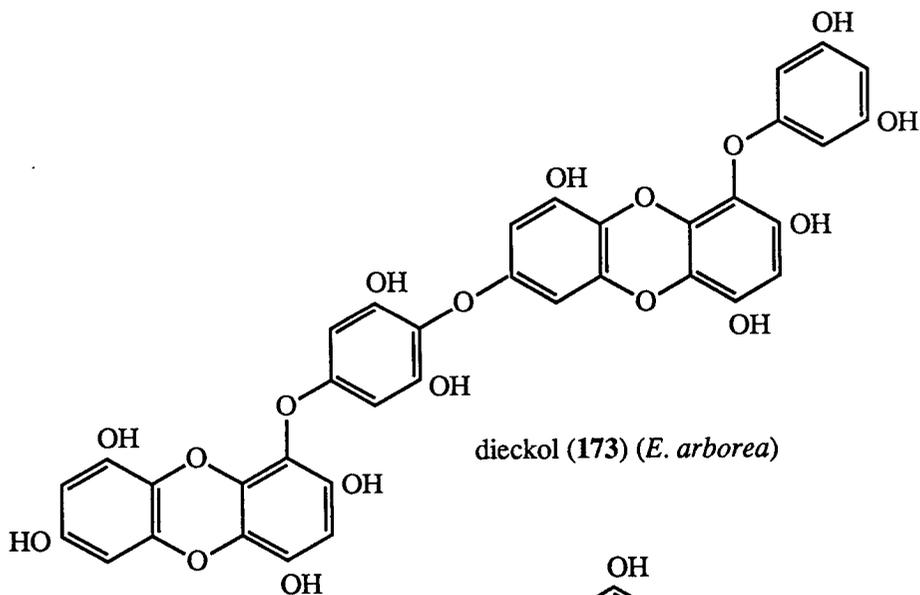
Fig. 6-1. Metabolites of brown algae (I). Examples of phlorotannins.



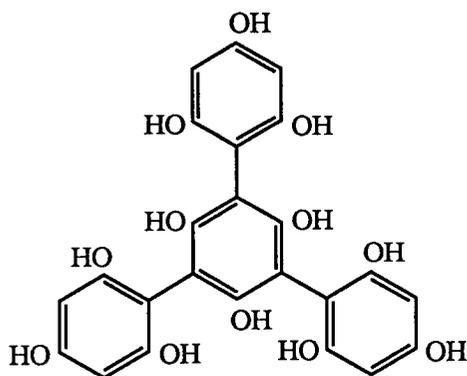
eckol (171)
(*Ecklonia arborea* and *E. kurome*)



2-phloroeckol (172) (*E. arborea*)



dieckol (173) (*E. arborea*)



terafucol-B (174) (*Analiplus japonicus*)

Fig. 6-2. Metabolites of brown algae (II). Unusual phlorotannins.

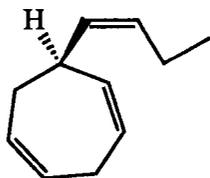
*japonicus*로부터 dodecaacetate 유도체로 분리되었다.

다른 해조류와는 달리 갈조류의 대사물질에는 휘발성 탄화수소계의 pheromones이 다수 발견된다(Fig 6-3). 해양 천연물중 pheromones의 추출은 현재까지 갈조류와 소수의 mollusc에 국한되어 있다. Müller는 갈조류의 정자세포들이 알 주변에 모이는 현상을 다시 연구한 결과 암놈 배우자들이 그들 주위로 숫놈 배우자들을 유인해서 흥분상태로 만드는 화학물질들을 방출한다는 사실을 발견했다. 이 화학물질들은 pheromones 중에 배우자 유인제들(sex attractants)로서 암놈 배우자에게만 존재하는 휘발성 물질이며 향기를 풍긴다는 사실이 계속해서 Cook등에 의해서 밝혀 졌다.

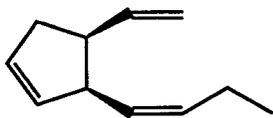
고성능 추출장치를 고안한 Gassmann과 Müller에 의해서 세포의 손상 없이 암놈 배우자의 분비물로부터 소량의 휘발성 물질들이 분리되어 그 물질들의 질량분석 데이터가 얻어 졌고 이 데이터를 근거로 물질구조가 처음으로 제시되었으며 그 후에 합성에 의해서 확인되었다. 이와 같은 중요한 배우자 유인제(attractant)들은 일반적으로 C₁₁ 탄화수소이다.

이 분야에 있어서 첫 번째 성공은 *Ectocarpus siliculosus*의 암놈 배우자로부터 ectocarpene(175)이라 불리는 C₁₁ 탄화수소 유인제의 확인이었다. *Cutleria multifida*로부터 cyclopentanoid인 multifidene(176)이라 불리는 C₁₁ 탄화수소가 분리되었다. 하지만 *C. multifida*로부터 얻어진 휘발성 액체에서 multifidene뿐만 아니라 ectocarpene도 확인되었다. *Hormosira banksii*와 *Cystophora siliquosa*의 정충 유인제는 각각 hormosirene(177)과 cystophorene(178)인 것으로 밝혀졌다. *Fucus serratus*로부터는 유인제 fucoserratene(179) 즉 (3E,5Z)-octa-1,3,5-triene이 분리되었는데 이것은 다른 유인제들과는 달리 C₁₁ 탄화수소가 아니다.

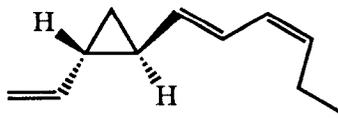
서로 다른 종에서도 같은 pheromones이 발견되는 예들이 종종 존재한다. 예를 들면 *Cladostephus spongiosus*에서 발견된 배우자 유인제인 desmarestene(180)는 *Desmarestia aculeata*와 *D. viridis*에서도 함께 발견되었다. 또한 Australia의 Victoria에 존재하는 5종의 갈조류는 배우자 유인제로 거울상체인 (-)-1R,2R hormosirene과 (+)-1R,2R hormosirene의 혼합물을 사용함이 밝혀 졌다. 각각의 종마다



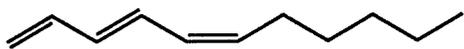
ectocarpene (175)
(*Ectocarpus siliculosus*)



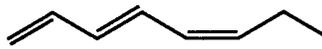
multifidene (176)
(*Cutleria multifida*)



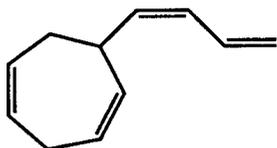
hormosirene (177)
(*Hormosira banksii*)



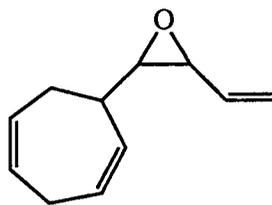
cystophorene (178) (*Cystophora siliquosa*)



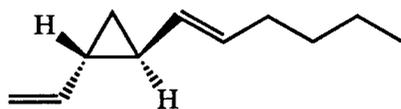
fucoserratene (179) (*Fucus serratus*)



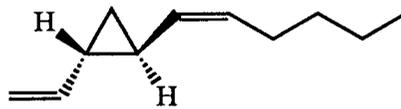
desmarestene (180) (*Desmarestia aculeata*,
D. viridis and *Cladostephus spongiosus*)



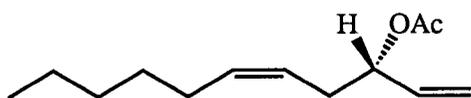
lamoxirene (181) (several spp.
of Laminariales)



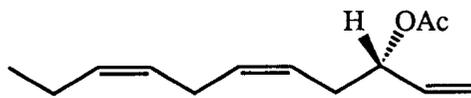
dictyoptere A (182) (*Hormosira banksii* and *Dictyopteris prolifera*)



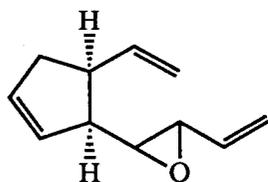
dictyoptere B (183)
(*Dictyopteris divaricata*)



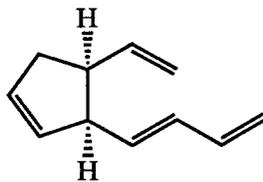
dictyoprolene (184)
(*Dictyopteris prolifera*)



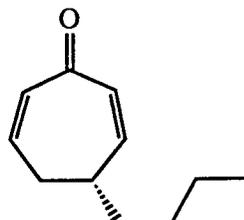
neodictyoprolene (185)
(*Dictyopteris prolifera*)



caudoxirene (186)
(*Perithalia caudata*)



E-viridene (187)
(*Perithalia caudata*)



(188) (*Dictyopteris* sp.)

Fig. 6-3. Metabolites of brown algae (III). Pheromones.

사용하는 이성체들의 혼합성분이 약간씩 차이가 난다. 이러한 결과들에 의해서 여러 가지 갈조류들의 pheromones과 그 관련 화합물들에 대해 작용하는 감각기관(receptor)의 특이성에 대한 좀 더 자세한 생리학적 연구의 필요성이 제기되었다. Laminariales 속에 속하는 여러 종들의 pheromone인 lamoxirene(181)의 구조는 그것의 라세미 혼합물(racemic mixture)을 합성함으로써 결정되었다. *Hormosira banksii*의 알로부터 분리되는 (-)-hormosirene(177)과 (+)-dictyopterene A(182)는 순수한 거울상체(enantiomer)로 합성되었다.

*Dictyopteris prolifera*의 휘발성 성분으로부터 C₁₁ 탄화수소인 dictyopterene A(182)와 dictyopterene B(183) 및 새로운 대사물질인 dictyoprolene(184)과 neodictyoprolene(185)이 분리되었으며 acetate 유도체들인 dictyoprolene과 neodictyoprolene의 구조는 합성에 의해서 확인되었다(Fig 6-3). 이들의 가수분해 산물인 alcohol은 dictyopterene A와 dictyopterene B의 선구물질로 제시될 수 있기 때문에 이들의 분리는 생합성적으로 중요한 의미를 갖는다.

*Perithalia caudata*로부터 추출된 caudoxirene(186)는 새로운 정자 방출 및 유인제이다. 이것의 구조는 GC-mass 분광 구조분석 데이터와 탈산소반응(deoxygenation)에 의하여 E-viridienne(187)을 얻음으로 결정되었으며 합성에 의해서 확인되었다. Butyl-2,6-cyclo-heptadienone(188)은 Hawaii에서 채집된 *Dictyopteris*속에 속하는 종으로부터 발견되는 정유(essential oil)의 소수 구성성분이다. 이 물질은 최근에 합성되었는데 7각형 고리를 도입하기 위한 고리확장 반응을 이용하였다.

갈조류의 대사물질중 가장 빈번히 추출되는 terpenoids는 크게 세 부류 즉 산화된 linear 혹은 monocyclic terpenoids, cyclic sesquiterpenoids 그리고 diterpenoids로 분류된다. 산화된 linear terpenoids는 farnesol이나 geranylgeraniol이 산화작용에 의하여 간단히 변화한 것으로 Fucales목에 속하는 *Cystoseira*와 *Bifurcaria*속에 속하는 종으로부터 주로 분리되었다(Fig 6-4). *Cystoseira crinita*로부터 diterpene의 골격에서 탄소가 떨어져 나간 화합물인 oxycrinol acetate(189)과 linear diterpene인 crinitol(190)이 분리되었다. Crinitol은 9-hydroxygeranyl-

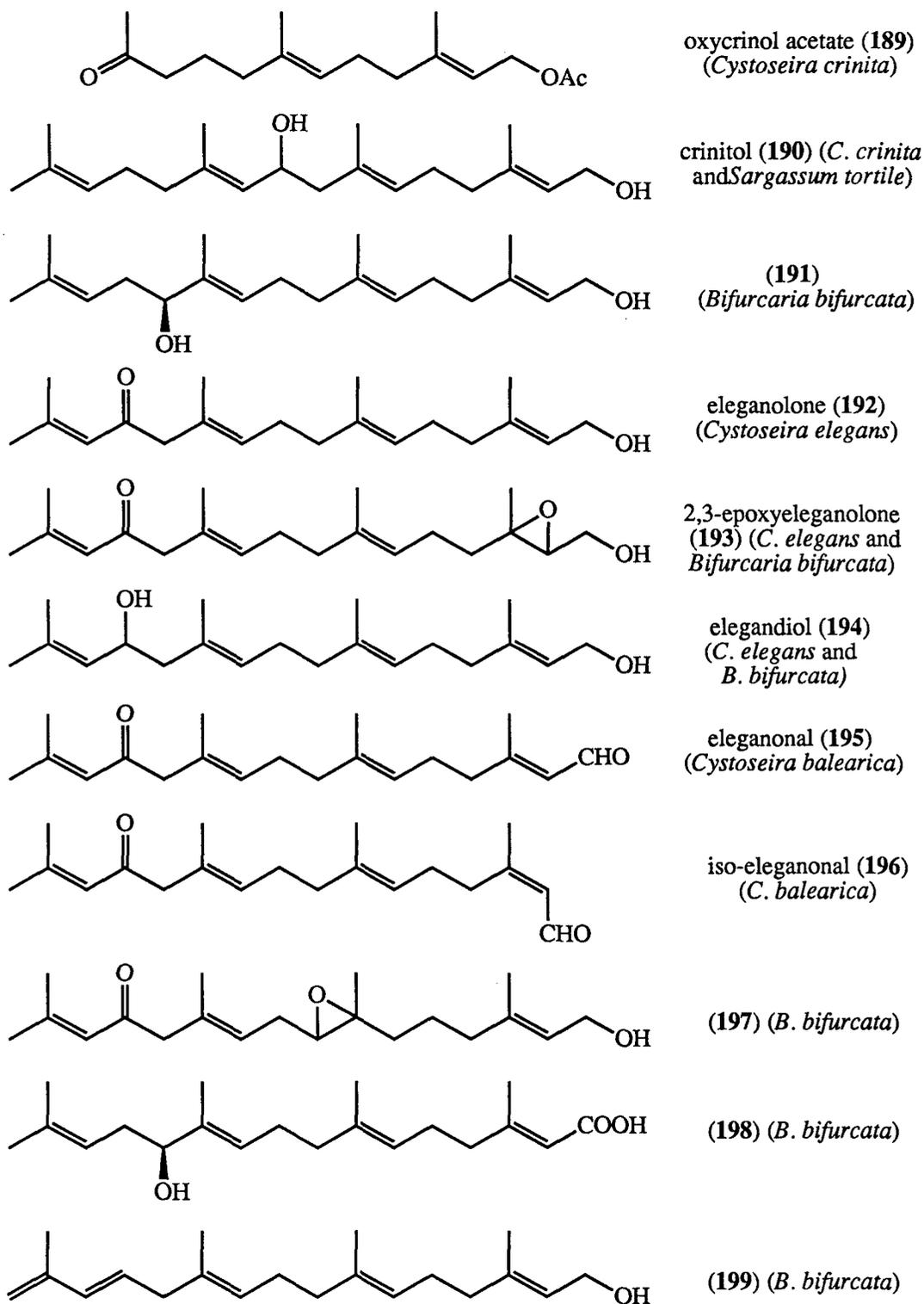
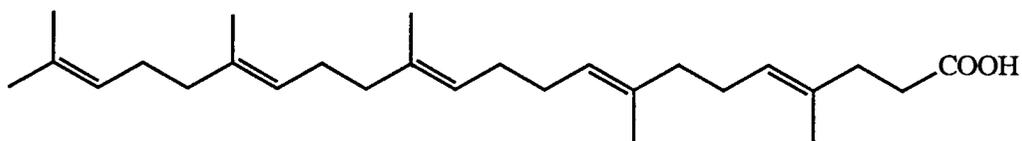
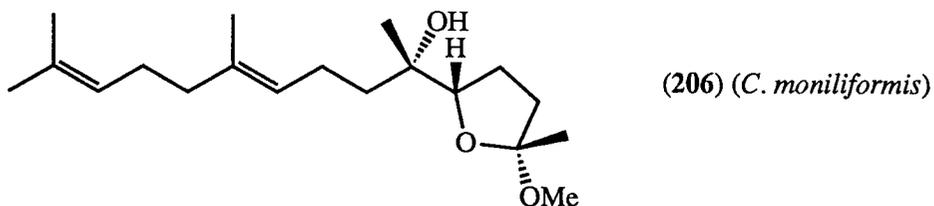
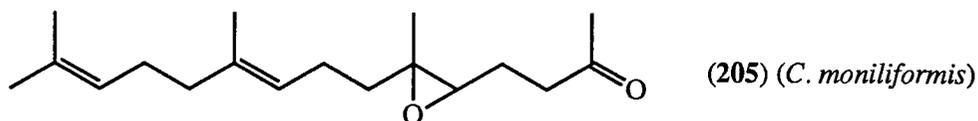
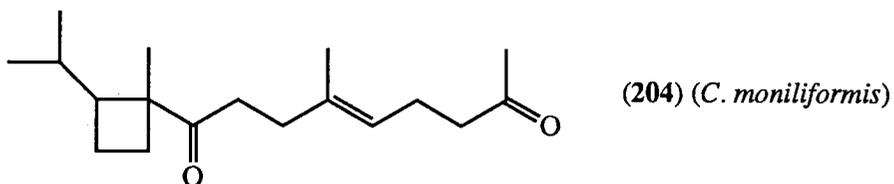
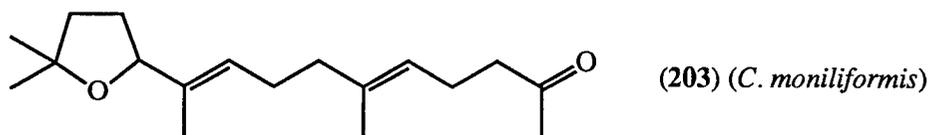
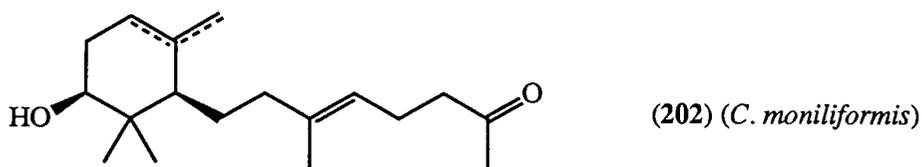
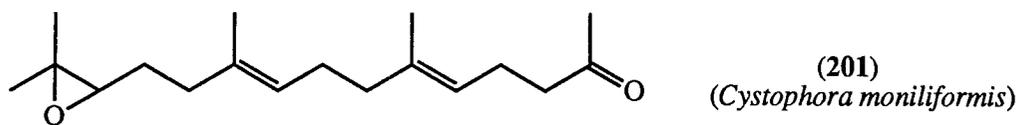
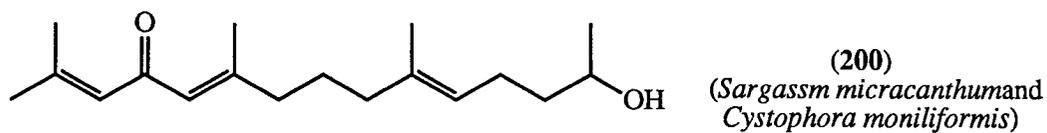


Fig. 6-4. Metabolites of brown algae (IV). Oxidated terpenoids.



turbinaric acid (207) (*Turbinaria ornata*)

Fig. 6-4. continued.

geraniol로서 곤충들의 성장을 억제한다. 또 *Sargassum tortile*로부터도 crinitol이 얻어 졌으며 이것의 절대배열(absolute configuration)은 CD allylic benzoate 방법에 의해서 결정되었다. Morocco의 태평양 연안에서 채집한 *B. bifurcata*의 시료로부터 (12S)-12-Hydroxygeranylgeraniol(191)이 분리되었다. *Cystoseira elegans*으로부터 간단한 13-ketogeranyl geraniol인 eleganolone(192)이 분리되었으며, *C. elegans*와 *Bifurcaria bifurcata*로부터 2,3-epoxyeleganolone(193)과 elegandiol(194)이 추출되었고 *C. balearica*로부터는 eleganonol(195)과 iso-eleganonol(196)이 분리되었다. Epoxy-ketone(197)이 *B. bifurcata*로부터 분리되었다. 또한 최근 두 개의 acyclic diterpenes(198)-(199)이 추가적으로 발견되었다.

*Sargassum micracanthum*과 *Cystophora moniliformis*에서 발견된 farnesylacetone 유도체들(200)-(201)은 분해된 diterpenes으로 여겨 진다(Fig 6-4). 하지만 이 속에 속하는 다른 종들을 고려 해 볼 때 prenylquinones으로부터 유도된 chromenols의 산화에 의해서 분해된 것으로 보인다. *C. moniliformis*로부터 분리된 farnesylacetone 유도체(202)는 산촉매 고리화 반응의 재미 있는 보기이다. 이와 같이 13,14-epoxyfarnesylacetone로부터 monocyclofarnesyl 고리를 가진 유도체가 형성된다. 더 특이한 유도체는 tetrahydrofuran(203)과 cyclobutanone(204) 고리를 가진 것들이다. 최근 *C. moniliformis*의 대사물질을 다시 조사한 결과 전에 분리된 것 뿐만 아니라 두 개의 새로운 terpenoids인 5,6-epoxyfarnesylacetone(205)과 methyl acetal 유도체(206)가 분리되었다. Methyl acetal 유도체는 크로마토라피를 하는 과정에 epoxide의 알코올분해에 의해서 생긴 것으로 믿어 진다. *Turbinaria ornata*로부터 항암효과를 보이는 turbinaric acid(207)가 확인되었으며 이것의 구조는 분광 데이터에 의해서 결정되었고 합성에 의해서 확인되었다. 이 물질은 갈조류의 linear terpenoids 중 유일한 triterpenoid이다.

전기한 linear 혹은 매우 간단한 monocyclic sesquiterpenoids는 Fucales목에 속하는 갈조류에서 많이 발견되나 복잡한 bi- 혹은 tri-cyclic sesquiterpenoids는 Dictyotales목에 속하는 해조에서 주로 발견된다(Fig 6-5). 그러나 갈조류의 천연물에

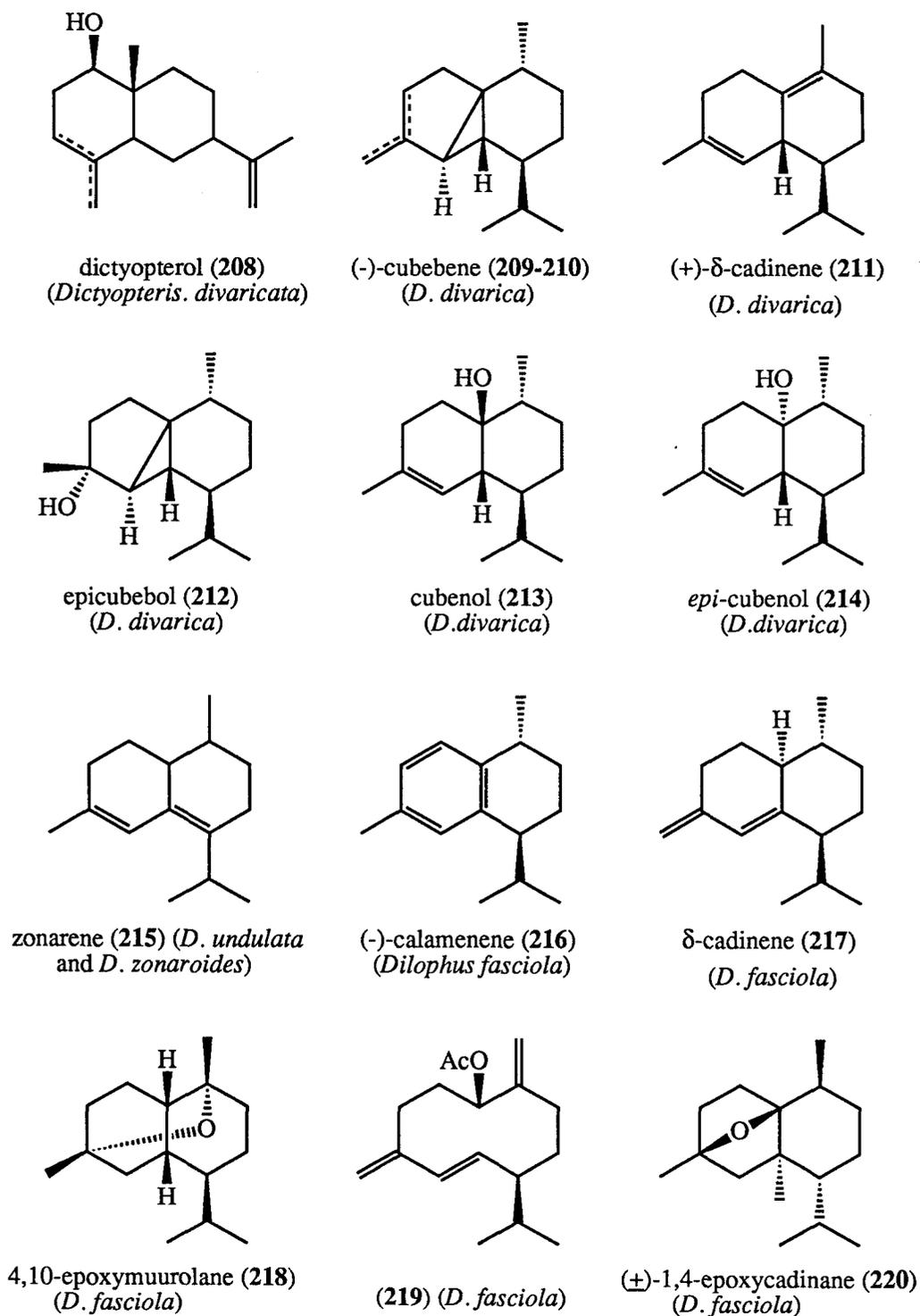


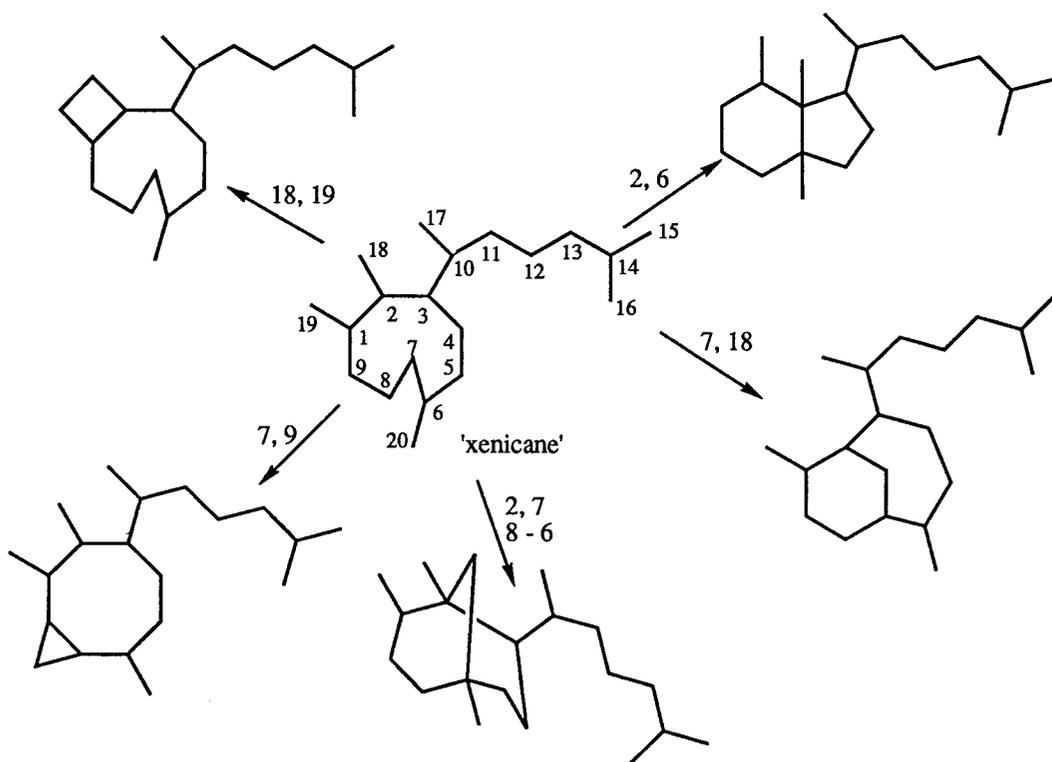
Fig. 6-5. Metabolites of brown algae (V). Cyclic sesquiterpenoids.

서 cyclic sesquiterpenoids는 그 종류의 다양함이나 추출빈도에 있어서 다른 terpenoids에 비하여 소수이다. *Dictyopteris divaricata*로부터 dictyopterol 이성체들의 분리되지 않는 혼합물(208)이 추출되었으며 최근의 연구에서는 (-)- α -cubebene(209), (-)- β -cubebene(210), (+)- δ -cadinene(211), epicubebol(212), cubenol(213) 및 epicubenol(214)이 분리되었다. *D. undulata*과 *D. zonarioides*로부터는 zonarene(215)이 추출되었다. (-)-Zonarene은 (-)-piperitone과 1위치가 치환된 cyclobutene의 광첨가반응에 의해서 합성되었다. β -Dictyopterol(208) 역시 합성되었으며 분리된 대사물질과 물리화학적 데이터가 동일했다.

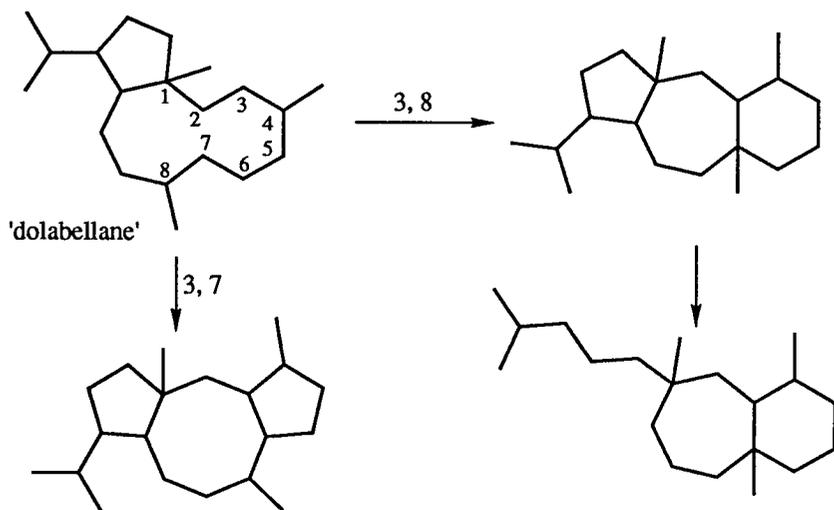
*Dilophus fasciola*로부터 (-)-calamenene(216), δ -cadinene(217), cubenol(213), 4,10-epoxy-muurolane(218)이 발견되었으며 그 후에 cadalene 유도체들의 선구물질로 생각되는 (6E)-(2S,8R)-germacral(11),5(12),6-trien-2-ol acetate(219)이 추가적으로 발견되었다. 최근에 *D. fasciola*로부터 (\pm)-1,4-epoxycadinane(220)이 분리되었는데 핵심반응으로 분자내 Diels-Alder 반응을 이용하여 이것을 합성하였다.

Diterpenoids는 Dictyotale목에 속하는 갈조류에서 주로 발견되는데 특히 Dictyotaceae과에 속하는 갈조류와 그것을 먹는 sea hare로부터 많은 diterpene들이 얻어 졌다. Diterpenoids는 탄소 골격이 매우 다양하여 이들의 구조에 대한 연구는 유기화학과 분광학의 발전에 기여한 바가 크다. 이들은 유기화학적 자리옮김 방식 (rearrangement mode)에 따라 xenicane류, dolabellane류 및 extended sesquiterpene류로 분류된다(Fig 6-6).

9각형 고리를 가진 xenicane 대사물질들은 soft coral인 *Xenica elongata*에서 최초로 발견되었으며 갈조류에서는 *Dictyota*와 *Dilophus*속에 속하는 종으로부터 주로 얻어진다(Fig 6-7). 최초의 갈조류 xenicane인 dictyotadial(221)은 *Dictyota crenulata*와 *D. flabellata*로부터 추출되었고 그 구조는 X선 결정구조 분석으로 규명이 되었다. *Dictyota dichotoma*와 *Dilophus okamurai*로부터 hydroxyacetyldictyolal(222)이 분리되었으며 acetyldictyolal(223)과 isodictyohemiacetal(224) 역시 *D. dichotoma*로부터 얻어 졌다. Hydroxyacetyldictyolal의 절대배열은 Mosher의 방법에 의해서 결정되었

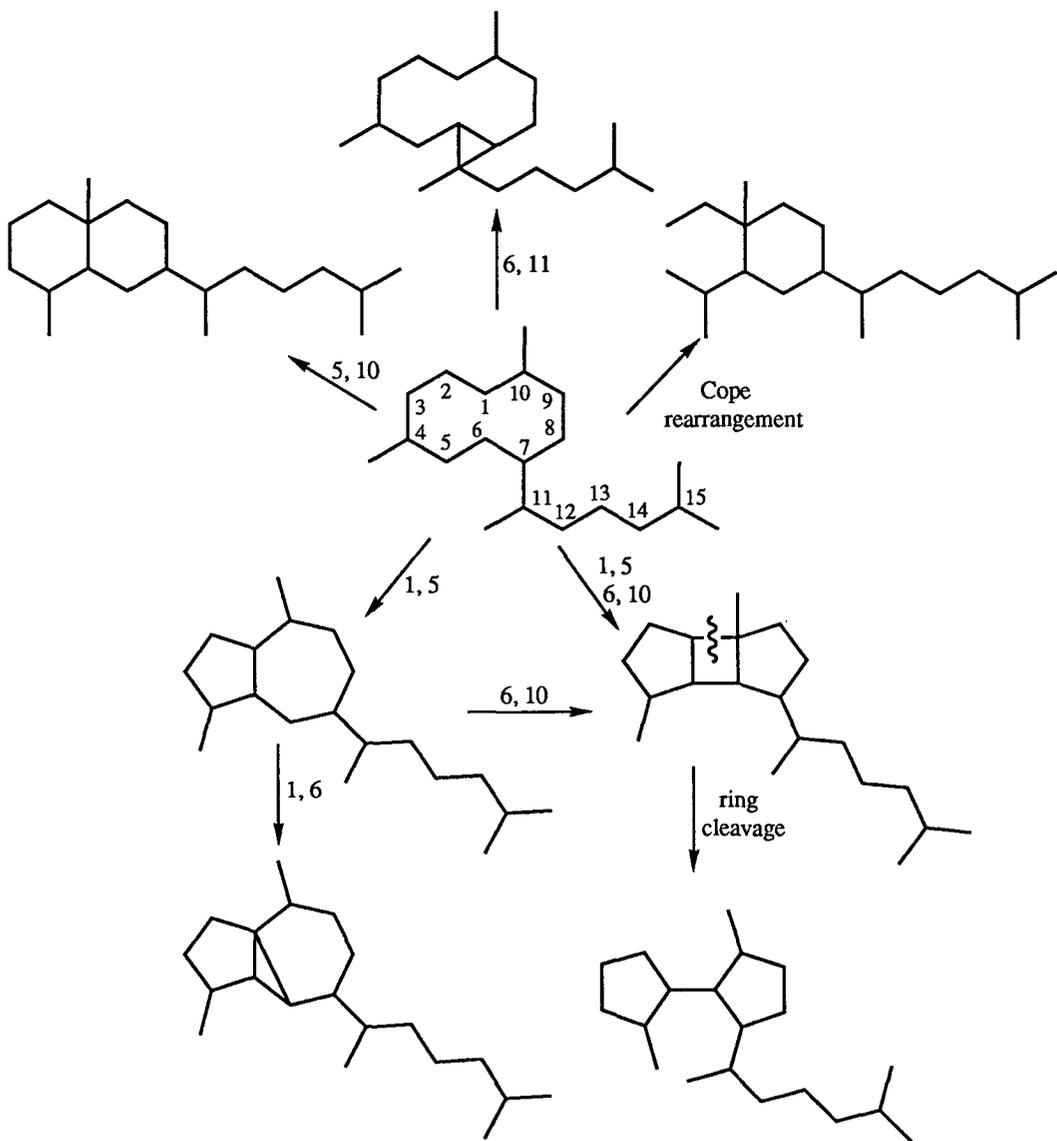


Scheme 1 The 'xenicane' group of diterpenoids from brown algae.



Scheme 2 The 'dolabellane' group of diterpenoids.

Fig. 6-6. Carbon skeletal groups of diterpenoids isolated from brown algae.



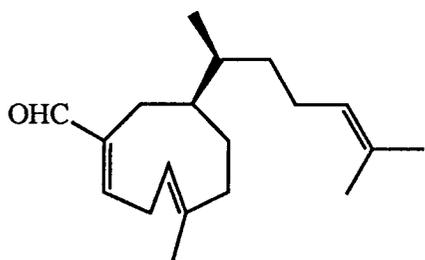
Scheme 3 'Extended sesquiterpene' group of diterpenoids.

Fig. 6-6. continued.

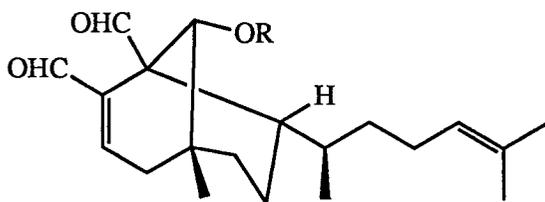
다. Isodictyohemiacetal은 *D. prolificans*로부터 추출된 (1E,6E)-19-hydroxyxenica-1(9),6,13-trien-18-al hemiacetal과 동일한 화합물로 추측된다. 최근 Okinawa에서 채집한 *D. dichotoma*로부터 항종양효과를 보이고 norxenicane 유도체인 nordictyolide (225)가 얻어졌다. 이 물질의 형태(conformation)는 2D-NOESY의 해석에 의해서 결정되었다. *D. prolificans*로부터 추출된 다른 대사물질들로 주대사물질인 한 쌍의 dilactones(226)-(227)와 또 다른 한 쌍의 lactoneacetylacetals(228)-(229)가 있다. 각 쌍은 탄소 17위치에 carboxyl기를 가지고 있으며 곁사슬(side chain)에 존재하는 이중결합의 위치에서만 구조적인 차이가 난다. Furan 유도체인 dictyofurans T(230)와 C(231)가 *D. dichotoma*로부터 추출되었다. *Pachydictyon coriaceum*으로부터 neodictyolactone(232), 18-acetoxdictyolactone(233), isodictyoacetal(234) 및 pachyaldehyde(235)가 추출되었다. Pachyaldehyde를 제외한 다른 것들은 친숙한 xenicane 골격을 가지고 있으나 pachyaldehyde만은 dictyodial의 카르보닐기가 이탈된 norditerpene이다.

Xenicane 구조의 고리화 반응이 일어나게 되면 대단히 특이한 여러 가지 diterpenes이 생성된다. 탄소 2와 6사이에 고리화 반응이 일어나면 2,6-cyclo-xenicane 골격이 형성되고 탄소 2와 7사이에 고리화 반응이 일어나면 7-8 결합이 탄소 6으로 이동하여 두고리 화합물(bicyclic compound)인 dichotomane 골격이 형성된다 (Fig 6-6). Australia에서 채집한 *Dictyota dichotoma*의 시료로부터 알려진 다른 성분들과 함께 7-hydroxy-2,6-cyclo-xenica-9,13-diene-18,19-dial(236)과 대응하는 acetate(237) 및 (9R)-9-hydroxydichotoma-2,14-diene-19,20-dial(238)과 대응하는 acetate(239)가 분리되었다(Fig 6-7). 이들은 단 하나의 종으로부터 얻어지는 대사물질들로서는 좀 특이한 형태의 혼합물들이기 때문에 다른 화학물질들을 구성성분으로 가진 또 다른 *D. dichotoma*가 섞여 있을 가능성이 있다.

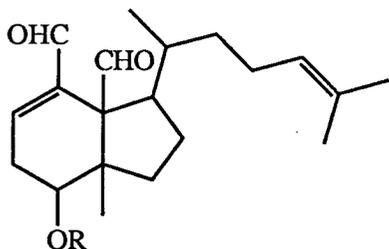
Dictyotodial의 탄소 7번과 18번 사이의 새로운 결합에 의하여 생합성된 것으로 추측되는 bicyclic 물질들이 *Pachydictyon coriaceum*, *Dilophus okumurai* 및 *Dictyota crenulata*로부터 추출되었다. Sanadaol(240)과 acetylsanadaol(241)은 *Pachydictyon*



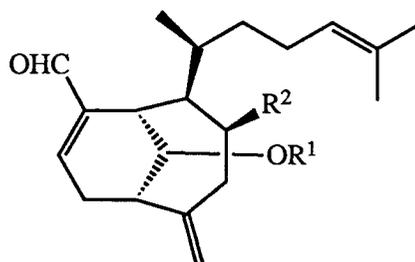
pachyaldehyde (235) (*P. coriaceum*)



(238, R = H) and (239, R = Ac) (*D. dichotoma*)



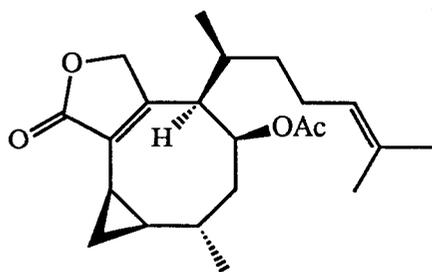
(236, R = H) and (237, R = Ac)
(*D. dichotoma*)



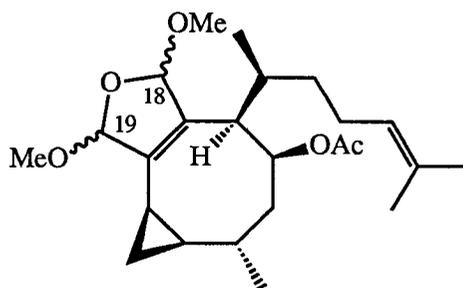
sanadaol (240, R¹ = R² = H, *Pachydictyon coriaceum*
and *Dictyota crenulata*)

acetylsanadaol (241, R¹ = Ac, R² = H, *P. coriaceum*)

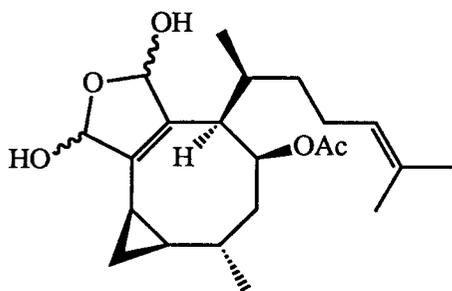
fukurinal (242, R¹ = R² = Ac, *Dilophus okamurai*)



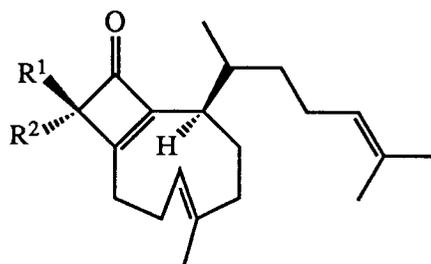
acetoxycrenulide (243) (*D. crenulata*)



crenulaacetals A - D (244 - 247)
(epimers at 18 and 19, *Dictyota* spp.)



crenuladial (248) (*Dilophus ligatus*)



acetylcoriacenone (249, R¹ = OAc, R² = H)
isoacetylcoriacenone (250, R¹ = H, R² = OAc)
(*D. dichotoma*)

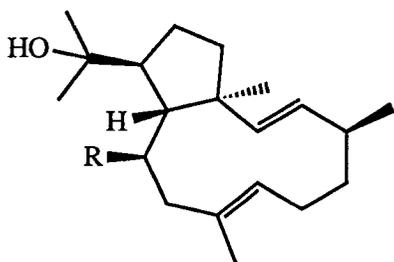
Fig. 6-7. continued.

*coriaceum*에서 발견되는 부대사물질(minor product)이다. 또한 최근 *Dictyota crenulata*로부터 sanadaol이 대사물질로 분리되었다. Fukurinal(242)은 *D. okamurai*로부터 극소량 추출되었다. Sanadaol의 구조는 전합성(total synthesis)에 의해서 확인되었다. Sanadaol 이성체들의 절대배열(absolute configuration)은 (+)-와 (-)-sanadaol을 각각 합성함으로써 결정되었다.

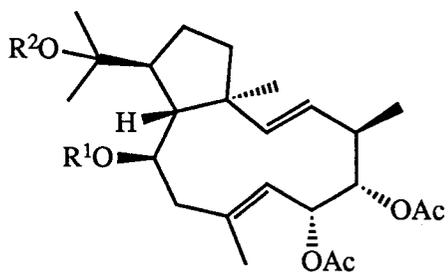
Cyclopropane 고리를 가진 화합물들이 갈조류와 sea hare로부터 분리되었다. 처음에 acetoxycrenulatin으로 알려진 acetoxycrenulide(243)는 *D. crenulata*의 대사물질이다. Dictyotaceae과에 속하는 종으로부터 4 개의 새로운 crenulides(244)-(247)가 부대사물질들로 분리되었다. *Dictyota dichotoma*에서 얻어진 crenulacetal A(244)와 *D. spinulosa*로부터 얻어진 crenulacetal B(245)는 탄소 19위치의 epimer들이다. Crenulacetal B의 절대배열은 최근 Mosher의 방법에 의해서 결정되었다. Crenulacetal C(246)와 D(247)는 Dictyotaceae과에 속하는 확인되지 않은 종으로부터 얻어졌다. 이 부대사물질들은 알려진 많은 대사물질들과 함께 발견되기 때문에 대응하는 18,19-dialdehyde에 methanol같은 추출용매가 첨가되어 만들어진 인공물일 가능성이 높다. *Dilophus ligatus*로부터 얻어진 항미생물제인 crenuladial(248)은 bis-hemiacetals의 혼합물이다.

*Pachydictyon coriaceum*의 대사물질인 acetylcoriacenone(249)과 isoacetylcoriacenone(250)은 9각형 탄소고리에 cyclobutenone 고리가 접합되어 있는데, acetylcoriacenone(249)과 dictyotadial(221)의 구조를 비교해 보면 4각형 고리가 생기기 위해서는 탄소 18과 19사이에 고리화 반응이 일어나야 한다는 것을 알 수 있다.

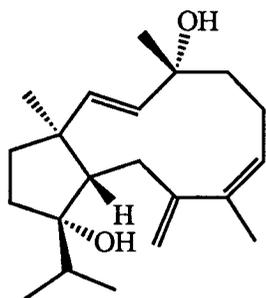
Dolabellanes은 sea hare인 *Dolabella californica*에서 처음으로 발견된 대사물질이다. Sea hares는 해조류 대사물질들을 저장하는 것으로 알려져 있기 때문에 유사한 대사물질들이 갈조류인 *Dictyota dichotoma*와 *Glossophora galapagensis*로부터 분리되는 것은 놀라운 일이 아니다. *D. dichotoma*와 *G. galapagensis*는 대사물질인 (251)-(253)를 함유하고 있다(Fig 6-8). North Adriatic Sea에서 채집한 *Dilophus fasciola*의 시료로부터 어류독성과 식물독성을 갖는 diacetate(254), triacetate(255)



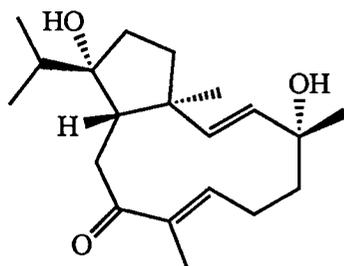
(251, R = H), (252, R = OH), and
(253, R = OAc) (*Dictyota dichotoma*
and *Glossophora galapagensis*)



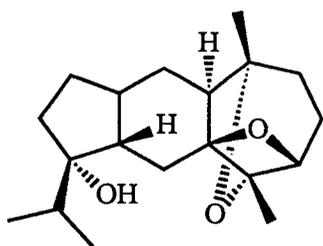
(254-256, R¹ and R² are H or Ac)
(*Dilophus fasciola*)



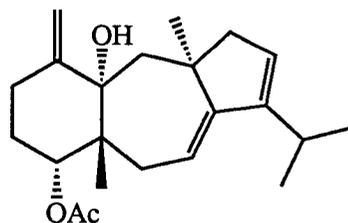
(257) (*D. dichotoma*)



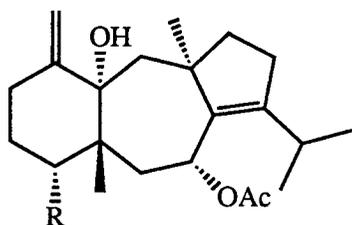
(258) (*D. dichotoma*)



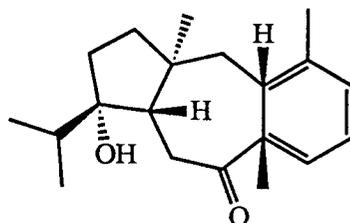
dictyoxetane (259) (*D. dichotoma*)



(260) (*D. divarica* and *D. linearis*)

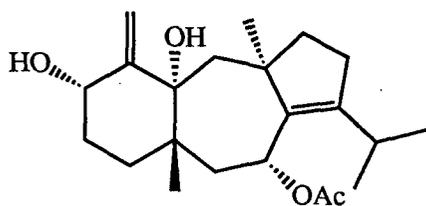


(261, R = H), (262, R = OH), and
(263, R = OAc) (*D. divarica*)

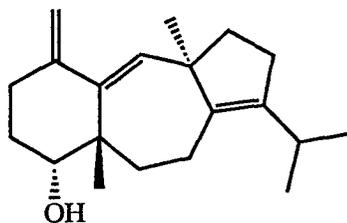


(264) (*D. dichotoma*)

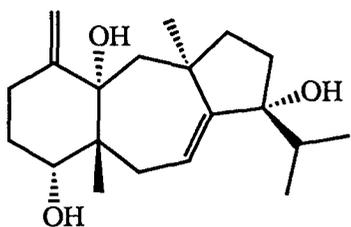
Fig. 6-8. Metabolites of brown algae (VII). Diterpenoids of the dolabellane group.



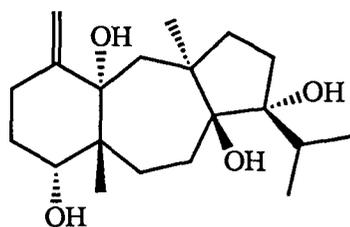
isoamijiol (265) (*D. linearis*)



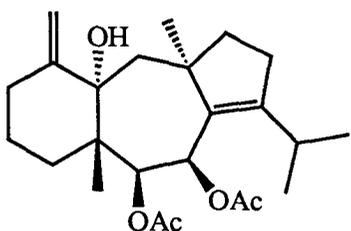
amijitrienol (266) (*D. linearis*)



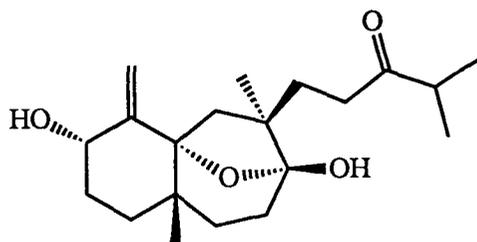
(267) (*D. cervicornis*)



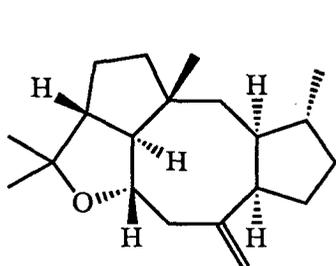
(268) (*D. cervicornis*)



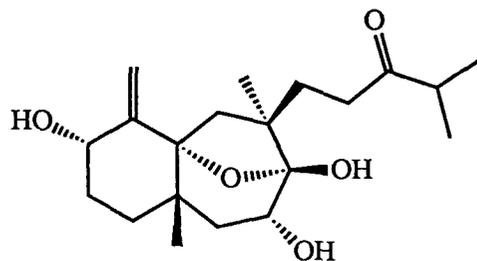
(269) (*D. furcellata*)



linearol (270) (*D. linearis*)



epoxydictymene (271) (*D. dichotoma*)



cervicol (272) (*D. cervicornis*)

Fig. 6-8. continued.

및 tetraacetate(256)가 분리되었다. India에서 채집한 *Dictyota dichotoma*의 시료에서 dolabellane 유도체들인 (257)-(258)과 특이한 3중고리 화합물인 dictyoxetane (259)이 추출되었다. Dolabellane 유도체들은 분광 데이터와 X선 결정구조분석에 의해서 구조가 결정되었으며 dictyoxetane의 구조 역시 X선 결정구조분석에 의하여 밝혀졌다.

Dolabellane 골격에서 고리화 반응이 더 진행 되면 dolastane 골격이 형성된다 (Fig 6-6). *Dictyota divarica*로부터 4 개의 dolastanes 유도체들인 (260)-(263)이 분리되었다(Fig 6-8). 이들의 구조는 분광 데이터와 화학적 상호전환(chemical interconversion)에 의하여 결정되었다. 또한 *D. linearis*도 (260)을 포함하고 있음이 밝혀졌다. India에서 채집한 *D. dichotoma*의 시료에서 새로운 dolastane 유도체인 (264)가 분리되었으며 그 구조는 분광 데이터의 분석에 의하여 밝혀졌다. *D. linearis*로부터 isoamijiol(265)과 amijitrienol(266)이 얻어졌다. Isoamijiol의 구조는 분광 데이터에 의해서 밝혀졌으며 절대화학적 구조는 CD allylic benzoate 방법에 의하여 결정되었다. 천연물의 광학 이성체인 (+)-isoamijiol은 (+)-limonene으로부터 합성되었다. Amijitrienol의 구조는 분광 데이터와 화학적 상호전환에 의해서 결정되었으며 합성에 의해서 확인되었다. Brazil에서 채집한 *D. cervicornis*의 시료에서 dolastane 유도체인 (267)과 (268)가 분리되었다. 서부 Australia의 해조류인 *Dictyota furcellata*로부터 dolastane 유도체인 (269)가 얻어졌고 그 구조는 X선 결정구조분석에 의해서 결정되었다.

*Dictyota linearis*로부터 linearol(270)이 얻어졌으며 이것은 화학반응에 의하여 isoamijiol로 변할 수 있다. *Dictyota cervicornis*로부터 새로운 secodolastane인 cervicol(272)이 얻어졌다. Cervicol의 구조는 cervicol acetate의 분광 데이터와 isolinearol acetate의 것을 비교함으로써 결정되었다.

*D. dichotoma*로부터 새로운 4중고리 diterpene인 epoxydictymene(271)이 분리되었다. 이 물질은 dolabellane 유도체로부터 생합성된 것으로 추측된다.

Extended-sesquiterpene은 겐사슬에 isoprene unit를 가진 sesquiterpene 고리

체계이다. 이 골격을 가진 대사물질들은 10각형 고리를 가지고 있다. 10각형 고리를 가진 diterpenes은 그 숫자는 많지 않으나 생합성 과정에서 더 복잡한 고리들을 만드는 중간체로서 매우 중요한 위치를 차지하고 있다(Fig 6-9). *Dilophus ligatus*로부터 분리된 dilophol(273)과 *Dictyota masonii*에서 발견되는 hydroxydilophol(274)은 이러한 계통의 화합물들이다. 또 일본에서 채집한 *Dictyota dichotoma*의 시료에서 dilophol(273)과 3-acetoxyacetyldilophol(275)이 얻어 졌다. Dilophol의 구조는 분광 데이터와 화학반응 결과에 의해서 결정되었으며 이것의 절대배열은 p-bromobenzoate 유도체로부터 밝혀졌다. Canary 군도에서 채집한 *D. dichotoma*의 시료에서 부대사물질로 pachytriol(276)이 얻어 졌다. 이것의 구조는 분광 데이터에 의해서 결정되었고, 이전에 *Pachydictyon coriaceum*으로부터 분리된 pachytriol monoacetate (277)를 acetylation 시켜서 만든 triacetate와 여기서 분리된 물질을 acetylation 시켜 만든 물질이 동일하다는 사실에 의해서 확인되었다.

Xenicane류와 dolabellane류의 대사물질과 마찬가지로 extended sesquiterpene류의 천연물도 매우 다양한 고리화 반응을 보여 준다(Fig 6-6). *Dilophus acutiloba*로부터 dictyolene(278)이 얻어 졌다(Fig 6-9). 이것은 cyclodecatriene의 Cope 자리옮김 반응에 의하여 생성되는 것으로 여겨지며 그 구조는 분광 데이터와 화학반응 결과에 의해서 결정되었다. *D. acutiloba*로부터 dictyoxepin(279)이 분리되었다. 이것은 cyclotriene epoxide의 Cope 자리옮김 반응에 의하여 생성되는 것으로 여겨지며 그 구조는 X선 결정구조분석에 의하여 결정되었다.

*Dilophus prolificans*으로부터 4 개의 대사물질 즉 epoxydilophone(280), dilophone(281), acetoxydilophone(282)들이 발견되었다. 이들의 구조는 cyclopropane 고리가 sesquiterpene bicyclogermacrene의 방식으로 10각형 고리에 연결되어 있는 모양이다. Epoxydilophone을 염기로 처리하면 dilopholone으로 바뀐다.

*Pachydictyon coriaceum*에서 처음 분리된 pachydictyol A(283)는 sea hare인 *Aplysia vaccaria*에서도 얻어 졌다. Dilophol(273)의 10각형 고리를 가로 질러 고리화 반응이 일어 나면 pachydictyol A가 생성된다. Pachydictyol A의 구조는 X선 결정구조

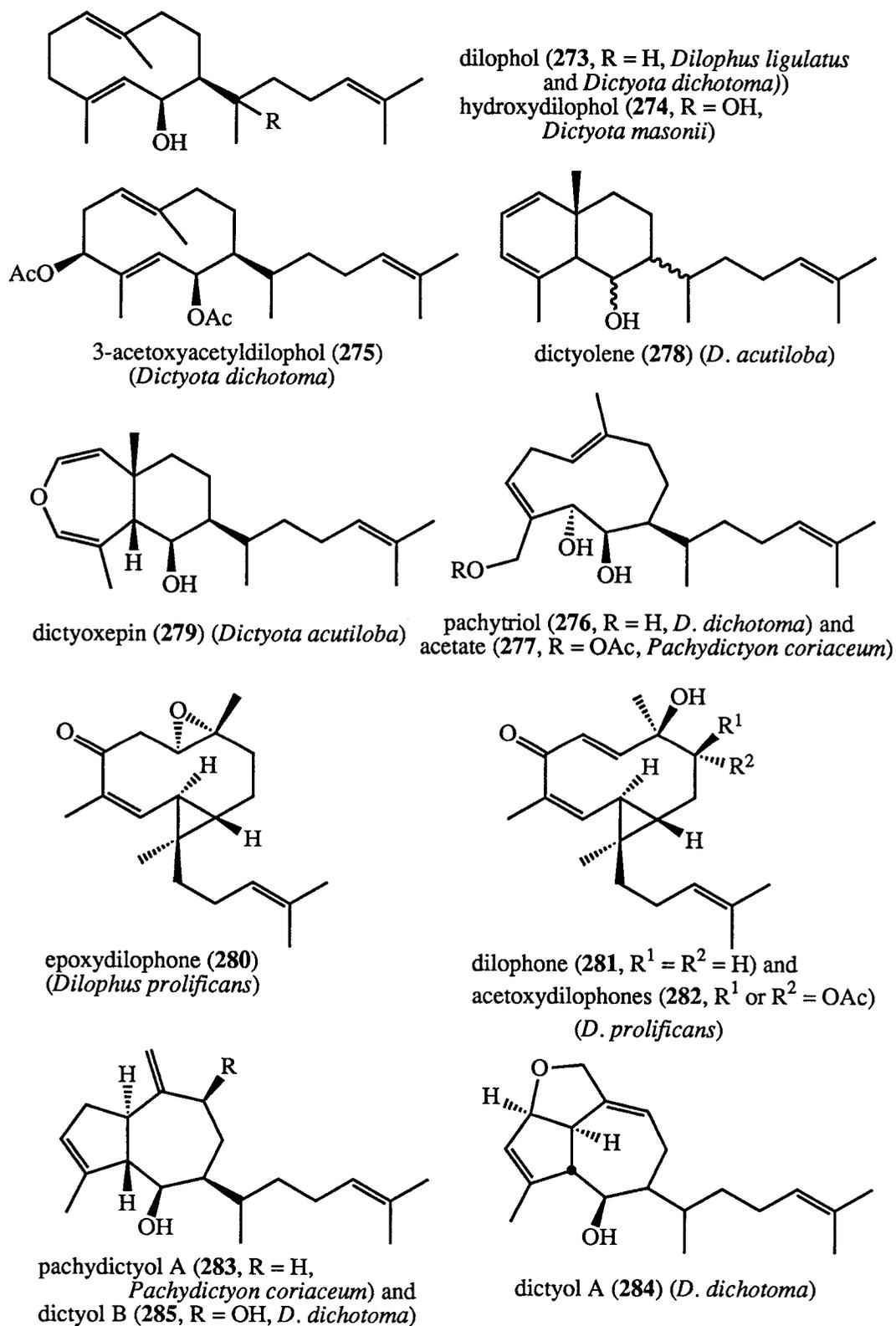
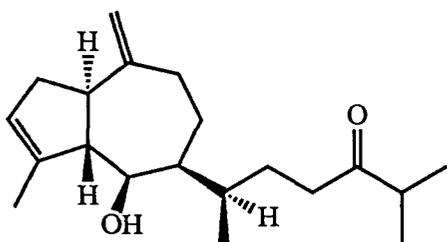
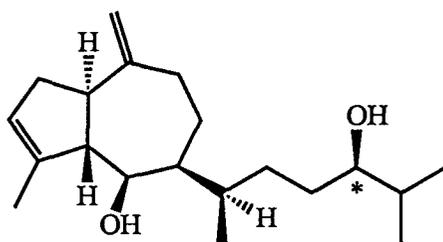


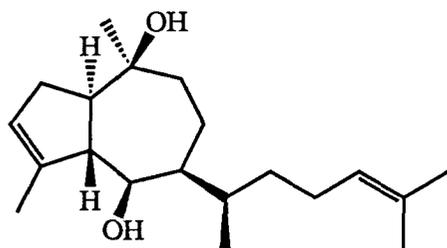
Fig. 6-9. Metabolites of brown algae (VIII). Diterpenoids of the extended sesquiterpene group.



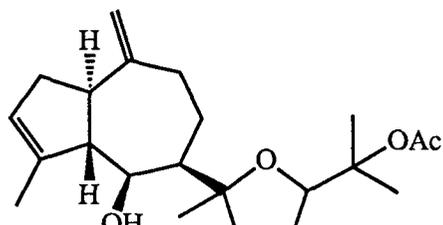
dictyolone (286) (*D. dichotoma*)



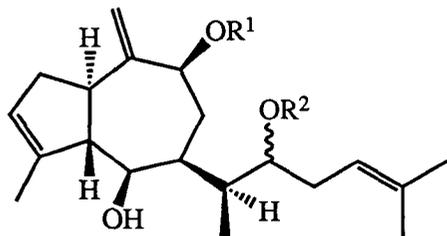
dictyotriol (287) and isodictyotriol (288)
(*D. dichotoma*)



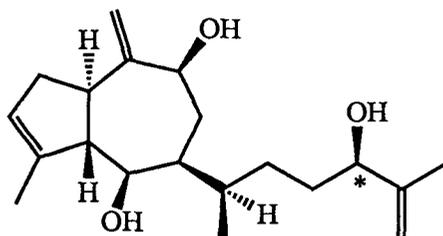
dictyol C (289) (*Dilophus ligulatus*)



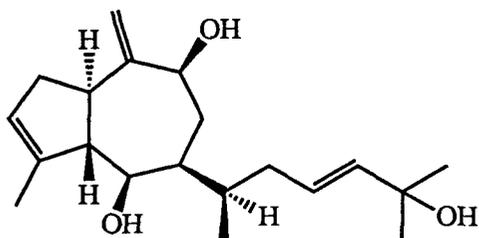
dictyol H (290) (*Dictyota dentata*)



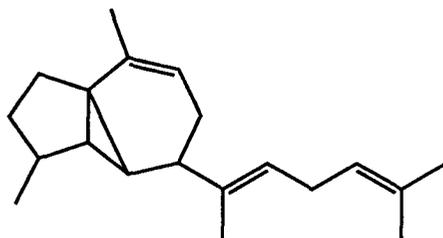
dictyotriol A (291, $R^1 = R^2 = H$), monoacetate
(292, $R^1 = H, R^2 = Ac$, *Glossophora kuntii*) and
diacetate (293, $R^1 = R^2 = Ac$, *Dictyota binghamiae*)



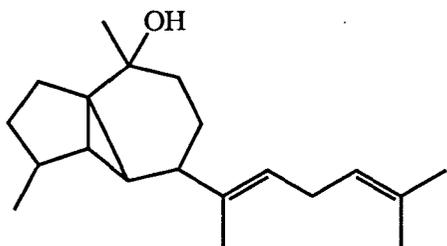
dictyotriols C (294) and D (295,
epimer) (*Dictyota* sp.)



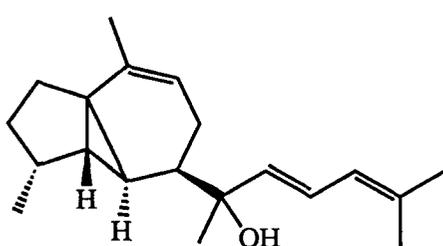
dictyotriol E (296) (*Dictyota* sp.)



(297) (*D. maginatus*)



(298) (*D. maginatus*)



(299) (*Dilophus okamurai*)

분석에 의해서 결정되었다. 이와 유사한 대사물질들이 *Pachydictyon*, *Dichotoma* 및 *Dilophus*속에서 속하는 종으로부터 분리된다. *Dictyota dichotoma*로부터 dictyol A(284)와 B(285)가 분리되었다. Dictyol A와 B의 구조는 분광 데이터를 분석하고 그들을 pachydictyol로 변형시킴으로써 결정되었다. 최근에 일본에서 채집한 *D. dichotoma*의 시료에서 pachydictyol A와 함께 dictyolone(286)과 dictyotriol(287)이 분리되었다. 또한 다른 *D. dichotoma*의 시료로부터 isodictyotriol(288)이 분리되었으며 이것의 구조는 X선 결정구조분석에 의하여 밝혀 졌다. Barbados에서 채집한 *Dictyota dentata*의 시료로부터 pachydictyol A(283) 및 dictyol C(289)와 함께 dictyol H(290)가 분리되었다. 아직까지 dictyol H의 tetrahydrofuran 고리의 입체화학적 구조는 밝혀 지지 않았다.

Chile에서 채집한 *Glossophora kuntii*의 시료로부터 dictyotriol A(291)와 dictyotriol A monoacetate(292)가 분리되었다. 이것들의 구조는 분광 데이터에 의하여 밝혀 졌고 이들과 *Dictyota binghamiae*로부터 얻어진 dictyotriol A diacetate(293)와의 상호변환에 의해서도 확인되었다. Canary 군도에서 채집한 *Dictyota*속에서 속하는 종으로부터 3 개의 새로운 hydroazulenoid diterpenes인 dictyotriols C(294), D(295) 및 E(296)가 얻어 졌다. 이들의 절대배열은 CD allylic benzoate 방법에 의하여 결정되었으며 X선 결정구조분석에 의하여 결정된 pachydictyol A(283)와는 정반대인 것으로 확인되었다. *D. marginatus*로부터 분리된 3중고리 화합물들인 3 개의 대사물질은 (297)의 이성체들과 (298)이다. *Dilophus okamurai*로부터 분리된 위와 유사한 3중고리 화합물(299)은 어린 abalone에 의한 포식을 억제하는 효과를 발휘한다. Brittany 해안에서 채집한 *Dictyota*속에서 속하고 부유성인 어떤 종으로부터 dictyol 골격에서 고리화 반응이 더 진행된 대사물질인 dictyotetraene(300)이 얻어 졌다. Dictyotetraene의 구조는 분광 데이터, 특히 ¹H NMR 데이터에 의해서 결정되었다.

Spatane기를 가진 diterpenes은 *Spatoglossum schmittii*, *Stoecho spermum marginatum* 및 *Dilophus marginatum*에서 발견된다. Bourbonene의 골격과 유사한 spatane 구조는 cis-fused pachydictyol 골격에서 고리화 반응이 더 진행되어 형성된

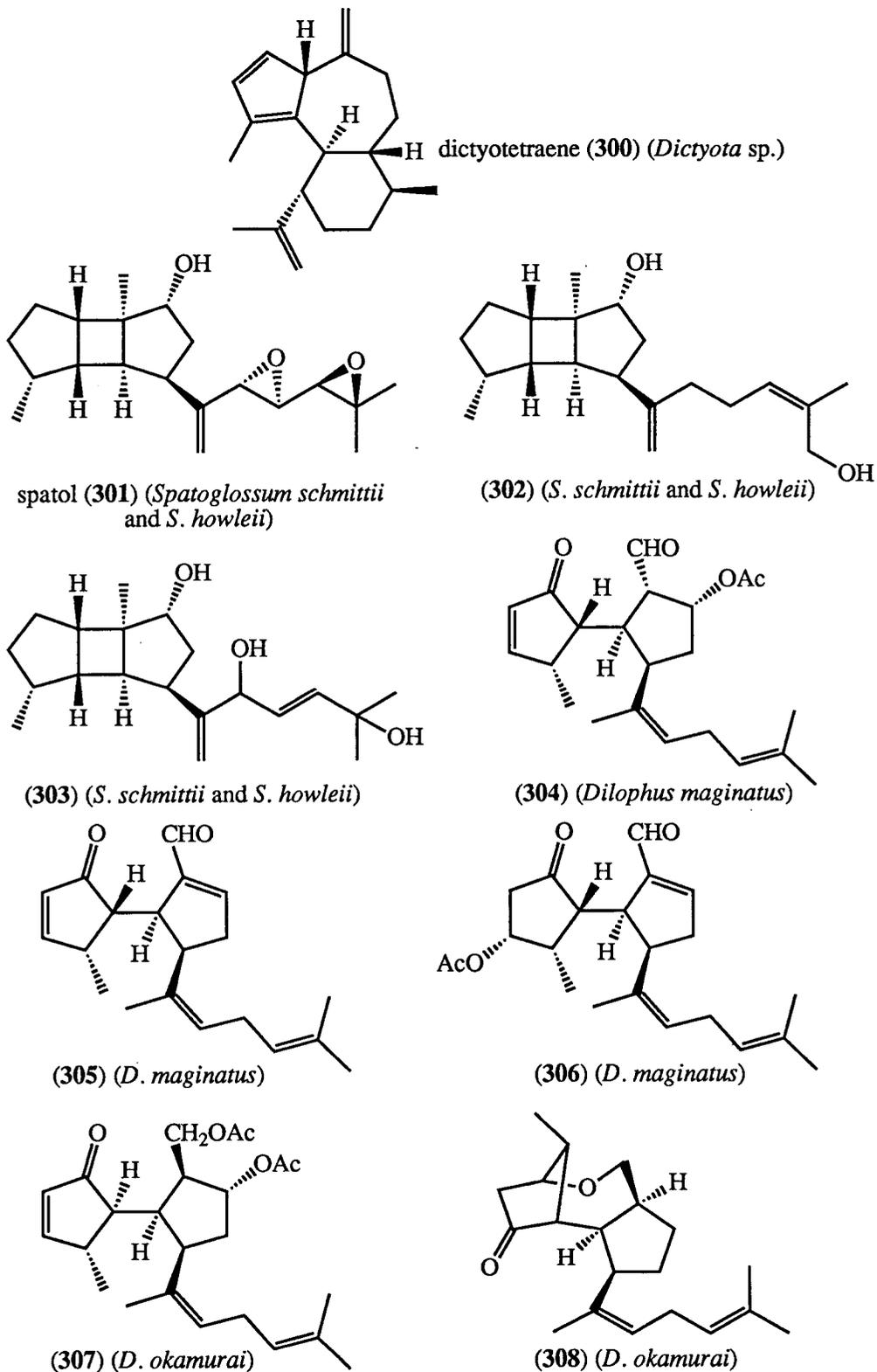


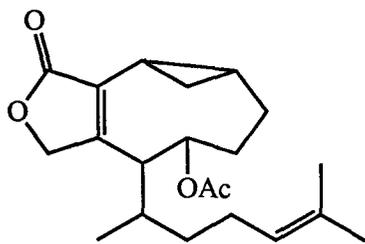
Fig. 6-9. continued.

것으로 여겨 진다(Fig 6-6). *S. schmittii*로부터 분리된 강력한 세포분열 억제제인 spatol(301)은 이런 계통의 화합물들중에 처음으로 알려 진 것이다. Spatol의 구조와 절대배열은 X선 결정구조분석에 의하여 결정되었다. Spatol의 강력한 항암작용은 결사슬에 존재하는 1,3-diepoxy구조와 관련이 있는 것으로 믿어 진다. (+)-Spatol에 대한 전합성이 보고되었으며 spatol에 존재하는 bis-epoxide 구조는 대응하는 trans-2,3-epoxy-1,4-diol로부터 합성할 수 있다. *Spatoglossum schmittii*와 *S. howleii*는 diol(302) 및 triol 유도체(303)를 포함하고 있다.

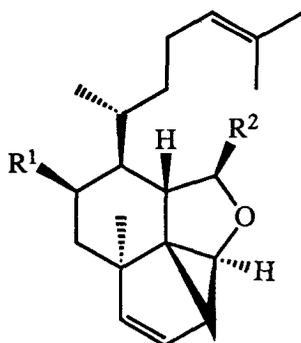
Retro-aldol 반응에 의해서 spatane 유도체의 cyclobutane 고리가 열리면 secospatane 골격이 형성된다(Fig 6-6). *Dilophus marginatus*로부터 secospatane 구조를 가진 유도체들인 (304)-(306)이 분리되었다. 이들의 구조는 부분적으로 생합성적 반응경로를 감안하여 결정되었으며 입체화학적인 구조는 Gibbons의 방법을 이용하여 결합상수(coupling constant) 분석에 의하여 결정되었다. *D. okamurai*로부터 분리된 두 개의 새로운 secospatane 유도체들인 (307)와 (308)은 전복인 *Haliotis discushannai*에 대한 포획억제 작용을 보인다. 이들의 구조는 분광 데이터에 의해서 밝혀 졌으며 절대배열은 Mosher의 방법에 의하여 결정되었다.

갈조류로부터 얻어지는 diterpene들이 대부분 전기한 세 개의 그룹에 속하나 화학분류학적으로 상당히 혹은 완전히 벗어난 diterpene들이 소수 발견되었다(Fig 6-10). *Dictyota crenulata*로부터 분리된 acetoxycrenulatin(309)과 *Dictyota dichotoma*로부터 낮은 수율로 분리된 tricyclodictyofurans A(310), B(311) 및 C(312)는 매우 독특한 구조를 가지고 있으나 생합성적 기원으로 볼 때 xenicane류의 물질이 변환된 것으로 유추된다. Acetoxycrenulatin의 구조는 분광 데이터와 화학반응에 의해서 결정되었으며 *D. dichotoma* 대사물질들의 구조는 분광학적 자료를 근거로 제안되었고 절대배열은 dilophol(273)과 비교해서 제시되었다.

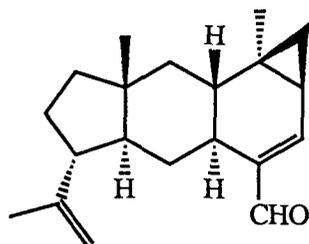
엄밀하게는 dolabellane류에 속하지만 매우 독특한 구조를 가진 물질들이 분리되었다. *Dilophus fasciola*로부터 분리된 특이한 4중고리 화합물인 fasciola-7,18-dien-17-ol(313)이 분리되었다. 이 물질의 구조는 NOE와 ¹H NMR 분광 데이터에 의해서 밝혀



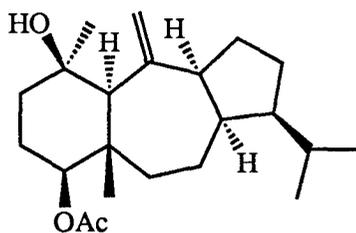
acetoxycrenulatin (309)
(*Dictyota crenulata*)



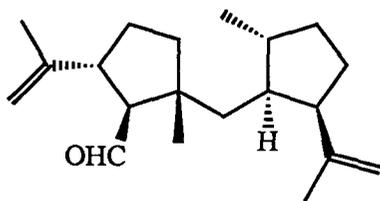
tricyclodictyofurans A (310, $R^1 = \text{OH}$,
 $R^2 = \text{H}$), B (311, $R^1 = R^2 = \text{H}$) and C (312,
 $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{OMe}$) (*Dictyota dichotoma*)



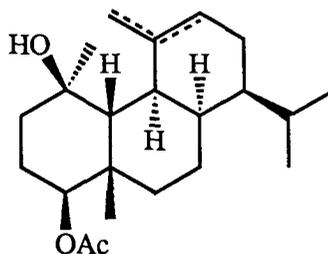
fasciola-7,18-dien-17-al (313)
(*Dilophus fasciola*)



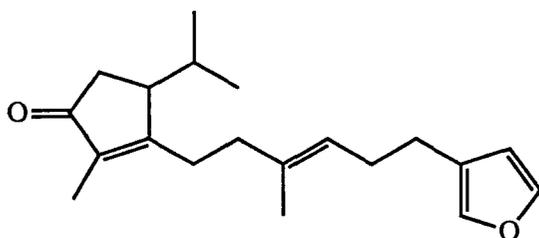
chromophycadiol monoacetate (314)
(*Dictyota* sp.)



dictymal (315) (*D. dichotoma*)



dictalediol monoacetates (316-317)
(*Dictyota* sp.)



taonianone (318) (*Taonia australasica*)

Fig. 6-10. Metabolites of brown algae (IX). Diterpenoids of unusual skeletal classes.

졌다. Canary 군도에서 채집된 *Dictyota*속에 속하는 어떤 종으로부터 chromophycadiol monoacetate(314)가 분리되었다. 이것의 구조는 X선 결정구조분석에 의하여 결정되었다. 일본에서 채집한 *Dictyota dichotoma*로부터 dictymal(315)이라 불리는 독특한 이중고리 diterpene이 얻어졌다. 이것의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으며 그 구조와 제시된 절대배열은 합성에 의하여 확인되었다.

Canary 군도에서 채집한 *Dictyota*속에 속하는 어떤 종에서 발견되는 α -dictalediol monoacetate(316)과 β -dictalediol monoacetate(317)는 특이한 3중고리 화합물이다. β -Dictalediol monoacetate의 구조는 X선 결정구조분석에 의하여 결정되었다.

*Taonia australasica*로부터 분리된 taonianone(318)은 독특한 구조를 가진 대사 물질이다. 이런 형태를 가진 다른 대사물질들은 아직 발견되지 않았다. 이 물질은 *T. atomaria*의 주된 대사물질인 diterpene phenols과는 아주 다르다. (+)-Taonianone는 (-)-carvone 유도체의 손대칭 중심(chiral center)배열은 유지시키고 고리는 수축시킴으로 합성되었다.

Diterpenoids와 더불어 갈조류의 주된 대사물질은 mixed biosynthetic products 즉 생합성적 근원이 다른 두 개 혹은 그 이상의 부분이 결합된 물질들이다. 이들 mixed biosynthetic products는 그들의 기원과 탄소골격의 고리화 반응의 형태에 의하여 크게 4 종류 즉 i) phloroglucinol 등 aromatics와 long-chain fats이 결합된 것, ii) quinone이나 hydroquinone이 linear diterpene과 결합한 것, iii) diterpene의 제 2와 제 3의 isoprene unit에서 고리화가 일어나 cyclopentane 고리를 이룬 것 ('Cystoseira' type), iv) diterpene의 4 isoprene units 모두가 고리화되어 다중고리(multicycle)를 이룬 것('Taonia' type)등으로 분류할 수 있다.

먼저 aromatics와 fat이 결합된 물질들을 살펴 보면 phloroglucinol과 지방산의 생합성 물질이 발견되었다(Fig 6-11). *Zonaria*속에 속하는 어떤 종은 C₂₀ acyl 잔기(residue)를 가진 phloroglucinols (319)-(320)를 생성한다. *Zonaria tournefortii*로부터 부대사물질 chromone 유도체들인 (321)-(324)이 분리되었다. *Caulocystis*

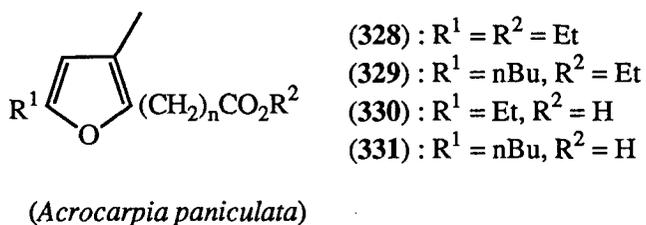
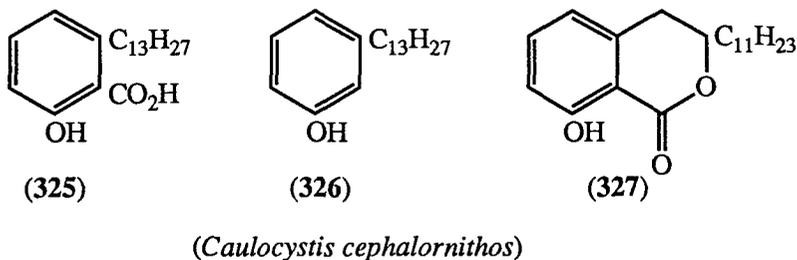
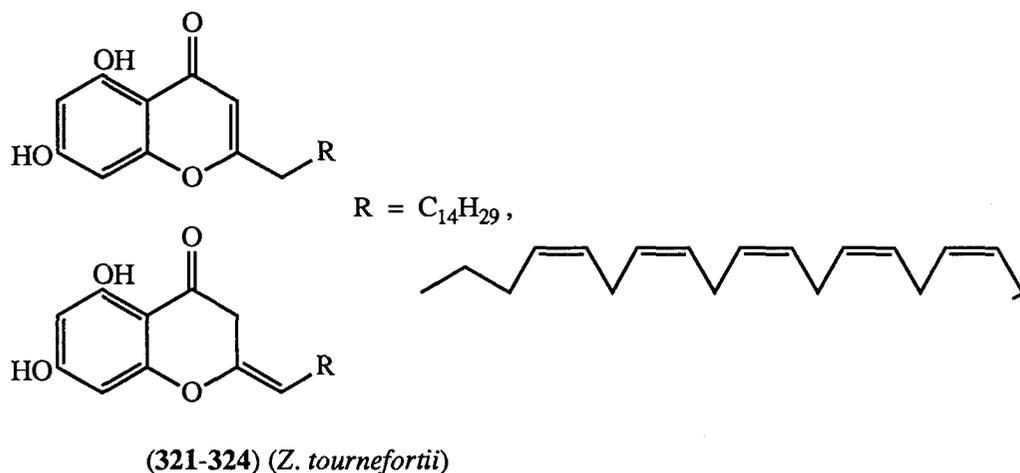
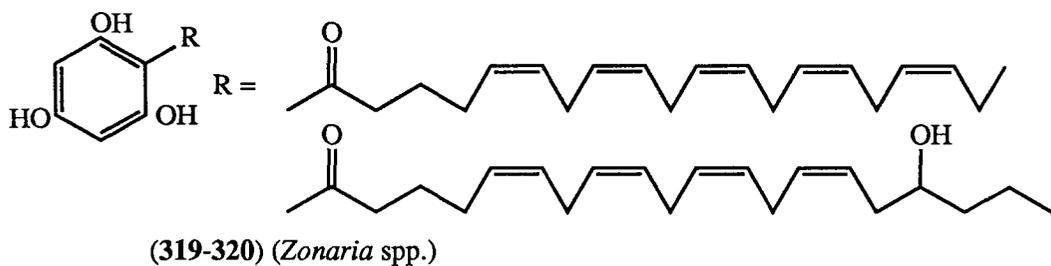
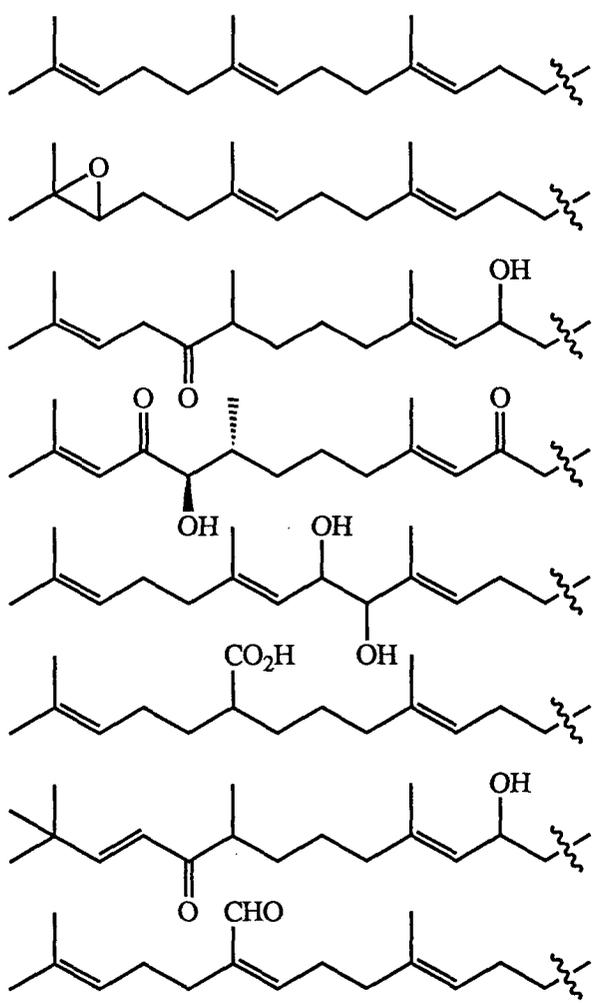
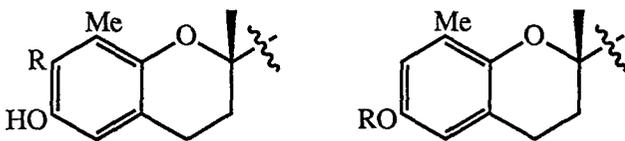
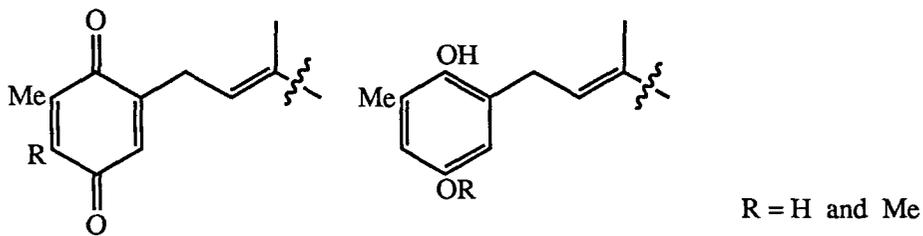


Fig. 6-11. Metabolites of brown algae (X). Mixed biosynthetic products originated from aromatics and fats.

cephalornithos로부터 소염 효과(antiinflammatory activity)를 보이는 주대사물질인 6-tridecylsalicylic acid(325)와 함께 6-tridecylphenol(326) 및 lactone 유도체(327)가 얻어 졌다. *Acrocarpia paniculata*의 ethanol 추출 수용액으로부터 두 개의 furanoid ethyl esters인 (328)과 (329)가 분리되었다. 하지만 ester보다는 대응하는 acids인 (330)과 (331)가 실제 천연물로 생각된다.

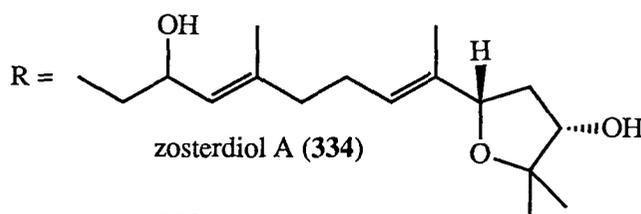
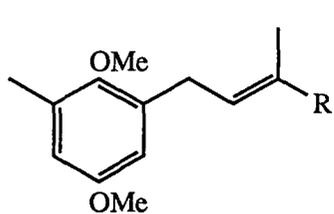
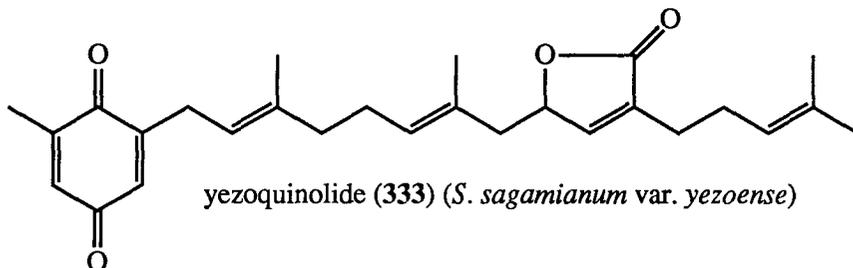
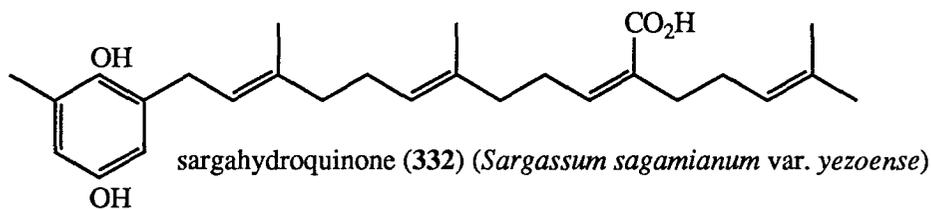
많은 linear prenylated quinones, hydroquinones 및 다른 유도체들이 *Sargassum tortile*, *S. serratifolium*, *Cystoseira caespitosa*, *C. elegans*, *Cystophora expansa*, *Halidrys siliquosa*, *Lobophora papenfussi* 및 *Stypopodium zonale*로부터 분리되었다(Fig 6-12). 이들 prenyl 결사슬을 가진 유도체들은 수가 매우 많으나 일정한 형태를 가지고 있다. 이 대사물질들중에 자세한 입체화학적인 구조에 대해서는 유감스럽게도 많은 화합물의 경우에 알려 지지 않았고 심지어 어떤 것들은 구조 조차도 명확하게 밝혀지지 않았다. 어떤 경우에는 분리된 화합물이 분리과정중에 일어난 산화에 의해서 생성된 인공물인지 아닌지에 대해서도 확실하지 않다. 그러므로 이들의 각각에 대하여 언급하는 것은 큰 의미가 없는 것으로 생각된다. 다만 몇 가지 예를 들면 *S. sagamianum* var. *yezoense*로부터 부대사물질로 sargahydroquinone(332)과 yezoquinolide(333)가 분리되었다. Yezoquinolide는 다른 prenyl quinone과는 달리 lactone ring을 보유하고 있다. *Cystoseira zosteroides*로부터 5 개의 새로운 tetraprenyltoluquinols인 zosterdiols A(334)와 B(335), zosteronol(336) 및 zosterondiols A(337)와 B(338)가 분리되었으며 *C. tamariscifolia*로부터는 2 개의 새로운 tetraprenyltoluquinols인 6-cis-amentadione 1'-methyl ether(339)과 amentadione 1'-methyl ether(340)이 얻어 졌다.

*Cystoseiraceae*과에 속하는 종들로부터 특이한 5각형 고리를 가지는 mixed biosynthetic products가 얻어진다('Cystoseira' type). 서인도나 남미에 서식하는 큰 초식성 도마뱀인 이구아나(iguanas) 조차도 싫어하는 해초인 *Bifurcaria galapagensis*로부터 세포분열의 두 번째 억제제인 bifurcarenone이 얻어 졌다(Fig 6-13). Bifurcarenone(341)은 아주 상이한 고리반응 경로에 의해서만 형성되어 지는

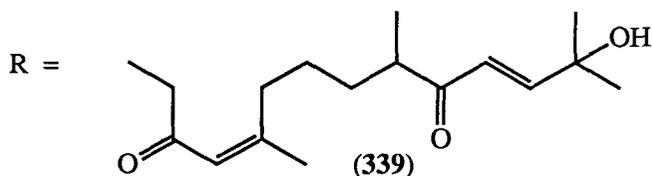
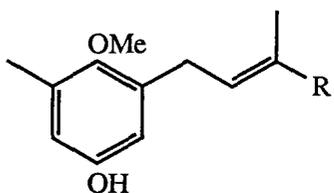
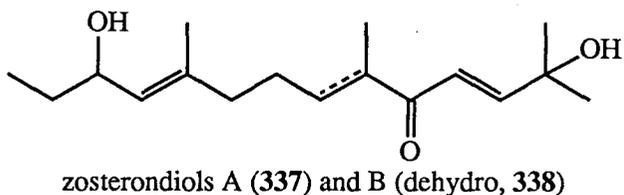
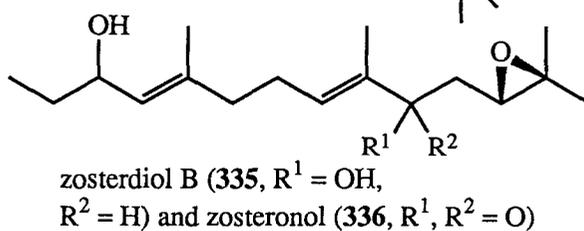


Several combinations of the quinone (hydroquinone) and linear diterpene parts have been isolated.

Fig. 6-12. Metabolites of brown algae (XI). Mixed biosynthetic products originated from quinones (hydroquinones) and linear diterpenes.



(*Cystoseira zosteroides*)



(*Cystoseira tamariscifolia*)

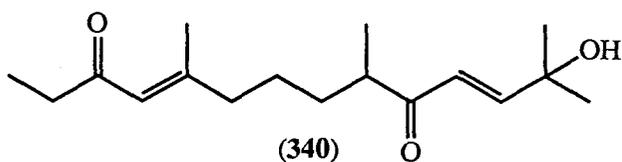
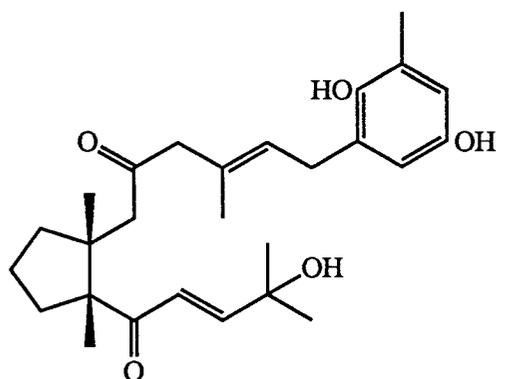
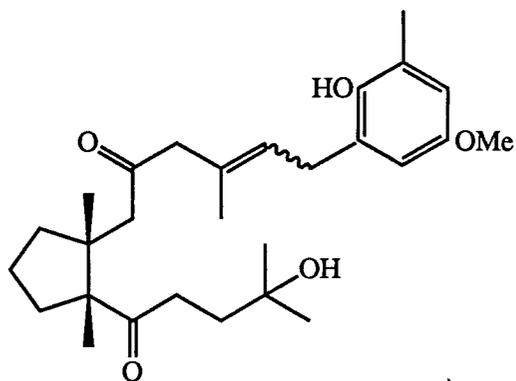


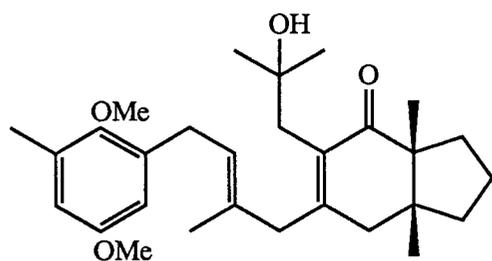
Fig. 6-12. continued.



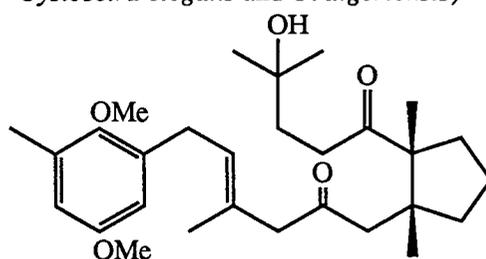
bifurcarenone (341) (*Bifurcaria bifurcata*)



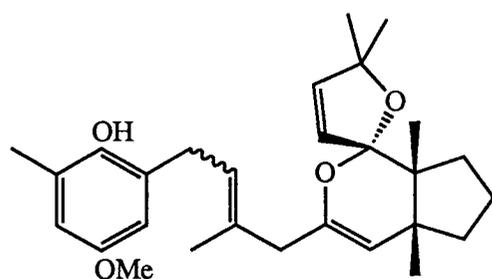
E and *Z* isomers (342-343) (hybrid of *Cystoseira elegans* and *C. algeriensis*)



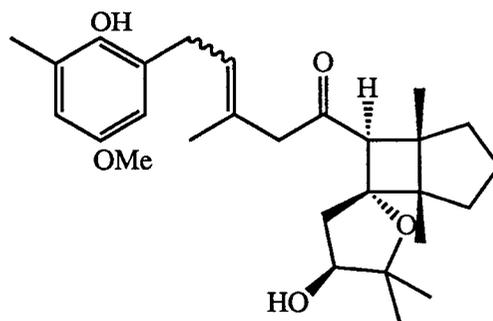
crystalgerone (344) (*C. algeriensis*)



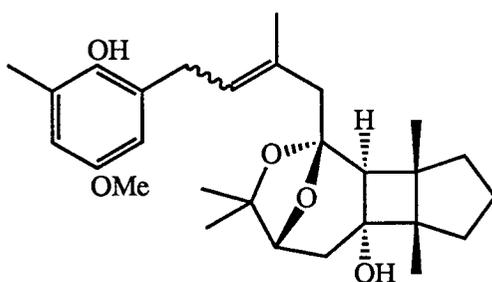
(345) (*C. algeriensis*)



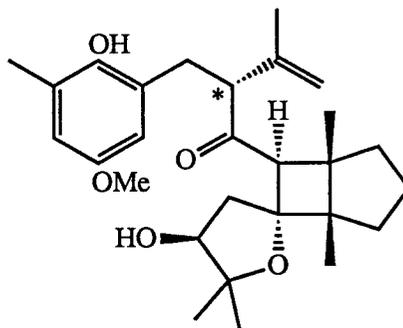
cystoketal (346) (*C. balearica*)



balearone (347, *E*, *C. balearica*) and isobalearone (350, *Z*, *C. stricta*)



strictaketel (348, *E*, *C. stricta*) and isostrictaketel (349, *Z*, *C. stricta*)



neobalearone (351) and epineobalearone (352) (*C. stricta*)

Fig. 6-13. Metabolites of brown algae (XII). Mixed biosynthetic products of the 'Cystoseira' type.

cyclopentane 고리를 가지고 있는 특이한 구조의 화합물이다. 이 물질의 구조는 후에 전합성에 의해서 수정되었다. *Cystoseira elegans*와 *Cystoseira algeriensis*의 잡종으로부터 *Bifurcaria galapagensis*의 대사물질인 bifurcarenone의 구조와 유사한 prenylated 방향족 화합물인 (342)와 (343)이 얻어 졌다. 또 *C. algeriensis*로부터 crystalgerone(344)과 (345)이 얻어 졌다. 이 중에서 crystalgerone은 분광학적 데이터와 화학 반응에 의해서 구조가 결정되었다. *C. balearica*로부터 cystoketal(346)과 balearone(347)이 분리되었다. Cystoketal은 enol ether와 ketal 기를 가지고 있으며 balearone은 아주 특이하게 cyclobutane 고리를 가지고 있다. Balearone의 구조는 X선 결정 구조분석에 의하여 결정되었다. *C. stricta*로부터 strictaketal(348), isostrictaketal(349) 및 isobalearone(350)이 분리되었으며 부대물질로 neobalearone(351)과 epineobalearone(352)이 얻어 졌다. neobalearone과 epineobalearone은 불규칙적인 terpenoid 골격을 지니고 있으며 두 개의 특이한 cyclobutane 고리를 가지고 있다. 이들의 구조는 분광학적 데이터로부터 결정되었다. *C. tamariscifolia*로부터 tetraprenyltoluquinol인 tamariscolone(353)이 얻어 졌다.

Multicyclic mixed biosynthetic products('Taonia' type)는 *Taonia*, *Styopodium*등 Dictyotaceae에 속하는 갈조류로부터 주로 얻어 진다(Fig 6-14). *Taonia atomaria*로부터 분리된 taondiol(354)은 δ -tocotrienol 2,3-epoxide의 5중 고리 이성체이다. 이것의 구조는 분광 데이터의 분석에 의해서 결정되었고 X선 구조분석 및 taondiol methyl ether의 합성에 의해서 확인되었다. 그러나 또 다른 *T. atomaria*의 시료로부터 단지 atomaric acid(355)만 얻어 졌다. 이것은 taondiol methyl ether의 뼈대를 따라 concerted 1,2-shifts가 일어나서 생성된 산화물로 생각된다. Atomaric acid의 입체화학적 구조는 분광 데이터와 잘 일치하지만 상당부분이 생합성적 가정에 의해서 결정되었다. Taondiol의 phenol 고리가 산화되어 생성된 dimer(356) 역시 *T. atomaria*로부터 분리되었다. *T. atomaria*에서 부대물질로 peroxy lactones(357)-(358)와 hemilactal triacetate (359)이 얻어졌는데, hemilactal triacetate는 더 극성이 큰 분율을 acetylation한 후에 분리되었다. 이들의 구조는 X

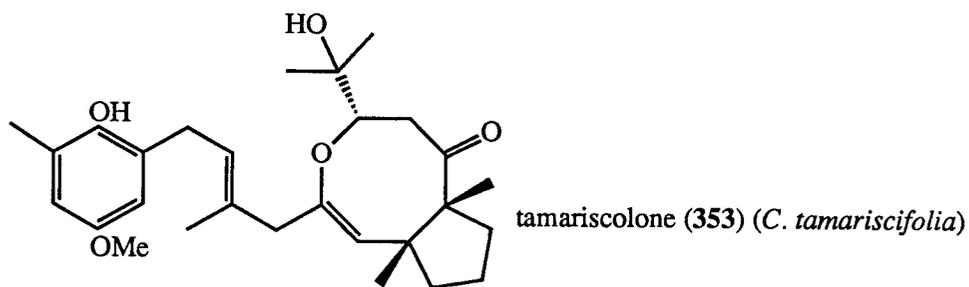


Fig. 6-13. continued.

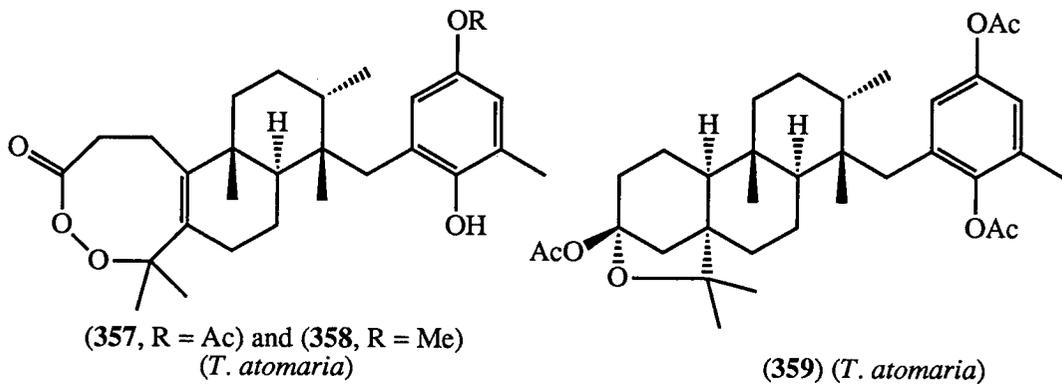
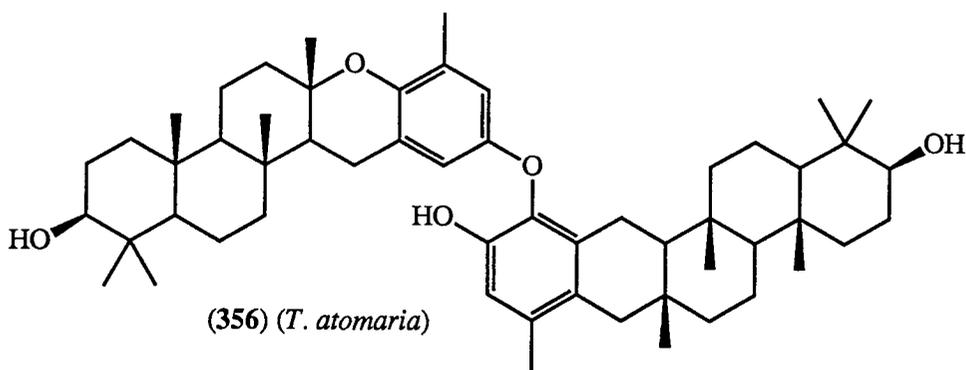
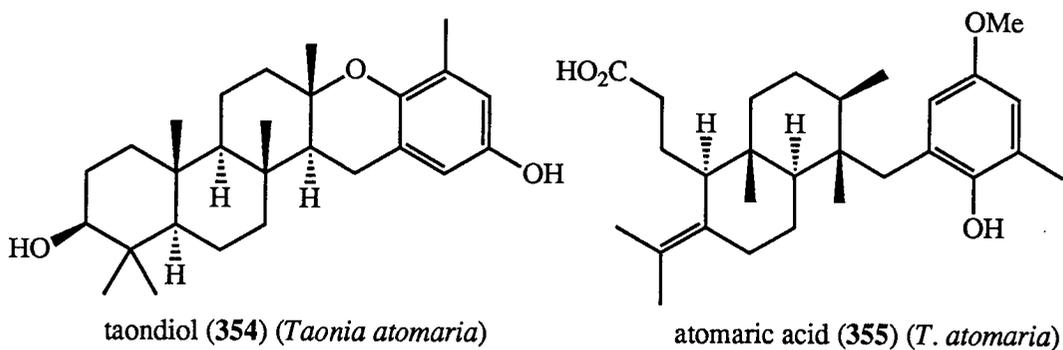
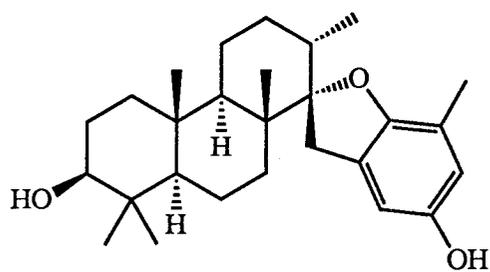
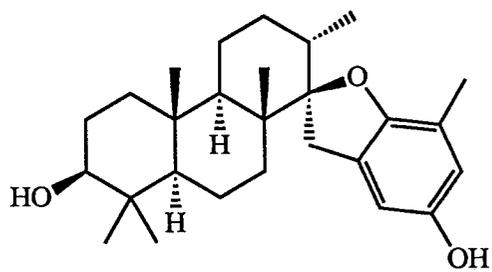


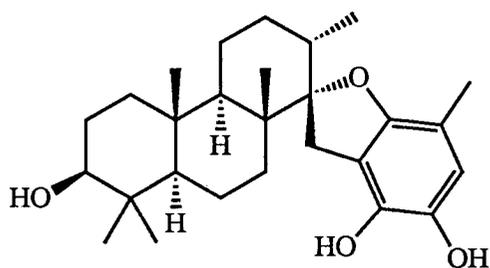
Fig. 6-14. Metabolites of brown algae (XIII). Mixed biosynthetic products of the 'Taonia' type.



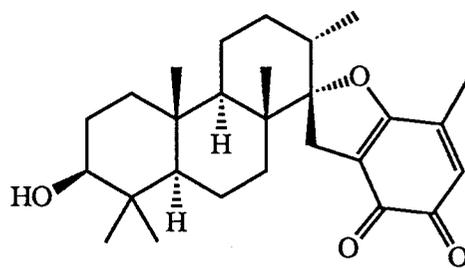
stypodiol (360) (*Stypodium zonale*)



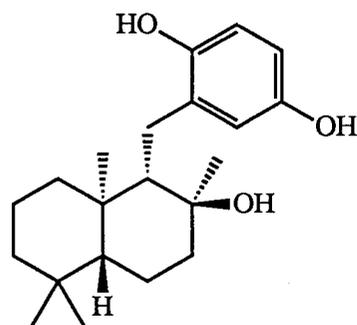
epistypodiol (361) (*S. zonale*)



stypotriol (362) (*S. zonale*)

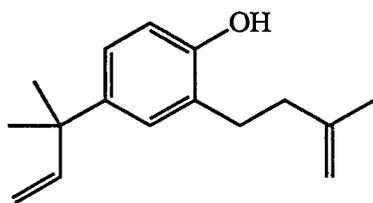


stypoldione (363) (*S. zonale*)

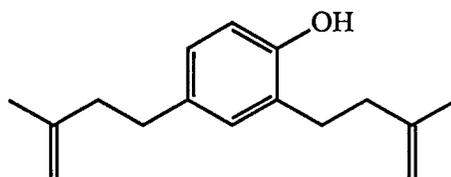


yahuzanol (364) (*Dictyopteris undulata*)

Fig. 6-14. continued.



(365) (*Perithalia caudata*)



(366) (*P. caudata*)

Fig. 6-15. Metabolites of brown algae (XIV). Di-isoprenyl phenols from *Perithalia caudata*.

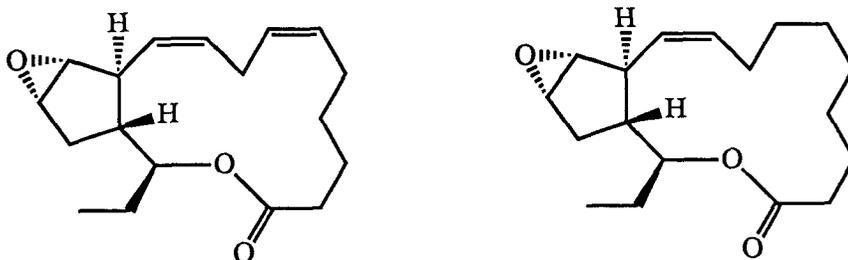
선 결정 구조분석에 의하여 결정되었다.

적도지역의 갈조류인 *Styopodium zonale*로부터 taondiol 및 atomaric acid와 함께 부대사물질로 stypodiol(360), epistypodiol(361), stypotriol(362) 및 stypoldione(363)이 얻어 졌다. *S. zonale*에 관한 연구의 중요성은 현장과 실험실에서 동시에 실험이 가능하다는 것이다. 초식성 어류들은 *S. zonale*에서 분비되는 적갈색의 독성물질 때문에 이것을 싫어 한다. 이 적갈색의 물질은 stypotriol이 공기중에서 산화되어 생성된 orthoquinone stypoldione으로 밝혀 졌으며 stypotriol보다는 어류독성이 약하다. 시험관에서 행해진 약리학적인 선별(pharmacological screening) 실험결과 stypoldione은 microtubulin의 중합(polymerization)을 억제함으로써 수정된 섬게알의 세포분열을 억제하는 것으로 밝혀 졌다. *Dictyopteris undulata* Okamura(syn. *D. zonarioides* Farlow)로부터 향미생물 대사물질인 yahuzanol(364)이 얻어 졌다. 이 물질은 다른 mixed biosynthetic products의 diterpene과는 달리 sesquiterpene을 갖고 있다.

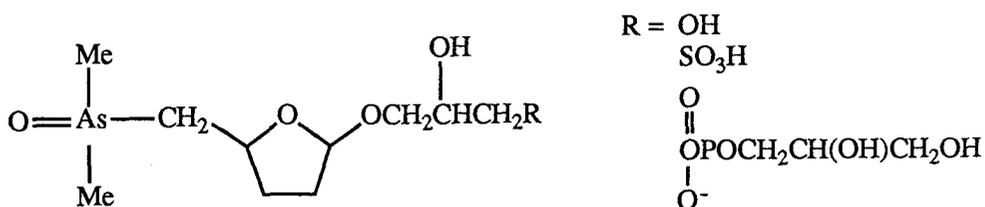
이상의 4 개 그룹의 물질이외에 대단히 특이한 mixed biosynthetic products가 분리되었다(Fig 6-15). *Perithalia caudata*로부터 분리된 diisoprenylphenol(365)은 hydroxy기의 para 위치에 뒤집어진 isoprenyl unit를 가지고 있는데 이것은 이 물질만의 특징이다. Australia에서 채집된 *P. caudata*의 시료로부터 또 diprenylphenol(366)이 발견되었다.

갈조류로부터는 이상 소개한 그룹의 물질 이외에 몇 가지 특이한 대사물질이 추출되었다(Fig 6-16). 전복에 의한 포획을 억제하는 *Ecklonia stolonifera*의 추출물을 연구하는 과정에서 포획억제 작용은 없지만 특이한 구조를 가진 2 개의 lipids가 발견되었다. Ecklonialactones A(367)와 B(368)의 구조는 X선 결정 구조분석과 분광 데이터에 의해서 결정되었다.

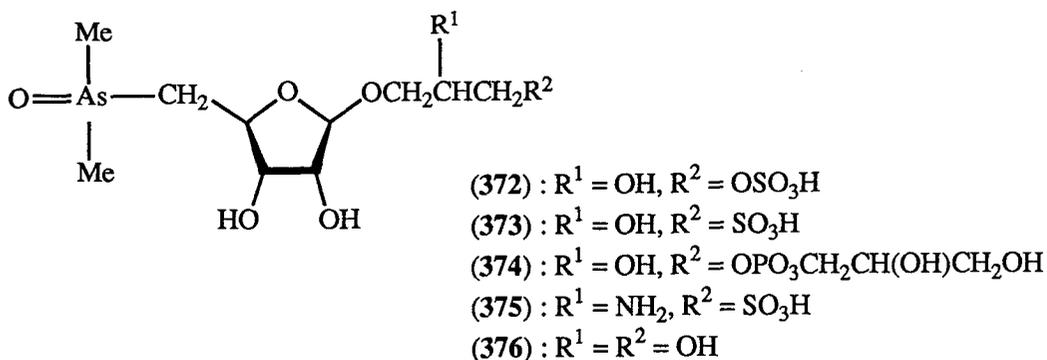
새우와 물고기에서 비소가 발견되는 원인에 대해서 연구하는 오스트레일리아 연구원들은 갈조류 *Ecklonia radiata*가 arseno-sugars의 형태로 비소를 농축한다는 사실을 발견했다(Fig 6-16). 세 개의 dimethylarsinoyl sugars (369)-(371)가 보고 되었



ecklonialactones A (367, left) and B (368, right). (*Ecklonia stolonifera*)



(369-371) (*Ecklonia radiata*)



(*Hizikia fusiforme* and *Laminaria japonica*)

Fig. 6-16. Metabolites of brown algae (XV). Unusual lipids (upper) and arsenic-containing compounds (lower).

다. 혐기성 대기하에서 *E. radiata*를 분해시킬 경우 주생성물로 dimethyloxarsyl-ethanol이 얻어 졌다. 일본 사람들에게는 hijiki라는 이름으로 잘 알려지고 또 그들에 의해서 식용으로도 사용되는 *Hizikia fusiforme*로부터 비소가 포함된 4 개의 ribofuranosides (372)-(375)가 얻어 졌다. 식용으로 사용하는 해초 *Laminaria japonica*에서도 (373), (374) 및 (376)이 분리되었다.

제 VII 장. 홍조류(Red Algae, Rhodophyta)의 대사물질

1. 연구의 배경

전세계의 해조류는 대부분 홍조류(약 4000종)이며 다른 해조류를 합한 것보다도 더 많다. 홍조류는 사상의 작은 착생식물로서 약한 광선이라도 도달한다면 어떤 수심에서도 살 수 있으며 대부분은 바위나 조류에 붙어 산다.

홍조류는 모든 위도에서 발견되나 고위도에서 저위도로 갈수록 홍조류가 많아진다. 갈조류 및 녹조류가 우세한 북극 및 북극에 가까운 곳에서는 홍조류가 별로 없으나 온대와 열대지역에서는 이들 무리보다 수적으로 훨씬 많다. 식물체의 평균크기도 지리적으로 다르다. 홍조류의 큰 종류는 한·온대 지역에 있고 열대지역에 있는 홍조류는 대부분 사상체이다.

홍조류는 일반적으로 색깔에 의해서 구별되는데 이것은 홍색의 피코에리드린(phycoerythrin)이라는 색소 때문이다. 홍조류의 결정적인 특색은 유성 생식법에서 볼 수 있다. 갈조류 및 녹조류와는 달리 편모 있는 생식세포가 없다. 대다수의 홍조식물은 과포자체(carposporophyte) 세대가 거의 동형인 포자체 세대 및 배우체 세대와 3상(triphasic) 세대 교번을 한다.

2. 분류

요즈음 채택되고 있는 홍조류의 분류는 Schmitz가 처음으로 분류한 체계인데, Kylin 및 그 밖의 연구자들에 의해 여러 해 동안의 연구를 통해서 다듬어져 채택된 것이며, 1956년 Kylin의 논문에서 소개된 것이다. 이 체계는 계속 수정되어 지고 있다. 화학적 성분에 관한 연구가 이루어진 홍조류의 속과 그들의 분류학상의 위치를 살펴 보면 다음과 같다.

Class	Order	Family	Chemically investigated genera
Florideae	Nemaliales	Helminthocladiaceae	<i>Liagora</i>
		Bonnemaisoniaceae	<i>Asparagopsis, Bonnemaisonia, Delisea, Pleuroblepharis, Ptilonia</i>
	Gelidiales	Gelidiaceae	<i>Gelidium, Pterocladia</i>
		Cryptonemiales	Dumontiaceae
	Rhizophyllidaceae		<i>Chondrococcus, Ochtodes</i>
	Cryptonemiaceae		<i>Grateloupia</i>
	Gigartinales	Rhodophyllidaceae	<i>Rhodophyllis</i>
		Hypneaceae	<i>Hypnea</i>
		Plocamiaceae	<i>Plocamium</i>
		Sphaerococcaceae	<i>Sphaerococcus</i>
		Gracilariaceae	<i>Gracilaria</i>
		Gigartinaceae	<i>Chondrus</i>
		Rhodymeniales	Rhodymeniaceae
	Champiaceae		<i>Gastroclonium</i>
	Ceramiaceae		<i>Ptilota</i>
	Delesseriaceae		<i>Delesseria, Martensia</i>
	Rhodomelaceae		<i>Acanthophora, Amansia, Chondria</i>
			<i>Digenea, Laurencia, Murrayella</i>
		<i>Odonthalia, Polysiphonia, Rhodomela</i>	
		<i>Symphocladia, Vidalia</i>	

Table 7-1 Chemically investigated red algal genera and their taxonomical classification.

3. 홍조류의 대사물질

홍조류는 해양 식물중 연구가 가장 집중된 종류이다. 홍조류중에서도 *Bonnemaisoniaceae*, *Plocamiaceae*, *Rhodomelaceae*의 3개과에 속하는 해초들이 특히 연구가 많이 되었으며 특히 *Rhodomelaceae*에 속하는 *Laurencia*속으로 부터 수 백개의 신물질이 발견되어 전 해양 생물중 단일 속으로는 압도적인 천연물의 보고로 알려져 있다.

홍조류의 천연물은 구조상으로 상당히 다양하나 terpenoids와 acetogenins (=fatty acids에서 기원한 물질)들이 압도적 다수를 차지하고 있다. Terpenoids중 *Plocamium*에서는 monoterpenoids, 그리고 *Sphaerococcus*에서는 diterpenoids가 주로 추출된다. 그리고 *Laurencia*에서는 sesqui-, di-, 및 triterpenoids가 모두 추출되고 있다. Fatty acids에서 기원한 물질들은 *Bonnemaisonia*, *Laurencia* 및 *Liagora*등에서 주로 추출된다. 특이한 경우로 *Asparagopsis*에서는 다양한 휘발성의 소형 halogen화 물질들이 다량으로 추출되었다. 이상의 탄소 골격의 구조적인 특성보다 더욱 중요한 홍조류의 천연물의 특징은 거의 대부분의 이들 천연물이 halogen을 갖고 있다는 점이다. 또한 halogen을 보유하고 있지 않은 물질의 경우에도 대부분 유사 구조의 halogen화 화합물과 함께 추출되고 있으며 그들의 생합성적 상관관계 및 효소체계도 밝혀지고 있다.

Monoterpenoids는 주로 *Plocamium*, *Desmia*(syn. *Chondrococcus*) 및 *Ochtodes*속에 속하는 종으로부터 얻어지지만 그 중에서도 특히 *Plocamium*속에 속하는 종에서 많이 얻어 진다. Monoterpenes의 골격에 존재하는 chlorine과 bromine의 위치를 확인하는 것은 대단히 어렵다. 입체화학적 구조를 결정하기에는 cyclic monoterpene이 linear monoterpene보다 더 간단하고 신뢰할 만하다. 분광 데이터도 신뢰도가 상당히 떨어져 고 X선 결정구조 분석만이 신뢰할만한 방법이다. *Plocamium*속에 속하는 종으로부터 얻어지는 할로겐화된 monoterpenes은 구조를 결정하는데 특히 어려움이 많으나 밝히고 나면 믿지 못할 정도로 간단하다.

*Plocamium cartilagineum*으로부터 linear monoterpenes (377)-(380)가 얻어 졌다 (Fig 7-1). (377)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의해서 결정되었으며 (378)-(380)의 구조는 분광 데이터로 결정되었다. 남극에서 채집한 *Plocamium*속에 속하는 종으로부터 할로겐화된 linear monoterpene(381)이 얻어 졌다. 이것의 입체화학적 구조는 비선광도(optical rotation)의 부호가 (-)라는 사실에 근거로 3,4-erythro isomer가 제시되었다. 이것의 일종의 경험법칙에 의해서 제시된 것이다. New Zealand에서 채집한 *P. cruciferum*의 시료에서 항미생물 작용을 하는 대사물질들인 다할로겐화된 linear monoterpene(382)과 bisnormmonoterpenoid(383)가 얻어 졌다. (382)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의해 결정되었고 알코올인 (383)의 구조는 분광 데이터에 의해 결정되었다. Australia에 서식하는 *P. angustum*으로부터 두 개의 linear monoterpene인 (384)과 (385)가 얻어 졌다. (384)의 상대배열(relative configuration)은 명확하게 밝혀지지 않았다. 최근 *P. cartilagineum*으로부터 아주 적은 미량성분으로 linear monoterpene(386)가 얻어 졌다. 구조결정은 주로 ^{13}C NMR 데이터에 의해서 이루어 졌다.

*Plocamium*속으로부터 linear terpenoids와 함께 cyclic monoterpenoids도 다수 추출되었다. La Jolla 부근에서 채집된 *P. violaceum*의 시료로부터 cyclic monoterpenes인 violacene(387), (388) 및 (389)이 분리되었다. 주대사물질인 (387)의 구조는 처음에 분광 데이터와 화학반응에 의해서 결정되었으나 X선 결정구조 분석에 의하여 수정되었으며, 화합물 (388)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의해 (1R, 2S, 4S, 5R)-1-bromo-trans-2-chlorovinyl-4,5-dichloro-1,5-dimethylcyclohexane로 결정되었다. (388)를 사염화탄소에 넣고 염화수소로 처리하면 diene (389)이 얻어 진다. Santa Cruz에서 채집한 *P. violaceum*의 시료에서는 violacene (387)보다 diene (389)이 주대사물질로 얻어 졌다. 스페인의 북서 지방에 서식하는 *P. cartilagineum*으로부터 coccinene(390)와 특이한 bromovinyl기를 갖는 monoterpene(391)이 얻어 졌다. South Australia에서 채집한 *P. costatum*의 시료로부터 cyclic halogenated monoterpenes인 costatol (392)과 costatone (393)이 분리되었다. Costatol과

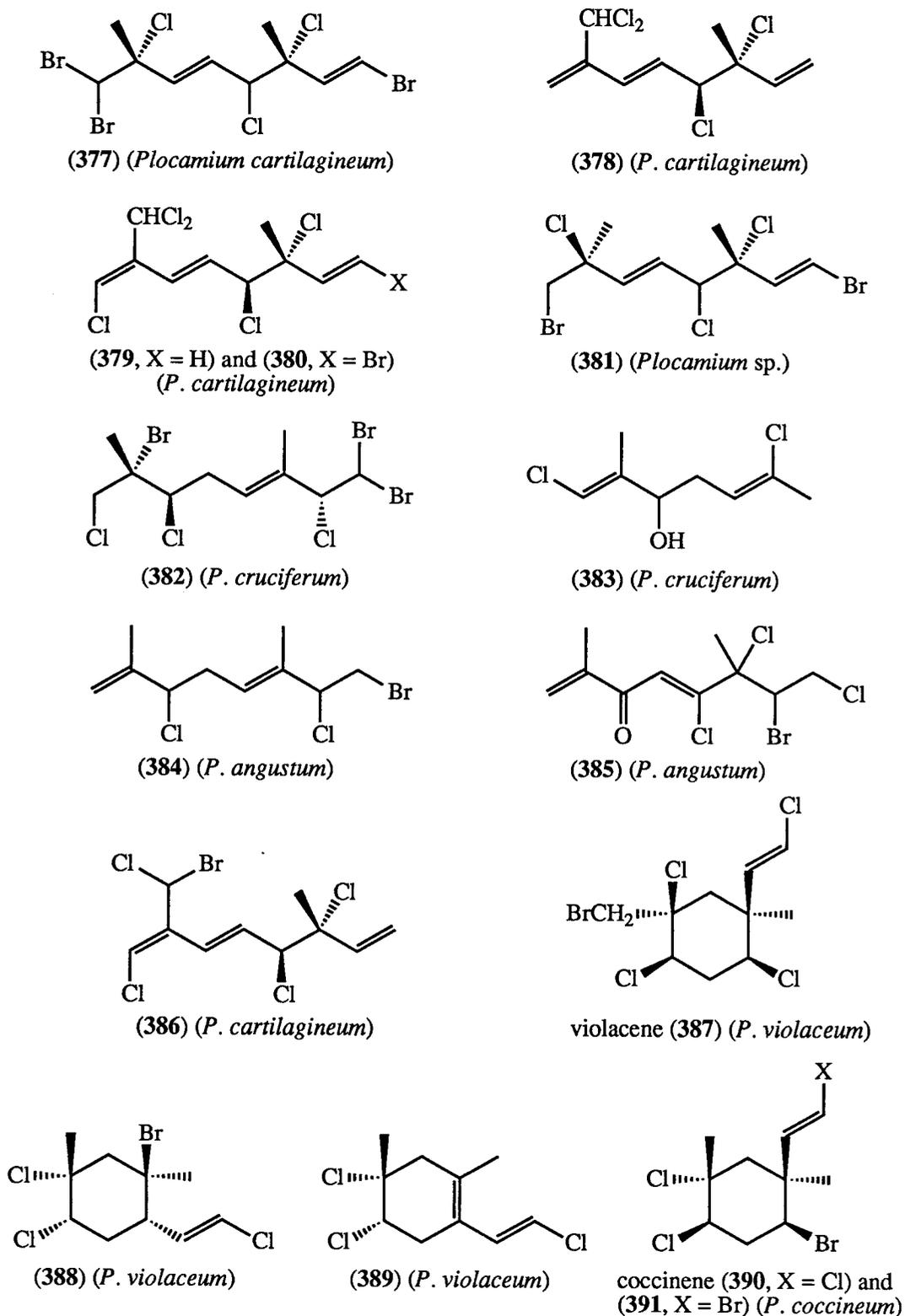


Fig. 7-1. Metabolites of red algae (I). Monoterpenoids.

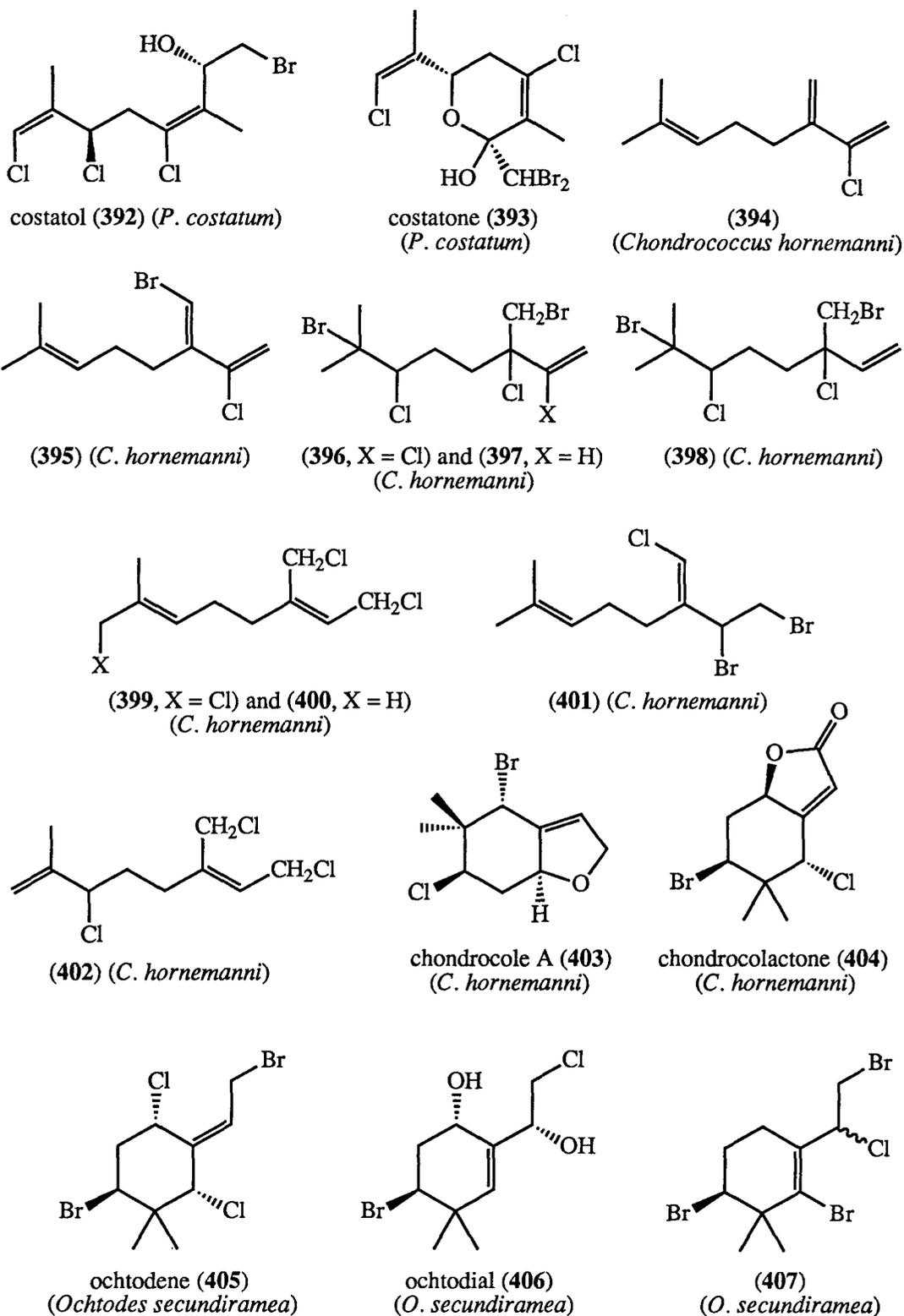


Fig. 7-1. continued.

costatone의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

*Plocamium*속이외에도 *Chondrococcus hornemanni*로부터 할로겐화된 linear monoterpenes이 분리되었다(Fig 7-1). 일본에서 채집한 시료 및 하와이의 Black point에서 채집한 시료에서 2-chloro-7-methyl-3-methylene-1,6-octadiene(394)이 얻어진 반면에, 하와이의 Halona Blowhole에서 채집한 시료에서는 주대사물질로 Z-3-bromo-methylene-2-chloro-7-methyl-1,6-octadiene(395)이 분리되었다. 이들의 구조는 NMR 분광 데이터와 질량분석 데이터에 의하여 결정되었다. 같은 장소에서 채집한 *C. hornemanni*의 시료임에도 불구하고 두 번째 채집한 시료에서부터 다른 대사물질들이 보고되었다. 이 경우에 Black point에서 채집한 시료에서 7-bromo-3-bromomethyl-7-methyl-2,3,6-trichloro-1-octene(396)이 얻어졌고, Halona Blowhole에서 채집한 시료에서는 (397)과 (398)의 3:1 혼합물이 얻어졌다. *C. hornemanni*의 또 다른 시료로부터 4 개의 다할로겐화된 monoterpenes (399)-(402)이 분리되었고 이들의 구조는 분광 데이터에 의해서 확인되었다.

*C. hornemanni*로부터 주대사물질로 bicyclic halogenated monoterpene인 chondrocole A(403)가 얻어졌다. 이 물질의 구조는 분광 데이터에 의해서 제시되었으나 후에 화학반응 결과에 의하여 그 구조가 수정되었다. *C. hornemanni*의 다른 시료로부터 새로운 대사물질인 chondrocolactone(404)이 얻어 졌으며 X선 결정구조 분석에 의하여 그 구조가 결정되었다. Chondrocole A를 chromic acid로 산화시키면 chondrocolactone이 만들어 진다.

*Ochtodes secundiramea*로부터 주대사물질인 chondrocole A(403) 및 ochtodene (405)와 부대사물질로 ochtodiol(406)이 얻어 졌다(Fig 7-1). *O. crockeri*로부터도 chondrocole A가 얻어 졌다. Tobago에서 채집된 *O. secundiramea*의 시료로부터 새로운 다할로겐화된 monoterpene (407)이 얻어 졌다. C-2 위치의 입체화학적 구조는 결정되지 않았다. 이 물질의 ¹³C NMR 데이터를 해석하기 위하여 경험법칙이 적용되었다.

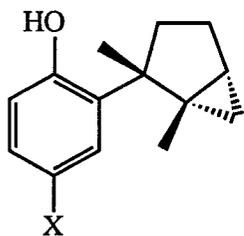
홍조류에 발견되는 sesquiterpenoids의 대부분은 *Laurencia*속에 속하는 종으로부터 얻어 졌다. *Laurencia*속에 속하는 종으로부터 발견되는 sesquiterpenoids중에 처음

에 *L. okamurai*로부터 분리된 laurinterol(408)과 debromolaurinterol(409)과 같이 phenol고리를 가진 것들은 대단히 강한 항생 효과를 보인다(Fig 7-2). 또 다른 *L. okamurai*로부터 aromatic sesquiterpene인 neolaurinterol(410)과 isoaplysin(411)이 얻어 졌다. *L. nidifica*로부터 분리된 laurebiphenyl(412)은 debromolaurinterol(409)이 산화되어 생성된 이합체(dimer)이다.

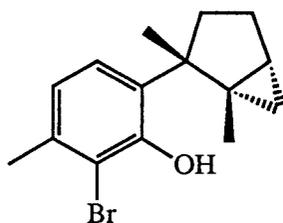
*L. pacifica*로부터 가장 흔한 sesquiterpene 골격중에 하나인 chamigrene 유도체인 prepacifenol(413)과 pacifenol(414) 및 johnstonol(415)이 발견되었다. Pacifenol(414)과 johnstonol(415)은 시료를 처리하는 과정에서 prepacifenol(413)에 산촉매 자리옮김 반응이 일어나 생성된 인공물로 여겨 진다. 이 물질들의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 확인되었다. X선 결정구조 분석은 모든 spiro carbon 원자의 절대배열이 모든 chamigrene 유도체들간에 있어서 동일한 것은 아니다라는 것을 보여 주었다. 예를 들면 *L. elata*로부터 얻어진 elatol(417)은 다른 유도체들과 다른 절대배열을 가지고 있다. *L. nidifica*의 대사물질인 nidifocene(416)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 밝혀 졌다. *L. nidifica*로부터 분리된 nidificene(418)과 *L. intricata*로부터 분리된 intricatene은 분광 데이터 분석에 의하여 같은 탄소 골격을 가지는 것으로 밝혀 졌지만 약간 다른 ¹H NMR 스펙트라를 보여준다. 따라서 이들은 spiro 탄소원자에 대한 부분 입체 이성질체(diastereomer)로 여겨 진다.

Chamigranes와 그 탄소골격이 변화한 물질이 함께 추출되는 경우가 있다. *L. glandulifera*로부터 spiro-laurenone (419)과 epoxide(420)이 분리되었다(Fig 7-2). Spiro-laurenone은 epoxide (420)의 고리 축소반응의 생성물인 것으로 생각 되는데 최근에 이것은 합성되었다. *L. nipponica*로부터 얻어 지는 laurencial(421) 역시 chamigrene 골격의 고리축소가 일어나 형성된 재미 있는 물질이다. *L. nipponica*로부터 얻어진 흥미 있는 sesquiterpene인 spironippol(422)은 자리옮김 반응에 의해서 생성된 것이다. 이것은 10-bromo-chamigrene로부터 bromine이 제거되면서 methyl기가 이동하고 ether 결합이 형성되어 만들어 진다.

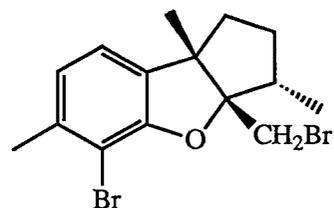
*L. subopposita*로부터 주대사물질인 oppositol(423) 및 sesquiterpene diol(424)



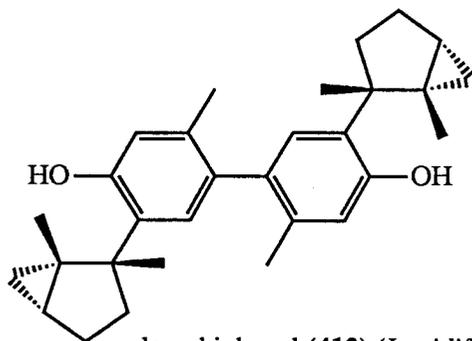
laurinterol (408, X = Br) and
debromolaurinterol (409,
X = H) (*Laurencia* spp.)



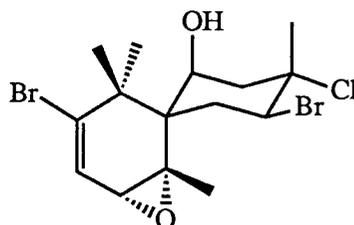
neolaurinterol (410)
(*L. okamurai*)



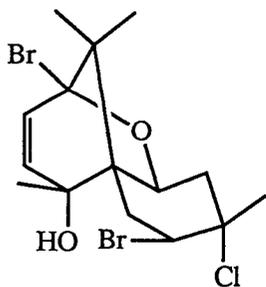
isoaplysin (411)
(*L. okamurai*)



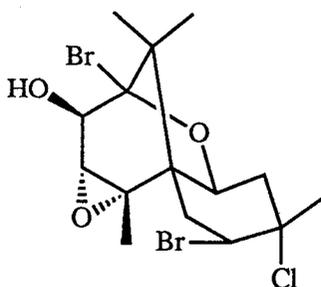
laurebiphenyl (412) (*L. nidifica*)



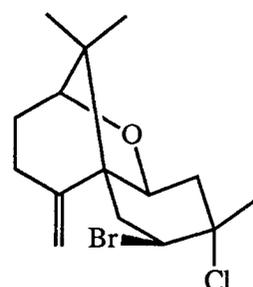
prepacifenol (413) (*L. pacifica*)



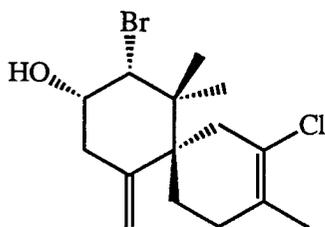
pacifenol (414) (*L. pacifica*)



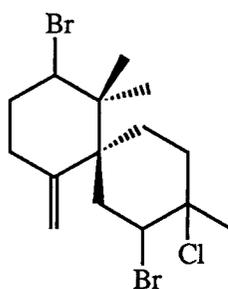
johnstonol (415) (*L. pacifica*)



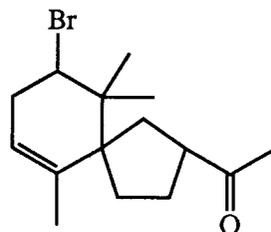
nidifocene (416) (*L. nidifica*)



elatol (417) (*L. elata*)



nidificine and intricatene (418)
(*Laurencia* spp.)



spiro Laurenone (419)
(*L. glandulifera*)

Fig. 7-2. Metabolites of red algae (II). Sesquiterpenoids.

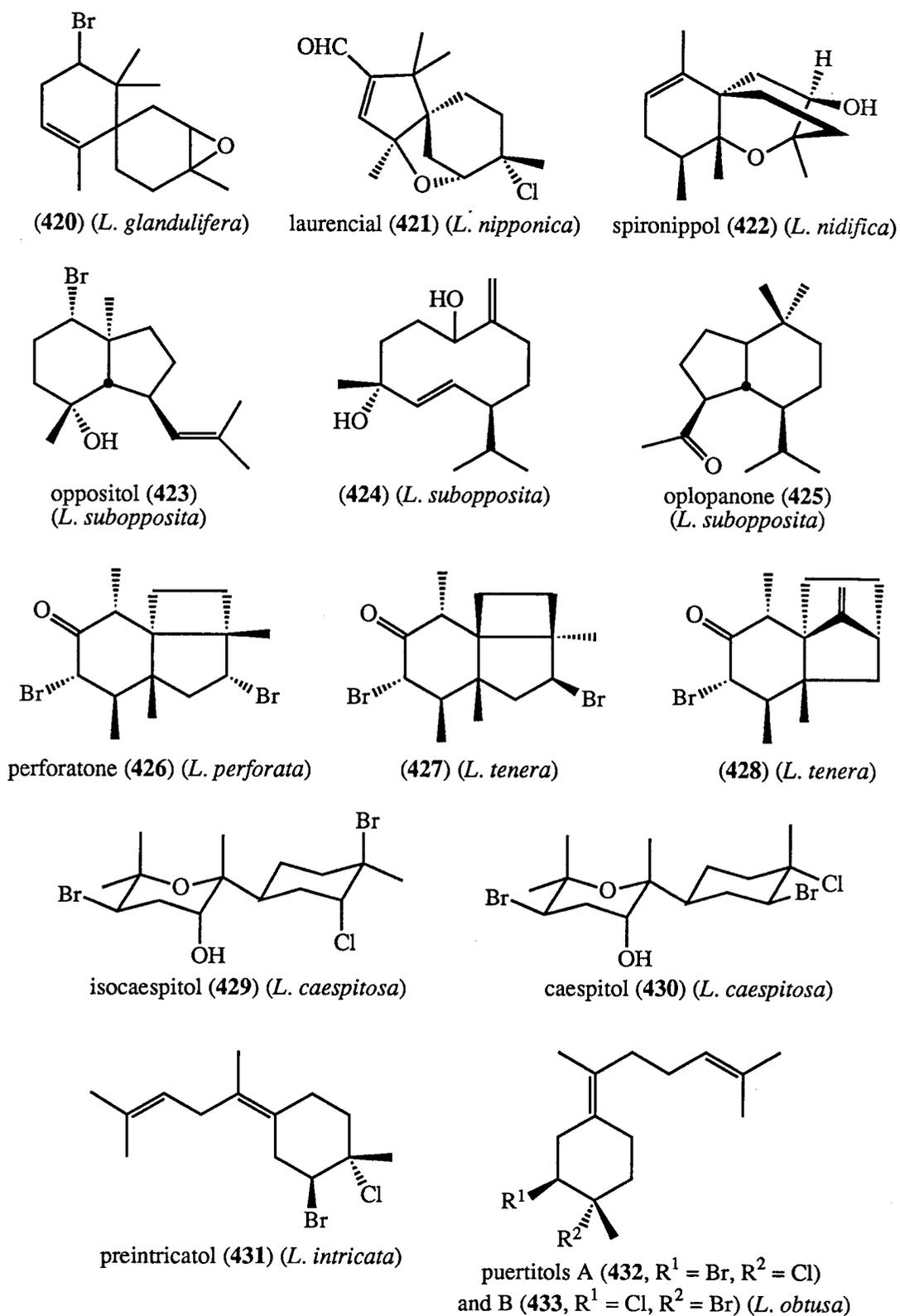


Fig. 7-2. continued.

과 oplopanone(425)이 분리되었다.

*L. perforata*로부터 아주 특이한 sesquiterpenes인 perforatone(426)이 분리되었다. 이것의 구조는 lanthanide와 착물을 형성시킨 후에 그것의 ¹H NMR 분광 데이터로부터 결정되었다. Townsville에서 채집한 *L. tenera*의 시료로부터 두 개의 새로운 sesquiterpenes 인 (427)과 (428)이 분리되었다. (427)의 구조는 알려진 화합물인 perforatone의 입체 이성질체이며 X선 결정구조 분석에 의해서 결정되었다. (428)의 구조는 분광학적 방법에 의해서 확인되었다.

Bisabolene으로부터 생합성된 것으로 여겨지는 대사물질들이 발견되었다(Fig 7-2). *L. caespitosa*와 *L. intricata*로부터 얻어진 isocaespitol(429), caespitol(430) 및 preintricatol(431)은 bisabolane 유도체들이다. Isocaespitol의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었으며 isocaespitol을 가열하면 caespitol로 변한다. Canary군도에서 채집한 *L. obtusa*의 시료로부터 할로겐화된 특이한 bisabolene 유도체들인 pueritols A(432)와 B(433)가 얻어 졌다. 이들의 구조는 분광 데이터에 의해서 밝혀 졌으며 절대배열은 CD allylic benzoate 방법에 의해서 결정되었다. *L. caespitosa*의 시료로부터 6-hydroxycaespitol(434)과 chamigrane이 자리옮김 반응을 하여 형성되는 것으로 생각되는 새로운 계통의 물질인 laucapyranoids A(435), B(436) 및 C(437)이 분리되었다. Laucapyranoid A(435)의 구조는 분광 데이터와 화학적인 방법에 의해서 밝혀 졌고, laucapyranoid B(436)와 C(437) 및 6-hydroxycaespitol(434)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. *Laurencia*속에 속하는 어떤 종으로부터 rhodolaureol(438)과 rhodolauradiol(439)이 분리되었으며 이것의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

*L. obtusa*로부터 α -snyderol(440)이 분리되었으며 *L. snyderae*로부터 β -snyderol(441)이 분리되었다. *L. obtusa*의 또 다른 시료로부터 3 β -bromo-8-epicaparrapin oxide(442)이 얻어 졌다.

Cycloedesmol(443)은 처음에 홍조류 *Chondria oppositoclada*의 대사물질로 보고되었으나 이후에 *Laurencia*속에 속하는 종으로 재분류되었다. 이것의 구조는 분광학적

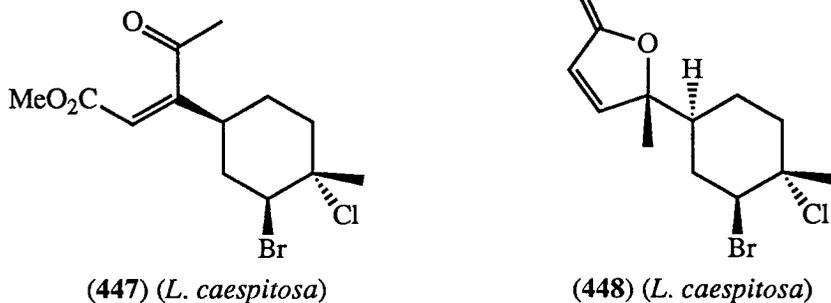
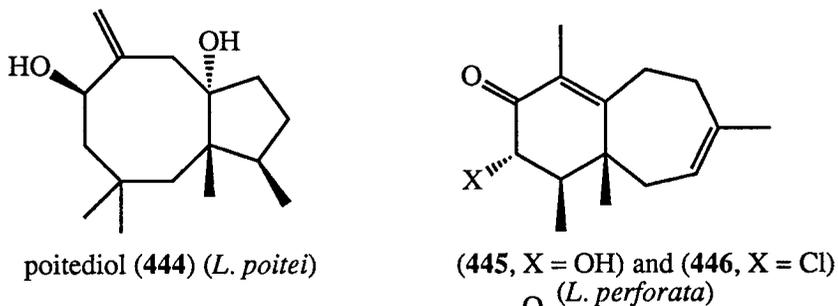
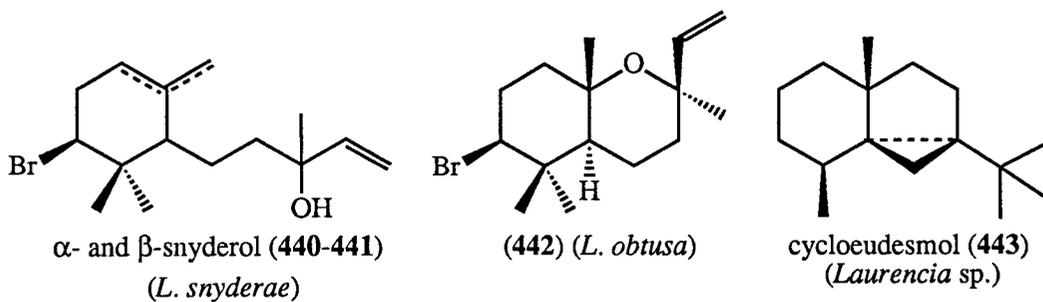
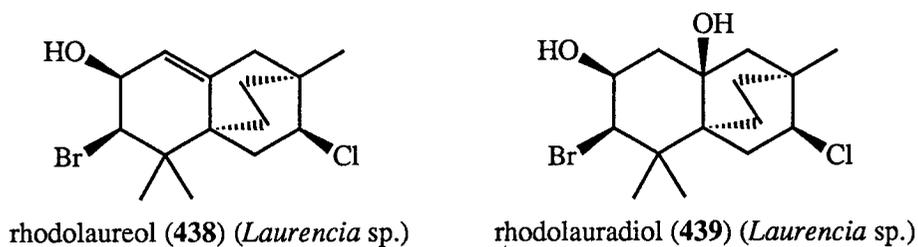
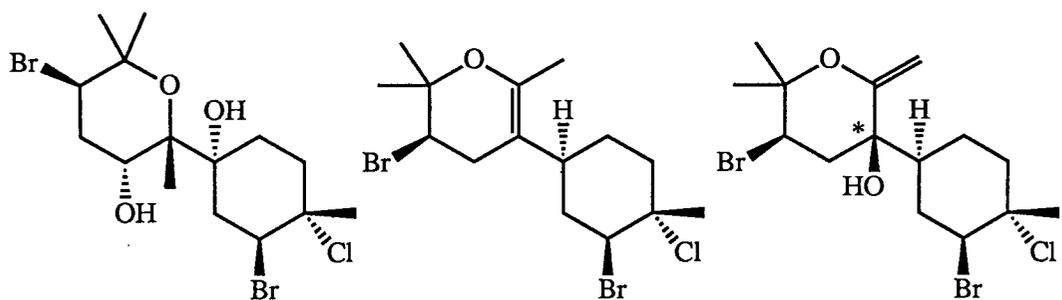


Fig. 7-2. continued.

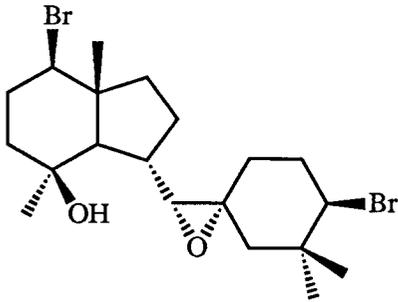
데이터에 의해서 수정되었고 X선 결정구조 분석에 의하여 확인되었다. 구조가 정확하지 않은 cycloedesmol의 이성체들의 합성에 대해서 보고되었다.

*Laurencia*속에 속하는 종으로부터 얻어 지는 대사물질들중에 가장 독특한 구조는 *L. poitei*로부터 얻어진 poitediol(444)이다(Fig 7-2). 이것은 isoprenoid가 아니며 자세히는 알 수 없으나 할로겐 가용매분해(solvolysis)와 자리옮김 반응에 의해서 생성되는 것으로 여겨 진다. 이것의 구조는 X선 결정구조 분석에 의해서 결정되었다. 또한 전기한 perforatone(426)을 생성하는 *L. perforata*로부터 자리옮김이 일어난 탄소 골격을 가진 물질들(445)-(446)이 함께 추출되었다.

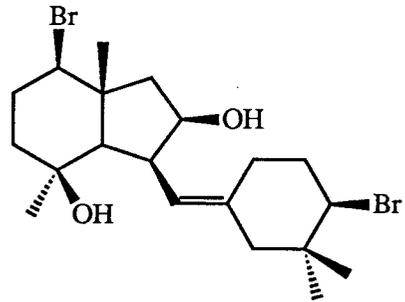
*L. caespitosa*로부터 trinorsesquiterpenes인 (447)과 (448)이 부대사물질로 분리되었다. 이것의 구조는 X선 결정구조 분석에 의해서 결정되었다.

Diterpenoid는 주로 *Laurencia*와 *Sphaerococcus*속에 속하는 종으로부터 얻어진다(Fig 7-3). *Laurencia*속에 속하는 어떤 종으로부터 diterpenes인 irieol A(449)와 iriediol(450)이 분리되었다. 이들은 sequiterpene인 oppositol(423)과 구조적으로 아주 밀접한 관련이 있다. 이들의 구조는 같은 고리체계를 가지나 절대배열은 서로 반대이다. 발견되는 해양 천연물들이 이미 육상 천연물들과 서로 광학 이성질체가 되는 경우는 허다하지만 같은 유기체내에서 절대배열이 다른 분자들을 발견한다는 것은 아주 드물다. *L. pinnata*로부터 irieols과 같은 탄소골격을 갖는 세 개의 diterpenes인 pinnaterpene A (451), B(452)와 C(453)가 얻어 졌다. 또 *L. pinnata*의 다른 시료로부터 얻어지는 prepinnaterpene(454)는 irieol과 pinnaterpenes의 생합성적 선구물질이다. *L. irieii*로부터 neoireone(455)가 얻어 졌고 이 물질의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 이 물질은 *L. irieii*의 다른 대사물질들(449)-(450)과 그 생합성적 근원은 같으나 고리화 반응의 형태는 다르다.

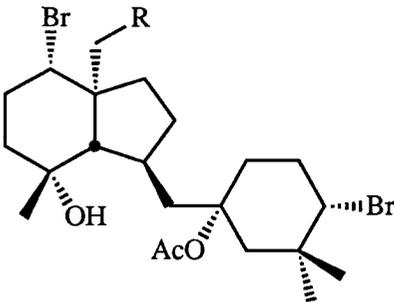
*L. obtusa*로부터 각각 골격이 다른 2 개의 할로겐화된 diterpenes인 obtusadiol (456)과 laurencianol(457)이 얻어 졌다. Obtusadiol(456)의 구조는 분광 데이터와 화학분해 반응에 의해서 결정되었다. 브롬화된 cyclohexane 고리의 각각에 대한 상대배열(relative configuration)은 독립적으로 결정되었으나 고리들 사이의 입체화학적인



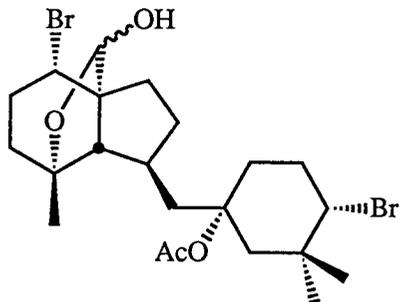
irieol A (449) (*Laurencia* sp.)



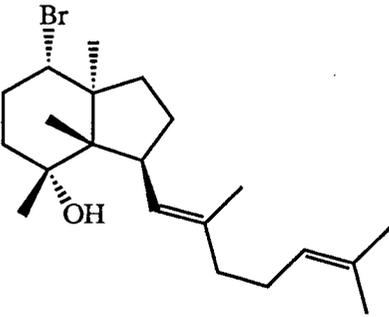
iriediol (450) (*Laurencia* sp.)



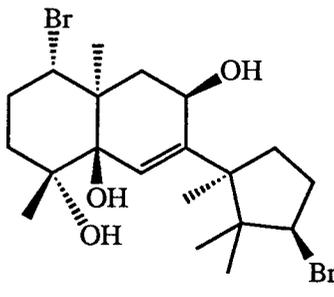
pinnaterpenes A (451, R = H)
and B (452, R = OH) (*L. pinnata*)



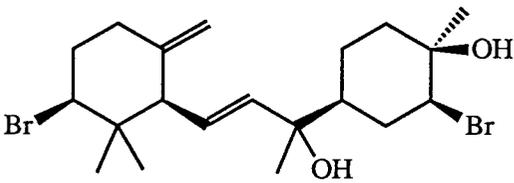
pinnaterpene C (453) (*L. pinnata*)



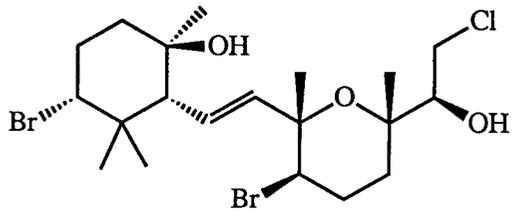
prepinnaterpene (454) (*L. pinnata*)



neoireone (455) (*L. irieii*)

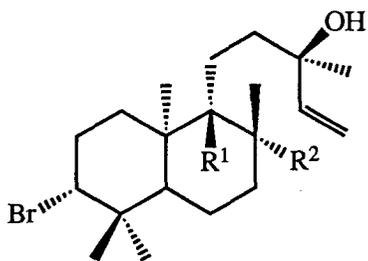


obtusadiol (456) (*L. obtusa*)

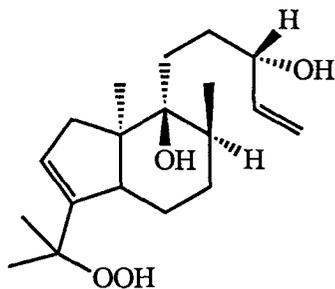


laurencianol (457) (*L. obtusa*)

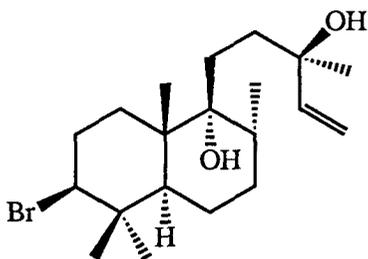
Fig. 7-3. Metabolites of red algae (III). Diterpenoids.



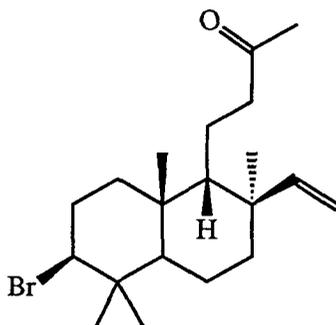
concinndiol (458, $R^1 = \text{OH}$, $R^2 = \text{H}$,
L. concinna)
 isoconcinndiol (460, $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{OH}$,
L. snyderae)



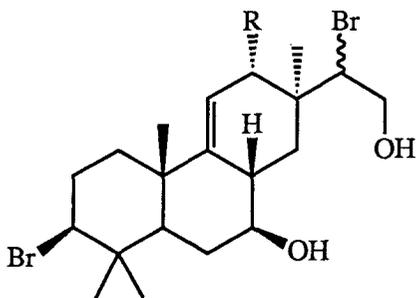
neoconcinndiol hydroperoxide (459)
(L. snyderae)



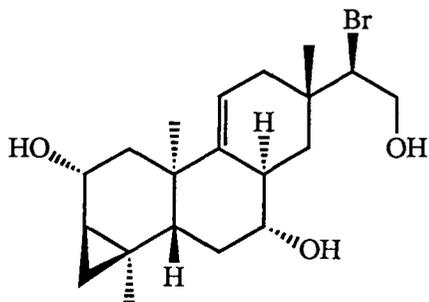
ent-13-epiconcinndiol (461)
(Chondria tenuissima)



(462) (*L. perforata*)

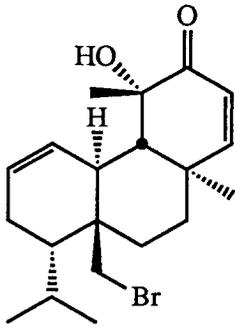


(463, $R = \text{H}$) and (464, $R = \text{OH}$)
(L. perforata)

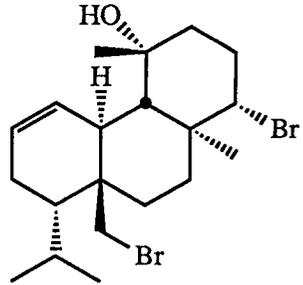


(465) (*L. obtusa*)

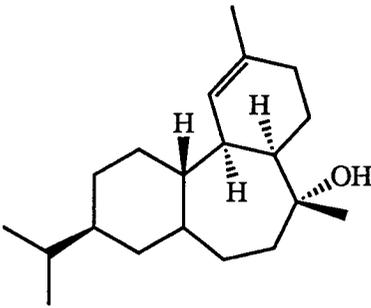
Fig. 7-3. continued.



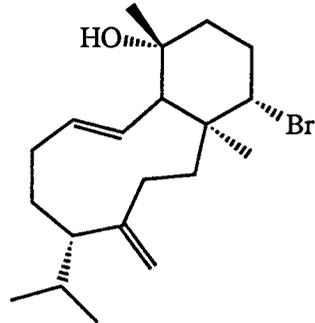
sphaerococcenol A (466)
(*Sphaerococcus coronopifolius*)



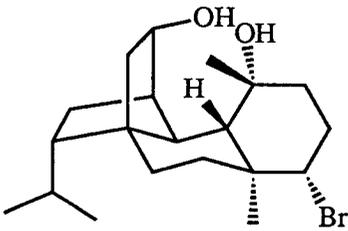
bromosphaerol (467)
(*S. coronopifolius*)



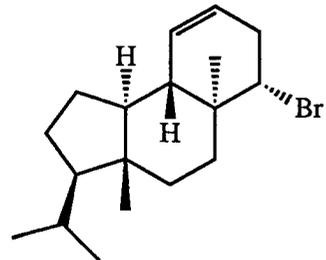
presphaerol (468)
(*S. coronopifolius*)



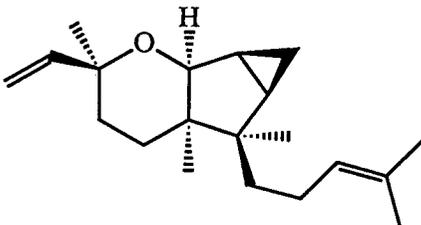
bromocorodienol (469)
(*S. coronopifolius*)



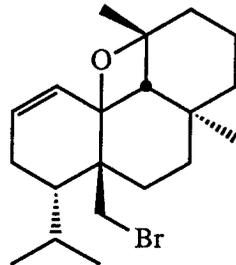
coronopifoliol (470)
(*S. coronopifolius*)



norsphaerol (471)
(*S. coronopifolius*)



sphaeropyrane (472)
(*S. coronopifolius*)



sphaeroxetane (473)
(*S. coronopifolius*)

Fig. 7-3. continued.

관계는 밝혀지지 않았다. Chlorine과 bromine 원자를 가진 laurencianol(457)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의해서 결정되었다.

*L. concinna*로부터 labdane 골격을 가진 브롬화된 diterpene인 concinndiol(458)이 분리되었다(Fig 7-3). *L. snyderae*로부터 분리된 neoconcinndiol hydroperoxide(459)는 X선 결정구조 분석에 의해서 구조를 밝히는 것은 어렵다는 것이 확인되었다. 결국 화학적인 방법에 의해서 이 물질의 구조가 밝혀졌다. Neoconcinndiol hydroperoxide는 bromine이 없으나 브롬화된 diterpene인 concinndiol로부터 유래된 것으로 여겨 진다. 또 다른 *L. snyderae*의 시료로부터 isoconcinndiol(460)과 neoconcinndiol hydroperoxide(459)이 함께 분리되었다. Isoconcinndiol(460)의 구조는 분광 데이터로부터 결정되었다. *Chondria tenuissima*의 대사물질인 ent-13-epiconcinndiol(461)의 구조 및 절대배열은 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. *L. perforata*로부터 세 개의 브롬화된 diterpenes (462)-(464)가 얻어 졌다. Hokkaido에서 채집한 *L. obtusa*의 시료로부터 15-bromo-2,7,16-trihydroxy-9(11)-parguarene(465)가 분리되었다. 이 물질의 탄소골격은 *L. perforata*의 대사물질과 매우 유사하다.

*Laurencia*속에 속하는 종을 제외하고 브롬화된 diterpene들이 얻어지는 홍조류는 *Sphaerococcus coronopifolius*이다(Fig 7-3). 이 종에서 sphaerococcenol A(466)와 bromosphaerol(467)이 분리된다. Sphaerococcenol A의 구조는 X선 결정구조 분석에 의해서 확인되었다. Bromosphaerol의 구조는 ¹H NMR 분광 데이터와 화학 분해산물의 X선 결정구조 분석에 의해서 결정되었다. 또 다른 *S. coronopifolius*의 시료로부터 bromosphaerol(467)과 다른 탄소골격을 갖는 presphaerol(468)이 분리되었으며 이 물질의 구조는 탈수반응을 시켜 생성된 물질의 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. *S. coronopifolius*의 부대사물질인 bromocorodienol(469)은 특이한 탄소골격을 가지는데 bromosphaerol(467)의 전구물질로 생각된다. 다른 *S. coronopifolius*의 시료로부터 얻어진 부대사물질인 coronopifoliol(470) 역시 특이한 4중고리 탄소골격을 가진다. Coronopifoliol의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 확인되었으며 절대배열은 Horeau

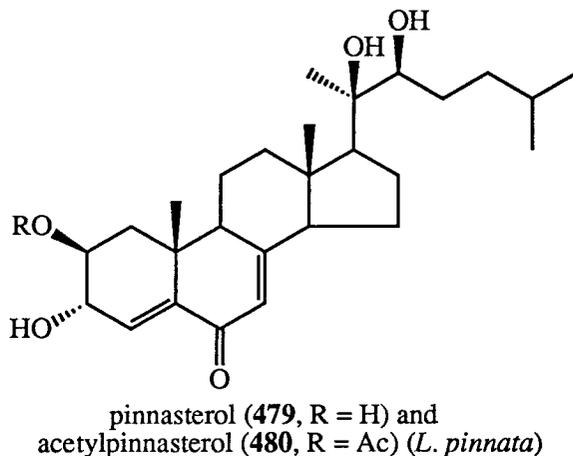
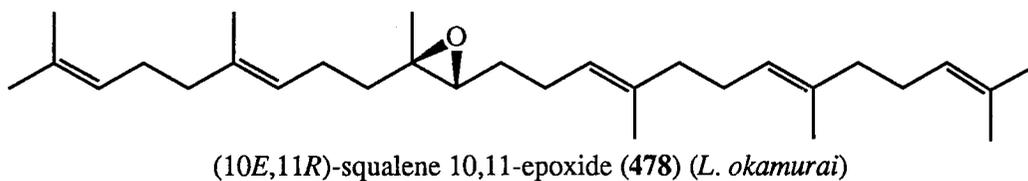
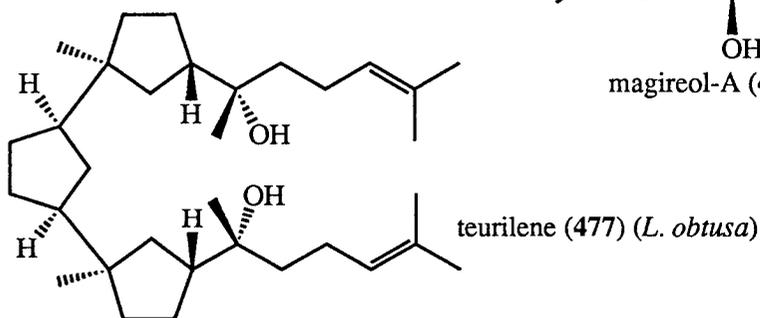
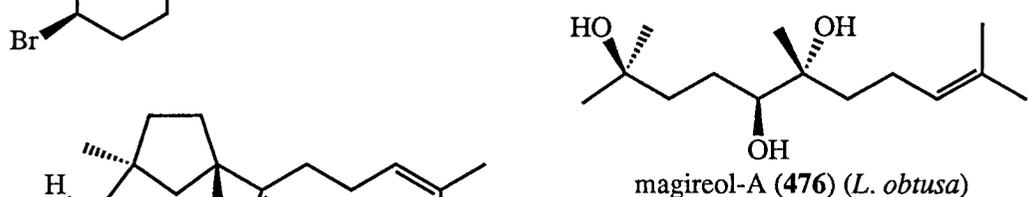
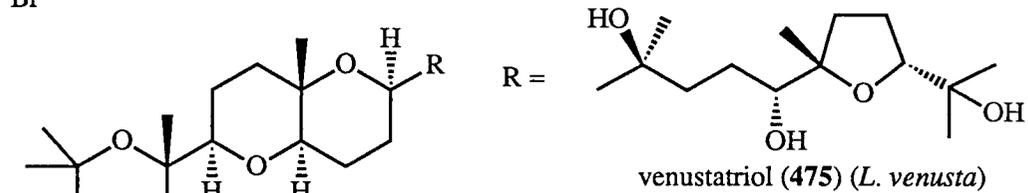
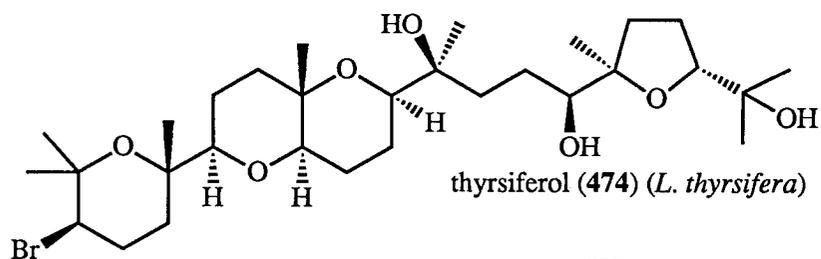


Fig. 7-4. Metabolites of red algae (IV). Triterpenoids.

방법에 의해서 결정되었다. 또 다른 *S. coronopifolius*의 시료로부터 얻어진 부대사물 질 norsphaerol(471)은 아주 독특한 dinorditerpene이다. 마찬가지로 다른 *S. coronopifolius*의 시료로부터 브롬화된 diterpenes인 sphaeropyrane(472)과 sphaeroxetane(473)이 부대사물질로 얻어 졌다. 이들의 구조는 분광 데이터에 의해서 결정되었다.

Triterpenes은 주로 *Laurencia*속에 속하는 종으로부터 얻어진다(Fig 7-4). *Laurencia thyrsefera*로부터 아주 독특한 squalene 유도체인 thyrseferol(474)이 얻어 졌으며 alcohol과 epoxide를 이용하여 합성되었다. Squalene에 존재하는 6 개의 이중 결합은 브롬화된 polyether인 thyrseferol을 형성하는 과정에서 산화된다. *L. venusta*로부터 4중고리 triterpene ether인 venustatriol (475)이 분리되었는데 이 물질은 thyrseferol의 이성체이다. 이 물질은 alcohol과 epoxide를 이용한 두 가지 방법에 의 해서 합성되었다. 일본에 서식하는 *L. obtusa*의 시료로부터 항암효과를 보이는 magireol-A(476)가 얻어 졌고 이것의 구조는 분광 데이터에 의해서 결정되었다.

*L. obtusa*로부터 teurilene(477)이 분리되었다. 특이한 meso-compound인 teurilene의 구조는 X선 결정구조 분석에 의해서 결정되었다. Teurilene은 두 가지 유사한 방법에 의하여 합성되었다. *L. okamurai*로부터 분리된 (10E,11R)-squalene 10,11-epoxide(478)는 녹조류 *Caulerpa prolifera*에서 발견되는 것과 광학 이성체이다. *L. pinnata*로부터 2 개의 ecdysone 유도체들인 pinnasterol(479)과 acetylpinnasterol(480)이 발견되었다. Pinnasterol은 다른 ecdysone 유도체들과 같이 갈조류를 먹는 갑각류들에 대해 포획 억제작용을 보인다.

Terpenoids와 더불어 홍조류의 주요 대사물질은 acetogenins 즉 fatty acids에서 기원한 물질들이다. 여기서는 분류상의 편의상 크게 세 그룹 즉 i)C₁₀ 이하의 작은 acetogenins, ii)C₁₅ acetogenins와 iii)C₂₀ 이상의 큰 lipids등으로 나누었다. 먼저 C₁₀ 이하의 작은 acetogenins은 *Bonnemaisonia*, *Delisea*, *Ptilonia*등 *Bonnemaisoniaceae*과에 속하는 속으로부터 추출된다(Fig 7-5). *Bonnemaisonia hamifera*로부터 간단한 linear acetogenin들인 1,1,3,3-tetra-bromo-2-heptanone(481)

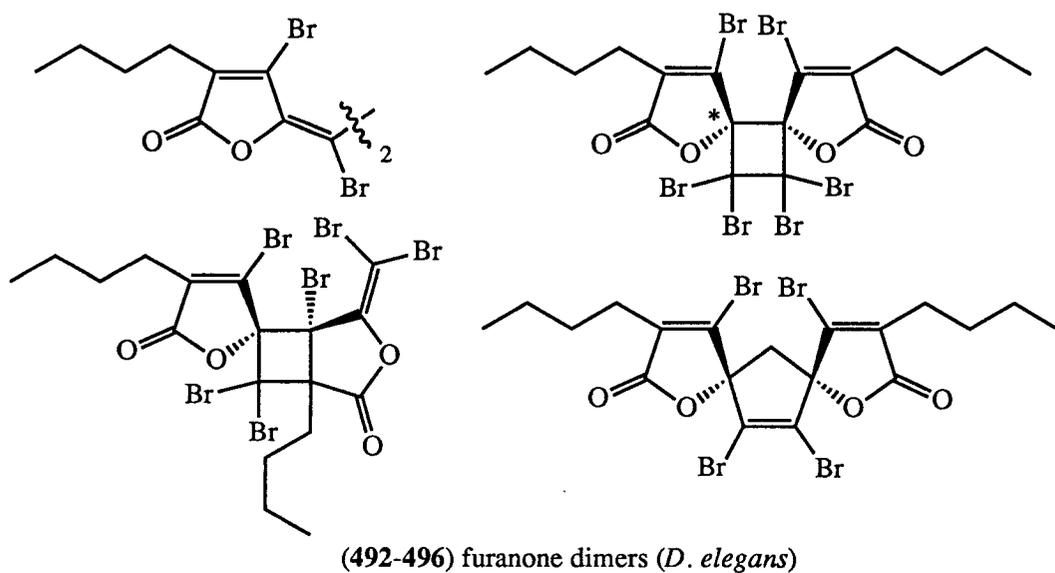
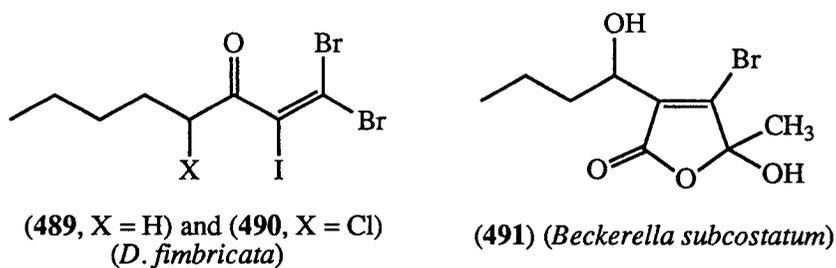
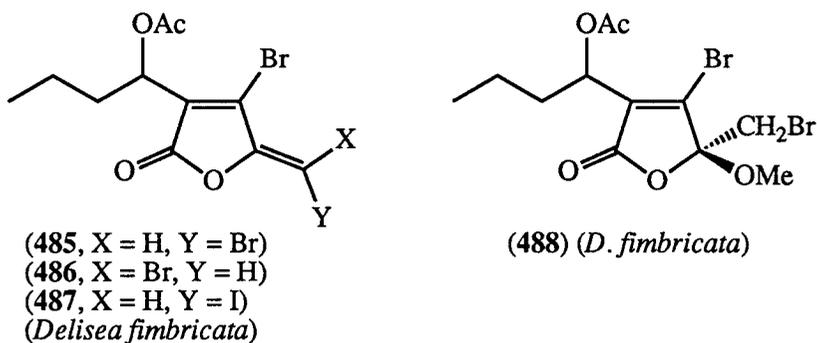
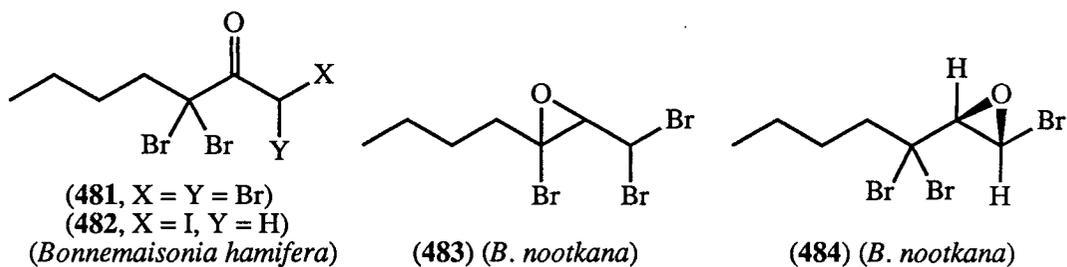


Fig. 7-5. Metabolites of red algae (V). Small acetogenins.

이 주대사물질로, 3,3-dibromo-1-iodo-2-heptanone(482)이 부대사물질로 얻어 졌다. *Bonnemaisonia nootkana*로부터 두 개의 heptane 유도체(483)-(484)가 주대사물질로 분리되었다. *Delisea fimbriata*로부터 fimbrolides로 불리는 할로겐화된 lactone들 (485)-(488)이 얻어 졌고 이들은 항생제 효과를 보인다. Fimbrolides의 주구성성분인 (485)는 염기성 조건하에서 methanol로 처리하면 methanol이 첨가된 2 개의 부분 이성질체들의 혼합물이 얻어 지고 이 혼합물은 HPLC에 의해서 분리되었다. 이 중에 하나인 부분 이성질체 (488)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 2 개의 다른 acetoxyfimbrolides인 (486)과 (487)도 분리되고 그 구조가 확인되었다. 또 *D. fimbriata*로부터 요오드화된 octen-3-ones인 (489)-(490)이 얻어 졌다.

Fimbrolides 계열의 물질은 다른 생물로부터도 다수 발견된다. *Beckerella subcostatum*으로부터 브롬화된 γ -hydroxy-butenolide인 bromobeckerelide(491)가 분리되었고 이 물질은 5-methylfurfural로부터 5단계 반응으로 합성되었다. *Delisea elegans*로부터 다중 브롬화된 2(5H)-furanones (492)-(496)이 발견되었다. 이들은 fimbrolide의 이합체로 여겨 지며 X선 결정구조 분석에 의하여 구조가 결정되었다. *Vidalia spiralis*로부터 특이한 대사물질인 trans-3,4-dibromo-5-methylene-cyclopent-3-ene-1,2-diol (497)이 분리되었다. *Ptilonia australasica*로부터 pyrones 인 (498)와 (499)가 발견되었다.

*Laurencia*속에 속하는 종으로부터 C₁₅ 탄소골격을 갖는 acetogenin들이 다수 발견되는데 이들은 흔히 할로겐화된 C₁₅ enynes이라 불린다. 그러나 최근에 분리된 이런 계통의 많은 화합물들이 enyne기를 가지고 있지 않기 때문에 할로겐화된 C₁₅ lipids라 부르는 것이 적당할 것이다. *L. nipponica*로부터 낮은 수율로 cis- 와 trans-laurediol의 혼합물(500)을 분리했다(Fig 7-6). 이 물질과 *L. okamurai*로부터 분리된 대사물질들인 laurencenyne(501), trans-laurencenyne(502), neolaurencenyne(503) 및 trans-neolaurencenyne(504)등은 할로겐화된 C₁₅ lipids의 선구물질로 여겨 진다. Laurencenyne과 neolaurencenyne의 구조는 합성에 의하여 확인되었다.

*Laurencia glandulifera*로부터 분리된 laurencin(505)은 8각형 ether 고리에

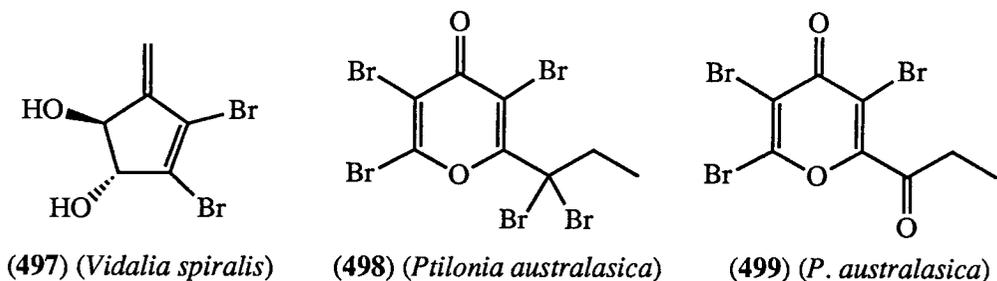


Fig. 7-5. continued.

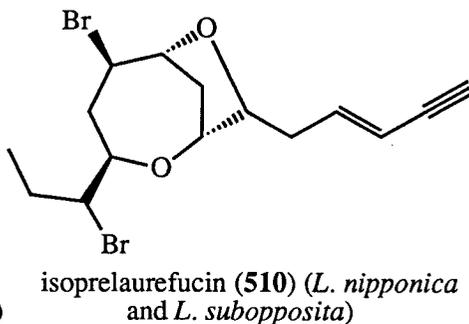
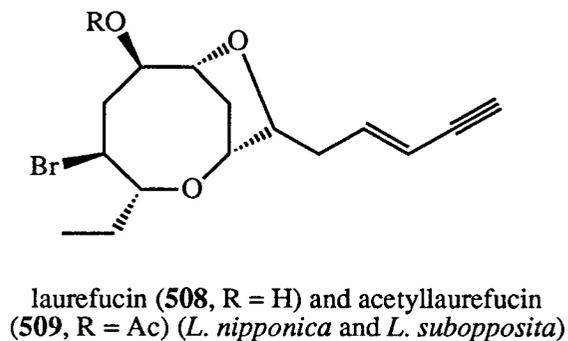
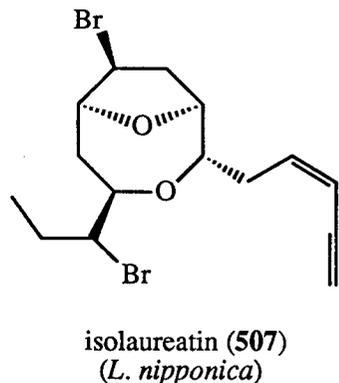
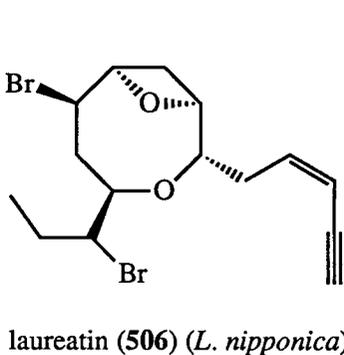
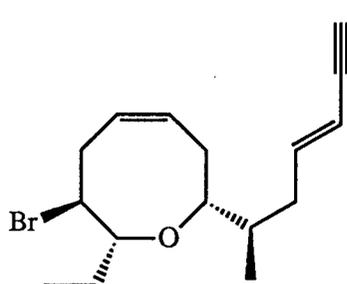
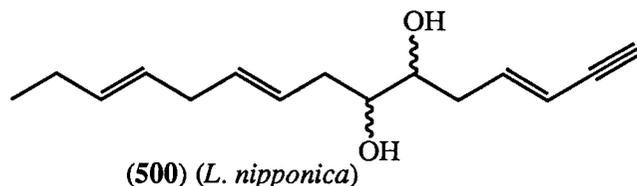
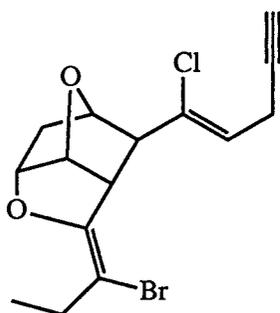


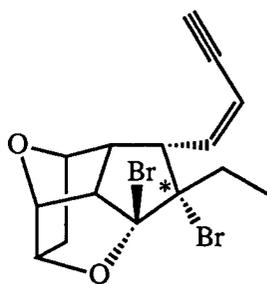
Fig. 7-6. Metabolites of red algae (VI). C₁₅ acetogenins from the genus *Laurencia*.

trans enyne 체계를 가지고 있다. 이 물질의 구조는 스핀 짝풀림(spín decoupling)을 이용한 ^1H NMR 분광 데이터에 의하여 결정되었고 X선 결정구조 분석에 의해서 확인되었다. 또 laurencin의 절대배열은 Prelog의 atrolactic acid 방법에 의하여 결정되었다. *L. nipponica*로부터 분리된 laureatin(506)와 isolaureatin(507)는 분광 데이터 분석뿐만 아니라 화학분해 방법에 의해서 확인되었다. 2 개의 ether 고리를 가진 모든 acetylene 유도체들과 마찬가지로 이 화합물에서 주요한 문제점은 6 개의 methine 탄소원자들중에 어느 4 개가 ether 결합에 포함되느냐 하는 것과 고리크기를 결정하는 것이다. Laureatin(506)의 ^1H NMR이 보여 주는 특징은 oxetane 고리에 있는 수소 원자들로부터 온 단일선(singlet)들이 oxetane고리의 산소 원자에 가까운 C_{12} 에 있는 수소 원자와 마찬가지로 강하게 deshielding된다는 것이다. Isolaureatin(507)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의해서 결정되었다. Laureatin과 isolaureatin의 탄소 골격은 cis enyne 체계를 가지고 있다.

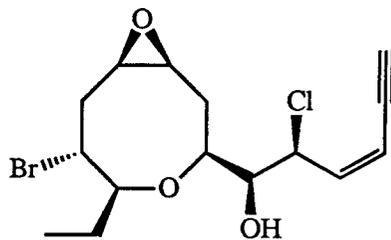
다른 *L. nipponica*의 시료로부터 trans olefins인 laurefucin(508), acetyl-laurefucin(509) 및 isoprelaurefucin(510)이 얻어 졌다(Fig 7-6). Laurefucin과 acetyl-laurefucin의 구조는 무척 밝히기 어려우며 결국 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. *L. subopposita*로부터도 이 물질들이 cis와 trans 이성체들의 혼합물의 형태로 분리되었다. Hawaii에 서식하는 *L. nidifica*의 시료로부터 탄소고리와 C_5 에 염소 원자를 갖는 acetylene 유도체인 cis-manoenene A(511)가 분리되었으며 이 물질의 구조는 분광 데이터와 화학분해 반응에 의하여 확인되었다. Manoenene A의 기하 이성체들인 isomanoenone A(512)와 B(513)가 같은 홍조류 *L. nidifica*로부터 분리되었으며 2 개의 탄소고리를 가지고 있다. 이들의 구조는 분광 데이터 분석에 의해서 결정되었다. *L. poitei*로부터 흥미 있는 epoxide(514)가 분리되었으며 이것의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 또 *L. nipponica*로부터 laureepoxide(515)가 추출되었는데 이 물질은 특이한 hydrofuran 고리를 갖고 있다. *L. obtusa*의 시료로부터 새로운 acetylene 유도체들인 (516)과 (517)이 분리되었다. 그러나 유감스럽게도 이들의 자세한 입체화학적 구조에 대해서는 밝혀지지 않았다. C_{15} lipids 계통에서 가장 특이



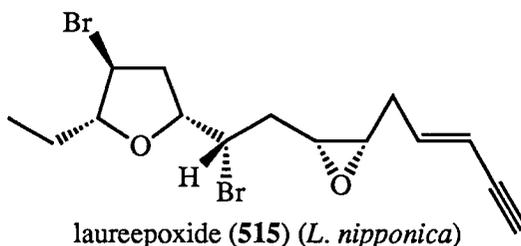
cis-manoenene A (511)
(*L. nidifica*)



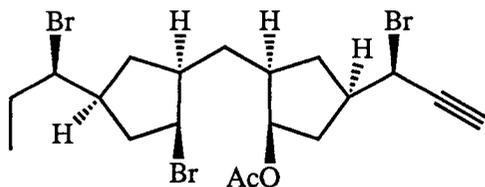
isomanoenones A (512) and
B (513) (*L. nidifica*)



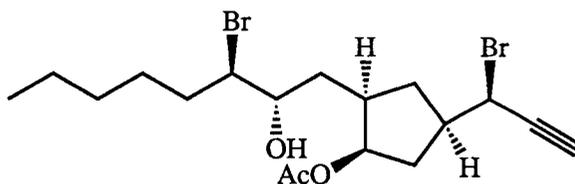
(514) (*L. poitei*)



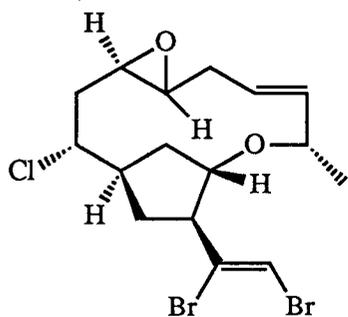
laureepoxide (515) (*L. nipponica*)



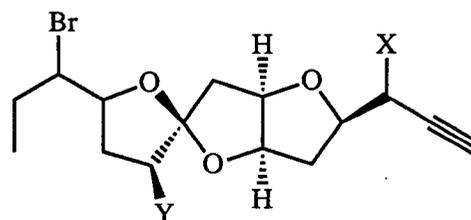
(516) (*L. obtusa*)



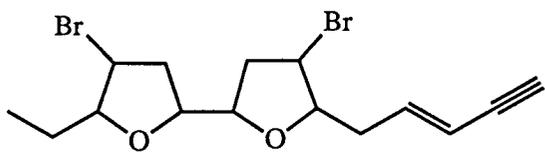
(517) (*L. obtusa*)



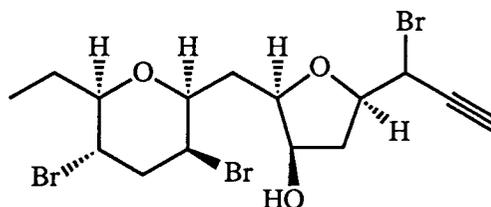
poitediene (518) (*L. poitei*)



obtusin (519, X = Y = Br), alcohol (520,
X = OH, Y = Br) and neoobtusin (521,
X = Br, Y = H) (*L. obtusa*)



lauroxolane (523) (*L. majuscula*)



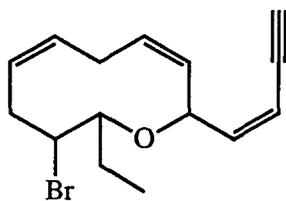
(524) (*L. obtusa*)

Fig. 7-6. continued.

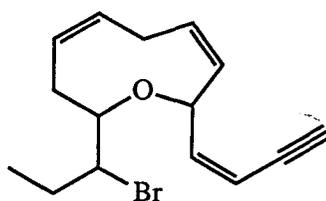
한 구조를 갖는 물질중의 하나인 poitediene(518)는 *L. poitei*로부터 분리된 12각형 고리를 가진 cyclic ether로서 일반적으로 존재하는 acetylene기 대신에 1,2-dibromoethylenyl기가 존재한다.

*L. obtusa*의 다른 시료로부터 3중고리 ketal인 obtusin(519)이 얻어졌다. 이것의 구조를 밝히기 위해서 C-3 위치의 배열이 그대로 유지된 가용매분해 산물인 alcohol(520)을 X선 결정구조 분석하여 obtusin의 구조를 결정하였다. 이 구조는 최근에 또 다른 X선 결정구조 분석에 의하여 확인되었다. Sicily에서 채집한 *L. obtusa*의 시료로부터 얻어진 부대사물질인 neo-obtusin(521)은 이성체인 obtusin과 달리 특이한 위치(C-8)에서 브롬화된 물질로서 분광 데이터 분석에 의하여 구조가 결정되었다. Hawaii에 서식하는 *L. majuscula*의 시료로부터 bis-tetrahydrofuran 부분을 가진 특이한 lauroxolane(522)이 얻어졌고 이 물질의 입체화학적 구조는 분광학적 방법에 의하여 부분적으로 밝혀졌다. Canary 군도에서 채집한 *L. obtusa*의 시료로부터 tetrahydrofuran 고리를 포함한 lauroxolane의 유도체(523)가 분리되었다. 또 최근 *L. implicata*로부터 8과 9각형 고리를 가진 C₁₅ enyne(524)-(525)이 함께 분리되었다.

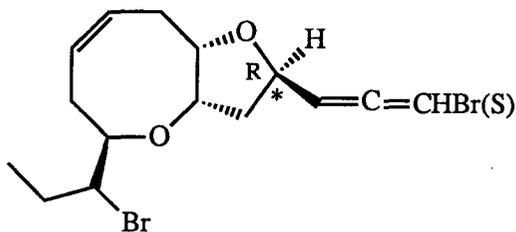
*Laurencia*속으로부터 C₁₅ enyne과 함께 C₁₅ allene이 다수 추출되는데 이 경우 allene은 enyne이 proton과 반응한 결과 생성되는 것으로 추측된다(Fig 7-6). 전기한 laureepoxide(515)를 보유하고 있는 *L. nipponica*로부터 laurallene(526), 4-epi-laurallene(527) 및 isolaurallene(528)이 분리되었다. Laurallene과 4-epi-laurallene은 C-4 위치에서 epimer이다. 1-Bromoallyl부분의 절대배열은 이 물질들이 X선 결정구조 분석에 의해서 구조가 결정된 isolaurallene과 반대되는 큰 (+)의 회전값을 근거로 결정되었다. 최근에 *L. nipponica*로부터 2개의 접합된 tetrahydrofuran 고리를 갖는 브롬화된 allene인 kumausallene(529)이 분리되었다. 이 물질은 kumausyne(530)과 deacetylkumausyne(531)등의 enyne과 함께 추출되었다. *L. microcladia*로부터 bromoallene 유도체인 microcladallenes A(532), B(533) 및 C(534)가 분리되었다. Microcladallene B의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. *L. obtusa*로부터 obtusallene(535)이 분리되었다. X선 결정구조 분석에 의하여 밝혀진



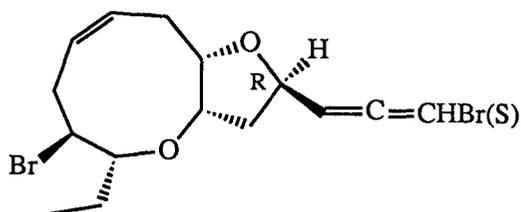
(524) (*L. implicata*)



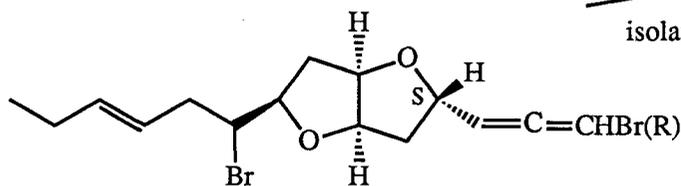
(525) (*L. implicata*)



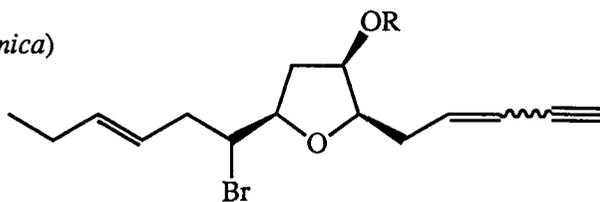
laurallene (526) and 4-*epi*-laurallene (527)
(*L. nipponica*)



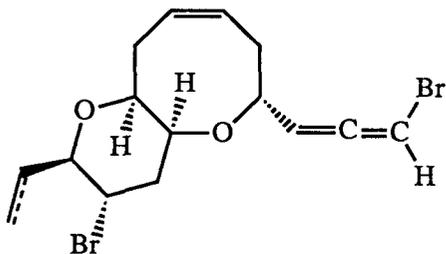
isolaurallene (528) (*L. nipponica*)



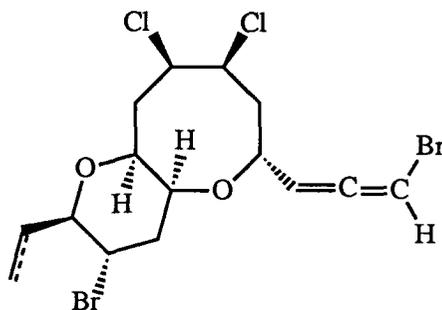
kumausallene (529) (*L. nipponica*)



(*E/Z*)-kumausyne (530, R = Ac) and deacetyl-
kumausyne (531, R = H) (*L. nipponica*)



microcladallanes A (532) and B
(533, dehydro) (*L. microcladia*)



microcladallane C (534) (*L. microcladia*)

Fig. 7-6. continued.

이 물질의 구조는 (R)-1-bromoallenyl 부분에 다리목이 존재하는 12각형 고리가 부착된 골격이다. *L. okamurai*로부터 1-bromoallene들인 okamurallene (536)과 deoxy-okamurallene(537)이 분리되었다. 이들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 결정되었으나 후에 다시 수정되었다.

Laurencia, *Liagora*, *Ptilota* 및 *Murrayella*속에 속하는 종으로부터 여러 가지 지방산들이 얻어 진다(Fig 7-7). *Laurencia hybrida*로부터 생리활성물질 지방산들이 분리되었다. 항미생물제인 (5Z, 8E, 10E)-11-formyl-undeca-5, 8, 10-trienoic acid(538)와 (2Z, 5Z, 7E, 11Z, 14Z)-9-hydroxyeicosa-2, 5, 7, 11, 14-pentaenoic acid(539)는 생리활성도만 없다면 1차 대사물질로 여겨 질 것이다. (2Z, 5Z, 7E, 11Z, 14Z)-9-hydroxyeicosa-2, 5, 7, 11, 14-pentaenoic acid(539)의 구조는 12-(S)-Hydroxy-eicosapentaenoic acid로 수정되었다. 이 물질은 *murrayella pericladus*로부터 다량으로 추출되었는데 혈소판 응고에 대한 강력한 억제효과를 나타낸다. Hybridalactone(540)은 특이한 고리구조 뿐만 아니라 이것의 생합성 과정이 prostaglandins과 비슷하기 때문에 사람들의 이목을 끄는 lipid이다. Prostaglandins인 PGE₂(541)와 PGE₂α(542)가 *Gracilaria lichenoides*로부터 적은 수율로 분리되었다.

*Liagora farinosa*로부터 분리되는 3 개의 lipids은 UV 흡수나 acetylene기에 의해서 구분지어 진다. 이 대사물질들중에 (7Z, 9Z, 12Z)- octadeca-7, 9, 12-trien-5-ynoic acid(543) 및 (9Z, 12Z)-7-hydroxyoctadeca-9, 12-dien- 5-ynoic acid(544)은 어류독성을 가지는 반면에 glyceride(545)는 독성이 없다.

생리활성물질 arachidonic acid 유도체들인 eicosanoid들이 꽤 자주 해양 유기체로부터 추출된다(Fig 7-7). 온대지역의 홍조류인 *Ptilota filicina*로부터 (5Z, 7E, 9E, 14Z, 17Z)-eicosa-5, 7, 9, 14, 17-pentaenoic acid(546)와 (5E, 7E, 9E, 14Z, 17Z)-eicosa-5, 7, 9, 14, 17-penta-enoic acid(547)가 얻어 졌다. 이들은 모두 methyl ester의 형태로 분리되었다. 다른 *P. filicina*의 시료로부터 얻어진 eicosanoid 유도체인 ptilodene(548)은 5-lipoxygenase와 Na⁺/K⁺ ATPase의 역할을 억제한다.

*Laurencia chilensis*의 시료로부터 얻어진 chilene A(549)는 시대착오적인 대

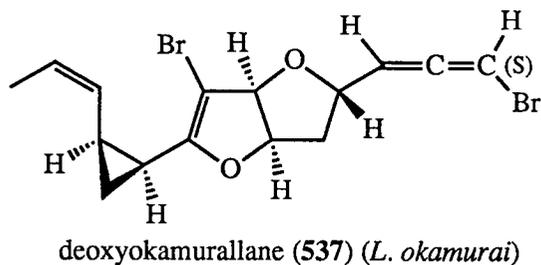
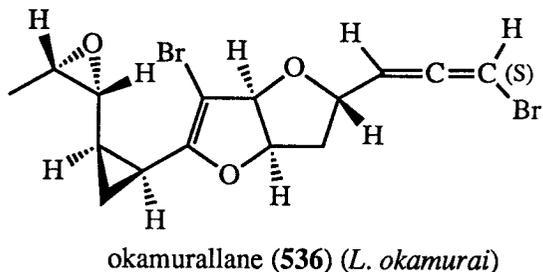
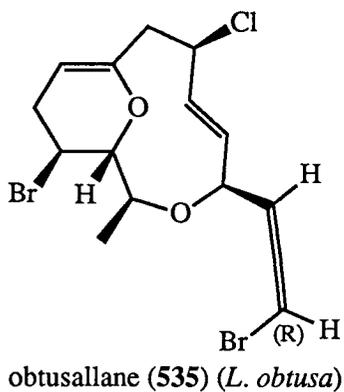


Fig. 7-6. continued.

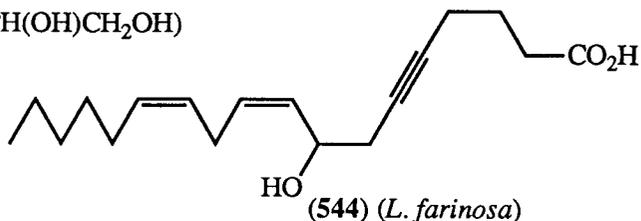
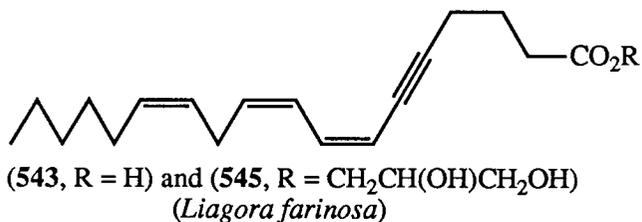
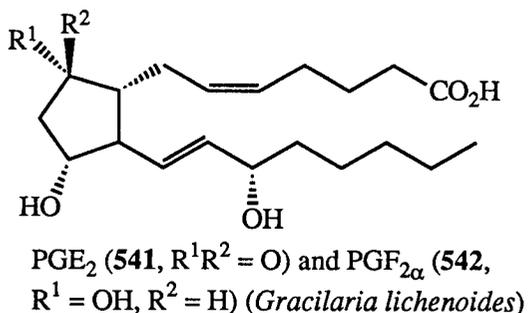
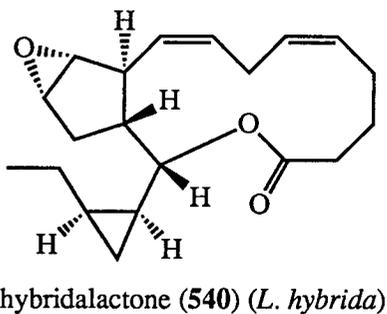
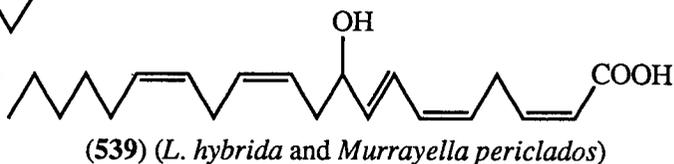
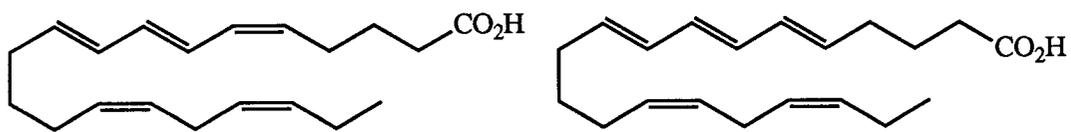
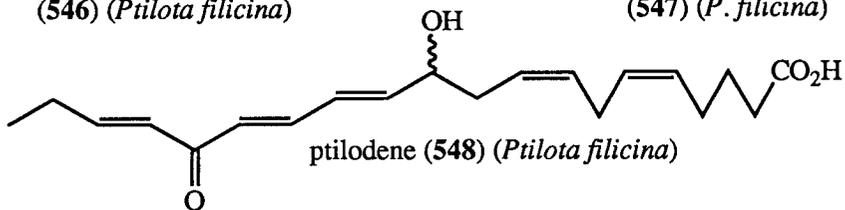


Fig. 7-7. Metabolites of red algae (VII). Unusual lipids.

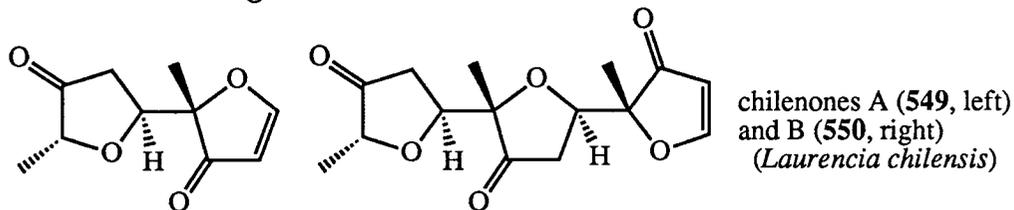


(546) (*Ptilota filicina*)

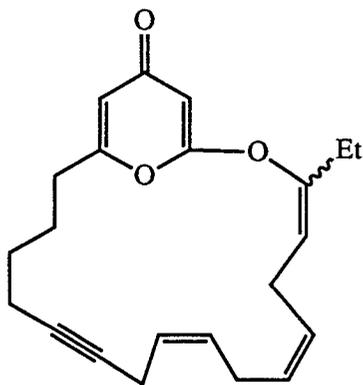
(547) (*P. filicina*)



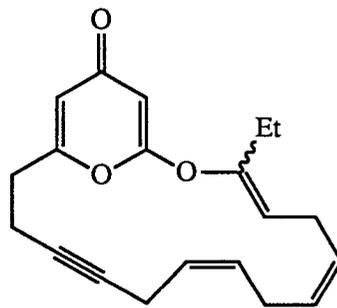
ptilodene (548) (*Ptilota filicina*)



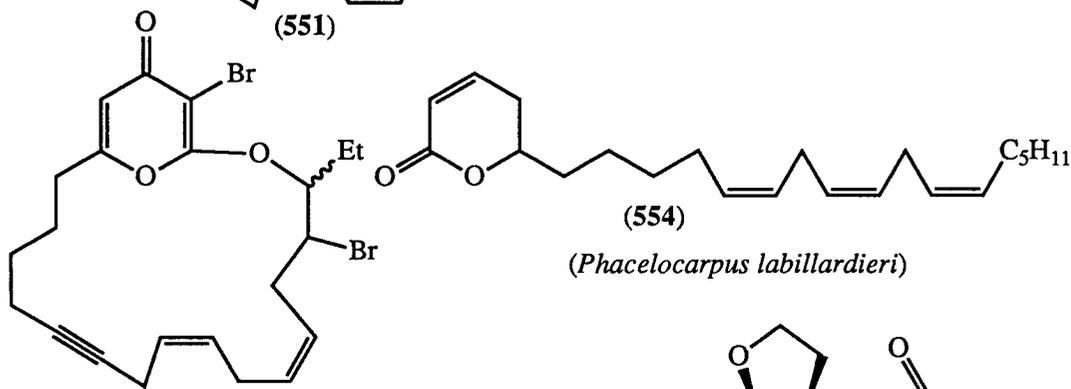
chilenones A (549, left) and B (550, right) (*Laurencia chilensis*)



(551)



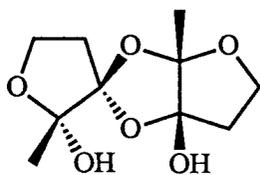
(552)



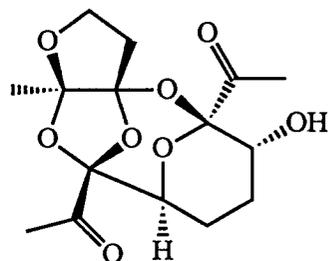
(553)

(554)

(*Phacelocarpus labillardieri*)



(556) (*Laurencia pinnatifida*)



(557) (*Laurencia chilensis*)

Fig. 7-7. continued.

사물질이다. 2-Methyl-3(2H)-furanone의 이합체인 이 물질은 라세미 혼합물로 얻어지고 그 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. 다른 *L. chilensis*의 시료로부터 낮은 수율로 얻어진 chilenone B(550)는 특이한 2-Methyl-3(2H)-furanone의 삼합체이며 X선 결정구조 분석에 의하여 구조가 결정되었다. Chilenone A와 B는 지금까지 알려진 *Laurencia*속에 속하는 대사물질들과는 전혀 관계가 없을 뿐만 아니라 생합성 경로도 전혀 알 수 없는 물질이다.

어느 부류에도 속하지 않는 특이한 acetogenin들은 주로 *Phacelocarpus*속에 속하는 종으로부터 얻어진다. *Phacelocarpus labillardieri*로부터 3 개의 특이한 macrocyclic lipids인 (14Z,17Z)-21-ethyl-2,6-epoxy-1-oxacycloheneicosa-2,5,14,7,20-pentaen-11-yn-4-one(551), (12Z,15Z)-19-ethyl-2,6-epoxy-1-oxacyclo-nonadeca-2,5,12,15,18-pentaen-9-yn-4-one(552) 및 (14Z,17Z)-3,20-dibromo-21-ethyl-2,6-epoxy-1-oxacycloheneicosa-2,5,14,17-tetraen-11-yn-4-one(553)이 분리되었다. Acyclic lactone(554) 역시 분리되었다. Pyrones (551)과 (552)는 각각 enol ether로 연결된 macrocyclic acetylene 고리를 포함하고 있다. Enol ether 이중결합에 대한 입체화학적 구조는 알려져 있지 않다. 부대사물질인 브롬화된 pyrone(553)은 bromo-ether 탄소들에 대한 입체화학적 구조가 밝혀지지 않았다.

*L. pinnatifida*로부터 얻어진 spiro-bis-pinnaketol(555)은 독특한 구조를 가진 4,5-dihydro-2-hydroxy-(2H)-furan-3-one의 이합체이다. 이 물질의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. *Laurencia chilensis*로부터 대단히 독특한 구조를 가진 4중고리 polyketol(556)이 분리되었으며 이 물질의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

홍조류의 대사물질중 특이한 것은 *Asparagopsis*속에 속하는 종들로부터 주로 얻어지는 다량의 휘발성 탄화수소이다(Fig 7-8). *Asparagopsis*속을 주로 연구하는 그룹은 Hawaii산 *A. taxiformis* 및 스페인산 *A. armata*를 각각 연구하는 Moore 그룹과 Fenical그룹이 있다. 스크립스의 연구팀은 지중해에 서식하는 *A. armata*의 시료로부터 작은 양의 chloroform 및 carbon tetrachloride뿐만 아니라 공기중에 많이 존재하는

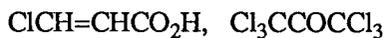
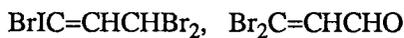
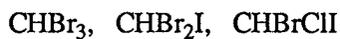
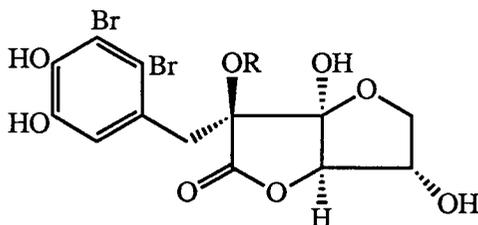
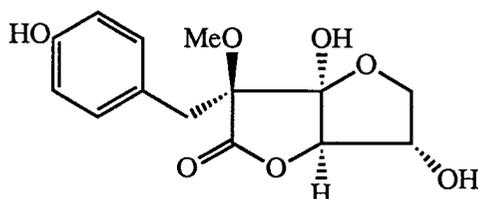


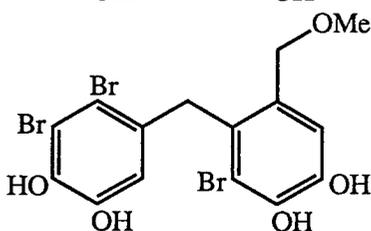
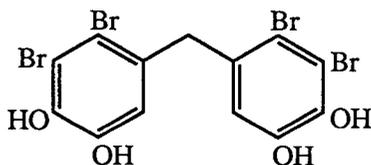
Fig. 7-8. Metabolites of red algae (VIII). Examples of volatile halocarbons from *Asparagopsis* spp.



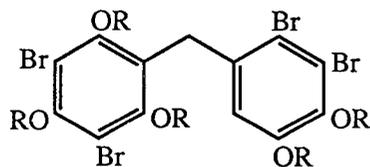
rhodomelol (557, R = H) and methylrhodomelol (558, R = Me) (*Polysiphonia lanosa*)



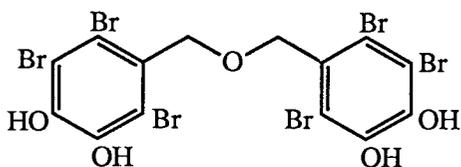
delessierine (559) (*Delesseria sanguinea*)



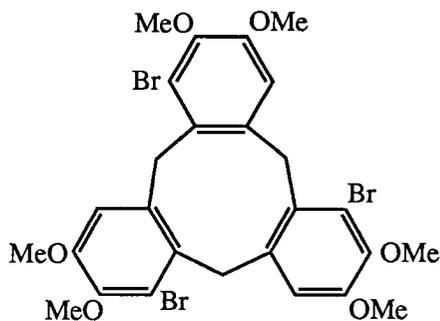
(560, upper) and (561, lower) (*Rhodomela larix*)



(562, R = H) and (563, R = Me) (*Rytiplea tinctoria*)



(564) (*Symphocladia latiuscula*)



(565) (*Halopitys pinastroides*)

Fig. 7-9. Metabolites of red algae (IX). Aromatic compounds.

methylchloride의 선구물질로 여겨지는 methyl iodide도 발견했다. 또 Hawaii에 서식하는 *Asparagopsis*속의 종들로부터 bromoform과 carbon tetrabromide이 발견되었다. Chloroform과 carbon tetrachloride는 윗쪽 대기권에서 발견되는 천연 염화탄소이기 때문에 *Asparagopsis*속에서 haloform과 carbon tetrachloride를 확인한 것은 대단히 가치 있는 발견이다. 이와 같은 결과들은 해양식물들이 공기중에 발견되는 염화탄소를 생성할 가능성을 강하게 제시한다.

홍조류로부터 얻어지는 방향족 화합물들의 대부분은 간단한 phenol의 할로겐 유도체들이다(Fig 7-9). 하지만 *Polysiphonia lanosa*로부터 얻어진 rhodomelol(557)과 methylrhodomelol(558)과 *Delesseria sanguinea*의 대사물질인 delesserine(559)은 예외적인 화합물이다. 이들의 생합성적 기원은 의심할 바 없이 aromatic unit와 sugar unit의 축합으로 생각되나 C₆-C₃ unit와 C₄ sugar의 축합과 같은 다른 경로도 고려되어져야 한다. 최근에 vitamin C로부터 delesserine이 합성되었다. *Rhodomela larix*로부터 2 개의 할로겐화된 diphenylmethanes인 (560)와 (561)이 얻어졌다. 또 *Rytiphlea tinctoria*의 시료로부터 유사한 diphenylmethane(562)와 permethyl ether(563)가 분리되었다. *Symphocladia latiuscula*로부터 얻어진 대칭적인 dibenzyl ether(564)는 항진균 효과를 보여 주었다. *Halopitys pinastroides*(syn. *H. incurvus*)로부터 분리된 cyclotribromoveratrylene(565)은 3,4-dihydroxybenzyl unit의 대칭적인 삼합체이다. 형태(conformation)에 관한 연구결과에 의하면 bromine 원자들이 cycloveratrylene의 9각형 고리를 왕관 형태가 보다는 구부리기 쉬운 보트 형태를 갖도록 한다는 것이 알려져 있다.

다른 대형 해조류와 마찬가지로 홍조류는 alkaloid 대사물질들을 생산하는 예가 매우 드물다는 학계의 정설이었다. 그러나 지난 수 년간 적지 않은 수의 alkaloids가 추출되어 이 견해는 변화할 가능성이 있다(Fig 7-10). *Laurencia brongniartii*로부터 향미생물 효과를 보여 주는 브롬화된 indole(566)이 얻어졌다. 이것은 화학분류학적으로 상당히 흥미 있는 대사물질이다. 이 물질로 인하여 이 식물이 할로겐화된 terpenes을 생성하는 *Laurencia*속에 속하는 종들과 다른 종류일 가능성이 제시되었다.

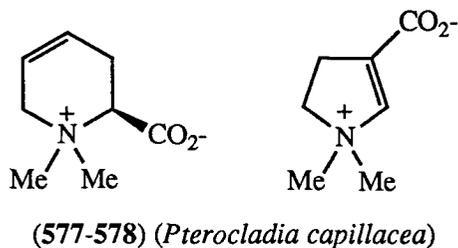
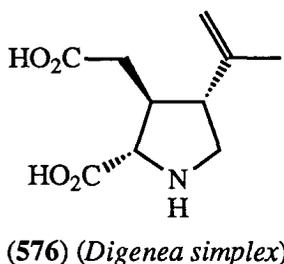
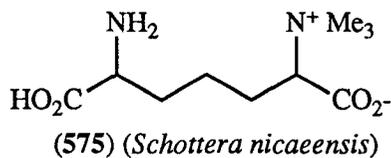
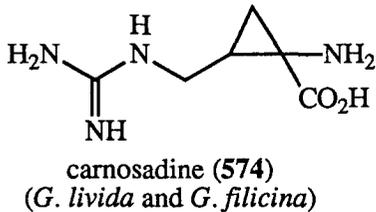
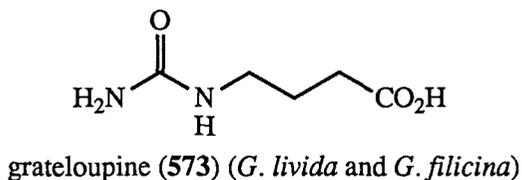
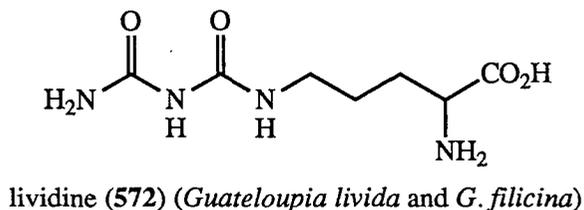
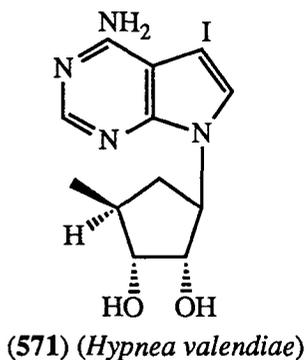
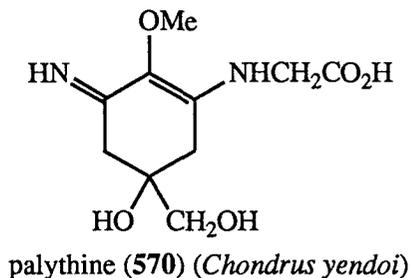
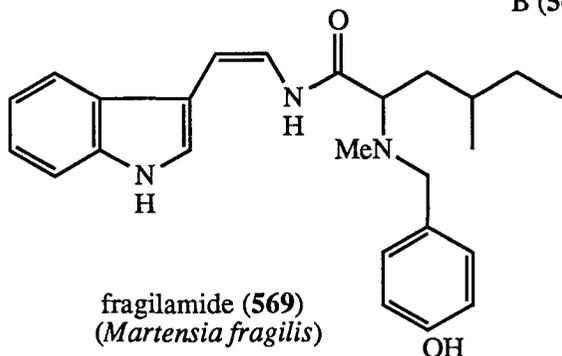
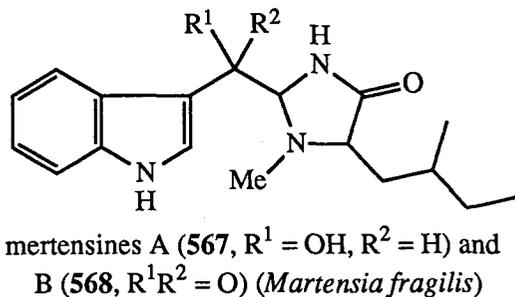
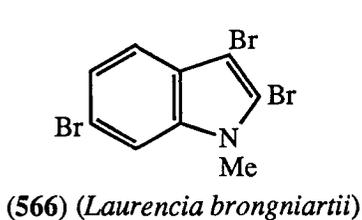


Fig. 7-10. Metabolites of red algae (X). Nitrogenous compounds.

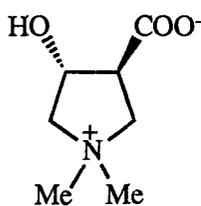
*Martensia fragilis*로부터 더 복잡한 indole alkaloid인 mertensine A(567)와 B(568) 및 fragilamide(569)가 분리되었다. Mertensine A와 B는 tryptophan과 homoisoleucine 으로부터 유도된 물질이고 fragilamide는 추가적으로 p-hydroxybenzyl기를 포함하고 있다. 이 alkaloid들의 절대 및 상대배열은 알려져 있지 않다. Mertensine A는 항미생물 효과를 보여 준다.

*Chondrus yendoi*로부터 mycosporine의 유도체인 palythine(570)이 얻어 졌다. 이 물질은 무척추동물인 zoanthid *Palythoa tuberculosa*로부터도 분리된다.

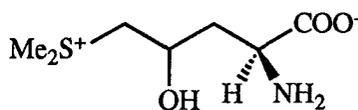
약리활성을 보이는 nucleoside인 5-iodo-5'-deoxy-tubercidin(571)이 *Hypnea valendiae*로부터 얻어 졌다. 이 대사물질은 근육의 긴장을 이완시키는 효과가 크고, 쥐의 경우에는 체온을 저하시키며(hypothermia), 뉴우런의 다중 및 단일 연결점(polysynaptic and monosynaptic)의 반사능력을 방해한다.

*Grateloupia*속에 속하는 종으로부터 상당히 흥미 있는 amino acid들이 추출되었다(Fig 7-10). Lividine(572), grateloupine(573) 및 carnosadine(574)은 각각 *Grateloupia livida*, *G. filicina* 및 *G. carnosa*로부터 분리되었다. Lividine과 grateloupine은 합성되었다. *Schottera nicaeensis*로부터 아주 특이한 betaine 유도체인 6-amino-6-carboxy-2-trimethylammoniohexanoate(575)가 분리되었으며 *Gastroclonium clavatum* 및 *Liagora distenta*에서도 이 물질의 존재가 확인되었다. *Digenea simplex*로부터 포유동물에 강한 신경생리학적 효과(neurophysiological activity)를 보이는 amino acid 유도체인 α -allokainic acid(576)가 분리되었으며, 이 후에 이 물질은 합성되었다.

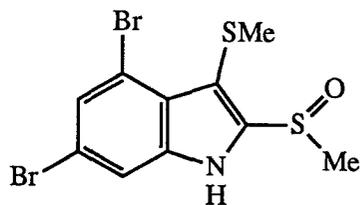
최근에 독특한 구조를 가진 amino acids이 얻어 졌다. 예를 들면 *Pterocladia capillacea*에서 얻어진 quaternary ammonium 화합물들인 (577)과 (578), *Grateloupia proteus*로부터의 (579) 및 *Lophocladia lallemandi*로부터의 dimethyl sulphonium salt 인 (580)을 들 수 있다. 최근 *Laurencia brongniartii*의 다른 시료로부터 얻어진 itomanindoles A(581)와 B(582)는 indole 유도체들로서 치환기 methylsulphinyl의 위치만 서로 다른 이성체들이다. 또한 itomanindole B의 dimer(583)도 분리되었다.



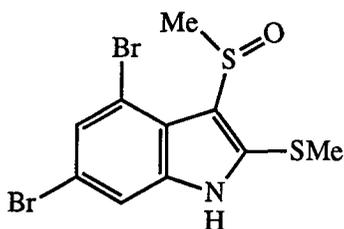
(579)
(*Grateloupia proteus*)



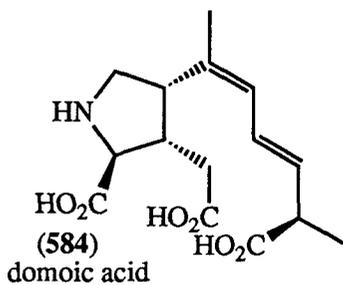
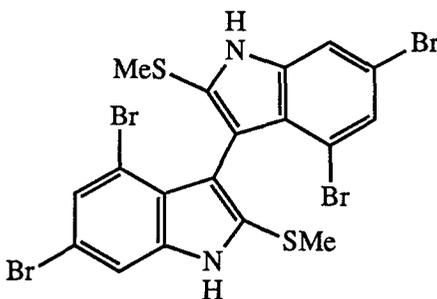
(580) (*Lophocladia lallemandi*)



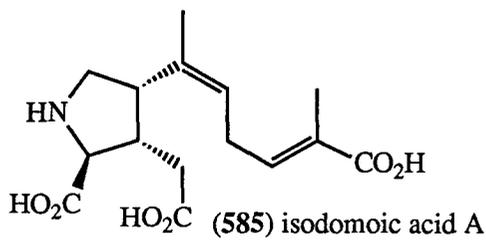
itomanindole A (581)
(*Laurencia brongniartii*)



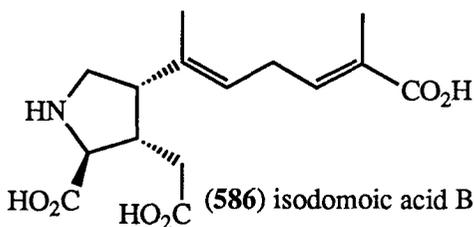
itomanindole B (582) and dimer (583) (*L. brongniartii*)



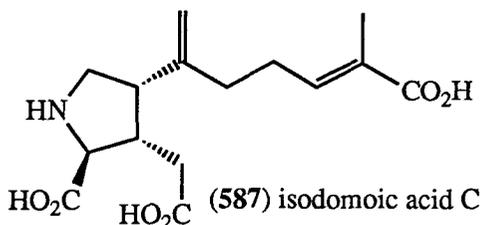
(584)
domoic acid



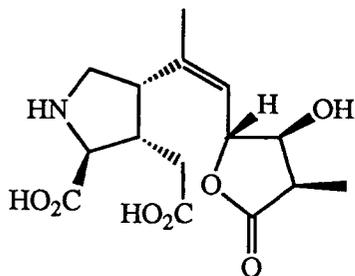
(585) isodomoic acid A



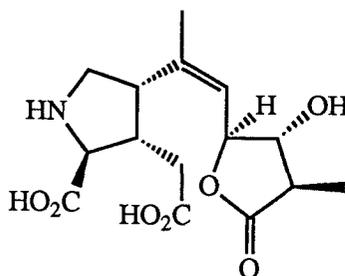
(586) isodomoic acid B



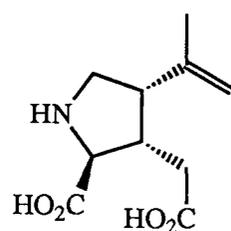
(587) isodomoic acid C



(588) domoilactone A



(589) domoilactone B



(590) kainic acid

compounds of the domoic acid group (584-589) (*Chondria armata*) and
kainic acid (590) (*Digenea simplex*)

Itomanindoles A(581)의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

*Chondria armata*로부터 살충제 효과를 보이는 새로운 amino acid들인 isodomoic acid A(585), B(586) 및 C(587)가 분리되었다. 이들은 바퀴벌레들(cockroaches)에게 피하주사를 놓았을 때 그 효과가 domoic acid(584)보다는 떨어진다. *C. armata*의 다른 시료로부터 비활성 물질들인 domoilactones A(588)와 B(589)가 분리되었다. 이 물질들의 구조는 분광 데이터 분석에 의하여 밝혀 졌다. *Digenea simplex*로부터 신경을 흥분시키는 효과를 보이는 kainic acid(590)가 분리되었고 거울상 특이성(enantio-specificity)을 보이는 전합성(total synthesis)에 의하여 합성되었으며 핵심반응 단계로 Claisen 자리옮김 반응을 이용하였다.

제 VIII 장. Sea hares에서 추출된 해양식물의 대사물질

Sea hares는 Opisthobranchia아강의 Anaspidae목에 속하는 초식성 연체 동물이다. 이들은 섭취한 해양식물의 대사물질을 소화선(digestive gland)에 축적하였다가 점액질과 함께 천천히 배출하는데 이것이 포식자(predators)에 대한 억제제(feeding deterrents)역할을 한다고 알려져 있다. 이들의 방어 메카니즘이 명확하게 알려져 있지 않지만 일반적인 견해는 화학적 방어를 할 수 있는 대사물질들을 함유한 해조류를 섭취하여 그 자신들의 화학적 방어를 위하여 이 물질들을 이용할 수 있는 능력을 발전시켜 온 것으로 추측되고 있다. 그러므로 이들은 생리학 및 화학생태학적 측면에서 오랫동안 주목을 끌어 왔으며, 화학적 방어에 있어서의 해양식물과의 co-evolution의 측면에서도 많은 관심의 대상이 되어 왔다.

Sea hares에서 추출된 천연물은 거의 대부분이 해양식물의 대사물질이며 나머지는 식물의 대사물질이 sea hares의 소화선에서 변형된 유도체들이다. 따라서 동일한 혹은 매우 유사한 물질이 sea hares에서 먼저 추출된 후에 그들의 먹이인 식물로부터 다시 분리된 예가 적지 않다. 그러므로 이들은 생물학적으로 동물이기는 하나 천연물 화학에서는 해양식물에서 함께 다루는 것이 일반적 경향이다.

Sea hares에서 추출된 algal metabolites는 그 수가 매우 많으나 모든 화합물의 탄소골격이 III-VII장에서 이미 언급되었다. 따라서 본 장에서는 간략히 몇 가지 예만 들기로 한다.

Sea hares에서 분리된 천연물로부터 이들이 해양 식물중 홍조류 *Laurencia*와 갈조류 *Dictyota* 를 선택적으로 포식함이 밝혀졌다(Fig 8-1). 또한 홍조류 *Plocamium*과 남조류 *Lyngbya*의 대사물질도 sea hare에서 추출된 예가 있다.

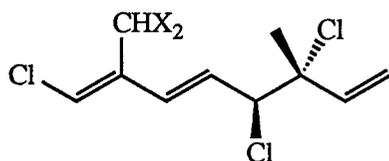
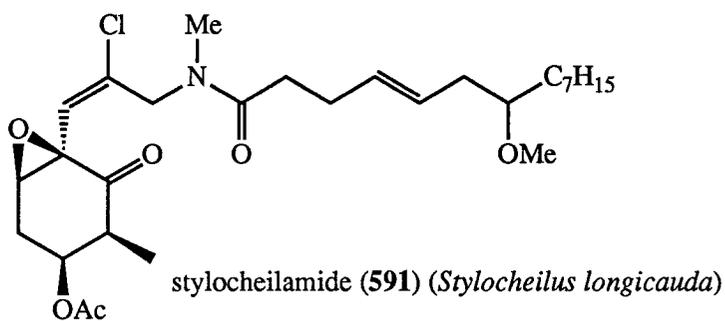
많은 sea hares들이 독성을 지닌 것으로 보고되었다. Hawaii산 sea hare인 *Stylocheilus longicauda*의 시료로부터 stylocheilamide(591)가 얻어졌다. Stylocheilamide는 남조류 *Lyngbya majuscula*의 대사물질인 trans-7-methoxy-

tetradeca-4-enoic acid의 amide로서 이 물질 역시 남조류의 대사물질로 여겨진다. Stylocheilamide의 cyclohexanone 고리에 대한 상대배열은 화학분해 산물에 대한 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다.

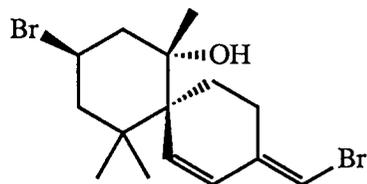
할로겐화된 monoterpenes은 sea hares로부터 처음 발견된 대사물질중의 하나이다. *Aplysia limacina*의 주대사물질은 이전에 *Plocamium cartilagineum*에서 분리되었던 pentachloromonoterpene(592)이며 두 번째 주대사물질은 대응하는 dibromomethine 유도체(593)이다.

할로겐화된 sesquiterpenes이 많이 얻어지는 홍조류와는 달리 *Aplysia*속에 속하는 종으로부터 얻어지는 대사물질들은 할로겐을 포함하지 않는 sesquiterpene들이 비교적 많이 발견된다. 그럼에도 불구하고 *Laurencia*속에 속하는 종으로부터 얻어지는 골격을 가진 할로겐화된 sesquiterpene들이 sea hares에서 일부 발견된다. *Laurencia majuscula*의 대사물질들에서 발견되는 exocyclic vinyl bromide기를 가진 chamigrene 유도체(594)가 Canary 군도에서 채집한 *Aplysia dactylomela*의 시료로부터 얻어졌다. 아주 특이하게도 브롬화된 위치는 C-10보다는 C-9에서 발견된다. 비할로겐화된 sesquiterpene들인 brasilenol(595)와 epibrasilenol(596)이 Texas 연안에서 채집한 *Aplysia brasilana*의 시료로부터 분리되었다. 같은 화합물들이 지중해에서 채집한 *Laurencia obtusa*의 시료로부터도 얻어졌다. Brasilenols의 입체화학적 구조는 대응하는 ketone의 lanthanide 착물에 대한 NMR 데이터를 얻어 이것을 근거로 결정되었다. 탄소골격은 일반적인 terpenoid 형태와는 전혀 다르며 아직까지 생합성적 경로가 제시된 바도 없다.

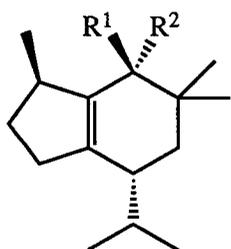
Sea hares로부터 얻어지는 diterpene들은 *Laurencia*속의 대사물질들이 대부분이다. *Aplysia angasi*로부터 얻어지는 angasiol(597)은 *Laurencia ireii*의 대사물질들과 아주 유사하다. *A. dactylomela*의 대사물질인 14-bromo-obuts-1-ene-3,11-diol(598)은 *Laurencia obtusa*의 대사물질인 obtusadiol(456)과 같은 탄소골격을 가지고 있다. 홍조류인 *Laurencia snyderae* var. *guadalupensis*의 대사물질인 ent-13-epiconcinndiol(599=461)이 *A. dactylomela*로부터 분리되었다.



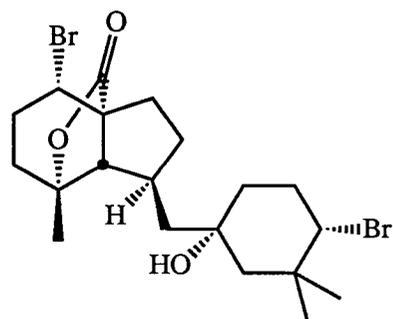
(592, X = Cl) and (593, X = Br)
(*Aplysia limacina*)



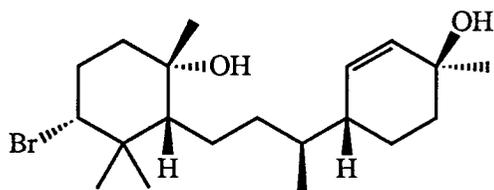
(594) (*A. dactylomela*)



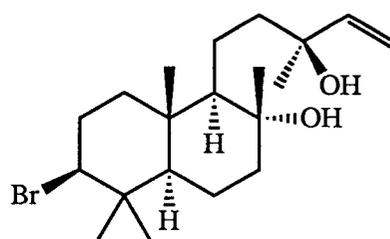
brasilenol (595, R¹ = OH, R² = H) and
epi-brasilenol (596, R¹ = H, R² = OH)
(*A. brasiliana*)



angasiol (597) (*A. angasi*)

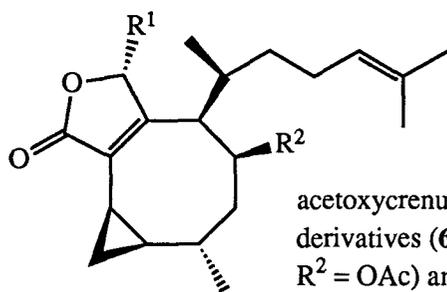


(598) (*A. dactylomela*)

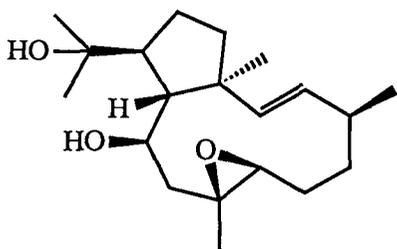


ent-13-epiconcinndiol (599=461)
(*A. dactylomela*)

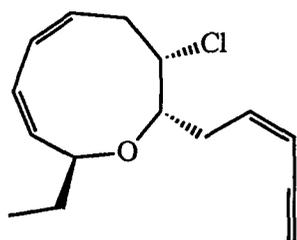
Fig. 8-1. Algal metabolites and their derivatives isolated from sea hares.



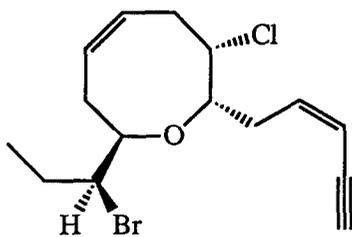
acetoxycrenulide (**600** = **243**, $R^1 = H$, $R^2 = OAc$) and derivatives (**601**, $R^1 = R^2 = OH$), (**602**, $R^1 = OH$, $R^2 = OAc$) and (**603**, $R^1 = H$, $R^2 = OH$) (*A. vaccaria*)



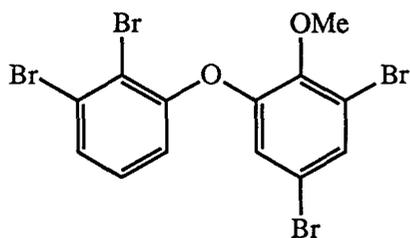
(**604**) (*A. dactylomela*)



brasilenyne (**605**) (*A. brasiliiana*)



cis-dihydrorhodophytin (**606**)
(*A. brasiliiana*)



(**607**) (*A. dactylomela*)

Fig. 8-1. continued.

*Aplysia vaccaria*의 시료로부터 갈조류 *Dyctyota crenulata*의 대사물질인 acetoxycrenulide(600=243)와 함께 대응하는 hemiacetal 형태인 1,9-dihydroxycrenulide(601), 1-hydroxy-9-acetoxycrenulide(602) 및 9-hydroxycrenulide(603)가 얻어 졌다(Fig 8-1). *A. dactylomela*로부터 분리된 갈조류의 대사물질은 10,18-dihydroxy-7,8-epoxy-dolabell-2-ene(604)이다. 이 물질의 구조는 X선 결정구조 분석에 의하여 결정되었다. Canary 군도에서 채집한 *A. dactylomela*의 시료로부터 이 dollabellane의 diacetate가 분리되었다.

*A. brasiliiana*로부터 *Laurencia obtusa*와 *L. pinnatifida*와 관련된 대사물질들인 brasilenyne(605)과 cis-dihydrorhodophytin(606)이 얻어 졌다. Brasilenyne과 cis-dihydrorhodophytin은 *Aplysia* 대사물질들중에는 처음으로 물고기에 의한 포획을 억제하는 역할이 알려진 물질들로서 강한 효능을 가지고 있다.

녹조류 *Cladophora fascicularis*를 먹는 *A. dactylomela*의 소화선에서 이 녹조류의 대사물질인 4,6-dibromo-2-(2,4-dibromophenoxy)-anisole(607)이 얻어 졌다.

제 IX 장. 결론

천연물 연구 특히 신물질의 구조결정은 실험결과의 획득과 해석에 막대한 인력과 시간을 요하는 분야이다. 따라서 천연물 연구의 최대 금기사항은 이미 알려진 물질이나 그들의 유도체의 구조결정에 많은 노력을 허비하는 것이다. 그러므로 효과적인 천연물 연구를 위해서는 기존의 연구결과에 대한 자료수집과 정확한 분석이 선행되어야 한다.

해양 천연물 연구는 그 역사는 짧으나 이미 2600 이상의 신물질이 발표되어 있고 급속히 성장하는 분야이다. 그러나 이들 방대한 자료에 대한 수집과 분석에 대한 노력은 미미하여 수 개의 분산된 단행본과 년차 종설(review)논문이 발표되었을 뿐이다. 더우기 국내에서는 이 분야에 대한 연구가 전무한 실정으로 관련서적이나 논문조차 발표된 적이 없다. 이러한 시점에서 본 연구는 본격적인 해양 천연물 연구를 위한 기초 작업의 일환으로 해양식물에 대한 천연물의 기존결과에 대한 자료수집과 분석을 하였다.

본 연구를 위한 문헌의 조사는 1989년 까지 발표된 850여 편의 논문에 대하여 이루어 졌으며 이들은 그 출현 생물별 즉 식물 플랑크톤, 남조류, 녹조류, 갈조류, 홍조류 및 Sea hares로 분류하여 색인을 만들었다. 그리고 천연물 연구가 이루어진 각 생물의 속(genus)를 생물 문 별로 정리하였다.

해양식물의 천연물과 육상식물의 천연물의 일반적인 특성을 비교하였다. 연구대상 천연물중 sterols과 biopolymers등 천연물 화학의 범주를 일부 벗어나는 물질을 제외한 대표적인 신물질 607 개를 선택하였으며 이들을 생물별, 구조별로 분류한 후 구조적 특징, 구조결정 방법, 성질(안정도, 반응성, 상호변환등), 생리활성도, 유기합성 및 생합성적 경로에 대해서도 간략히 언급하였다. 그리고 각 생물의 속에 따른 천연물의 구조적 특성을 비교하였다.

본 연구의 결과와 향후 계속하여 추진될 해양동물의 천연물에 관한 문헌조사 및 분석의 결과를 종합하면 본격적인 해양 천연물 연구를 위한 귀중한 자료로 이용될 수 있을 뿐 아니라, 우수한 천연물 연구 인력의 확보를 위한 학계나 산업계의 훈련교재로서도 널리 이용될 수 있을 것이다. 또한 해양 천연물에 대한 정보를 필요로 하는 관련 분야의 연구에도 불가결한 자료로 이용될 수 있을 것이다. 천연물 연구는 학문적으로나 산업적으로 여러 타 분야와 밀접한 연관을 맺고 있으며 특히 학문적인 면에서 천연물 화학은 그 영역이 유기화학, 약학 및 생물학에 속하는 세 분야가 서로 중복되는 부분의 중심에 위치한다. 그러므로 이들 분야와 천연물 화학은 서로 연구에 필요한 자료의 공급 및 정보의 교환등 불가분의 관계를 맺고 있다. 본 연구는 관련분야에 해양 천연물에 대한 정확한 정보를 공급하는 역할을 훌륭히 수행할 것이다.

해양 천연물 화학의 학문적, 산업적 연구가치는 막대하다. 그러므로 이러한 체계적인 연구자료의 바탕위에 집중적인 연구를 수행한다면 국내에서도 선진국과의 연구수준의 격차가 단기간에 해소될 수 있을 뿐만 아니라 탁월한 결과를 양산할 것이다.

참고 문헌

본 연구는 색인에 수록된 모든 문헌을 조사대상으로 하였으나 P. J. Scheuer에 의해서 편집된 Marine Natural Products 1-5권 및 D. J. Faulkner가 Tetrahedron 및 Natural Products Report에 발표한 7개의 종설논문(review)을 자료수집 및 분석의 기초로 활용하였다.

1. P. J. Scheuer, ed., Marine Natural Products: Chemical and Biological Perspectives, Academic Press, New York, Vol. I, 1978.
2. P. J. Scheuer, ed., Marine Natural Products: Chemical and Biological Perspectives, Academic Press, New York, Vol. II, 1978.
3. P. J. Scheuer, ed., Marine Natural Products: Chemical and Biological Perspectives, Academic Press, New York, Vol. III, 1980.
4. P. J. Scheuer, ed., Marine Natural Products: Chemical and Biological Perspectives, Academic Press, New York, Vol. IV, 1981.
5. P. J. Scheuer, ed., Marine Natural Products: Chemical and Biological Perspectives, Academic Press, New York, Vol. V, 1983.
6. D. J. Faulkner, Tetrahedron, 1977, 33, 1421.
7. D. J. Faulkner, Nat. Prod. Rep., 1984, 1, 251.
8. D. J. Faulkner, Nat. Prod. Rep., 1986, 3, 1.
9. D. J. Faulkner, Nat. Prod. Rep., 1987, 4, 539.
10. D. J. Faulkner, Nat. Prod. Rep., 1988, 5, 613.
11. D. J. Faulkner, Nat. Prod. Rep., 1990, 7, 269.
12. D. J. Faulkner, Nat. Prod. Rep., 1991, 8, 97.

Index

1. Phytoplankton

Amphidinium species: Amphidinolide A; J. Kobayashi, M. Ishibashi, H. Nakamura, Y. Ohizumi, T. Yamasu, T. Sasaki, and Y. Hirata, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 5755.

Amphidinium species: Amphidinolide B(correct structure); M. Ishibashi, Y. Ohizumi, M. Hamashima, H. Nakamura, Y. Hirata, T. Sasaki, and J. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1127.

Amphidinium species: Amphidinolide C; J. Kobayashi, M. Ishibashi, M. R. Walchli, H. Nakamura, and T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 490.

Amphidinium species: Amphidinolide D; J. Kobayashi, M. Ishibashi, H. Nakamura, Y. Ohizumi, T. Yamasu, Y. Hirata, T. Sasaki, T. Ohta, and S. Nozoe, *J. Nat. Prod.*, 1989, 52, 1036.

Chrysophaeum taylori: Hormothamnione and 6-desmethoxyhormothamnione ; W. H. Gerwick, *J. Nat. Prod.*, 1989, 52, 252.

Dinophysis acuminata and *D. acuta*: Okadaic acid(isolation);: Okadaic acid(toxicity); M. Kumagai, T. Yanagi, M. Murata, T. Yasumoto, M. Kat, P. Lassus, and J. A. Rodriguez-Vazquez, *Agric. Biol. Chem.*, 1986, 50, 2853.

Dinophysis fortii: Dinophysistoxin-1 and dinophysistoxin-3; T. Yasumoto, M. Murata, Y. Oshima, M. Sano, G. K. Matsumoto, and J. Clardy, *Tetrahedron*, 1985, 41, 1019.

Emiliana huxleyi: Chlorophyll C3; C. J. R. Fookes and S. W. Jeffrey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1827.

Gambierdiscus toxicus: Ciguatoxin and congener; M. Murata, A. M. Legrand, Y. Ishibashi, and T. Yasumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 11, 8929.

Gambierdiscus toxicus: Ciguatoxin; M. Murata, A. M. Legrand, Y. Ishibashi, M. Fukui, and T. Yasumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 4380.

Gambierdiscus toxicus: Maitotoxin; A. Yokoyama, M. Murata, Y. Oshima, T. Iwashita, and T. Yasumoto, *J. Biochem.*, 1988, 104, 184.

Goniodoma pseudogoniaulax: Goniodomin A; M. Murakami, K. Makabe, K. Yamaguchi, S. Konosu, and M. R. Walchli, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 1149.

Gonyaulax catanella: Saxitoxin(incorrect structure); J. L. Wong, R. Oesterlin, and H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 7344.

Gonyaulax catanella: Saxitoxin(X-ray); E. J. Schantz, V. E. Ghazarossian, H. K. Schnoes, F. M. Strong, J. P. Springer, J. O. Pezzanite, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 1238.

Gonyaulax catanella: Saxitoxin(X-ray); J. Bordner, W. E. Thiessen, M. A. Bates, and H. Rapoport, J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 6008.

Gonyaulax excavata(syn. *G. tamarensis* var. *excavata*): (Gonyautoxin-III(11 β -O-sulphate of saxitoxin); C. F. Wichmann, G. L. Boyer, C. L. Divan, E. J. Schantz, and H. K. Schnoes, Tetrahedron Lett., 1981, 22, 1941.

Gonyaulax excavata(syn. *G. tamarensis* var. *excavata*): Gonyautoxin-IV(11 β -O-sulphate of neosaxitoxin); M. Alam, Y. Oshima, and Y. Shimizu, Tetrahedron Lett., 1982, 23, 321.

Gonyaulax tamarensis: Gonyautoxin-II(11 α -O-sulphate of saxitoxin); B. L. Boyer, E. J. Schantz, and H. K. Schnoes, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1978, 889.

Gonyaulax tamarensis: Gonyautoxin-I(11 α -O-sulphate of neosaxitoxin); Y. Shimizu and C. Hsu, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1981, 103, 6773.

Gonyaulax tamarensis: Neosaxitoxin(1(N)-hydroxy-derivative of saxitoxin); Y. Shimizu, C. Hsu, W. E. Fallon, Y. Oshima, I. Miura, and K. Nakanishi, J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 6791.

Gonyaulax tamarensis: Hydroxysaxitoxin derivative; Y. Shimizu, L. J. Bickley, M. Alam, Y. Oshima, W. E. Fallon, M. Kasai, I. Miura, V. P. Gullo, and K. Nakanishi, J. Am. Chem. Soc., 1976, 98, 5414.

Gymnodinium breve(syn. *Ptychodiscus brevis*): Brevetoxin A(GB-1); Y. Shimizu, H.-N. Chou, H. Bando, G. van Duyne, and J. Clardy, J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 514.

Gymnodinium breve(syn. *Ptychodiscus brevis*): Brevetoxin A(GB-1); Brevetoxin A; J. Pawlak, M. S. Tempesta, J. Golik, M. G. Zagorski, M. S. Lee, K. Nakanishi, T. Iwashita, M. L. Gross, and K. B. Tomer, J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 1144.

Gymnodinium breve(syn. *Ptychodiscus brevis*): Brevetoxin B; Y. Y. Lin, M. Risk, S. M. Ray, D. van Engen, J. Clardy, J. Golik, J. C. James, and K. Nakanish, J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 6773.

Gymnodinium breve(syn. *Ptychodiscus brevis*): Brevetoxin B(X-ray, abs. configuration); Y. Shimizu, H. Bando, H.-N. Chou, G. van Duyne, and J. C. Clardy, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986, 1656.

Gymnodinium breve(syn. *Ptychodiscus brevis*): Brevetoxin B(biosynthesis); M. S. Lee, D. S. Repeta, K. Nakanishi, and M. G. Zagorski, J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 7855.

Gymnodinium breve(syn. *Ptychodiscus brevis*): Brevetoxin B(biosynthesis); H.-N. Chou and Y. Shimizu, J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 2184.

Gymnodinium breve(syn. *Ptychodiscus brevis*): Brevetoxin C; J. Golik, J. C. James, K. Nakanishi, and Y. Y. Lin, Tetrahedron Lett., 1982, 23, 2535.

Gymnodinium breve(syn. *Ptychodiscus brevis*): Hemibrevetoxin; A. V. K. Prasad and Y. Shimizu, J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 6476.

Gymnodinium breve(syn. *Ptychodiscus brevis*): GB-3(dihydrobrevetoxin B); H. N. Chou and Y. Shimizu, Tetrahedron Lett., 1982, 23, 5521.

Gymnodinium breve(syn. *Ptychodiscus brevis*): GB-4[OO-di-n-propyl(E)-2-(1-methyl-2-oxopropylidene)-phosphorohydrazidothioate (E)-oxime](X-ray); M. Alam, R. Sanduja, M. B. Hossain, and D. van der Helm, J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 5232.

Gymnodinium breve(syn. *Ptychodiscus brevis*): PB-1(OO-diphenyl-N-cyclooctylphosphonamide); M. DiNovi, D. A. Trainor, K. Nakanishi, R. Sanduja, and M. Alam, Tetrahedron Lett., 1983, 24, 855.

Gymnodinium breve Davis(syn. *Ptychodiscus brevis* Davis): GB-5 and GB-6 (polycyclic ether); H.-N. Chou, Y. Shimizu, G. van Duyne, and J. Clardy, Tetrahedron Lett., 1985, 26, 2865.

Heterosigma species: Heterosigma-glycolipids I and II; I. Kitagawa, K. Hayashi, and M. Kobayashi, Chem. Pharm. Bull., 1989, 37, 849.

Hymenomonas species: Hymenosulphate; J. Kobayashi, M. Ishibashi, H. Nakamura, Y. Ohizumi, and Y. Hirata, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I., 1989, 101.

Navicula delognei f. *elliptica*: (E)-Phytyl (5Z,8Z,11Z,14Z,17Z)-icosa-5,8,11,14,17-pentaenoate; J. A. Findlay and A. D. Patil, J. Nat. Prod., 1984, 47, 815.

Patinopecten yessoensis: Pectenotoxin-1 and pectenotoxin-2(X-ray analysis); T. Yasumoto, M. Murata, Y. Oshima, M. Sano, G. K. Matsumoto, and J. Clardy, Tetrahedron, 1985, 41, 1019.

Prorocentrum lima: Dinophysistoxin-1 and dinophysistoxin-3; M. Murakami, Y. Oshima, and T. Yasumoto, Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish., 1982, 48, 69.

Prorocentrum lima: Prorocentrolide; K. Torigoe, M. Murata, T. Yasumoto, and T. Iwashita, J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 7876.

Prorocentrum lima: Okadaic acid(isolation); M. Murakami, Y. Oshima, and T. Yasumoto, Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish., 1982, 48, 69.

Prorocentrum minimum: 1-(4-Hydroxy-2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)butane-1,3-dione [=1-(2,6,6-Trimethyl-4-hydroxycyclohexyl) butane-1,3-dione]; M. G. Constantino, P. M. Donate, and N. Petragnani, J. Org. Chem., 1986, 51, 387.

Prorocentrum minimum: 1-(4-Hydroxy-2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)butane-1,3-dione; R. J. Andersen, M. J. Le Blanc, and F. W. Sum, J. Org. Chem., 1980, 45, 1169.

Protogonyaulax catenella: 11 α -hydroxycarbamoyl-N-sulphoneosaxitoxin sulphate (toxin C3) and 11 β -hydroxycarbamoyl-N-sulphoneosaxitoxin sulphate(C4); T. Noguchi, Y. Onoue, J. Maruyama, K. Hashimoto, S. Nishio, and T. Ikeda, Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish., 1983, 49, 1931.

Protogonyaulax catenella: 11 α -hydroxycarbamoyl-N-sulphoneosaxitoxin sulphate (toxin C3) and 11 β -hydroxycarbamoyl-N-sulphoneosaxitoxin sulphate(C4) (X-ray analysis); S. Hall, S. D. Darling, G. L. Boyer, P. B. Reichardt, and H.-W. Liu, Tetrahedron Lett., 1984, 25, 3537.

Protogonyaulax catenella: Carbamoyl-N-sulphates GTX-V, GTX-VI, and GTX-VIII; Y. Shimizu, M. Kobayashi, A. Genenah, and Y. Oshima, Tetrahedron, 1984, 40, 539.

Protogonyaulax catenella: Saxitoxin(synthesis); P. A. Jacobi, M. J. Martinelli, and S. Polane, J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 5594.

Protogonyaulax species: 11-epi-gonyautoxin-VIII, gonyautoxin-V, and gonyautoxin-VI (all carbamoyl-N-sulphates); S. Hall, P. B. Reichardt, and R. A. Neve, Biochem. Biophys. Res. Commun., 1980, 97, 649.

Pyrocystis lunula: Luciferin; H. Nakamura, Y. Kishi, O. Shimomura, D. Morse, and J. W. Hastings, J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 7607.

Skeletonema costatum and *Lithodesmium undulatum*: Ectocarpene; J. B. Derenbach and D. Pesando, Mar. Chem., 1986, 19, 337.

Symbiodinium species: Symbioramide; J. Kobayashi, M. Ishibashi, H. Nakamura, Y. Hirata, T. Yamasu, T. Sasaki, and Y. Ohizumi, Experientia, 1988, 44, 800.

Aphanizomenon flos-aquae: Saxitoxin(biosynthesis); Y. Shimizu, M. Norte, A. Hore, A. Genenah, and M. Kobayashi, J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6433.

Gonyautoxin-VIII(carbamoyl-N-sulpho-11 β -hydroxysaxitoxin sulphate); M. Kobayashi and Y. Shimizu, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1981, 827.

Gonyautoxin-VIII(carbamoyl-N-sulpho-11 β -hydroxysaxitoxin sulphate); C. F. Wichmann, W. P. Niemazura, H. K. Schnoes, S. Hall, P. D. Reichardt, and S. D. Darling, J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 6977.

Review of dinoflagellate: Saxitoxin derivative; Y. Shimizu, Pure Appl. Chem., 1982, 54, 1973.

Review of some pharmacologically active metabolites from symbiotic microalgae: J. Kobayashi, J. Nat. Prod., 1989, 52, 225.

2. Blue-green algae(Cyanobacteria)

Hormothamnion entermorphoides: Hormothamnione; W. H. Gerwick, A. Lopez, G. D. van Duyne, J. Clardy, W. Oritz, and A. Baez, Tetrahedron Lett., 1986, 27, 1979.

Hormothamnion entermorphoides: Hormothamnione(synthesis); R. Alonso and A. Brossi, Tetrahedron Lett., 1988, 29, 735.

Hormothamnion entermorphoides: Hormothamnione(synthesis); N. R. Ayyangar, R. A. Khan, and V. H. Deshpande, Tetrahedron Lett., 1988, 29, 2347.

Hormothamnion entermorphoides: Hormothamnion A; W. H. Gerwick, C. Mrozek, M. F. Moghaddam, and S. K. Agarwai, Experientia, 1989, 45, 115.

Hyella caespitosa: Hyellazone and chlorohyellazole(two carbazole alkaloids); J. H. Cardellina, II, M. P. Kirkup, R. E. Moore, J. S. Mynderse, K. Seff, and C. J. Simmons, Tetrahedron Lett., 1979, 4915.

Hyella caespitosa: Hyellazole(synthesis); T. Kawasaki, Y. Nonaka, and M. Sakamoto, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1989, 43.

Hyella caespitosa: Hyellazole(synthesis); C. J. Moody and P. Shah, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I., 1989, 376.

Lyngbya gracilis: Debromoaplysiatoxin; D. J. Faulkner, Tetrahedron, 1977, 33, 1421.

Lyngbya majuscula: (+)-(S)- α -Butyramido- γ -butyrolactone; F.-J. Marner and R. E. Moore, Phytochemistry, 1978, 17, 553.

Lyngbya majuscula: Debromoaplysiatoxin; J. S. Mynderse, R. E. Moore, M. Kashiwagi, and T. R. Norton, Science, 1977, 196, 538.

Lyngbya majuscula: (-)-(S)-3,4-Dihydroxybutanoic acid γ -lactone; R. D. Ainslie, R. E. Moore, and G. M. L. Patterson, Phytochemistry, 1986, 25, 2654.

Lyngbya majuscula: (S)-2-hydroxy-2-nonylhept-6-enol(synthesis); Y. Sakito, S. Tanaka, M. Asami, and T. Mukaiyama, Chem. Lett., 1980, 1223.

Lyngbya majuscula: Lyngbyatoxin-A; J. H. Cardellina, II, F.-J. Marner, and R. E. Moore, Science, 1979, 204, 193.

Lyngbya majuscula: Lyngbyatoxin-A(chemical degradation); S. Sakai, Y. Hitotsuyanagi, N. Aimi, H. Fujiki, M. Suganuma, T. Sugimura, Y. Endo, and K. Shudo, Tetrahedron Lett., 1986, 27, 5219.

Lyngbya majuscula: Lyngbyatoxin-A(synthesis); H. Muratake and M. Matsume, Tetrahedron Lett., 1987, 28, 2265.

Lyngbya majuscula: Majusculamide A and B; F.-J. Marner, R. E. Moore, K. Hirotsu, and J. Clardy, J. Org. Chem., 1977, 42, 2815.

Lyngbya majuscula: Majusculamide C; D. C. Carter, R. E. Moore, J. S. Mynderse, W. P. Niemczura, and J. S. Todd, J. Org. Chem., 1984, 49, 236.

342, 751.

Lyngbya majuscula: Majusculamide D and deoxymajusculamide D; R. E. Moore and M. Entzeroth, *Phytochemistry*, 1988, 27, 3101.

Lyngbya majuscula: Malyngamide A-C and (-)-(4E, 7S)-7-methoxytetradec-4-enoic acid; J. H. Cardellina, II, D. Daliotos, F.-J. Marner, J. S. Mynderse, and R. E. Moore, *Phytochemistry*, 1978, 17, 2091.

Lyngbya majuscula: Malyngamide D-E; J. S. Mynderse and R. E. Moore, *J. Org. Chem.*, 1978, 43, 4359.

Lyngbya majuscula: Malyngamide D-E and the related acid; M. S. M. Loui and R. E. Moore, *Phytochemistry*, 1979, 18, 1733.

Lyngbya majuscula: Malyngamide A; F.-J. Cardellina, II, F.-J. Marner, and R. E. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 240.

Lyngbya majuscula: Malyngamide C, deoxymalyngamide C, and dideoxymalyngamide C; R. D. Ainslie, J. J. Barchi, Jr., M. Kuniyoshi, R. E. Moore, and J. S. Mynderse, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 2859.

Lyngbya majuscula: Malyngamide F and malyngamide F acetate; W. H. Gerwick, S. Reyes, and B. Alvarado, *Phytochemistry*, 1987, 26, 1701.

Lyngbya majuscula: Malyngic acid[(10E,15Z)-(9S,12R, 13S)-9,12,13-trihydroxyoctadeca-10,14-dienoic acid]; J. H. Cardellina, II, and R. E. Moore, *Tetrahedron*, 1980, 36, 993.

Lyngbya majuscula: Malyngolide; J. H. Cardellina, II, R. E. Moore, E. V. Arnold, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1979, 44, 4039.

Lyngbya majuscula: (-)-Malyngolide; J.-R. Pougny, P. Rollin, and P. Sinay, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 4929.

Lyngbya majuscula: Malyngolide(racemic mixture); G. Cardillo, M. Orena, G. Porzi, and S. Sandri, *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 2349.

Lyngbya majuscula: Malyngolide(racemic mixture); J. H. Babler, B. J. Invergo, and S. J. Sarussi, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 4241.

Lyngbya majuscula: Malyngolide(synthesis); T. Kogure and E. L. Eliel, *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 576.

Lyngbya majuscula: Malyngolide(synthesis); H. Hagiwara and U. Uda, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1985, 1157.

Lyngbya majuscula: (-)-Malyngolide(synthesis); P.-T. Ho and S. Wong, *Can. J. Chem.*, 1985, 63, 2221.

Lyngbya majuscula: (±)-Malyngolide(synthesis); P. G. M. Wuts and M.-C. Cheng, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 2844.

Lyngbya majuscula: (+)-Malyngolide(synthesis); Y. Tokunaka, H. Nagano, and M. Shiota, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1986, 581.

Lyngbya majuscula: (-)-Malyngolide(synthesis); B. Giese and R. Rupaner, *Liebigs Ann.*

Chem., 1987, 231.

Lyngbya majuscula: (-)-Malyngolide(synthesis); T. Sato, H. Maeno, T. Noro, and T. Fujisawa, Chem. Lett., 1988, 1739.

Lyngbya majuscula: 57-Normajusculamide C; J. S. Mynderse, A. H. Hunt, and R. E. Moore, J. Nat. Prod., 1988, 51, 1299.

Lyngbya majuscula: Pukeleimides A-G; C. J. Simmons, F.-J. Marner, J. H. Cardellina, II, R. E. Moore, and K. Seff, Tetrahedron Lett., 1979, 2003.

Lyngbya majuscula: Pukeleimides A-G; J. H. Cardellina, II, and R. E. Moore, Tetrahedron Lett., 1979, 2007.

Lyngbya majuscula: Pukeleimide A(synthesis); G. D. James, G. Pattenden, and S. D. Mills, Tetrahedron Lett., 1985, 26, 3617.

Lyngbya majuscula and *Schizothrix calcicola* and *Oscillatoria nigroviridis*: Oscillatoxin B1, oscillatoxin B2, and 30-methyl-oscillatoxin D and 31-noroscillatoxin B and oscillatoxin D.; M. Entzeroth, A. J. Blackman, J. S. Mynderse, and R. E. Moore, J. Org. Chem., 1985, 50, 1255.

Nodularia spumigena: Nodularin; K. L. Rinehart, K. Harada, M. Namikoshi, C. Chen, C. A. Harvis, M. H. G. Munro, J. W. Blunt, P. E. Mulligan, V. R. Beasley, A. M. Dahlem, and W. W. Carmichael, J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 8557.

Rivularia firma: Polybrominated indole dimers; R. S. Norton and R. J. Wells, J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 3628.

Schizothrix calcicola and *Oscillatoria nigroviridis*: Oscillatoxin(nordebromoaplysiatoxin), 21-bromo-oscillatoxin A, 19,21-dibromo-oscillatoxin, and 19-bromoaplysiatoxin; J. S. Mynderse and R. E. Moore, J. Org. Chem., 1978, 43, 2301.

Schizothrix calcicola and *Oscillatoria nigroviridis*: Aplysiatoxins and oscillatoxins (structure determination); R. E. Moore, A. J. Blackman, C. E. Cheuk, J. S. Mynderse, G. K. Matsumoto, J. Clardy, R. W. Woodard, and J. C. Craig, J. Org. Chem., 1984, 49, 2484.

Schizothrix calcicola and *Oscillatoria nigroviridis*: (-)-(E)-1-Chlorotridec-1-ene-6,8-diol, debromoaplysiatoxin, and oscillatoxin; J. S. Mynderse and R. E. Moore, Phytochemistry, 1978, 17, 1325.

Schizothrix calcicola and *Oscillatoria nigroviridis*: Debromoaplysiatoxin(the absolute and relative configuration, excellent review); R. E. Moore, Pure Appl. Chem., 1982, 54, 1919.

Stylocheilus longicauda: Debromoaplysiatoxin; Y. Kato and P. J. Scheuer, J. Am. Chem. Soc., 1974, 96, 2245.

Tolypothrix conglutinata var. *chlorata*: Tolytoxin A(anti-leukaemic metabolite of unknown structure) and three isotactic polymethoxyalk-1-enes; J. S. Mynderse and R. E. Moore, Phytochemistry, 1979, 18, 1181.

Marine cyanophyte(dominant role in toxic marine phytoplankton bloom): K. Sivonen, K. Kononen, W. W. Carmichael, A. M. Dahlem, K. L. Rinehart, J. Kiviranta, and S. I. Niemelä, App. Env. Microbiol., 1989, 55, 1990.

3. Green algae(Chlorophyta)

Avrainvillea longicaulis: Avrainvilleol; H. H. Sun, V. J. Paul, and W. Fenical, *Phytochemistry*, 1983, 22, 743.

Avrainvillea nigricans: 5'-Hydroxyisoavrainvilleol, avrainvilleol, and 3-bromo-4,5-dihydroxybenzyl alcohol; M. Colon, P. Guevara, W. H. Gerwick, and D. Ballantine, *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, 368.

Avrainvillea rawsoni: Rawsonol; B. Carte, N. Troupe, J. A. Chan, J. W. Westley, and D. J. Faulkner, *Phytochemistry*, 1989, 28, 2917.

Caulerpa ashmeadii: Sesquiterpene; V. J. Paul and W. Fenical, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 1986, 34, 157.

Caulerpa ashmeadii: Sesquiterpene; V. J. Paul, M. M. Littler, D. S. Littler, and W. Fenical, *J. Chem. Ecol.*, 1987, 13, 1171.

Caulerpa brownii: Trifarin and didehydrotrifarin; A. J. Blackman and R. J. Wells, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 2729.

Caulerpa brownii: Trifarin and didehydrotrifarin; R. J. Capon, E. L. Ghisalberti, and P. R. Jefferies, *Phytochemistry*, 1983, 22, 1465.

Caulerpa bikiniensis: Monocyclofarnesol derivative(1,4-diacetoxybutadiene, major), the dialdehyde, and the γ -hydroxy- $\alpha\beta$ -unsaturated γ -lactone; V. J. Paul and W. Fenical, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 5017.

Caulerpa flexilis and *C. trifaria*: Flexilin(1,4-diacetoxybutadiene derivative) and trifarin(a linear diterpene); A. J. Blackman and R. J. Wells, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 3063.

Caulerpa flexibilis var. *muelleri*: Monocyclofarnesol derivative (1,4-di-acetoxybutadiene, major) and the acetoxy-aldehyde; R. J. Capon, E. L. Ghisalberti, and P. R. Jefferies, *Aust. J. Chem.*, 1981, 34, 1775.

Caulerpa prolifera: Squalene, (3S)-squalene 2,3-epoxide, (6S,7S)-squalene 6,7-epoxide, (10S,11S)-squalene 10,11-epoxide, and alcohol; L. De Napoli, E. Fattorusso, S. Magno, and L. Mayol, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 2917.

Caulerpa prolifera: Squalene, (3S)-squalene 2,3-epoxide, (6S,7S)-squalene 6,7-epoxide, (10S,11S)-squalene 10,11-epoxide, alcohol and furocaulerpin(minor metabolite); L. De Napoli, E. Fattorusso, S. Magno, and L. Mayol, *Phytochemistry*, 1982, 21, 782.

Caulerpa prolifera: Caulerpenyne(1,4-diacetoxybutadiene derivative); V. Amico, G. Oriente, M. Piattelli, C. Tringali, E. Fattorusso, S. Magno, and L. Mayol, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 3593.

Caulerpa prolifera: Fatty acid esters(minor metabolite); L. De Napoli, S. Magno, L. Mayol, and E. Novellino, *Experientia*, 1983, 39, 141.

Caulerpa racemosa: Caulerpin; M. Doty and G. Aguilar-Santos, *Pac. Sci.*, 1970, 24, 351.

Caulerpa racemosa: Caulerpin; B. C. Maiti, R. H. Thomson, and M. Mahendran, J. Chem. Res.(S), 1978, 126.

Caulerpa racemosa: N-Acyl-sphingosine and Caulerpin; P. G. Nelson, J. S. Carlé, and C. Christophersen, Phytochemistry, 1982, 21, 1643.

Caulerpa racemosa: N-Acyl-sphingosine; M. Mahendran, S. Somasundaram, and R. H. Thomson, Phytochemistry, 1979, 18, 1885.

Caulerpa species: Caulerpin(correct structure); D. J. Faulkner, Tetrahedron, 1977, 33, 1421.

Caulerpa species: Caulerpin and diacid(biological activity); M. F. Raub, J. H. Cardellina, II, and J. G. Schwede, Phytochemistry, 1987, 26, 619.

Caulerpa species: Caulerpin and diacid(distribution); J. G. Schwede, J. H. Cardellina, II, S. H. Grode, T. R. James, Jr., and A. J. Blackman, Phytochemistry, 1987, 26, 155.

Caulerpa species: Caulerpin; G. Aguilar-Santos, J. Chem. Soc.(C), 1970, 842.

Caulerpa trifaria: The bicyclic diterpene(a labdane carbon skeleton); R. J. Capon, E. L. Ghisalberti, and P. R. Jefferies, Phytochemistry, 1983, 22, 1465.

Chlorodesmis fastigiata: 14,15-Didehydrotrifarin, chlorodesmin, and dihydrochlorodesmin; R. J. Well and K. D. Barrow, Experientia, 1979, 35, 1544.

Cladophora fascicularis: 4,6-Dibromo-2-(2,4-dibromophenoxy)anisole; M. Kuniyoshi, K. Yamada, and T. Higa, Experientia, 1985, 41, 523.

Cymopolia barbata: Cymopol, cyclocymopol, cyclocymopol methyl ether, and cymopolone; M.-E. Högberg, R. H. Thomson, and T. J. King, J. Chem. Soc., Perkin I, 1976, 1696.

Cymopolia barbata: Cyclocymopol and cyclocymopol methyl ether; O. J. McConnell, P. A. Hughes, and N. M. Targett, Phytochemistry, 1982, 21, 2139.

Cymopolia barbata: Brominated hydroquinone; D. M. Estrada, J. D. Martin, and C. Perez, J. Nat. Prod., 1987, 50, 735.

Cymopolia barbata: Cymobarbatol and 4-isocymobarbatol(X-ray); M. E. Wall, M. C. Wani, G. Manikumar, H. Taylor, T. J. Hughes, K. Gaetano, W. H. Gerwick, A. T. McPhail, and D. R. McPhail, J. Nat. Prod., 1989, 52, 1092.

Halimeda opuntia: 4,9-Diacetoxyudoteal; L. M. Tillekeratne and F. J. Schmitz, Phytochemistry, 1984, 23, 1331.

Halimeda species: Halimedatrial and diterpenes; V. J. Paul and W. Fenical, Science, 1983, 221, 747.

Halimeda species: 4,9-Diacetoxyudoteal, halimedalactone, and aromatic bisnor-diterpene aldehyde, and biological activity (antimicrobial activity and cytotoxicity); V. J. Paul and W. Fenical, Tetrahedron, 1984, 40, 3053.

Neomeris annulata: 1-(R)-Bromoent-maaliol, brominated eudesmane derivative, and neomeranol; D. E. Barnekow, J. H. Cardeilina, II, A. S. Zektzer, and G. E. Martin, J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 3511.

Penicillus capitatus and *P. dumetosus*: Triacetoxysesquiterpene, an aldehyde, and 1,4-diacetoxybutadiene derivatives(diterpene); V. J. Paul and W. Fenical, *Tetrahedron*, 1984, 40, 2913.

Pseudochlorodesmis furcellata: Terpenoids; V. J. Paul, P. Ciminiello, and W. Fenical, *Phytochemistry*, 1988, 27, 1011.

Rhypocephalus phoenix: Rhypocephalin(1,4-diacetoxybutadiene derivative); H. H. Sun and W. Fenical, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 685.

Tydemanina expeditionitis: bis-Enol acetate and norcycloartane; V. J. Paul and W. Fenical, S. Raffii, and J. Clardy, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 3459.

Udotea argentea: Udoteal; V. J. Paul, H. H. Sun, and W. Fenical, *Phytochemistry*, 1982, 21, 468.

Udotea conglutinata and *U. geppii*: Flexilin(sesquiterpene); A. J. Blackman and R. J. Wells, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 3063.

Udotea cyathiformis and *U. flabellum*: Triacetoxysesquiterpene and an aldehyde, and petiodial and a dialdehydes; V. J. Paul and W. Fenical, *Tetrahedron*, 1984, 40, 2913.

Udotea flabellaum: Udoteafuran and udoteatrial(minors); T. Nakatsu, B. N. Ravi, and D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 2435.

Udotea flabellaum: Udoteatrial(synthesis); J. K. Whitesell, M. Fisher, and P. Da Silva Jardine, *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 1557.

Udotea flabellaum: Udoteal(major); V. J. Paul, H. H. Sun, and W. Fenical, *Phytochemistry*, 1982, 21, 468.

Udotea geppii, *U. argentea*, *Tydemanina expeditionis*, *Chlorodesmis fastigiata*, and *Caulerpa brownii*: Epoxy-lactone, bis-enol acetate, and aldehyde derivative; V. J. Paul and W. Fenical, *Phytochemistry*, 1985, 24, 2239.

Udotea petiolata: Petiodial; E. Fattorusso, S. Magno, L. Mayol, and E. Novellino, *Experientia*, 1983, 39, 1275.

Amphibolis antarctica(not a chlorophyta, but sea grass): Sandaracopimaradiene, isopimaradiene, and a new cleistanthene hydrocarbon; R. W. Dunlop, *Phytochemistry*, 1985, 24, 977.

Chemical defense of tropical green algae: V. J. Paul and K. L. Van Alstyne, *Coral Reefs*, 1988, 6, 263.

4. Brown algae(Phaeophyta)

- Acrocarpia paniculata*: Furanoid ethyl esters and the corresponding acid; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Wells, and R. P. Gregson, *Aust. J. Chem.*, 1982, 35, 165.
- Analipus japonicus*: Tetrafucol-B; K.-W. Glombitza and G. Zieprath, *Planta Med.*, 1989, 55, 171.
- Ascophyllum nodosum*: Finavarrene[(3E,5Z,8Z)-undeca-1,3,5,8-tetraene]; D. G. Müller, G. Gassmann, F.-J. Marner, W. Boland, and L. Jaenicke, *Science*, 1982, 218, 1119.
- Ascophyllum nodosum*: 3,4-Dihydroxy-L-phenylalanine 3-sulphate; M. V. Laycock and M. A. Ragan, *J. Nat. Prod.*, 1984, 47, 1033.
- Bifurcaria bifurcata*: 2,3-Epoxyeleganolone and elegandiol; J. F. Biard, J. F. Verbist, R. Floch, and Y. Letourneux, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 1849.
- Bifurcaria bifurcata*: Epoxy-ketone; G. Combaut and L. Piovetti, *Phytochemistry*, 1983, 22, 1787.
- Bifurcaria bifurcata*: Linear diterpenes; L. Semmak, A. Zerzouf, R. Valls, B. Banaigs, G. Jeantry, and C. Francisco, *Phytochemistry*, 1988, 27, 2347.
- Bifurcaria bifurcata*: Undecafuhalol octacosyl acetate (the largest polymeric phenol, minor); M. Koch, K.-W. Glombitza, and H. U. Rösener, *Phytochemistry*, 1981, 20, 1373.
- Bifurcaria bifurcata*: (12S)-12-Hydroxygeranylgeraniol; R. Valls, B. Banaigs, C. Francisco, L. Codomier, and A. Cave, *Phytochemistry*, 1986, 25, 751.
- Bifurcaria galapagensis*: Cystalgerone; V. Amico, G. Oriente, M. Piattelli, and G. Ruberto, *Gazz. Chim. Ital.*, 1984, 23, 2017.
- Bifurcaria galapagensis*: Bifurcarenone; H. H. Sun, N. M. Ferrara, O. J. McConnell, and W. Fenical, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 3123.
- Bifurcaria galapagensis*: Bifurcarenone (synthesis); K. Mori and T. Uno, *Tetrahedron*, 1989, 45, 1945.
- Bifurcaria galapagensis* and *Cystoseira jabukae*: Bifurcarenone and cystalgerone derivatives, and bezoquinone and hydroquinone derivatives; V. Amico, F. Cunsolo, M. Piattelli, and G. Ruberto, *Phytochemistry*, 1985, 24, 1047.
- Caulocystis cephalornithos*: 6-Tridecylsalicylic acid (major), 3-tridecylphenol and the lactone; R. Kazlauskas, J. Mulder, P. T. Murphy, and R. J. Wells, *Aust. J. Chem.*, 1980, 33, 2097.
- Chorda filum*: Tri-isofuhalol octa-acetate; J. Grosse-Damhues and K.-W. Glombitza, *Phytochemistry*, 1984, 23, 2639.
- Chorda tomentosa*: Multifidene (synthesis); J. E. Burks, Jr., and J. K. Crandall, *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 4663.
- Chorda tomentosa*: Multifidene, 3-butyl-4-vinylcyclopentene, ectocarpene, and

(-)-dictyopterene C'; I. Maier, D. G. Müller, G. Gassmann, W. Boland, F.-J. Marner, T. Schotten, and L. Jaenicke, *Naturwissenschaften*, 1984, 71, 48.

Chorda tomentosa and *Dictyota dichotoma*: (-)-Dictyopterene C and n-butylcyclohepta-2,5-diene(gametes attractant) ; D. G. Müller, G. Gassmann, W. Boland, F.-J. Marner, and L. Jaenicke, *Science*, 1981, 212, 1040.

Chorda tomentosa and *Syringoderma phinneyi*: Multifidene, ectocarpene, and Viridiene; W. Boland and K. Mertes, *Helv. Chim. Acta*, 1984, 67, 616.

Cladostephus spongiosus: Desmarestene; D. G. Müller, M. N. Clayton, M. Meinderts, W. Boland, and L. Jaenicke, *Naturwissenschaften*, 1986, 73, 99.

Cutleria multifida: Multifidene(cyclopentanoid C11 hydrocarbon, gametes attractant), aucantene, and ectocarpene; L. Jaenicke, D. G. Müller, and R. E. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 3324.

Cutleria multifida: Aucantene(synthesis); E. Jäkel and M. P. Schneider, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 733.

Cutleria multifida and *Chorda tomentosa*: Multifidene(synthesis, stereoselective) ; G. D. Crouse and L. A. Paquette, *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 4272.

Cutleria multifida and *Chorda tomentosa*: Multifidene(synthesis, optically pure); W. Boland, K. Mertes, L. Jaenicke, D. G. Müller, and E. Fölster, *Helv. Chim. Acta*, 1983, 66, 1905.

Cystophora congesta: Brominated phlorethol; M. Koch and R. P. Gregson, *Phytochemistry*, 1984, 23, 2633.

Cystophora congesta and *C. torulos*: Linear and angular trimeric phlorotannin; R. P. Gregson and J. J. Daly, *Aust. J. Chem.*, 1982, 35, 649.

Cystophora expansa: Prenylated quinone; R. Kazlauskas, L. King, P. T. Murphy, R. G. Warren, and R. J. Wells, *Aust. J. Chem.*, 1981, 34, 439.

Cystophora moniliformis: Farnesylacetone derivative; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, and R. J. Wells, *Experientia*, 1978, 34, 156.

Cystophora moniliformis: Farnesylacetone derivative; B. N. Ravi, P. T. Murphy, R. O. Lidgard, R. G. Warren, and R. J. Wells, *Aust. J. Chem.*, 1982, 35, 171.

Cystophora moniliformis: Terpenoids; I. A. Van Altena, *Aust. J. Chem.*, 1988, 41, 49.

Cystophora siliquosa and *Hormosira banksii*: Cystophorene, (-)-hormosirene, and (+)-dictyopterene A; D. G. Müller, M. L. Clayton, G. Gassmann, W. Boland, F.-J. Marner, T. Schotten, and L. Jaenicke, *Naturwissenschaften*, 1985, 72, 97.

Cystoseira baccata: Phlorotannin; K. W. Glombitza, G. Wiedenfeld, and G. Eckhardt, *Arch. Pharm.(Weinheim, Ger.)*, 1978, 311, 393.

Cystoseira baccata: Phlorotannin; K. W. Glombitza, C. Schnabel and M. Koch, *Arch. Pharm.(Weinheim, Ger.)*, 1981, 314, 602.

Cystoseira balearica: Balearone(X-ray analysis); V. Amico, F. Cunsolo, M. Piattelli, G. Ruberto, and F. R. Fronczek, *Tetrahedron*, 1984, 40, 1721.

Cystoseira balearica: Cystoketal; V. Amico, F. Cunsolo, G. Oriente, M. Piattelli, and G. Ruberto, *J. Nat. Prod.*, 1984, 47, 947.

Cystoseira caespitosa: Hydroquinone; V. Amico, G. Oriente, M. Piattelli, G. Ruberto, and C. Tringali, *J. Chem. Res. (S)*, 1982, 262.

Cystoseira caespitosa: Prenylated quinone and hydroquinone; V. Amico, G. Oriente, M. Piattelli, G. Ruberto, and C. Tringali, *Phytochemistry*, 1982, 21, 421.

Cystoseira crinita and *Sargassum tortile*: Oxycrinol acetate and crinitol; E. Fattorusso, S. Magno, L. Mayol, C. Santacroce, D. Sica, V. Amico, G. Oriente, M. Piattelli, and C. Tringali, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 937.

Cystoseria elegans: 2,3-Epoxyelegantolone and elegandiol; G. Combaut, L. Codomier, and J. Teste, *Phytochemistry*, 1981, 20, 2036.

Cystoseira elegans: Prenylated quinol; B. Banaigs, B. Marcos, C. Francisco, E. Gonzalez, and W. Fenical, *Phytochemistry*, 1983, 22, 2865.

Cystoseira elegans: Hydroquinone; B. Banaigs, C. Francisco, E. Gonzalez, L. Codomier, and W. Fenical, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 3271.

Cystoseira elegans: Hydroquinone; B. Banaigs, C. Francisco, E. Gonzalez, and W. Fenical, *Tetrahedron*, 1983, 39, 629.

Cystoseria elegans: Elegantolone(1,3-ketogeranylgeraniol); C. Francisco, G. Combaut, J. Teste, and M. Prost, *Phytochemistry*, 1978, 17, 1003.

Cystoseira mediterranea: Cystoseirol A; C. Francisco, B. Banaigs, L. Codomier, and A. Cave, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 4919.

Cystoseira mediterranea: Mediterranean A; C. Francisco, B. Banaigs, R. Valls, and L. Codomier, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 2629.

Cystoseira mediterranea: Mediterraneanol A, B, C, and D; C. Francisco, B. Banaigs, J. Teste, and A. Cave, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 1115.

Cystoseira mediterranea and *C. stricta* var. *amentacea*: Cystoseirol B, C, D, and E and amentol; C. Francisco, B. Banaigs, M. Rakba, J. Teste; and A. Cave, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 2707.

Cystoseira sauvageuana: Acyclic tetraprenylated quinol; V. Amico, F. Cunsolo, M. Piattelli, and G. Ruberto, *Phytochemistry*, 1985, 24, 2663.

Cystophora species: Geranyltoluquinol derivative; R. J. Capon, E. L. Ghisalberti, and P. R. Jefferies, *Phytochemistry*, 1981, 20, 2598.

Cystoseira species: Tetraprenyltoluquinol derivatives; V. Amico, M. Piattelli, F. Cunsolo, P. Neri, and G. Ruberto, *Gazz. Chim. Ital.*, 1988, 118, 193.

Cystoseira stricta: Isocystoketal, strictaketal, isostrictaketal, and isobalearone; V. Amico, F. Cunsolo, M. Piattelli, and G. Ruberto, *Phytochemistry*, 1987, 26, 1719.

Cystoseira stricta: Isocystoketal, strictaketal, isostrictaketal, and isobalearone; V. Amico, F. Cunsolo, M. Piattelli, G. Ruberto, and L. Mayol, *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, 449.

Cystoseira stricta: Isoeleanonal: V. Amico, P. Neri, M. Piattelli, and G. Ruberto, *Phytochemistry*, 1987, 26, 2637.

Cystoseira stricta: Cyclobutane derivatives; V. Amico, M. Piattelli, F. Cunsolo, P. Neri, and G. Ruberto, *J. Nat. Prod.*, 1989, 52, 962.

Cystoseira stricta var. *amentacea*: Amentadione(biosynthetic precursor); V. Amico, G. Oriente, P. Neri, M. Piattelli, and G. Ruberto, *Phytochemistry*, 1987, 26, 1715.

Cystoseira stricta var. *amentacea* and *C. stricta* var. *stricta*: Amentol, amentol methyl ether, strictaepoxide, amentadione, (2E)-bifurcarenone, (2E)-bifurcarenone methyl ether, amentaepoxide, isocystoketal, strictaketol, isostrictaketol, and isobalearone; V. Amico, M. Piattelli, P. Neri, G. Ruberto, and L. Mayol, *Tetrahedron*, 1986, 42, 6015.

Cystoseira tamariscifolia: 6-cis-Amentadione 1'-methyl ether, amentadione 1'-methyl ether, and tamariscolone; V. Amico, M. Piattelli, P. Neri, and G. Ruberto, *Gazz. Chim. Ital.*, 1989, 119, 467.

Cystoseira zosteroides: Zosterdiols A and B, zosteronol, and zosterondiols A and B; V. Amico, P. Neri, G. Oriente, and M. Piattelli, *Phytochemistry*, 1989, 28, 215.

Desmarestia aculeata and *D. viridis*: Desmarestene, ectocarpene, and viridiene; D. G. Müller, A. Peters, G. Gassmann, W. Boland, F.-J. Marner, and L. Jaenicke, *Naturwissenschaften*, 1982, 69, 290.

Desmarestia viridis, *Cutleria multifida*, and *Chorda tomentosa*: (+)- and (-)-Viridiene, (+)- and (-)-Aucantene, and (-)-Dictyopterene C(synthesis); W. Boland, U. Niedermeyer, L. Jaenicke, and H. Gorisch, *Helv. Chim. Acta*, 1985, 68, 2062.

Desmarestia viridis, *Cutleria multifida*, and *Chorda tomentosa*: (+)- and (-)-Viridiene, (+)- and (-)-Aucantene, and (-)-Dictyopterene C(synthesis); T. Schotten, W. Boland, and L. Jaenicke, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 2349.

Desmarestia viridis and *Syringoderma* species: (+)- and (-)-Viridiene; D. G. Müller, W. Boland, F.-J. Marner, and G. Gassmann, *Naturwissenschaften*, 1982, 69, 501.

Dictyopteris divaricata: β -Dictyopterol, (-)- α -cubebene, (-)- β -Cubebene, (+)- δ -cadinene, epicubebol, cubenol, and epicubenol; M. Suzuki, N. Kowata, and E. Kurosawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1981, 54, 2366.

Dictyopteris dicaricata: β -Dictyopterol(racemic, synthesis) and dictyopterone; E. Kurosawa, M. Izawa, K. Yamamoto, T. Masamune, and T. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1966, 39, 2509.

Dictyopteris dicaricata: β -Dictyopterol(synthesis); J. B. P. A. Wijnberg, J. Vader, and A. de Groot, *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 4380.

Dictyopteris membranacea: New hydrocarbon; W. Bolland and D. G. Müller, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 307.

Dictyopteris plagiogramma and *D. australis*: 3-Oxoundecyl mercaptan derivative; P. Roller, K. Au, and R. E. Moore, *Chem. Commun.*, 1971, 503.

Dictyopteris plagiogramma and *D. australis*: 3-Oxoundecyl mercaptan derivative; R. E. Moore, J. Mistysyn, and J. A. Pettus, Jr., 1972, 326.

- Dictyopteris plagiogramma* and *D. australis*: (1,3Z,5E)-undeca-1,3,5-triene (synthesis); M. Furber, J. M. Herbert, and R. J. K. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.*, 1989, 683.
- Dictyopteris plagiogramma* and *D. australis*, and *D. prolifera*: Highly unsaturated C11 hydrocarbon and dictyopterenes A and B; R. E. Moore, *Acc. Chem. Res.*, 1977, 10, 40.
- Dictyopteris plagiogramma* and *Spermatochnus paradoxus*: Finavarrene [(3E,5Z,8Z)-undeca-1,3,5,8-tetra-ene]; D. G. Müller, F.-J. Marner, W. Boland, L. Jaenicke and G. Gassmann, *Naturwissenschaften*, 1981, 67, 478.
- Dictyopteris prolifera*: Dictyoprolene and neodictyoprolene; K. Yamada, H. Tan, H. Tatematsu, and M. Ojika, *Tetrahedron*, 1986, 42, 3775.
- Dictyopteris prolifera*: trans-1-[(1Z)-hexenyl]-2-vinylcyclopropane; T. Kajiwara, A. Hatanaka, Y. Tanaka, T. Kawai, M. Ishihara, T. Tsuneya, and T. Fujimura, *Phytochemistry*, 1989, 28, 636.
- Dictyopteris* species: 4-Butyl-2,6-cycloheptadienone(synthesis); M. Asaoka, K. K. Takenouchi, and H. Takei, *Chem. Lett.*, 1988, 921.
- Dictyopteris* species: 4-Butyl-2,6-cycloheptadienone; R. E. Moore and G. Yost, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1973, 937.
- Dictyopteris* species: (+)-Dictyopterene A and (+)-Dictyopterene C'; F. Colobert and J.-P. Genet, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 2779.
- Dictyopteris* species: (3E,5Z)-Undeca-1,3,5-triene; R. E. Moore, J. A. Pettus, Jr., and J. Mistysyn, *J. Org. Chem.*, 1974, 39, 2201.
- Dictyopteris undulata* Okamura(syn. *D. zonarioides* Farlow): Yahuzanol; M. Ochi, H. Kotsuki, T. Tokoroyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1979, 52, 629.
- Dictyopteris undulata*: Dictyochromenol; M.-N. Dave, T. Kusumi, M. Ishitsuka, T. Iwashita, and H. Kakisawa, *Heterocycles*, 1984, 22, 2301.
- Dictyopteris undulata* and *D. zonarioides*: Zonarol, isozonarol, and zonarene and (-)-zonarene; W. Fenical, J. J. Sims, R. M. Wing, and P. C. Radlick, *Phytochemistry*, 1972, 11, 1161.
- Dictyopteris undulata* Okamura(syn. *D. zonarioides* Farlow): Farnesylhydroquinone; M. Ochi, H. Kotsuki, S. Inoue, M. Tiniguchi, and T. Tokoroyama, *Chem. Lett.*, 1979, 831.
- Dictyopteris zonarioides*: (-)-Zonarene; M. Iguchi, M. Niwa, and S. Yamamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1973, 46, 2920.
- Dictyopteris zonarioides*: (-)-Zonarene(photosynthesis); J. R. Williams, J. F. Callahan, and C. Lin, *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 3162.
- Dictyota acutiloba*: Dictyolene and dictyoxepin(bicyclic diterpenes); H. H. Sun, S. M. Waraszkiewicz, K. L. Erickson, J. Finer, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 3516.
- Dictyota binghamiae*: Pachydictyol A, dictyoxide, dictyoxide A, dityol G acetate, and didyotriol A diacetate; C. Pathirana and R. J. Andersen, *Can. J. Chem.*, 1984, 62, 1666.

Dictyota cervicornis: Isolinearol, isolinearol acetate and cervicol(structure); V. L. Teixeira, T. Tomassini, B. G. Fleury, and A. Kelecom, J. Nat. Prod., 1986, 49, 570.

Dictyota cervicornis: Cervicol; V. L. Teixeira, T. Tomassini, and A. Kelecom, Bull. Soc. Chim. Belg., 1986, 95, 263.

Dictyota cervicornis: Dolastane derivative(7β -acetoxy- 14β -hydroxy-olasta-1(15),8-diene, synthesis); L. A. Paquette, H.-S. Lin, D. T. Belmont, and J. P. Springer, J. Org. Chem., 1986, 51, 4807.

Dictyota cervicornis: Dolastane diterpenes; A. Kelecom and V. L. Teixeira, Phytochemistry, 1988, 27, 2907.

Dictyota crenulata: 4β -acetoxymoxydictyodial; M. P. Kirkup and R. E. Moore, Phytochemistry, 1983, 22, 2539.

Dictyota crenulata: Sanadaol(= β -crenural); M. P. Kirkup and R. E. Moore, Phytochemistry, 1983, 22, 2527.

Dictyota crenulata and *Pachydictyon coriaceum*: Acetoxymoxycrenuralin(=acetoxymoxycrenuralide); H. H. Sun, F. J. McEnroe, and W. Fenical, J. Org. Chem., 1983, 48, 1903.

Dictyota crenulata and *Pachydictyon coriaceum*: Dictyodial; J. Finer, J. Clardy, W. Fenical, L. Minale, L. Riccio, J. Battaile, M. Kirkup, and R. Moore, J. Org. Chem., 1979, 44, 2044.

Dictyota dentata: Dictyol H, pachydictyol A, and dictyol C; A. B. Alvarado and W. H. Gerwick, J. Nat. Prod., 1985, 48, 132.

Dictyota dichotoma: Dictyoxetane(X-ray); K. C. Pullaiah, R. K. Surapaneni, C. B. Rao, K. F. Albizati, B. W. Sullivan, D. J. Faulkner, C.-H. He, and J. Clardy, J. Org. Chem., 1985, 50, 3665.

Dictyota dichotoma: Dictymal(synthesis); N. Kato, H. Takeshita, S. Tanaka, and H. Kataoka, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I., 1989, 1833.

Dictyota dichotoma and *Pachydictyon coriaceum*: Dilophol(X-ray, absolute configuration), 3-acetoxyacetyldilophol, and 3-hydroxyacetyldilophol(structure) ; N. Enoki, H. Shirahama, A. Furusaki, K. Suehiro, E. Osawa, R. Ishida, and T. Matsumoto, Chem. Lett., 1984, 459.

Dictyota dichotoma: Isodictyotriol(epimer of the dictyotriol); T. Kusumi, D. Muanza-Nkongolo, M. Ishitsuka, Y. Inouye, and H. Kakisawa, Chem. Lett., 1986, 1241.

Dictyota dichotoma: Dictymal(synthesis); N. Kato, S. Tanaka, H. Kataoka, and H. Takeshita, Chem. Lett., 1987, 2295.

Dictyota dichotoma, *D. spinulosa*, and *D. okamurai*: Diterpenes(absolute configuration, Mosher's method); I. Ohtani, T. Kusumi, M. O. Ishitsuka, and H. Kakisawa, Tetrahedron Lett., 1989, 30, 3147.

Dictyota dichotoma: 4-Acetoxydictyolactone, dictyolides A and B, and nordictyolide; M. O. Ishitsuka, T. Kusumi, and H. Kakisawa, J. Org. Chem., 1988, 53, 5010.

Dictyota dichotoma: 7-Hydroxy-2,6-cyclohexa-9,13-diene-18,19-dial, the corresponding acetate, (9R)-9-hydroxydichotoma-2,14-diene-19,20-dial, the corresponding acetate, dictyotadial, dilophol, pachydictyol A, dictyol E, and dictyol B; J. F. Blount, R. W. Dunlop, K. L. Erickson, and R. J. Wells, *Aust. J. Chem.*, 1982, 35, 145.

Dictyota dichotoma: Dictymal; M. Segawa, N. Enoki, M. Ikura, K. Hikichi, R. Ishida, H. Shirahama, and T. Matsumoto, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 3703.

Dictyota dichotoma and *Pachydictyon coriaceum*: Dictyofuran T and dictyofuran C, and acetylcoriacenone and isoacetylcoriacenone; N. Enoki, H. Shirahama, E. Osawa, S. Urano, R. Ishida, and T. Matsumoto, *Chem. Lett.*, 1983, 1399.

Dictyota dichotoma: Dictyol C, dictyol E, and dolabellanes; V. Amico, G. Oriente, M. Piattelli, C. Tringali, E. Fattorusso, S. Magno, and L. Mayol, *Tetrahedron*, 1980, 36, 1409.

Dictyota dichotoma: Dictyols A and B; E. Fattorusso, S. Magno, L. Mayol, C. Santcroce, D. Sica, V. Amico, G. Oriente, M. Piattelli, and C. Tringali, *Chem. Commun.*, 1976, 575.

Dictyota dichotoma: Dolabellane derivatives(X-ray); C. B. Rao, K. C. Pullaiah, R. K. Surapaneni, B. W. Sullivan, K. F. Albizati, D. J. Faulkner, C.-H. He, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 2736.

Dictyota dichotoma: Dolastane derivatives; A. G. González, J. D. Martíñ, M. Norte, P. Rivera, A. Perales, and J. Fayos, *Tetrahedron*, 1983, 39, 3355.

Dictyota dichotoma: Epoxydictymene(tetracyclic diterpene); N. Enoki, A. Furusaki, K. Suehiro, R. Ishida, and T. Matsumoto, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 4341.

Dictyota dichotoma: Pachytriol; A. G. González, E. Manta, J. D. Martíñ, and C. Pérez, *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, 500.

Dictyota dichotoma: Tricyclodictyofuran A, tricyclodictyofuran B, and tricyclodictyofuran C(absolute configuration); N. Enoki, R. Ishida, S. Urano, and T. Matsumoto, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 1731.

Dictyota dichotoma and *D. indica*: Dictyol F, epidictyol F, methoxydictydiene, dictyotriene B, dictyone, dictytriol, pachydictyol A, and epoxydictyol A; N. Enoki, R. Ishida, S. Urano, M. Ochi, T. Tokoroyama, and T. Matsumoto, *Chem. Lett.*, 1982, 1837.

Dictyota dichotoma and *D. spinulosa*: Crenulacetals A, B, C, and D; T. Kusumi, D. Muanza-Nkongolo, M. Goya, M. Ishitsuka, T. Iwashita, and H. Kakisawa, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 384.

Dictyota dichotoma var. *implexa*: Dictyol I acetate, pachydictyol A, and dictyol B acetate; S. de Rosa, S. de Stefano, and N. Zavodnik, *Phytochemistry*, 1986, 25, 2179.

Dictyota divaricata and *D. linearis*: Dolastane derivative(14 β -hydroxydolasta-1(15),7,9-triene); P. Crews, T. E. Klein, E. R. Hogue, and B. L. Myers, *J. Org. Chem.*, 1982, 47, 811.

Dictyota divaricata and *D. linearis*: Dolastane derivative(14 β -hydroxydolasta-1(15),7,9-triene, synthesis); E. Piers and R. W. Friesen, *J. Org. Chem.*, 1987,

51, 3405.

Dictyota divaricata and *D. linearis*: (+)-Isoamijiol and (+)-dolasta-1(15),7,9,-trien-14-ol; G. Mehta and N. Krishnamurthy, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 5945.

Dictyota flabellata, *Dilophus crenulata* and *D. ligulatus*: Pachydictyol A derivative, acetoxycrenulatin, and dilophol; D. J. Faulkner, *Tetrahedron*, 1977, 33, 1421.

Dictyota furcellata: Dolastane derivatives(X-ray); R. W. Dunlop, E. L. Ghisalberti, P. R. Jefferies, B. W. Skelton, and A. H. White, *Aust. J. Chem.*, 1989, 42, 315.

Dictyota indica: Dicyotriol A and dicyotriol B; L.-N. Li and H. Xue, *Hydrobiologia*, 1984, 116/117, 168.

Dictyota linearis: Amijitrienol and 14-deoxyisoamijiol; M. Ochi, K. Asao, H. Kotsuki, I. Miura, and K. Shibata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, 59, 661.

Dictyota linearis: Amijitrienol(synthesis); E. Piers and R. W. Friesen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 125.

Dictyota linearis: Isoamijiol(absolute configuration, CD method); N. Harada, Y. Yokota, J. Iwabuchi, H. Uda, and M. Ochi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 1220.

Dictyota linearis: Isoamijiol(synthesis); G. Pattenden and G. M. Robertson, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 399.

Dictyota linearis: Amijidictyol; M. Ochi, M. Watanabe, M. Kido, Y. Ichikawa, I. Miura, and T. Tokoroyama, *Chem. Lett.*, 1980, 1233.

Dictyota linearis: Amijiol, isoamijiol, and 14-deoxyamijiol; M. Ochi, M. Watanabe, I. Miura, M. Taniguchi, and T. Tokoroyama, *Chem. Lett.*, 1980, 1229.

Dictyota linearis: Linearol(8,9-secodolastane derivative); M. Ochi, I. Miura, and T. Tokoroyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, 100.

Dictyota masonii: Hydroxydilophol; H. H. Sun and W. Fenical, *J. Org. Chem.*, 1979, 44, 1354.

Dictyota okamurai: Hydroxyacetyldictyolal(fukurinolal), acetyldictyolal, isodictyohemiacetal[(1E,6E)-19-hydroxyxenic-1(9),6,13-trien-18-al hemiacetal], and dicyodiactal; N. Enoki, R. Ishida, and T. Matsumoto, *Chem. Lett.*, 1982, 1749.

Dictyota prolificans: Isodictyohemiacetal[(1E,6E)-19-hydroxyxenic-1(9),6,13-trien-18-al hemiacetal]; B. N. Ravi and R. J. Wells, *Aust. J. Chem.*, 1982, 35, 121.

Dictyota species: Dolabellane-class diterpene(cytotoxicity, incorrect structure); C. Tringali, M. Piattelli, and G. Nicolosi, *Tetrahedron*, 1984, 40, 799.

Dictyota species: Dolabellane-class diterpenes(incorrect structure); C. Tringali, G. Nicolosi, M. Piattelli, and C. Rocco, *Phytochemistry*, 1984, 23, 1681.

Dictyota species: Dolabellane-class diterpenes(incorrect structure); C. Tringali, G. Oriente, M. Piattelli, and N. Nicolosi, *J. Nat. Prod.*, 1984, 47, 615.

Dictyota species: Dictyotriols C, D, and E; J. T. Vazquez, M. Chang, K. Nakanishi, E. Manta, C. Pérez, and J. D. Martin, *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 4797.

Dictyota species: Diterpenes; D. J. Faulkner, B. N. Ravi, J. Finer, and J. Clardy, *Phytochemistry*, 1977, 16, 991. zzazzkv5 y

Dictyota species: β -Dictalediol monoacetate(X-ray); J. Clardy, G. Van Duyne, A. Gallardo, E. Manta, J. D. Martin, C. Pérez, J. L. Ravelo, M. L. Rodriguez, and G. K. Schulte, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 6699.

Dictyota species: Chromophycadiol monoacetate; J. Clardy, G. van Duyne, A. G. González, E. Manta, J. D. Martín, C. Pérez, J. L. Ravelo, and G. K. Schulte, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 767.

Dictyota species: Dictyotetraene; B. Demattè, A. Guerriero, and F. Pietra, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 391 and 1008.

Dictyota species: α -Dictalediol monoacetate; A. G. González, J. D. Martín, B. González, J. L. Ravelo, C. Pérez, S. Raffi, and J. Clardy. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 669.

Dictyota spinulosa: Hydroxydictyodial; J. Tanaka and T. Higa, *Chem. Lett.*, 1984, 231.

Dilophus fasciola: (6E)-(2S,8R)-Germacra-1(11),5(12),6-trien-2-ol acetate; E. Fattorusso, S. Magno, L. Mayol, V. Amico, G. Oriente, M. Piattelli, and C. Tringali, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 4149.

Dilophus fasciola: (-)-Calamenene, δ -cadinene, 1-epi-bicyclo-sequi-phellandrene, cubenol, and 4,10-epoxymuurolane; V. Amico, G. Oriente, M. Piattelli, C. Tringali, E. Fattorusso, S. Magno, L. Mayol, and C. Santacroce, *Experientia*, 1978, 35, 450.

Dilophus fasciola: Fasciola-7,18-dien-17-al and dolabellane; C. Tringali, M. Piattelli, and G. Nicolosi, *J. Nat. Prod.*, 1986, 49, 236.

Dilophus fasciola: (\pm)-1,4-Epoxycadinane(synthesis); C. Rogers and B. A. Keay, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 1349.

Dilophus fasciola: (\pm)-1,4-Epoxycadinane; E. Fattorusso, S. Magno, and L. Mayol, *Gazz. Chim. Ital.*, 1979, 109, 589.

Dilophus fasciola: Dolabellane-class diterpenes; S. de Rosa, S. de Stefano, S. Macura, F. Trivellone, and N. Zavodnik, *Tetrahedron*, 1984, 40, 4991.

Dilophus guineensis: Dictyol E and dilophic acid; D. Schlenk and W. H. Gerwick, *Phytochemistry*, 1987, 26, 1081.

Dilophus ligulatus: Dictyol C; B. Danise, L. Minale, R. Ricco, V. Amico, G. Oriente, M. Piattelli, C. Tringali, E. Fattorusso, S. Magno, and L. Mayol, *Experientia*, 1977, 33, 413.

Dilophus ligulatus: Dictyoxide; V. Amico, G. Oriente, M. Piattelli, and C. Tringali, *Phytochemistry*, 1979, 18, 1895.

Dilophus ligulatus: Dilophol; V. Amico, G. Oriente, M. Piattelli, C. Tringali, E.

Fattorusso, S. Magno, and L. Mayol, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1976, 1024.

Dilophus ligulatus: Crenuladial; C. Tringali, G. Oriente, M. Piattelli, C. Geraci, G. Nicolosi, and E. Breitmaier, Can. J. Chem., 1988, 66, 2799.

Dilophus marginatus: Secospatanes; N. Niccolai, H. K. Schnoes, and W. A. Gibbons, J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 1515.

Dilophus marginatus: Spatane derivatives; B. N. Ravi and R. J. Wells, Aust. J. Chem., 1982, 35, 129.

Dilophus okamurai: Diterpenes; K. Kurata, K. Taniguchi, K. Shiraishi, and M. Suzuki, Tetrahedron Lett., 1989, 30, 1567.

Dilophus okamurai: Tricyclic diterpene; K. Kurata, K. Shiraishi, T. Takato, K. Taniguchi, and M. Suzuki, Chem. Lett., 1988, 1629.

Dilophus okamurai: Hydroxyacetyldictyolal(fukurinolal) and fukurinal (minor); M. Ochi, N. Masui, H. Kotsuki, I. Miura, and T. Tokoroyama, Chem. Lett., 1982, 1927.

Dilophus prolificans: Epoxydilophone, dilopholone, acetoxydilopholone, and epi-acetoxydilopholone; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Wells, and J. F. Blount, Tetrahedron Lett., 1978, 4155.

Ecklonia kurome: Eckol, 2-phloroeckol, and dieckol; Y. Fukuyama, I. Miura, Z. Kinzyo, H. Mori, M. Kido, Y. Nakayama, M. Takahashi, and M. Ochi, Chem. Lett., 1985, 739.

Ecklonia kurome: 6,6'-Bieckol, 8,8'-bieckol, and 2-O-(2,4,6-trihydroxyphenyl)-6,6'-bieckol; Y. Fukuyama, M. Kodama, I. Miura, Z. Kinzyo, H. Mori, Y. Nakayama, and M. Takahashi, Chem. Pharm. Bull., 1989, 37, 2438.

Ecklonia kurome: Eckol; Y. Fukuyama, M. Kodama, I. Miura, Z. Kinzyo, M. Kido, H. Mori, Y. Nakayama, and M. Takahashi, Chem. Pharm. Bull., 1989, 37, 349.

Ecklonia kurome: Eckol; Y. Nakayama, M. Takahashi, Y. Fukuyama, and K. Kinzyo, Agric. Biol. Chem., 1989, 53, 3025.

Ecklonia radiata: Dimethyloxarsylethanol; J. S. Edmonds, K. A. Francesconi, and J. A. Hansen, Experientia, 1982, 38, 643.

Ecklonia radiata: Dimethylarsinoyl sugar derivatives; J. S. Edmonds and K. A. Francesconi, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1983, 2375.

Ecklonia radiata: Dimethylarsinoyl sugar derivatives; J. S. Edmonds and K. A. Francesconi, Nature(London), 1981, 289, 602.

Ecklonia radiata: Arsenic-containing carbohydrate(synthesis); D. P. McAdam, A. M. A. Perera, and R. V. Stick, Aust. J. Chem., 1987, 40, 1901.

Ecklonia stolonifera: Ecklonialactones A and B; K. Kurata, K. Taniguchi, K. Shiraishi, N. Hayama, I. Tanaka, and M. Suzuki, Chem. Lett., 1989, 267.

Ectocarpus siliculosus: Ectocarpene(male gametes attractant); D. G. Müller, L.

- Jaenicke, M. Donike, and T. Akintobi, *Science*, 1971, 171, 815.
- Ectocarpus siliculosus*: Ectocarpene(biosynthesis); W. Boland and K. Mertes, *Eur. J. Biochem.*, 1985, 147, 83.
- Eisenia arborea*: Peracetylated aromatic compound; K.-W. Glombitza and G. Gersberger, *Phytochemistry*, 1985, 24, 543.
- Fucus serratus*: Fucoserratene[(3E,5Z)-octa-1,3,5-triene, gametes attractant]; D. G. Müller and L. Jaenicke, *FEBS Lett.*, 1973, 30, 137.
- Fucus serratus*: Fucoserratene; D. G. Müller and K. Seferiadis, *Z. Pflanzenphysiol.*, 1977, 84, 85.
- Fucus serratus* and *Dictyopteris* species: Fucoserratene and (3E,5Z)-Undeca-1,3,5-triene; M. Goldbach, E. Jäkel and M. P. Schneider, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1434.
- Giffordia mitchellae*: Giffordene; W. Bolland, L. Jaenicke, D. G. Müller, and G. Gassmann, *Experientia*, 1987, 43, 466.
- Giffordia mitchellae*: Giffordene(synthesis); W. Boland, N. Schroer, C. Sieler, and M. Feigel, *Helv. Chim. Acta*, 1987, 70, 1025.
- Glossophora galapagensis*: Dictyol E and dolabellanes; H. H. Sun and W. Fenical, *Phytochemistry*, 1979, 18, 340.
- Glossophora kuntii*: Dictyotriol A and dictyotriol A monoacetate; A. P. Rivera, L. A. Astudillo, A. G. González, E. Manta, and F. Cataldo, *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, 965.
- Halidrys siliquosa*: Hydroquinone; M. D. Higgs and J. Mulheirn, *Tetrahedron*, 1981, 37, 3209.
- Halidrys siliquosa*: Phlorotannin; K. W. Glombitza, C. Geisler, and G. Eckhardt, *Bot. Mar.*, 1980, 23, 735.
- Himanthalia elongata*: Phlorotannin; J. Grosse-Damhues, K.-W. Glombitza, and H.-R. Schulten, *Phytochemistry*, 1983, 22, 2043.
- Hizikia fusiforme*: Ribofuranosides derivatives; J. S. Edmonds, M. Morita, and Y. Shibata, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1987, 577.
- Hormosira banksii*: (-)-Hormosirene and (+)-dictyopterene A; D. G. Müller, M. N. Clayton, G. Gassmann, W. Boland, F.-J. Marner, and L. Jaenicke, *Experientia*, 1984, 40, 211.
- Hormosira banksii*: (-)-Hormosirene and (+)-dictyopterene A (synthesis); T. Schotten, W. Boland, and L. Jaenicke, *Helv. Chim. Acta*, 1985, 68, 1186.
- Hormosira banksii* and *Cystophora siliquosa*: Hormosirene; W. Boland, U. Flegel, G. Jordt, and D. G. Müller, *Naturwissenschaften*, 1987, 74, 448.
- Hybrid between *Cystoseira elegans* and *C. algeriensis*: Tetraprenyltoluquinol derivatives; V. Amico, F. Cunsolo, M. Piattelli, and G. Ruberto, *Phytochemistry*, 1984, 23, 2017.

Hybrid between *Cystoseira elegans* and *C. algeriensis*: Tetraprenyltoluquinol derivatives; V. Amico, G. Oriente, M. Piattelli, and G. Ruberto, Gazz. Chim. Ital., 1984, 114, 169.

Hybrid between *Cystoseira elegans* and *C. algeriensis*: Tetraprenyltoluquinol derivatives; V. Amico, G. Giaccone, M. Piattelli, and G. Ruberto, Phytochemistry, 1988, 27, 1069.

Laminaria digitata: Gamete attractant(C₁₁H₁₄O); D. G. Müller and G. Gassmann, Naturwissenschaften, 1980, 67, 462.

Laminaria japonica: Ribofuranosides derivatives; Y. Shibata, M. Morita, and J. S. Edmonds, Agric. Biol. Chem., 1987, 51, 391.

Laminaria ochroleuca: Phlorotannin; M. Koch, K. W. Glombitza, and G. Eckhardt, Phytochemistry, 1980, 19, 1821.

Laminaria species: Lamoxirene; D. G. Müller, G. Gassmann, and K. Lüning, Nature (London), 1979, 279, 430.

Laminaria species: Lamoxirene(synthesis); F.-J. Marner, D. G. Müller, and L. Jaenicke, Z. Naturforsch., Sect. C, 1984, 689.

Lobophora papenfussii and *Zonaria* species: 2-Hexadecoylphloroglucinol and phloroglucinol; W. Gerwick and W. Fenical, Phytochemistry, 1982, 21, 633.

Notheia anomala: (6S,7S,9R,10R)-6,9-epoxynonadec-18-ene-7,10-diol(unusual lipid) and tetrahydrofuran; R. G. Warren, R. J. Wells, and J. F. Blount, Aust. J. Chem., 1980, 33, 891.

Notheia anomala: (6S,7S,9R,10R)-6,9-epoxynonadec-18-ene-7,10-diol(unusual lipid, racemic synthesis); D. R. Williams, Y. Harigaya, J. L. Moore, and A. D'sa., J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 2641.

Notheia anomala: (6S,7S,9R,10R)-6,9-epoxynonadec-18-ene-7,10-diol(unusual lipid, enan- thioselective synthesis); S. Hatakeyama, K. Sakurai, K. Sajio, and S. Takano, Tetrahedron Lett., 1985, 26, 1333.

Pachydictyon coriaceum: Pachylactone and isoacetoxycrenulatin; M. Ishitsuka, T. Kusumi, Y. Nagai, Y. Kawakami, and T. Sato, Tetrahedron Lett., 1983, 24, 5117.

Pachydictyon coriaceum: Sanadaol(=β-crenulal); M. Ishitsuka, T. Kusumi, and H. Kakisawa, Tetrahedron Lett., 1982, 23, 1379.

Pachydictyon coriaceum: Sanadaol and acetylsanadaol; M. Ishitsuka, T. Kusumi, and H. Kakisawa, Tetrahedron Lett., 1982, 23, 3179.

Pachydictyon coriaceum: (+)- and (-)-Sanadaol(synthesis); H. Nagaoka, K. Kobayashi, and Y. Yamada, Tetrahedron Lett., 1988, 29, 5945.

Pachydictyon coriaceum: Dilophol acetate(structure); Y. Kashman and A. Groweiss, J. Org. Chem., 1980, 45, 3814.

Pachydictyon coriaceum: Dilophol acetate(structure); A. Groweiss and Y. Kashman, Tetrahedron, 1983, 39, 3385.

Pachydictyon coriaceum: Acetoxypachydiol, 3-hydroxyacetyldilophol, and dilophol

acetate; M. Ishitsuka, T. T. Kusumi, H. Kakisawa, Y. Kawakami, Y. Nagai, and T. Sato, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 2639.

Pachydictyon coriaceum: Neodictyolactone, 18-acetoxydictyolactone, and isodictyoacetal; M. Ishitsuka, T. Kusumi, J. Tanaka, M. Chihara, and H. Kakisawa, *Chem. Lett.*, 1984, 151.

Pachydictyon coriaceum: Pachyaldehyde; M. Ishitsuka, T. Kusumi, J. Tanaka, Y. Nagai, Y. Kawakami, and T. Sato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 906.

Pachydictyon coriaceum: Pachydictyol A; D. R. Hirschfeld, W. Fenical, G. H. Y. Lin, R. M. Wing, P. Radlick, and J. J. Sims, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 4049.

Pachydictyon coriaceum or *Dictyota crenulata*: Sanadaol(= β -crenusal, synthesis); H. Nagaoka, K. Kobayashi, T. Matsui, and Y. Yamada, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 2021.

Perithalia caudata: Di-isoprenylphenol; A. J. Blackman, C. Dragar, and R. J. Wells, *Aust. J. Chem.*, 1979, 32, 2783.

Perithalia caudata: Caudoxirene; D. G. Müller, W. Boland, U. Becker, and T. Wahl, *Biol. Chem. Hoppe-Seyler*, 1988, 369, 655.

Perithalia caudata: Diprenylphenol; A. J. Blackman, G. I. Rogers, and J. K. Volkman, *Phytochemistry*, 1988, 27, 3686.

Sargassum fulvellum: Glyceride; T. Kusumi, M. Ishitsuka, T. Iwashita, H. Naoki, T. Konno, and H. Kakisawa, *Chem. Lett.*, 1981, 1393.

Sargassum Kjellmanianum: Kjellmanianone; M. Nakayama, Y. Fukuoka, H. Nozaki, A. Matsuo, and S. Hayashi, *Chem. Lett.*, 1980, 1393.

Sargassum micracanthum: Farnesylacetone derivative; T. Kusumi, M. Ishitsuka, Y. Nomura, T. Konno, and H. Kakisawa, *Chem. Lett.*, 1979, 1181.

Sargassum micracanthum: Farnesylacetone derivative; Y. Shizuri, S. Matsukawa, M. Ojika, and K. Yamada, *Phytochemistry*, 1981, 21, 1808.

Sargassum muticum: Phlorotannin; K. W. Glombitza, M. Forster, and G. Eckhardt, *Phytochemistry*, 1978, 17, 579.

Sargassum muticum: Phlorotannin; K. W. Glombitza, M. Forster, and W. F. Farnham, *Bot. Mar.*, 1982, 25, 449.

Sargassum sagamianum var. *yezoense*: Sargahydroquinone and yezoquinolide; M. Segawa and H. Shirahama, *Chem. Lett.*, 1987, 1365.

Sargassum serratifolium: Prenylated quinone and hydroquinone; T. Kusumi, Y. Shibata, M. Ishitsuka, T. Kinoshita, and H. Kakisawa, *Chem. Lett.*, 1979, 277.

Sargassum tortile: Crinitol(biological activity); I. Kubo, T. Matsumoto, and N. Ichikawa, *Chem. Lett.*, 1985, 249.

Sargassum tortile: Hydroquinone; T. Kato, A. S. Kumanireng, I. Ichinose, Y. Kitahara, Y. Kakinuma, M. Nishihira, and M. Kato, *Experientia*, 1975, 31, 433.

Sargassum tortile: Hydroquinone; T. Kato, A. S. Kumanireng, I. Ichinose, Y. Kitahara, Y. Kakinuma, and Y. Kato, Chem. Lett., 1975, 335.

Sargassum tortile: Prenylated quinone and hydroquinone; M. Ishitsuka, T. Kusumi, Y. Nomura, T. Konno, and H. Kakisawa, Chem. Lett., 1979, 1269.

Sargassum tortile: Sargatriol; T. Kikuchi, Y. Mori, T. Yokoi, S. Nakazawa, H. Kuroda, Y. Masada, K. Kitamura, and K. Kuriyama, Chem. Pharm. Bull., 1983, 31, 106.

Spatoglossum howleii: Spatol, diol derivative, triol derivative, tetraol derivative, and triacetate derivative; W. H. Gerwick, W. Fenical, J. Org. Chem., 1983, 48, 3325.

Spatoglossum schmittii: (+)-Spatol, diol derivative, and triol derivative; W. H. Gerwick, W. Fenical, D. van Engen, and J. Clardy, J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 7991.

Spatoglossum schmittii: (+)-Spatol(synthesis); M. Tanaka, K. Tomika, and K. Koga, Tetrahedron Lett., 1985, 26, 6109.

Spatoglossum schmittii: Spatol(synthesis); R. G. Salomon, B. Basu, S. Roy, and R. B. Sharma, Tetrahedron Lett., 1989, 30, 4621.

Stoechospermum marginatum: Stoechospermol(revision of incorrect structure); Solimabi, L. Fernandes, S. Y. Kamat, and S. K. Paknikar, Tetrahedron Lett., 1980, 21, 2249.

Stoechospermum marginatum: (5R)-19-Acetoxy-15,16-epoxy-5-hydroxyspata-13(14), 17-diene; C. B. Rao, K. C. Pullaiah, R. K. Surapaneni, R. Suryaprabha, and V. S. N. Raju, Indian J. Chem., Sect B, 1987, 26, 79.

Stoechospermum marginatum: (\pm)-Spata-13,17-dien-5-ol(synthesis); W. H. Gerwick, W. Fenical, and M. U. S. Sultanbawa, J. Org. Chem., 1981, 46, 2233.

Stoechospermum marginatum: Spatane-class diterpene(synthesis); R. G. Solomon, N. D. Sachinvala, S. R. Raychaudhuri, and D. B. Miller, J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 2211.

Stypopodium zonale: Stypodiol, epistypodiol, stypotriol, stypoldione, atomaric acid (minor), taondiol(minor), and epitaondiol (minor); W. H. Gerwick, W. Fenical, N. Fritsch, and J. Clardy, tetrahedron Lett., 1979, 145.

Stypopodium zonale: Stypodiol, epistypodiol, stypotriol, stypoldione(isolation and synthesis), atomaric acid(minor), taondiol(minor), and epitaondiol (minor); W. H. Gerwick and W. Fenical, J. Org. Chem., 1981, 46, 22.

Stypopodium zonale: Stypoldione(biological activity); R. S. Jacobs, P. Culver, R. Langdon, T. O'Brien, and S. White, Tetrahedron, 1985, 41, 981.

Stypopodium zonale: Stypoldione(biological activity); T. O'Brien, R. S. Jacobs, and L. Wilson, Mol. Pharmacol., 1983, 24, 493.

Syringoderma phinneyi: Viridiene; W. Boland, L. Jaenicke, and D. G. Müller, Naturwissenschaften, 1985, 72, 147.

Taonia atomaria: Taondiol, 11'-desoxytaondiol methyl ether and taondiol methyl

ether (synthesis); A. G. González, J. D. Martín, and M. L. Rodríguez, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 3657.

Taonia atomaria: Taondiol(X-ray); A. G. González, J. Darias, J. D. Martín, and C. Pascual, *Tetrahedron*, 1973, 29, 1605.

Taonia atomaria: Taondiol; A. G. González, J. D. Martín, M. L. Rodríguez, *An. Quim.*, 1976, 72, 1004.

Taonia atomaria: Taondiol; A. G. González, M. A. Alvarez, J. D. Martín, C. Pérez, and J. Roviroso, *Tetrahedron*, 1982, 38, 719.

Taonia atomaria: (+)-Taonianone(synthesis); M. Huckestein, W. Kreiser, and V. Rüschenbaum, *Helv. Chim. Acta*, 1987, 70, 445.

Taonia atomaria: Atomaric acid; A. G. González, J. Darias, J. D. Martín, and M. Norte, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 3951.

Taonia atomaria: Peroxy-lactone and Hemiacetal triacetate(X-ray); A. G. Gonzalez, J. D. Martin, C. Perez, J. Roviroso, B. Tagle, and J. Clardy, *Chem. Lett.*, 1984, 1649.

Taonia atomaria: Taondiol dimer; A. G. González, J. Darias, and J. D. Martín, *Anal. Quim.*, 1972, 68, 1187.

Taonia atomaria and *T. australasica*: (+)-Taonianone(synthesis); F. Kido, T. Abe, and A. Yoshikoshi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 590.

Taonia atomaria and *T. australasica*: (+)-Taonianone; P. T. Murphy, G. March, and R. J. Wells, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 1555.

Turbinaria ornata: Turbinaric acid(synthesis); F. Asari, T. Kusumi, and H. Kakisawa, *J. Nat. Prod.*, 1989, 52, 1167.

Zonaria species: Phloroglucinol; V. Amico, R. Currenti, G. Oriente, M. Piattelli, and C. Tringali, *Phytochemistry*, 1981, 20, 1451.

Zonaria species: Phloroglucinol; V. Amico, G. Nicolosi, G. Oriente, M. Piattelli, and C. Tringali, *Phytochemistry*, 1982, 21, 739.

Zonaria tournefortii: Chromone derivative; C. Tringali and M. Piattelli, *Gazz. Chim. Ital.*, 1982, 112, 465.

Zonaria tournefortii: Chromone derivative(minor); C. Tringali and M. Piattelli, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 1509.

Zonaria turneriana, *Z. crenata*, and *Z. angustata*: Acylphloroglucinol derivatives; A. J. Blackman, G. I. Rogers, and J. K. Volkman, *J. Nat. Prod.*, 1988, 51, 158.

Biological activity: Dolabellane derivative; C. Tringali, M. Piattelli, and K. Hostettmann, *Planta Med.*, 1986, 404.

Biological studies of the specificity of receptors in various algal species for pheromones: W. Boland, L. Jaenicke, D. G. Müller, and A. Peters, *Eur. J. Biochem.*, 1984, 144, 169.

Biological studies of the specificity of receptors in various algal species for

pheromones: D. G. Müller, W. Boland, L. Jaenicke, and G. Gassmann, *Z. Naturforsch., Sect. C*, 1985, 40, 457.

Biological studies of the specificity of receptors in various algal species for pheromones: D. G. Müller, I. Maier, and G. Gassmann, *Phycologia*, 1985, 24, 475.

Gametes in brown algae; A. H. Cook, J. A. Elvidge, and I. Heilbron, *Proc. R. Soc. London, Ser. B*, 1947/48, 135, 293.

Monoacetate derivative(antimicrobial activity); S. S. M. De Silva, S. K. T. Gamage, N. S. Kumar, and S. Balasubramaniam, *Phytochemistry*, 1982, 21, 944.

Polyunsaturated hydrocarbon; R. P. Gregson, R. Kazlauskas, P. T. Murphy, and R. J. Wells, *Aust. J. Chem.*, 1977, 30, 2527.

Review; K. W. Glombitza, in 'Marine Products Chemistry', ed. D. J. Faulkner and W. Fenical, Plenum Press, New York, 1977, p. 181.

Review of the odoriferous polyene hydrocarbons from marine and terrestrial plants: W. Boland, 'Bioflavour 87', ed. P. Schreier, de Gruyter, Berlin, 1988, p. 199.

Structure of the gamete attractant(synthesis); D. G. Müller, in 'Marine Natural Products Chemistry', ed. D. J. Faulkner and W. H. Fenical, Plenum Press, New York, 1977, vol. I, p. 351.

6. Red Algae(Rhodophyta)

Acantophora spicifera: 11 α -Hydroxy-5 α -cholestane-3,6-dione; O. Prakash, R. Roy, D. S. Bhakuni, S. Wahidulla, and S. Y. Kamat, J. Nat. Prod., 1989, 52, 686.

Asparagopsis armata: Bromoform, halogenated acetones, halogenated but-3-2-ones, halogenated acrylic acids, and esters; F. X. Woolard, R. E. Moore, P. P. Roller, Phytochemistry, 1979, 18, 617.

Asparagopsis taxiformis: Polyhalomethane, polyhalopropene, dibromoacrolein, haloacetone, and polyhalo-3-buten-2-one; B. J. Burrenson, R. E. Moore, and P. P. Roller, Tetrahedron Lett., 1975, 473.

Asparagopsis taxiformis: 11 One-carbon, 8 two-carbon, 39 three-carbon, and 16 four-carbon compounds; B. J. Burrenson, R. E. Moore, and P. P. Roller, Agri. Food Chem., 1976, 24, 856.

Asparagopsis taxiformis: 11 One-carbon, 8 two-carbon, 39 three-carbon, and 16 four-carbon compounds; F. X. Woolard, R. E. Moore, and P. P. Roller, Tetrahedron, 1976, 32, 2843.

Asparagopsis taxiformis: Bromoform, halogenated acetones, halogenated but-3-en-2-ones, halogenated acrylic acids, and esters; O. J. McConnell and W. Fenical, Phytochemistry, 1977, 16, 367.

Asparagopsis taxiformis: Polyhalogenated acetone and polyhalogenated 3-buten-2-ones; W. Fenical, Tetrahedron Lett., 1974, 2637.

Beckerella subcostatum: Bromobeckerelide; K. Ohta, Agric. Biol. Chem., 1977, 41, 2105.

Beckerella subcostatum: Bromobeckerelide(synthesis); C. W. Jefford, D. Jaggi, and J. Boukouvaia, Tetrahedron Lett., 1989, 30, 1237.

Bonnemaisonia asparagoides, *B. hamifera*, *B. nootkana*, and *Trilliella intricata*; C7-C8 halogenated ketones, polyhalogenated octen-3-ones, epoxide, (E)- and (Z)-3-bromo- hept-2-enoic acids, and 1,1,3,3-tetrabromo heptan-2-ones; O. J. McConnell and W. Fenical, Phytochemistry, 1980, 19, 233.

Bonnemaisonia hamifera: Polyhalogenated heptanone; J. F. Suida, G. R. Van Blaricon, P. D. Shaw, R. D. Johnson, R. H. White, L. P. Hager, and K. L. Rinehart, Jr., J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 937.

Botryocladia leptopoda: Indole-3-carbaldehyde; S. Bano, N. Bano, V. U. Ahmad, M. Shameel, and S. Amjad, J. Nat. Prod., 1986, 49, 549.

Chondria armata: Domoilactones A and B; M. Maeda, T. Kodama, T. Tanaka, H. Yoshizumi, T. Takemoto, K. Nomoto, and T. Fujita, Tetrahedron Lett., 1987, 28, 633.

Chondria armata: Isodomic acid A, isodomic acid B, and isodomic acid C; M. Maeda, T. Kodama, T. Tanaka, H. Yoshizumi, T. Takemoto, K. Nomoto, and T. Fujita, Chem. Pharm. Bull., 1986, 34, 4892.

Chondria coerulescens: 4-Hydroxy-N-methylproline; S. Sciuto, R. Chillemi, M.

Piattelli, and G. Impellizzeri, *Phytochemistry*, 1983, 22, 2311.

Chondria tenuissima: ent-13-Epiconcinndiol(X-ray); A. Öztunç, S. Imre, H. Lotter, and H. Wagner, *Phytochemistry*, 1989, 29, 3403.

Chondrococcus hornemanni: Polyhalogenated linear monoterpenes and bicyclic monoterpenes; J. C. Coll and A. D. Wright, *Aust. J. Chem.*, 1987, 40, 1893.

Chondrococcus hornemanni: 2-Chloro-7-methyl-3-methylene-1,6-bromo-methylene-1,6-octadiene; N. Ichikawa, Y. Naya, and S. Enomoto, *Chem. Lett.*, 1974, 1333.

Chondrococcus hornemanni: 7-Bromo-3-bromomethyl-7-methyl-2,3,6-tri-chloro-1-octene and Chondrocoles A, B, and C; B. J. Burreson, F. X. Woolard, and R. E. Moore, *Chem. Lett.*, 1975, 1111.

Chondrococcus hornemanni: Z-3-Bromomethylene-2-chloro-7-methyl-1,6-octadiene and chondrocole A; B. J. Burreson, F. X. Woolard, and R. E. Moore, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 2155.

Chondrococcus hornemanni: Chondrocolactone(X-ray analysis); F. X. Woolard, R. E. Moore, D. Van Engen, and J. Clardy, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 2367.

Chondrus yendoi: Palythine; I. Tsujino, K. Yabe, I. Sekikawa, and N. Hamanaka, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 1401.

Delesseria sanguinea: Jacaranone; J.-C. Yvin, L. Chevolot, A.-M. Chevolot-Magueur, and J. C. Cochard, *J. Nat. Prod.*, 1985, 48, 814.

Delesseria sanguinea: Delesserine; J.-C. Yvin, A.-M. Chevolot-Magueur, L. Chevolot, J.-Y. Lallemand, P. Potier, and J. Guilhem, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 4497.

Delisea elegans: Polybrominated 2(5H)-furanone; J. D. McCombs, J. W. Blunt, M. V. Chambers, M. H. G. Munro, and W. T. Robinson, *Tetrahedron*, 1988, 44, 1489.

Delisea fimbriata: Fimbrolides derivative; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Quinn, and R. J. Wells, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 37.

Delisea fimbriata: Fimbrolides derivative (X-ray); J. A. Pettus, Jr., R. M. Wing, and J. J. Sims, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 41.

Delisea fimbriata: Fimbrolides and iodinated octen-3-ones; A. F. Rose, J. A. Pettus, and J. J. Sims, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 1847.

Delisea fimbriata: Fimbrolides(synthesis); C. M. Beechan and J. J. Sims, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 1649.

Digenea simplex: (-)- α -Kainic acid; J. Cooper, D. W. Knight, and P. T. Gallagher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1220.

Digenea simplex: α -Allokainic acid; S. Murakami, T. Takemoto, and Z. Shimizu, *J. Pharm. Soc. Jpn.*, 1953, 73, 1026.

Digenea simplex: α -Allokainic acid; H. Morimoto, *J. Pharm. Soc. Jpn.*, 1955, 75, 37.

Digenea simplex: α -Allokainic acid; S. Murakami, T. Takemoto, Z. Tei, K. Daigo, and N. Takagi, J. Pharm. Soc. Jpn., 1955, 75, 1252.

Digenea simplex: α -Allokainic acid(biological activity); T. J. Biscoe, R. H. Evans, P. M. Headley, M. Martin, and J. C. Watkins, Nature(London), 1975, 225, 166.

Digenea simplex: α -Allokainic acid(biological activity); E. G. McGeer and P. L. McGeer, Nature(London), 1976, 263, 517.

Digenea simplex: α -Allokainic acid(synthesis); G. A. Kraus and J. O. Nagy, Tetrahedron Lett., 1983, 24, 3427.

Farlowia mollis: (12R,13R)-Dihydroxyeicosa-5(Z),8(Z),10(E),14(z)-tetraeonic acid, (12R,13R)-dihydroxyeicosa-5(Z),8(Z),10(E),14(Z),17(Z)-pentaenoic acid, and (10R,11R)- dihydroxyoctadeca-6(Z),8(E),12(Z)-trienoic acid; M. L. Solem, Z. D. Jiang, and W. H. Gerwick, Lipids, 1989, 24, 256.

Gelidium sesquipedale: Gelidene; M. A. Aazizi, G. M. Assef, and R. Faure, J. Nat. Prod., 1989, 52, 829.

Gracilaria andersoniana: cis-Phytol; J. J. Sims and J. A. Pettus, Jr., Phytochemistry, 1976, 15, 1076.

Gracilaria lichenoides: Prostglandins PGE2 and PGF2 α ; R. P. Gregson, J. F. Marwood, and R. J. Quinn, Tetrahedron Lett., 1979, 4505.

Grateloupia carnosa: Carnosadine(synthesis); T. Wakamiya, Y. Oda, H. Fjita, and T. Shiba, Tetrahedron Lett., 1986, 27, 2143.

Grateloupia filicina: 2-Methylsulphonylmethyl-3,4,5-trihydroxybenzyl methyl ether (synthesis); S. Ohira, F. Shirane, H. Nozaki, S. Yahiro, and M. Nakayama, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1989, 62, 2427.

Grateloupia filicina: 2-Methylsulphonylmethyl-3,4,5-trihydroxybenzyl methyl ether; H. Nozaki, K. Minohara, I. Miyazaki, H. Kondo, F. Shirane, and M. Nakayama, Agric. Biol. Chem., 1988, 52, 3229.

Grateloupia livida, *G. filicina*, and *G. carnosa*: Lividine, grateloupine, and carnosadine(synthesis); T. Wakamiya, Y. Kobayashi, T. Shiba, K. Setogawa, and H. Matsutani, Tetrahedron, 1984, 40, 235.

Grateloupia livida, *G. filicina*, and *G. carnosa*: Lividine and grateloupine (synthesis) and carnosadine; T. Wakamiya, H. Nakamoto, and T. Shiba, Tetrahedron Lett., 1984, 25, 4411.

Grateloupia proteus and *Lophocladia lallemandi*: Quaternary ammonium compounds and dimethyl sulphonium salt; S. Sciuto, R. Chillemi, R. Morrone, A. Patti, and M. Piattelli, J. Nat. Prod., 1988, 51, 1017.

Halopitys pinastroides(syn. *H. incurvus*): 2,6-Dibromo-3,5-dihydroxyphenylacetic acid; G. De Nateuli and P. Mastagli, Phytochemistry, 1981, 20, 1750.

Halopitys pinastroides(syn. *H. incurvus*): Cyclotribromoveratrylene (conformation) ; G. Combaut, J.-M. Chantraine, J. Teste, J. Soulier, and K. W. Glombitza, Tetrahedron Lett., 1978, 1699.

Halopitys pinastroides(syn. *H. incurvus*): Cyclotribromoveratrylene ;G. Combaut,

J.-M. Chantraine, J. Teste, and K. W. Glombitza, *Phytochemistry*, 1978, 17, 1791.

Hypnea valendiae: 5-Iodo-5'-deoxytubercidin; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Wells, J. A. Baird-Lambert, and D. D. Jamieson, *Aust. J. Chem.*, 1983, 36, 165.

Hypnea musciformis: 5 β -Cholest-3-ene-7,11-dione; M. J. Babu, G. K. Trivedi, and H. H. Mathur, *Phytochemistry*, 1989, 28, 3237.

Laurencia brongniartii: Polybrominated indole derivatives; J. Tanaka, T. Higa, G. Bernardelli, and C. W. Jefford, *Tetrahedron*, 1989, 45, 7301.

Laurencia brongniartii: Brominated indoles; G. T. Carter, K. L. Rinehart, Jr., L. H. Li, and S. L. Kuentzel, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 4479.

Laurencia caespitosa: Caespitol; A. G. González and J. D. Martín, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 2381.

Laurencia caespitosa: Caespitol; A. G. González, J. Darias, J. D. Martín, and C. Perez, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 1249.

Laurencia caespitosa: Isocaespitol; A. G. González, J. Darias, J. D. Martín, C. Perez, J. J. Sims, G. H. Y. Lin, and R. M. Ring, *Tetrahedron*, 1975, 31, 2449.

Laurencia caespitosa: Trinosesquiterpenes(X-ray); D. M. Estrada, J. D. Martín, R. Pérez, P. Rivera, M. L. Rodriguez, and J. Z. Ruano, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 687.

Laurencia caespitosa: Laucapyranoids A, B, and C, 6-hydroxycaesptitol, and caespitane ; M. Chang, J. T. Vazquez, K. Nakanishi, F. Cataldo, D. M. Estrada, J. Fernández, A. Gallardo, J. D. Martín, M. Norte, R. Pérez, and M. L. Rodriguez, *Phytochemistry*, 1989, 28, 1417.

Laurencia caespitosa: 8-Desoxyisocaespitaol(synthesis); A. G. González, J. D. Martín, C. Pérez, M. A. Ramírez, and P. Ravelo, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 187.

Laurencia caespitosa and *L. obtusa*: (+)-obtusane and isofurocaespitane; A. G. González, J. D. Martín, V. S. Martín, and M. Norte, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 2719.

Laurencia caraibica Siva(Previously known as *Laurencia nana* Howe): 10-Bromo-7-hydroxy-11-iodolaurene, iodo-ether, 10-bromo-7,12-di-hydroxy- $\Delta^3(4)$ -laurene, and caraibical; R. R. Izac and J. J. Sims, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 6136.

Laurencia caraibica Siva(Previously known as *Laurencia nana* Howe): 10-Bromo-7-hydroxy-11-iodolaurene, iodo-ether, 10-bromo-7,12-di-hydroxy- $\Delta^3(4)$ -laurene, and caraibical; R. R. Izac, J. S. drage, and J. J. Sims, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 1799.

Laurencia cf. palisada: Palisol; V. J. Paul and W. Fenical, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 2787.

Laurencia cf. palisada and *L. filiformis*: 5-Acetoxyपालिसादिन B and 12-hydroxyपालिसादिन B, and 6 β -hydroxyaplysiastatin and aplysiastatin; R. Capon, E. L. Ghisalberti, P. R. Jefferies, B. W. Skelton, and A. H. White, *Tetrahedron*, 1981, 37, 1613.

- Laurencia chilensis*: Chilenone; A. San Martin, J. Rovirosa, O. Munoz, M. H. M. Chen, R. D. Guneratne, and J. Clardy, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 4063.
- Laurencia chilensis*: Chilenone B; A. San Martin, J. Rovirosa, C. Xu, H. S. M. Lu, and J. Clardy, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 6013.
- Laurencia chilensis*: Polyketal(X-ray); M. Bitter, F. Gonzalez, H. Valdebenito, M. Silva, V. J. Paul, W. Fenical, M. H. M. Chen, and J. Clardy, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 4031.
- Laurencia concinna*: Concinndiol; J. J. Sims, G. H. Y. Lin, R. M. Wing, and W. Fenical, *Chem. Commun.*, 1973, 470.
- Laurencia concinna*: Concinndiol(synthesis); Y. Yamaguchi, T. Uyehara, and T. Kato, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 343.
- Laurencia distichophylla*: Isolaurenisol; J. W. Blunt, R. J. Lake, and M. H. G. Munro, *Phytochemistry*, 1984, 23, 1951.
- Laurencia elata*: Elatenyne; J. G. Hall and J. A. Reiss, *Aust. J. Chem.*, 1986, 39, 1401.
- Laurencia elata* and *L. pacifica*: Elatone and chamigrene derivatives(X-ray); J. J. Sims, G. H. Y. Lin, and R. M. Wing, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 3487.
- Laurencia elata*: Elatone(powerful inhibitor of cell division and of assembly of microtubules); S. J. White and R. S. Jacobs, *Mol. Pharm.*, 1981, 20, 614.
- Laurencia filiformis* f. *heteroclada*: Heterocladol(isolation and X-ray); R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Wells, J. J. Daly, and W. E. Oberhänsli, *Aust. J. Chem.*, 1977, 30, 2679.
- Laurencia filiformis* f. *heteroclada* and *L. nada*: Filiformin(synthesis); D. J. Goldsmith, T. K. John, C. D. Kwong, and G. R. Painter, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 3989.
- Laurencia glandulifera*: Laureatin and isolaureatin(cis-isomer); T. Irie, M. Izawa, and E. Kurosawa, *Tetrahedron*, 1970, 26, 851.
- Laurencia glandulifera*: Laureatin and isolaureatin(trans-isomer), and cis-and trans-laurediol; E. Kurosawa, A. Fukuzawa, and T. Irie, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 2121.
- Laurencia glandulifera*: Laureatin and isolaureatin(X-ray); E. Kurosawa, A. Furusaki, M. Izawa, A. Fukuzawa, and T. Irie, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 3857.
- Laurencia glandulifera*: 10-Bromolaurenisol and ethers; T. Suzuki and E. Kurosawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1979, 52, 3349.
- Laurencia glandulifera*: Epoxide derivative; M. Suzuki, E. Kurosawa, and T. Irie, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 821.
- Laurencia glandulifera*: Laurepinnacin(synthesis); A. Murai, H. Murase, H. Matsue, and T. Masamune, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 2507.
- Laurencia glandulifera*: Spirolaurenone; M. Suzuki, E. Kurosawa, and T. Irie, *Tetrahedron Lett.*, 1970, 4995.

Laurencia glandulifera: Spirolaurenone; M. Suzuki, N. Kowata, and E. Kurosawa, *Tetrahedron*, 1980, 36, 1551.

Laurencia glandulifera: Spirolaurenone(synthesis); A. Murai, K. Kato, and T. Masamune, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 2887.

Laurencia glandulifera: 10-Bromo- α -chamigrene, glanduliferol, 10-bromo- α -chamigren-4-one, 4,10-dibromo-3-chloro- α -chamigrene, and 10-bromo-3,4-epoxy- α -chamigrene; M. Suzuki, A. Furusaki, and E. Kurosawa, *Tetrahedron*, 1979, 35, 823.

Laurencia glandulifera: Laurencin; T. Irie, M. Suzuki, and T. Masamune, *Tetrahedron*, 1968, 24, 4193.

Laurencia glandulifera: Laurencin(X-ray); A. F. Camperon, K. K. Cheung, G. Ferguson, and J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1969, (B), 559.

Laurencia glandulifera, *L. filiformis* f. *heteroclada*, *L. subopposita*, and *L. nata*: Allolaurinterol(synthesis); M. B. Gervai and R. C. Ronald, *J. Org. Chem.*, 1982, 47, 2792.

Laurencia glandulifera and *L. nipponica*: α -Bromocuparene and α -isobromocuparene; T. Suzuki, M. Suzuki, and E. Kurosawa, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 3057.

Laurencia glomerata: Halogenated chamigrane; J. F. Elsworth and R. H. Thompson, *J. Nat. Prod.*, 1989, 52, 893.

Laurencia hybrida: (5Z,8E,10E)-11-formylundeca-5,8,10-trienoic acid, (2Z,5Z,7E,11Z,14Z)-9-hydroxyeicosa-2,5,7,11,14-pentaenoic acid and hybridalactone(X-ray); M. D. Higgs and L. J. Mulheirn, *Tetrahedron*, 1981, 37, 4529.

Laurencia hybrida: Hybridalactone(total synthesis); E. J. Corey and B. De, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 2735.

Laurencia implicata: Lipids; J. C. Coll and A. D. Wright, *Aust. J. Chem.*, 1989, 42, 1685.

Laurencia intermedia and *L. okamurai*: 8-Bromolaurinterol and debromoaplysinol; T. Suzuki and E. Kurosawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1979, 52, 3352.

Laurencia intricata: Bermudenynol and the corresponding acetate; J. H. Cardellina, II, S. B. Horsley, J. Clardy, S. R. Leftow, and J. Meinwald, *Can. J. Chem.*, 1982, 60, 2675.

Laurencia intricata: Intricatene and preintricatol; R. H. White and L. P. Hager, 'In the Nature of Seawater', ed. E. D. Goldberg, Dahlem Konferenzen, Berlin, 1975, p.633.

Laurencia intricata: intricenyne(isomer of laurepinnacin); R. H. White and L. P. Hager, *Phytochemistry*, 1978, 17, 939.

Laurencia intricata: α -Snyderol and β -snyderol(synthesis); T. Masamune, H. Matsue, and H. Murase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1979, 52, 127.

Laurencia intricata: α -Snyderol and β -snyderol(synthesis); T. Masamune, H. Murase, H. Matsue, and A. Murai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1979, 52, 135.

- Laurencia intricata*: α -Snyderol and β -snyderol(synthesis); A. Murai, A. Abiko, K. Kato, and T. Masamune, Chem. Lett., 1981, 1125.
- Laurencia intricata*: Bicyclolaurencenol; S. B. Horsley, J. H. Cardellina, II, and J. Meinwald, J. Org. Chem., 1981, 46, 5033.
- Laurencia intricata*: Almadioxide; M. Aknin, A. Ahond, A. Chiaroni, C. Poupat, C. Riche, and J.-M. Kornprobst, Tetrahedron Lett., 1989, 30, 559.
- Laurencia intricata*: Okamurallene and allene derivatives; M. Suzuki, Y. Sasage, M. Ikura, K. Hikichi, and E. Kurosawa, Phytochemistry, 1989, 28, 2145.
- Laurencia irieii*: Irieol A, irieol, and iriediol; W. Fenical, B. Howard, K. B. Gifkins, and J. Clardy, Tetrahedron Lett., 1975, 3983.
- Laurencia irieii*: Neoireone(X-ray); B. M. Howard, W. Fenical, S. Donovan, and J. Clardy, Tetrahedron Lett., 1982, 23, 3847.
- Laurencia irieii* and *L. pinnata*: Irieol, irieol D, irieol E, irieol F, and irieol G(chemical interconversions), and irieol B, irieol C; B. M. Howard and W. Fenical, J. Org. Chem., 1978, 43, 4401.
- Laurencia majuscula*: Dehydrochloroprepacifenol; S. Caccamese, A. Compagnini, R. M. Toscano, F. Nicolo, and G. Chapuis, Tetrahedron, 1987, 43, 5393.
- Laurencia majuscula*: Deoxyrepacifenol(X-ray); F. R. Fronczek and S. Caccamese, Acta Crystallogr., Sect. C, 1989, 45, 1102.
- Laurencia majuscula*: Lauroxolane; I. K. Kim, M. R. Brennan, and K. L. Erickson, Tetrahedron Lett., 1989, 30, 1757.
- Laurencia majuscula*: Majusculone; M. Suzuki, E. Kurosawa, and K. Kurata, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1987, 60, 3795.
- Laurencia majuscula*: Triquinane and chamigrene derivatives; J. C. Coll and A. D. Wright, Aust. J. Chem., 1989, 42, 1591.
- Laurencia majuscula*: Bromo-ketone derivative(synthesis); H. Niwa, Y. Yoshida, T. Hasegawa, and K. Yamada, Chem. Lett., 1986, 1687.
- Laurencia majuscula*: Bromohydrin derivative(X-ray analysis); M. Suzuki and E. Kurosawa, Tetrahedron Lett., 1978, 4805.
- Laurencia majuscula*: Ketone derivative; M. Suzuki, A. Furusaki, N. Hashiba, and E. Kurosawa, Tetrahedron Lett., 1979, 879.
- Laurencia majuscula*: Pacifenol; S. Caccamese, A. Compagnini, and R. M. Toscano, J. Nat. Prod., 1986, 49, 173.
- Laurencia majuscula* and *L. pacifica*: Pacifenol; J. J. Sims, W. Fenical, R. M. Wing, and P. Radlick, J. Am. Chem. Soc., 1971, 93, 3774.
- Laurencia microcladia*: Microcladallene A, B, and C; D. J. Kennedy, I. A. Selby, H. J. Cowe, P. J. Cox, and R. H. Thomson, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1984, 153.
- Laurencia nidifica*: (+)-Selina-4,7(11)-diene; H. H. Sun and K. L. Erickson, J.

Org. Chem., 1978, 43, 1613.

Laurencia nidifica: Laurequinone and laurinterol; Y. Shizuri and A. Yamada, *Phytochemistry*, 1984, 23, 2672.

Laurencia nidifica: Nidifocene(X-ray analysis); S. M. Waraszkiewicz, K. L. Erickson, J. Finer, and J. Clardy, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 2311.

Laurencia nidifica: cis-Maneonene A; S. M. Waraszkiewicz, H. H. Sun, and K. L. Erickson, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 3021.

Laurencia nidifica: cis-Maneonene A, isomaneonene A, and isomaneonene B; H. H. Sun, S. M. Waraszkiewicz, and K. L. Erickson, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 4227.

Laurencia nidifica: cis-Maneone-A, cis-meneone-B, and (+)-trans-Maneonene-B; S. M. Waraszkiewicz, H. H. Sun, K. L. Erickson, J. Finer, and J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 1978, 43, 3194.

Laurencia nidifica: cis-Maneone-A and cis-meneone-B(total synthesis); A. B. Holmes, C. L. D. Jennings-White, and D. A. Kendrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 415.

Laurencia nidifica: (+)-trans-Maneonene-B(total synthesis); A. B. Holmes, C. L. D. Jennings-White, and D. A. Kendrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 1594.

Laurencia nidifica: Laurebiphenyl; Y. Shizuri and A. Yamada, *Phytochemistry*, 1985, 24, 1385.

Laurencia nidifica and *Amansia glomerata*: Sphingosine derivative; J. H. Cardellina, II, and R. E. Moore, *Phytochemistry*, 1978, 17, 554.

Laurencia nidifica and *L. nipponica*: Nidificene; S. M. Waraszkiewicz and K. L. Erickson, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 2003.

Laurencia nipponica: (3E)-Laureatin and (3E)-isolaureatin; M. Suzuki and E. Kurosawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1987, 60, 3791.

Laurencia nipponica: (Z)-Laureatin, (Z)-isolaureatin, and deoxyrepacifenol; K. Watanabe, K. Umeda, and M. Miyakado, *Agric. Biol. Chem.*, 1989, 53, 2513.

Laurencia nipponica: 2,10-Dibromo-3-chamigren-7-en-9-ol(X-ray); M. Suzuki, E. Kurosawa, and A. Furusaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1988, 61, 3371.

Laurencia nipponica: Laureoxolane; A. Fukuzawa, M. Aye, Y. Takaya, H. Fukui, T. Masamune, and A. Murai, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 3665.

Laurencia nipponica: Laurefucin and acetyl-laurefucin(incorrect structure); A. Fukuzawa, E. Kurosawa, and T. Irie, *Tetrahedron Lett.*, 1971, 3.

Laurencia nipponica: Laurefucin, acetyl-laurefucin, and isoprelaurefucin; E. Kurosawa, A. Fukuzawa, and T. Irie, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 4135.

Laurencia nipponica: Laurefucin and acetyl-laurefucin(correction, X-ray); A. Furusaki, E. Kurosawa, A. Fukuzawa, and T. Irie, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 4579.

Laurencia nipponica: (E)- γ -Bisabolene 8,9-epoxide; T. Suzuki, H. Kikuchi, and E. Kurosawa, Chem. Lett., 1980, 1267.

Laurencia nipponica: (E)- γ -Bisabolene 8,9-epoxide(synthesis); J. D. Martin, C. Perez, and J. L. Ravelo, J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 516.

Laurencia nipponica: Ketone derivative(X-ray analysis); A. G. González, J. D. Martín, V. S. Martín, M. Norte, J. Fayos, and Martínez-Ripoll, Tetrahedron Lett., 1978, 2035.

Laurencia nipponica: Laureepoxide; A. Fukuzawa and E. Kurosawa, Tetrahedron Lett., 1980, 21, 1471.

Laurencia nipponica: Obtusol, iso-obtusol, and corresponding 10-debromo derivatives (X-ray analysis); A. G. González, J. D. Martín, V. S. Martín, M. L. Rodríguez, Martínez-Ripoll, and J. Fayos, Tetrahedron Lett., 1979, 2717.

Laurencia nipponica: Spironippol; A. Fukuzawa, C. M. Shea, T. Masamune, A. Furusaki, C. Katayama, and T. Matsumoto, Tetrahedron Lett., 1981, 22, 4087.

Laurencia nipponica: Three dihydrolaurene derivatives and three laurene derivatives; T. Suzuki, H. Kikuchi, and E. Kurosawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1982, 55, 1561.

Laurencia nipponica: (-)-Obtusane(X-ray); A. Furusaki, T. Matsumoto, K. Kurata, T. Suzuki, M. Suzuki, and E. Kurosawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1983, 56, 3501.

Laurencia nipponica: (3Z)-Isoprelaufucin; M. Suzuki, K. Kurata, T. Suzuki, and E. Kurosawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1986, 59, 2953.

Laurencia nipponica: 3-Chloro-4,10-dibromo-7,8-epoxy- α -chamigrene; B. M. Howard and Fenical, Tetrahedron Lett., 1975, 1687.

Laurencia nipponica: 3-Chloro-4,10-dibromo-7,8-epoxy- α -chamigrene; A. Furusaki, C. Katayama, T. Matsumoto, M. Suzuki, T. Suzuki, H. Kikuchi, and E. Kurosawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1982, 55, 3398.

Laurencia nipponica: (5S,7R,10R)-Selin-4(14)-en-5-ol; M. Suzuki, M. Segawa, H. Kikuchi, T. Suzuki, and E. Kurosawa, Phytochemistry, 1985, 24, 2011.

Laurencia nipponica: Bromoalcohol and dibromodiols derivatives, bromohydroxy-ether, and pacifenol; T. Suzuki, Chem. Lett., 1980, 541.

Laurencia nipponica: Bromo-diether; H. Kikuchi, T. Suzuki, M. Suzuki, and E. Kurosawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1985, 58, 2437.

Laurencia nipponica: Chamigrene and nidificene alcohol derivatives; M. Suzuki, N. Segawa, T. Suzuki, and E. Kurosawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1983, 56, 3824.

Laurencia nipponica: Cycloedesmol; T. Suzuki, A. Furusaki, H. Kikuchi, E. Kurosawa, and C. Katayama, Tetrahedron Lett., 1981, 22, 3423.

Laurencia nipponica: Cycloedesmol(synthesis); E. Y. Chen, J. Org. Chem., 1984, 49, 3245.

Laurencia nipponica: Cycloedesmol(synthesis); M. Ando, K. Wada, and K. Takase, Tetrahedron Lett., 1985, 26, 235.

Laurencia nipponica: Cyclooudesmol(synthesis, incorrect structure) ; M. Ando, S. Sayama, and K. Takase, J. Org. Chem., 1985, 50, 251.

Laurencia nipponica: Diol derivative(X-ray analysis); K. Kurata, T. Suzuki, M. Suzuki, E. Kurosawa, A. Furusaki, K. Suehiro, T. Matsumoto, and C. Katayama, Chem. Lett., 1983, 561.

Laurencia nipponica: Halogenated alcohol and dienone derivative; M. Suzuki, M. Segawa, T. Suzuki, and E. Kurosawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1985, 58, 2435.

Laurencia nipponica: Kumausallene; T. Suzuki, K. Koizumi, M. Suzuki, and E. Kurosawa, Chem. Lett., 1983, 1639.

Laurencia nipponica: Kumausyne and deacetylKumausyne; T. Suzuki, K. Koizumi, M. Suzuki, and E. Kurosawa, Chem. Lett., 1983, 1643.

Laurencia nipponica: Laurallene and 4-epi-laurallene; A. Fukuzawa and E. Kurosawa, Tetrahedron Lett., 1979, 2797.

Laurencia nipponica: Laurallene and 4-epi-laurallene; M. Suzuki, K. Koizumi, H. Kikuchi, T. Suzuki, and E. Kurosawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1983, 56, 715.

Laurencia nipponica: Isolaurallene(structure determination); K. Kurata, A. Furusaki, K. Suehiro, C. Katayama, and T. Suzuki, Chem. Lett., 1982, 1031.

Laurencia nipponica: Laureacetal A; T. Suzuki, A. Furusaki, N. Hashiba, and E. Kurosawa, Tetrahedron Lett., 1977, 3731.

Laurencia nipponica: Laureacetal B-E; K. Kurata, T. Suzuki, M. Suzuki, and E. Kurosawa, Chem. Lett., 1983, 29.

Laurencia nipponica: Laureacetal B-E; T. Suzuki and E. Kurosawa, Chem. Lett., 1979, 301.

Laurencia nipponica: Laureacetal D(X-ray structure determination); K. Kurata, T. Suzuki, M. Suzuki, E. Kurosawa, A. Furusaki, and T. Matsumoto, Chem. Lett., 1983, 557.

Laurencia nipponica: Laurencial; K. Kurata, T. Suzuki, M. Suzuki, E. Kurosawa, A. Furusaki, and T. Matsumoto, Chem. Lett., 1983, 299.

Laurencia nipponica: Laurenones A and B; A. Fukuzawa, H. Matsue, T. Masamune, A. Furusaki, C. Katayama, and T. Matsumoto, Chem. Lett., 1984, 1349.

Laurencia nipponica: Rhodolaureol and rhodolauradiol(X-ray); A. G. Gonzalez, J. D. Martin, V. S. Martin, R. Perez, B. Tagle, and J. Clardy, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1985, 260.

Laurencia nipponica: Thermolabile diol; K. Kurata, A. Furusaki, C. Katayama, H. Kikuchi, and T. Suzuki, Chem. Lett., 1981, 773.

Laurencia nipponica, *L. glandulifera*, *L. filiformis* f. *heteroclada*, and *L. subopposita*: Laurene and isomers of laurinterol and debromolaurinterol (antibiotic activity); R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Quinn, and R. J. Wells, Aust. J. Chem., 1976, 29, 2533.

Laurencia nipponica, *L. glandulifera*, *L. filiformis* f. *heteroclada*, and *L. subopposita*: Laurene(synthesis); D. F. Taber and J. M. Anthony, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 2779.

Laurencia nipponica, *L. glandulifera*, *L. filiformis* f. *heteroclada*, and *L. subopposita*: Laurene(synthesis); A. Srikrishna and G. Sunderbabu, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 3561.

Laurencia obtusa: 15-Bromo-2,16-diacetoxy-7-hydroxy-9(11)-parguerene; M. D. Higgs and D. J. Faulkner, *Phytochemistry*, 1982, 21, 789.

Laurencia obtusa: 15-Bromo-2,7,16-trihydroxy-9(11)-parguerene; T. Suzuki, S. Takeda, N. Hayama, I. Tanaka, and K. Komiyama, *Chem. Lett.*, 1989, 969.

Laurencia obtusa: 15(28)-Anhydrothysiferyldiacetate[15,28-didehydro-15-deoxy-thysiferyl diacetate], 15-anhydrothysiferyl diacetate[15,16-didehydro-15-deoxy-thysiferyl diacetate], magireol-A, magireol-B, and magireol-C; T. Suzuki, S. Takeda, M. Suzuki, E. Kurosawa, A. Kato, and Y. Imanaka, *Chem. Lett.*, 1987, 361.

Laurencia obtusa: Thysiferyl 23-acetate, thysiferol, and teurilene; T. Suzuki, M. Suzuki, A. Furusaki, T. Matsumoto, A. Kato, Y. Imanaka, and E. Kurosawa, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 1329.

Laurencia obtusa: Teurilene(synthesis); M. Hashimoto, M. Yanagiya, and H. Shirahama, *Chem. Lett.*, 1988, 645.

Laurencia obtusa: Teurilene(synthesis); M. Hashimoto, H. Harigaya, M. Yanagiya, and H. Shirahama, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 5947.

Laurencia obtusa: 5,12-Epoxyobtusol, 2-bromo-3-hydroxy-11-acetoxy- β -chamigrene, and 2-bromo-3,11-diacetoxy β -chamigrene; J. D. Martín, P. Caballero, J. J. Fernández, M. Norte, R. Pérez, and M. L. Rodríguez, *Phytochemistry*, 1989, 28, 3365.

Laurencia obtusa: Graciosin and graciosallene; M. Norte, J. L. Fernández, J. Z. Ruano, M. L. Rodríguez, and R. Pérez, *Phytochemistry*, 1988, 27, 3537.

Laurencia obtusa: Lauroxolane derivatives; M. Norte, J. J. Fernández, and J. Z. Ruano, *Tetrahedron*, 1989, 45, 5987.

Laurencia obtusa: obtusadiene and isoobtusadiene; W. H. Gerwick, A. Lopez, R. Davila, and R. Albers, *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, 1131.

Laurencia obtusa: Puerititols A and B; J. T. Vázquez, M. Chang, K. Nakanishi, J. D. Martín, R. Pérez, *J. Nat. Prod.*, 1988, 51, 1257.

Laurencia obtusa: 3 β -Bromo-8-epicaparrapi oxide; D. J. Faulkner, *Phytochemistry*, 1976, 15, 1992.

Laurencia obtusa: Chamigrene derivatives; A. G. González, J. Darias, A. Diaz, J. D. Fourneron, J. D. Martín, and C. Perez, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 3051.

Laurencia obtusa: Chamigrene derivatives; M. R. Brennan, K. L. Erickson, D. A. Minott, and K. O. Pascoe, *Phytochemistry*, 1987, 26, 1053.

Laurencia obtusa: Brasilenol; M. O. Stallard, W. Fenical, and J. S. Kittredge,

Tetrahedron, 1978, 34, 2077.

Laurencia obtusa: Brasilenol(synthesis); A. E. Greene, F. Coelho, E. J. Barreiro, and P. R. R. Costa, J. Org. Chem., 1986, 51, 4250.

Laurencia obtusa: Brasilenol(synthesis); A. E. Greene, F. Coelho, E. J. Barreiro, and P. R. R. Costa, J. Org. Chem., 1987, 52, 1169.

Laurencia obtusa: Laurencianol; S. Caccamese, R. M. Toscano, S. Cerrini, and E. Gavuzzo, Tetrahedron Lett., Tetrahedron Lett., 1982, 23, 3415.

Laurencia obtusa: Acetylene derivative; A. G. Gonzalez, J. D. Martin, M. Norte, P. Rivera, and J. Z. Ruano, Tetrahedron, 1984, 40, 3443.

Laurencia obtusa: Epoxy-trans-isodihydrorhodophytin(X-ray); S. Imre, H. Lotter, H. Wagner, and R. H. Thomson, Z. Naturforsch., Sect. C, 1987, 42, 507.

Laurencia obtusa: Laurencienyne(halogenated C15 lipid); S. Caccamese, R. Azzolina, E. N. Duesler, I. C. Paul, and K. L. Rinehart, Jr., Tetrahedron Lett., 1980, 21, 2299.

Laurencia obtusa: Laurenyne(synthesis); C. P. Falshaw, T. J. King, S. Imre, S. Islimyeli, and R. H. Thomson, Tetrahedron Lett., 1980, 21, 4951.

Laurencia obtusa: Neo-obtusin; S. Caccamese and R. M. Toscano, Gazz. Chim. Ital., 1986, 116, 177.

Laurencia obtusa: Obtusadiol; B. M. Howard and W. Fenical, Tetrahedron Lett., 1978, 2453.

Laurencia obtusa: Obtusallene; P. J. Cox, S. Imre, S. Islimyeli, and R. H. Thomson, Tetrahedron Lett., 1982, 23, 579.

Laurencia obtusa: Obtusenol; S. Imre, S. Islimyeli, A. Özüncü, and R. H. Thomson, Phytochemistry, 1981, 20, 833.

Laurencia obtusa: Obtusenylene(9-membered ring); T. J. King, S. Imre, A. Öztunc, and R. H. Thompson, Tetrahedron Lett., 1979, 1453.

Laurencia obtusa: Obtusin(tricyclic ketal, structure); A. G. González, J. D. Martín, M. Norte, R. Pérez, P. Rivera, J. Z. Ruano, M. L. Rodríguez, J. Fayos, and Perales, Tetrahedron Lett., 1983, 24, 4143.

Laurencia obtusa: Obtusin(tricyclic ketal, structure); B. M. Howard, W. Fenical, E. V. Arnold, and J. Clardy, Tetrahedron Lett., 1979, 2841.

Laurencia obtusa and *L. scoparia*: Laurencenones A-D and deschloroelatol and Epoxide derivative; D. J. Kennedy, I. A. Selby, and R. H. Thomson, Phytochemistry, 1988, 27, 1761.

Laurencia obtusa and *L. pinnatifida*: (+)-Laurenyne and cis- and trans-pinnatifidenyne (12,13-dihydroderivative of rhodophytin); A. G. González, J. D. Martín, V. S. Martín, M. Norte, R. Pérez, J. Z. Ruano, S. A. Drexler, and J. Clardy, Tetrahedron, 1982, 38, 1009.

Laurencia obtusa, *L. poitei*, and *L. snyderae*: Obtusenylene(9-membered ring), poiteol, and chlorofucin; B. M. Howard, G. R. Schulte, W. Fenical, B. Solheim, and J. Clardy, Tetrahedron, 1980, 36, 1747.

Laurencia okamurai: Okamurallene, deoxyokamurallene, and isookamurallene (structure correction); M. Suzuki and E. Kurosawa, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 3835.

Laurencia okamurai: Okamurallene, deoxyokamurallene, and isookamurallene (structure correction); M. Suzuki and E. Kurosawa, *Chem. Lett.*, 1982, 289.

Laurencia okamurai: Bromo-allene derivative; T. Suzuki and E. Kurosawa, *Phytochemistry*, 1985, 24, 1999.

Laurencia okamurai: Chondriol(incorrect structure); W. Fenical, J. J. Sims, and P. Radlick, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 313.

Laurencia okamurai: cis-Rhodophytin(structure); W. Fenical, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 1507.

Laurencia okamurai: Epoxyrhodophytin(absolute configuration) and chondriol (correct structure); W. Fenical, K. B. Gifkins, and J. Clardy, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 1507.

Laurencia okamurai: cis-Epoxyrhodophytin, cis- and trans-rhodophytin, cis- and trans-chondriol, and cis- and trans-chondrin (structure determination); B. M. Howard, W. Fenical, K. Hirotsu, B. Solheim, and J. Clardy, *Tetrahedron*, 1980, 36, 171.

Laurencia okamurai: Laurencenyne, neolaurencenyne, trans-laurencenyne, trans-neolaurencenyne; H. Kigoshi, Y. Shizuri, H. Niwa, and K. Yamada, *Tetrahedron*, 1986, 42, 3781.

Laurencia okamurai: (3E)-and (3Z)-Laurencenyne, and (3E)- and (3Z)-neolaurencenyne; H. Kigoshi, Y. Shizuri, H. Niwa, and K. Yamada, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 4729.

Laurencia okamurai: Neolaurinterol and isoaplysin; T. Suzuki and E. Kurosawa, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 2503.

Laurencia okamurai: Isoaplysin, debromoaplysin, and debromoaplysinol; M. Suzuki, K. Kurata, and E. Kurosawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, 59, 3981.

Laurencia okamurai: (+)-(10R,11R)-Squalene 10,11-epoxide; H. Kigoshi, M. Ojika, Y. Shizuri, H. Niwa, and K. Yamada, *Tetrahedron*, 1986, 42, 3789.

Laurencia okamurai: (10E,11R)-Squalene 10,11-epoxide; H. Kigoshi, M. Ojika, Y. Shizuri, H. Niwa, and K. Yamada, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 5413.

Laurencia okamurai: (3E,6S,7S)-Laurediol; A. Fukuzawa, H. Sato, M. Miyamoto, and T. Masamune, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 2901.

Laurencia okamurai: Neolaurallene(X-ray); A. Furusaki, S. Katsuragi, K. Suehiro, and T. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1985, 58, 803.

Laurencia okamurai: Neolaurallene(X-ray); M. Suzuki, E. Kurosawa, A. Furusaki, S. Katsuragi, and T. Matsumoto, *Chem. Lett.*, 1984, 1033.

Laurencia pacifica: Prepacifenol(acid-catalyzed rearrangement); J. J. Sims, W. Fenical, R. M. Wing, and P. Radlick, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 972.

Laurencia pacifica: Prepacifenol epoxide (acid-catalyzed rearrangement); D. J. Faulkner, M. O. Stallard, and C. Ireland, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 3571.

Laurencia pacifica: 10-Bromo- α -chamigrene; B. M. Howard and W. Fenical, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 2519.

Laurencia pacifica: Johnstonol; J. J. Sims, W. Fenical, R. M. Wing, and P. Radlick, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 195.

Laurencia pacifica: Kylinone; S. J. Selover and P. Crews, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 69.

Laurencia pacifica: Pacifenol(X-ray); F. R. Fronczek and S. Caccamese, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 1986, 42, 1649.

Laurencia perforata: (\pm)-Perforenone; A. G. González, J. Darias, and J. D. Martín, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 3375.

Laurencia perforata: (\pm)-Perforenone(synthesis); G. Majetich and C. Ringold, *Heterocycles*, 1987, 25, 271.

Laurencia perforata: Brominated diterpenes and isoaplysin-20; A. G. Gonzalez, J. F. Ciccio, A. P. Rivera, and J. D. Martin, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 1261.

Laurencia perforata: Halosequiterpene(synthesis); A. G. González, J. M. Aguilar, J. D. Martín, and M. L. Rodriguez, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 205.

Laurencia perforata: Perforatone; A. G. González, J. M. Aguilar, J. D. Martín, and M. Norte, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 2499.

Laurencia perforata: Perforenol; A. G. González, J. M. Aguilar, J. Darias, E. González, J. D. Martín, V. S. Martín, C. Pérez, J. Fayos, and Martínez-Ripoll, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 3931.

Laurencia perforata: Rhodolauradiol and rhodolaureol; A. G. González, J. D. Martín, V. S. Martín, M. Norte, and R. Pérez, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 2395.

Laurencia perforata: Isoaplysin-20(synthesis); M. Nishizawa, H. Takenaka, K. Hirotsu, T. Higuchi, and Y. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 4290.

Laurencia pinnata: Laurepinnacin(8-membered ring) and isolaurepinnacin (7-membered ring); A. Fukuzawa and T. Masamune, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 4081.

Laurencia pinnata: Pinnasterol and acetylpinnasterol; A. Fukuzawa, Y. Kumagai, T. Masamune, A. Furusaki, C. Katayama, and T. Matsumoto, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 4085.

Laurencia pinnata: Pinnaterpene A, pinnaterpene B, and pinnaterpene C; A. Fukuzawa, Y. Kumagai, T. Masamune, A. Furusaki, T. Matsumoto, and C. Katayama, *Chem. Lett.*, 1982, 1389.

Laurencia pinnata: Pinnatols A, B, C, and D; A. Fukuzawa, M. Miyamoto, Y. Kumagai, A. Abiko, Y. Takaya, and T. Masamune, *Chem. Lett.*, 1985, 1259.

Laurencia pinnata: Prepinnaterpene; A. Fukuzawa, Y. Takaya, H. Matsue, and T.

Masamune, Chem. Lett., 1985, 1263.

Laurencia pinnata and *L. subopposita*: Prepinnaterpene and oppositol; A. Fukuzawa, H. Sato, and T. Masamune, Tetrahedron Lett., 1987, 28, 4303.

Laurencia pinnatifida: Sesquiterpene derivatives; A. G. Gonzalez, J. M. Arteaga, J. J. Fernandez, J. D. Martin, M. Norte, and J. Z. Ruano, Tetrahedron, 1984, 40, 2751.

Laurencia pinnatifida: Spiro-bis-pinnaketol(X-ray); H. Wiedenfeld, F. Knoch, and M. Koch, Arch. Pharm.(Weinheim, Ger.), 1985, 318, 289.

Laurencia pinnatifida: (3Z,6R,7R,9Z,12Z)-6-acetoxy-7-chloropentadeca-3,9,12-trien-1-yne and the corresponding isomer; L. E. Overman and A. S. Thompson, J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 2248.

Laurencia pinnatifida: (3Z,6R,7R,9Z,12Z)-6-acetoxy-7-chloropentadeca-3,9,12-trien-1-yne and the corresponding isomer(synthesis); J. M. Palazon and V. S. Martín, Tetrahedron Lett., 1988, 29, 681.

Laurencia pinnatifida: (E)- and (Z)-Dihydrorhodophytin; M. Norte, J. J. Fernández, F. Cataldo, and A. G. González, Phytochemistry, 1989, 28, 647.

Laurencia pinnatifida: Epoxide derivative; S. Bano, M. S. Ali, and V. U. Ahmad, Planta Med., 1987, 508.

Laurencia pinnatifida: Pinnatazane(X-ray); Atta-ur-Rahman, V. U. Ahmad, S. Bano, S. A. Abbas, K. A. Alvi, M. S. Ali, H. S. M. Lu, and J. Clardy, Phytochemistry, 1988, 27, 3879.

Laurencia poitei: Dactylol(synthesis); K. Hayasaka, T. Ohtsuka, H. Shirahama, and T. Matsumoto, Tetrahedron Lett., 1985, 26, 873.

Laurencia poitei: Poitediene(12-membered cyclic ether); A. E. Wright, R. M. Wing, and J. J. Sims, Tetrahedron Lett., 1983, 24, 4649.

Laurencia poitei: Poitediol; W. Fenical, G. R. Schulte, J. Finer, and J. Clardy, J. Org. Chem., 1978, 43, 3628.

Laurencia poitei: Poitediol(synthesis); R. C. Gadwood, R. M. Lett., and J. E. Wissinger, J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 3869.

Laurencia poitei, *L. snyderae*, *L. species*, *Plocamium cartilaginem*, *P. violaceum*, and *Sphaerococcus coronopifoliosus*: Epoxide derivative, concinndiol hydroperoxide, aplysin, polyhalogenated cyclohexanes, linear halogenated monoterpene, and bromosphaerol; D. J. Faulkner, Tetrahedron, 1977, 33, 1421.

Laurencia snyderae: Neoconcinndiol hydroperoxide; B. M. Howard, W. Fenical, J. Finer, K. Kirotso, and J. Clardy, J. Am. Chem. Soc., 1977, 99, 6440.

Laurencia snyderae and *L. obtusa*: Snyderol(synthesis, artifact as another isomer); D. J. Faulkner and L. E. Wolinsky, J. Org. Chem., 1976, 41, 597.

Laurencia snyderae and *L. obtusa*: β -Snyderol and α -Snyderol; B. M. Howard and W. Fenical, Tetrahedron Lett., 1976, 41.

Laurencia snyderae and *L. snyderae* var. *guadalupensis*: Isoconcinndiol; B. M.

Howard and W. Fenical, *Phytochemistry*, 1980, 19, 2774.

Laurencia snyderae var. *guadalupensis*: Isoconcinndiol(synthesis, incorrect structure); A. Murai, A. Abiko, and T. Masamune, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 4955.

Laurencia snyderae var. *guadalupensis*: Isoconcinndiol(synthesis); S. Fujiwara, K. Takeda, T. Uyehara, and T. Kato, *Chem. Lett.*, 1986, 1763.

Laurencia snyderae var. *guadalupensis*: (+)-Isoconcinndiol(X-ray); M. L. Rodríguez, J. D. Martin, and D. Estrada, *Acta Crystallogr., Sect. C.*, 1989, 45, 306.

Laurencia snyderae var. *guadalupensis*: Guadalupol and epiguadalupol; B. M. Howard and W. Fenical, *Phytochemistry*, 1979, 18, 1224.

Laurencia species: (1S,4R)-1-Bromo-4-hydroxyselin-7-ene; B. M. Howard and W. Fenical, *J. Org. Chem.*, 1977, 42, 2518.

Laurencia species: (1S,4R,7R)-1-Bromo-4-hydroxy-7-chloroselinane ; A. F. Rose, J. J. Sims, R. M. Wing, and G. M. Wiger, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 2533.

Laurencia species: (1S,4R,7R)-1-Bromo-4-hydroxy-7-chloroselinane and (1S,4R)-1-bromo-4-hydroxyselin-7-ene; A. F. Rose and J. J. Sims, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 2935.

Laurencia species: Aplysin(rearrangement of laurinterol); S. Yamamura and Y. Hirata, *Tetrahedron*, 1963, 19, 1485.

Laurencia species: Austradiolacetate and austradioldiacetate; M. R. Brennan and K. L. Erickson, *J. Org. Chem.*, 1982, 47, 3917.

Laurencia species: Chamigrene derivative; R. R. Izac, Ph.D. Thesis, University of California, Riverside, CA, 1978.

Laurencia species: Chamigrene derivative; M. L. Bittner, M. Silva, V. J. Paul, and W. Fenical, *Phytochemistry*, 1985, 24, 987.

Laurencia species: Chamigrene derivative(synthesis); J. D. Martín, R. Pérez, and J. L. Ravelo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 7801.

Laurencia species: Dactyloxene-B; F. J. Schmitz and F. J. McDonald, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 2541.

Laurencia species: Guimarediol(X-ray); J. D. Martin, V. S. Martin, R. Perez, S. A. Drexler, and J. Clardy, *Chem. Lett.*, 1984, 1865.

Laurencia species: Laurinterol and debromolaurinterol(antibiotic activity); T. Irie, M. Suzuki, E. Kurosawa, and T. Masamune, *Tetrahedron*, 1970, 26, 3271.

Laurencia species: Laurinterol(antibiotic activity); J. J. Sims, M. S. Donnell, J. V. Leavy, and G. H. Lacy, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 1975, 7, 320.

Laurencia species: (E)-2-Tridecyl-2-heptadecenal(synthesis); M. Suzuki, E. Kurosawa, and K. Kurata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1987, 60, 3793.

- Laurencia* species: Aromatic sesquiterpenes; R. J. Capon, E. L. Ghisalberti, T. A. Mori, and P. R. Jefferies, *J. Nat. Prod.*, 1988, 51, 1302.
- Laurencia subopposita*: Oppositol; S. S. Hall, D. J. Faulkner, J. Fayos, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 7187.
- Laurencia tenera*: Sesquiterpenes; J. C. Coll, B. W. Skelton, A. H. White, and A. D. Wright, *Aust. J. Chem.*, 1989, 42, 1695.
- Laurencia thyrifera*: (3Z)- and (3E)-Chlorodiols(stereochemistry at C-6); J. W. Blunt, R. J. Lake, M. H. G. Munroe, and S. C. Yorke, *Aust. J. Chem.*, 1981, 34, 2393.
- Laurencia thyrifera*: Intricenyne and vinyl chloride derivative; J. W. Blunt, R. J. Lake, and M. H. G. Munro, *Aust. J. Chem.*, 1984, 37, 1545.
- Laurencia thyrifera*: Thyriferol(synthesis); E. J. Corey and D.-C. Ha, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 3171.
- Laurencia thyrifera*: Thyriferyl acetate(structure determination); J. W. Blunt, J. D. McCombs, M. H. G. Munro, and F. N. Thomas, *Mag. Res. Chem.*, 1989, 27, 792.
- Laurencia thyrifera* and *L. venusta*: Thyriferol and thyriferyl 18-acetate; J. W. Blunt, M. P. Hartshorn, T. J. McLennan, M. H. G. Munro, W. T. Robinson, and S. C. Yorke, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 69.
- Laurencia venusta*: Venustanol; M. Suzuki, E. Kurosawa, and K. Kurata, *Phytochemistry*, 1988, 27, 1209.
- Laurencia venusta*: Venustatriol, thyriferol, and thyriferyl 23-acetate; S. Sakemi, T. Higa, C. W. Jefford, and G. Bernardinelli, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 4287.
- Laurencia venusta*: Venustatriol(synthesis); M. Hashimoto, T. Kan, M. Yanagiya, H. Shirahama, and T. Matsumoto, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 5665.
- Laurencia venusta*: Epoxyrhodophytin(12Z isomers), rhodophytin, (3Z)- and (3E)-epoxy-venustin, 1,3-diene(3Z)-venustinene, and (3Z)- and (3E)-venustin; M. Suzuki and E. Kurosawa, *Chem. Lett.*, 1980, 1177.
- Laurencia venusta*: Epoxyrhodophytin(12Z isomers), rhodophytin, (3Z)- and (3E)-epoxy-venustin, and (3Z)- and (3E)-venustin; M. Suzuki, E. Kurosawa, A. Furusaki, and T. Matsumoto, *Chem. Lett.*, 1983, 779.
- Laurencia yamada*: Rhodophytin; W. Fenical, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 5580.
- Laurencia yamada*: Taxonomic reexamination of *Chondria oppositoclada*; W. Fenical and J. N. Norris, *J. Phycol.*, 1975, 11, 104.
- Liagora farinosa*: 4-Hydroxynon-2-enal, (7Z,9Z,12Z)-octadeca-7,9,12-trien-5-ynoic acid, the corresponding glyceride, and (9Z,12Z)-7-hydroxyoctadeca-9,12-dien-5-ynoic acid; V. J. Paul and W. Fenical, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 3327.
- Marginisporum aberrans*: Laurinterol; K. Ohta and M. Takagi, *Phytochemistry*, 1977, 16, 1062.
- Marginisporum aberrans*: Dichloroacetamide; K. Ohta and M. Takagi,

Phytochemistry, 1977, 16, 1085.

Martensia fragilis: Mertensine A, mertensine B, and fragilamide; M. P. Kirkup and R. E. Moore, Tetrahedron Lett., 1983, 24, 2087.

Murrayella pericladus: 12-(S)-Hydroxyeicosapentaenoic acid (previously identified as 9-hydroxypentaenoic acid); M. Bernart and W. H. Gerwick, Tetrahedron Lett., 1988, 29, 2015.

Murrayella pericladus: Hydroxypentaenoic acid(incorrect structure); M. D. Higgs, Tetrahedron, 1981, 37, 4255.

Ochtodes crockeri: Ochtodane derivative(synthesis); Y. Masaki, K. Hashimoto, K. Sakuma, and K. Kaji, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1984, 57, 3466.

Ochtodes crockeri: Ochtodane diol derivative; V. J. Paul, O. J. McConnell, and W. Fenical, J. Org. Chem., 1980, 45, 3401.

Ochtodes crockeri: Ochtodane derivative(synthesis); J. Zegarski and B. M. Howard, Tetrahedron Lett., 1985, 26, 1363.

Ochtodes secundiramea: Chondrocole A, ohtodene, and ohtodiol; O. J. McConnell and W. Fenical, J. Org. Chem., 1978, 43, 4238.

Ochtodes secundiramea: Polyhalogenated monoterpene; W. H. Gerwick, Phytochemistry, 1984, 23, 1323.

Odonthalia floccosa: Lanosol; J. H. Hodgkin, J. S. craigie, and A. G. McInnes, Can. J. Chem., 1966, 44, 74.

Odonthalia floccosa: Lanosol(correct structure); K.-W. Glombitza and H. Stoffelen, Planta Med., 1972, 22, 391.

Odonthalia floccosa: Brominated phenol(lanosol); M. Pedersen, P. Saenger, and L. Fries, Phytochemistry, 1974, 13, 2273.

Odonthalia floccosa: Brominated phenol(antibiotic activity); K.-W. Glombitza, H. Stoffelen, U. Murawski, J. Bielaczek, and H. Egge, Planta Med., 1974, 25, 105.

Phacelocarpus labillardieri: Macrocyclic lipid, acyclic lactone, and pyrone; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Wells, and A. J. Blackman, Aust. J. Chem., 1982, 35, 113.

Phacelocarpus labillardieri: Macrocyclic γ -pyrones; J. Shin, V. J. Paul, and W. Fenical, Tetrahedron Lett., 1986, 27, 5189.

Platysiphonia miniata: 12-(S)-HETE; M. F. Moghaddam, W. H. Gerwick, and D. L. Ballantine, Prostaglandins, 1989, 37, 303.

Plocamium angustum: Haloketone derivative(incorrect structure); R. W. Dunlop, P. T. Murphy, and R. J. Wells, Aust. J. Chem., 1979, 32, 2735.

Plocamium angustum: Haloketone derivative(incorrect structure); J. V. Leary, R. Kfir, J. J. Sims, and D. W. Fullbright, Mut. Res., 1979, 68, 301.

Plocamium angustum: Haloketone derivative(correct structure); R. T. C. Brownlee, J. G. Hall, and J. A. Reiss, Org. Magn. Reson., 1983, 21, 544.

Plocamium angustum: Haloketone derivative(incorrect structure); D. B. Stierle and J. J. Sims, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 153.

Plocamium angustum: Linear monoterpene(dienone); J. J. Sims, A. F. Rose, and R. R. Izac, in 'Marine Natural Products', ed. P. J. Scheuer, 1978, vol. II, p. 304.

Plocamium cartilaginem: Polyhalomonoterpene and violacene bromoanalogue; M. D. Higgs, D. J. Vanderah, and D. J. Faulkner, *Tetrahedron*, 1977, 33, 2775.

Plocamium cartilaginem: Cartilagineal; P. Crews and E. Kho, *J. Org. Chem.*, 1974, 39, 3303.

Plocamium cartilaginem: Chemotaxonomic relationships; J. S. Mynderse and D. J. Faulkner, *Phytochemistry*, 1978, 17, 237.

Plocamium cartilaginem: Monoterpene(X-ray); D. J. Faulkner, M. O. Stallard, J. Fayos, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 3413.

Plocamium cartilaginem: Monoterpene; M. O. Stallard and D. J. Faulkner, *Comp. Biochem. Physiol.* 49B, 1974, 25.

Plocamium cartilaginem: 12-Linear halogenated monoterpenes; J. S. Mynderse and D. J. Faulkner, *Tetrahedron*, 1975, 31, 1963.

Plocamium cartilaginem: Polyhalomonoterpenes(stereochemistry); J. W. Blunt, N. J. Bowman, M. H. G. Munro, M. J. Parsons, G. J. Wright, and Y. K. Kon, *Aust. J. Chem.*, 1985, 38, 519.

Plocamium cartilaginem: Cyclic polyhalomonoterpenes(rules for structural assignment); P. Crews, S. Naylor, F. J. Hanke, E. R. Hogue, E. Kho, and R. Braslau, *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 1371.

Plocamium cartilaginem: Cyclic polyhalomonoterpene; A. San-Martin and J. Roviroso, *Biochem. Syst. Ecol.*, 1986, 14, 459.

Plocamium cartilaginem: Three different types; J. S. Mynderse, Ph.D. Thesis, University of California, San Diego(July 1975).

Plocamium cartilaginem and *P. cruciferum*: Polyhalogenated monoterpenes and bisnor- monoterpene; J. W. Blunt, M. P. Hartshorn, M. H. G. Munro, and S. C. Yorke, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 4417.

Plocamium cartilaginem and *P. cruciferum*: Bisnormonoterpene and polyhalogenated monoterpene(X-ray analysis); P. Bates, J. W. Blunt, M. P. Hartshorn, A. J. Jones, M. H. G. Munro, W. T. Robinson, and S. C. Yorke, *Aust. J. Chem.*, 1979, 32, 2545.

Plocamium cartilaginem(Antartic species): Plocamene D' and violacene bromo-analogue; D. B. Stierle and J. J. Sims, *Tetrahedron*, 1979, 35, 1261.

Plocamium cartilaginem(Australian specimen): Halomonoterpene(spectral analysis); R. S. Norton, R. G. Warren, and R. J. Wells, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 1905.

Plocamium cartilaginem(Spanish specimen) and *P. coccineum*: Halomonoterpenes (X-ray analysis) and coccinene derivative; A. G. González, J. M. Arteaga, J. D. Martín, M. L. Rodríguez, J. Fayos, and Martínez-Ripoll, *Phytochemistry*, 1978, 17, 947.

Plocamium coccineum: Coccinene; L. Castedo, M. L. Garcia, E. Quinoa, and R. Riguera, *J. Nat. Prod.*, 1984, 47, 724.

Plocamium coccineum: Coccinene(revised structure); F. J. Sardina, E. Quiñoá, L. Castedo, and R. Riguera, *Chem. Lett.*, 1985, 697.

Plocamium costatum: Costatol and costatone; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Quinn, R. J. Wells, and P. Schönholzer, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 4451.

Plocamium costatum: Costatone(synthesis); P. G. Williard and L. A. Grab, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 5009.

Plocamium costatum: Costatol and costatolide; D. B. Stierle, R. M. Wing, and J. J. Sims, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 4454.

Plocamium costatum: Costatolide; P. G. Williard, L. A. Grab, and S. E. De Laszlo, *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 1125.

Plocamium hamatum and *P. telfairiae*: Linear and cyclic monoterpenes, and telfairine; J. C. Coll, B. W. Skelton, A. H. White, and A. D. Wright, *Aust. J. Chem.*, 1988, 41, 1743.

Plocamium mertensii: Mertensene(incorrect structure); R. S. Norton, R. G. Warren, and R. J. Wells, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 3905.

Plocamium mertensii: Mertensene(X-ray, correct structure); R. J. Capon, L. M. Engelhardt, E. L. Ghisalberti, P. R. Jefferies, V. A. Patrick, and A. H. White, *Aust. J. Chem.*, 1984, 37, 537.

Plocamium oregonum: Oregonene; P. Crews, *J. Org. Chem.*, 1977, 42, 2634.

Plocamium species: Cyclic polyhalogenated monoterpene(geometry); F. J. Sardina, E. Quiñoá, L. Castedo, R. Riguera, R. A. Mosquera, and S. Vázquez, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 4970.

Plocamium species: Halogenated monoterpene(synthesis); P. G. Williard and S. E. de Laszlo, *J. Org. Chem.*, 1986, 50, 3738.

Plocamium species(Antarctic species): Halomonoterpene and oregonene; D. B. Stierle, R. M. Wing, and J. J. Sims, *Tetrahedron*, 1979, 35, 2855.

Plocamium telfairiae: Telfairine(structure determination); K. Watanabe, M. Miyakado, N. Ohno, A. Okada, K. Yanagi, and K. Moriguchi, *Phytochemistry*, 1989, 28, 77.

Plocamium violaceum: (1R,2S,4S,5R)-1-Bromo-trans-2-chlorovinyl-4,5-dichloro-1,5-dimethylcyclohexane(X-ray); J. S. Mynderse, D. J. Faulkner, J. Finer, and J. Clardy, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 2175.

Plocamium violaceum: Plocamene D, Plocamene D' and Plocamene E(spectroscopic and chemical methods); P. Crew, E. Kho-Wiseman, and P. Montana, *J. Org. Chem.*, 1978, 43, 716.

Plocamium violaceum: (1R,2S,4S,5R)-trans-2-chlorovinyl-4,5-di-chloro-1,5-dimethyl-cyclohexene; P. Crews and E. Kho, *J. Org. Chem.*, 1975, 40, 2568.

Plocamium violaceum: Violacene(X-ray analysis); D. Van Engen, J. Clardy, E.

Kho-Wiseman, P. Crews, M. D. Higgs, and D. J. Faulkner, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 29.

Plocamium violaceum: Preplocamenes; P. Crew and E. Kho-Wiseman, *J. Org. Chem.*, 1977, 42, 2812.

Plocamium violaceum: Violacene; J. S. Mynderse and D. J. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 6771.

Pterocladia capillacea: Quaternary ammonium compounds; S. Sciuto, R. Chillemi, and M. Piattelli, *J. Nat. Prod.*, 1988, 51, 322.

Ptilonia australasica: Pyrones and 1,1,2,6,6-pentabromo-octa-1,4-dien-3-one; R. Kazlauskas, R. O. Lidgard, and R. J. Wells, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 3165.

Ptilonia magellanica: 4-Acetoxy-1,1-dibromoheptan-2-ol; F. Nicod, F. Tillequin, and J. Vaquette, *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, 259.

Ptilota filicina: (5Z,7E,9E,14Z,17Z)-Icosa-5,7,9,14,17-pentaenoic acid and (5E,7E,9E,14Z,17Z)-icosa-5,7,9,14,17-pentanoic acid; A. Lopez and W. H. Gerwick, *Lipids*, 1987, 22, 190.

Ptilota filicina: Ptilodene; A. Lopez and W. H. Gerwick, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 1505.

Rhabdonia verticillata: Dibromophloroglucinol; A. J. Blackman and D. J. Matthews, *Phytochemistry*, 1982, 21, 2141.

Rhodomela larix: Halogenated diphenylmethane; K. Kurata and T. Amiya, *Chem. Lett.*, 1977, 1435.

Rhodophyllis membranacea: 2,3,4,7-Tetrahalogenated indoles(synthesis); T. Ohta and M. Somei, *Heterocycles*, 1989, 29, 1663.

Rytiphlea tinctoria: Lanosol, halogenated diphenylmethane, dibromophloroglucinol methyl ether, and 2,3-dibromo-4,5-dihydroxybenzylalcohol; A. M. Chevolut-Magueur, A. Cave, P. Potier, J. Teste, A. Chiaroni, and C. Riche, *Phytochemistry*, 1976, 15, 767.

Rytiphloea tinctoria: (-)-(S)-4-Dimethylsulphonio-2-methoxybutyrate; S. Sciuto, M. Piattelli, and R. Chillemi, *Phytochemistry*, 1982, 21, 227.

Schottera nicaeensis, *Gastroclonium clavatum*, and *Liagora distenta*: 6-Amino-6-carboxy-2-trimethylammoniohexanoate; S. Sciuto, R. Chillemi, and M. Piattelli, *J. Nat. Prod.*, 1985, 48, 602.

Sphaerococcus coronopifolius: (1S)-1,2-dihydro-1-hydroxybromosphaerol; F. Cafieri, P. Ciminiello, E. Fattorusso, and C. Santacroce, *Phytochemistry*, 1982, 21, 2412.

Sphaerococcus coronopifolius: (12S)-12-Hydroxybromosphaerol; F. Cafieri, P. Ciminiello, E. Fattorusso, and C. Santacroce, *Experientia*, 1982, 38, 298.

Sphaerococcus coronopifolius: (12S)-12-Hydroxybromosphaerodiol, (12R)-12-hydroxysphaerol, isosphaerodiene-1, and isosphaerodiene-2; F. Cafieri, L. De Napoli, E. Fattorusso, and C. Santacroce, *Phytochemistry*, 1987, 26, 471.

Sphaerococcus coronopifolius: Coronopifoliol; F. Cafieri, E. Fattorusso, L. Mayol, and C. Santacroce, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 3982.

Sphaerococcus coronopifolius: Bromocorodienol; F. Cafieri, E. Fattorusso, and S. Santacroce, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 3141.

Sphaerococcus coronopifolius: Bromotetrasphaerol; F. Cafieri, E. Fattorusso, L. Mayol, and C. Santacroce, *Tetrahedron*, 1986, 42, 4273.

Sphaerococcus coronopifolius: Prephaerol(incorrect structure); F. Cafieri, L. De Napoli, and E. Fattorusso, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 963.

Sphaerococcus coronopifolius: Prephaerol(correct structure, X-ray) and sphaerodiene; F. Cafieri, E. Fattorusso, B. Di Blasio, and C. Pedone, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 4123.

Sphaerococcus coronopifolius: Bromosphaerodiol; F. Cafieri, L. De Napoli, E. Fattorusso, G. Impellizzeri, M. Piattelli, and S. Sciuto, *Experientia*, 1977, 33, 1549.

Sphaerococcus coronopifolius: Bromosphaerene A and bromosphaerene B; F. Cafieri, P. Ciminiello, E. Fattorusso, and C. Santacroce, *Phytochemistry*, 1983, 22, 1824.

Sphaerococcus coronopifolius: Norsphaerol; A. Bavoso, F. Cafieri, L. De Napoli, B. di Blasio, E. Fattorusso, V. Pavone, and C. Santacroce, *Gazz. Chim. Ital.*, 1987, 117, 87.

Sphaerococcus coronopifolius: Sphaerococcenol(X-ray); W. Fenical, J. Finer, and J. Clardy, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 731.

Sphaerococcus coronopifolius: Sphaeropyrane; F. Cafieri, L. De Napoli, E. Fattorusso, and C. Santacroce, *Phytochemistry*, 1988, 27, 621.

Sphaerococcus coronopifolius: Sphaeroxetane; S. De Rosa, S. De Stefano, P. Scarpelli, and N. Zavodnik, *Phytochemistry*, 1988, 27, 1875.

Symphocladia latiuscula: Halogenated dibenzyl ether; K. Kurata and T. Amiya, *Phytochemistry*, 1980, 19, 141.

Symphocladia latiuscula: T. Mori, H. Bando, Y. Kanaiwa, T. Amiya, and K. Kurata, *Chem. Pharm. Bull.*, 1983, 31, 1754.

Vidalia spiralis: trans-3,4-Dibromo-5-methylenecyclopent-3-ene-1,2-diol; R. Kazlauskas, P. T. Murphy, and R. J. Wells, *Aust. J. Chem.*, 1982, 35, 219.

6. Sea hares에서 추출된 해양식물의 대사물질

Aplysia angasi: Aplysistatin; J. D. White, T. Nishiguchi, and R. W. Skeece, J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 3923.

Aplysia angasi: Aplysistatin(synthesis); R. K. Dieter, R. Kinnel, J. Meinwald, and T. Eisner, Tetrahedron Lett., 1979, 1645.

Aplysia angasi: Aplysistatin(synthesis); T. R. Hoye, A. J. Caruso, J. F. Dellaria, Jr., and M. J. Kurth, J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 6704.

Aplysia angasi and *A. dactylomela*: angasiol and dactylenol, dactyloxene A, dactyloxene B, and dactyloxene C; F. J. Schmitz, F. J. McDonald, and D. J. Vanderah, J. Org. Chem., 1978, 43, 4220.

Aplysia brasiliana: Brasilenyne and cis-dihydrorhodophytin; R. B. Kinnel, R. K. Dieter, J. Meinwald, D. Van Engen, J. Clardy, T. Eisner, M. O. Stallard, and W. Fenical, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1979, 76, 3576.

Aplysia brasiliana: Brasudol and isobrasudol; M. O. Stallard, W. Fenical, and J. S. Kittredge, Tetrahedron, 1978, 34, 2077.

Aplysia brasiliana: Panacene; R. Kinnel, A. J. Duggan, T. Eisner, J. Meinwald, and I. Miura, Tetrahedron Lett., 1977, 3913.

Aplysia brasiliana: Panacene(synthesis); K. S. Feldman, Tetrahedron Lett., 1982, 23, 3031.

Aplysia brasiliana: Panacene(synthesis); K. S. Feldman, C. C. Mechem, and L. Nader, J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 4011.

Aplysia californica: Halogenated monoterpene alcohol; D. J. Faulkner and M. O. Stallard, Tetrahedron Lett., 1973, 1171.

Aplysia californica: Halogenated monoterpene alcohol(relative configuration); M. R. Willcott, R. E. Davis, D. J. Faulkner, and M. O. Stallard, Tetrahedron Lett., 1973, 3967.

Aplysia californica: Halogenated monoterpene alcohol and linear polyhalogenated monoterpenes; C. Ireland, M. O. Stallard, D. J. Faulkner, J. Finer, and J. Clardy, J. Org. Chem., 1976, 41, 2461.

Aplysia dactylomela: 14-Bromo-obtus-1-ene-3,11-diol; F. J. Schmitz, K. H. Hollenbeak, D. C. carter, M. B. Hossain, and D. van der Helm, J. Org. Chem., 1979, 44, 2445.

Aplysia dactylomela: Dactylol; F. J. Schmitz, K. H. Hollenbeak, and D. J. Vanderah, Tetrahedron, 1978, 34, 2719.

Aplysia dactylomela: Dactylyne; F. J. McDonald, D. C. Campbell, D. J. Vanderah, F. J. Schmitz, D. M. Washecheck, J. E. Burns, and D. van der Helm, J. Org. Chem., 1975, 40, 665.

Aplysia dactylomela: Deodactol; K. H. Hollenbeak, F. J. Schmitz, M. B. Hossain, and D. van der Helm, Tetrahedron, 1979, 35, 541.

Aplysia dactylomela: 4,6-Dibromo-2-(2,4-dibromophenoxy)anisole; M. Kuniyochi, K. Yamada, and T. Higa, *Experientia*, 1985, 41, 523.

Aplysia dactylomela: Dihydroxydeodactol monoacetate; G. R. Pettit, C. L. Herald, M. S. Allen, R. B. Von Dreele, L. D. Vanell, J. P. Y. Kao, and W. Blake, *J. Am Chem. Soc.*, 1977, 99, 261.

Aplysia dactylomela: 10,18-Dihydroxy-7,8-epoxydolabell-2-ene; A. G. González, J. D. Martín, M. Norte, R. Pérez, V. Weyler, S. Rafii, and J. Clardy, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 1075.

Aplysia dactylomela: Dolabellane epoxide; A. G. González, F. Cataldo, and J. Fernández, *J. Nat. Prod.*, 1987, 50, 1158.

Aplysia dactylomela: Halogenated chamigrenes; A. G. González, J. D. Martín, M. Norte, R. Pérez, V. Weyler, A. Perales, and J. Fayos, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 847.

Aplysia dactylomela: Isoconcinndiol; M. L. Rodríguez, J. D. Martín, and D. Estrada, *Acta Crystallogr., Sect. C.*, 1989, 45, 306.

Aplysia depilans: Dictyols A and B; L. Minale and R. Riccio, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 2711.

Aplysia dactylomela: Isodactylone; D. J. Vanderah and F. J. Schmitz, *J. Org. Chem.*, 1976, 41, 3480.

Aplysia dactylomela: Isodeodactol; F. J. Schmitz, D. P. Michaud, and K. H. Hollenbeak, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 1525.

Aplysia dactylomela: cis- and trans-9-Membered cyclic ether; Y. Gopichand, F. J. Schmitz, J. Shelly, A. Rahman, and D. van der helm, *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 5192.

Aplysia dactylomela and *A. kurodai*: Parguerol, parguerol acetate, deoxyparguerol, isoparguerol, and isoparguerol acetate, and isoaplysin-20; S. Yamamura and Y. Terada, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 2171.

Aplysia kurodai: Aplysin-20; H. Matsuda, Y. Tomie, S. Yamamura, and Y. Hirata, *Chem. Commun.*, 1967, 898.

Aplysia kurodai: Debromoisoaplysin-20(synthesis); P. M. Imamura and E. A. Ruveda, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 510.

Aplysia limacina: Pentachloromonoterpene; K. Imperato, L. Minale, and R. Riccio, *Experientia*, 1977, 33, 1273.

Aplysia oculifera: (E)- and (Z)-Ocellenyne; G. R. Schulte, M. C. H. Chung, and P. J. Scheuer, *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 3870.

Aplysia oculifera: Srilankenyne; E. D. de Silva, R. E. Schwartz, P. J. Scheuer, and J. N. Shoolery, *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 395.

Aplysia vaccaria: Acetoxycrenulide, 1,9-dihydroxycrenulide, 1-hydroxy-9-acetoxycrenulide, 9-hydroxycrenulide; S. L. Midland, R. M. Wing, and J. J. Sims, *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 1906.

Aplysia vaccaria: Pachydictyol A; D. J. Faulkner, *Tetrahedron*, 1977, 33, 1421.

Sea hare: Algal metabolite in digestive gland; M. O. stallard and D. J. Faulkner, *Comp. Biochem. Physiol.*, B, 1974, 49, 25, 37.

Sea hare: Diet-derived chemical defence mechanism: D. J. Faulkner and M. T. Ghiselin, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 1983, 13, 295.

Stylocheilus longicauda: Aplysiatoxin and debromoaplysiatoxin; Y. Kato and P. J. Scheuer, *Pure Appl. Chem.*, 1975, 41, 1.

Stylocheilus longicauda(Hawaiian sea hare): Stylocheilamide and deacetoxystylocheil- amide; A. F. Rose, P. J. Scheuer, J. P. Springer, and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 7665.